



**Πολυτεχνείο Κρήτης**

Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών  
Περιβάλλοντος

Κατεύθυνση: Μηχανικών Περιβάλλοντος

**«Συγκεντρώσεις NO, NO<sub>2</sub> και O<sub>3</sub> στο Ακρωτήριο των Χανίων: μελέτη  
των χρονικών μεταβολών και αναγνώριση των παραγόντων που  
επιδρούν στα επίπεδα των συγκεντρώσεων»**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Ηλιάνα Κορδονούρη**

ΧΑΝΙΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2025

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

*Με την ολοκλήρωση αυτής της διπλωματικής εργασίας, θα ήθελα να εκφράσω την ειλικρινή μου ευγνωμοσύνη σε όλους όσους συνέβαλαν στην πραγματοποίησή της.*

*Ιδιαίτερες ευχαριστίες απευθύνω στον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Μιχάλη Λαζαρίδη, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντάς μου αυτό το θέμα, καθώς και την κατανόησή του σε όλη τη διάρκεια της μελέτης.*

*Θα ήθελα, επίσης, να ευχαριστήσω θερμά την κ. Σοφία-Ειρήνη Χατουτσίδου για τη συνεχή υποστήριξη και τις πολύτιμες συμβουλές της, οι οποίες συνέβαλαν ουσιαστικά στην εξέλιξη αυτής της εργασίας.*

*Τέλος, οφείλω ένα τεράστιο ευχαριστώ στους γονείς μου, στην αδερφή μου και στους φίλους μου, που με στηρίζουν πάντα με την καρδιά τους.*



## **Πολυτεχνείο Κρήτης**

Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών  
Περιβάλλοντος

Κατεύθυνση: Μηχανικών Περιβάλλοντος

**«Συγκεντρώσεις NO, NO<sub>2</sub> και O<sub>3</sub> στο Ακρωτήριο των Χανίων: μελέτη  
των χρονικών μεταβολών και αναγνώριση των παραγόντων που  
επιδρούν στα επίπεδα των συγκεντρώσεων»**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Ηλιάνα Κορδονούρη**

Τριμελής Επιτροπή

Καθ. Λαζαρίδης Μιχαήλ (επιβλέπων)

Καθ. Βουλγαράκης Απόστολος

Δρ. Χατουτσίδου Σοφία-Ειρήνη

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....</b>	<b>9</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>10</b>
<b>ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....</b>	<b>11</b>
<b>Κεφάλαιο 1: Στοιχεία της ατμόσφαιρας .....</b>	<b>13</b>
1.1 Δομή της ατμόσφαιρας.....	13
1.2 Ατμοσφαιρική κυκλοφορία .....	15
1.2.1 Η ηλιακή ακτινοβολία στην ατμόσφαιρα .....	16
1.2.2 Η υγρασία και η θερμοκρασία στην ατμόσφαιρα .....	16
1.2.3 Η πίεση και ο άνεμος στην ατμόσφαιρα .....	17
1.3 Η ατμοσφαιρική ρύπανση.....	18
1.3.2 Αέρια του θερμοκηπίου.....	19
1.3.3 Αιωρούμενα Σωματίδια .....	21
1.4 Το κλίμα της Γης .....	22
<b>Κεφάλαιο 2: Αέριοι ρύποι .....</b>	<b>25</b>
2.1 Ορισμός των ρύπων.....	25
2.1.1 Μονοξείδιο του αζώτου (NO) & διοξείδιο του αζώτου (NO <sub>2</sub> ) .....	25
2.1.2 Όζον (O <sub>3</sub> ).....	25
2.1.3 Τα Ολικά οξειδωτικά (OX).....	26
2.1.4 Διοξείδιο του θείου SO <sub>2</sub> .....	27
2.1.5 Μονοξείδιο του άνθρακα CO .....	28
2.2 Η χημεία των αέριων ρύπων στην ατμόσφαιρα .....	29
2.2.1 Ο βασικός φωτοχημικός κύκλος των NO, NO <sub>2</sub> και O <sub>3</sub> .....	29
2.2.2 Το NO και το NO <sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα.....	30
2.2.3 Το O <sub>3</sub> στην ατμόσφαιρα .....	31
2.3 Κατηγοριοποίηση των αέριων ρύπων ως προς τις πηγές προέλευσης .....	33
2.4 Κατηγοριοποίηση των αέριων ρύπων ως προς τους Wiederkehr & Yoon.....	34
<b>Κεφάλαιο 3: Επιπτώσεις Αέριων Ρύπων .....</b>	<b>35</b>
3.1 Επιπτώσεις των αέριων ρύπων στην ανθρώπινη υγεία .....	35
3.2 Επιπτώσεις των αέριων ρύπων στο οικοσύστημα .....	36
<b>Κεφάλαιο 4: Μετρήσεις αέριων ρύπων στην περιοχή δειγματοληψίας.....</b>	<b>38</b>
4.1 Περιοχή μετρήσεων.....	38
4.2 Όργανα μέτρησης.....	39
4.2.1 Όργανο μέτρησης NO <sub>x</sub> .....	39

4.2.2 Όργανο μέτρησης $O_3$ .....	42
4.3 Μετεωρολογικά δεδομένα .....	44
<b>Κεφάλαιο 5: Επεξεργασία και Ανάλυση Δεδομένων .....</b>	<b>46</b>
5.1 Μέσες μηνιαίες συγκεντρώσεις αέριων ρύπων .....	46
5.2 Μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις αέριων ρύπων .....	48
5.3 Μέσες ωριαίες συγκεντρώσεις αέριων ρύπων.....	49
5.4 Όρια Π.Ο.Υ και Ε.Ε.....	52
5.5 Διαφορές αέριων ρύπων καθημερινών με Σαββατοκύριακα .....	54
5.6 Συγκεντρώσεις ολικών οξειδωτικών .....	55
5.7 Η σχέση των ολικών οξειδωτικών με τα οξείδια του αζώτου .....	56
5.8 Η σχέση των $NO$ και $NO_2$ με τα $NO_x$ .....	58
5.9 Συσχέτιση των μετεωρολογικών δεδομένων με τους αέριους ρύπους.....	59
<b>Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα.....</b>	<b>62</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....</b>	<b>64</b>

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

<b>Σχήμα 1.1:</b> Η δομή της ατμόσφαιρας (mi: μίλια, km: χιλιόμετρα, deg K: βαθμοί Kelvin, deg F: βαθμοί Fahrenheit), (Ατμόσφαιρα και Κλίμα, Λαζαρίδης 2017).....	14
<b>Σχήμα 1.2:</b> Το ποσοστό απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας από τα αέρια του θερμοκηπίου στα υπέρυθρα μήκη κύματος (Jacobson, 2012).....	20
<b>Σχήμα 2.1:</b> Η είσοδος της υπεριώδους ηλιακής ακτινοβολίας στην ατμόσφαιρα της Γης (αναπροσαρμοσμένο από Λαζαρίδης, 2010).....	26
<b>Σχήμα 4.1:</b> Ο χάρτης της Μεσογείου με έμφαση στο νησί της Κρήτης και στη θέση του σταθμού από Google Earth.....	37
<b>Σχήμα 4.2:</b> Αεροφωτογραφία της τοποθεσίας του σταθμού από το Εθνικό Κτηματολόγιο.....	38
<b>Σχήμα 4.3:</b> Διαμόρφωση συστήματος APNA-370 (αναπροσαρμοσμένο από το εγχειρίδιο APNA-370).....	39
<b>Σχήμα 4.4:</b> Αρχική οθόνη αφής του APNA-370.....	40
<b>Σχήμα 4.5:</b> Αναλυτής APNA-370 (Horiba).....	41
<b>Σχήμα 4.6:</b> Διαμόρφωση συστήματος APOA-370 (αναπροσαρμοσμένο από το εγχειρίδιο APOA-370).....	42
<b>Σχήμα 4.7:</b> Αρχική οθόνη αφής του APOA-370.....	42
<b>Σχήμα 4.8:</b> Αναλυτής APOA-370 (Horiba).....	43

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

<b>Πίνακας 5.1:</b> Μέση μηνιαία θερμοκρασία, σχετική υγρασία, ταχύτητα του ανέμου και ηλιακή ακτινοβολία για το έτος 2023.....	47
<b>Πίνακας 5.2:</b> Ημερομηνίες όπου σημειώθηκαν υπερβάσεις των ημερήσιων νομοθετικών ορίων της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Ε.Ε.) και του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (Π.Ο.Υ.) για το όζον. Πιο συγκεκριμένα, μετρήσεις των συγκεντρώσεων $O_3$ μεγαλύτερες από $120 \mu g m^{-3}$ και $100 \mu g m^{-3}$ αντίστοιχα.....	52
<b>Πίνακας 5.3:</b> Τιμές του συντελεστή συσχέτισης Pearson που υπολογίστηκαν μεταξύ των αέριων ρύπων και των μετεωρολογικών δεδομένων που μετρήθηκαν στον σταθμό του Ακρωτηρίου το έτος 2023.....	58

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

<b>Διάγραμμα 5.1:</b> Μέσες μηνιαίες συγκεντρώσεις (α) μονοξειδίου (NO) και διοξειδίου του αζώτου ( $NO_2$ ), και (β) όζοντος ( $O_3$ ) για το έτος 2023.....	45
<b>Διάγραμμα 5.2:</b> Μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις του $O_3$ (α), του $NO_2$ (β) και του NO (γ) για το έτος 2023 που μετρήθηκαν στον σταθμό του Ακρωτηρίου στο Πολυτεχνείου Κρήτης.....	48
<b>Διάγραμμα 5.3:</b> Μέσες ωριαίες συγκεντρώσεις $NO_x$ ανά μήνα - κατά τη μετρούμενη περίοδο (έτος 2023) με διαφορετικούς άξονες γ για την καλύτερη απεικόνιση των διακυμάνσεων.....	49
<b>Διάγραμμα 5.4:</b> Μέσες ωριαίες συγκεντρώσεις $O_3$ ανά μήνα κατά το έτος 2023 με διαφορετικούς άξονες γ για την καλύτερη απεικόνιση των διακυμάνσεων.....	50
<b>Διάγραμμα 5.5:</b> Οι μηνιαίες διαφορές μεταξύ των συγκεντρώσεων $NO_2$ (α), NO (β) και $O_3$ (γ) που καταγράφηκαν κατά τα σαββατοκύριακα και εκείνων που καταγράφηκαν κατά τις καθημερινές για το έτος 2023.....	53

**Διάγραμμα 5.6:** Θηκόγραμμα των ωριαίων συγκεντρώσεων των ολικών οξειδωτικών (ΟΧ) για κάθε μήνα του έτους 2023. Το πλαίσιο αντιστοιχεί στο 25<sup>ο</sup> και το 75<sup>ο</sup> εκατοστημόριο. Η γραμμή εντός του πλαισίου αντιστοιχεί στη διάμεση τιμή (50<sup>ο</sup> εκατοστημόριο). Οι κατακόρυφες γραμμές αντιστοιχούν στην ελάχιστη και τη μέγιστη συγκέντρωση ΟΧ.....55

**Διάγραμμα 5.7:** Μεταβολή των ωριαίων συγκεντρώσεων ΟΧ συναρτήσει των ωριαίων συγκεντρώσεων NO<sub>x</sub> για το έτος 2023 σε μορφή γραμμικής παλινδρόμησης με διαφορετικούς άξονες x και y για την καλύτερη απεικόνιση των διακυμάνσεων.....56

**Διάγραμμα 5.8:** Μεταβολή των ωριαίων συγκεντρώσεων NO<sub>2</sub> (α) και NO (β) συναρτήσει των ωριαίων συγκεντρώσεων NO<sub>x</sub> για το έτος 2023 σε μορφή γραμμικής παλινδρόμησης με διαφορετικούς άξονες x και y για την καλύτερη απεικόνιση των διακυμάνσεων.....57

**Διάγραμμα 5.9:** Μεταβολή των μέσων μηνιαίων συγκεντρώσεων O<sub>3</sub> συναρτήσει των μέσων μηνιαίων συγκεντρώσεων ηλιακής ακτινοβολίας για το έτος 2023 σε μορφή γραμμικής παλινδρόμησης.....59

**Διάγραμμα 5.10:** Μεταβολή των μέσων μηνιαίων συγκεντρώσεων NO (α) και NO<sub>2</sub> (β) συναρτήσει των μέσων μηνιαίων συγκεντρώσεων της ταχύτητας του ανέμου για το έτος 2023 σε μορφή γραμμικής παλινδρόμησης.....59



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζει τα επίπεδα των συγκεντρώσεων τριών αέριων ρύπων (μονοξείδιο του αζώτου - NO, διοξείδιο του αζώτου – NO<sub>2</sub> και όζον – O<sub>3</sub>) που μετρήθηκαν στον σταθμό ατμοσφαιρικών μετρήσεων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Τα δεδομένα αφορούν το έτος 2023 και πραγματοποιήθηκε μελέτη: 1) των ημερήσιων διακυμάνσεων, 2) των ωριαίων διακυμάνσεων και 3) των μηνιαίων διακυμάνσεων των συγκεντρώσεων των αέριων ρύπων. Ακόμη, μελετήθηκε η επίδραση των διαφορετικών πηγών εκπομπών και μετεωρολογικών συνθηκών στις συγκεντρώσεις, ενώ έγινε η ανάλυση των ολικών οξειδωτικών (OX), η διαφοροποίηση μεταξύ καθημερινών και Σαββατοκύριακων, καθώς και εξετάστηκε η σχέση των ρύπων μεταξύ τους.

Οι μετρήσεις των συγκεντρώσεων πραγματοποιήθηκαν σε πραγματικό χρόνο με ωριαία καταγραφή των δεδομένων, χρησιμοποιώντας τον αναλυτή APNA-370 (Horiba) για τους ρύπους NO και NO<sub>2</sub> και τον αναλυτή APOA-370 (Horiba) για το O<sub>3</sub>. Επιπλέον, οι μετεωρολογικές συνθήκες καταγράφονταν ανά 10 λεπτά χρησιμοποιώντας αισθητήρες ταχύτητας και κατεύθυνσης ανέμου, 4034BG και 4122BG αντίστοιχα, καθώς και θερμοκρασίας/υγρασίας 3030 BG.

Οι μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις του NO για το έτος 2023 κυμάνθηκαν από 0,4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  έως 2,9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , του NO<sub>2</sub> από 0,5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  έως 22,3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  και του O<sub>3</sub> από 59,4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  έως 159,7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Οι υψηλότερες ημερήσιες τιμές του NO και του NO<sub>2</sub> καταγράφηκαν τον Οκτώβριο, ενώ οι χαμηλότερες τιμές σημειώθηκαν τον Νοέμβριο για το NO και τον Ιούνιο για το NO<sub>2</sub>. Αντίθετα, το O<sub>3</sub> παρουσίασε τις υψηλότερες συγκεντρώσεις τον Ιούνιο και τις χαμηλότερες τον Οκτώβριο. Συνολικά, καταγράφηκαν 275 ημέρες υπέρβασης του ορίου συγκέντρωσης όζοντος σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας και 157 ημέρες υπέρβασης του αντίστοιχου ορίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Η ανάλυση της ημερήσιας διακύμανσης έδειξε ότι οι συγκεντρώσεις του NO παρέμειναν σχετικά σταθερές κατά τη διάρκεια της ημέρας, με μικρές αυξήσεις τις πρωινές ώρες λόγω της αυξημένης κυκλοφορίας. Το NO<sub>2</sub> εμφάνισε δύο κορυφώσεις, μία το πρωί και μία το απόγευμα, ενώ το O<sub>3</sub> είχε τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις του νωρίς το πρωί, καθώς καταναλώνεται κατά τη διάρκεια της νύχτας μέσω χημικών αντιδράσεων. Η σύγκριση των μέσων ημερήσιων συγκεντρώσεων ανάμεσα στις καθημερινές και τα Σαββατοκύριακα έδειξε ότι, για τους περισσότερους μήνες του έτους, οι τιμές των NO, NO<sub>2</sub> και O<sub>3</sub> ήταν υψηλότερες τις καθημερινές. Επίσης, φάνηκε η επικράτηση των συγκεντρώσεων του O<sub>3</sub> στα ΟΧ και των συγκεντρώσεων του NO<sub>2</sub> στα NO<sub>x</sub>. Τέλος, από τη μελέτη της σχέσης των ρύπων με τις μετεωρολογικές συνθήκες παρατηρήθηκε ότι οι συγκεντρώσεις του O<sub>3</sub> σχετίζονται θετικά με την ηλιακή ακτινοβολία ενώ οι συγκεντρώσεις του NO<sub>2</sub> αρνητικά.

## ABSTRACT

This thesis examines the concentration levels of three gaseous pollutants (nitric oxide – NO, nitrogen dioxide – NO<sub>2</sub>, and ozone – O<sub>3</sub>) measured at the atmospheric monitoring station of the Technical University of Crete. The data corresponds to the year 2023, and the study focuses on: (1) daily variations, (2) hourly variations, and (3) monthly variations in pollutant concentrations. Additionally, the influence of different emission sources and meteorological conditions on pollutant levels are analyzed, along with an assessment of total oxidants (OX), differences between weekdays and weekends, and the interrelationships among the pollutants.

The pollutant concentrations were measured on-line with hourly data collection using the APNA-370 analyzer (Horiba) for NO and NO<sub>2</sub> and the APOA-370 analyzer (Horiba) for O<sub>3</sub>. Moreover, meteorological conditions were recorded every 10 minutes using wind speed and direction sensors (4034BG and 4122BG, respectively) and a temperature/humidity sensor (3030BG).

The mean daily concentrations of NO in 2023 ranged from 0.4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  to 2.9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , NO<sub>2</sub> from 0.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  to 22.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , and O<sub>3</sub> from 59.4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  to 159.7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . The highest daily concentrations of NO and NO<sub>2</sub> were recorded in October, while the lowest values were observed in November for NO and in June for NO<sub>2</sub>. In contrast, O<sub>3</sub> exhibited its highest concentrations in June and its lowest in October. Overall, there were 275 days exceeding the ozone concentration limit set by the World Health Organization and 157 days exceeding the corresponding limit set by the European Union. The analysis of daily variations showed that NO concentrations remained relatively stable throughout the day, with slight increases in the morning due to increased traffic. NO<sub>2</sub> exhibited two peaks, one in the morning and one in the evening, while O<sub>3</sub> had its lowest concentrations in the early morning as it is consumed during nighttime titration. A comparison of the average daily concentrations between weekdays and weekends revealed that, for most months of the year, NO, NO<sub>2</sub>, and O<sub>3</sub> levels were higher on weekdays. Additionally, O<sub>3</sub> concentrations were found to dominate total oxidants (OX), while NO<sub>2</sub> concentrations were predominant in nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>). Finally, the study of pollutant relationships with meteorological conditions indicated that O<sub>3</sub> concentrations were positively correlated with solar radiation, whereas NO<sub>2</sub> concentrations exhibited a negative correlation.

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το μονοξείδιο του αζώτου (NO), το διοξείδιο του αζώτου (NO<sub>2</sub>) και το όζον (O<sub>3</sub>) αποτελούν σημαντικούς αέριους ρύπους που συντελλούν στην ατμοσφαιρική ρύπανση, η οποία συγκαταλέγεται στα μεγαλύτερα περιβαλλοντικά προβλήματα της σύγχρονης εποχής. Με τη βιομηχανική ανάπτυξη και την αστικοποίηση να επεκτείνονται, η εκπομπή αυτών των ρύπων αυξάνεται, με σοβαρές επιπτώσεις τόσο στη δημόσια υγεία όσο και στο περιβάλλον.

Το NO και το NO<sub>2</sub> προέρχονται κυρίως από ανθρωπογενείς πηγές, όπως η καύση ορυκτών καυσίμων στις μεταφορές και στη βιομηχανία αλλά και τα συστήματα θέρμανσης. Το ρυπογόνο O<sub>3</sub>, αν και δεν εκπέμπεται άμεσα από κάποια πηγή, σχηματίζεται στην ατμόσφαιρα μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων μεταξύ των οξειδίων του αζώτου (NO<sub>x</sub>) και πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC) παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας. Η συγκέντρωση του O<sub>3</sub> επηρεάζεται από παράγοντες όπως η ηλιοφάνεια, η θερμοκρασία και η ένταση του ανέμου, καθιστώντας το έναν σύνθετο και δυναμικό ατμοσφαιρικό ρύπο.

Οι επιπτώσεις των NO, NO<sub>2</sub> και O<sub>3</sub> στο περιβάλλον και στην ανθρώπινη υγεία είναι ιδιαίτερα σοβαρές. Το NO<sub>2</sub> δημιουργεί προβλήματα στο αναπνευστικό σύστημα και συμβάλλει στην ανάπτυξη χρόνιων παθήσεων, όπως το άσθμα. Το O<sub>3</sub>, σε υψηλές συγκεντρώσεις, προκαλεί αναπνευστικά προβλήματα, μείωση της πνευμονικής λειτουργίας και αυξημένη ευαισθησία σε λοιμώξεις του αναπνευστικού. Παράλληλα, έχει καταστροφική επίδραση στις καλλιέργειες και στα οικοσυστήματα, προκαλώντας φθορά στη φυτική παραγωγή και μείωση της φωτοσύνθεσης.

Η συνεχής παρακολούθηση των συγκεντρώσεων των NO, NO<sub>2</sub> και O<sub>3</sub> είναι απαραίτητη για την αξιολόγηση της ποιότητας του αέρα και την ανάπτυξη στρατηγικών ελέγχου της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Μέσω της ανάλυσης των δεδομένων, μπορούν να προσδιοριστούν οι κυριότερες πηγές ρύπανσης, να κατανοηθεί η δυναμική των ρύπων και να ληφθούν τα κατάλληλα μέτρα περιορισμού των εκπομπών. Επιπλέον, η μελέτη της σχέσης μεταξύ των αέριων ρύπων και των μετεωρολογικών συνθηκών επιτρέπει την πρόβλεψη επεισοδίων υψηλής ρύπανσης και την καλύτερη διαχείριση της ποιότητας του αέρα.

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως στόχο την ανάλυση των διακυμάνσεων των συγκεντρώσεων των NO, NO<sub>2</sub> και O<sub>3</sub> και την αξιολόγηση των τοπικών και περιφερειακών πηγών εκπομπής τους. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στον σταθμό ατμοσφαιρικών μετρήσεων του Πολυτεχνείου Κρήτης στην περιοχή του Ακρωτηρίου Χανίων και καλύπτουν περίοδο ενός έτους (2023). Μέσω της ανάλυσης των δεδομένων, επιδιώκεται η κατανόηση των παραγόντων που επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις των ρύπων, με σκοπό την ενίσχυση των μέτρων βελτίωσης της ποιότητας του αέρα και τη διαμόρφωση πολιτικών προστασίας της δημόσιας υγείας.

## Κεφάλαιο 1: Στοιχεία της ατμόσφαιρας

---

### 1.1 Δομή της ατμόσφαιρας

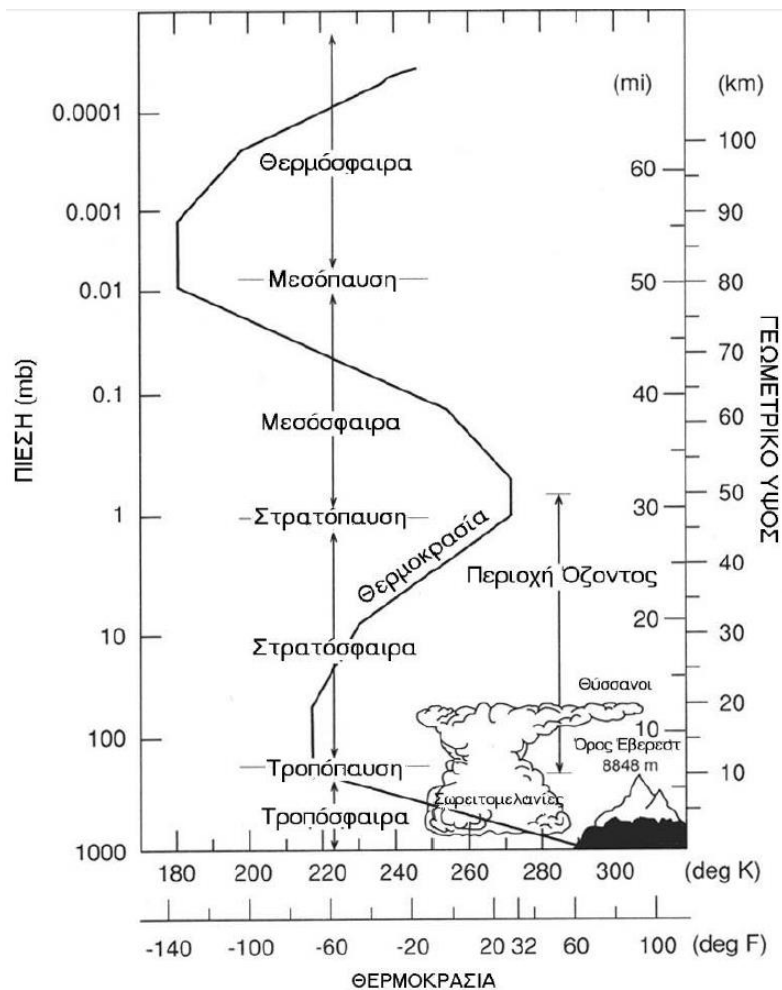
Ως «ατμόσφαιρα» ονομάζεται το αέρινο περίβλημα που περιβάλλει τη Γη, το οποίο ακολουθεί τις κινήσεις της. Καθώς η Γη περιστρέφεται γύρω από τον άξονά της με σταθερή ταχύτητα, η ατμόσφαιρα ακολουθεί την κίνηση αυτή δημιουργώντας τάση φυγής προς τα έξω. Αυτός είναι ο λόγος που η ατμόσφαιρα είναι πιο εκτεταμένη πάνω από τον Ισημερινό σε σύγκριση με τους Πόλους. Η ατμόσφαιρα είναι διαφανής, άοσμη και χαρακτηρίζεται από μια σειρά ιδιοτήτων που διαμορφώνουν το περιβάλλον μέσα στο οποίο ζουν τα φυτά και τα ζώα. Παρόλο που το ακριβές ύψος της ατμόσφαιρας δεν έχει καθοριστεί, η συνολική μάζα της έχει υπολογιστεί ίση με  $5,27 \times 10^{18}$  kg.

Η ατμόσφαιρα μπορεί να χωριστεί σε δύο κύριες περιοχές, ανάλογα με το αν η σύνθεση του ξηρού ατμοσφαιρικού αέρα μεταβάλλεται ή όχι με το ύψος. Αυτές οι περιοχές είναι η ομοιόσφαιρα και η ετερόσφαιρα. Η ομοιόσφαιρα, με βάση τις χαρακτηριστικές αλλαγές της θερμοκρασίας ανάλογα με το ύψος, χωρίζεται σε τρία κύρια στρώματα: την τροπόσφαιρα, τη στρατόσφαιρα και τη

μεσόσφαιρα. Αντίστοιχα, η ετερόσφαιρα χωρίζεται σε δύο στρώματα: τη θερμόσφαιρα και την εξώσφαιρα. Τα όρια μεταξύ αυτών των στρωμάτων, που αποτελούν ουσιαστικά ζώνες μετάβασης με κάποιο πάχος, ονομάζονται τροπόπαυση, στρατόπαυση και μεσόπαυση. Η τροπόσφαιρα, το χαμηλότερο στρώμα της ατμόσφαιρας, έχει πάχος περίπου 8 χιλιόμετρα. Πάνω από αυτό το ύψος, η ποσότητα του αέρα δεν είναι επαρκής για να υποστηρίξει την ανθρώπινη ζωή.

Επιπλέον, η ατμόσφαιρα αποτελείται από ένα μείγμα αερίων, γνωστό ως «ατμοσφαιρικός αέρας», που συγκρατείται γύρω από τη Γη λόγω της βαρύτητας. Πέρα από τα αέρια που απαρτίζουν τον ξηρό αέρα, στην ατμόσφαιρα εμπεριέχονται και υδρατμοί. Το νερό στην ατμόσφαιρα εμφανίζεται και στις τρεις φυσικές του μορφές: ως αέρια φάση (υδρατμοί), ως υγρή φάση (νερό) και ως στερεή φάση (πάγος). Καθώς μεγάλο μέρος του πλανήτη καλύπτεται από νερό, καθημερινά εξατμίζονται εκατομμύρια τόνοι, ανεβαίνοντας στην τροπόσφαιρα ως υδρατμοί. Από αυτούς, το 84% προέρχεται από ωκεανούς και θάλασσες, ενώ το υπόλοιπο 16% προέρχεται από λίμνες, ποτάμια, υγρά εδάφη, βλάστηση, καθώς και από την εκπνοή ανθρώπων και ζώων. Η περιεκτικότητα των υδρατμών στην ατμόσφαιρα ποικίλλει, με κατ' όγκο αναλογία που κυμαίνεται από 0% έως 4%.

Η παρουσία υδρατμών στην ατμόσφαιρα είναι καθοριστική, καθώς μέσω της συμπύκνωσής τους σχηματίζονται τα νέφη. Τα νέφη, όταν επικρατούν κατάλληλες συνθήκες, προκαλούν διάφορα φαινόμενα υετού, όπως βροχή, χιόνι και χαλάζι. Κατά τη συμπύκνωση, οι υδρατμοί μετατρέπονται είτε σε υδροσταγόνες (υγρή μορφή) είτε σε παγοκρυστάλλους (στερεή μορφή), δημιουργώντας εκτεταμένα στρώματα νεφών. Αυτά μεταφέρουν σημαντικές ποσότητες νερού, που είναι απαραίτητες για τη ζωή στη Γη. Επιπλέον, οι υδρατμοί αποτελούν πηγή θερμικής ενέργειας για την ατμόσφαιρα, ενισχύοντας τη δυναμική της.



**Σχήμα 1.1:** Η δομή της ατμόσφαιρας (mi: μίλια, km: χιλιόμετρα, deg K: βαθμοί Kelvin, deg F: βαθμοί Fahrenheit) , (Ατμόσφαιρα και Κλίμα, Λαζαρίδης 2017).

## 1.2 Ατμοσφαιρική κυκλοφορία

Η κυκλοφορία του αέρα μέσα στην ατμόσφαιρα, γνωστή ως ατμοσφαιρική κυκλοφορία, προκαλείται κυρίως από τις διαφορές θερμοκρασίας μεταξύ των τροπικών και πολικών περιοχών, αλλά επηρεάζεται επίσης σημαντικά από την περιστροφή του πλανήτη. Αυτή η κυκλοφορία επηρεάζει τη μεταφορά και τη διασπορά των ρύπων, τόσο από ανθρωπογενείς όσο και από φυσικές πηγές, καθορίζοντας τον τρόπο με τον οποίο κατανέμονται χρονικά και χωρικά (Λαζαρίδης, 2017).

Ακόμη ένα είδος ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας είναι η θαλάσσια αύρα, η οποία δημιουργείται λόγω της διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ της θάλασσας και της ξηράς (Λαζαρίδης, 2010).

Όσον αφορά τους ρύπους, οι αέριοι ρύποι που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα διαχέονται και μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις μέσω των αέριων μαζών. Η ατμόσφαιρα λειτουργεί ως το

μέσο μεταφοράς τους, ενώ η δυναμική της επηρεάζει τον χρόνο ζωής τους και τον τρόπο που αλληλεπιδρούν με το περιβάλλον και τον άνθρωπο. Έρευνες δείχνουν ότι η πλήρης ανάμειξη των αερίων ρύπων στην τροπόσφαιρα σε παγκόσμιο επίπεδο διαρκεί από ένα έως δύο χρόνια, ενώ σε κάθε ημισφαίριο χρειάζονται μόλις ένας έως δύο μήνες. Η μεταφορά και ανάμειξή τους σε πλανητική κλίμακα επηρεάζει τη σύσταση της ατμόσφαιρας, με τις αυξημένες εκπομπές να οδηγούν σε σημαντικές αλλαγές (Λαζαρίδης, 2017).

### 1.2.1 Η ηλιακή ακτινοβολία στην ατμόσφαιρα

Ως προς την ηλιακή ακτινοβολία που εισχωρεί στην ατμόσφαιρα, ένα τμήμα της απορροφάται ή διασκορπίζεται από ατμοσφαιρικά αέρια, ενώ άλλο τμήμα της ανακλάται από σύννεφα. Συνεπώς, η πιθανότητα να απορροφηθεί, να διαχυθεί ή να ανακλαστεί η ηλιακή ακτινοβολία εξαρτάται από το πάχος της ατμόσφαιρας που πρέπει να εισχωρήσει. Οι υδρατμοί, που αναφέρθηκαν στην υποενότητα 1.1, είναι οι πιο αποδοτικοί απορροφητές διότι διαθέτουν μεγάλο φάσμα απορρόφησης.

Το σύνολο των ακτινοβολιών που εκπέμπονται τόσο από την επιφάνεια της Γης όσο και από την ατμόσφαιρά της ονομάζεται «γήινη ακτινοβολία». Παίρνοντας ως παραδοχή ότι η Γη και η κατώτερη ατμόσφαιρά της (μέχρι 50 km) ακτινοβολούν ως «μέλαν σώμα» με θερμοκρασίες στην επιφάνεια της Γης μικρότερες των 80°C και μεγαλύτερες των -70°C για την ανώτερη ατμόσφαιρα, τότε σύμφωνα με τον νόμο του Planck προκύπτει ότι η εκπομπή της γήινης ακτινοβολίας έχει διακύμανση από 1,5 μm έως 100 μm (Λαζαρίδης, 2017).

Στις περιοχές του Ισημερινού η κλίση της ηλιακής ακτινοβολίας οδηγεί αυτές τις περιοχές σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες από αυτές των Πόλων με αποτέλεσμα ο αέρας να ανέρχεται στην ανώτερη ατμόσφαιρα επειδή έχει θερμανθεί και έχει γίνει ελαφρύτερος.

### 1.2.2 Η υγρασία και η θερμοκρασία στην ατμόσφαιρα

Η «υγρασία του αέρα» αναφέρεται στη συγκέντρωση υδρατμών (νερού σε αέρια μορφή) που περιέχονται στην ατμόσφαιρα σε μια συγκεκριμένη χρονική στιγμή. Αποτελεί έναν κρίσιμο παράγοντα για τη διαμόρφωση νεφών και την παραγωγή βροχοπτώσεων, εμπλουτίζοντας το έδαφος με νερό που είναι απαραίτητο για τη διατήρηση της ζωής στη Γη.

Στην ατμόσφαιρα εκτυλίσσεται ο υδρολογικός κύκλος. Το νερό εισέρχεται στον ατμοσφαιρικό αέρα μέσω της εξάτμισης από όλες τις υδάτινες επιφάνειες του πλανήτη, με τους ωκεανούς να αποτελούν τη σημαντικότερη πηγή. Κατά τη διαδικασία αυτή, μεγάλες ποσότητες νερού



μετατρέπονται σε υδρατμούς, οι οποίοι ανεβαίνουν στα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας, όπου ψύχονται και συμπυκνώνονται, σχηματίζοντας σύννεφα. Τα σύννεφα αυτά, με τη βοήθεια των ανέμων, μεταφέρονται σε άλλες περιοχές, όπου το νερό επιστρέφει στο έδαφος υπό τη μορφή βροχοπτώσεων ή άλλων κατακρημνισμάτων. Το νερό μπορεί να μεταβαίνει από τη μία φυσική κατάσταση στην άλλη, ανάλογα με τις συνθήκες. Όταν μετατρέπεται σε κατάσταση υψηλότερης ενέργειας (όπως από πάγο σε νερό ή από νερό σε υδρατμό), απορροφά θερμότητα. Αντίθετα, όταν περνά σε κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας (όπως από υδρατμό σε νερό ή πάγο), αποδίδει θερμότητα. Η θερμότητα μετράται μέσω της θερμοκρασίας. Η ενέργεια που εμπλέκεται σε αυτές τις μετατροπές, γνωστή ως λανθάνουσα θερμότητα, διαδραματίζει καίριο ρόλο τόσο στη μεταβολή της ενεργειακής κατάστασης του νερού όσο και στη μεταφορά θερμότητας από την επιφάνεια της Γης στην ατμόσφαιρα, όπου απελευθερώνεται, επηρεάζοντας το κλίμα και τη θερμική ισορροπία. Τα κατώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας θερμαίνονται ανομοιόμορφα από την επιφάνεια της γης με αποτέλεσμα να ανταλλάσσεται θερμότητα μεταξύ των θερμών και των ψυχρών περιοχών και κατ'επέκταση να δημιουργούνται διάφορα καιρικά φαινόμενα στην ατμόσφαιρα (Λαζαρίδης, 2017).

### 1.2.3 Η πίεση και ο άνεμος στην ατμόσφαιρα

Η ατμοσφαιρική πίεση ασκείται από τον ατμοσφαιρικό αέρα στις επιφάνειες σωμάτων λόγω του βάρους του.

Επιπλέον, στην ατμόσφαιρα υπάρχουν δυνάμεις που είναι υπεύθυνες για τη δημιουργία ανέμων. Οι σημαντικότερες είναι:

- Η δύναμη της βαροβαθμίδας, η οποία αναγκάζει ένα μόριο αέρα που βρίσκεται σε σημείο υψηλότερης πίεσης να μετακινηθεί σε κάποιο σημείο μικρότερης πίεσης έτσι ώστε να επέλθει ισορροπία.
- Η οριζόντια εκτροπική δύναμη (Coriolis) που οφείλεται στην περιστροφή της Γης γύρω από τον άξονά της.
- Η κυκλοστροφική δύναμη (φυγόκεντρος) που οφείλεται στην περιστροφή του ανέμου γύρω από ένα κέντρο χαμηλής ή υψηλής πίεσης.
- Η δύναμη της τριβής οφείλεται στη δύναμη που αντιστέκεται στην κίνηση του αέρα πάνω στο έδαφος.

Η ατμόσφαιρα λόγω των θερμοκρασιακών μεταβολών και των μεταβολών πίεσης διαθέτει κατακόρυφες κινήσεις (ανοδικά και καθοδικά ρεύματα) και οριζόντιες κινήσεις αέρα. Συνεπώς, η κύρια αιτία δημιουργίας του ανέμου είναι η ανομοιόμορφη κατανομή της θερμοκρασίας, η οποία

οδηγεί σε διαφορές πίεσης πάνω στην επιφάνεια της Γης (Λαζαρίδης, 2017). Οι άνεμοι με τη σειρά τους επηρεάζουν τη μεταφορά ρύπων.

### 1.3 Η ατμοσφαιρική ρύπανση

Η Βιομηχανική Επανάσταση, η ραγδαία αύξηση του πληθυσμού αλλά και η συστηματική συσσώρευση του στα μεγάλα αστικά κέντρα έχουν επηρεάσει σημαντικά την ποιότητα του περιβάλλοντος. Σήμερα, αυτό έχει ως αποτέλεσμα η επιστημονική κοινότητα να εκφράζει σοβαρές ανησυχίες για τη συνεχή επιδείνωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης σε παγκόσμιο επίπεδο. Η διαρκής αύξηση της βιομηχανικής παραγωγής οδηγεί σε συνεχή άνοδο των εκπομπών χημικών ενώσεων. Αυτό καθιστά απαραίτητη τη μελέτη της μεταφοράς και της συμπεριφοράς τους στην ατμόσφαιρα.

Σύμφωνα με την Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος των Η.Π.Α. (Environmental Protection Agency, EPA), ως ατμοσφαιρική ρύπανση ορίζεται η παρουσία ρύπων ή ουσιών στον αέρα που παρεμβαίνουν στην ανθρώπινη υγεία ή ευημερία ή προκαλούν άλλες βλαβερές περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Κεντρική έννοια σε αυτόν τον ορισμό είναι η λέξη «παρεμβαίνουν», που υποδεικνύει την ύπαρξη μιας επιθυμητής κατάστασης που διαταράσσεται από τους ρύπους. Η ιδανική κατάσταση προϋποθέτει αέρα που υποστηρίζει τη ζωή, τόσο την ανθρώπινη όσο και άλλες μορφές ζωής.

Παραδοσιακά, οι άνθρωποι βασίζονταν στις αισθήσεις τους για να αντιληφθούν τη ρύπανση, όπως με τον καπνό ή τις δυσάρεστες οσμές. Ωστόσο, οι περισσότεροι ρύποι είναι άοσμοι, άχρωμοι και μη ανιχνεύσιμοι χωρίς ειδικό εξοπλισμό. Ακόμη και αυτοί που είναι ανιχνεύσιμοι, όπως το υδρόθειο ( $H_2S$ ) ή το πορτοκαλί χρώμα του οξειδίου του μολύβδου ( $PbO$ ), γίνονται αντιληπτοί μόνο σε συγκεντρώσεις που ξεπερνούν τα ασφαλή όρια.

Η δημόσια ανησυχία για την ατμοσφαιρική ρύπανση έχει διευρυνθεί, καλύπτοντας θέματα όπως η καταστροφή της στιβάδας του όζοντος και η κλιματική αλλαγή. Αυτή η κλιμάκωση της ευαισθητοποίησης περιπλέκει τη διαχείριση της ρύπανσης, καθώς ορισμένοι ρύποι, όπως οι ενώσεις αζώτου, μπορεί να θεωρηθούν χρήσιμοι υπό διαφορετικές συνθήκες. Για παράδειγμα, οι ενώσεις αυτές μπορεί να προκαλέσουν αναπνευστικά προβλήματα στην ατμόσφαιρα, αλλά στο έδαφος λειτουργούν ως απαραίτητα θρεπτικά συστατικά. Η πρόκληση, επομένως, δεν είναι απλώς η απομάκρυνση των ρύπων, αλλά η διαχείριση τους ώστε να επιτευχθούν βέλτιστες συνθήκες υγείας και περιβάλλοντος.

Οι ατμοσφαιρικοί ρύποι προέρχονται είτε από ανθρωπογενείς είτε από φυσικές πηγές. Ανθρωπογενείς πηγές είναι όσες σχετίζονται με ανθρώπινες δραστηριότητες, όπως οι μεταφορές (οδικές, σιδηροδρομικές, αεροπορικές, θαλάσσιες), η βιομηχανία (εργοστάσια, σταθμοί παραγωγής ενέργειας, διυλιστήρια), η γεωργία (εκπομπές από βοοειδή, χρήση λιπασμάτων) και ο οικιακός και εμπορικός τομέας (θέρμανση, προϊόντα καθαρισμού). Φυσικές πηγές περιλαμβάνουν τις εκπομπές πτητικών οργανικών ενώσεων από τη βλάστηση, αζωτούχων ενώσεων από το έδαφος, σκόνης από τη διάβρωση, θαλάσσιες εκπομπές, ηφαιστειακές εκρήξεις, γεωθερμικές πηγές, κεραυνούς (που παράγουν οξείδια του αζώτου ( $\text{NO}_x$ )) και δασικές πυρκαγιές, οι οποίες μπορεί να είναι και ανθρωπογενείς. Οι ατμοσφαιρικοί ρύποι εκπέμπονται κυρίως μέσω τεσσάρων διαδικασιών: καύσης, εξάτμισης, μηχανικών διεργασιών (όπως τριβή και αναμόχλευση) και φυσικών διεργασιών (Seigneur, 2019).

Βάσει των προαναφερθέντων, οι μετρήσεις των ατμοσφαιρικών ρύπων πραγματοποιούνται για να παρακολουθείται η ποιότητα του αέρα και να προστατεύεται η ανθρώπινη υγεία. Με την παρακολούθηση των συγκεντρώσεων των ρύπων, γίνεται δυνατή η αξιολόγηση των επιπέδων ρύπανσης σε διάφορες περιοχές, η ανίχνευση υπέρβασης των επιτρεπόμενων ορίων και η ανάπτυξη στρατηγικών για τη μείωση των εκπομπών. Αυτές οι μετρήσεις προσφέρουν επίσης κρίσιμα δεδομένα για τις αρμόδιες αρχές, βοηθώντας τους να διαμορφώσουν κατάλληλες πολιτικές και να εκπονήσουν εκτιμήσεις κόστους/οφέλους, προκειμένου να αξιολογήσουν την αποδοτικότητα των διαφόρων στρατηγικών ελέγχου. Επιπλέον, η μέτρηση της προσωπικής έκθεσης στους ρύπους είναι σημαντική για την κατανόηση των κινδύνων που ενδέχεται να διατρέχουν οι άνθρωποι, ιδιαίτερα δεδομένου ότι οι συγκεντρώσεις ρύπων μπορεί να διαφέρουν σημαντικά μεταξύ του εσωτερικού και του εξωτερικού χώρου (Harrison, 1999).

### 1.3.2 Αέρια του θερμοκηπίου

Μια ομάδα αερίων, που αποτελούν μικρό ποσοστό της σύστασης του ατμοσφαιρικού αέρα, απορροφούν την ακτινοβολία μεγάλου μήκους κύματος που εκπέμπεται από την επιφάνεια της Γης και επανεκπέμπουν μέρος της πίσω στη γήινη επιφάνεια. Αυτά τα αέρια, γνωστά ως αέρια του θερμοκηπίου, περιλαμβάνουν τους υδρατμούς (το νερό σε όλες τις μορφές του: στερεό, υγρό και αέριο), το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ), το τροποσφαιρικό όζον ( $\text{O}_3$ ), το μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ), το υποξείδιο του αζώτου ( $\text{N}_2\text{O}$ ) και τους χλωροφθοράνθρακες (CFC). Τα περισσότερα συστατικά της ατμόσφαιρας επιτρέπουν τη διέλευση της ορατής και της υπέρυθρης ακτινοβολίας, καθώς το στρατοσφαιρικό  $\text{O}_3$  και το οξυγόνο έχουν ήδη φιλτράρει την υπεριώδη ακτινοβολία. Έτσι, η ηλιακή ακτινοβολία φτάνει στην επιφάνεια της Γης και τη θερμαίνει. Στη συνέχεια, όμως, τα αέρια του θερμοκηπίου

απορροφούν σε μεγάλο βαθμό την ακτινοβολία που εκπέμπει η Γη, εμποδίζοντάς την να διαφύγει προς το διάστημα, γεγονός που συμβάλλει στη διατήρηση της θερμότητας στην ατμόσφαιρα. (Λαζαρίδης, 2010).

Η συγκέντρωση των υδρατμών μειώνεται ραγδαία όσο αυξάνεται το ύψος. Πάνω από τα 10 km, η ποσότητά τους είναι εξαιρετικά μικρή, ενώ σε ακόμη μεγαλύτερα ύψη γίνεται σχεδόν μηδενική.

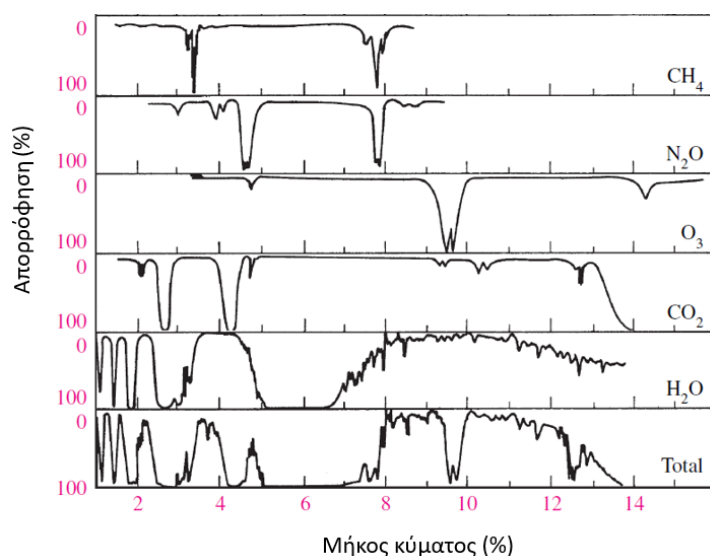
Το CO<sub>2</sub> είναι ένα άχρωμο, άοσμο, φυσικό αέριο του θερμοκηπίου (Jacobson, 2012). Η συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα αυξήθηκε δραματικά με την έναρξη της βιομηχανικής επανάστασης στα τέλη του 18ου αιώνα, κυρίως λόγω της εντατικής χρήσης ανθρακούχων καυσίμων για ενέργεια. Οι φυσικές δεξαμενές του CO<sub>2</sub> είναι οι ωκεανοί, τα ιζηματογενή ανθρακικά πετρώματα, η βιόσφαιρα και η ατμόσφαιρα. Το CO<sub>2</sub> εισέρχεται στην ατμόσφαιρα από διάφορες διαδικασίες, όπως είναι οι βιολογικές διεργασίες της αναπνοής και του μεταβολισμού ζωντανών οργανισμών στη στεριά και στη θάλασσα, η αποσύνθεση οργανικών υλικών στο έδαφος, η καύση οργανικών υλών, όπως ο άνθρακας, το πετρέλαιο, το ξύλο και το υγραέριο και οι φυσικές πηγές, όπως οι ηφαιστειακές εκρήξεις, τα αέρια θερμοπηγών και η διάβρωση ανθρακικών πετρωμάτων (Λαζαρίδης, 2017).

Η συγκέντρωση του μεθανίου (CH<sub>4</sub>) στην ατμόσφαιρα έχει υπολογιστεί ότι έχει διπλασιαστεί από τον 18ο αιώνα μέχρι σήμερα, γεγονός που συνδέεται άμεσα με την αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού και την εντατικοποίηση της γεωργίας και της κτηνοτροφίας. Το CH<sub>4</sub> βρίσκεται στην ατμόσφαιρα με μέση τιμή περίπου 1,7 ppm. Είναι 20 έως 30 φορές πιο αποτελεσματικό από το CO<sub>2</sub> στην απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας που εκπέμπει η Γη, καθιστώντας το ιδιαίτερα σημαντικό για το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Το CH<sub>4</sub> παράγεται κυρίως από αναερόβιες βιολογικές διεργασίες, όπως η ζύμωση από βακτήρια σε περιοχές με χαμηλά επίπεδα οξυγόνου, π.χ. σε βάλτους και υδροτόπους, αλλά και σε χώρους υγειονομικής ταφής. Επιπλέον, προέρχεται από το πεπτικό σύστημα φυτοφάγων ζώων, όπως τα βοοειδή και τα πρόβατα. Οι ανθρώπινες δραστηριότητες συμβάλλουν επίσης στην παραγωγή CH<sub>4</sub>, κυρίως μέσω των καλλιεργειών ρυζιού σε πλημμυρισμένα χωράφια («τεχνητοί βάλτοι»), καθώς και από την εξόρυξη άνθρακα, την άντληση πετρελαίου και φυσικού αερίου, αφού το μεθάνιο αποτελεί υποπροϊόν αυτών των διεργασιών.

Το υποξείδιο του αζώτου (N<sub>2</sub>O) έχει μέσο χρόνο ζωής περίπου 150 χρόνια στην ατμόσφαιρα. Η αυξημένη παρουσία του, ακόμη και σε μικρές ποσότητες, συνδέεται κυρίως με τη γεωργική δραστηριότητα. Παράγεται κυρίως από αναερόβια βακτήρια στο έδαφος, κατά τη διαδικασία της απονιτροποίησης, όπου νιτρικές ενώσεις, όπως αυτές που περιέχονται στα αζωτούχα λιπάσματα, μετατρέπονται σε υποξείδιο του αζώτου και μοριακό άζωτο, τα οποία στη συνέχεια απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα. Παράλληλα, το N<sub>2</sub>O παράγεται και από την καύση ορυκτών

καυσίμων σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Η υπερβολική χρήση λιπασμάτων και η καύση υδρογονανθράκων συμβάλλουν στη σταδιακή αύξηση των συγκεντρώσεών του, ενισχύοντας τη θέρμανση του πλανήτη (Λαζαρίδης, 2010).

Οι CFC δεν υπήρχαν φυσικά στον αέρα αλλά εισήχθησαν στην ατμόσφαιρα από ανθρώπινες δραστηριότητες. Πρόκειται για συνθετικές χημικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται ευρέως σε ψυγεία, κλιματιστικά και άλλες εφαρμογές (Λαζαρίδης, 2010). Επίσης, έχουν πολύ μεγάλο χρόνο παραμονής στην ατμόσφαιρα και αποτελούν τον κύριο παράγοντα που συμβάλλει στη μείωση του στρατοσφαιρικού  $O_3$ .



**Σχήμα 1.2:** Το ποσοστό απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας από τα αέρια του θερμοκηπίου στα υπέρυθρα μήκη κύματος (Jacobson, 2012).

### 1.3.3 Αιωρούμενα Σωματίδια

Εκτός από τα παραπάνω αέρια, ως ρυπογόνα αέρια προστίθενται και τα αιωρούμενα σωματίδια (αεροζόλ) τα οποία αλληλεπιδρούν με την ηλιακή ακτινοβολία και το συνολικό τους αποτύπωμα οδηγεί στη μείωση της θερμοκρασίας της Γης.

Το αεροζόλ είναι ένα σταθερό μείγμα μικροσκοπικών στερεών ή υγρών σωματιδίων που αιωρούνται σε ένα ρευστό μέσο, συνήθως στον αέρα. Το ατμοσφαιρικό αεροζόλ περιλαμβάνει τόσο τα σωματίδια όσο και τον αέρα που τα περιβάλλει. Τα σωματίδια αυτά έχουν μέγεθος που κυμαίνεται από 0,001  $\mu m$  (1 nm) έως 100  $\mu m$ , καλύπτοντας ένα ευρύ φάσμα από τη μοριακή έως τη μακροσκοπική κλίμακα. Τα αεροζόλ επηρεάζουν σημαντικά τη δημόσια υγεία, καθώς οι φυσικές και χημικές τους ιδιότητες επηρεάζουν τον ανθρώπινο οργανισμό. Επιπλέον, προέρχονται από

διάφορες πηγές, όπως η καύση, η ανύψωση σωματιδίων από το έδαφος, οι θαλάσσιες εκπομπές και χημικές αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα, που μετατρέπουν αέρια σε σωματίδια. Επιπλέον, τα αιωρούμενα σωματίδια μπορούν να μεταφέρουν χημικές ενώσεις ή βιολογικούς ρύπους. Τα σωματίδια που είναι μεγαλύτερα από 100  $\mu\text{m}$  καθιζάνουν γρήγορα και δεν παραμένουν αιωρούμενα για μεγάλο χρονικό διάστημα, ενώ το μικρότερο δυνατό αεροζόλ έχει το μέγεθος ενός νανοσυσσωματώματος, δηλαδή ενός μικρού αριθμού μορίων σε νανομετρική κλίμακα (Λαζαρίδης, 2017).

Τα αιωρούμενα σωματίδια, συνολικά, έχουν κατά μέσο όρο ψυκτική επίδραση στο κλίμα, μειώνοντας την ηλιακή ακτινοβολία που φτάνει στην επιφάνεια της Γης κατά περίπου  $-0,4 \text{ W/m}^2$ . Ωστόσο, ένα μέρος αυτών, όπως ο στοιχειακός άνθρακας, απορροφά την ηλιακή ακτινοβολία, συμβάλλοντας στη θέρμανση της ατμόσφαιρας ( $+0,2 \text{ W/m}^2$ ). Επιπλέον, η εναπόθεση αιθάλης στο χιόνι αυξάνει την απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας, ενισχύοντας τη θέρμανση κατά περίπου  $+0,1 \text{ W/m}^2$ .

Τα αιωρούμενα σωματίδια επηρεάζουν τη σύσταση και τη συμπεριφορά των νεφών. Σε περιοχές με υψηλή ρύπανση, όπου υπάρχουν περισσότερα και μικρότερα σωματίδια, αυξάνεται η ανακλαστικότητα των νεφών, μειώνοντας έτσι τη θερμότητα που φτάνει στη Γη. Από την άλλη, τα σωματίδια αιθάλης μέσα στα νέφη απορροφούν την ηλιακή ακτινοβολία, θερμαίνοντας τα νέφη και οδηγώντας στην εξάτμιση των υδροσταγονιδίων, με αποτέλεσμα τη μείωση της διάρκειας ζωής των νεφών. Η αιθάλη εκτός νεφών επίσης θερμαίνει την ατμόσφαιρα μέσω απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας. Παράλληλα, η αυξημένη συγκέντρωση αιωρούμενων σωματιδίων μπορεί να προκαλέσει αύξηση του αριθμού των παγοκρυστάλλων στα νέφη, γεγονός που ενδέχεται να οδηγήσει σε περισσότερες βροχοπτώσεις (Λαζαρίδης, 2017).

## 1.4 Το κλίμα της Γης

Η έννοια του καιρού περιγράφει τη μετεωρολογική κατάσταση που επικρατεί σε μια συγκεκριμένη περιοχή σε μια δεδομένη χρονική στιγμή. Παραδείγματα μετεωρολογικών καταστάσεων περιλαμβάνουν τις τοπικές διακυμάνσεις στη θερμοκρασία και την ποσότητα βροχόπτωσης. Αντίθετα, το κλίμα αναφέρεται στη μέση μετεωρολογική κατάσταση που παρατηρείται σε μια περιοχή σε βάθος χρόνου. Αυτή περιλαμβάνει τη μεταβολή παραμέτρων όπως η θερμοκρασία, οι βροχοπτώσεις και η ένταση του ανέμου. Κατά συνέπεια, η μελέτη του κλίματος εστιάζει στις μέσες τιμές αυτών των εποχικών μεταβολών καθώς και στην πιθανότητα εμφάνισης φαινομένων, όπως οι καταιγίδες. Ο χρόνος που χρησιμοποιείται για τη μελέτη του κλίματος μπορεί να καλύπτει μεγάλες

χρονικές περιόδους, ωστόσο ο Παγκόσμιος Μετεωρολογικός Οργανισμός (World Meteorological Organization, WMO) καθορίζει ως ελάχιστη περίοδο για την ανάλυση κλιματολογικών μεταβολών τα τριάντα χρόνια. Συνεπώς, το κλίμα ορίζεται ως η μέση κατάσταση των μετεωρολογικών παραμέτρων, όπως η θερμοκρασία και η υγρασία, σε μια εκτεταμένη χρονική περίοδο που ξεπερνά τα 30 χρόνια.

Η κλιματική αλλαγή αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα ζητήματα που σχετίζονται με το ατμοσφαιρικό περιβάλλον και κατ'επέκταση με την ατμοσφαιρική ρύπανση. Οι παράγοντες που επηρεάζουν το κλίμα περιλαμβάνουν τις μεταβολές στην ηλιακή ακτινοβολία, τις αλλαγές στις τροχιακές κινήσεις της Γης, τις ηφαιστειακές εκρήξεις, τις ανθρωπογενείς παρεμβάσεις που αλλάζουν τη σύσταση της ατμόσφαιρας, την «εσωτερική μεταβλητότητα» του κλίματος, όπως το φαινόμενο Ελ Νίνιο και κυρίως το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Πιο αναλυτικά, η κλιματική αλλαγή οφείλεται κυρίως στα αέρια του θερμοκηπίου, τα οποία παραμένουν στην ατμόσφαιρα για μεγάλο χρονικό διάστημα και διανέμονται σχετικά ομοιόμορφα. Από την άλλη πλευρά, η ατμοσφαιρική ρύπανση χαρακτηρίζεται από έντονη χωρική και χρονική μεταβλητότητα και παρουσιάζει πιο άμεση συσχέτιση μεταξύ εκπομπών και συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα.

Ωστόσο, η κλιματική αλλαγή και η ατμοσφαιρική ρύπανση συνδέονται με πολλούς τρόπους. Αρχικά, ορισμένοι ατμοσφαιρικοί ρύποι συμβάλλουν στην επιδείνωση της κλιματικής αλλαγής. Επιπλέον, οι αλλαγές στο κλίμα μπορούν να επηρεάσουν τα επίπεδα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Τέλος, πολλές πηγές εκπομπών απελευθερώνουν τόσο ατμοσφαιρικούς ρύπους όσο και αέρια του θερμοκηπίου, ενώ κάποιες άλλες μπορεί να παράγουν κυρίως έναν από τους δύο τύπους εκπομπών. Επομένως, είναι ζωτικής σημασίας να προσδιορίζονται όλες οι εκπομπές που σχετίζονται με μια συγκεκριμένη πηγή, ώστε να αποφεύγεται η δημιουργία νέων προβλημάτων κατά την επίλυση υφιστάμενων.

Η μέση θερμοκρασία της Γης θεωρείται από τις πιο σταθερές κλιματικές παραμέτρους για τη μελέτη των αλλαγών του κλίματος. Αυτό συμβαίνει επειδή η ατμόσφαιρα, το έδαφος και οι ωκεανοί μπορούν να αποθηκεύουν τεράστιες ποσότητες θερμότητας, γεγονός που περιορίζει σημαντικά τις διακυμάνσεις της μέσης θερμοκρασίας σε βάθος χρόνου. Συνεπώς, ακόμη και αν υπάρξουν αλλαγές στη θερμότητα που λαμβάνει ο πλανήτης από τον Ήλιο ή στο ισοζύγιο θερμότητας στην ατμόσφαιρα, αυτές δεν αναμένεται να προκαλέσουν έντονες μεταβολές στη μέση θερμοκρασία σε παγκόσμιο επίπεδο. Επομένως, η κλιματολογική μελέτη της ατμόσφαιρας της Γης επικεντρώνεται στην παγκόσμια ισορροπία ενέργειας. Παράγοντες που μεταβάλλουν τη ροή της ενέργειας από τον Ήλιο στη Γη, την απορρόφηση της ενέργειας αυτής και την εκπομπή της πίσω στο Διάστημα μπορούν να εξεταστούν ως κλιματολογικοί παράγοντες μεταβολής του κλίματος. Αξίζει να

σημειωθεί πως το κλιματικό σύστημα είναι εξαιρετικά περίπλοκο, καθώς συνδυάζει φυσικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες.



## Κεφάλαιο 2: Αέριοι ρύποι

---

### 2.1 Ορισμός των ρύπων

Ως ρύπος ορίζεται η ουσία που βρίσκεται σε ένα περιβάλλον όπου είτε δεν αποτελεί φυσικό του συστατικό, είτε υπάρχει σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από τα κανονικά επίπεδα. Συχνά, αυτή η ουσία προέρχεται από ανθρώπινες δραστηριότητες και προκαλεί αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον και την υγεία (Spreight, 2019, Grzywacz, 2006). Οι βασικότεροι αέριοι ρύποι είναι τα οξείδια του θείου ( $\text{SO}_x$ ), κυρίως το διοξείδιο του θείου ( $\text{SO}_2$ ), τα οξείδια του αζώτου ( $\text{NO}_x = \text{NO}_2 + \text{NO}$ ), ιδιαίτερα το διοξείδιο του αζώτου ( $\text{NO}_2$ ), το όζον ( $\text{O}_3$ ), το μονοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}$ ), το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) και η αμμωνία ( $\text{NH}_3$ ) (Douabul κ.ά, 2013).

#### 2.1.1 Μονοξείδιο του αζώτου (NO) & διοξείδιο του αζώτου ( $\text{NO}_2$ )

Το μονοξείδιο του αζώτου (NO) είναι ένα άχρωμο αέριο και εκπέμπεται από φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές. Αποτελεί το κύριο οξείδιο του αζώτου που παράγεται κατά την καύση σε υψηλές θερμοκρασίες. Η παραγωγή του προκύπτει είτε από την αντίδραση του αζώτου που περιέχεται στο καύσιμο με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας, είτε από τη χημική αλληλεπίδραση του ατμοσφαιρικού αζώτου και οξυγόνου υπό συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας. Επίσης, είναι σημαντικό επειδή αποτελεί πρόδρομο αέριο του τροποσφαιρικού  $\text{O}_3$ , του νιτρικού οξέος  $\text{HNO}_3$  και των σωματιδιακών νιτρικών  $\text{NO}_3$  (Jacobson, 2012).

Το διοξείδιο του αζώτου ( $\text{NO}_2$ ) είναι ένα αέριο που έχει καφεκίτρινο χρώμα και έντονη οσμή (Λαζαρίδης, 2010). Έχει τη δυνατότητα να απορροφά τα μικρά μήκη κύματος της ορατής ακτινοβολίας, διαπερνώντας τα υπόλοιπα πράσινα και όλα τα κόκκινα μήκη κύματος. Επιπλέον, είναι σχετικά αδιάλυτο στο νερό (Jacobson, 2012). Αν και εκπέμπεται σε μικρότερες ποσότητες κατά τις διεργασίες καύσης μαζί με το NO, σχηματίζεται κυρίως στην ατμόσφαιρα μέσω της οξειδωσης του NO.

Το συνολικό άθροισμα των NO και  $\text{NO}_2$  αναφέρεται ως  $\text{NO}_x$ . Τα οξείδια του αζώτου, και συγκεκριμένα το NO και το  $\text{NO}_2$ , αποτελούν βασικά μόρια με σημαντικό ρόλο στη χημεία της ατμόσφαιρας (Atmospheric Chemistry and Physics, Seinfeld & Pandis, 2016).

#### 2.1.2 Όζον ( $\text{O}_3$ )

Το όζον ( $\text{O}_3$ ) είναι ένα άχρωμο αέριο με διακριτή και χαρακτηριστική οσμή και είναι ένα αντιδραστικό οξειδωτικό αέριο που παράγεται φυσικά στην ατμόσφαιρα. Ανακαλύφθηκε τον 19ο

αιώνα, ενώ η σημασία του ως βασικό ατμοσφαιρικό αέριο αναδείχθηκε στις αρχές του 20ού αιώνα, όταν πραγματοποιήθηκαν οι πρώτες ποσοτικές μετρήσεις της συγκέντρωσής του στην ατμόσφαιρα στην Ευρώπη (Seinfeld & Pandis, 2016).

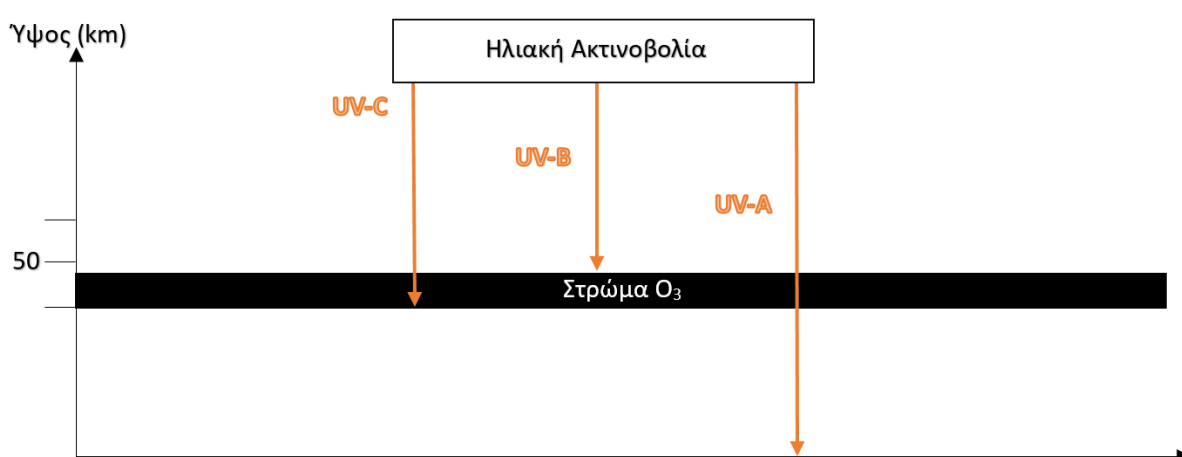
Το τροποσφαιρικό  $O_3$  αποτελεί κύριο φωτοχημικό ρύπο στην ατμόσφαιρα και είναι αποτέλεσμα αντιδράσεων  $NO_x$ , υδρογονανθράκων και πτητικών οργανικών υδρογονανθράκων (VOC).

Το στρατοσφαιρικό  $O_3$  έχει καθοριστική σημασία για την ατμόσφαιρα, καθώς αποτρέπει τη διείσδυση της υπεριώδους ακτινοβολίας μικρού μήκους κύματος, συγκεκριμένα της UVB (280-320 nm) και της UVC (άνω των 220 nm), περιορίζοντας την πρόσβασή της στην επιφάνεια της Γης και έτσι προστατεύοντας τη βιόσφαιρα. Το προστατευτικό αυτό στρώμα είναι απαραίτητο για τη διατήρηση της ζωής στον πλανήτη, καθώς η ακτινοβολία UV μικρού μήκους κύματος είναι ιδιαίτερα επιβλαβής για τους οργανισμούς που έχουν εξελιχθεί στη Γη. Αναλυτικότερα, το  $O_3$  εμφανίζει υψηλή ικανότητα απορρόφησης στο υπεριώδες φάσμα, ιδιαίτερα στην περιοχή μήκους κύματος 0,2-0,3  $\mu m$ , με το μέγιστο της απορρόφησής του να εντοπίζεται στα 225 nm. Στο ορατό φάσμα παρατηρείται μια περιορισμένη ζώνη απορρόφησης μεταξύ 0,41  $\mu m$  και 0,8  $\mu m$ . Στο υπέρυθρο φάσμα, οι περισσότερες ζώνες απορρόφησης του  $O_3$  αλληλεπικαλύπτονται με εκείνες άλλων αερίων, με εξαίρεση μια αξιοσημείωτη στενή περιοχή απορρόφησης που βρίσκεται μεταξύ 9  $\mu m$  και 10  $\mu m$  (Λαζαρίδης, 2010).

Οι παγκόσμιες καταγραφές των συγκεντρώσεων  $O_3$  δείχνουν μια συνολική αύξηση των αναλογιών ανάμειξης  $O_3$  καθώς αυξάνεται το υψόμετρο. Το φαινόμενο αυτό συνδέεται με την ανταλλαγή αερίων μεταξύ της στρατόσφαιρας και της τροπόσφαιρας, καθώς και με την εντονότερη παραγωγή  $O_3$  στις ανώτερες στρώσεις της τροπόσφαιρας (Fehsenfeld & Liu, 1993). Το  $O_3$  είναι το σημαντικότερο αέριο της στρατόσφαιρας, διαδραματίζοντας καθοριστικό ρόλο στην αύξηση της θερμοκρασίας σε αυτό το στρώμα. Αν το στρώμα  $O_3$  από τη στρατόσφαιρα μεταφερόταν στην επιφάνεια της Γης υπό κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, θα σχημάτιζε μια στήλη με πάχος μόλις 3 mm (Λαζαρίδης, 2010). Επιπλέον, το  $O_3$  διαδραματίζει βασικό ρόλο στον περιορισμό της υπεριώδους ηλιακής ακτινοβολίας που φτάνει στην επιφάνεια, δεδομένου ότι περίπου το 90% του συνολικού  $O_3$  της ατμόσφαιρας βρίσκεται σε αυτό το επίπεδο, απορροφώντας τόσο την υπεριώδη ηλιακή ακτινοβολία όσο και την υπέρυθρη ακτινοβολία που εκπέμπεται από τη Γη και έτσι συμβάλλει στη ρύθμιση της ενεργειακής ισορροπίας. Στην στρατόσφαιρα, το  $O_3$  φτάνει τη μέγιστη αναλογία ανάμειξης, περίπου 10 ppm, σε υψόμετρο 25-30 km.

### 2.1.3 Τα Ολικά οξειδωτικά (OX)

Τα ολικά οξειδωτικά αποτελούν το άθροισμα των  $O_3$  και  $NO_2$ . Εξαιτίας της χημικής αλληλεπίδρασης μεταξύ του  $O_3$  και του  $NO_2$ , οι συγκεντρώσεις αυτών των δύο ουσιών είναι στενά συνδεδεμένες. Για αυτόν τον λόγο, διάφοροι ερευνητές (Derwent κ.α. 1995 και οι Clapp & Jenkin 2001), εξέτασαν τις σχέσεις μεταξύ των επιπέδων του  $O_3$ , του  $NO$  και του  $NO_2$ , με στόχο την καλύτερη κατανόηση αυτής της χημικής αλληλεξάρτησης. Επιπλέον, οι συγκεντρώσεις των  $OX$  σε μια περιοχή μπορούν να διαχωριστούν σε δύο συνιστώσες: μία που είναι ανεξάρτητη από τα  $NO_x$  και μπορεί να θεωρηθεί ως περιφερειακή συνεισφορά στο  $O_3$ , και μία που εξαρτάται από τα  $NO_x$ , δηλαδή την τοπική συνεισφορά. Η τοπική συνεισφορά σχετίζεται με την πρωτογενή ρύπανση και καθορίζεται από τα επίπεδα των εκπομπών  $NO_x$  στην περιοχή (Mazzeo, 2005).



**Σχήμα 2.1:** Η είσοδος της υπεριώδους ηλιακής ακτινοβολίας στην ατμόσφαιρα της Γης (αναπροσαρμοσμένο από Λαζαρίδης, 2010)

#### 2.1.4 Διοξείδιο του θείου ( $SO_2$ )

Το διοξείδιο του θείου [ $SO_2(g)$ ] αποτελεί έναν από τους αρχαιότερους γνωστούς ατμοσφαιρικούς ρύπους. Είναι ένα άχρωμο αέριο, το οποίο γίνεται αντιληπτό μέσω της γεύσης όταν η συγκέντρωσή του υπερβαίνει τα 0,3 ppmv, ενώ σε επίπεδα άνω των 0,5 ppmv αποκτά έντονη οσμή. Λειτουργεί ως πρόδρομη ένωση του θειικού οξέος [ $H_2SO_4(aq)$ ], ενός βασικού συστατικού των αερολυμάτων, που συμβάλλει στην όξινη απόθεση, επηρεάζει το παγκόσμιο κλίμα και επιδρά στη στιβάδα του  $O_3$ . Λόγω της σημαντικής περιβαλλοντικής του επίδρασης, το  $SO_2(g)$  συγκαταλέγεται στους έξι κύριους ατμοσφαιρικούς ρύπους για τους οποίους καθορίστηκαν τα Εθνικά Πρότυπα Ποιότητας Ατμοσφαιρικού Αέρα (National Ambient Air Quality Standards ,NAAQS) από την Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (The United States Environmental Protection Agency , U.S.

EPA) με βάση τις Τροποποιήσεις του Νόμου για τον Καθαρό Αέρα του 1970 (Clean Air Act Amendments, CAAA70). Σήμερα, η εκπομπή του ρυθμίζεται από πολλές χώρες παγκοσμίως.

Οι πηγές του  $\text{SO}_2$  στην ατμόσφαιρα είναι τόσο φυσικές όσο και ανθρωπογενείς. Στις φυσικές πηγές περιλαμβάνονται η οξείδωση του διμεθυλοσουλφιδίου και οι ηφαιστειακές εκπομπές, ενώ στις ανθρωπογενείς συγκαταλέγονται η καύση ορυκτών καυσίμων, η επεξεργασία μεταλλευμάτων και η χημική βιομηχανία. Ταυτόχρονα, το  $\text{SO}_2(\text{g})$  απομακρύνεται από την ατμόσφαιρα μέσω διαφόρων μηχανισμών, όπως η κινητική αντίδρασή του προς σχηματισμό θειικού οξέος ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), η διάλυσή του σε υδροσταγόνες νεφών και θαλάσσιο νερό, καθώς και η μεταφορά του στο έδαφος και στους παγετώνες. Ωστόσο, ο περιορισμός των εκπομπών του μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση καυσίμων με χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο. Σε περιπτώσεις όπου η καύση θειούχων καυσίμων είναι αναπόφευκτη, υπάρχουν διαθέσιμες τεχνολογίες ελέγχου για τη μείωση των εκπομπών (Mudd και Kozlowski, 1975; Jacobson, 2012).

### 2.1.5 Μονοξείδιο του άνθρακα (CO)

Το μονοξείδιο του άνθρακα [ $\text{CO}(\text{g})$ ] είναι ένα άχρωμο, άοσμο και άγευστο αέριο. Αν και το  $\text{CO}(\text{g})$  είναι το δεύτερο πιο άφθονο εκπεμπόμενο αέριο μετά το  $\text{CO}_2(\text{g})$  και το  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , η συμμετοχή του στο σχηματισμό όζοντος σε αστικές περιοχές είναι περιορισμένη. Ωστόσο, στην υποβάθρου τροπόσφαιρα, διαδραματίζει σημαντικότερο ρόλο στην παραγωγή όζοντος.

Το  $\text{CO}(\text{g})$  δεν θεωρείται αέριο του θερμοκηπίου, αλλά η εκπομπή του και η οξείδωσή του σε  $\text{CO}_2(\text{g})$  έχουν αντίκτυπο στο παγκόσμιο κλίμα. Κατά τη διαδικασία της οξείδωσής του σε  $\text{CO}_2$  στην ατμόσφαιρα, οδηγεί στο σχηματισμό  $\text{O}_3$  του κύριου αερίου ρύπου του φωτοχημικού νέφους. Παρ' όλα αυτά, η συνεισφορά του CO στη φωτοχημική ρύπανση του αέρα είναι μικρότερη σε σχέση με άλλες ανθρακούχες ενώσεις, λόγω της χαμηλής χημικής του αντιδραστικότητας και του γεγονότος ότι οι εκπομπές του είναι πλέον ρυθμισμένες.

Επιπλέον, το CO αποτελεί σημαντικό παράγοντα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης σε αστικά περιβάλλοντα και εσωτερικούς χώρους, λόγω των επιβλαβών βραχυπρόθεσμων επιπτώσεων του στην υγεία. Το  $\text{CO}(\text{g})$ , όπως και το  $\text{SO}_2(\text{g})$  που αναφέρθηκε στην προηγούμενη υποενότητα, είναι ένας από τους έξι κύριους ρύπους, γνωστοί ως "κριτήριοι ρύποι αέρα", για τους οποίους καθορίστηκαν τα Εθνικά Πρότυπα Ποιότητας Ατμοσφαιρικού Αέρα (National Ambient Air Quality Standards, NAAQS) από την Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (The United States Environmental Protection Agency, U.S. EPA) με βάση τις Τροποποιήσεις του Νόμου για τον Καθαρό Αέρα του 1970 (Clean Air Act Amendments, CAAA70). Σήμερα, η ρύθμιση των εκπομπών  $\text{CO}(\text{g})$  ισχύει και σε πολλές άλλες χώρες.

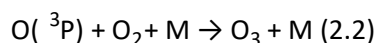
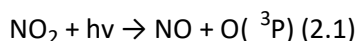
Στις ανθρωπογενείς πηγές εκπομπής του CO περιλαμβάνονται η ατελής καύση βιομάζας και οργανικών καυσίμων, όπως το ξύλο, η βενζίνη, ο άνθρακας, το φυσικό αέριο και το πετρέλαιο. Πιο αναλυτικά, στην αρχή της καύσης, οι ρύποι που εκλύονται κυριαρχούνται από αιωρούμενα σωματίδια (στοιχειακό και οργανικό άνθρακα), ενώ προς το τέλος, το μονοξείδιο του άνθρακα κυριαρχεί.

Από την άλλη πλευρά, στις φυσικές πηγές εκπομπής περιλαμβάνονται η φωτοδιάσπαση, η βλάστηση, καθώς και η βιολογική δραστηριότητα στους ωκεανούς. Η κύρια απορρόφηση του CO(g) είναι η χημική μετατροπή του σε CO<sub>2</sub>(g), ενώ επίσης απορροφάται μέσω της εναπόθεσης σε εδάφη και παγοκαλύμματα και της διάλυσης στο θαλασσινό νερό (Penny κ.ά., 2010; Seigneur, 2019; Jacobson, 2012).

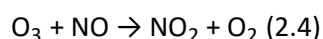
## 2.2 Η χημεία των αέριων ρύπων στην ατμόσφαιρα

### 2.2.1 Ο βασικός φωτοχημικός κύκλος των NO, NO<sub>2</sub> και O<sub>3</sub>

Οι φωτοχημικές διεργασίες στην ατμόσφαιρα πραγματοποιούνται ταχύτατα, με χρονικές κλίμακες που κυμαίνονται από λίγα δευτερόλεπτα έως λίγα λεπτά (Seinfeld & Pandis, 2006). Ο σχηματισμός του τροποσφαιρικού O<sub>3</sub> βασίζεται κυρίως στη διάσπαση του NO<sub>2</sub> από το ηλιακό φως, η οποία παράγει άτομα οξυγόνου σε βασική ηλεκτρονιακή κατάσταση (O(<sup>3</sup>P)). Στη συνέχεια, τα άτομα οξυγόνου συνδυάζονται με μοριακό οξυγόνο (O<sub>2</sub>) παρουσία ενός τρίτου σώματος (M), σχηματίζοντας O<sub>3</sub>.



Η κατανόηση του σχηματισμού του O<sub>3</sub> περιπλέκεται από την ταχεία αλληλεπίδραση και μετατροπή μεταξύ NO και NO<sub>2</sub>, που συνθέτουν τη χημική οικογένεια NO<sub>x</sub>. Επιπλέον, οι αντιδράσεις που περιλαμβάνουν το NO και το NO<sub>2</sub> είναι αλληλένδετες (Monks, 2015).



Οι χημικές αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα εξελίσσονται με ταχύ ρυθμό, με αποτέλεσμα οι ρύποι να μετατρέπονται συνεχώς ο ένας στον άλλο μέσα από έναν δυναμικό κύκλο. Τελικά, το σύστημα καταλήγει σε μια σταθερή κατάσταση, κατά την οποία οι ρυθμοί όλων των αντιδράσεων

εξισορροπούνται, οδηγώντας σε μια φωτοχημικά σταθερή συγκέντρωση  $O_3$ . Σε αυτή τη σταθερή κατάσταση, οι συγκεντρώσεις των τριών ρύπων σχετίζονται μέσω μιας μαθηματικής σχέσης που έχει περιγραφεί από τον Leighton (1961).

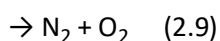
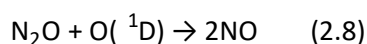
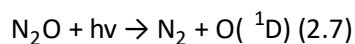
$$\frac{[NO][O_3]}{[NO_2]} = \frac{J_{NO_2}}{k} \quad (2.5)$$

όπου  $J_{NO_2}$  ( $\text{min}^{-1}$ ) αντιπροσωπεύει τον ρυθμό φωτόλυσης του  $NO_2$  μέσω της αντίδρασης 2.1. Ο ρυθμός αυτός εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ποσότητα της εισερχόμενης ηλιακής ακτινοβολίας και επηρεάζει άμεσα τη συγκέντρωση του  $O_3$ . Κατά συνέπεια, διαδραματίζει κρίσιμο ρόλο στη διαδικασία ατμοσφαιρικής οξείδωσης και στη φωτοχημική ρύπανση (Zhao κ.α., 2021). Επιπλέον, το  $k$  αντιπροσωπεύει τη σταθερά του ρυθμού για την αντίδραση μεταξύ  $NO$  και  $O_3$  στην αντίδραση 1.4. Η τιμή του υπολογίζεται μέσω μιας μαθηματικής συνάρτησης που εξαρτάται από τη θερμοκρασία (σε Kelvin) (Mazzeo κ.α., 2005, Tiwari κ.α., 2015).

$$k = 193,8 \exp\left(-\frac{1430}{T}\right) \quad (2.6)$$

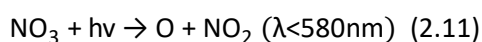
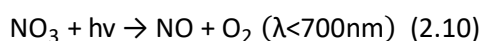
## 2.2.2 Το $NO$ και το $NO_2$ στην ατμόσφαιρα

Η κύρια φυσική πηγή  $NO_x$  στη στρατόσφαιρα είναι το υποξείδιο του αζώτου  $N_2O$ . Περίπου το 90% του  $N_2O$  στη στρατόσφαιρα καταστρέφεται από τη φωτόλυση, ενώ το υπόλοιπο αντιδρά με το  $O(^1D)$ ,

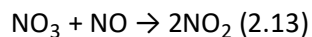


Η αντίδραση 2.8 είναι η κύρια πηγή  $NO$ , στη στρατόσφαιρα.

Επιπλέον, τόσο το  $NO$  όσο και το  $NO_2$  μπορούν να παραχθούν και από τη φωτόλυση  $NO_3$  κατά τη διάρκεια της ημέρας μέσω των αντιδράσεων: (2.10 και 2.11) με διάρκεια ζωής κατά τη διάρκεια της ημέρας περίπου 5 δευτερόλεπτα,



και αντιδρούν με  $NO$ :



#### 2.2.2.1 Η εκπομπή των NO και NO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα από αστραπές

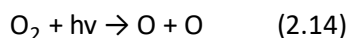
Οι αστραπές δημιουργούν στην ατμόσφαιρα διαύλους πλάσματος με έντονο ιονισμό και υψηλές θερμοκρασίες, λόγω του ηλεκτρικού τους φορτίου. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας, τα κύρια συστατικά της ατμόσφαιρας, όπως το άζωτο, το οξυγόνο και οι υδρατμοί, ιονίζονται και υποβάλλονται σε χημικές αντιδράσεις, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό κυρίως NO αλλά και άλλων ενώσεων που περιέχουν άζωτο, οξυγόνο και υδρογόνο. Λαμβάνοντας ως παραδοχή ότι το αρχικό προϊόν οξείδωσης είναι το NO, τότε περίπου το 25% αυτού μπορεί να μετατραπεί γρήγορα σε NO<sub>2</sub> (Λαζαρίδης, 2010).

#### 2.2.3 Το O<sub>3</sub> στην ατμόσφαιρα

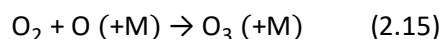
Το O<sub>3</sub> στην ατμόσφαιρα (τόσο στη στρατόσφαιρα όσο και στην τροπόσφαιρα) διαθέτει κρίσιμο ρόλο στη διατήρηση της ισορροπίας των οικοσυστημάτων στην επιφάνεια της Γης. Η επίδραση του O<sub>3</sub> μπορεί να είναι θετική ή αρνητική, ανάλογα με το ύψος στο οποίο βρίσκεται και τη συγκέντρωσή του. Περίπου το 90% του συνολικού O<sub>3</sub> συγκεντρώνεται στη στρατόσφαιρα, ενώ το υπόλοιπο 10% εντοπίζεται στην τροπόσφαιρα (Lakshimi, 2024).

##### 2.2.3.1 Το O<sub>3</sub> στην στρατόσφαιρα

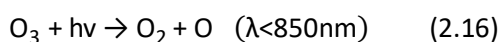
Σύμφωνα με τον Chapman, το O<sub>3</sub> σχηματίζεται στη στρατόσφαιρα σε υψόμετρο περίπου 30 km, μέσω μιας σειράς φωτοχημικών διεργασιών. Η ηλιακή υπεριώδης ακτινοβολία με μήκος κύματος μικρότερο από 242 nm (UV-C) προκαλεί διάσπαση του μοριακού οξυγόνου (O<sub>2</sub>) σε ατομικό οξυγόνο (O):



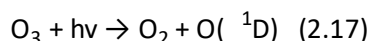
Έπειτα, τα παραγόμενα άτομα οξυγόνου αντιδρούν με μοριακό οξυγόνο (O<sub>2</sub>) παρουσία ενός τρίτου σώματος, όπως άζωτο (N<sub>2</sub>) ή οξυγόνο (O<sub>2</sub>), το οποίο απορροφά την περίσσεια ενέργεια, οδηγώντας στη δημιουργία O<sub>3</sub>:



Στη συνέχεια, το O<sub>3</sub> απορροφά την υπεριώδη ακτινοβολία UV-B και UV-C, προκαλώντας τη διάσπασή του σε μοριακό οξυγόνο και ατομικό οξυγόνο:



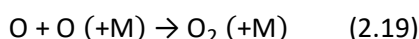
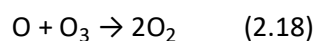
Παράλληλα, το O<sub>3</sub> μπορεί να αντιδράσει με ατομικό οξυγόνο, σχηματίζοντας δύο μόρια μοριακού οξυγόνου:



Όπου <sup>1</sup>D : η ηλεκτρονικά διεγερμένη κατάσταση του ατόμου O που διαθέτει υψηλότερη ενέργεια σε σχέση με τη φυσιολογική του κατάσταση. Αυτή η διεγερμένη κατάσταση διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στις φωτοχημικές διεργασίες της στρατόσφαιρας και προκύπτει όταν το O<sub>3</sub> διασπάται από την UV ακτινοβολία με μήκος κύματος μικρότερο από 320 nm.

Ο Charman (1930) δεν είχε συμπεριλάβει στην αρχική του θεωρία την εξίσωση 2.18, αλλά προστέθηκε στη σύγχρονη θεωρία λόγω της καθοριστικής της σημασίας. Επιπλέον, αποτελεί τον κύριο μηχανισμό με τον οποίο το O<sub>3</sub> προστατεύει την επιφάνεια της Γης από την υπεριώδη ακτινοβολία UVB.

Σχηματισμός μοριακού O<sub>2</sub> από μονοατομικά είδη οξυγόνου (O, O<sub>3</sub>):



Παρόλο που οι αντιδράσεις των εξισώσεων (2.15), (2.16) και (2.17) λαμβάνουν χώρα με ταχύτερους ρυθμούς σε σχέση με τις (2.14) και (2.18), η επίδρασή τους στον συνολικό ρυθμό σχηματισμού του O<sub>3</sub> είναι μικρότερη. Η δημιουργία περιττού οξυγόνου στην αντίδραση (2.14) εξαρτάται από την υπεριώδη ακτινοβολία με μήκη κύματος κάτω από 242 nm, η οποία απορροφάται στα ανώτερα στρώματα της στρατόσφαιρας. Ως αποτέλεσμα, ο κύριος σχηματισμός του O<sub>3</sub> λαμβάνει χώρα στο ανώτερο μισό της στρατόσφαιρας, κυρίως πάνω από τις τροπικές περιοχές, όπου η ηλιακή ακτινοβολία είναι εντονότερη (Charman, 1930; J. Staehelin κ.ά, 2001)

### 2.2.3.2 Το O<sub>3</sub> στην τροπόσφαιρα

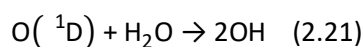
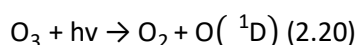
Η φωτοχημική δημιουργία του O<sub>3</sub> στην τροπόσφαιρα πραγματοποιείται μέσω πολύπλοκων αντιδράσεων που περιλαμβάνουν την οξείδωση μονοξειδίου του άνθρακα (CO), μεθανίου (CH<sub>4</sub>) και μη μεθανικών υδρογονανθράκων (NMHC) με τη βοήθεια ριζών υδροξυλίου (OH), παρουσία NO<sub>x</sub>.

Η ρίζα υδροξυλίου (OH) είναι το κύριο αντιδραστικό είδος που καθορίζει τη χημεία του σχηματισμού O<sub>3</sub> στην ατμόσφαιρα. Η αντίδραση των πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC) με το OH πυροδοτεί τη διαδικασία οξείδωσης. Ωστόσο, υπάρχει ανταγωνισμός ανάμεσα στις VOC και τα NO<sub>x</sub> για την αντίδραση με τη ρίζα OH. Όταν η αναλογία συγκέντρωσης VOC προς NO<sub>x</sub> είναι υψηλή, το OH αντιδρά κυρίως με τις VOC, ενώ σε χαμηλή αναλογία επικρατεί η αντίδραση με τα NO<sub>x</sub>. Το OH



αντιδρά με VOC και NO<sub>2</sub> με την ίδια ταχύτητα όταν η αναλογία VOC προς NO<sub>2</sub> φτάσει σε μια συγκεκριμένη τιμή, η οποία εξαρτάται από τον τύπο των VOC που υπάρχουν, καθώς η ταχύτητα αντίδρασης OH-VOC διαφέρει για κάθε είδος VOC. Συνοπτικά, η αλληλεπίδραση VOC και NO<sub>x</sub> στο σχηματισμό O<sub>3</sub> μπορεί να εξηγηθεί μέσω του ανταγωνισμού τους για τη ρίζα OH. Όταν ο λόγος VOC προς NO<sub>2</sub> είναι μικρότερος από περίπου 5,5:1, το OH αντιδρά κυρίως με το NO<sub>2</sub>, μειώνοντας τις διαθέσιμες ρίζες και επιβραδύνοντας το σχηματισμό O<sub>3</sub>. Σε αυτές τις συνθήκες, η μείωση των συγκεντρώσεων NO<sub>x</sub> προάγει τη δημιουργία O<sub>3</sub>. Αντίθετα, όταν η συγκέντρωση NO<sub>x</sub> είναι πολύ χαμηλή ή ο λόγος VOC προς NO<sub>2</sub> είναι πολύ υψηλός, η περαιτέρω μείωση των NO<sub>x</sub> ενισχύει τις αντιδράσεις υπεροξυ- και περοξυριζών, οι οποίες περιορίζουν τη δημιουργία O<sub>3</sub> απομακρύνοντας τις ελεύθερες ρίζες από το σύστημα (Seinfeld & Pandis, 2016).

Το O<sub>3</sub> αποτελεί την κύρια πηγή δημιουργίας OH, το οποίο διαδραματίζει μείζονα ρόλο στην οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας. Η χημεία της τροπόσφαιρας πυροδοτείται κυρίως από τη φωτόλυση του O<sub>3</sub> σε μήκη κύματος μικρότερα από 319 nm, η οποία όπως φαίνεται και στην αντίδραση 2.20 οδηγεί στον σχηματισμό ηλεκτρονικά διεγερμένων ατόμων οξυγόνου O(<sup>1</sup>D). Τα άτομα αυτά αντιδρούν στη συνέχεια με H<sub>2</sub>O παράγοντας OH. Καθώς η συγκέντρωση υδρατμών μειώνεται με το υψόμετρο και η συγκέντρωση του O<sub>3</sub> αυξάνεται, οι ρίζες OH παραμένουν σχεδόν σταθερές καθ' ύψος στην τροπόσφαιρα (Dentener & Crutzen, 1993). Αν και το τροποσφαιρικό O<sub>3</sub> αποτελεί μόνο περίπου το 10% του συνολικού O<sub>3</sub> στην ατμόσφαιρα, παίζει κρίσιμο ρόλο στον σχηματισμό των ριζών OH, οι οποίες καθορίζουν την οξειδωτική και καθαριστική ικανότητα της τροπόσφαιρας. Με αυτό τον τρόπο, το O<sub>3</sub> συνεισφέρει καθοριστικά στη διατήρηση της χημικής ισορροπίας στην τροπόσφαιρα (Seinfeld & Pandis, 2016).



### 2.3 Κατηγοριοποίηση των αέριων ρύπων ως προς τις πηγές προέλευσης

Οι πρωτογενείς ρύποι είναι οι ατμοσφαιρικοί ρύποι που εκπέμπονται απευθείας από τις πηγές εκπομπής, όπως το μονοξείδιο του άνθρακα, τα οξείδια του αζώτου, το διοξείδιο του θείου, το βενζόλιο, οι πτητικοί υδρογονάνθρακες. Αυτές οι ενώσεις παραμένουν στην ατμόσφαιρα χωρίς να υποστούν φυσικοχημικούς μετασχηματισμούς.

Από την άλλη, οι δευτερογενείς ρύποι σχηματίζονται μέσω χημικών ή φωτοχημικών αντιδράσεων που συμβαίνουν στην ατμόσφαιρα μεταξύ άλλων χημικών ειδών, τα οποία ονομάζονται πρόδρομες

ουσίες. Επομένως, ένας δευτερογενής ρύπος δεν εκπέμπεται άμεσα, αλλά σχηματίζεται όταν άλλοι ρύποι (πρωτογενείς ρύποι) αντιδρούν στην ατμόσφαιρα. (Avino & Russo, 2005).

Πιο συγκεκριμένα, το NO και οι πτητικοί υδρογονάνθρακες κατατάσσονται στους πρωτογενείς ρύπους, ενώ το NO<sub>2</sub> μπορεί να έχει είτε πρωτογενή είτε δευτερογενή προέλευση. Σε περιοχές που δεν χαρακτηρίζονται από βιομηχανική δραστηριότητα, οι κύριες πηγές εκπομπών των NO<sub>x</sub> είναι οι εξατμίσεις των οχημάτων (Degraeuwe κ.α., 2016, Chu κ.α., 2022). Επιπλέον, οι εκπομπές NO<sub>2</sub> προέρχονται σε σημαντικό βαθμό από τις δραστηριότητες θέρμανσης των κατοικιών (Ngarambe κ.α., 2021, Sari & Bayram, 2014). Το O<sub>3</sub> είναι επίσης δευτερογενής ρύπος καθώς σχηματίζεται όταν οι υδρογονάνθρακες (HC) και τα NO<sub>x</sub> συνδυάζονται παρουσία του ηλιακού φωτός.

## 2.4 Κατηγοριοποίηση των αέριων ρύπων ως προς τους Wiederkehr & Yoon

Οι ατμοσφαιρικοί ρύποι διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: τους κύριους ατμοσφαιρικούς ρύπους (όπως το διοξείδιο του θείου, το NO<sub>2</sub>, το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), τα σωματίδια, ο μόλυβδος και το O<sub>3</sub>) και τους τοξικούς ατμοσφαιρικούς ρύπους. Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει διάφορους χημικούς, φυσικούς και βιολογικούς παράγοντες, οι οποίοι συνήθως εμφανίζονται σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις από τους κύριους ρύπους. Ωστόσο, αυτοί οι ρύποι είναι τοξικοί ή επικίνδυνοι λόγω της έντονης δραστηριότητάς τους και συχνά περιορίζονται σε τοπικά επίπεδα.

## Κεφάλαιο 3: Επιπτώσεις Αέριων Ρύπων

---

### 3.1 Επιπτώσεις των αέριων ρύπων στην ανθρώπινη υγεία

Οι ατμοσφαιρικοί ρύποι που εκπέμπονται, μεταφέρονται και μετατρέπονται στην ατμόσφαιρα επηρεάζουν αρνητικά τη δημόσια υγεία. Όταν οι ρύποι συσσωρεύονται σε συγκεκριμένα περιβάλλοντα, τόσο οι άνθρωποι όσο και το φυσικό τους περιβάλλον επιβαρύνονται. Η εισπνοή ή η επαφή με αυτούς τους ρύπους μπορεί να οδηγήσει στη μεταφορά τους μέσα στο ανθρώπινο σώμα, επηρεάζοντας ευαίσθητους ιστούς. Αυτές οι επιπτώσεις μπορούν να μελετηθούν και να ποσοτικοποιηθούν μέσω της σχέσης έκθεσης-απόκρισης, η οποία χρησιμοποιείται στην τοξικολογία, τη φαρμακευτική και την επιδημιολογία για να περιγράψει πώς η έκθεση σε ρύπους σχετίζεται με τις βιολογικές αντιδράσεις του οργανισμού (Λαζαρίδης, 2010)

Στις περισσότερες περιπτώσεις, υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα για τις συγκεντρώσεις των ρύπων στις πόλεις, αλλά δεν υπάρχουν αρκετές πληροφορίες για τις επιπτώσεις τους σε ανθρώπους, ζώα και φυτά. Για να εκτιμηθεί η επικινδυνότητά τους, γίνονται πειράματα σε θηλαστικά, τα οποία εκτίθενται σε αυτούς τους ρύπους. Ωστόσο, όταν υπάρχουν δεδομένα από επιδημιολογικές μελέτες σε ανθρώπους, αυτά λαμβάνονται υπόψη ως κύρια πηγή πληροφόρησης, ενώ τα πειραματικά δεδομένα από ζώα χρησιμοποιούνται συμπληρωματικά. Ο όρος «δόση» αναφέρεται στην ποσότητα μιας ουσίας που φτάνει στον οργανισμό μέσω της εισπνοής, της τροφής, του νερού ή της δερματικής επαφής. Από την άλλη, η «απόκριση» αφορά τις παρατηρούμενες αντιδράσεις ενός πληθυσμού, είτε ως ποσοστό ατόμων που εμφανίζουν ενόχληση είτε ως πιθανότητα ανάπτυξης κάποιας ασθένειας.

Η ανάλυση επικινδυνότητας αποτελεί τη μέθοδο σύμφωνα με την οποία εκτιμάται ο κίνδυνος, στον οποίο εκτίθεται ο εκάστοτε πληθυσμός για σταθερό χρονικό διάστημα. Η ανάλυση αυτή βασίζεται στις επιπτώσεις υγείας που εμφανίζει ο πληθυσμός και στη συχνότητα αυτών των συμπτωμάτων. Επιπλέον, αυτή η μέθοδος συντελεί στον καθορισμό περιβαλλοντικών ορίων των ρυπαντών, ώστε να προστατευθεί η υγεία των ανθρώπων (Λαζαρίδης, 2010).

Πολλές μελέτες έχουν δείξει πως οι αέριοι ρύποι όπως το μονοξείδιο του αζώτου (NO), το διοξείδιο του αζώτου (NO<sub>2</sub>) και το όζον (O<sub>3</sub>) αποτελούν μία από τις σημαντικότερες περιβαλλοντικές απειλές

για τη δημόσια υγεία διότι έχουν συσχετιστεί με σοβαρές βραχυπρόθεσμες και μακροπρόθεσμες επιπτώσεις, όπως είναι οι αναπνευστικές και καρδιαγγειακές παθήσεις.

Αναλυτικότερα, το NO εξαπλώνεται σε όλα τα μέρη του αναπνευστικού συστήματος λόγω της χαμηλής διαλυτότητάς του στο νερό. Τα NO<sub>x</sub> περνούν μέσα από τα κυψελιδικά κύτταρα (επιθήλιο) και τα τριχοειδή αγγεία των πνευμόνων, προκαλώντας βλάβες στις κυψελιδικές δομές και επηρεάζοντας τη λειτουργία των πνευμόνων. Η σύντομη έκθεση σε NO<sub>x</sub> συνδέεται με αναπνευστικά προβλήματα, όπως η εξασθένηση των αμυντικών μηχανισμών του οργανισμού, η φλεγμονή στους πνεύμονες και η μείωση της πνευμονικής λειτουργίας και ανάπτυξης (Miriam, 2012). Τα μικροσκοπικά σωματίδια που προέρχονται από τη ρύπανση με NO<sub>x</sub> και την όξινη βροχή εισχωρούν βαθιά στους πνεύμονες, συμβάλλοντας στην ανάπτυξη αναπνευστικών παθήσεων, όπως η βρογχίτιδα και το εμφύσημα ενώ επιδεινώνουν και τα καρδιολογικά προβλήματα στους ανθρώπους (Boningari and Smirniotis, 2016). Η μελέτη του Collart το 2018 καταδεικνύει μια θετική συσχέτιση μεταξύ του NO<sub>2</sub> και των ημερήσιων εισαγωγών σε νοσοκομεία λόγω διαταραχών καρδιακού ρυθμού, εμφράγματος του μυοκαρδίου, καθώς και ισχαιμικών ή αιμορραγικών εγκεφαλικών επεισοδίων. Ωστόσο, το NO<sub>2</sub> δεν φαίνεται να επηρεάζει άμεσα τις καρδιαγγειακές παθήσεις. Ακόμη μια μελέτη έχει δείξει ότι η έκθεση 1 ώρας σε 0,3 ή 0,6 ppm NO<sub>2</sub> δεν έχει κλινικά σημαντική επίδραση στους αεραγωγούς ασθματικών ενηλίκων ή παιδιών, αλλά ότι τα 0,6 ppm μπορεί να προκαλέσουν μικρή αύξηση της υπεραντιδραστικότητας των αεραγωγών (Salome, 1996).

Επιπλέον, η έκθεση στο O<sub>3</sub> μπορεί να έχει αρνητικές επιπτώσεις στο αναπνευστικό σύστημα, προκαλώντας φλεγμονή στους αεραγωγούς και δυσκολίες στην αναπνοή, όπως πόνος και δύσπνοια κατά τη βαθιά εισπνοή (Maji κ.α., 2019). Η έκθεση σε 160 µg/m<sup>3</sup> για χρόνο έκθεσης 6,6 ωρών σε υγιείς ενήλικες αυξάνει την σοβαρότητα των συμπτωμάτων (Λαζαρίδης, 2010). Παθήσεις όπως το εμφύσημα, το άσθμα και η χρόνια αποφρακτική πνευμονοπάθεια μπορεί να επιδεινωθούν από αυτές τις συνέπειες (Zhang κ.α., 2019). Έρευνες δείχνουν ότι η έκθεση στο O<sub>3</sub> για 18-20 ώρες μπορεί να επηρεάσει την επιθηλιακή διαπερατότητα των πνευμόνων. Βραχυπρόθεσμη έκθεση σε περιβαλλοντικά επίπεδα O<sub>3</sub> οδηγεί σε μείωση της πνευμονικής λειτουργίας, ενώ η μακροχρόνια έκθεση συνδέεται με την ανάπτυξη άσθματος και αυξημένο κίνδυνο πρόωρων θανάτων (Karthik κ.α., 2017 - Pandey κ.α., 2021). Για παράδειγμα μελέτη έχει δείξει από 28.000 έως 74.000 πρόωρους θανάτους λόγω της ρύπανσης από O<sub>3</sub> (Feng, 2019).

### 3.2 Επιπτώσεις των αέριων ρύπων στο οικοσύστημα

Τα φυτά διαδραματίζουν βαρυσήμαντο ρόλο στη διατήρηση του οικολογικού ισοζυγίου, καθώς διαθέτουν την ικανότητα να απορροφούν και να αποδομούν επιβλαβή αέρια. Ωστόσο, υψηλά

επίπεδα συγκεντρώσεων  $\text{NO}_2$  μπορούν να προκαλέσουν σοβαρές βλάβες στη βλάστηση. Συγκεκριμένα, το  $\text{NO}_2$  μπορεί να καταστρέψει τα φύλλα, να επιβραδύνει την ανάπτυξη των φυτών και να αυξήσει την ευαισθησία τους σε ασθένειες και ζημιές από παγετό (Gheorghe & Ion, 2011). Η υπερβολική συγκέντρωση  $\text{NO}_2$  στην ατμόσφαιρα όχι μόνο επηρεάζει αρνητικά την ανάπτυξη και την απόδοση των καλλιεργειών, αλλά συντελεί και σε φαινόμενα όπως η όξινη βροχή, η οποία μειώνει το pH του εδάφους και του νερού. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε σοβαρές συνέπειες για τα φυτά, ακόμη και στον θάνατό τους. Οι οξειδωτικές και διαβρωτικές ιδιότητες του  $\text{NO}_2$  προκαλούν βλάβες επηρεάζοντας βιοχημικές και φυσιολογικές διεργασίες στα φυτά, καθώς το αέριο διεισδύει μέσω των στομάτων των φύλλων (Tyagi, 2022). Τα  $\text{NO}_x$  έχουν σοβαρές επιπτώσεις τόσο στην ανθρώπινη υγεία όσο και στο περιβάλλον. Συμβάλλουν στην υποβάθμιση της στιβάδας του όζοντος, καθώς και στη δημιουργία φαινομένων όπως η όξινη βροχή (Boningari & Smirniotis, 2016).

Οι καλλιέργειες που εκτίθενται σε αυξημένες συγκεντρώσεις επιφανειακού  $\text{O}_3$  εμφανίζουν μείωση στις φωτοσυνθετικές χρωστικές και τη χλωροφύλλη, ενώ παρατηρείται και ταχύτερη γήρανση των φύλλων (Hu κ.α., 2020; Tai κ.α., 2021). Επιπλέον, οι αυξημένες συγκεντρώσεις  $\text{O}_3$  επηρεάζουν τη στοματική αγωγιμότητα των φύλλων και παρεμποδίζουν την πρόσληψη άνθρακα μέσω της φωτοσύνθεσης (Rai κ.α., 2011). Πιο συγκεκριμένα, μια μελέτη έδειξε ότι αυτό αποτελεί σημαντικό παράγοντα περιβαλλοντικού στρες που μειώνει την παραγωγικότητα των καλλιεργειών σιταριού σε μία περιοχή της Ινδίας. Η επίδραση του  $\text{O}_3$  μπορεί να εξηγήσει κάποια κενά στις αποδόσεις και τη στασιμότητα στη βελτίωση της παραγωγικότητας που παρατηρείται σε διάφορες περιοχές παγκοσμίως τα τελευταία χρόνια (Dewan, 2024).

## Κεφάλαιο 4: Μετρήσεις αέριων ρύπων στην περιοχή δειγματοληψίας

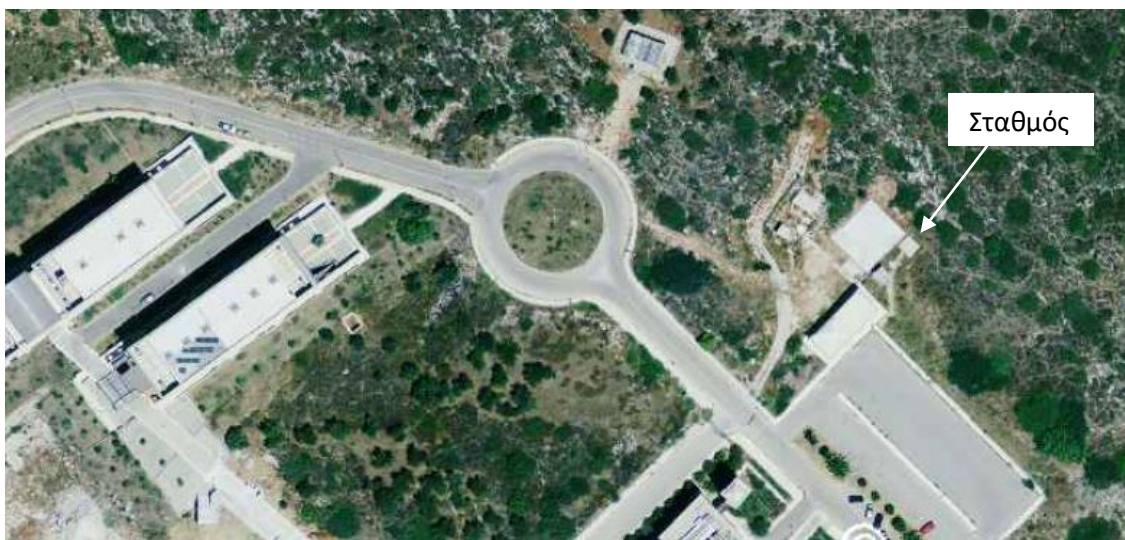
### 4.1 Περιοχή μετρήσεων

Ο σταθμός μέτρησης των αέριων ρύπων NO, NO<sub>2</sub> και O<sub>3</sub>, είναι εγκατεστημένος εντός της έκτασης του Πολυτεχνείου Κρήτης, όπως φαίνεται στο: Σχήμα 4.1 και στο Σχήμα 4.2. Το Πολυτεχνείο Κρήτης βρίσκεται στην δημοτική ενότητα Ακρωτηρίου και συγκεκριμένα στα Κουνουπιδιανά. Τα Κουνουπιδιανά είναι μια κωμόπολη που υπάγεται δημοτική ενότητα Ακρωτηρίου, στην Περιφερειακή Ενότητα Χανίων της δυτικής Κρήτης, σύμφωνα με τις διοικητικές ρυθμίσεις του νόμου 3852/2011 (Πρόγραμμα Καλλικράτης). Οι γεωγραφικές συντεταγμένες του σταθμού, σύμφωνα με το Ελληνικό Γεωδαιτικό Σύστημα Αναφοράς 1987 (ΕΓΣΑ87), είναι 35,53° για το γεωγραφικό πλάτος και 24,07° για το γεωγραφικό μήκος. Η Πολυτεχνειούπολη εκτείνεται σε επιφάνεια 2,9 km<sup>2</sup> και βρίσκεται 7 km βορειοανατολικά της πόλης των Χανίων, ενώ απέχει 400 μέτρα από τον οικισμό των Κουνουπιδιανών. Η απόσταση της Πολυτεχνειούπολης από το Αεροδρόμιο Χανίων «Ιωάννης Δασκαλογιάννης» είναι 6,5 χιλιόμετρα και από το λιμάνι της Σούδας είναι 8,5 χιλιόμετρα. Σύμφωνα με την απογραφή του 2021 της Ελληνικής Στατιστικής Αρχής (ΕΛΣΤΑΤ), ο πληθυσμός των Κουνουπιδιανών ανέρχεται σε 9.213 μόνιμους κατοίκους. Εν τούτοις, κατά τη θερινή περίοδο παρατηρείται σημαντική αύξηση της κυκλοφορίας στο λιμάνι, στο αεροδρόμιο και στην ευρύτερη περιοχή, εξαιτίας της αυξημένης τουριστικής δραστηριότητας.



**Σχήμα 4.1:** Ο χάρτης της Μεσογείου με έμφαση στο νησί της Κρήτης και στη θέση του σταθμού από Google Earth.





**Σχήμα 4.2:** Αεροφωτογραφία της τοποθεσίας του σταθμού από το Εθνικό Κτηματολόγιο.

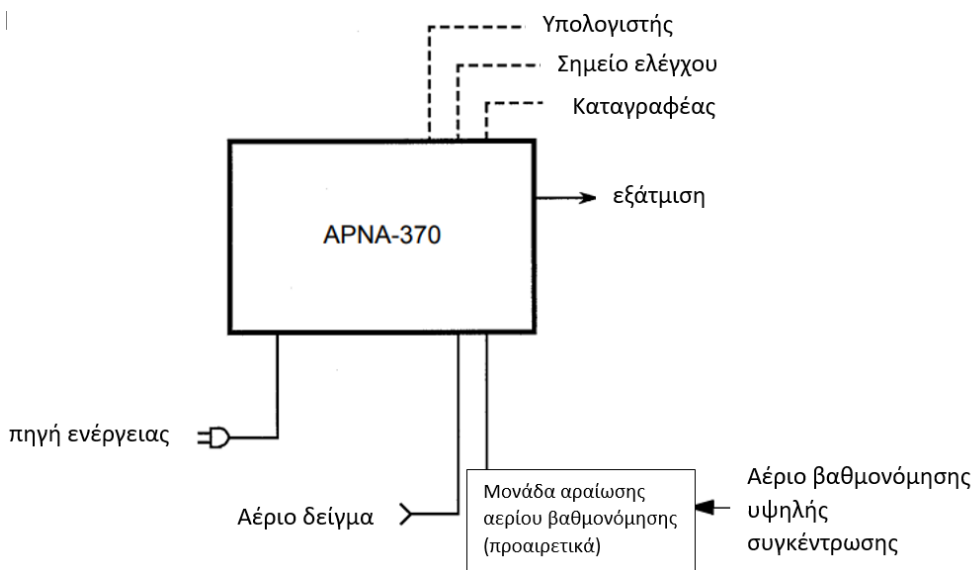
## 4.2 Όργανα μέτρησης

### 4.2.1 Όργανο μέτρησης $\text{NO}_x$

Για την καταγραφή μετρήσεων των  $\text{NO}_x$  χρησιμοποιήθηκε ο αναλυτής APNA-370 (Horiba). Το APNA-370 είναι ένα όργανο μέτρησης των  $\text{NO}_x$  που βασίζεται στην αρχή της χημειοφωταύγειας (Chemiluminescence Detection, CLD) όπως αναλύεται παρακάτω. Το σύστημα αυτό επιτρέπει τη συνεχή παρακολούθηση των συγκεντρώσεων  $\text{NO}_x$  στην ατμόσφαιρα, περιλαμβάνοντας το  $\text{NO}$ , το  $\text{NO}_2$  και το συνολικό  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ). Οι συγκεντρώσεις  $\text{NO}_2$  υπολογίζονται έμμεσα, μέσω της διαφοράς μεταξύ των μετρούμενων συγκεντρώσεων  $\text{NO}$  και  $\text{NO}_x$ . Ως αναλογικές εξόδους για τις συγκεντρώσεις, παρέχεται η δυνατότητα επιλογής μεταξύ δύο ρυθμίσεων: είτε στιγμιαία τιμή σε συνδυασμό με κυλιόμενο μέσο όρο, είτε στιγμιαία τιμή και απλό μέσο όρο (διαθέσιμο προαιρετικά). Το συγκεκριμένο όργανο αποτελεί ένα αυτόνομο σύστημα, το οποίο επιτρέπει τη λειτουργία του με τη σύνδεση ενός αραιωτή αερίου βαθμονόμησης. Το σύστημα έχει τη δυνατότητα αναβάθμισης μέσω της σύνδεσης με υπολογιστή, οθόνη, καταγραφέα και γεννήτρια αερίου βαθμονόμησης.

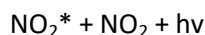
Το APNA-370 είναι σχεδιασμένο για λειτουργία σε γενικές περιβαλλοντικές συνθήκες, χωρίς να απαιτείται η προσαρμογή του για χρήση σε εξειδικευμένα ή ιδιαίτερα απαιτητικά περιβάλλοντα. Πιο συγκεκριμένα, η μεταβατική υπέρταση της κύριας πηγής τροφοδοσίας είναι κατηγορία υπέρτασης II (IEC60364-4-443), επίπεδο ρύπανσης 2. Επίσης, η διακύμανση της τάσης τροφοδοσίας ρεύματος κυμαίνεται από -10 έως 10% και η συχνότητα τροφοδοσίας ρεύματος από -1 έως 1%. Η θερμοκρασία του περιβάλλοντος πρέπει να διατηρείται σταθερή μεταξύ 5°C και 40°C, αποφεύγοντας γρήγορες μεταβολές που υπερβαίνουν τους 5°C. Η τοποθεσία πρέπει να

προστατεύεται από την άμεση έκθεση στο ηλιακό φως, τη θερμότητα που εκπέμπεται από θερμαντικές συσκευές και τα ρεύματα αέρα που προέρχονται από κλιματιστικά. Επιπλέον, η θέση πρέπει να είναι επίπεδη, χωρίς έντονους κραδασμούς, και να μην επηρεάζεται από ισχυρά ηλεκτρικά ή μαγνητικά πεδία. Το επίπεδο σκόνης πρέπει να είναι  $0,1 \text{ mg/m}^3$  ή λιγότερο και επιβάλλεται απουσία από διαβρωτικά αέρια. Τα επίπεδα σχετικής υγρασίας πρέπει να είναι έως και 85%. Επίσης, το υψόμετρο πρέπει να είναι 3000 m ή λιγότερο και χρειάζεται να εφαρμόζεται ένα τριπολικό καλώδιο.



**Σχήμα 4.3:** Διαμόρφωση συστήματος APNA-370 (αναπροσαρμοσμένο από το εγχειρίδιο APNA-370).

Η αναγκαιότητα του  $\text{O}_3$  στην καταγραφή μετρήσεων  $\text{NO}_x$  στο όργανο, έγκειται στην ικανότητα του  $\text{O}_3$  μετά από προσθήκη του σε ένα δείγμα αερίου που περιέχει  $\text{NO}_x$ , να οξειδώνει μέρος του  $\text{NO}$  σε  $\text{NO}_2$ . Ένα κλάσμα του παραγόμενου  $\text{NO}_2$  βρίσκεται σε διεγερμένη κατάσταση ( $\text{NO}_2^*$ ) και κατά τη μετάπτωσης του στη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση εκπέμπει φως, μια διαδικασία που ορίζεται ως χημειοφωταύγεια.

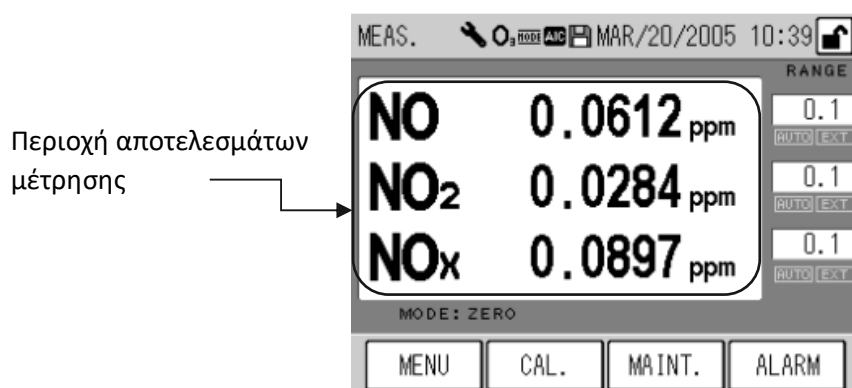


Αυτή η αντίδραση (4.1) είναι εξαιρετικά ταχεία και εξαρτάται σχεδόν αποκλειστικά από το  $\text{NO}$ , με ελάχιστη επίδραση από τα υπόλοιπα παρόντα αέρια. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις  $\text{NO}$ , η ένταση του εκπεμπόμενου φωτός είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του  $\text{NO}$ , γεγονός που αποτελεί τη βάση της μεθόδου χημειοφωταύγειας (Chemiluminescence Detection, CLD) για τη μέτρηση του  $\text{NO}$ . Στο APNA-370, το δείγμα αερίου διαχωρίζεται σε δύο ροές: μία για τη μέτρηση του συνολικού  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}$



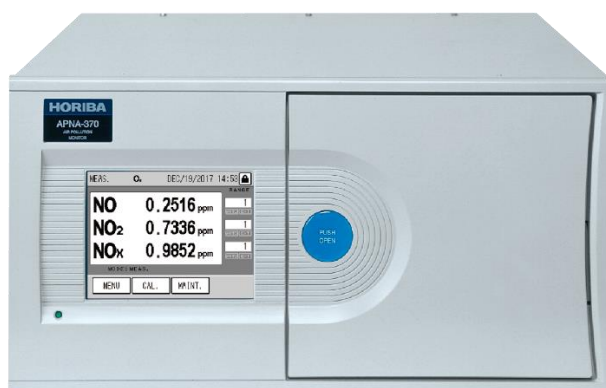
+ NO<sub>2</sub>) μέσω αναγωγής του NO<sub>2</sub> σε NO χρησιμοποιώντας μετατροπέα NO<sub>x</sub> και μία για την άμεση μέτρηση του NO. Οι γραμμές αερίου για NO<sub>x</sub>, NO και αέριο αναφοράς αλλάζουν διαδοχικά κάθε 0,5 δευτερόλεπτα με τη βοήθεια ηλεκτρομαγνητικών βαλβίδων, και το αέριο εισάγεται στον θάλαμο αντίδρασης. Ο αέρας περιβάλλοντος αντλείται ξεχωριστά, φιλτράρεται, ξηραίνεται μέσω αυτοαναγεννώμενου ξηραντήρα πυριτικού πηκτώματος και χρησιμοποιείται για την παραγωγή όζοντος μέσω οζονιστή. Το παραγόμενο O<sub>3</sub> εισέρχεται στον θάλαμο αντίδρασης, όπου αντιδρά με το δείγμα αερίου, και το παραγόμενο φως από την αντίδραση ανιχνεύεται από μια φωτοδιόδο. Το όργανο υπολογίζει τις συγκεντρώσεις NO, NO<sub>2</sub> και NO<sub>x</sub> από τα σήματα της φωτοδιόδου, τα οποία είναι ανάλογα προς τις συγκεντρώσεις NO<sub>x</sub> και NO, και παρέχει συνεχή δεδομένα εξόδου.

Η έναρξη λειτουργίας του οργάνου λαμβάνει χώρα μέσω του διακόπτη τροφοδοσίας που βρίσκεται στον μπροστινό πίνακα που ενεργοποιεί την κύρια παροχή ρεύματος. Η οθόνη αφής MEAS εμφανίζεται αυτόματα. Η μέτρηση ξεκινά εφόσον η παροχή και η θερμοκρασία του μετατροπέα ανταποκρίνονται στις συνθήκες που προαναφέρθηκαν. Έπειτα, απαιτείται αναμονή για τον χρόνο προθέρμανσης (περίπου 3 ώρες).



**Σχήμα 4.4:** Αρχική οθόνη αφής του APNA-370.

Ο συναγερμός CONV (θερμοκρασία μετατροπέα) εκπέμπεται για περίπου 1 ώρα μετά την ενεργοποίηση της τροφοδοσίας. Παράλληλα, η γεννήτρια O<sub>3</sub> συνεχίζει να είναι ενεργοποιημένη κατά τη διάρκεια της μέτρησης. Το APNA-370 διατηρείται ενεργοποιημένο για λίγο μετά την απενεργοποίηση της λυχνίας O<sub>3</sub> και το O<sub>3</sub> στο εσωτερικό του συστήματος αντικαθίσταται με ατμοσφαιρικό αέρα. Οι μέσες και ολοκληρωμένες τιμές καταγράφονται στη μνήμη flash ανά διαστήματα των 10 λεπτών. Έπειτα, αποθηκεύονται τα δεδομένα στην μνήμη. Αφού απενεργοποιηθεί η γεννήτρια O<sub>3</sub> προβλέπεται χρόνος αναμονής 10 λεπτά. Τέλος, απενεργοποιείται και το APNA-370.



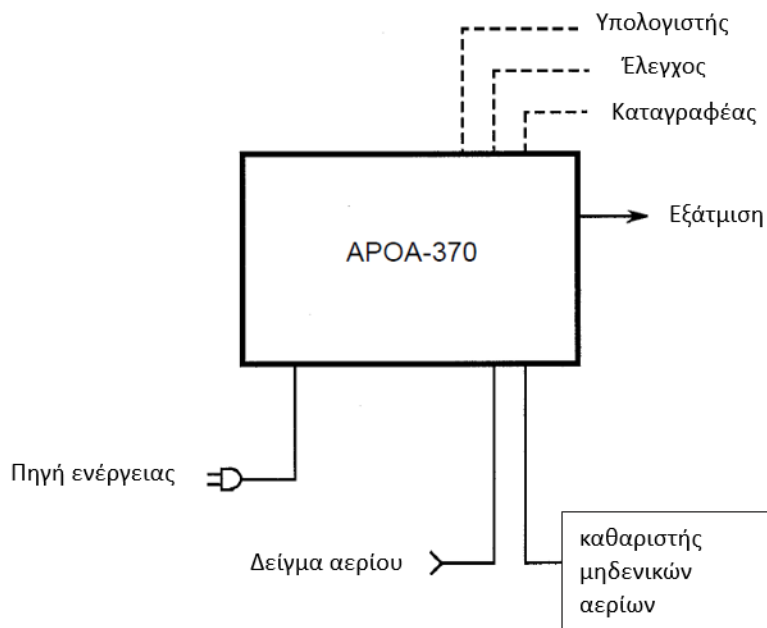
**Σχήμα 4.5:** Αναλυτής APNA-370 (Horiba).

#### 4.2.2 Όργανο μέτρησης $O_3$

Για την καταγραφή μετρήσεων των  $O_3$  χρησιμοποιήθηκε ο αναλυτής APOA-370 (Horiba). Το APOA-370 είναι ένα όργανο παρακολούθησης για τη μέτρηση του  $O_3$  στο περιβάλλον, βασισμένο στη μέθοδο μη διασκορπιστικής απορρόφησης υπεριώδους ακτινοβολίας (NDUV) η οποία αναλύεται παρακάτω. Το συγκεκριμένο όργανο επιτρέπει τη συνεχή παρακολούθηση των συγκεντρώσεων του  $O_3$  στην ατμόσφαιρα. Οι τιμές της συγκέντρωσης μπορούν να εξαχθούν ως αναλογικά σήματα, με επιλογή ανάμεσα στον συνδυασμό στιγμιαίας τιμής και κυλιόμενου μέσου όρου ή στον συνδυασμό στιγμιαίας τιμής και απλού μέσου όρου, ανάλογα με τις ανάγκες της εφαρμογής.

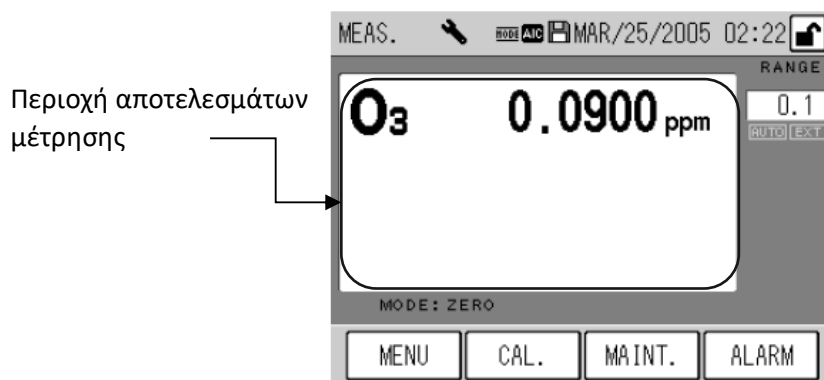
Οι συνθήκες του περιβάλλοντος εγκατάστασης είναι όμοιες με αυτές του APNA-370.

Η μέθοδος ανάλυσης με απορρόφηση υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) εκμεταλλεύεται την ιδιότητα του  $O_3$  να απορροφά υπεριώδη ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος. Σε αυτή τη διαδικασία, το αέριο δείγμα που διέρχεται από φίλτρο διαχωρίζεται σε δύο ροές. Στη μία ροή, το αέριο εισάγεται σε αποζωνωτή, όπου το  $O_3$  εξουδετερώνεται, και στη συνέχεια χρησιμοποιείται ως «αέριο αναφοράς». Στην άλλη ροή, το αέριο οδηγείται απευθείας στην κυψέλη μέτρησης ως «αέριο δείγμα». Η εναλλαγή μεταξύ των δύο ροών γίνεται με τη χρήση ηλεκτρομαγνητικής βαλβίδας. Η κυψέλη μέτρησης εκτίθεται σε υπεριώδη ακτινοβολία από λυχνία υδραργύρου χαμηλής πίεσης, η οποία εκπέμπει ακτίνες με μήκος κύματος 253,7 nm. Η απορρόφηση της υπεριώδους ακτινοβολίας από το  $O_3$  ανιχνεύεται μέσω ενός συστήματος φωτοδιόδου που μετατρέπει την ακτινοβολία σε ηλεκτρικό σήμα. Η εναλλαγή του «αερίου δείγματος» και του «αερίου αναφοράς» στην κυψέλη πραγματοποιείται με συχνότητα 1 Hz μέσω της ηλεκτρομαγνητικής βαλβίδας. Η διαφορά στην απορρόφηση της υπεριώδους ακτινοβολίας μεταξύ των δύο αερίων επιτρέπει τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του  $O_3$  στο δείγμα.



**Σχήμα 4.6:** Διαμόρφωση συστήματος APOA-370 (αναπροσαρμοσμένο από το εγχειρίδιο APOA-370).

Η έναρξη λειτουργίας του οργάνου ξεκινά αφού πατηθεί ο διακόπτης τροφοδοσίας που βρίσκεται στον μπροστινό πίνακα με στόχο την ενεργοποίηση της κύριας παροχής ρεύματος. Έπειτα, η οθόνη αφής MEAS εμφανίζεται αυτόματα και αρχίζει η διαδικασία της μέτρησης.



**Σχήμα 4.7:** Αρχική οθόνη αφής του APOA-370.

Σημειώνεται πως ο χρόνος προθέρμανσης διαρκεί περίπου 3 ώρες. Αφού ενεργοποιηθεί η τροφοδοσία ρεύματος εκπέμπεται για περίπου 1 ώρα ακόμη ο συναγερμός DO (θερμοκρασία αποζωνωτή). Μετά, οι μέσες τιμές και οι τιμές ολοκλήρωσης αποθηκεύονται στη μνήμη flash ανά δέκα λεπτά. Τέλος, ο χειριστής αποθηκεύει τα δεδομένα στη μνήμη και η τροφοδοσία στον APOA-370 μπορεί να σταματήσει τη λειτουργία του.



**Σχήμα 4.8:** Αναλυτής APOA-370 (Horiba).

Η συγκέντρωση του  $O_3$  υπολογίζεται από το όργανο με βάση την εξίσωση Beer-Lambert, η οποία περιγράφει τη σχέση μεταξύ της απορρόφησης φωτός από ένα αέριο και της συγκέντρωσής του:

$$I = I_0 \exp \left( - \alpha l C \frac{273}{T} \frac{P}{760} \right) \quad (4.2)$$

Η συγκέντρωση του  $O_3$  που καταγράφει το όργανο εκφράζεται σε ppm και υπολογίζεται βάσει της εξίσωσης:

$$C = \frac{-1}{\alpha l} \frac{T}{273} \frac{760}{P} 10^6 \ln \left( \frac{I}{I_0} \right) \text{ ppm} \quad (4.3)$$

Όπου:

- $I$ , η εξερχόμενη ένταση
- $I_0$ , η εισερχόμενη ένταση
- $\alpha$ , ο συντελεστής αναλογίας
- $l$ , το μήκος της σιανυόμενης διαδρομής
- $C$ , η συγκέντρωση
- $T$ , η θερμοκρασία σε  $^{\circ}\text{K}$
- $P$ , η πίεση σε torr

#### 4.3 Μετεωρολογικά δεδομένα

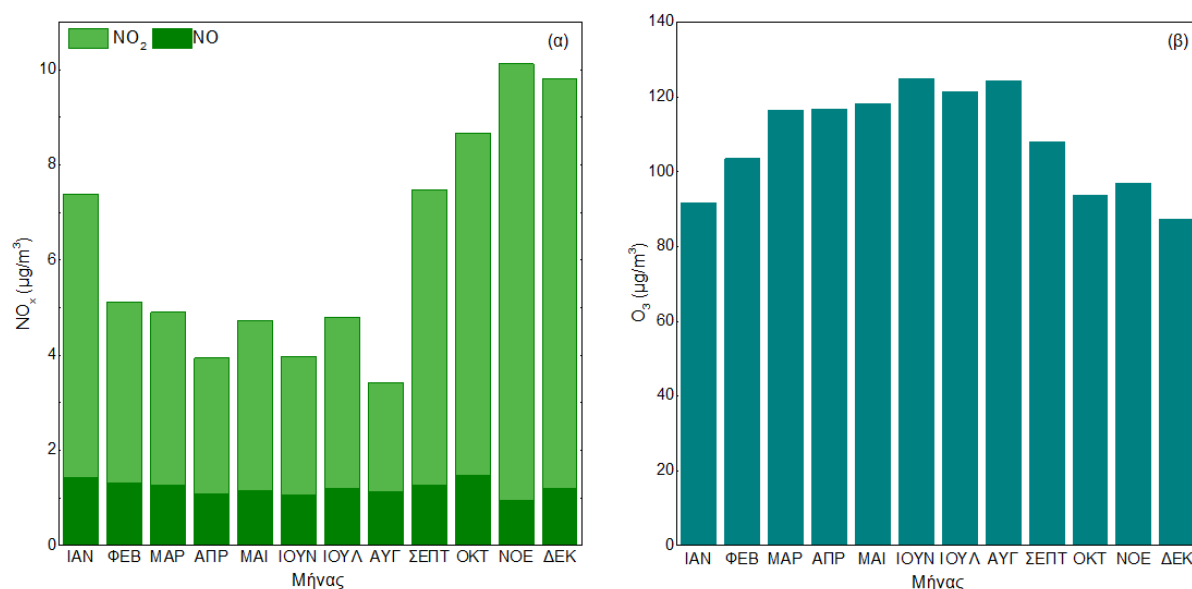
Οι μετεωρολογικές συνθήκες (θερμοκρασία, σχετική υγρασία, ταχύτητα ανέμου και ηλιακή ακτινοβολία) καταγράφονταν ανά 10 λεπτά στον σταθμό του Ακρωτηρίου χρησιμοποιώντας

αισθητήρες ταχύτητας και κατεύθυνσης ανέμου, 4034BG και 4122BG αντίστοιχα, καθώς και αισθητήρα θερμοκρασίας/υγρασίας 3030 BG.

## Κεφάλαιο 5 : Επεξεργασία και Ανάλυση Δεδομένων

### 5.1 Μέσες μηνιαίες συγκεντρώσεις αέριων ρύπων

Στο Διάγραμμα 4.1 παρουσιάζονται οι μέσες μηνιαίες συγκεντρώσεις των  $\text{NO}_x$  (α) και του  $\text{O}_3$  (β) για το έτος 2023. Γενικότερα, οι συγκεντρώσεις των  $\text{NO}_x$  είναι υψηλότερες τους χειμερινούς μήνες και χαμηλότερες τους καλοκαιρινούς (α), ενώ οι συγκεντρώσεις του  $\text{O}_3$  είναι χαμηλότερες τους χειμερινούς μήνες και υψηλότερες τους καλοκαιρινούς (β).



**Διάγραμμα 5.1:** Μέσες μηνιαίες συγκεντρώσεις (α) μονοξειδίου ( $\text{NO}$ ) και διοξειδίου του αζώτου ( $\text{NO}_2$ ), και (β) όζοντος ( $\text{O}_3$ ) για το έτος 2023.

Τα  $\text{NO}_x$  αντιπροσωπεύουν το άθροισμα των συγκεντρώσεων  $\text{NO}$  και  $\text{NO}_2$ , παρέχοντας τη συνολική συγκέντρωση των οξειδίων του αζώτου ανά μήνα. Παρατηρείται ότι το  $\text{NO}_2$  είναι υψηλότερο από το  $\text{NO}$  κάθε μήνα. Τα αυξημένα επίπεδα  $\text{NO}_2$  δείχνουν ότι η παρουσία του δεν εξαρτάται μόνο από τις άμεσες εκπομπές του. Αντιθέτως, αναδεικνύουν τη σημασία των διαδικασιών ατμοσφαιρικής οξείδωσης, καθώς και του δευτερογενούς σχηματισμού του από άλλα πρόδρομα αέρια (Chatoutsidou & Lazaridis, 2024). Ακόμη, παρατηρείται ότι οι υψηλότερες συγκεντρώσεις του  $\text{NO}_2$  καταγράφονται τους μήνες Οκτώβριο, Νοέμβριο και Δεκέμβριο ( $7,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $9,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  και  $8,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  αντίστοιχα), πιθανώς λόγω της οικιακής θέρμανσης που συνεισφέρει με άμεσες εκπομπές  $\text{NO}_2$  καθώς και λόγω μειωμένης φωτοχημικής διάσπασης. Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις καταγράφονται τους μήνες Απρίλιο, Ιούνιο και Αύγουστο ( $2,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $2,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  και  $2,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  αντίστοιχα). Παράλληλα, οι συγκεντρώσεις του  $\text{NO}$  παραμένουν σχετικά σταθερές όλο το έτος, κυμαινόμενες μεταξύ  $0,9$  και  $1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , σε αντίθεση με το  $\text{NO}_2$ , που όπως ήδη αναφέρθηκε

εμφανίζει αυξημένες συγκεντρώσεις κατά τους χειμερινούς μήνες και συνολικά μεγαλύτερη μεταβλητότητα.

Το Διάγραμμα 5.1β δείχνει υψηλές συγκεντρώσεις  $O_3$  κατά τους θερμούς μήνες (άνοιξη- καλοκαίρι). Συγκεκριμένα, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις καταγράφονται από τον Μάρτιο έως τον Αύγουστο, σημειώνοντας μεγάλες διακυμάνσεις συγκριτικά με τους υπόλοιπους μήνες. Αυτό συμβαίνει, διότι το  $O_3$  αποτελεί προϊόν φωτοχημικών αντιδράσεων που απαιτούν ηλιακή ακτινοβολία, με αποτέλεσμα η αυξημένη ηλιακή ακτινοβολία και η μεγαλύτερη διάρκεια ημέρας κατά τους θερμούς μήνες να ενισχύουν τη δημιουργία του. Η υψηλότερη συγκέντρωση σημειώνεται τον Ιούνιο ίση με  $124,9 \mu g/m^3$  ενώ η χαμηλότερη καταγράφεται τον Δεκέμβριο, με  $87,2 \mu g/m^3$ . Η συγκέντρωση του  $O_3$  είναι ίση με  $91,6 \mu g/m^3$  τον Ιανουάριο και ακολουθείται από συνεχή αύξηση έως τον Ιούνιο. Τον Ιούλιο ενώ η συγκέντρωση διατηρείται υψηλή ( $121,5 \mu g/m^3$ ) υπάρχει ελάχιστη μείωση σε σχέση με τους προηγούμενους μήνες η οποία ακολουθείται από μικρή αύξηση τον Αύγουστο. Έπειτα, παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης του  $O_3$  έως και τον Οκτώβριο. Η ετήσια διακύμανση των επιπέδων  $O_3$  επηρεάζεται και από μετεωρολογικούς παράγοντες και την απόσταση του σταθμού μέτρησης από πηγές πρόδρομων ουσιών (Monks, 2015). Όσον αφορά τις μετεωρολογικές συνθήκες, οι μετρήσεις στον Πίνακα 5.1 δείχνουν αυξημένες τιμές ηλιακής ακτινοβολίας και θερμοκρασίας τους μήνες Ιούνιο, Ιούλιο και Αύγουστο, συνθήκες οι οποίες ενισχύουν την παραγωγή του  $O_3$ . Αναφορικά με την απόσταση από πηγές πρόδρομων ουσιών, ο σταθμός ατμοσφαιρικών μετρήσεων του Πολυτεχνείου Κρήτης βρίσκεται στα Ακρωτήρι των Χανίων, σε μια περιοχή με σχετικά χαμηλή πυκνότητα βιομηχανικών εγκαταστάσεων και μεγάλων οδικών δικτύων συγκριτικά με αστικά κέντρα. Ωστόσο, κατά τη διάρκεια της φωτοχημικά ενεργής περιόδου υπάρχουν πηγές πρόδρομων ενώσεων όπως είναι αυτή των  $NO_x$  στην ευρύτερη περιοχή των Χανίων, κυρίως από την κυκλοφορία οχημάτων και άλλες ανθρώπινες δραστηριότητες.

Επίσης, παρατηρείται αντίστροφη συμπεριφορά μεταξύ των συγκεντρώσεων  $NO_x$  και  $O_3$  κατά τη διάρκεια του έτους. Πιο συγκεκριμένα, οι συγκεντρώσεις των  $NO_x$  είναι υψηλότερες τον χειμώνα (ακόμα υψηλότερες τον Νοέμβριο και τον Δεκέμβριο) σε σχέση με το καλοκαίρι, ενώ οι συγκεντρώσεις  $O_3$  είναι υψηλότερες κατά τους καλοκαιρινούς μήνες. Αυτό συμβαίνει λόγω της επίδρασης της ηλιακής ακτινοβολίας, η οποία συμβάλει στην φωτοχημική αντίδραση που μετατρέπει τα  $NO_x$  σε  $O_3$  (Hua, 2024). Οι αυξημένες συγκεντρώσεις  $O_3$  κατά τους καλοκαιρινούς μήνες, παράλληλα με τις αυξημένες τιμές ηλιακής ακτινοβολίας και θερμοκρασίας, επιβεβαιώνουν ότι η φωτοχημική οξείδωση του  $NO$  σε  $NO_2$  και η παραγωγή  $O_3$  ενισχύονται την περίοδο αυτή, λόγω των ατμοσφαιρικών συνθηκών.

**Πίνακας 5.1:** Μέση μηνιαία θερμοκρασία, σχετική υγρασία, ταχύτητα του ανέμου και ηλιακή ακτινοβολία για το έτος 2023.

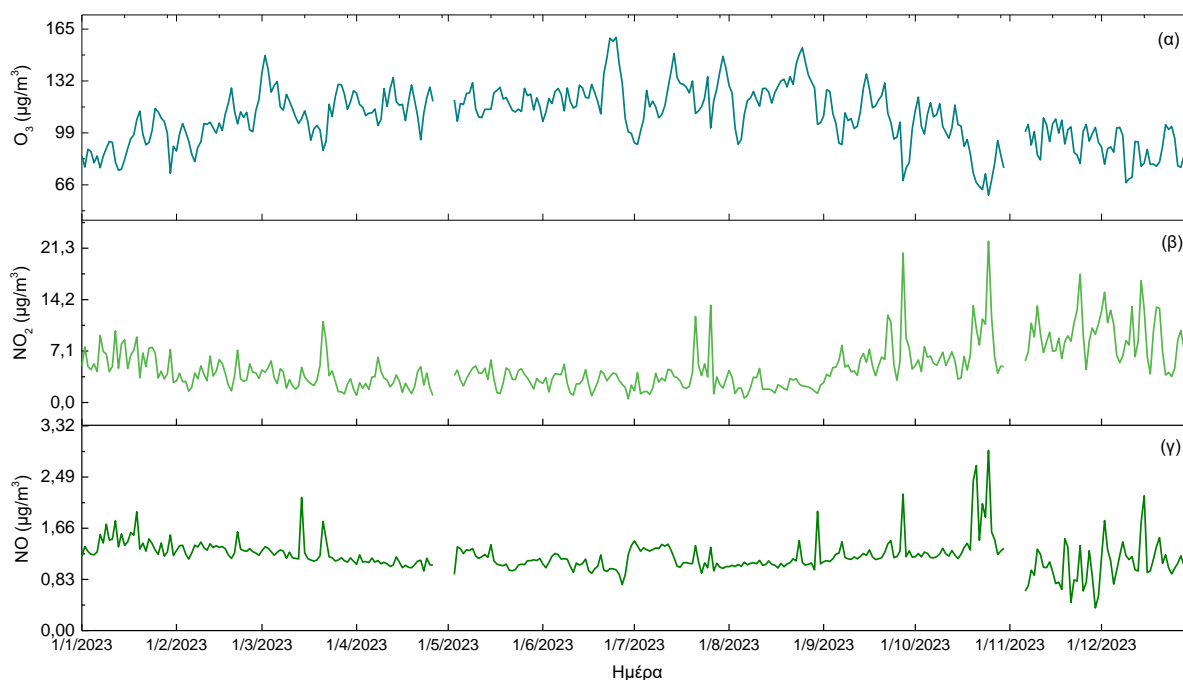
Μήνας	Θερμοκρασία (°C)	Σχετική Υγρασία (%)	Ταχύτητα Ανέμου (km/h)	Ηλιακή Ακτινοβολία (W/m <sup>2</sup> )
Ιανουάριος	12,3	79,3	6,0	85,6
Φεβρουάριος	10,9	72,8	10,6	104,6
Μάρτιος	13,8	74,3	10,4	158,0
Απρίλιος	15,7	71,6	8,9	206,2
Μάιος	18,1	76,6	8,0	207,5
Ιούνιος	22,9	72,7	3,9	285,5
Ιούλιος	28,7	51,4	4,6	301,0
Αύγουστος	27,1	60,5	6,6	266,3
Σεπτέμβριος	23,2	70,0	4,7	179,1
Οκτώβριος	20,5	75,2	4,0	150,8
Νοέμβριος	18,6	69,4	7,1	107,7
Δεκέμβριος	14,4	75,6	4,7	75,3

## 5.2 Μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις αέριων ρύπων

Στο Διάγραμμα 5.2α το O<sub>3</sub> εμφανίζει υψηλή μεταβλητότητα μεταξύ των συγκεντρώσεων κατά τη διάρκεια του 2023. Οι ημερήσιες συγκεντρώσεις του O<sub>3</sub> κυμαίνονται μεταξύ 59,4 και 159,7 μg/m<sup>3</sup> και παρουσιάζουν έντονη εποχική διακύμανση. Κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού όπου η ισχυρή ηλιακή ακτινοβολία ευνοεί τις φωτοχημικές αντιδράσεις, οι συγκεντρώσεις αθροιστικά είναι υψηλότερες σε σχέση με το υπόλοιπο έτος αλλά παρατηρούνται σημαντικές διακυμάνσεις. Τις τελευταίες μέρες του Σεπτεμβρίου και του Οκτωβρίου παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης O<sub>3</sub>. Αυτή μπορεί να οφείλεται στην αύξηση του NO όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 4.2γ, που οδηγεί στην κατανάλωση O<sub>3</sub> κατά την αντίδραση παραγωγής NO<sub>2</sub>. Η μέγιστη συγκέντρωση (159,7 μg/m<sup>3</sup>) καταγράφεται την 23<sup>η</sup> ημέρα του Ιουνίου.

Όσον αφορά τη συγκέντρωση του NO<sub>2</sub>, από το Διάγραμμα 5.2β παρατηρείται πως οι ημερήσιες συγκεντρώσεις NO<sub>2</sub> κυμαίνονται από 0,5 έως 22,3 μg/m<sup>3</sup> και πως υπάρχει υψηλή μεταβλητότητα των συγκεντρώσεων στα τέλη του Ιουνίου και του Ιουλίου. Οι απότομες αυξήσεις συγκεντρώσεων που εμφανίζονται μέσα στη χρονιά, όπως στα τέλη Σεπτεμβρίου και Οκτωβρίου, υποδηλώνουν περιόδους υψηλότερης ρύπανσης λόγω φωτοχημικής οξείδωσης, κατά την οποία το O<sub>3</sub> αντιδρά με το NO για να σχηματίσει NO<sub>2</sub>.





**Διάγραμμα 5.2:** Μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις του  $O_3$  (α), του  $NO_2$  (β) και του  $NO$  (γ) για το έτος 2023 που μετρήθηκαν στον σταθμό του Ακρωτηρίου στο Πολυτεχνείου Κρήτης.

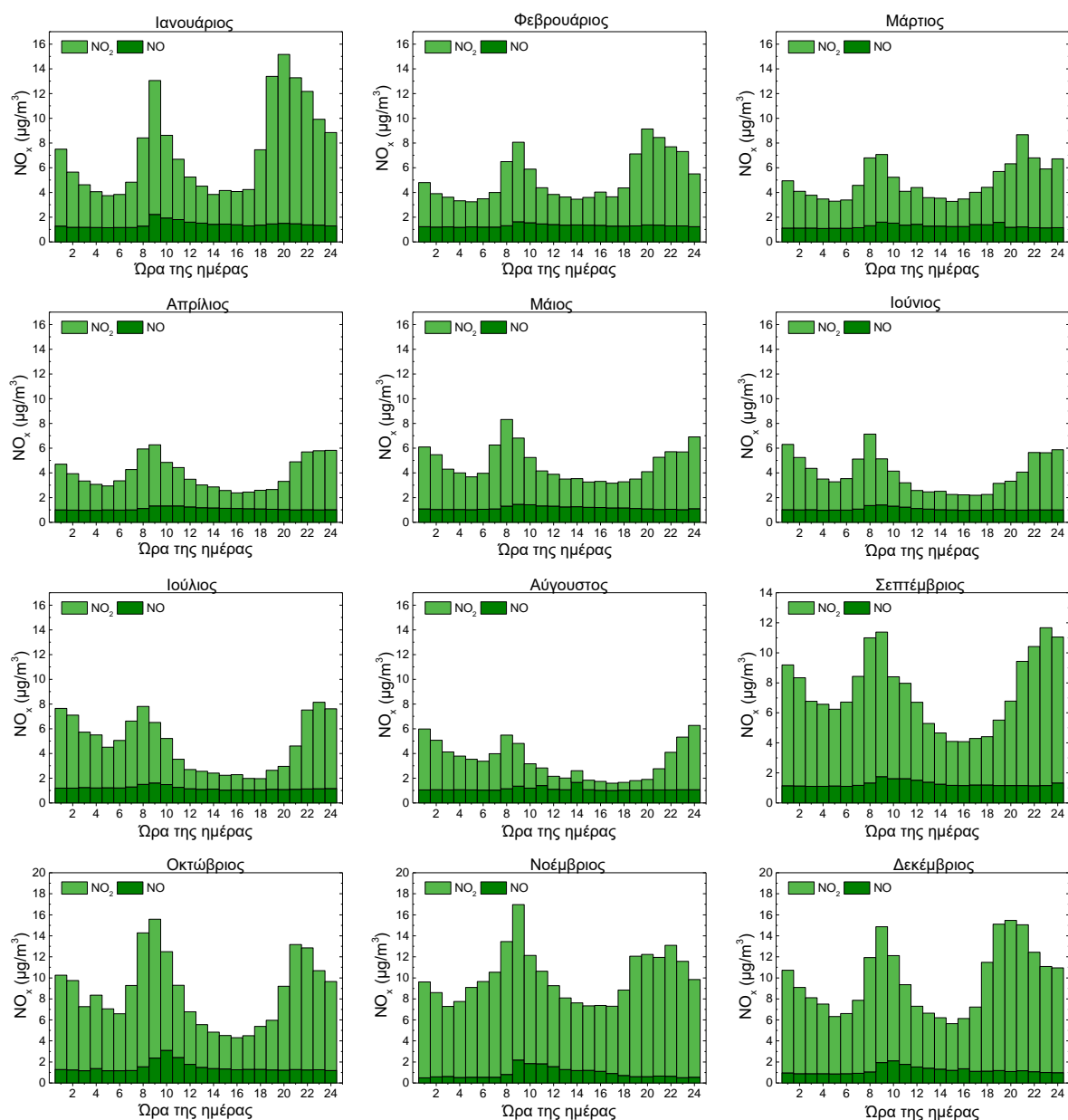
Το  $NO_2$  παρουσιάζει αυξημένες συγκεντρώσεις κατά τους χειμερινούς μήνες, κυρίως λόγω των πρόσθετων εκπομπών οικιακής θέρμανσης. Κατά τους θερμότερους μήνες, ένα μέρος του  $NO_2$  διασπάται μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων, συμβάλλοντας στο σχηματισμό  $O_3$ .

Στη Διάγραμμα 5.2γ που απεικονίζει τη συγκέντρωση του  $NO$ , η καμπύλη ακολουθεί παρόμοια συμπεριφορά με το  $NO_2$ , με έντονες αυξήσεις συγκεντρώσεων τον Μάρτιο, το τέλος Σεπτεμβρίου και το τέλος Οκτωβρίου λόγω αυξημένης κυκλοφορίας οχημάτων. Οι τιμές του  $NO$  κυμαίνονται από 0,4 έως 2,9  $\mu g/m^3$ .

### 5.3 Μέσες ωριαίες συγκεντρώσεις αέριων ρύπων

Στο Διάγραμμα 5.3 φαίνεται η έντονη αύξηση του  $NO_2$  τις πρωινές και απογευματινές ώρες καθ' όλη τη διάρκεια του έτους. Η πρωινή αύξηση των συγκεντρώσεων  $NO_2$  αποδίδεται κυρίως στον δευτερογενή σχηματισμό του από το πρωτογενώς εκπεμπόμενο  $NO$  από τα οχήματα. Αυτή η διαδικασία επιβεβαιώνεται από την ταυτόχρονη απότομη μείωση των συγκεντρώσεων  $O_3$  κατά τις ώρες πρωινής αιχμής, η οποία οφείλεται στη γρήγορη οξείδωση του  $NO$  σε  $NO_2$  (Kimbrough κ.α., 2017). Κατά τη διάρκεια του χειμώνα, η βραδινή αιχμή των επιπέδων  $NO_2$  ήταν πιο έντονη σε σύγκριση με την πρωινή, γεγονός που υποδηλώνει ότι οι εκπομπές από την οικιακή θέρμανση επηρεάζουν σε μεγαλύτερο βαθμό τη βραδινή αύξηση. Επιπλέον, η βραδινή αύξηση των

συγκεντρώσεων ξεκινά νωρίτερα τον χειμώνα, λόγω της πρόωρης δύσης του ηλίου (Chatoutsidou and Lazaridis, 2024).

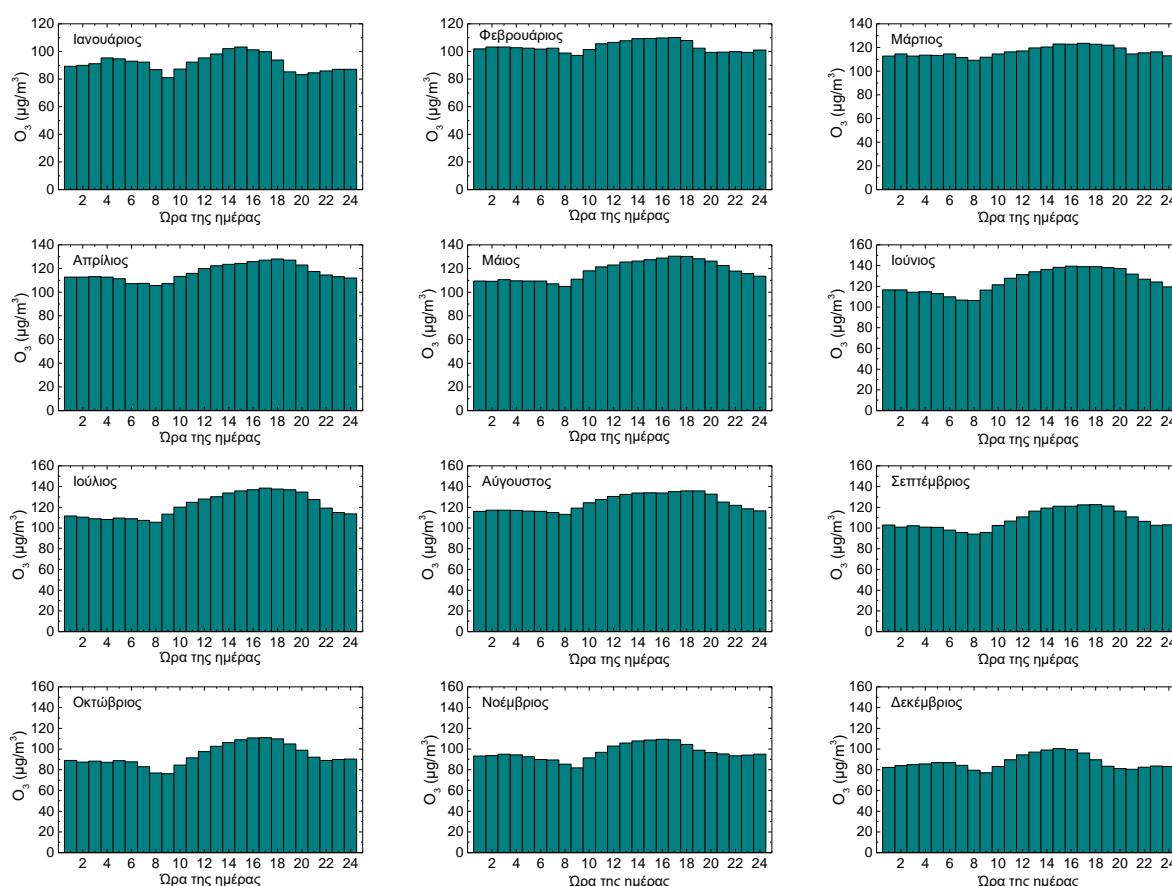


**Διάγραμμα 5.3:** Μέσες ωριαίες συγκεντρώσεις NO<sub>x</sub> ανά μήνα - κατά τη μετρούμενη περίοδο (έτος 2023) με διαφορετικούς άξονες γ για την καλύτερη απεικόνιση των διακυμάνσεων.

Επίσης, η αύξηση των συγκεντρώσεων κατά τις απογευματινές και βραδινές ώρες είναι ένα συνηθισμένο φαινόμενο ανεξάρτητα από την εποχή. Ένας βασικός παράγοντας που συντελεί σε αυτή την αύξηση είναι η ταχύτερη πτώση της θερμοκρασίας του εδάφους σε σχέση με την ατμόσφαιρα κατά το απόγευμα και το βράδυ. Αυτό οδηγεί στη δημιουργία ενός στρώματος ψυχρού αέρα κοντά στο έδαφος, το οποίο εγκλωβίζει τους ρύπους. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται

θερμοκρασιακή αναστροφή και χαρακτηρίζεται από τη σταθερότητα της ατμόσφαιρας, που αποτρέπει την ανάμιξη των αέριων μαζών. Απόρροια του φαινομένου είναι οι παγιδευμένοι ρύποι στα χαμηλότερα στρώματα της ατμόσφαιρας, αυξάνοντας τις συγκεντρώσεις τους σε αυτές τις ώρες (Λαζαρίδης, 2010).

Παράλληλα, την περίοδο άνοιξης-καλοκαιριού, οι συγκεντρώσεις του  $\text{NO}_2$  παραμένουν συνολικά χαμηλότερες σε σύγκριση με τους χειμερινούς και φθινοπωρινούς μήνες, πιθανότατα λόγω της ενισχυμένης φωτοχημικής παραγωγής  $\text{O}_3$ , το οποίο συντελεί στη μείωση του  $\text{NO}_2$ . Η μέγιστη συγκέντρωση  $\text{NO}_2$  καταγράφεται τον Νοέμβριο στις 09:00 και είναι ίση με  $14,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Το Διάγραμμα 5.3 δείχνει σταθερές συγκεντρώσεις  $\text{NO}$  καθ' όλη τη διάρκεια της ημέρας με εξαίρεση κάποιες μικρές αυξήσεις που παρατηρούνται τις πρωινές ώρες. Αναλυτικότερα, από τον Σεπτέμβριο έως τον Φεβρουάριο παρατηρούνται έντονες αιχμές στις 09:00 και στις 10:00 με μέγιστη συγκέντρωση αυτή του Οκτωβρίου στις 10:00 που είναι ίση με  $3,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Η υψηλή συγκέντρωση  $\text{NO}$  που παρατηρείται τις πρωινές ώρες συμβαίνει λόγω αύξησης της κυκλοφορίας στους δρόμους.



**Διάγραμμα 5.4:** Μέσες ωριαίες συγκεντρώσεις  $\text{O}_3$  ανά μήνα κατά το έτος 2023 με διαφορετικούς άξονες y για την καλύτερη απεικόνιση των διακυμάνσεων.

Το Διάγραμμα 5.4 αποτυπώνει τη διακύμανση των συγκεντρώσεων του  $O_3$  καθ' όλη τη διάρκεια του έτους, παρουσιάζοντας παρόμοια ημερήσια συμπεριφορά για κάθε μήνα, με τις διαφοροποιήσεις να εστιάζονται κυρίως στις συγκεντρώσεις  $O_3$  κάθε ώρας. Γενικότερα, παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις  $O_3$  αυξάνονται από τις πρωινές ώρες έως το μεσημέρι. Αναλυτικότερα, κατά τους θερινούς μήνες, παρατηρούνται υψηλότερες συγκεντρώσεις  $O_3$  σε σύγκριση με τους χειμερινούς, λόγω έντονης φωτοχημικής δραστηριότητας. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις  $O_3$  εντοπίζονται τις απογευματινές ώρες, μεταξύ 15:00 και 18:00. Αυτό το φαινόμενο συμβαίνει επειδή από τις 8:00 έως τις 15:00 αυξάνεται η ηλιακή ακτινοβολία (Mazzeo, 2005).

Αντίθετα, οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις καταγράφονται τις πρωινές ώρες, στις 08:00 και 09:00, για όλους τους μήνες του έτους λόγω κατανάλωσης  $O_3$  κατά τη διάρκεια της νύχτας από αντιδράσεις. Η μέγιστη ωριαία συγκέντρωση  $O_3$  σημειώνεται τον Ιούνιο στις 16:00 και είναι ίση με  $139,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , ενώ η ελάχιστη ωριαία συγκέντρωση καταγράφεται τον Οκτώβριο στις 09:00, ίση με  $76,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

#### 5.4 Όρια Π.Ο.Υ και Ε.Ε

Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (Π.Ο.Υ.) το ημερήσιο όριο συγκέντρωσης  $\text{NO}_2$  ανέρχεται στα  $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Σύμφωνα με τις μετρήσεις από τον σταθμό του Ακρωτηρίου, δεν υπάρχει κάποια ημέρα καθ' όλη τη διάρκεια του έτους 2023 κατά την οποία το όριο αυτό να ξεπεράστηκε. Επιπρόσθετα, η Ευρωπαϊκή Ένωση (Ε.Ε.) δεν έχει θεσμοθετήσει ημερήσιο όριο συγκέντρωσης  $\text{NO}_2$ . Επομένως, δεν έχει χρειαστεί να καταγραφεί κάποια ημέρα υπέρβασης της συγκέντρωσης  $\text{NO}_2$ .

Στον Πίνακα 5.2 παρουσιάζεται ο αριθμός των ημερών κατά τις οποίες ξεπεράστηκαν τα ημερήσια νομοθετικά όρια για το  $O_3$ , καθώς και οι αντίστοιχες ημερομηνίες. Συνολικά, οι ημέρες υπέρβασης του ορίου που ορίζει η Ευρωπαϊκή Ένωση ανέρχονται σε 157, ενώ το όριο του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (Π.Ο.Υ.) ξεπεράστηκε σε 275 ημέρες. Οι περισσότερες υπερβάσεις και των δύο ορίων, σημειώθηκαν τους καλοκαιρινούς μήνες. Συγκεκριμένα για το όριο της Ευρωπαϊκής Ένωσης, τον μήνα Αύγουστο με 26 ημέρες, ενώ του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας καταγράφηκαν 30 ημέρες υπέρβασης για κάθε έναν από τους καλοκαιρινούς μήνες, Ιούνιο, Ιούλιο και Αύγουστο. Οι υπερβάσεις συνδέονται άμεσα με τις υψηλές θερμοκρασίες και την έντονη ηλιακή ακτινοβολία που χαρακτηρίζουν τη θερινή περίοδο. Αυτές οι συνθήκες ενισχύουν τις φωτοχημικές αντιδράσεις οι οποίες οδηγούν στην παραγωγή  $O_3$ , καθιστώντας αυτή την περίοδο του έτους πιο επιρρεπή σε υψηλά επίπεδα  $O_3$ .

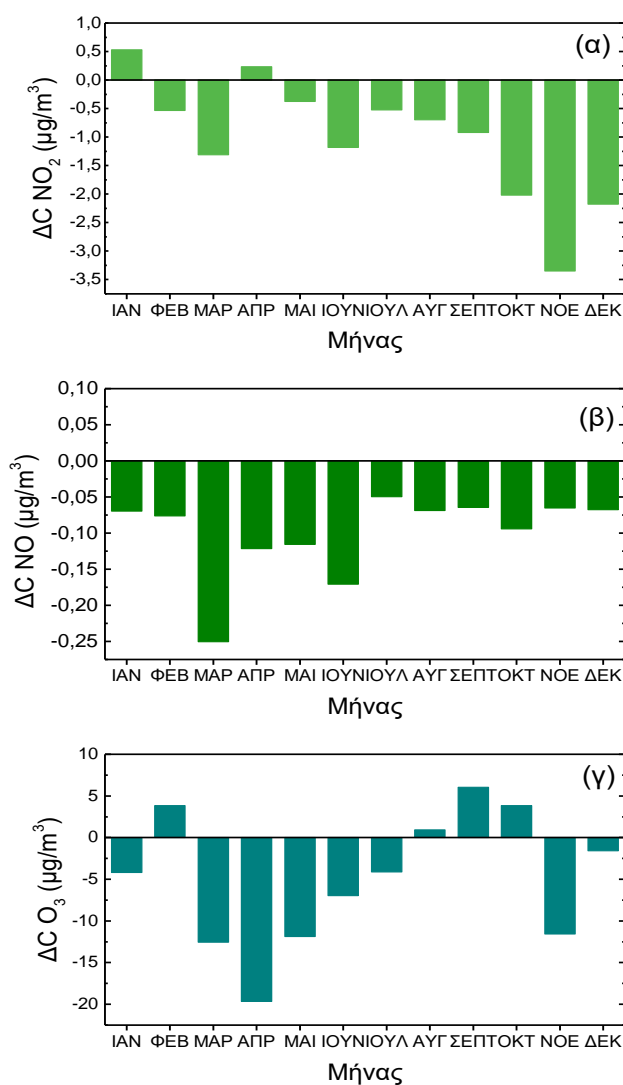
**Πίνακας 5.2:** Ημερομηνίες όπου σημειώθηκαν υπερβάσεις των ημερήσιων νομοθετικών ορίων της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Ε.Ε.) και του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (Π.Ο.Υ.) για το O<sub>3</sub>. Πιο συγκεκριμένα, μετρήσεις των συγκεντρώσεων O<sub>3</sub> μεγαλύτερες από 120 μg m<sup>-3</sup> και 100 μg m<sup>-3</sup> αντίστοιχα.

	Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας		Ευρωπαϊκή Ένωση	
	Αριθμός υπερβάσεων	Ημερομηνίες	Αριθμός υπερβάσεων	Ημερομηνίες
Ιανουάριος	12	10, 11, 18, 19, 20, 21, 24, 25, 28, 29	1	20
Φεβρουάριος	23	2, 3, 4, 5, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28	4	18, 19, 20, 28
Μάρτιος	29	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 18, 19, 20, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31	17	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 23, 25, 26, 27, 28, 30, 31
Απρίλιος	26	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26	17	1, 2, 4, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 18, 19, 20
Μάιος	29	3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31	23	5, 6, 7, 8, 9, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31
Ιούνιος	30	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30	25	1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27
Ιούλιος	30	2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31	24	4, 5, 6, 7, 8, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 22, 23, 24, 25
Αύγουστος	30	1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31	26	1, 2, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29
Σεπτέμβριος	26	1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 30	15	2, 3, 4, 7, 8, 10, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21
Οκτώβριος	17	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 28	5	1, 2, 6, 9, 14
Νοέμβριος	17	6, 7, 9, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 25, 26, 28, 29, 30	-	-
Δεκέμβριος	6	6, 7, 8, 22, 23, 24	-	-

Επιπλέον, παρατηρείται ότι το χαμηλότερο όριο του Π.Ο.Υ. οδηγεί σε σημαντικά περισσότερες ημέρες υπέρβασης, υπογραμμίζοντας τη διαφορά μεταξύ των ορίων που έχουν τεθεί από διαφορετικούς οργανισμούς και τη σημασία της αυστηρότερης παρακολούθησης της ατμοσφαιρικής ρύπανσης.

### 5.5 Διαφορές αέριων ρύπων καθημερινών με Σαββατοκύριακα

Το Διάγραμμα 5.5α δείχνει ότι τους περισσότερους μήνες οι συγκεντρώσεις  $\text{NO}_2$  τις καθημερινές είναι υψηλότερες σε σχέση με τα σαββατοκύριακα. Εξαιρέση αποτελούν ο Ιανουάριος και ο Απρίλιος. Πιο συγκεκριμένα, τον Ιανουάριο η συγκέντρωση του  $\text{NO}_2$  κατά τη διάρκεια των Σαββατοκύριακων υπερισχύει κατά  $0,53 \mu\text{g}/\text{m}^3$  έναντι των καθημερινών ενώ τον Απρίλιο κατά  $0,23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .



**Διάγραμμα 5.5:** Οι μηνιαίες διαφορές μεταξύ των συγκεντρώσεων  $\text{NO}_2$  ( $\alpha$ ),  $\text{NO}$  ( $\beta$ ) και  $\text{O}_3$  ( $\gamma$ ) που καταγράφηκαν κατά τα σαββατοκύριακα και εκείνων που καταγράφηκαν κατά τις καθημερινές για το έτος 2023.

Αξίζει να σημειωθεί επίσης ότι η μεγαλύτερη διαφορά μεταξύ των συγκεντρώσεων των Σαββατοκύριακων με αυτών των καθημερινών για όλο το έτος συντελείται τον Νοέμβριο με τις καθημερινές να υπερτερούν κατά  $3,35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Το Διάγραμμα 5.5β δείχνει ότι οι συγκεντρώσεις  $\text{NO}$  τις καθημερινές είναι μεγαλύτερες από αυτές των σαββατοκύριακων για όλους τους μήνες του έτους. Η μεγαλύτερη διαφορά να παρατηρείται τον Μάρτιο και είναι ίση με  $0,25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Αυτό υποδηλώνει ότι τα Σαββατοκύριακα υπάρχει μείωση των εκπομπών  $\text{NO}$ , κυρίως λόγω της μειωμένης κυκλοφορίας οχημάτων, η οποία αποτελεί βασική πηγή πρωτογενούς  $\text{NO}$ . Ειδικά κατά την άνοιξη και το καλοκαίρι, οι μειώσεις ενδέχεται να ενισχύονται από τις διαφορετικές συνθήκες διάχυσης και φωτοχημικής δραστηριότητας. Επιπρόσθετα, παρατηρείται μεγάλη διαφορά μεταξύ σαββατοκύριακων και καθημερινών τον μήνα Ιούνιο.

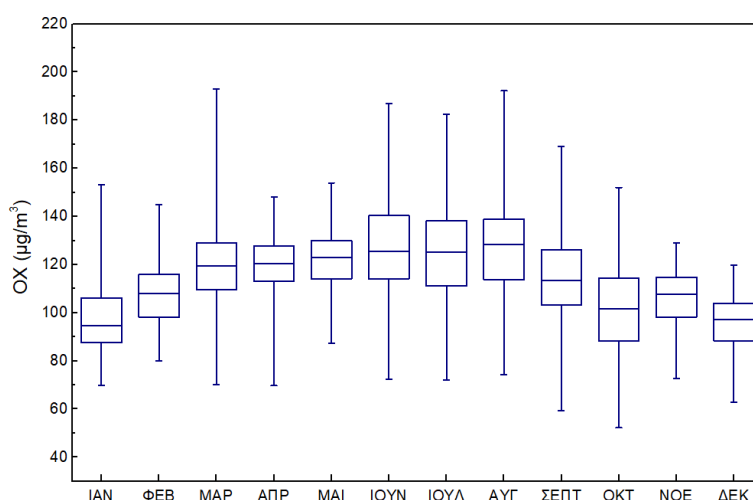
Το Διάγραμμα 5.5γ δείχνει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις  $\text{O}_3$  κατά τη διάρκεια των σαββατοκύριακων τους μήνες Φεβρουάριο, Αύγουστο, Σεπτέμβριο και Οκτώβριο ενώ οι μήνες του υπόλοιπου έτους έχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις τις εργάσιμες μέρες. Οι μήνες με τις αυξημένες συγκεντρώσεις  $\text{O}_3$  στα σαββατοκύριακα φαίνεται ότι σχετίζονται με τις μειωμένες εκπομπές  $\text{NO}$  που λαμβάνουν χώρα τότε, όπως επιβεβαιώνεται και από το Διάγραμμα 5.5β, με αποτέλεσμα να μην καταναλώνεται το  $\text{O}_3$  από αντίδραση οξειδωσης. Επιπλέον, η μεγαλύτερη υπεροχή των καθημερινών έναντι των σαββατοκύριακων συμβαίνει τον Απρίλιο με τη διαφορά τους να είναι ίση με  $19,67 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

## 5.6 Συγκεντρώσεις ολικών οξειδωτικών

Στο Διάγραμμα 5.6 φαίνονται οι ωριαίες συγκεντρώσεις των ολικών οξειδωτικών ( $\text{OX}$ ). Το Διάγραμμα 5.6 δείχνει ότι οι συγκεντρώσεις  $\text{OX}$  είναι υψηλότερες κατά την άνοιξη και το καλοκαίρι (Απρίλιος – Αύγουστος), ενώ είναι χαμηλότερες κατά τους χειμερινούς μήνες (Δεκέμβριος – Φεβρουάριος). Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις  $\text{OX}$  καταγράφηκαν τον Ιούνιο, με το 75ο εκατοστημόριο να φτάνει τα  $140,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Οι επόμενες υψηλότερες συγκεντρώσεις σημειώθηκαν τον Αύγουστο, με το 75ο εκατοστημόριο στα  $138,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Επίσης, παρατηρείται ότι τον Ιούνιο και τον Ιούλιο οι διάμεσες συγκεντρώσεις απέχουν μόλις  $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $125,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  και  $125,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  αντίστοιχα).

Κατά τη διάρκεια του φθινοπώρου και του χειμώνα, οι συγκεντρώσεις  $\text{OX}$  μειώνονται, γεγονός που αντικατοπτρίζει τη μειωμένη ηλιακή ακτινοβολία λόγω αυξημένων νεφώσεων. Οι νεφώσεις

περιορίζουν τη διείσδυση της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV), μειώνοντας έτσι την ποσότητα της διαθέσιμης ακτινοβολίας για φωτοχημικές αντιδράσεις (Hua, 2024). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μειωμένη παραγωγή  $O_3$ , καθώς οι αντιδράσεις που ευνοούν τον σχηματισμό του εξαρτώνται άμεσα από την ένταση της UV ακτινοβολίας. Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις καταγράφηκαν τον Ιανουάριο, με το 75ο εκατοστημόριο ίσο με  $106,3 \mu g/m^3$ . Η μέγιστη συγκέντρωση καταγράφηκε τον μήνα Μάρτιο και είναι ίση με  $193 \mu g/m^3$ .



**Διάγραμμα 5.6:** Θηκόγραμμα των ωριαίων συγκεντρώσεων των ολικών οξειδωτικών (ΟΧ) για κάθε μήνα του έτους 2023. Το πλαίσιο αντιστοιχεί στο 25<sup>ο</sup> και το 75<sup>ο</sup> εκατοστημόριο. Η γραμμή εντός του πλαισίου αντιστοιχεί στη διάμεση τιμή (50<sup>ο</sup> εκατοστημόριο). Οι κατακόρυφες γραμμές αντιστοιχούν στην ελάχιστη και τη μέγιστη συγκέντρωση ΟΧ.

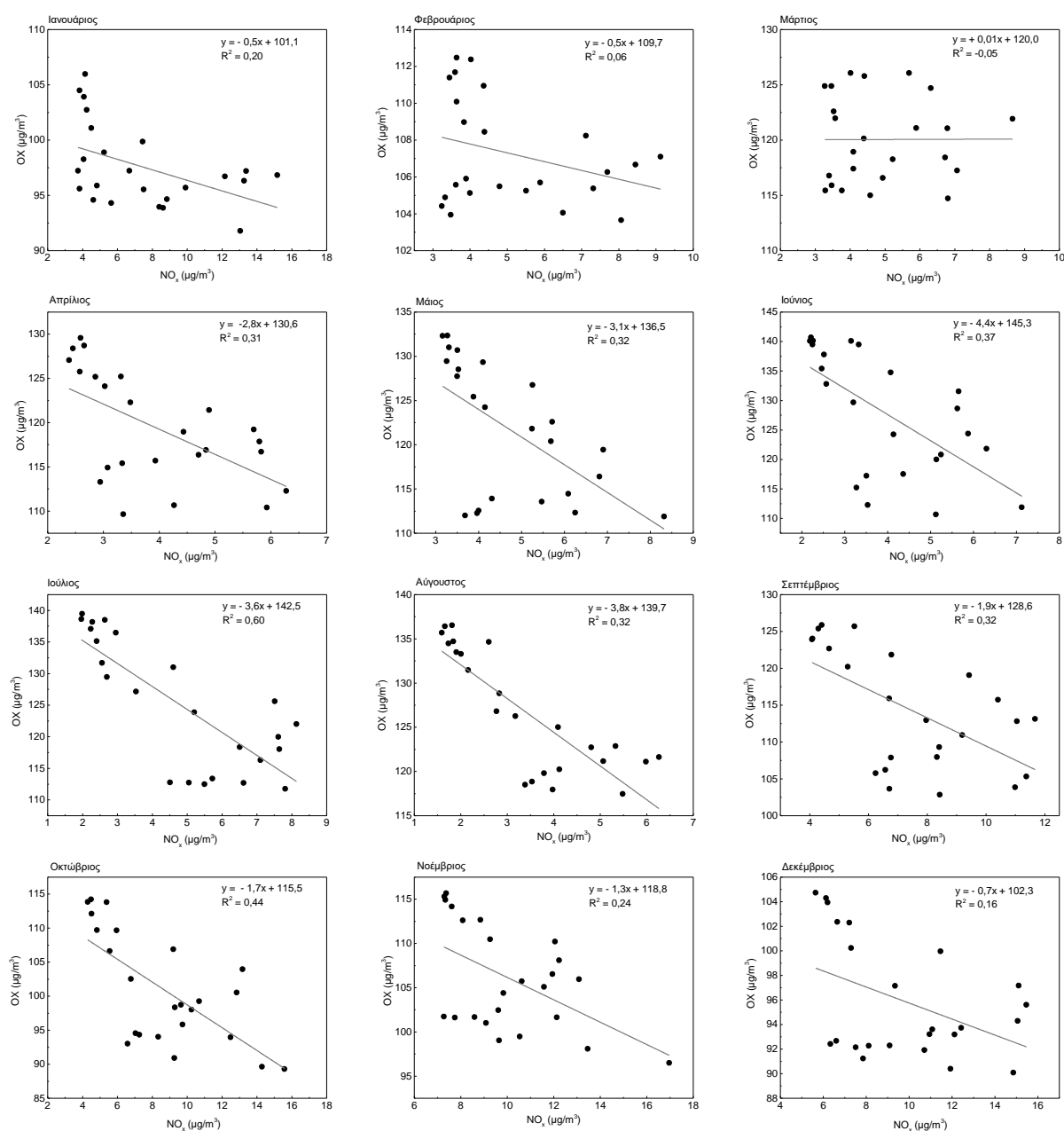
Οι ελάχιστες ωριαίες συγκεντρώσεις του έτους καταγράφηκαν τους μήνες Σεπτέμβριο και Οκτώβριο, με την μικρότερη συγκέντρωση ίση με  $52,3 \mu g/m^3$  να εμφανίζεται τον Οκτώβριο. Παράλληλα, το εύρος τιμών για τις συγκεντρώσεις του  $O_3$  όλου του έτους, υπολογίστηκε ίσο με  $37,6 \mu g/m^3$  ενώ το εύρος τιμών για τις συγκεντρώσεις του  $NO_2$  ίσο με  $6,9 \mu g/m^3$ . Εφόσον, όπως έχει ήδη αναφερθεί στο Κεφάλαιο 2 τα ΟΧ αποτελούν το άθροισμα των  $O_3$  και  $NO_2$ , οι διακυμάνσεις του ΟΧ καθορίζονται κυρίως από αυτές του  $O_3$  καθώς αυτό βρίσκεται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις σε σχέση με το  $NO_2$  κατά τη διάρκεια όλου του έτους. Επομένως, η συμπεριφορά των ΟΧ αντικατοπτρίζει τη φωτοχημική δραστηριότητα ιδιαίτερα τις θερμές και ηλιόλουστες περιόδους, που ενισχύεται η συνεισφορά του  $O_3$  στα ΟΧ.

## 5.7 Η σχέση των ολικών οξειδωτικών με τα οξείδια του αζώτου

Το Διάγραμμα 5.7 παρουσιάζει τη γραμμική παλινδρόμηση μεταξύ της συγκέντρωσης των ΟΧ και του  $NO_x$ , με στόχο να εξεταστεί η μεταξύ τους σχέση. Αναλυτικότερα, η μέθοδος αυτή αξιολογεί τη



συνεισφορά που εξαρτάται από τα  $\text{NO}_x$  ( $\alpha[\text{NO}_x]$ ) καθώς και τη συνεισφορά που είναι ανεξάρτητη από αυτά ( $\beta$ ) (Clarr και Jenkin, 2001). Στη συγκεκριμένη περίπτωση, παρατηρήθηκε ότι τα OX παρουσιάζουν αρνητική σχέση με τα  $\text{NO}_x$ , με τις γραμμές παλινδρόμησης να έχουν αρνητική κλίση, εκτός από τον μήνα Μάρτιο. Ωστόσο, άλλες έρευνες έχουν καταγράψει τόσο θετικές όσο και αρνητικές σχέσεις (Tong κ.α., 2017, Notario κ.α., 2013, Wang κ.α., 2013). Αν και δεν έχει δοθεί σαφής εξήγηση για το φαινόμενο αυτό, η συμπεριφορά των OX επηρεάζεται κυρίως από περιφερειακές συνεισφορές. Αυτό συμβαίνει διότι η κλίση είναι αρνητική, γεγονός που υποδεικνύει ότι η φωτοχημική δραστηριότητα υπερισχύει των τοπικών εκπομπών  $\text{NO}_2$ .



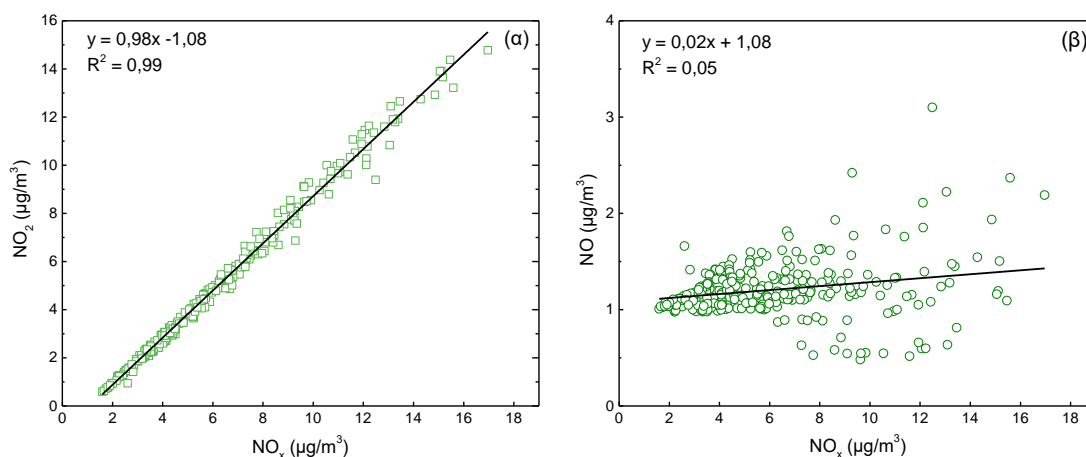
**Διάγραμμα 5.7:** Μεταβολή των ωριαίων συγκεντρώσεων ΟΧ συναρτήσει των ωριαίων συγκεντρώσεων NO<sub>x</sub> για το έτος 2023 σε μορφή γραμμικής παλινδρόμησης με διαφορετικούς άξονες x και y για την καλύτερη απεικόνιση των διακυμάνσεων.

Από την μία πλευρά, τα ΟΧ γενικά επηρεάζονται από τις φωτοχημικές αντιδράσεις και από τα NO<sub>x</sub> που προέρχονται από πρωτογενή ρύπανση (Rancholi κ.α., 2017), ωστόσο, στις συγκεκριμένες μετρήσεις φαίνεται ότι οι άμεσες εκπομπές NO<sub>2</sub> είναι ενδεχομένως περιορισμένες σε σύγκριση με τη δευτερογενή παραγωγή του. Επομένως, τόσο το O<sub>3</sub> όσο και το NO<sub>2</sub> επηρεάζονται κυρίως από τις μεταξύ τους χημικές μετατροπές που οφείλονται σε φωτοχημικές αντιδράσεις.

Επίσης, παρατηρείται ότι τους τρεις πρώτους και τους δυο τελευταίους μήνες του έτους υπάρχει μεγάλη διασπορά μεταξύ ΟΧ και NO<sub>x</sub>. Αυτό προκύπτει από τις τιμές του συντελεστή προσδιορισμού R<sup>2</sup>, ο οποίος κατά τους μήνες αυτούς είναι κοντά στο 0. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι η σχέση μεταξύ των συγκεντρώσεων ΟΧ και NO<sub>x</sub> τους μήνες αυτούς δεν είναι ισχυρή. Βέβαια αξίζει να σημειωθεί ότι καθ'όλη τη διάρκεια του έτους ο R<sup>2</sup> είναι χαμηλός, με εξαίρεση τον Ιούλιο που είναι ίσος με 0,60. Αυτό πιθανώς δείχνει ότι τα ΟΧ δεν επηρεάζονται μόνο από τα NO<sub>x</sub> αλλά και από άλλους παράγοντες.

## 5.8 Η σχέση των NO και NO<sub>2</sub> με τα NO<sub>x</sub>

Στο Διάγραμμα 5.8α φαίνεται η ισχυρή γραμμική σχέση μεταξύ των ρύπων NO<sub>2</sub> και NO<sub>x</sub>, αφού ο συντελεστής προσδιορισμού είναι ίσος με 0,99 και η πλειοψηφία των σημείων βρίσκεται πολύ κοντά στη γραμμή παλινδρόμησης. Το NO<sub>2</sub> είναι προϊόν οξείδωσης του NO. Αυτό σημαίνει ότι σε περιβάλλοντα με υψηλή συγκέντρωση O<sub>3</sub>, όπως είναι η περιοχή του Ακρωτηρίου, το NO μετατρέπεται γρήγορα σε NO<sub>2</sub>, οδηγώντας σε ισχυρή σχέση μεταξύ NO<sub>2</sub> και NO<sub>x</sub>. Ταυτόχρονα, παρατηρείται ότι καθώς η συγκέντρωση των NO<sub>x</sub> αυξάνεται, η κατανομή του NO<sub>2</sub> αυξάνεται επίσης με γραμμικό τρόπο (κλίση = 0,98).



**Διάγραμμα 5.8:** Μεταβολή των ωριαίων συγκεντρώσεων  $\text{NO}_2$  (α) και  $\text{NO}$  (β) συναρτήσει των ωριαίων συγκεντρώσεων  $\text{NO}_x$  για το έτος 2023 σε μορφή γραμμικής παλινδρόμησης με διαφορετικούς άξονες x και y για την καλύτερη απεικόνιση των διακυμάνσεων.

Στο Διάγραμμα 5.8β ο  $R^2$  είναι χαμηλός ενώ παράλληλα υπάρχουν σημεία πολύ μακριά από την γραμμή της παλινδρόμησης. Η μεγάλη διασπορά που παρατηρείται μπορεί να οφείλεται στις διαφορετικές πηγές εκπομπής  $\text{NO}$  και  $\text{NO}_x$ . Παράλληλα, η κλίση της ευθείας είναι πολύ μικρή γεγονός που επιβεβαιώνει επίσης ότι το  $\text{NO}_2$  ήταν ο κυρίαρχος ρύπος των  $\text{NO}_x$  στην πλειονότητα των δεδομένων που συλλέχθηκαν.

## 5.9 Συσχέτιση των μετεωρολογικών δεδομένων με τους αέριους ρύπους

Για να βρεθεί η συσχέτιση μεταξύ των ρύπων  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$  και των μετεωρολογικών δεδομένων χρησιμοποιήθηκε ο συντελεστής Pearson R. Τα αποτελέσματα των συσχετίσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.3 με στόχο την ανάλυση της μεταβολής των ρύπων σε σχέση με τις εξωτερικές μετεωρολογικές συνθήκες.

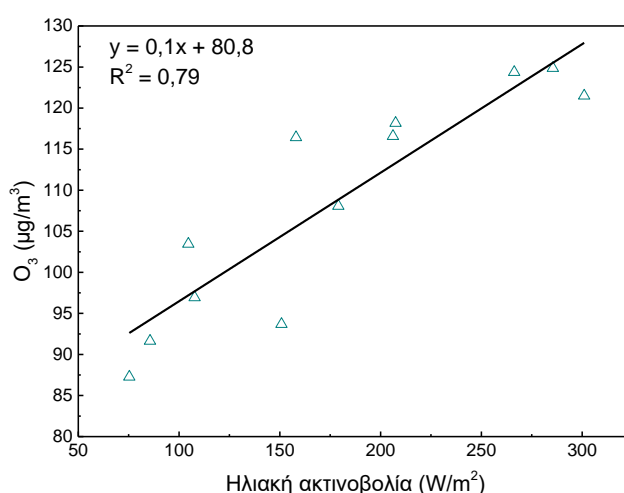
**Πίνακας 5.3:** Τιμές του συντελεστή συσχέτισης Pearson R που υπολογίστηκαν μεταξύ των αέριων ρύπων και των μετεωρολογικών δεδομένων που μετρήθηκαν στον σταθμό του Ακρωτηρίου το έτος 2023.

Pearson R	Ηλιακή ακτινοβολία	Θερμοκρασία	Ταχύτητα ανέμου	Σχετική Υγρασία
$\text{O}_3$	0,90	0,55	0,15	-0,52
$\text{NO}$	-0,35	-0,29	-0,07	0,32
$\text{NO}_2$	-0,71	-0,23	-0,35	0,31

Ο Πίνακας 5.3 αναδεικνύει την ισχυρή θετική συσχέτιση του  $\text{O}_3$  με την ηλιακή ακτινοβολία, με συντελεστή Pearson R ίσο με 0,90. Επίσης, η θερμοκρασία συσχετίζεται θετικά με το  $\text{O}_3$ , ενώ η σχετική υγρασία παρουσιάζει αρνητική συσχέτιση. Αντίθετα, η ταχύτητα ανέμου δεν φαίνεται να επηρεάζει τις συγκεντρώσεις του  $\text{O}_3$ . Όσον αφορά το  $\text{NO}$ , δεν παρατηρείται σημαντική συσχέτιση με καμία μετεωρολογική παράμετρο. Από την άλλη, το  $\text{NO}_2$  εμφανίζει αρνητική συσχέτιση με την ηλιακή ακτινοβολία ( $R = -0,71$ ), καθώς διασπάται για να παραχθεί  $\text{O}_3$ . Η θερμοκρασία και η ταχύτητα ανέμου έχουν μια ελαφρώς αρνητική επίδραση στις συγκεντρώσεις  $\text{NO}_2$ , ενώ η σχετική υγρασία παρουσιάζει μια μικρή θετική συσχέτιση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, οι μετεωρολογικές αυτές παράμετροι να μην επηρεάζουν σημαντικά τις συγκεντρώσεις  $\text{NO}_2$ .

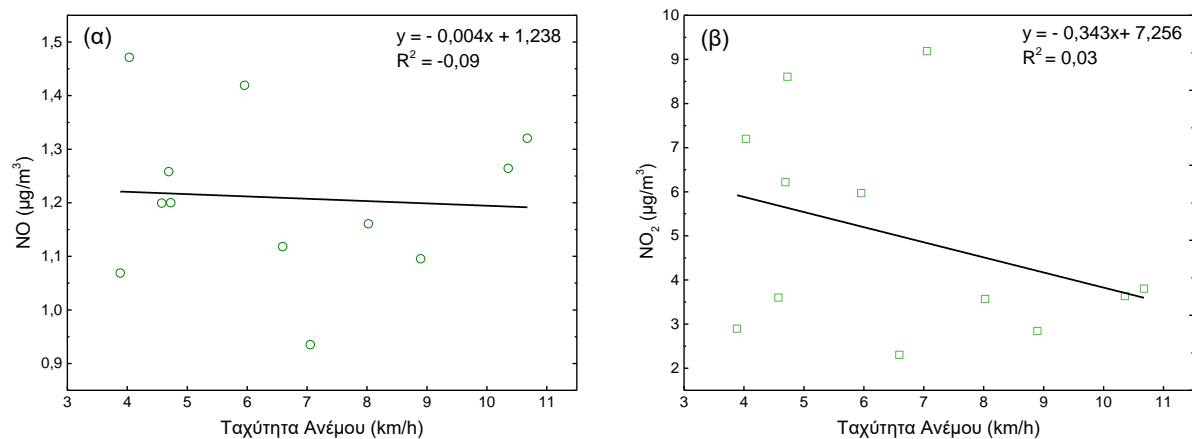
Στο Διάγραμμα 5.9 φαίνεται η ισχυρή συσχέτιση μεταξύ του  $\text{O}_3$  και της ηλιακής ακτινοβολίας που μετρήθηκε στον μετεωρολογικό σταθμό του Ακρωτηρίου. Αναλυτικότερα, καθώς η ηλιακή

ακτινοβολία αυξάνεται, παρατηρείται αύξηση στη συγκέντρωση του  $O_3$ . Αυτό οφείλεται στην φωτοχημική παραγωγή του  $O_3$ , αφού η ηλιακή ακτινοβολία επιταχύνει τις αντιδράσεις που παράγουν  $O_3$  στην τροπόσφαιρα. Επιπλέον, υπάρχει μια καλή γραμμική σχέση μεταξύ  $O_3$  και ηλιακής ακτινοβολίας. Ωστόσο, όπως παρατηρείται από το Διάγραμμα 5.9 οι μήνες Μάρτιος και Οκτώβριος είναι απομακρυσμένοι από τη γραμμή παλινδρόμησης. Η απόκλιση αυτή υποδεικνύει ότι, εκτός από τη φωτοχημική παραγωγή, ενδέχεται να υπάρχουν και άλλοι παράγοντες οι οποίοι διαδραματίζουν μεγαλύτερο ρόλο από την ηλιακή ακτινοβολία στις συγκεντρώσεις του  $O_3$  αυτούς τους δύο μήνες.



**Διάγραμμα 5.9:** Μεταβολή των μέσων μηνιαίων συγκεντρώσεων  $O_3$  συναρτήσει των μέσων μηνιαίων συγκεντρώσεων ηλιακής ακτινοβολίας για το έτος 2023 σε μορφή γραμμικής παλινδρόμησης.

Στο Διάγραμμα 5.10α φαίνεται πως η ταχύτητα ανέμου δεν επηρεάζει τις συγκεντρώσεις  $NO$  καθώς ο  $R^2$  είναι πολύ κοντά στο μηδέν και η διασπορά των συγκεντρώσεων σε σχέση με την γραμμή παλινδρόμησης είναι μεγάλη. Η αρνητική κλίση δείχνει ότι η συγκέντρωση  $NO$  μειώνεται με την αύξηση της ταχύτητας ανέμου. Ωστόσο, η κλίση είναι τόσο μικρή που η επίδραση είναι πρακτικά αμελητέα.



**Διάγραμμα 5.10:** Μεταβολή των μέσων μηνιαίων συγκεντρώσεων NO (α) και NO<sub>2</sub> (β) συναρτήσει των μέσων μηνιαίων συγκεντρώσεων της ταχύτητας του ανέμου για το έτος 2023 σε μορφή γραμμικής παλινδρόμησης.

Στο Διάγραμμα 5.10β παρατηρείται μια αρνητική τάση στη σχέση μεταξύ NO<sub>2</sub> και ταχύτητας ανέμου. Ωστόσο, η μεγάλη διασπορά των δεδομένων σε συνδυασμό με τη χαμηλή τιμή του  $R^2$  καθιστούν δύσκολη την εξαγωγή σαφών συμπερασμάτων.

## Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα

---

Η παρούσα διπλωματική εργασία είχε ως κύριο στόχο την καταγραφή και ανάλυση των συγκεντρώσεων των αέριων ρύπων NO, NO<sub>2</sub> και O<sub>3</sub> στον σταθμό του Ακρωτηρίου Κρήτης κατά τη διάρκεια του έτους 2023. Στο πλαίσιο της επεξεργασίας των συγκεντρώσεων, διερευνήθηκε η προέλευση των συγκεκριμένων ρύπων στο περιβάλλον, η αλληλεπίδραση και οι σχέσεις μεταξύ τους, καθώς και η διακύμανση των συγκεντρώσεών τους μεταξύ εργάσιμων ημερών και Σαββατοκύριακων.

Οι μέσες μηνιαίες συγκεντρώσεις του NO ήταν σχετικά σταθερές για το έτος 2023 ενώ για το NO<sub>2</sub> οι υψηλότερες μηνιαίες συγκεντρώσεις βρέθηκαν τους χειμερινούς μήνες, λόγω της οικιακής θέρμανσης. Το O<sub>3</sub> παρουσιάζει υψηλότερες συγκεντρώσεις τη θερινή περίοδο σε σχέση με την χειμερινή. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις NO και NO<sub>2</sub> αλλά όχι του O<sub>3</sub>, κατά τη διάρκεια των χειμερινών μηνών υποδεικνύουν ότι η θέρμανση των κατοικιών αποτελεί την κυρίαρχη ανθρωπογενή πηγή εκπομπών.

Η μέση ωριαία συγκέντρωση του NO για το έτος 2023 υπολογίστηκε στα 1,2 μg/m<sup>3</sup>, του NO<sub>2</sub> στα 5 μg/m<sup>3</sup> και του O<sub>3</sub> στα 108,6 μg/m<sup>3</sup>. Το NO και το NO<sub>2</sub> παρουσίασαν υψηλότερες συγκεντρώσεις τις πρωινές ώρες αιχμής, φανερώνοντας τη σημαντική συμβολή των εκπομπών από την κυκλοφορία οχημάτων σε αντίθεση με το O<sub>3</sub> που τις πρωινές ώρες αιχμής παρουσίασε χαμηλότερες συγκεντρώσεις λόγω της κατανάλωσής του κατά τη διάρκεια της νύχτας. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις του O<sub>3</sub> κατά τη διάρκεια της ημέρας εντοπίζονται τις απογευματινές ώρες, μεταξύ 15:00 και 18:00 λόγω ηλιακής ακτινοβολίας.

Η μέση ημερήσια συγκέντρωση του NO για το έτος 2023 υπολογίστηκε στα  $1,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , του NO<sub>2</sub> στα  $4,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  και του O<sub>3</sub> στα  $108,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Συνολικά, οι μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις του NO ήταν χαμηλές, καθώς καμία ημέρα δεν ξεπέρασε τα  $2,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Οι μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις του NO<sub>2</sub> κυμάνθηκαν από 0,5 έως  $22,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Όσον αφορά το O<sub>3</sub>, οι μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις ήταν πολύ υψηλές, με αποτέλεσμα σε 275 ημέρες του έτους να σημειωθεί υπέρβαση του ορίου που έχει θέσει ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας και 157 ημέρες υπέρβαση του ορίου που έχει θέσει η Ευρωπαϊκή Ένωση. Οι περισσότερες ημέρες υπερβάσεων έλαβαν χώρα κατά τους καλοκαιρινούς μήνες και συγκεκριμένα τον Ιούνιο, τον Ιούλιο και τον Αύγουστο.

Η σύγκριση των μέσων ημερήσιων συγκεντρώσεων των NO, NO<sub>2</sub> και O<sub>3</sub> ανάμεσα στις καθημερινές και τα Σαββατοκύριακα, ανά μήνα, έδειξε ότι το NO παρουσίαζε υψηλότερες συγκεντρώσεις κατά τις καθημερινές σε όλη τη διάρκεια του έτους. Το NO<sub>2</sub> εμφάνισε επίσης αυξημένες συγκεντρώσεις τις καθημερινές, με εξαίρεση τα Σαββατοκύριακα του Ιανουαρίου και του Απριλίου. Επιπλέον, το O<sub>3</sub> παρουσίασε υψηλότερες συγκεντρώσεις τις καθημερινές, εκτός από τους μήνες Φεβρουάριο, Αύγουστο, Σεπτέμβριο και Οκτώβριο, όπου τα Σαββατοκύριακα σημειώθηκαν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.

Επιπροσθετα, οι διακυμάνσεις των OX φάνηκε να καθορίζονται κυρίως από τις συγκεντρώσεις του O<sub>3</sub>, καθώς το O<sub>3</sub> καταγράφηκε σε υψηλότερα επίπεδα συγκριτικά με το NO<sub>2</sub> καθ' όλη τη διάρκεια του 2023. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, οι συγκεντρώσεις των OX να είναι αυξημένες όταν το O<sub>3</sub> βρίσκεται σε υψηλά επίπεδα, συνεπώς κυρίως κατά τη θερινή περίοδο.

Η ανάλυση των συγκεντρώσεων μεταξύ OX και NO<sub>x</sub> κατέδειξε μια αρνητική σχέση μεταξύ τους. Οι άμεσες εκπομπές NO<sub>2</sub> είναι ενδεχομένως περιορισμένες σε σύγκριση με την δευτερογενή παραγωγή του ενώ φαίνεται να κυριαρχεί η περιφερειακή συνεισφορά των OX. Ωστόσο, η ακριβής αιτιολογία της αρνητικής αυτής σχέσης παραμένει αδιευκρίνιστη.

Η σχέση μεταξύ NO<sub>2</sub> και NO<sub>x</sub> είναι πολύ ισχυρότερη από τη σχέση NO με NO<sub>x</sub>, με αποτέλεσμα το NO<sub>2</sub> να φαίνεται πως είναι ο κυρίαρχος ρύπος των NO<sub>x</sub>.

Το O<sub>3</sub> συνδέεται στενά με την ηλιακή ακτινοβολία. Τόσο η μεταξύ τους σχέση όσο και η μεταξύ τους συσχέτιση φανερώνουν πως η δημιουργία του εξαρτάται άμεσα από την ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας, καθώς η αύξησή της οδηγεί στην μεγαλύτερη παραγωγή του.

Επιπλέον, η ταχύτητα του ανέμου δεν επηρεάζει άμεσα τις συγκεντρώσεις NO και NO<sub>2</sub> σε όλο το διάστημα του 2023. Όσον αφορά το NO<sub>2</sub> αυτό συμβαίνει διότι οι συγκεντρώσεις NO<sub>2</sub> επηρεάζονται από άλλες μετεωρολογικές συνθήκες όπως η ηλιακή ακτινοβολία, η οποία όσο αυξάνεται τόσο μειώνει τις συγκεντρώσεις NO<sub>2</sub>.

Τα συμπεράσματα της παρούσας μελέτης ενισχύουν την κατανόηση των εποχικών και ετήσιων μεταβολών στις συγκεντρώσεις αέριων ρύπων, παρέχοντας πολύτιμες πληροφορίες για τη διαχείριση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Η ανάλυση αυτών των ρύπων αποτελεί κρίσιμο εργαλείο για την αποτελεσματική αντιμετώπιση περιβαλλοντικών προκλήσεων, συμβάλλοντας στη βελτίωση της ποιότητας ζωής. Παράλληλα, υπογραμμίζεται η σημασία αυτής της μελέτης σε βασικούς τομείς όπως η προστασία της δημόσιας υγείας, η διατήρηση του φυσικού περιβάλλοντος και η κατανόηση των κλιματικών μεταβολών.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

### ΕΛΛΗΝΙΚΗ

Λαζαρίδης, Μ. (2010). *Ατμοσφαιρική ρύπανση με στοιχεία μετεωρολογίας* (2η έκδ.). Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ.

Λαζαρίδης, Μ. (2017). *Ατμόσφαιρα και Κλίμα* (1η έκδ.). Εκδόσεις ΚΑΛΛΙΠΟΣ.

### ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ

Avino, P., & Russo, M. V. (2005). Behavior of primary and secondary pollutants in ambient air of Rome. *Redalyc*. <https://www.redalyc.org/pdf/1816/181620511031.pdf>

Boningari, T., & Smirniotis, P. G. (2016). Impact of nitrogen oxides on the environment and human health: Mn-based materials for the NO<sub>x</sub> abatement. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 13, 133–141. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2016.09.004>

Chapman, S. (1930). A theory of upper atmospheric ozone. *Memoirs of the Royal Meteorological Society*, 3, 103–125.

Chatoutsidou, S. E., & Lazaridis, M. (2024). Investigating the role of photochemistry and impact of regional and local contributions on gaseous pollutant concentrations (NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, CO, and SO<sub>2</sub>) at



urban and suburban sites. *Atmospheric Pollution Research*, 15(5), 102322. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2024.102322>

Chu, M., Brimblecombe, P., Wei, P., Liu, C.-H., Du, X., Sun, Y., Yam, Y. S., & Ning, Z. (2022). Kerbside NO<sub>x</sub> and CO concentrations and emission factors of vehicles on a busy road. *Atmospheric Environment*, 271, 118878. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118878>

Clapp, L. J., & Jenkin, M. E. (2001). Analysis of the relationship between ambient levels of O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, and NO as a function of NO<sub>x</sub> in the UK. *Atmospheric Environment*, 35(39), 6391–6405. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00378-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00378-8)

Collart, P., Dubourg, D., Levêque, A., Bustos Sierra, N., & Coppieters, Y. (2018). Short-term effects of nitrogen dioxide on hospital admissions for cardiovascular disease in Wallonia, Belgium. *International Journal of Cardiology*, 255, 231–236. <https://doi.org/10.1016/j.ijcard.2017.12.058>

Conner, E. M., Brand, S. J., Davis, J. M., Kang, D. Y., & Grisham, M. B. (1996). Role of reactive metabolites of oxygen and nitrogen in inflammatory bowel disease: Toxins, mediators, and modulators of gene expression. *Inflammatory Bowel Diseases*, 2, 133–147.

Conrad, R. (1996). Metabolism of nitric oxide in soil and soil microorganisms and regulation of flux into the atmosphere. In J. C. Murrell & D. P. Kelly (Eds.), *Microbiology of atmospheric trace gases* (Vol. I 39, pp. 167–203). NATO ASI Series. Springer.

Degraeuwe, B., Thunis, P., Clappier, A., Weiss, M., Lefebvre, W., Janssen, S., & Vranckx, S. (2016). Impact of passenger car NO<sub>x</sub> emissions and NO<sub>2</sub> fractions on urban NO<sub>2</sub> pollution – Scenario analysis for the city of Antwerp, Belgium. *Atmospheric Environment*, 126, 218–224. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.11.042>

Dentener, F. J., & Crutzen, P. J. (1993). Reaction of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on tropospheric aerosols: Impact on the global distributions of NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, and OH. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 98(D4), 7149–7163. <https://doi.org/10.1029/92JD02979>

Derwent, R. G., Jenkin, M. E., Saunders, S. M., & Pilling, M. J. (1998). Photochemical ozone creation potentials for organic compounds in northwest Europe calculated with a master chemical mechanism. *Atmospheric Environment*, 32(14-15), 2429–2441. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00053-3](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00053-3)

Dewan, S., & Lakhani, A. (2024). Impact of ozone pollution on crop yield, human health, and associated economic costs in the Indo-Gangetic plains. *Science of The Total Environment*, 173820. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.173820>

- Douabul, A. A. Z., Al Maarofi, S. S., Al-Saad, H. T., & Al-Hassen, S. (2013). Gaseous pollutants in Basra City, Iraq. *Center of Excellence for Indoor Agriculture*. <https://doi.org/10.4137/ASWR.S10835>
- Fehsenfeld, F. C., & Liu, S. C. (1993). *Tropospheric ozone: Distribution and sources*. Springer Netherlands.
- Feng, Z., De Marco, A., Anav, A., Gualtieri, M., Sicard, P., Tian, H., Fornasier, F., Tao, F., Guo, A., & Paoletti, E. (2019). Economic losses due to ozone impacts on human health, forest productivity and crop yield across China. *Environment International*, 131, 104966. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.104966>
- Firestone, M. K., & Davidson, E. A. (1989). Microbial basis of NO and N<sub>2</sub>O production and consumption in soil. In M. O. Andreae & D. S. Schimel (Eds.), *Exchange of trace gases between terrestrial ecosystems and the atmosphere* (pp. 7–21). John Wiley & Sons Ltd. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0219159>
- Gheorghe, I. F., & Ion, B. (2011). The effects of air pollutants on vegetation and the role of vegetation in reducing atmospheric pollution. Στο Μ. Khallaf (Επμ.), *The Impact of Air Pollution on Health, Economy, Environment and Agricultural Sources* (κεφ. 16). IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/17660>
- Grzywacz, C. M. (2006). *Monitoring for gaseous pollutants in museum environments*. Getty Publications. Available at: <https://books.google.gr/books?id=drtQAgAAQBAJ>
- Harrison, R. M. (1999). Air pollution and health. In *Academic Press* (pp. 63–81). <https://doi.org/10.1016/B978-012352335-8/50080-6>
- Hu, T., Liu, S., Xu, Y., Feng, Z., & Calatayud, V. (2020). Assessment of O<sub>3</sub>-induced yield and economic losses for wheat in the North China Plain from 2014 to 2017, China. *Environmental Pollution*, 258, 113828. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113828>
- Hua, W. (2024). Characteristics and sensitivity analysis of ozone pollution in a typical inland city in China. *Atmospheric Environment*, 289, 118090. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2024.118090>
- Jacobson, M. Z. (2012). *Air pollution and global warming: History, science, and solutions*. Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139109444>
- Karthik, L., Balajee, Babu Sujith, S., Suliankatchi Rizwan, A., & Sehgal, M. (2017). Characteristics of the ozone pollution and its health effects in India. *International Journal of Medicine and Public Health*, 7(1), 56–60. <https://doi.org/10.5530/ijmedph.2017.1.10>

- Kimbrough, S., Owen, R. C., Snyder, M., & Richmond-Bryant, J. (2017). NO to NO<sub>2</sub> conversion rate analysis and implications for dispersion model chemistry methods using Las Vegas, Nevada near-road field measurements. *Atmospheric Environment*, 165, 23–34. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.06.021>
- Lakshimi, P. (2024). A comprehensive review of surface ozone variations in several Indian hotspots. *Atmospheric Environment*, 298, 118613. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2024.118613>
- Maji, K. J., Ye, W., Feng, Y., Arora, M., & Shiva Nagendra, S. M. (2019). Ozone pollution in Chinese cities: Assessment of seasonal variation, health effects, and economic burden. *Environmental Pollution*, 247, 792–801. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.01.049>
- Mazzeo, N. A., Venegas, L. E., & Choren, H. (2005). Analysis of NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> and NO<sub>x</sub> concentrations measured at a green area of Buenos Aires City during wintertime. *Atmospheric Environment*, 39(17), 3055–3068. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.01.029>
- Miriam, S. (2012). *Diffuse lung disorders: A comprehensive clinical–radiological overview*. Springer Science & Business Media.
- Monks, P. S., Archibald, A. T., Colette, A., Cooper, O., Coyle, M., Derwent, R., Fowler, D., Granier, C., Law, K. S., Mills, G. E., Stevenson, D. S., Tarasova, O., Thouret, V., von Schneidemesser, E., Sommariva, R., Wild, O., & Williams, M. L. (2015). Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale: From air quality to short-lived climate forcer. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(15), 8889–8973. <https://doi.org/10.5194/acp-15-8889-2015>
- Mudd, B. J., & Kozlowski, T. T. (1975). *Responses of plants to air pollution*. Academic Press. [https://books.google.gr/books?hl=en&lr=&id=vDn\\_upZrPygC&oi=fnd&pg=PA9&dq=Sulfur+dioxide&ots=rEUWrN0NrS&sig=CTAZ9xCWkC17T\\_dHtRGF2eJ6iOM&redir\\_esc=y#v=onepage&q=Sulfur%20dioxide&f=false](https://books.google.gr/books?hl=en&lr=&id=vDn_upZrPygC&oi=fnd&pg=PA9&dq=Sulfur+dioxide&ots=rEUWrN0NrS&sig=CTAZ9xCWkC17T_dHtRGF2eJ6iOM&redir_esc=y#v=onepage&q=Sulfur%20dioxide&f=false)
- Ngarambe, J., Joen, S. J., Han, C.-H., & Yun, G. Y. (2021). Exploring the relationship between particulate matter, CO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> and urban heat island in Seoul, Korea. *Journal of Hazardous Materials*, 403, 123615. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123615>
- Notario, A. (2013). Partitioning, sources and variability of regional and local oxidant (OX = O<sub>3</sub> + NO<sub>2</sub>) in a coastal rural area in the southwest of the Iberian Peninsula. *Atmospheric Environment*, 68, 151–160. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.11.023>
- Pancholi, S. (2017). An observation of seasonal and diurnal behavior of O<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub> relationships and local/regional oxidant (OX = O<sub>3</sub> + NO<sub>2</sub>) levels at a semi-arid urban site of western India.

*Environmental Science and Pollution Research*, 24, 11860–11874. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8771-2>

Pandey, A., Brauer, M., Cropper, M. L., Balakrishnan, K., Mathur, P., Dey, S., Turkgulu, B., et al. (2021). Health and economic impact of air pollution in the states of India: The global burden of disease study 2019. *The Lancet Planetary Health*, 5(1), e25–e38. [https://doi.org/10.1016/S2542-5196\(20\)30298-9](https://doi.org/10.1016/S2542-5196(20)30298-9)

Penney, D., Benignus, V., Kephelopoulos, S., Kotzias, D., Kleinman, M., & Verrier, A. (2010). Carbon monoxide. In *WHO guidelines for indoor air quality: Selected pollutants*. World Health Organization. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK138705/>

Rai, R., Agrawal, M., & Agrawal, S. B. (2011). Effects of ambient O<sub>3</sub> on wheat during reproductive development: Gas exchange, photosynthetic pigments, chlorophyll fluorescence, and carbohydrates. *Photosynthetica*, 49(2), 285–294. <https://doi.org/10.1007/s11099-011-0038-7>

Robbins, R. A., & Grisham, M. B. (1997). Molecules in focus: Nitric oxide. *The International Journal of Biochemistry & Cell Biology*. [https://doi.org/10.1016/S1357-2725\(96\)00167-7](https://doi.org/10.1016/S1357-2725(96)00167-7)

Salome, C. M. (1996). Effect of nitrogen dioxide and other combustion products on asthmatic subjects in a home-like environment. *European Respiratory Journal*, 9(12), 2652–2658. <https://doi.org/10.1183/09031936.96.09122652>

Sari, D., & Bayram, A. (2014). Quantification of emissions from domestic heating in residential areas of Izmir, Turkey, and assessment of the impact on local/regional air quality. *Science of the Total Environment*, 488(489), 429–436. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.033>

Seinfeld, J. H., & Pandis, S. N. (2016). *Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change* (2nd ed.). Wiley.

Seigneur, S. (2019). *Air pollution: Concepts, theory, and applications* (1st ed.). Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/9781108567494>

Speight, J. G. (2019). *Heavy oil recovery and upgrading*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813025-4.00016-7>

Staehelin, J., Harris, N. R. P., Appenzeller, C., & Eberhard, J. (2001). Ozone trends: A review. *Reviews of Geophysics*. <https://doi.org/10.1029/1999RG000059>

Su, H., Cheng, Y., Oswald, R., Behrendt, T., Trebs, I., Meixner, F. X., Andreae, O. M., Cheng, P., Zhang, Y., & Pöschl, U. (2011). Soil nitrite as a source of atmospheric HONO and OH radicals. *Science*, 333(6049), 1616 - 1618. <https://doi.org/10.1126/science.1207687>

- Tai, A. P. K., Sadiq, M., Pang, J. Y. S., Yung, D. H. Y., & Feng, Z. (2021). Impacts of surface ozone pollution on global crop yields: Comparing different crop types and regions. *Environmental Research Letters*, 16(12), 124007. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/abf063>
- Tiwari, S., Dahiya, A., & Kumar, N. (2015). Investigation into relationships among NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, and CO at an urban background site in Delhi, India. *Atmospheric Research*, 157, 119–126. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2015.01.008>
- Tong, L., Zhang, H., Yu, J., He, M., Xu, N., Zhang, J., Qian, F., Feng, J., & Xiao, H. (2017). Characteristics of surface ozone and nitrogen oxides at urban, suburban, and rural sites in Ningbo, China. *Atmospheric Research*, 187, 67–68. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2016.12.006>
- Tyagi, S., Chaudhary, M., Ambedkar, A. K., Sharma, K., Gautam, Y. K., & Singh, B. P. (2022). Metal oxide nanomaterial-based sensors for monitoring environmental NO<sub>2</sub> and its impact on the plant ecosystem: A review. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-20185-z>
- U.S. Environmental Protection Agency. (n.d.). *Air quality*. <https://www.epa.gov/>
- Wang, Y., Hu, B., Tang, G., Ji, D., Zhang, H., Bai, J., Wang, X., & Wang, Y. (2013). Characteristics of ozone and its precursors in Northern China: A comparative study of three sites. *Atmospheric Research*, 132–133, 450–459. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2013.04.005>
- Wrage, N., Velthof, G., van Beusichem, M., & Oenema, O. (2001). Role of nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide. *Soil Biology and Biochemistry*, 33(12), 1723–1732. [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(01\)00096-7](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(01)00096-7)
- Zhao, S., Hu, B., Liu, H., Du, C., Xia, X., & Wang, Y. (2021). The influence of aerosols on the NO<sub>2</sub> photolysis rate in a suburban site in North China. *Science of the Total Environment*, 767, 144788. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144788>
- Zhang, J., Wei, Y., & Fang, Z. (2019). Ozone pollution: A major health hazard worldwide. *Frontiers in Immunology*, 10, 2518. <https://doi.org/10.3389/fimmu.2019.02518>