



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
TECHNICAL UNIVERSITY OF CRETE

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ & ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ  
ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ: ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

# **Μελέτη της κατανομής μεγέθους των λεπτόκοκκων σωματιδίων στο σταθμό του Ακρωτηρίου: Επίδραση του αστικού περιβάλλοντος και εποχιακές διακυμάνσεις**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΤΡΙΑΝΤΑΦΥΛΛΑΚΗ ΜΑΡΙΑ**

---

## **ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

Καθ. Λαζαρίδης Μιχαήλ (Επιβλέπων)

Αν.Καθ. Βουλγαράκης Απόστολος

Δρ. Σοφία Ειρήνη Χατουτσίδου

Χανιά 2023

## **Ευχαριστίες**

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Λαζαρίδη Μιχάλη, για την εμπιστοσύνη και την καθοδήγησή του.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ για τη συνεργασία οφείλω εξίσου στην κ. Χατουτσίδου Σοφία Ειρήνη, η βοήθεια, οι συμβουλές και η προσήνεια της οποίας ήταν πολύτιμες.

Τέλος, ευχαριστώ πολύ τους αγαπημένους μου ανθρώπους, που είναι πάντα εκεί...

---

## Περιεχόμενα

---

Περίληψη .....	4
Abstract.....	6
Εισαγωγή.....	8
Κεφάλαιο 1 Αιωρούμενα σωματίδια .....	11
1.1. Βασικά χαρακτηριστικά.....	11
1.1.1. Μάζα/Σχήμα.....	11
1.1.2. Μέγεθος .....	12
1.1.3. Συγκέντρωση .....	13
1.1.4. Χημική σύσταση .....	14
1.2. Ηλεκτρική κινητικότητα.....	15
1.3. Οπτικές ιδιότητες .....	17
1.3.1. Μήκος κύματος $\lambda$ .....	17
1.3.2. Δείκτης διάθλασης $m$ .....	18
1.4. Πηγές λεπτών αιωρούμενων σωματιδίων .....	19
1.5. Επιδράσεις αιωρούμενων σωματιδίων .....	22
1.5.1. Ανθρώπινη υγεία.....	22
1.5.2. Κλίμα .....	24
1.5.3. Ατμοσφαιρική ρύπανση.....	26
Κεφάλαιο 2 Στατιστικά στοιχεία μεγέθους αιωρούμενων σωματιδίων.....	28
2.1. Περιγραφή κατανομών μεγέθους .....	28
2.2. Λογαριθμικές κατανομές μεγέθους .....	30
2.3. Μαθηματική έκφραση κανονικής & λογαριθμικής-κανονικής κατανομής.....	32
Κεφάλαιο 3 Φυσικές & Χημικές διεργασίες αιωρούμενων σωματιδίων.....	34
3.1. Χημικές διεργασίες .....	34
3.2. Φυσικές διεργασίες.....	35
3.2.1. Πυρηνοποίηση .....	35
3.2.2. Συμπύκνωση/Εξάτμιση .....	39
3.2.3. Συσσωμάτωση-Συσσώρευση.....	40
Κεφάλαιο 4 Πειραματική διαδικασία .....	41
4.1. Περιγραφή περιοχής μελέτης .....	41

4.2. Οργανολογία .....	42
4.2.1. Φασματομετρητής SMPS3082 (Scanning Mobility Particle Sizer) .....	43
4.2.2. Μετρητής σωματιδίων συμπύκνωσης CPC3750 (TSI) (Condensation Particle Counter) .....	45
Κεφάλαιο 5 Επεξεργασία αποτελεσμάτων .....	49
5.1. Στατιστική ανάλυση .....	49
5.2. Μηνιαίες διακυμάνσεις.....	53
5.2.1. Μηνιαίες κατανομές αριθμητικής συγκέντρωσης.....	54
5.3. Ωριαίες διακυμάνσεις.....	56
5.3.1. Κατανομές αριθμητικής συγκέντρωσης.....	60
5.4. Σαββατοκύριακα & Καθημερινές .....	62
5.4.1. Κατανομές αριθμητικής συγκέντρωσης για Σαββατοκύριακα & καθημερινές.....	63
5.5. Συσχέτιση μετεωρολογικών παραγόντων και αριθμητικής συγκέντρωσης αιωρούμενων σωματιδίων .....	65
5.5.1. Κατεύθυνση & ταχύτητα ανέμου .....	66
5.6. Πυρηνοποίηση.....	69
5.6.1. Συσχέτιση μετεωρολογικών παραγόντων με τα φαινόμενα πυρηνοποίησης .....	73
Συμπεράσματα .....	76
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α.....	78
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β .....	84
Βιβλιογραφία.....	94

---

## Περίληψη

---

Για τη διεξαγωγή της παρούσας διπλωματικής πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις αριθμητικής συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων στην παράκτια προαστιακή περιοχή του Ακρωτηρίου Χανίων. Οι μετρήσεις ολοκληρώθηκαν σε διάστημα 100 ημερών, για σωματίδια μεγέθους από 14,07 – 736,5 nm. Μελετήθηκαν οι μηνιαίες διακυμάνσεις, με τον Ιανουάριο να σημειώνει, παρά τη μικρή συνεισφορά στο σύνολο της δειγματοληψίας, τις υψηλότερες συγκεντρώσεις λεπτών σωματιδίων με μεγαλύτερη συνεισφορά στην περιοχή των 31 nm. Τον ίδιο μήνα, εξαιτίας των χαμηλών θερμοκρασιών οι υψηλότερες συγκεντρώσεις μετρήθηκαν στα διαστήματα μεταξύ 19:00 μ.μ - 00:00 π.μ. και 8:00 π.μ. - 13:00 μ.μ., υποδηλώνοντας τη σημαντική επίδραση των οικιακών καύσεων και της κυκλοφορίας στα επίπεδα της αριθμητικής συγκέντρωσης. Τους εαρινούς μήνες, το προφίλ συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων παρέμεινε το ίδιο, ωστόσο με χαμηλότερες τιμές των συγκεντρώσεων. Κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, ιδίως τον Ιούλιο, καταγράφηκαν υψηλά επίπεδα συγκεντρώσεων αιωρούμενων σωματιδίων μεταξύ 15:00 μ.μ. - 3:00 π.μ. λόγω της αυξημένης τουριστικής δραστηριότητας και της νυχτερινής ζωής. Παράλληλα, ύστερα από σύγκριση με τις διακυμάνσεις του Σαββατοκύριακου, διαπιστώθηκαν υψηλότερες συγκεντρώσεις τις εργάσιμες ημέρες της εβδομάδας, ιδίως για εύρος διαμέτρων 60 – 70 nm. Η θερμοκρασία συσχετίστηκε σε μέτριο βαθμό με την αριθμητική συγκέντρωση των σωματιδίων μόνο τον χειμώνα και την άνοιξη, όπου οι καύσεις για θέρμανση ήταν ακόμα απαραίτητες. Η επεξεργασία των μετρήσεων έδειξε επίσης, ότι οι χαμηλής ταχύτητας άνεμοι ευνοούν τη συσσώρευση σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Τον Ιανουάριο, η πλειοψηφία των ανέμων προήλθε από νοτιοδυτική και δυτική-νοτιοδυτική κατεύθυνση, γεγονός που συνδέει τις αυξημένες συγκεντρώσεις λεπτών σωματιδίων με τις εκπομπές από την πόλη των Χανίων. Οι επιδράσεις από τους κοντινούς οικισμούς του Ακρωτηρίου,

το αεροδρόμιο και το λιμάνι της Σούδας δεν συνέβαλαν ισχυρά στη διαμόρφωση της κατανομής των αιωρούμενων σωματιδίων. Εξίσου σημαντική διαπιστώθηκε η συμβολή των σωματιδίων προερχόμενων από τη θάλασσα, τα οποία μετέφεραν οι βόρειοι – βορειοδυτικοί άνεμοι στην περιοχή του σταθμού. Τέλος, εξετάστηκαν 11 γεγονότα πυρηνοποίησης, που παρατηρήθηκαν κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας, με μέσο ρυθμό σχηματισμού και ανάπτυξης σωματιδίων  $0,113 \text{ cm}^{-3} \times \text{s}^{-1}$  και  $2,93 \text{ nm} \times \text{h}^{-1}$  αντίστοιχα. Τα περισσότερα από αυτά έλαβαν χώρα τον Μάιο μεταξύ 11:00 π.μ. -14:30 μ.μ και η παρουσία τους συνδέθηκε κυρίως με μεταφορά αερίων μαζών από τη θάλασσα.

---

## Abstract

---

In order to conduct this thesis, measurements of the particle number size distribution of airborne particles in the coastal suburban area of Akrotiri, Chania were carried out. The measurements were completed over a period of 100 days, for particles ranging in the size from 14.07 - 736.5 nm. Monthly variations were studied, with January having the highest concentrations of fine particles at the 31 nm size range, despite a minimal contribution to the total sampling. In the same month, due to low temperatures, higher concentrations were measured between 7:00 pm - 00:00 am and 8:00 am - 1:00 pm, indicating the significant influence of domestic heating and traffic on particle number concentration levels. During spring, the particle number concentration profile remained the same, but with lower levels of concentration. During summer, especially in July, high levels of particle concentrations were recorded between 15:00 pm - 3:00 am due to increased tourist activity and nightlife. At the same time, in comparison to weekend variations, higher number concentration was found on weekdays, especially in the size range of 60 - 70 nm. Temperature was moderately correlated to the number concentration of particles only in winter and spring, when combustion for heating purposes was still necessary. Data analysis has also showed that low-speed winds favour the accumulation of particles in the atmosphere. In January, the majority of the winds came from south-west and west-south-west directions, which links the increased fine particle concentrations with emissions from the city of Chania. Influence from the nearby domestic area of Akrotiri, the airport and the port of Souda did not strongly contribute with the particle number size distribution. Equally important was the contribution of particles arriving directly from the sea, which were carried by the north-northwest winds in the area of the station. Finally, 11 nucleation events were recognised during the sampling period with an average

formation and growth rate of  $0.1131 \text{ cm}^{-3} \times \text{s}^{-1}$  and  $2.93 \text{ nm} \times \text{h}^{-1}$  respectively. Most of them occurred in May between 11:00 am - 2:30 pm and their presence was favored by the sea breeze.



---

## Εισαγωγή

---

Η μελέτη των αιωρούμενων σωματιδίων και των επιπτώσεών τους στο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία αποτελεί θέμα μεγάλου ενδιαφέροντος στην επιστημονική κοινότητα τα τελευταία χρόνια. Ως αιωρούμενα ορίζονται τα σωματίδια, που ανήκουν στο εύρος διαμέτρων 0,001-100  $\mu\text{m}$ , εύρος στο οποίο υπάρχει η δυνατότητα να παραμένουν για εύλογο χρονικό διάστημα αιωρούμενα στον ατμοσφαιρικό αέρα. Σε αστικές περιοχές τα λεπτά σωματίδια απαντώνται ως προϊόντα καύσης (πχ.αιθάλη, καπνός) και ατμοσφαιρικών διεργασιών (π.χ. πυρηνοποίηση, συμπύκνωση), μεταφοράς αερομεταφερόμενης σκόνης (πχ σκόνη από τη Σαχάρα), ενώ στις περιπτώσεις παράκτιων περιοχών απαντώνται συν τοις άλλοις υπό τη μορφή θαλασσινού άλατος και άμμου (Hinds, 1999). Επιπλέον, διάφορες φυσικές και χημικές διεργασίες, που λαμβάνουν χώρα στην ατμόσφαιρα, συμβάλουν στον σχηματισμό, την ανάπτυξη και την κατακρήμνιση των αιωρούμενων σωματιδίων. Οι χημικές διεργασίες περιλαμβάνουν το σχηματισμό δευτερογενών σωματιδίων, τις χημικές αντιδράσεις μεταξύ ρύπων και το σχηματισμό όξινης βροχής, ενώ τις φυσικές διεργασίες συνιστούν η πυρηνοποίηση, η συμπύκνωση/εξάτμιση και η συσσωμάτωση.

Η πηγή προέλευσης κατέχει καθοριστικό ρόλο στο μέγεθος και τη χημική σύσταση των σωματιδίων, κατά συνέπεια και στον βαθμό επικινδυνότητάς τους. Τα λεπτά σωματίδια (fine particles  $\leq 2.5 \mu\text{m}$  ή  $\text{PM}_{2.5}$ ), των οποίων το μέγεθος επιτρέπει την εισχώρησή τους βαθύτερα στο ανθρώπινο αναπνευστικό σύστημα, δύναται να έχουν σοβαρές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία καθώς έχουν συσχετιστεί με αναπνευστικές και καρδιαγγειακές παθήσεις ακόμα και με πρόωρο θάνατο (Λαζαρίδης, 2010). Οι αρνητικές επιδράσεις ωστόσο δεν έχουν αποκλειστικό αποδέκτη τον άνθρωπο. Η ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα, τα μετεωρολογικά φαινόμενα όπως και η διαμόρφωση του παγκόσμιου και τοπικού κλίματος εξαρτώνται ισχυρά από την ποιότητα

και τη συγκέντρωση των σωματιδίων του αέρα και ως εκ τούτου, είναι κρίσιμο να εξετάζονται οι πηγές, τα χαρακτηριστικά και οι διεργασίες τους στο περιβάλλον.

Το μέγεθος των αιωρούμενων σωματιδίων αποτελεί σημαντικό παράγοντα για την κατανόηση της συμπεριφοράς και των επιπτώσεών τους. Οι κατανομές μεγέθους σωματιδίων περιγράφουν την κατανομή του εκάστοτε μεγέθους των σωματιδίων σε ένα δεδομένο δείγμα αέρα. Η λογαριθμική κατανομή (lognormal size distribution) αποτελεί τον συνηθέστερο τρόπο αναπαράστασης των κατανομών μεγέθους, οι οποίοι μπορούν να περιγραφούν με όρους μάζας, όγκου ή αριθμητικής συγκέντρωσης και η μαθηματική τους έκφραση μπορεί να παρέχει σημαντικές πληροφορίες για τη συμπεριφορά ενός δείγματος σωματιδίων στην ατμόσφαιρα.

Λαμβάνοντας υπόψιν τα παραπάνω, πραγματοποιήθηκαν στο Ακρωτήρι Χανίων μετρήσεις αριθμητικής συγκέντρωσης, κατασκευάστηκαν οι κατανομές πλήθους και έπειτα μελετήθηκαν οι παράγοντες, από τους οποίους επηρεάζεται τόσο ο αριθμός των σωματιδίων όσο και η μεταφορά τους στην ατμόσφαιρα. Τα δεδομένα αριθμητικής συγκέντρωσης (10 – 700 nm) καταγράφηκαν με τη χρήση του οργάνου SMPS 3082 (Scanning Mobility Particle Sizer, TSI) στον σταθμό μετρήσεων ατμοσφαιρικών ρύπων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Ιδιαίτερη βαρύτητα δόθηκε στην ερμηνεία των λογαριθμικών κατανομών μέσης αριθμητικής συγκέντρωσης, από τις οποίες διεξήχθησαν συμπεράσματα για το πλήθος, το είδος και την προέλευση των αιωρούμενων σωματιδίων. Επιπρόσθετα, μέσω των φασμάτων κατανομής αριθμητικής συγκέντρωσης (particle number size distribution spectrum) μελετήθηκαν φαινόμενα πυρηνοποίησης, που έλαβαν χώρα κατά το χρονικό διάστημα των μετρήσεων. Σε επόμενη φάση της εργασίας, λήφθηκαν μετεωρολογικά δεδομένα για την υπο εξέταση περιοχή, με τη βοήθεια των οποίων έγινε ανάλυση της επίδρασης των μετεωρολογικών παραμέτρων και της συνεισφορά του ανέμου στη μεταφορά, τη συγκέντρωση και την κατανομή των αιωρούμενων ρύπων στην περιοχή. Τέλος, αναφορικά με τη μελέτη (Koranakakis, et al., 2018), που είχε πραγματοποιηθεί παλαιότερα στον

σταθμό του Ακρωτηρίου, έγιναν συγκρίσεις μεταξύ των αποτελεσμάτων και συμπερασμάτων για την καλύτερη προσέγγιση της συμπεριφοράς των ΑΣ στην ευρύτερη περιοχή του Ακρωτηρίου. Συμπληρωματικά με τα παραπάνω, έγιναν ορισμένες αναφορές σε στοιχεία από σχετική μελέτη, που έλαβε χώρα στον σταθμό Φινοκαλιάς, Λασιθίου (Kalivitis, et al., 2019).

---

## Κεφάλαιο 1

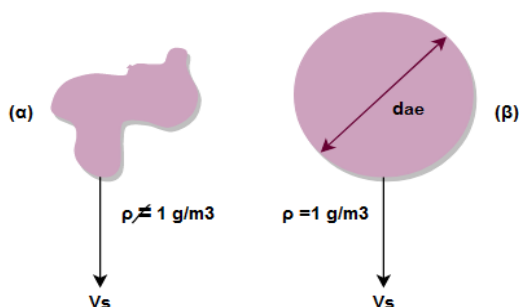
### Αιωρούμενα σωματίδια

---

#### 1.1. Βασικά χαρακτηριστικά

##### 1.1.1. Μάζα/Σχήμα

Φυσικά χαρακτηριστικά, τα οποία καθορίζουν ένα αιωρούμενο σωματίδιο, είναι το μέγεθος και το σχήμα του. Το μέγεθος, η χημική του σύσταση, οι οπτικές ιδιότητες καθορίζουν τον τρόπο με τον οποίο τείνει να συμπεριφερθεί ένα αιωρούμενο σωματίδιο (ΑΣ) στην ατμόσφαιρα. Για να μπορεί να χαρακτηριστεί ένα σωματίδιο “αιωρούμενο” θα πρέπει να έχει διάμετρο τέτοια ( $< 100 \mu\text{m}$ ), που να του επιτρέπει να αιωρείται για μεγάλο χρονικό διάστημα (Λαζαρίδης, 2015). Με τον όρο μέγεθος αναφερόμαστε ουσιαστικά είτε στη διάμετρο, η οποία δίνεται συχνότερα σε nm ή  $\mu\text{m}$ , είτε στην ακτίνα του σωματιδίου. Σε αυτό το σημείο είναι αναγκαίο να σημειωθεί, ότι σχεδόν κανένα αιωρούμενο σωματίδιο δεν είναι απόλυτα σφαιρικό. Αντιθέτως τα σωματίδια, που συνυπάρχουν σε έναν όγκο ατμόσφαιρας, έχουν ακαθόριστο και διαφορετικό σχήμα και μέγεθος το καθένα. Έτσι, για τη διευκόλυνση της μελέτης τους εφαρμόζεται η παραδοχή της αεροδυναμικής διαμέτρου  $d_{ae}$ , η οποία ορίζεται ως η διάμετρος ενός σωματιδίου με πυκνότητα  $1 \text{ g} \times \text{cm}^{-3}$  που έχει την ίδια ταχύτητα εναπόθεσης στον αέρα με το υπό εξέταση σωματίδιο (**Σχήμα 1**). Η διάμετρος αυτή σχετίζεται επίσης με τον χρόνο παραμονής του ΑΣ στην ατμόσφαιρα.



**Σχήμα 1:** Ένα τυχαίο αιωρούμενο σωματίδιο **(α)** σε ρεαλιστικό σχήμα **(β)** σφαιρικού σχήματος με την αντίστοιχη αεροδυναμική διάμετρο.

Ανάλογα με την μέθοδο μέτρησης αιωρούμενων σωματιδίων ορίζονται η οπτική διάμετρος, η διάμετρος ισοδύναμου όγκου καθώς και η διάμετρος Stokes, η οποία ορίζεται ως η διάμετρος σφαίρας με την ίδια πυκνότητα και ίδιο ρυθμό εναπόθεσης με το εξεταζόμενο σωματίδιο.

### 1.1.2. Μέγεθος

Το μέγεθος των ΑΣ αποτελεί βασικό παράγοντα για τον προσδιορισμό των πιθανών επιπτώσεών τους στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι επιπτώσεις των ΑΣ στην υγεία συνδέονται με το μέγεθος των σωματιδίων, που μπορούν να εισχωρήσουν στο ανώτερο αναπνευστικό σύστημα. Γενικά, όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των σωματιδίων, τόσο σημαντικότερες είναι οι επιπτώσεις τους στην υγεία. Ειδικότερα, οι δύο βασικές κατηγορίες μεγέθους ΑΣ είναι τα λεπτά και τα χοντρά σωματίδια, τα οποία έχουν διαφορετικά χαρακτηριστικά και πρέπει να μελετώνται ξεχωριστά. Τα λεπτά σωματίδια ή  $PM_{2.5}$  έχουν αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη από  $2,5 \mu m$  και τα χονδρά ή  $PM_{10}$  έχουν αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη από  $10 \mu m$ . Η κατηγοριοποίηση αυτή (**Πίνακας 1**) χρησιμοποιείται κυρίως αναφορικά με την έκθεση του ανθρώπου σε περιβάλλοντα με αιωρούμενα σωματίδια (Λαζαρίδης, 2015).

**Πίνακας 1:** Κατηγοριοποίηση μεγέθους αιωρούμενων σωματιδίων αναφορικά με την ανθρώπινη έκθεση σε αυτά.

Χαρακτηρισμός	Διάμετρος ( $\mu m$ )
Λεπτά (fine)	0,003 - 3
Χονδρά (coarse)	> 1-3

Μία δεύτερη, εξίσου σημαντική κατηγοριοποίηση (**Πίνακας 2**) μεγέθους ΑΣ γίνεται για την ερμηνεία των αντίστοιχων κατανομών, στις οποίες γίνεται αναλυτικότερη αναφορά στο επόμενο κεφάλαιο.

**Πίνακας 2:** Κατηγοριοποίηση αιωρούμενων σωματιδίων βάσει διαμέτρου για την ερμηνεία των κατανομών.

	Χαρακτηρισμός	Διάμετρος ( $\mu\text{m}$ )
Υπέρλεπτα (ultrafine)	Πυρήνες (nucleation mode)	$< 0,01$
	Σωματίδια Άιτκεν (Aitkin mode)	$0,01 < d < 0,1$
	Σωματίδια περιοχής συσσώρευσης (accumulation mode)	$0,1 < d < 1-3$

Τα λεπτόκοκκα σωματίδια ( $< 1\mu\text{m}$ ) προκαλούν ιδιαίτερη ανησυχία καθώς, εξαιτίας του μεγέθους τους, μπορούν να διεισδύσουν βαθύτερα στους πνεύμονες περνώντας ακόμη και στην κυκλοφορία του αίματος, γεγονός που μπορεί να προκαλέσει μια σειρά από δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία. Επίσης, είναι πιθανότερο να παραμείνουν αιωρούμενα στον αέρα για μεγάλα χρονικά διαστήματα, πράγμα που σημαίνει ότι μπορούν να μεταφερθούν σε μεγάλες αποστάσεις και να επηρεάσουν την ποιότητα του αέρα και σε ευρύτερη περιοχή.

### 1.1.3. Συγκέντρωση

Η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων σε έναν όγκο αέρα εκφράζεται με δύο βασικούς τρόπους, ανάλογα τον σκοπό μελέτης τους. Ωστόσο αυτή η συγκέντρωση αφορά ένα σύνολο αιωρούμενων σωματιδίων (αεροζόλ) και δεν πρέπει να συγχέεται σε καμία περίπτωση με την πυκνότητα του κάθε σωματιδίου μεμονωμένα.

Οι τρόποι αυτοί μελέτης είναι η συγκέντρωση μάζας και αριθμού. Πιο συγκεκριμένα:

– Στην περίπτωση που πραγματοποιείται μελέτη για την επίδραση των ΑΣ στην ανθρώπινη υγεία ή το περιβάλλον, εξετάζεται η μάζα των ΑΣ σε μία μονάδα όγκου (mass concentration). Η πυκνότητα μάζας εκφράζεται σε μονάδες μάζας ανα όγκο  $\text{g} \times \text{m}^{-3}$ .

– Στην περίπτωση που η μελέτη αφορά κάποιο ατμοσφαιρικό φαινόμενο ή διεργασία στην ατμόσφαιρα μεταξύ των σωματιδίων, η πυκνότητα εξετάζεται βάσει του αριθμού ΑΣ που είναι συγκεντρωμένα σε έναν όγκο και εκφράζεται ως  $\text{counts} \times \text{m}^{-3}$  (Hinds, 1999).

#### **1.1.4. Χημική σύσταση**

Τα αιωρούμενα σωματίδια, ως ένα σύνθετο μίγμα χημικών ενώσεων (κυρίως άνθρακα, αζώτου, θείου, μετάλλων και σκόνης ορυκτών), έχουν μεταβαλλόμενη χημική σύσταση, η οποία μπορεί να ποικίλλει σε μεγάλο βαθμό ανάλογα με τις συνθήκες κάτω από τις οποίες σχηματίστηκαν. Συγκεκριμένα η χημική σύσταση των ΑΣ εξαρτάται από τα εξής:

- Πηγές εκπομπής
- Φωτοχημεία (φωτοχημικές αντιδράσεις πρωτογενών ρύπων (οξειδία αζώτου, υδρογονάνθρακες (H/C) και πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs) και μετατροπή τους σε νέους ρύπους (δευτερογενείς οργανικές ενώσεις) με τη συμβολή της υπεριώδους ακτινοβολίας)
- Σχετική υγρασία (RH)
- Μετεωρολογικές παραμέτρους (Θερμοκρασία, σχετική υγρασία, ακτινοβολία)
- Ετερογενείς χημικές αντιδράσεις (χημικές αντιδράσεις στην επιφάνεια σωματιδίων)

Τα λεπτόκοκκα σωματίδια ταξινομούνται συνήθως σε δύο κύριες κατηγορίες με βάση τη χημική τους σύνθεση: τα πρωτογενή σωματίδια

και τα δευτερογενή σωματίδια. Τα πρωτογενή ΑΣ αναφέρονται σε σωματίδια που εκπέμπονται απευθείας στον αέρα από μια πηγή, όπως οι εκπομπές από οχήματα, βιομηχανικές διεργασίες και πυρκαγιές. Τα δευτερογενή ΑΣ αναφέρονται σε σωματίδια που σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα ως αποτέλεσμα χημικών αντιδράσεων μεταξύ ρύπων και ατμοσφαιρικών αερίων.

Η χημική σύσταση των λεπτών σωματιδίων επηρεάζει σε ορισμένες περιπτώσεις την τοξικότητα και τη δυνατότητα των ΑΣ να διεισδύουν στο ανθρώπινο αναπνευστικό σύστημα, προκαλώντας έτσι βλάβες στους ιστούς των πνευμόνων και στο καρδιαγγειακό σύστημα. Τέτοιου είδους τοξικά και επιβλαβή συστατικά των ΑΣ περιλαμβάνουν μέταλλα, όπως ο μόλυβδος, το κάδμιο και το νικέλιο, τα οποία μπορούν να προκαλέσουν αναπνευστικές και καρδιαγγειακές παθήσεις καθώς και ορισμένες μορφές καρκίνου. Τα ΑΣ μπορεί επίσης να περιέχουν οργανικές ενώσεις, όπως πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs) και πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs), οι οποίες είναι γνωστές για τις τοξικές και καρκινογόνες ιδιότητές τους (Λαζαρίδης, 2015).

Η χημική σύνθεση των ΑΣ μπορεί επίσης να επηρεάσει την ατμοσφαιρική τους συμπεριφορά και τη δυνατότητά τους να συμβάλουν στην κλιματική αλλαγή. Για παράδειγμα, τα ΑΣ μπορούν να λειτουργήσουν ως πυρήνες συμπύκνωσης νεφών (CCN), οι οποίοι μπορούν να επηρεάσουν το σχηματισμό νεφών. Επιπλέον, τα ΑΣ μπορεί να περιέχουν μαύρο άνθρακα, ο οποίος είναι ισχυρός απορροφητής της ηλιακής ακτινοβολίας, συμβάλλοντας έτσι στην αύξηση της θερμοκρασίας της ατμόσφαιρας (Λαζαρίδης, 2010).

## **1.2. Ηλεκτρική κινητικότητα**

Μία από τις πιο σημαντικές ιδιότητες των ΑΣ, που θα μας απασχολήσει αρκετά όσον αφορά τη μέθοδο δειγματοληψίας για την παρούσα εργασία, αφορά την ηλεκτρική κινητικότητα. Δηλαδή την κινητική ενέργεια που αποκτούν τα ηλεκτρικώς φορτισμένα ΑΣ, όταν εφαρμοστεί πάνω τους μία δύναμη ηλεκτρικού πεδίου. Στην περίπτωση που η

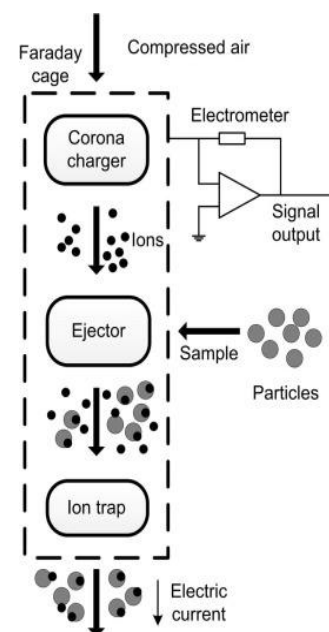


δύναμη αυτή ασκηθεί σε σωματίδια με πολύ ισχυρό φορτίο, η τιμή της έχει την δυνατότητα να ξεπεράσει έως και τρεις τάξεις μεγέθους την αντίστοιχη βαρυτική δύναμη του σωματιδίου (Hinds, 1999).

Μέσα σε έναν όγκο αέρα τα αιωρούμενα σωματίδια εξαιτίας των αλληπάλληλων μεταξύ τους συγκρούσεων μεταφέρουν πάντοτε ηλεκτρικό φορτίο. Άλλοτε θετικό, άλλοτε αρνητικό και σπανιότερα μηδενικό. Η ποσότητα φορτίου  $q$  που φέρει ένα σωματίδιο, εκφράζεται συναρτήσει του φορτίου του ηλεκτρονίου, το οποίο ισοδυναμεί με  $q_e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$  (Coulomb) έχοντας έτσι την εξίσωση  $q = n \times 1,6 \times 10^{-19}$ , όπου  $n$  οι μονάδες φορτίου ενός σωματιδίου. Είναι σαφές λοιπόν, ότι γύρω από τα φορτισμένα σωματίδια υφίσταται ένα ηλεκτρικό πεδίο έντασης  $E$ , μέσα στο οποίο ασκούνται ηλεκτρικές δυνάμεις  $F$  πάνω στα σωματίδια/φορτία. Η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου με εξίσωση  $E = \frac{F}{q}$  υπολογίζεται με την εφαρμογή του νόμου Coulomb, μέσω του οποίου λαμβάνεται υπόψιν η μεταβαλλόμενη τάση των τιμών  $n$  και  $E$  σε σχέση με τον χρόνο και τον χώρο.

Ένα ΑΣ μπορεί να φορτιστεί ηλεκτρικά με τέσσερις (4) βασικούς τρόπους (Hinds, 1999).

1. Φόρτιση μέσω φλόγας (flame charging)
1. Στατική ηλεκτρίση (static electrification)
- 1.3 Ηλεκτρολυτική φόρτιση (electrolytic charging)
- 1.3 Ηλεκτρίση σπρέυ (spray electrification)
- 1.3 Φόρτιση επαφής (contact charging)
1. Φόρτιση διασποράς (diffusion charging)
1. Φόρτιση πεδίου (field charging)



**Σχήμα 2:** Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας φόρτισης ενός δείγματος σωματιδίων με τη μέθοδο της διασποράς μέσα σε έναν κλωβό Faraday.

### 1.3 Οπτικές ιδιότητες

Ο Ήλιος αποτελεί τη βασική πηγή ενέργειας της Γης, η οποία εκπέμπεται και διαδίδεται μέσω ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων στη Γη. Τα αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα έχουν την ικανότητα να απορροφούν και να σκεδάζουν την προσπίπτουσα ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, στην προκειμένη περίπτωση την ηλιακή και την ακτινοβολία του εδάφους. Η ηλιακή ακτινοβολία στην πορεία της προς την επιφάνεια του εδάφους περνά διαμέσου της ατμόσφαιρας, μέσα στην οποία ένας μέρος της απορροφάται και σκεδάζεται είτε από ένα σύνολο ΑΣ είτε από μεμονωμένα σωματίδια. Το παραπάνω φαινόμενο περιγράφεται συνολικά με τον όρο “εξασθένιση ακτινοβολίας” και σχετίζεται άμεσα με το μήκος κύματος  $\lambda$  της προσπίπτουσας ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, το μέγεθος του σωματιδίου και τον δείκτη διάθλασης  $n$ .

Ένα ποσοστό της ακτινοβολίας που φτάνει τελικά στο έδαφος, ανακλάται πίσω στο διάστημα ενώ το υπόλοιπο απορροφάται από την επιφάνεια και επανεκπέμπεται ως ακτινοβολία μεγάλου μήκους κύματος. Αυτή η ακτινοβολία (υπέρυθρη) θα απορροφηθεί στη συνέχεια από ορισμένα αέρια της ατμόσφαιρας, όπως οι υδρατμοί, το διοξείδιο του άνθρακα, το τροποσφαιρικό όζον (αέρια θερμοκηπίου). Αυτή η διαδικασία μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της θερμοκρασίας των σωματιδίων, η οποία μπορεί να επηρεάσει τη σταθερότητα και την αντιδραστικότητά τους (Καπακίδου, 2014).

#### 1.3.1 Μήκος κύματος $\lambda$

Το μήκος κύματος της ακτινοβολίας συσχετίζει την ταχύτητα του φωτός  $c$  με την συχνότητα  $f$  με την εξής μαθηματική σχέση  $\lambda = \frac{c}{f}$ , με  $c = 2,9979 \times 10^8 \text{ m} \times \text{s}^{-1}$ .

### 1.3.2 Δείκτης διάθλασης $m$

Ο δείκτης διάθλασης αποτελεί σημαντική παράμετρο για την μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων και περιγράφεται ως το πηλίκο της ταχύτητας του φωτός στο κενό προς την αντίστοιχη στο υπο εξέταση μέσο. Η μαθηματική έκφρασή του διαφοροποιείται ανάλογα με την απορροφητικότητα του υλικού/μέσου και της κατάστασης του συστήματος και του μήκους κύματος της ακτινοβολίας.

Για υλικά με μηδενική απορροφητικότητα ο δείκτης διάθλασης έχει πάντοτε τιμή μεγαλύτερη της μονάδας και εκφράζεται ως  $m = \frac{c}{v_p}$ , ενώ για απορροφητικά υλικά η μαθηματική του έκφραση είναι μιγαδικής μορφής με  $m = m' \times (1 - a \times i)$  όπου  $m'$  ο πραγματικός δείκτης διάθλασης και  $a$  ένας συντελεστής σχετιζόμενος με την τον συντελεστή απορρόφησης  $A = \frac{\pi \times 4 \times a}{\lambda}$  του υλικού.

Στην περίπτωση όπου το σύστημα αποτελείται από δύο φάσεις εφαρμόζεται ο σχετικός δείκτης διάθλασης  $m_r = \frac{v_m}{v_p}$ , ο οποίος ορίζεται ως η ταχύτητα του φωτός στο μέσο προς την αντίστοιχη ταχύτητα μέσα στο σωματίδιο. Ωστόσο, όσον αφορά τα αιωρούμενα σωματίδια (ή αεροζόλ) ο σχετικός και ο πραγματικός δείκτης διάθλασης είναι κοινός καθώς οι τιμές του δείκτη διάθλασης στο κενό και τον αέρα σχεδόν ταυτίζονται ( $m_{air} = m = \sim 1$ ).

Για τον υπολογισμό του  $m$  για διαφορετικές τιμές μηκών κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας χρησιμοποιείται η οπτική παράμετρος μεγέθους  $\alpha$ , η οποία συνδέει με λόγο το μέγεθος του σωματιδίου ( $\pi \times d$ ) με το μήκος κύματος  $\lambda$  της ακτινοβολίας.

$$\alpha = \frac{\pi \times d}{\lambda} \quad (1)$$

Σε ατμοσφαιρικές συνθήκες η εξασθένιση πραγματοποιείται εξαιτίας της ύπαρξης αιωρούμενων σωματιδίων, τα οποία απορροφούν και σκεδάζουν την προσπίπτουσα ακτινοβολία. Η ένταση του φαινομένου εξαρτάται αφενός από τον συντελεστή εξασθένησης από  $A \Sigma$   $\sigma_e$  καθώς και την απόσταση  $L$  που θα διανύσει το φως μέσα στα  $A \Sigma$ .

$$\frac{dI_{\lambda}}{I_{\lambda}} = -\sigma_e \times L \quad (2)$$

Αφετέρου, εξαρτάται από το ρυθμό της εξασθένησης της ακτινοβολίας  $Q_e$ , που ορίζεται ως ο λόγος της ενέργειας που απορροφάται και σκεδάζεται από το σωματίδιο προς την ενέργεια που προσπίπτει γεωμετρικά (ενέργεια που προσπίπτει στην εγκάρσια τομή του σωματιδίου ανά δευτερόλεπτο) πάνω του. Το σύνηθες εύρος τιμών  $Q_e$  για τα σωματίδια είναι 0 - 5.

#### 1.4. Πηγές λεπτών αιωρούμενων σωματιδίων

Τα αιωρούμενα σωματίδια σε παράκτιες προαστιακές περιοχές, όπως το Ακρωτήρι Χανίων, μπορεί να προέρχονται από διάφορες πηγές, τόσο φυσικές όσο και ανθρωπογενείς (**Πίνακας 3**). Ορισμένες από τις φυσικές πηγές λεπτών σωματιδίων στις παράκτιες περιοχές είναι τα θαλασσινά άλατα, η σκόνη και οι λεπτοί κόκκοι της άμμου. Εξίσου σημαντικές πηγές αποτελούν η γύρη, οι πυρκαγές δασών και γεωργικών εκτάσεων καθώς και τα σωματίδια εδάφους (βακτήρια και ύλη από την αποσύνθεση φυτικών οργανισμών), που μεταφέρονται από τον άνεμο. Εκτός από αυτές τις φυσικές πηγές, υπάρχουν επίσης αρκετές ανθρωπογενείς πηγές λεπτών σωματιδίων σε παράκτιες προαστιακές περιοχές.

Μια από τις σημαντικότερες πηγές ανθρωπογενών σωματιδίων αποτελεί η κυκλοφοριακή δραστηριότητα. Τα οχήματα εκπέμπουν στον αέρα διάφορους ρύπους, συμπεριλαμβανομένων των λεπτών ΑΣ. Σε πυκνοκατοικημένες προαστιακές περιοχές με μεγάλη κυκλοφορία, οι εκπομπές αυτές μπορεί να συμβάλλουν σημαντικά στα συνολικά επίπεδα των ΑΣ. Ιδιαίτερα στην περιοχή του Ακρωτηρίου, σημαντική συμβολή στη συγκέντρωση ΑΣ έχουν οι εκπομπές των αεροσκαφών του πολιτικού και του στρατιωτικού αεροδρομίου καθώς και το λιμάνι της Σούδας. Εξαιτίας της πολυπληθούς τουριστικής προσέλευσης από τους πρώτους κιόλας ανοιξιάτικους μήνες, η έντονη δραστηριότητα τόσο του αεροδρομίου και του λιμανιού, όσο και των λοιπών μέσων μεταφοράς τείνουν να παράγουν πλήθος ΑΣ. Εκτός από τις εκπομπές λόγω των μέσων μεταφοράς, άλλες πηγές ΑΣ στις παράκτιες

προαστιακές περιοχές μπορεί να περιλαμβάνουν εκπομπές από βιομηχανικές εγκαταστάσεις, ναυτιλιακή δραστηριότητα, εμπορική και οικιακή θέρμανση, καθώς και κατασκευαστικές δραστηριότητες.

Μια άλλη σημαντική πηγή ΑΣ είναι οι οικιακές καύσεις για θέρμανση και μαγειρική. Οι ξυλόσομπες, τα τζάκια και το μαγείρεμα με στερεά καύσιμα αποτελούν συνήθεις πηγές εκπομπών ΑΣ στις προαστιακές περιοχές. Οι εκπομπές αυτές μπορούν να συμβάλουν σημαντικά στα τοπικά επίπεδα ΑΣ, ειδικά σε περιοχές όπου η καύση ξύλου και ορυκτών καυσίμων είναι η επικρατέστερη μέθοδος θέρμανσης.

Εκτός από την κυκλοφορία και τις οικιακές καύσεις, οι βιομηχανικές εγκαταστάσεις μπορούν επίσης να αποτελέσουν σημαντικές πηγές ΑΣ. Βιομηχανίες όπως οι σταθμοί ηλεκτροπαραγωγής, τα διυλιστήρια πετρελαίου και τα χημικά εργοστάσια μπορούν να εκπέμπουν μεγάλες ποσότητες σωματιδίων στον αέρα, ιδιαίτερα αν βρίσκονται κοντά σε κατοικημένες περιοχές. Οι εκπομπές από αυτές τις εγκαταστάσεις μπορούν να μεταφερθούν από τους ανέμους και να αποτεθούν σε στις γύρω περιοχές, συμβάλλοντας στα συνολικά επίπεδα σωματιδίων τους.

Τέλος, οι κατασκευαστικές δραστηριότητες, όπως η κατασκευή δρόμων, εργοτάξια, επισκευές, μπορούν επίσης να αποτελέσουν σημαντική πηγή ΑΣ στις αστικές περιοχές. Η σκόνη από τα εργοτάξια, καθώς και οι εκπομπές από βαρέα μηχανήματα και οχήματα που χρησιμοποιούνται, αυξάνουν τις συγκεντρώσεις ΑΣ στην ατμόσφαιρα. Συμπερασματικά, οι πηγές των λεπτών σωματιδίων στις παράκτιες προαστιακές περιοχές είναι πολυάριθμες και ποικίλες, από φυσικές έως ανθρωπογενείς πηγές. Συνεπώς για την πλήρη κατανόηση των επιπέδων ΑΣ σε μια παράκτια προαστιακή περιοχή, είναι σημαντικό να ληφθούν υπόψη όλες οι παραπάνω πηγές και η αντίστοιχη συμβολή της καθεμίας στα συνολικά επίπεδα ΑΣ της περιοχής.

**Πίνακας 3:** Παρουσίαση μέρους των ατμοσφαιρικών ρύπων, της διαδικασίας παραγωγής τους και της πηγής προέλευσής τους (Hinds, 1999; Λαζαρίδης, 2015).

Χημική ένωση	Διεργασία	Πηγή
Αιθάλη (στοιχειακός C, διαλυτές οργανικές ενώσεις, οργανικοί διαλύτες)	Ατελής καύση υδρογονανθράκων & βιομάζας	Οικιακή θέρμανση, πετρελαιοκίνητα οχήματα, πυρκαγιές, καύση γεωργικής γης
Θειικά ιόντα	Καύση	Βιομηχανία παραγωγής ενέργειας/πετρελαιο-κίνητα οχήματα
Νιτρικά ιόντα	Οξείδωση μονοξειδίου του αζώτου (NO)	Τροχοφόρα οχήματα
Αμμωνιακά ιόντα	Παραγωγή & χρήση λιπασμάτων	Βιομηχανία παραγωγής λιπασμάτων/ μεγάλες εκτάσεις
	Μέσω ανέμων & υδρολογικού κύκλου, εξάτμιση	Ωκεανοί (Cl Na Mg), έρημοι
Οργανικές ενώσεις(στοιχειακός & οργανικός C)	Επαναιώρηση-πρωτογενή Οξείδωση οργανικών αερίων-δευτερογενή	Αστικές & βιομηχανικές περιοχές, δάση(φυσική πηγή)

## **1.5.     Επιδράσεις αιωρούμενων σωματιδίων**

### **1.5.1.   Ανθρώπινη υγεία**

Ένα από τα σημαντικότερα ζητήματα που καλείται να αντιμετωπίσει η επιστημονική κοινότητα είναι οι επιβλαβείς επιπτώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων στην ανθρώπινη υγεία. Η σημασία της κατανόησης των επιπτώσεων αυτών αφορά τόσο την αποσαφήνιση της πηγής του προβλήματος, την επιλογή της κατάλληλης μεθόδου αντιμετώπισής του όσο και στην πρόληψή τους με την επιβολή περιβαλλοντικών μέτρων και στρατηγιών. Ιδιαίτερα με την παγκόσμια ανάπτυξη της βαριάς βιομηχανίας, των μεταφορών και του σύγχρονου τρόπου ζωής, τέτοιες πρακτικές κρίνονται αναγκαίες. Τα PM<sub>2.5</sub> είναι σε πολλές περιπτώσεις υπεύθυνα για καρδιαγγειακές νόσους και παθήσεις του ανώτερου αναπνευστικού, οι οποίες δύνανται να οδηγήσουν σε χρόνιες παθήσεις και ασθένειες υπερευαισθησίας (αλλεργίες) μέχρι και στον θάνατο (Goodman & Hänninen, 2014).

Όταν ένα άτομο εκτεθεί για ορισμένο χρονικό διάστημα σε έντονα ρυπασμένο περιβάλλον τα ΑΣ εισέρχονται στον οργανισμό του κατά κύριο λόγο μέσω της αναπνοής στο ανώτερο αναπνευστικό σύστημα (μύτη, ρινοφάρυγγας, λάρυγας). Στη συνέχεια οδηγούνται μέσω του μεταφορικού τμήματος (ρινικοί οδοί, ρινοφάρυγγας, λάρυγγας, τραχεία, βρόγχοι, βρογχιόλια) προς τους πνεύμονες (βρόγχοι, κυψελίδες), όπου υπό περιπτώσεις τα σωματίδια εναποτίθενται ή/και συσσωρεύονται. Η εναπόθεση στο ανθρώπινο αναπνευστικό σύστημα εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων (μικρότερα σωματίδια PM<sub>2.5</sub> εισχωρούν βαθύτερα στους πνεύμονες), τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά της φυσιολογίας του ανθρώπου.

Ο βαθμός στον οποίο τα ΑΣ επηρεάζουν αρνητικά την ανθρώπινη υγεία συνδέεται με δύο παράγοντες, την έκθεση και την δόση. Η έκθεση ενός ατόμου σε έναν ρύπο αποτελεί συνδυασμό της συγκέντρωσης του ρύπου στον χώρο και της χρονικής διάρκειας, που το το άτομο παραμένει σε αυτόν. Η δόση από την άλλη έχει να κάνει με την ποσότητα του ρύπου και χωρίζεται στις παρακάτω κατηγορίες.

- Δυνητική: η πραγματική ποσότητα που εισέρχεται στον οργανισμό
- Εφαρμοζόμενη: η πραγματική ποσότητα που αποτίθεται στους ιστούς
- Εσωτερική: η πραγματική ποσότητα που απορροφάται/ συσσωρεύεται στους ιστούς.

Η δόση είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης του ρύπου, του χρόνου, των φυσικοχημικών ιδιοτήτων, της δραστηριότητας του ατόμου, της μορφολογίας του αναπνευστικού του συστήματος, της ηλικίας, του φύλου καθώς και της γενικής κατάστασης της υγείας του. Συνεπώς δύο άτομα που εκτίθενται στον ίδιο χώρο και με τις ίδες ατμοσφαιρικές συνθήκες, δύνανται να επηρεαστούν με διαφορετικό τρόπο.

Οι επιδράσεις των αιωρούμενων σωματιδίων στην ανθρώπινη υγεία είναι κατά περίπτωση ήπιες (αλλεργίες, φτέρνισμα, βήχας), περισσότερο σοβαρές (άσθμα) έως και ιδιαίτερα επικίνδυνες (καρκίνος πνεύμονα, θρομβώσεις, καρδιακά επεισόδια, χρόνια αναπνευστικά προβλήματα).

Η επικινδυνότητα εξαρτάται σε μεγάλο ποσοστό από τη χημική σύσταση των σωματιδίων. Ουσίες όπως ο αμίαντος, οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (ΠΑΥς) και βιοαεροζόλ σε υψηλές συγκεντρώσεις δημιουργούν εξαιρετικά απειλητικές επιπτώσεις για την ανθρώπινη ζωή. Οι χημικές αυτές ενώσεις μπορούν να συσσωρεύονται στον οργανισμό με την πάροδο του χρόνου, οδηγώντας σε μακροπρόθεσμες επιπτώσεις στην υγεία. Για παράδειγμα, η έκθεση σε βαρέα μέταλλα έχει συνδεθεί με μια σειρά προβλημάτων υγείας, συμπεριλαμβανομένων νευρολογικών διαταραχών, αναπαραγωγικών προβλημάτων και αναπτυξιακών προβλημάτων στα παιδιά. Συγκεκριμένα οι ΠΑΥς είναι μια ομάδα χημικών ενώσεων, που παράγονται ως αποτέλεσμα της ατελούς καύσης ορυκτών καυσίμων, όπως ο άνθρακας, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο, καθώς και από την καύση βιομάζας και καπνού. Οι ΠΑΥ θεωρούνται καρκινογόνοι, δηλαδή μπορούν να προκαλέσουν καρκίνο, και έχουν συνδεθεί με διάφορες άλλες επιπτώσεις στην υγεία. Η εισπνοή είναι η κύρια οδός έκθεσης για τους ΠΑΥ και η έκθεση μπορεί να συμβεί μέσω της εισπνοής μολυσμένου αέρα ή της κατάποσης



μολυσμένων τροφίμων ή νερού. Έχει επίσης αποδειχθεί η τοξική επίδραση των ΠΑΥς στο DNA και τη λειτουργία των κυττάρων, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει σε αυξημένο κίνδυνο καρκίνου και άλλων προβλημάτων υγείας. Ορισμένες μελέτες έχουν επίσης υποδείξει ότι η έκθεση σε ΠΑΥς μπορεί να οδηγήσει σε αναπτυξιακές και αναπαραγωγικές επιπτώσεις, όπως μειωμένη γονιμότητα, χαμηλό βάρος γέννησης και γενετικές ανωμαλίες (Babak Kakavandi, 2023), (Chunxia Cao, 2021).

Μια άλλη πηγή  $PM_{2.5}$  που προκαλεί ιδιαίτερη ανησυχία είναι ο καπνός που παράγεται από την καύση βιομάζας, συμπεριλαμβανομένων των γεωργικών και δασικών πυρκαγιών (Λαζαρίδης, 2010). Ο καπνός βιομάζας περιέχει υψηλά επίπεδα  $PM_{2.5}$ , τα οποία μπορούν να έχουν σημαντικές επιπτώσεις στην ποιότητα του αέρα και την ανθρώπινη υγεία.

Εκτός από τις άμεσες επιπτώσεις στην υγεία, τα  $PM_{2.5}$  μπορούν επίσης να επηρεάσουν έμμεσα την υγεία αυξάνοντας την εξάπλωση ιών, συμπεριλαμβανομένης της γρίπης και του COVID-19, βακτηρίων (νόσος των λεγεωνάριων) καθώς και μολυσματικών ασθενειών (Λαζαρίδης, 2015). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα λεπτά σωματίδια μπορούν να αποδυναμώσουν το ανοσοποιητικό σύστημα του οργανισμού, καθιστώντας τον πιο ευάλωτο στις ασθένειες.

### **1.5.2. Κλίμα**

Η θέρμανση της Γης οφείλεται σε μικρό ποσοστό στην ενέργεια από το εσωτερικό της (~1%), ενώ τη μεγαλύτερη πηγή θερμικής ενέργειας αποτελεί ο Ήλιος. Έτσι συνδυαστικά με άλλους παράγοντες, καθορίζει σημαντικά τη θερμοκρασία και τις κλιματικές συνθήκες στον πλανήτη. Δεδομένου του καθοριστικού ρόλου που διαδραματίζουν τα αιωρούμενα σωματίδια στο ισοζύγιο ηλιακής ακτινοβολίας του συστήματος ατμόσφαιρας-γης, γνωστό και ως «Διαταραχή Ακτινοβολίας Αερολυμάτων/Aerosol Radiative Effect (ARE)», γίνεται αντιληπτή η κρισιμότητά τους όσον αφορά τις παγκόσμιες και τοπικές κλιματικές συνθήκες (Myhre, et al., 2013).

Όπως προαναφέρθηκε, τα σωματίδια που βρίσκονται αιωρούμενα ανάμεσα στο ανώτερο επίπεδο της ατμόσφαιρας και το έδαφος καθορίζουν συνεργιστικά με τη σύσταση των νεφών και ανάλογα τη θέση και τις οπτικές τους ιδιότητες, την πορεία των φωτονίων της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Σωματίδια που απαντώνται στα υψηλότερα ατμοσφαιρικά στρώματα, ιδανικότερα πάνω από το ύψος των νεφών, λειτουργούν κατά κανόνα ως “εμπόδια” στην πορεία της ηλιακής ακτινοβολίας προς τη Γη, αυξάνοντας έτσι την ποσότητα της ανακλώμενης ακτινοβολίας προς το διάστημα. Τέτοιου είδους σωματίδια είναι κυρίως αζωτούχα και θειικά άλατα, τα οποία επιφέρουν κατά συνέπεια συνθήκες ψύξης. Συγχρόνως σωματίδια, όπως ο μαύρος άνθρακας, σε χαμηλότερα ατμοσφαιρικά ύψη έχουν την τάση να δεσμεύουν αποτελεσματικότερα την υπέρυθη ηλιακή ακτινοβολία, προκαλώντας αύξηση της θερμοκρασίας κοντά στο επίπεδο του εδάφους (EEA, 2021). Τα συνηθέστερα απορροφητικά ΑΣ της ατμόσφαιρας είναι τα αέρια του θερμοκηπίου (υδρατμοί, διοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο, όζον, οξείδιο του αζώτου), τα άλατα πυριτίου και σιδήρου όπως και τα σωματίδια αιθάλης (μαύρου άνθρακα).

Εκτός από τις παραπάνω άμεσες επιδράσεις των ΑΣ στο κλίμα, υφίστανται επίσης έμμεσες διεργασίες συσχετιζόμενες με τη σύσταση των νεφών, με τις οποίες τα ΑΣ συμβάλουν στη διαμόρφωση των κλιματικών συνθηκών.

Οι επιφάνειες των λεπτόκοκκων ΑΣ δρουν συν τοις άλλοις και ως πυρήνες συμπύκνωσης για τη δημιουργία νεφών (cloud condensation nuclei CCN) (Kanakidou, 2014). Έτσι, με την επακόλουθη αύξηση της αριθμητικής τους συγκέντρωσης και κατά συνέπεια του πλήθους των μικρών υδροσταγονιδίων, σχηματίζονται πυκνότερα νέφη με υψηλότερο μέτρο ανακλαστικότητας και μεγαλύτερο οπτικό βάθος, πάνω στα οποία η ηλιακή ακτινοβολία θα ανακλαστεί προκαλώντας μείωση της θερμοκρασίας (cloud albedo) (Koren I, 2004; Hansen, 1997). Ταυτόχρονα εξαιτίας της αργής αύξησης του μεγέθους των μικρών σταγονιδίων προς μεγαλύτερα, τα οποία θα απομακρύνονταν υπο μορφή υετού από την ατμόσφαιρα, τα νέφη καταλαμβάνουν ολοένα και περισσότερη επιφάνεια εμποδίζοντας με

αυτόν τον τρόπο τη διέλευση των ακτινών, συνεπώς και της θερμότητας, προς τα χαμηλότερα ατμοσφαιρικά στρώματα και το έδαφος (φαινόμενο διάρκειας ζωής του νέφους).

Σε αντίθεση με τη συμβολή των ΑΣ στη δημιουργία νεφών και την ψύξη της ατμόσφαιρας λαμβάνει χώρα επιπλέον ένα ημί άμεσο (semi-direct) (Kanakidou, 2014) αποτέλεσμα, το οποίο επιφέρει αντίστροφα αποτελέσματα. Ειδικότερα έχει παρατηρηθεί ότι τα μαύρα αιωρούμενα σωματίδια (πχ αιθάλης), τα οποία συγκεντρώνονται στο οριακό στρώμα, απορροφούν ισχυρά την ηλιακή ακτινοβολία, αυξάνουν τη θερμοκρασία του αέρα ψύχοντας το έδαφος. Απόρροια αυτού αποτελεί η παρεμπόδιση δημιουργίας νέων νεφών, εφόσον ο θερμός πλέον αέρας μειώνει τη σχετική υγρασία (αδύνατη δημιουργία νέφους) και καθιστά ανέφικτη την ανύψωση των απαραίτητων υδρατμών (Koren I, 2004; Hansen, 1997).

### **1.5.3. Ατμοσφαιρική ρύπανση**

Ωστόσο, τα  $PM_{2.5}$  δεν επηρεάζουν μόνο την ανθρώπινη υγεία αλλά έχουν εξίσου καθοριστικό ρόλο στην ποιότητα του αέρα και τις περιβαλλοντικές συνθήκες, επιφέροντας σοβαρές επιπτώσεις.

Ένα τέτοιο παράδειγμα των επιπτώσεων των  $PM_{2.5}$  στην ατμοσφαιρική ρύπανση αποτελεί το φωτοχημικό νέφος. Το νέφος αυτό είναι ένας τύπος ατμοσφαιρικής ρύπανσης, που μαστίζει κυρίως τα μεγάλα αστικά κέντρα και προκύπτει από την αντίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας με τα καυσαέρια των αυτοκινήτων, αεροπλάνων, εργοστασίων ηλεκτροπαραγωγής και άλλες πηγές με έντονες εκπομπές αερίων. Το φωτοχημικό νέφος περιέχει ένα μείγμα ρύπων, συμπεριλαμβανομένων των οξειδίων του αζώτου ( $NO_x$ ), των πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs) και των  $PM_{2.5}$ .

Η όξινη βροχή αποτελεί μία εξίσου σημαντική επίδραση των λεπτών αιωρούμενων σωματιδίων στην ποιότητα της ατμόσφαιρας. Η όξινη βροχή έχει  $pH < 5.6$  και αποτελεί απόρροια της παραγωγής νιτρικού και θειικού οξέος από την αντίδραση του νερού με τα συστατικά των καυσαερίων, όπως το διοξείδιο του θείου ( $SO_2$ ) και τα οξείδια του

αζώτου ( $\text{NO}_x$ ). Τα οξέα αυτά στη συνέχεια εναποτίθενται στο έδαφος μέσω της όξινης βροχής, προκαλώντας σειρά περιβαλλοντικών προβλημάτων, συμπεριλαμβανομένης της ρύπανσης του εδάφους και των υδάτων, της αποψίλωσης των δασών και των αρνητικών επιπτώσεων σε καλλιέργειες και κτίρια. Μάλιστα, η όξινη βροχή συμβάλλει επίσης στην όξινση των λιμνών και των ρεμάτων, η οποία δύναται να επηρεάσει αρνητικά τη χλωρίδα και την πανίδα των υδρόβιων οικοσυστημάτων (Λαζαρίδης, 2010).

Σε αυτό το σημείο κρίνεται απαραίτητο να αναφερθεί η συμβολή της της αεροπλοΐας στην ενίσχυση των φαινομένων ατμοσφαιρικής ρύπανσης καθώς και της αλλαγής του κλίματος. Οι εκπομπές από τους κινητήρες των αεροσκαφών, όπως τα οξειδία του αζώτου ( $\text{NO}_x$ ) και τα θειικά άλατα ( $\text{SO}_x$ ), συμβάλλουν στο σχηματισμό όζοντος και λεπτών σωματιδίων στην ατμόσφαιρα, έχοντας ως αποτέλεσμα ανεπιθύμητα ατμοσφαιρικά φαινόμενα ρύπανσης. Επιπρόσθετα, η καύση ορυκτών καυσίμων στους κινητήρες των αεροσκαφών παράγει διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ), το οποίο αποτελεί ένα ισχυρό αέριο του θερμοκηπίου, που συμβάλλει στην κλιματική αλλαγή. Ο τομέας των αερομεταφορών είναι υπεύθυνος για περίπου 2,5 % των παγκόσμιων εκπομπών  $\text{CO}_2$  (στοιχεία 2018, (Lee, et al., 2021)), γεγονός που αποτελεί σημαντική συμβολή, αν αναλογιστεί κανείς την αύξηση των αεροπορικών ταξιδιών τις τελευταίες δεκαετίες.

---

## Κεφάλαιο 2

### Στατιστικά στοιχεία μεγέθους αιωρούμενων σωματιδίων

---

#### 2.1. Περιγραφή κατανομών μεγέθους

Η διάμετρος αποτελεί το σημαντικότερο χαρακτηριστικό των αιωρούμενων σωματιδίων καθώς σχετίζεται με τις περισσότερες από τις ιδιότητές τους, καθορίζοντας επίσης και τη δυναμική τους στην ατμόσφαιρα. Τόσο λοιπόν η εφαρμογή της κατάλληλης μεθόδου απεικόνισης των κατανομών μεγέθους των ΑΣ όσο και η σωστή ερμηνεία αυτών, μπορούν να οδηγήσουν στην εξαγωγή συμπερασμάτων για την πηγή προέλευσης, τη χημική σύσταση, τις οπτικές ιδιότητες και τους μηχανισμούς εναπόθεσης ενός δείγματος ΑΣ (Λαζαρίδης, 2015).

Η κατασκευή κατανομών μεγέθους είναι ουσιαστικά ο διαχωρισμός ενός πολυπληθούς δείγματος αιωρούμενων σωματιδίων ποικίλων διαμέτρων σε κλάσεις. Σκοπός αυτού του διαχωρισμού είναι η μετατροπή των δεδομένων σε μια πιο οργανωμένη και φιλική προς τον μελετητή μορφή, η οποία θα προσφέρεται για ευκολότερη και αποτελεσματικότερη διαχείριση και ανάλυση. Αναλυτικότερα, το σύνολο μεγέθους σωματιδίων διαιρείται σε διαδοχικά τμήματα διαμέτρων και έπειτα προσδιορίζεται ο αριθμός των σωματιδίων σε κάθε τμήμα. Τα τμήματα αυτά είναι συνήθως άνισου πλάτους, οπότε η συγκέντρωση κανονικοποιείται διαιρώντας την με το εύρος διαμέτρων κάθε τμήματος, καθιστώντας την επιφάνεια καθενός από αυτά ανάλογη του πλήθους των σωματιδίων. Στη συνέχεια, στα τμήματα αποδίδεται μια χαρακτηριστική διάμετρος, η οποία μπορεί να είναι είτε η μέση διάμετρος  $\bar{d}_p$  είτε η γεωμετρική μέση διάμετρος (GMD) των διαμέτρων στο τμήμα. Ο προσδιορισμός της συνάρτησης κατανομής απαιτεί δύο παραμέτρους: μία για τον προσδιορισμό του κέντρου της κατανομής και μία για τον προσδιορισμό του πλάτους της. Το κέντρο της κατανομής χαρακτηρίζεται από τη μέση τιμή, τη διάμεσο, τη

διάμετρο κορυφής ή τη γεωμετρική μέση διάμετρο. Εάν η κατανομή είναι συμμετρική, οι τρεις πρώτες είναι ισοδύναμες, διαφορετικά είναι διακριτές, με τη διάμετρο κορυφής να είναι η διάμετρος με τη μεγαλύτερη συχνότητα, δηλαδή να αντιστοιχεί στην κορυφή της καμπύλης συνάρτησης συχνότητας.

Συγκεντρωτικά, οι διάμετροι που χαρακτηρίζουν μία κατανομή μεγέθους είναι οι παρακάτω:

– Η **μέση διάμετρος  $\bar{d}_p$**  είναι το πηλίκο της διαίρεσης του αθροίσματος όλων των μεγεθών σωματιδίων με το συνολικό αριθμό σωματιδίων και εκφράζεται μαθηματικά ως εξής:

$$\bar{d}_p = \frac{\sum d}{N} = \frac{\sum n_i \times d_i}{\sum n_i} = \int_0^{\infty} d_p \times f(d_p) dd_p \quad (3)$$

$f(d_p)$  συνάρτηση συχνότητας

$n_i$  πλήθος των σωματιδίων στο τμήμα  $i$

$d_i$  μέσο μέγεθος (γεωμετρική ή αριθμητική μέση διάμετρος) σωματιδίων στο τμήμα  $i$

$dd_p$  διαφορικό διάστημα μεγέθους σωματιδίων

– Η **γεωμετρική μέση διάμετρος  $d_g$**  ορίζεται ως η  $n$ -οστή ρίζα του γινομένου των διαμέτρων όλων των  $n_i$  σωματιδίων, η οποία μετά από επεξεργασία καταλήγει στον μαθηματικό τύπο:

$$d_g = \exp \left[ \frac{\sum (n_i \times \ln d_i)}{N} \right] \quad (4)$$

$n_i$  πλήθος σωματιδίων

N αριθμός διακριτών τμημάτων

– Η **διάμεσος median** ορίζεται ως η τιμή της διαμέτρου αναφορικά με την οποία το 50% των συνολικών σωματιδίων έχει τιμή διαμέτρου χαμηλότερη από της διαμέσου, ενώ το άλλο 50% έχει τιμή διαμέτρου μεγαλύτερη από αυτή της διαμέσου.

– Η **διάμετρος κορυφής** είναι η τιμή της διαμέτρου, στην οποία απαντάται ο μεγαλύτερος αριθμός σωματιδίων.

## 2.2. Λογαριθμικές κατανομές μεγέθους

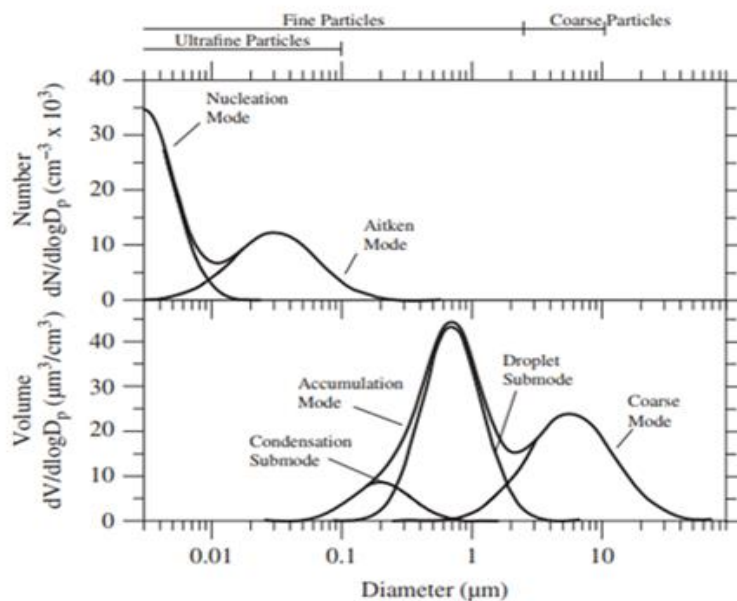
Όπως ήδη αναφέρθηκε, ένα δείγμα μέτρησης αιωρούμενων σωματιδίων εμπεριέχει πολλά διαφορετικά μεγέθη (πολυδιάσπορα αεροζόλ). Οι αποκλίσεις μεταξύ των διαφόρων τιμών διαμέτρων αφορούν συνεπώς αρκετές τάξεις μεγέθους. Γίνεται έτσι αντιληπτό, ότι για να συμπεριληφθούν όλες οι τιμές διαμέτρων σε ένα διάγραμμα, που θα αναπαριστά το προφίλ του δείγματος των αιωρούμενων σωματιδίων σε ένα περιβάλλον, είναι απαραίτητη η εφαρμογή της λογαριθμικής κλίμακας. Εξαιτίας της συμμετρίας της καμπύλης, η κανονική κατανομή βρίσκει εφαρμογή κυρίως στα ΑΣ ίδιας διαμέτρου (μονοδιάσπορα). Στα πολυδιάσπορα, όπου το εύρος διαμέτρων είναι συνήθως πολύ μεγάλο μη μπορώντας να αποτυπωθεί ορθά από την κανονική κατανομή, δεν εφαρμόζεται. Σε μία τέτοια περίπτωση, όπου η κανονική κατανομή εφαρμοζόταν σε μεγάλα εύρη διαμέτρων, θα έπρεπε λόγω της μακριάς καμπύλης που θα προέκυπτε το εξής άτοπο, να υπάρχουν και αρνητικές τιμές.

Η συνάρτηση συχνότητας της λογαριθμικής κατανομής προκύπτει από το μετασχηματισμό της συνάρτησης συχνότητας της κανονικής κατανομής, αντικαθιστώντας τη μέση διάμετρο  $d_p$  και την τυπική απόκλιση  $\sigma$  με τη γεωμετρική μέση διάμετρο  $d_g$  και τη γεωμετρική τυπική

απόκλιση  $\sigma_g$ , αντίστοιχα. Η γεωμετρική τυπική απόκλιση είναι ένα αδιάστατο μέγεθος με τιμή μεγαλύτερη ή ίση με 1,0 και αντιπροσωπεύει το πλάτος της λογαριθμικής κατανομής.

Η λογαριθμική κλίμακα έχει αποδειχθεί ότι ξεπερνάει αποτελεσματικά τα παραπάνω προβλήματα, με την μαθηματική της εφαρμογή να προσεγγίζει αποτελεσματικά τις κατανομές μεγέθους των πολυδιάσπορων ΑΣ αλλά και μονοδιάσπορων. Όσο δε το εύρος είναι μικρό και περιλαμβάνει κοντινές μεταξύ τους τιμές, η λογαριθμική καμπύλη προσεγγίζει ολοένα και περισσότερο την κανονική.

Σύμφωνα με τα προαναφερθέντα λοιπόν, είναι λογικό ότι τα διαγράμματα των λογαριθμικών κατανομών διαφέρουν ανάλογα με το μέγεθος που αναπαριστούν π.χ επιφάνεια, μάζα, όγκο, αριθμό σωματιδίων. Στην **Εικόνα 1** παρατηρείται ότι η λογαριθμική κατανομή της αριθμητικής συγκέντρωσης παρουσιάζει τις μέγιστες τιμές στην περιοχή των υπέρλεπτων σωματιδίων (περιοχή σωματιδίων-πυρήνων) όπως επίσης και στην περιοχή Αitken, με χαμηλότερες ωστόσο συγκεντρώσεις. Η λογαριθμική κατανομή μάζας ΑΣ είναι στις πλείστες



**Εικόνα 1:** Λογαριθμική κατανομή αριθμητικής συγκέντρωσης και όγκου (Colbeck & Lazaridis, 2014)

των περιπτώσεων δικόρυφη (bimodal), εμφανίζοντας ελάχιστο σε διαμέτρους με τιμή  $\sim 1\mu\text{m}$ , διάστημα στο οποίο πραγματοποιείται ο διαχωρισμός λεπτών/χονδρών σωματιδίων. Αντίθετα σε μια εξίσου



δικόρυφη κατανομή όγκου (**Εικόνα 1**) το μέγιστο συναντάται στην περιοχή συσσώρευσης, δηλαδή στην περιοχή διαμέτρων με τιμή  $\sim 1 \mu\text{m}$ . Η δεύτερη κορυφή, συνήθως χαμηλότερη, συναντάται στην περιοχή των χονδρών σωματιδίων  $\sim 10 \mu\text{m}$ . Σε αυτό το σημείο έχει ενδιαφέρον να αναφερθεί, πως 1 εκατομμύριο σωματίδια με διάμετρο  $1 \mu\text{m}$  καταλαμβάνουν τον ίδιο όγκο με 1 μόνο σωματίδιο διαμέτρου  $100 \mu\text{m}$  (Colbeck & Lazaridis, 2014; Γεντεκάκης, 2010).

### 2.3. Μαθηματική έκφραση κανονικής & λογαριθμικής-κανονικής κατανομής

Η κανονική κατανομή ορίζεται από την τυχαία μεταβλητή  $x$ , τη μέση τιμή ( $\mu$ ) και την τυπική απόκλιση ( $\sigma$ ) και εκφράζεται με τον εξής μαθηματικό τύπο:

$$f(x) = \frac{1}{(2\pi)^2 \times \sigma} \times \left[ \exp \left( -\frac{(x - \mu)^2}{2 \times \sigma^2} \right) \right] \quad (5)$$

Θέτοντας ως  $x = d_p$

$$\mu = \bar{d}_p$$

και  $\sigma = \left[ \frac{\sum n_i (d_i - \bar{d}_p)^2}{N-1} \right]^{1/2}$

Η σχέση (5) μετατρέπεται σε **κανονική κατανομή μεγέθους** με μαθηματικό τύπο:

$$d_f = \frac{1}{(2\pi)^{1/2} \times \sigma} \times \left[ \exp \left( -\frac{(d_p - \bar{d}_p)^2}{2 \times \sigma^2} \right) \right] dd_p \quad (6)$$

Λογαριθμώντας τη (6)

$$\ln \sigma_g = \left[ \frac{\sum n_i (\ln d_i - \ln \bar{d}_g)^2}{N-1} \right]^{1/2} \quad (7)$$

όπου,

$\sigma_g$  η γεωμετρική τυπική απόκλιση ( $\geq 1$ ) &

$d_g$  η μέση γεωμετρική διάμετρος

ο μαθηματικός τύπος της λογαριθμικής κατανομικής κατανομής μεγέθους θα είναι:

$$d_f = \frac{1}{(2\pi)^{1/2} \times \ln \sigma_g} \times \left[ \exp \left( -\frac{(\ln d_p - \ln d_g)^2}{2 \times \ln \sigma_g^2} \right) \right] d \ln d_p \quad (8)$$

---

## Κεφάλαιο 3

### Φυσικές & Χημικές διεργασίες αιωρούμενων σωματιδίων

---

Φυσικές και χημικές διεργασίες όπως η πυρηνοποίηση, η συμπύκνωση και η συσσωμάτωση είναι αλληλένδετες και δρουν συνεργιστικά για τον σχηματισμό και την εξέλιξη των λεπτών σωματιδίων (PM<sub>2.5</sub>) στην ατμόσφαιρα. Τόσο τα πρωτογενή, που εκπέμπονται άμεσα, όσο και τα δευτερογενή, που σχηματίζονται μέσω ατμοσφαιρικών χημικών αντιδράσεων λεπτών σωματιδίων, επηρεάζονται από αυτές τις διεργασίες. Η κατανόηση της δυναμικής αυτών των διεργασιών είναι ζωτικής σημασίας για τον μετριασμό των αρνητικών επιπτώσεων των PM<sub>2.5</sub> με τον εντοπισμό των βασικών παραγόντων που συμβάλλουν στα υψηλά επίπεδα συγκέντρωσής τους και την ανάπτυξη στοχευμένων στρατηγικών για τη μείωση των επιπτώσεών τους.

#### 3.1. Χημικές διεργασίες

Η ατμόσφαιρα είναι ένα δυναμικό και πολύπλοκο σύστημα και οι χημικές διεργασίες διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στη διαμόρφωση της σύνθεσης και των χαρακτηριστικών της. Οι χημικές αντιδράσεις μεταξύ των ατμοσφαιρικών ρύπων μπορούν να οδηγήσουν στο σχηματισμό δευτερογενών σωματιδίων και άλλων ατμοσφαιρικών ενώσεων. Οι χημικές διεργασίες απαντώνται στην ατμόσφαιρα είτε ως διεργασίες καύσης, είτε ως φωτοχημικές αντιδράσεις. Οι δεύτερες προκύπτουν καθώς η ηλιακή ακτινοβολία πυροδοτεί σειρά αντιδράσεων στην ατμόσφαιρα, προς σχηματισμό δευτερογενών οργανικών ΑΣ. Οι αντιδράσεις φωτοχημίας προκύπτουν συνήθως από την οξείδωση πτητικών οργανικών ενώσεων VOCs και οξειδίων του νατρίου NO<sub>x</sub> από ρίζες υδροξυλίου OH, που οδηγούν στη δημιουργία ενώσεων όπως αλδεΐδες, νιτρικά υπεροξυακύλια (PAN), υπεροξείδιο του υδρογόνου κ.α. (Seinfeld & Pandis, 2016).

## **3.2. Φυσικές διεργασίες**

Οι φυσικές διεργασίες στην ατμόσφαιρα διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στη διαμόρφωση των χαρακτηριστικών και της κατανομής των ΑΣ. Οι ατμοσφαιρικές αυτές διεργασίες περιλαμβάνουν την πυρηνοποίηση, τη συμπύκνωση, και τη συσσωμάτωση, οι οποίες αλληλεπιδρούν επηρεάζοντας τον σχηματισμό και την εξέλιξη των ΑΣ.

### **3.2.1. Πυρηνοποίηση**

Ο όρος πυρηνοποίηση εκφράζει γενικά την έμμεση πρώτης τάξης μεταβολή φάσης προς ενεργειακά ευσταθή ή ασταθή συστήματα (συνήθως αέριο προς υγρό), μέσω της δημιουργίας μικρών σωματιδίων-πυρήνων 2 – 3 nm (Λαζαρίδης, 2015). Αυτοί οι πυρήνες χρησιμεύουν ως επιφάνειες για την ανάπτυξη μεγαλύτερων σωματιδίων μέσω διαδικασιών συμπύκνωσης και συσσωμάτωσης. Η πυρηνοποίηση είναι μια πολύπλοκη διαδικασία που λαμβάνει χώρα σε μοριακή κλίμακα, ενώ μπορεί να επηρεαστεί από διάφορες μετεωρολογικές παραμέτρους, όπως η θερμοκρασία, η πίεση και η σχετική υγρασία. Ανάλογα με τον αριθμό χημικών στοιχείων που λαμβάνουν μέρος στη διεργασία, ορίζεται η ομομοριακή (ένα στοιχείο) και η ετερομοριακή (τουλάχιστον δύο στοιχεία) πυρηνοποίηση. Επιπλέον, υπάρχουν δύο είδη πυρηνοποίησης όσον αφορά την απουσία ή την ύπαρξη πρόδρομων σωματιδίων, η ομογενής και η ετερογενής.

Η ομογενής πυρηνοποίηση δεν προϋποθέτει την ύπαρξη προϋπάρχοντων σωματιδίων για την πραγματοποίησή της, απαιτεί ωστόσο συνθήκες υπερκορεσμού στην ατμόσφαιρα. Λόγω της ύπαρξης πολλών διαφορετικών σωματιδίων, η ομογενής πυρηνοποίηση ευνοείται σπάνια στην ατμόσφαιρα, σε αντίθεση με την ετερογενή, η οποία ευνοείται περισσότερο σε ατμοσφαιρικές συνθήκες.

Η ετερογενής πυρηνοποίηση είναι η διαδικασία κατά την οποία η μεταβολή φάσης λαμβάνει χώρα πάνω στην επιφάνεια προϋπαρχόντων σωματιδίων. Αυτός ο τύπος πυρηνοποίησης είναι σημαντικός για τον σχηματισμό και την ανάπτυξη υπέρλεπτων σωματιδίων (**Πίνακας** ).

**Πίνακας 4:** Κατηγοριοποίηση αιωρούμενων σωματιδίων βάσει των φυσικών διεργασιών από τις οποίες δημιουργούνται (Λαζαρίδης, 2015).

Κατηγορία σωματιδίων	Διάμετρος ( $\mu\text{m}$ )	Διεργασία
Πυρήνα (nucleation mode)	0,003 - 0,01	Πυρηνοποίηση
Αϊτκεν (Aitkin mode)	0,01 - 0,1	
Περιοχής συσσώρευσης (accumulation mode)	0,1 - 3	Συσσωμάτωση/Συμπύκνωση

Η ετερογενής πυρηνοποίηση μπορεί να επηρεαστεί από διάφορους παράγοντες, συμπεριλαμβανομένης της σύνθεσης και των ιδιοτήτων των επιφανειών, της ποσότητας των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα, της θερμοκρασίας και της πίεσης.

Η θεωρία της πυρηνοποίησης βασίζεται στον υπολογισμό εξισώσεων ροής που απεικονίζουν τις μεταβολές στη συγκέντρωση των συσσωματωμάτων με την προσθήκη ή την αφαίρεση μορίων. Η υπόθεση είναι ότι τα συσσωματώματα αλληλεπιδρούν με τα μόρια του περιβάλλοντος μέσου (αέρας στην ατμόσφαιρα) με ρυθμό που εξασφαλίζει τη θερμική ισορροπία σε χρονικά πλαίσια που είναι σύντομα σε σύγκριση με το χρόνο που απαιτείται για την προσθήκη ή την αφαίρεση ενός μορίου. Έτσι θεωρείται ότι η θερμοκρασία των συσσωματωμένων σωματιδίων και του περιβάλλοντος ταυτίζονται. Η κινητική προσέγγιση της θεωρίας της πυρηνοποίησης προϋποθέτει ότι

η διάμετρος των συσσωματωμάτων είτε μεγαλώνει είτε μικραίνει (λόγω της μικροσκοπικής αντιστρεψιμότητας) με την προσθήκη ή την αφαίρεση ενός μορίου, ενώ ταυτόχρονα η πιθανότητα σύγκρουσης με μεγαλύτερα συσσωματώματα είναι χαμηλή (Λαζαρίδης, 2015).

### **Πυρηνοποίηση σε ατμοσφαιρικές συνθήκες**

Τα φαινόμενα ατμοσφαιρικής πυρηνοποίησης είναι δυνατό να λάβουν χώρα τόσο σε ρυπασμένα περιβάλλοντα όσο και σε προαστικές περιοχές, όπως είναι η περιοχή ενδιαφέροντος της εργασίας (**Κεφάλαιο 5.6**). Στην ατμόσφαιρα το κύριο μέσο σχηματισμού σωματιδίων είναι η ετερογενής ετερομοριακή πυρηνοποίηση, στην οποία λαμβάνουν μέρος διάφοροι ατμοί σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Παρόλα αυτά υπάρχουν υποθέσεις που καθιστούν την ομογενή πυρηνοποίηση ως την αιτία σχηματισμού νέων σωματιδίων σε καθαρά περιβάλλοντα, στα οποία η αριθμητικής συγκέντρωση υποβάθρου είναι πολύ χαμηλή (Lazaridis & Drossinos, 2014).

Χαρακτηριστικό γνώρισμα της πυρηνοποίησης αποτελεί η απότομη αύξηση της αριθμητικής συγκέντρωσης των υπέρλεπτων σωματιδίων, η σταδιακή μείωσή τους και τέλος η αύξηση του πλήθους των μεγαλύτερων σωματιδίων λόγω συσσωμάτωσης. Συγκεκριμένα, για τον εντοπισμό ενός φαινομένου πυρηνοποίησης στην ατμόσφαιρα θα πρέπει να εξεταστούν 4 προϋποθέσεις (Koranakakis, et al., 2018):

- I. Η αριθμητική συγκέντρωση των ΑΣ πρέπει είτε να είναι τριπλάσια της συγκέντρωσης υποβάθρου είτε το λιγότερο διπλάσια της μέσης μηνιαίας ή η μέγιστη αριθμητική συγκέντρωση να υπερβαίνει τα  $8000 \text{ cm}^{-3}$ .
- II. Η συγκέντρωση των σωματιδίων κατά τη διάρκεια του φαινομένου πρέπει να είναι μεγαλύτερη από το 25% της συνολικής αριθμητικής συγκέντρωσης.

- III. Πρέπει να υπάρχει χρόνος υστέρησης τουλάχιστον 30 λεπτών μεταξύ της έναρξης του συμβάντος και της έναρξης της φάσης ανάπτυξης, η οποία πρέπει να διαρκεί τουλάχιστον 1 ώρα.
- IV. Η εξέλιξη της κατανομής μεγέθους του αριθμού των σωματιδίων στη διάρκεια του φαινομένου πρέπει να παρουσιάζει το χαρακτηριστικό σχήμα "μπανάνας", ξεκινώντας με γεωμετρική μέση διάμετρο  $d_g$  μικρότερη από 25 nm, αυξανόμενη σταδιακά σε μεγαλύτερες διαμέτρους.

Επιπλέον, για την επεξεργασία ενός δείγματος ΑΣ στη φάση πυρηνοποίησης χρειάζεται ακόμα να υπολογιστούν ο ρυθμός σχηματισμού JD και ανάπτυξης GR των σωματιδίων.

Ο **ρυθμός σχηματισμού JD** μετρά την αύξηση της του πλήθους των ΑΣ πυρηνοποίηση ανά δευτερόλεπτο ( $\text{cm}^{-3}\times\text{s}^{-1}$ ) και υπολογίζεται ως εξής:

$$JD = \frac{\Delta N}{\Delta t} \quad (9)$$

Όπου,  $\Delta N$  η αύξηση της συγκέντρωσης σωματιδίων

$\Delta t$  η χρονική διάρκεια φαινομένου σε s

Ο **ρυθμός ανάπτυξης GR** υπολογίζει την αύξηση της διαμέτρου των σωματιδίων, που λαμβάνουν μέρος στην πυρηνοποίηση και υπολογίζεται ως εξής:

$$GR = \frac{\Delta \overline{D_p}}{\Delta t} \quad (10)$$

Όπου,  $\overline{D_p} = \frac{\sum_{i=1}^k N_k \times D_k}{N_t}$  η μέση διάμετρος,

k ο αριθμός τμημάτων διαμέτρων στις οποίες έχουν διαιρεθεί τα ΑΣ στην κατανομή,

$N_k$  η αριθμητική συγκέντρωση στη διάμετρο  $D_k$  και

$N_t$  ο συνολικός αριθμός ΑΣ

Η διεργασία της πυρηνοποίησης απασχόλησε έντονα την παρούσα εργασία, εξαιτίας της άμεσης και καθοριστικής σχέσης της με τον σχηματισμό νέων λεπτών ΑΣ. Τα φαινόμενα πυρηνοποίησης στο Ακρωτήρι Χανίων περιγράφονται στην **παράγραφο 5.6** & στο **Παράρτημα Β**.

### **3.2.2. Συμπύκνωση/Εξάτμιση**

Η συμπύκνωση/εξάτμιση συνήθως έπεται της πυρηνοποίησης, αφορά τη φυσική διεργασία κατά την οποία υδρατμοί ή/και πτητικές χημικές ενώσεις συμπυκνώνονται/εξατμίζονται πάνω ή από την επιφάνεια ενός σωματιδίου της ατμόσφαιρας και είναι υπεύθυνη για τις μεταβολές μεγέθους/επιφάνειας και μάζας των ΑΣ. Συγκεκριμένα πραγματοποιείται μεταφορά μάζας από την αέρια προς τη σωματιδιακή φάση και αντίστροφα, εξαιτίας της διαφοράς μεταξύ της μερικής πίεσης ατμών του εκάστοτε συστατικού στην περιβάλλουσα ατμόσφαιρα και της τάσης ισορροπίας των ατμών στην επιφάνεια του σωματιδίου. Κατά συνέπεια, το φαινόμενο εξαρτάται άμεσα από το ποσοστό της σχετικής υγρασίας και το μέγεθος του σωματιδίου π.χ. για τα υπέρλεπτα σωματίδια ( $nuclei \ \& \ Aitkin \leq 0,1\mu m$ ) η διεργασία είναι ταχύτατη. Σημαντική προϋπόθεση για την εξέλιξη της διεργασίας αποτελεί εξίσου η μέση απόσταση, που διανύει στην ατμόσφαιρα το σωματίδιο στο χρονικό διάστημα μέχρι την επόμενη επιτυχημένη σύγκρουση (μέσο ελεύθερο μήκος/mean free path  $\lambda$ ). Το μέγεθος του σωματιδίου μεταβάλλεται όσο προσκολλούνται (συμπύκνωση) ή αποκολλούνται (εξάτμιση) από αυτό άλλα σωματίδια/μόρια, με τα οποία συγκρούεται. Είναι σαφώς λογικό, όταν η διάμετρος του ΑΣ είναι μικρότερη από το μέσο ελεύθερο μήκος του, η μεταβολή αυτή να είναι συνάρτηση του ρυθμού των τυχαίων μοριακών συγκρούσεων στις οποίες συμμετέχει.



### 3.2.3. Συσσωμάτωση-Συσσώρευση

Όταν η συγκέντρωση των ΑΣ είναι υψηλή, παρατηρείται εντονότερη άτακτη κίνηση των μορίων προς διάφορες κατευθύνσεις (κίνηση Brown). Αυτή η κίνηση έχει ως αποτέλεσμα τη σύγκρουση και τη συσσωμάτωση διακριτών σωματιδίων (περιοχής συσσώρευσης  $> 0,1\mu\text{m}$ ) προς ένα καινούργιο σωματίδιο μεγαλύτερης διαμέτρου (Συσσωμάτωση). Σε αυτή τη συνθήκη η αριθμητική συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων μειώνεται, παράλληλα το μέγεθός τους αυξάνεται με τη συνολική μάζα ωστόσο να διατηρείται σταθερή στην ατμόσφαιρα. Μπορεί η κίνηση Brown να αποτελεί την συνηθέστερη αιτία πρόκλησης του φαινομένου (θερμική συσσωμάτωση), δύναται όμως να προκληθεί και από άλλες αιτίες όπως αεροδυναμικά φαινόμενα, ηλεκτροστατικές ή βαρυτικές δυνάμεις. Σε αυτή την περίπτωση η συσσωμάτωση ονομάζεται κινηματική.

Η δημιουργία συσσωματωμάτων επηρεάζεται ισχυρά από το πλήθος των ΑΣ, ενώ με μαθηματικούς όρους ο ρυθμός συσσωμάτωσης εξαρτάται από το τετράγωνο της συγκέντρωσης των ΑΣ (δεύτερης τάξης).

Σε αυτό το σημείο είναι αναγκαίο να σημειωθεί, ότι το φαινόμενο της συσσωμάτωσης δεν πρέπει να συγχέεται με αυτό της συσσώρευσης. Κατά τη συσσώρευση τα αιωρούμενα σωματίδια συγκρούονται και ενώνονται, σχηματίζοντας ένα σωματίδιο μεγαλύτερης διαμέτρου, δίχως όμως να δημιουργούν συσσωματώματα, διατηρώντας έτσι την ανεξαρτησία τους.

---

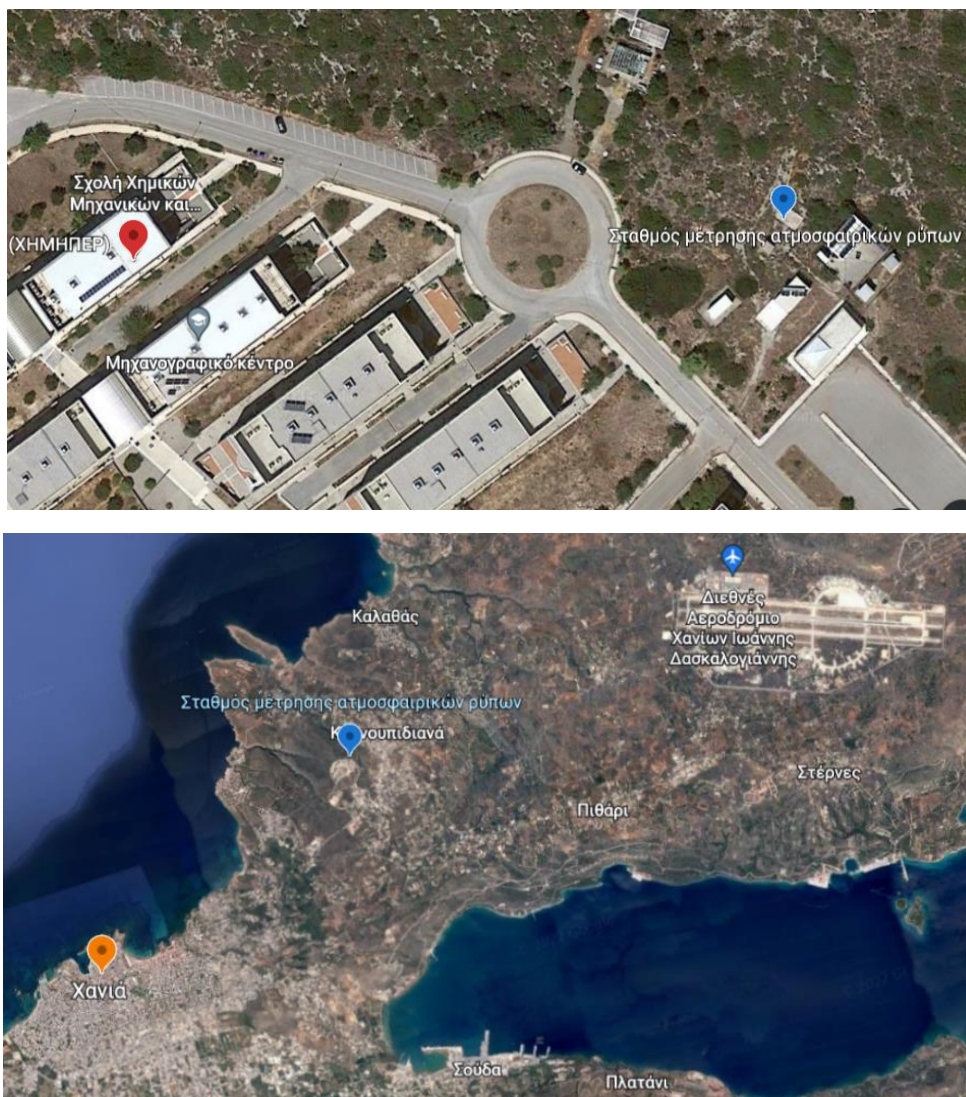
## Κεφάλαιο 4

### Πειραματική διαδικασία

---

#### 4.1. Περιγραφή περιοχής μελέτης

Η καταγραφή των δεδομένων για την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε στον σταθμό μέτρησης αιωρούμενων σωματιδίων του Πολυτεχνείου Κρήτης στο Ακρωτήριο Χανίων τους μήνες Ιανουάριο, Απρίλιο, Μάιο, Ιούνιο και Ιούλιο 2022. Ο σταθμός είναι τοποθετημένος σε θέση ανατολικά των κτηρίων της σχολής ΧΗ.ΜΗ.ΠΕΡ σε μέση απόσταση 2,5 km και σε υψόμετρο 137 m από την επιφάνεια της θάλασσας (**Εικόνα 2 πάνω**). Σημαντικό για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων είναι να σημειωθεί, ότι ο σταθμός βρίσκεται 7 km δυτικά του διεθνούς αερολιμένα Χανίων "Ιωάννης Δασκαλογιάννης", 4.8 km βόρεια από το λιμάνι της Σούδας και 5 km βορειοανατολικά του κέντρου της πόλης των Χανίων, ενώ η υψομετρική διαφορά τους ανέρχεται περίπου στα 10 m, 126 m & 117 m αντίστοιχα (**Εικόνα 2 κάτω**). Ο σταθμός βρίσκεται στον οικισμό των Κουνουπιδιανών, στον οποίο απαντώνται κυρίως μόνιμες κατοικίες, χώροι εστίασης και διαφόρων ειδών μικρότερα καταστήματα. Κατά τους χειμερινούς μήνες οι εκπομπές ΑΣ προκύπτουν από τις οικιακές και εμπορικές καύσεις των γύρω οικισμών καθώς και την κυκλοφοριακή κίνηση τις ώρες αιχμής. Συγκεκριμένα, τις πρωινές ώρες κατά τη μαζική προσέλευση στην Πολυτεχνειούπολη, την κίνηση προς τους χώρους εργασίας στην πόλη των Χανίων και αντίστοιχα κατά την επιστροφή τους και τις αυξημένες οικιακές καύσεις τις απογευματινές-βραδινές ώρες. Τους θερινούς μήνες ωστόσο παρατηρείται αυξημένη κίνηση εξαιτίας της τουριστικής δραστηριότητας, της κίνησης προς τις κοντινές ακτές καθώς και προς το αεροδρόμιο και το λιμάνι, τα οποία το καλοκαίρι κατακλύζονται από πλήθος ταξιδιωτών.



**Εικόνα 2:** Πανοραμική άποψη της θέσης του σταθμού μέτρησης αιωρούμενων σωματιδίων στο χώρο της Πολυτεχνειούπλης (πάνω) και της περιοχής του Ακρωτηρίου (κάτω).

## 4.2. Οργανολογία

Η διάταξη TSI® SMPS 3938 αποτελείται από έναν φασματομετρητή Electrostatic Classifier 3082 (TSI), έναν Differential Mobility Analyzer 3081 (TSI) και έναν Condensation Particle Counter 3750 (TSI), στον οποίο το δείγμα ΑΣ εισέρχεται με ρυθμό 0,3 lpm και η βουτανόλη με ρυθμό 3 lpm. Η λειτουργία της παραπάνω διάταξης βασίζεται αρχικά στη σχέση μεταξύ του μεγέθους και της ηλεκτρικής κινητικότητας των σωματιδίων, με σκοπό την δημιουργία κατανομών μεγέθους και έπειτα

στη μέτρηση της ολικής αριθμητικής συγκέντρωσης για κάθε κλάση διαμέτρου. Αποτέλεσμα των παραπάνω αποτελεί η κατασκευή των ζητούμενων κατανομών αριθμητικής συγκέντρωσης.



**Εικόνα 3:** Πειραματική διάταξη SMPS3938 (αριστερά) & Μετρητής σωματιδίων συμπύκνωσης CPC3750 (Anon., 2022)

#### **4.2.1. Φασματομετρητής SMPS3082 (Scanning Mobility Particle Sizer)**

##### **Προσक्रυστήρας (Impactor)**

Το δείγμα αιωρούμενων σωματιδίων εισέρχεται από στόμιο προκαθορισμένης διαμέτρου στον φασματομετρητή με ρυθμό ροής  $0.3L/min$ , που υποδηλώνει τη μέγιστη τιμή διαμέτρου που θα συλλεχθεί από το όργανο. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται απομάκρυνση των σωματιδίων με διαμέτρους μεγαλύτερες από αυτές της περιοχής ενδιαφέροντος μέσω ενός προσκρουστή. Περνώντας διαμέσου μίας σχισμής, που οδηγεί σε μία επίπεδη επιφάνεια(πλάκα), τα αιωρούμενα σωματίδια με χαμηλή εσωτερική ενέργεια εξαναγκάζονται σε κάθετη ( $90^\circ$ ) μετατόπιση πορείας, ενώ εκείνα με μεγαλύτερη εσωτερική ενέργεια προσκρούουν και προσκολλούνται στην πλάκα. Έχοντας

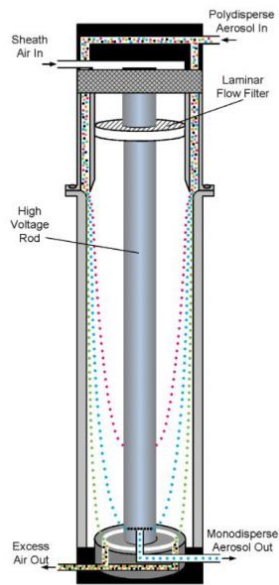
πραγματοποιηθεί ο αρχικός διαχωρισμός μεγεθών μεταξύ των σωματιδίων του δείγματος, συνεχίζουν με την πορεία της ροής προς την αποφόρτισή τους.

### **Εξουδετερωτής Αεροζόλ (Neutralizer)**

Η εξουδετέρωση του δείγματος αιωρούμενων σωματιδίων πραγματοποιείται με την εφαρμογή της κατανομής Boltzmann, κατά την έκθεσή του σε ιοντικό περιβάλλον. Πρόκειται ουσιαστικά για την επίτευξη ισορροπίας-ισοκατανομής του υφιστάμενου ηλεκτρικού φορτίου μέσα στο δείγμα. Κατά τη διαδικασία της εξουδετέρωσης τα εξ' αρχής φορτισμένα σωματίδια έκλονται από σωματίδια αντίθετου φορτίου, δημιουργώντας έτσι ουδέτερο, ή αρκετά κοντά σε αυτό, φορτίο. Τα σωματίδια που εισήλθαν στον εξουδετερωτή με μηδενικό φορτίο, φορτίζονται τώρα εξαιτίας των πολλαπλών συγκρούσεων με τα υπάρχοντα ιόντα.

### **Διαφορικός Αναλυτής Κινητικότητας (DMA)**

Μία στήλη διαφορικού αναλυτή κινητικότητας (Differential Mobility Analyzer)(**Σχήμα 3**) είναι υπεύθυνη για τον διαχωρισμό των αιωρούμενων σωματιδίων ενός δείγματος ανάλογα την ηλεκτρική τους κινητικότητα. Η ιδιότητα αυτή, εξαιτίας της συσχέτισής της με τη διάμετρο των σωματιδίων, δίνει τη δυνατότητα ταξινόμησής τους ανατιμή διαμέτρου. Ο αναλυτής συνίσταται από δύο κυρίως μέρη-έναν σωλήνα με μηδενική τάση και εσωτερικά αυτού μία ράβδο, στην οποία εφαρμόζεται υψηλή τιμή τάσης δημιουργώντας έτσι μία διαφορά δυναμικού στην ενδιάμεση ζώνη. Το δείγμα των αιωρούμενων σωματιδίων διασχίζει κάθετα την ενδιάμεση ζώνη με το ηλεκτρικό πεδίο, που δημιουργείται εξαιτίας της διαφοράς δυναμικού, ακολουθώντας τρεις διαφορετικές πορείες. Τα φορτισμένα σωματίδια εξαναγκάζονται σε μια πορεία είτε προς τον εξωτερικό σωλήνα είτε προς την εσωτερική ράβδο, ενώ τα ουδέτερα σωματίδια διαφεύγουν αυθόρμητα από την έξοδο στη βάση της διάταξης. Η πορεία που θα ακολουθήσει κάθε



**Σχήμα 3** Διαφορικός Αναλυτής Κινητικότητας DMA([www.tsi.com](http://www.tsi.com))

φορτισμένο σωματίδιο εξαρτάται από την πολικότητά του και καθορίζεται τόσο από τη ηλεκτρική του κινητικότητα όσο κι από τη δύναμη του ηλεκτρικού πεδίου. Συγκεκριμένα, για δεδομένη τιμή τάσης, σωματίδια με χαμηλή ηλεκτρική κινητικότητα τείνουν να απομακρύνονται από την εσωτερική ράβδο σε αντίθεση με τα υψηλής ηλεκτρικής κινητικότητας, τα οποία τείνουν να την προσεγγίζουν κατά την καθοδική τους πορεία μέσα στη στήλη. Λόγω των παραπάνω, μόνο τα σωματίδια με συγκεκριμένη κινητικότητα και προκαθορισμένη πορεία προς την έξοδο καταφέρνουν να περάσουν και να ταξινομηθούν βάσει της διαμέτρου τους.

#### **4.2.2. Μετρητής σωματιδίων συμπύκνωσης CPC3750 (TSI) (Condensation Particle Counter)**

Το δείγμα υπόμικρων αιωρούμενων σωματιδίων, μονοδιασποράς πλέον, εισέρχεται μέσω ενός σωλήνα στον συμπυκνωτή. Με στόχο να αυξηθεί το μέγεθός τους, ώστε να καταστεί εφικτή η ανίχνευσή τους, γίνεται χρήση ατμών βουτανόλης οι οποίοι στη συνέχεια ενώνονται με τα λεπτοσωματίδια. Στη συνέχεια κατόπιν σάρωσης επιλέγονται τα προκαθορισμένα εύρη διαμέτρων των σωματιδίων, βάσει των οποίων το όργανο κατασκευάζει τις ζητούμενες κατανομές αριθμητικής συγκέντρωσης (**Εικόνα 4**).

#### **Αισθητήρας (sensor)**

Ο αισθητήρας περιλαμβάνει τρία μέρη: τον κορεστή, τον συμπυκνωτή και τον οπτικό ανιχνευτή.

Το αεροζόλ μονοδιασποράς εισέρχεται στον κορεστή με ταχύτητα 0,3 L/min και ρέει διαμέσου ενός θερμαινόμενου (στους 39°C)

εμποτισμένου με υγρό κυλινδρικού υλικού. Παράλληλα η υγρή βουτανόλη, η οποία ανανεώνεται συνεχώς από μία δεξαμενή πλήρωσης, εξατμίζεται και παράγει ατμούς που προκαλούν κορεσμό στο αεροζόλ. Έπειτα το κορεσμένο πλέον δείγμα εισέρχεται κατακόρυφα στον συμπυκνωτή, ο οποίος ψύχεται στους 14°C από μία θερμοηλεκτρική συσκευή. Λόγω της διαφοράς θερμοκρασίας ο ατμός γίνεται υπερκορεσμένος και συμπυκνώνεται στα σωματίδια (πυρήνες συμπύκνωσης), αυξάνοντας έτσι το μέγεθός τους. Στη συνέχεια, τα σωματίδια οδηγούνται μέσω ενός ακροφυσίου στον οπτικό ανιχνευτή. Ο οπτικός ανιχνευτής του αισθητήρα αποτελείται από μια δίοδο λείζερ, έναν φακό ευθυγράμμισης, έναν κυλινδρικό φακό, φακούς συλλογής και έναν ανιχνευτή φωτοδίοδου. Το λείζερ διαπερνά τον φακό ευθυγράμμισης, δημιουργώντας μια οριζόντια ακτίνα φωτός λείζερ πάνω από το ακροφύσιο απ' όπου εξέρχεται το αεροζόλ. Στο πίσω μέρος του θαλάμου η ακτίνα αυτή διακόπτεται από ένα φως, ενώ παράλληλα μία φωτοδίοδος αναφοράς διατηρεί την ισχύ εξόδου του λείζερ σταθερή. Οι φακοί συλλογής και ο ανιχνευτής συλλέγουν το φως, που διαχέεται κάθετα από τα σταγονίδια (πλευρική διασπορά), κατευθύνοντας το φως σε μια φωτοδίοδο χαμηλού θορύβου.

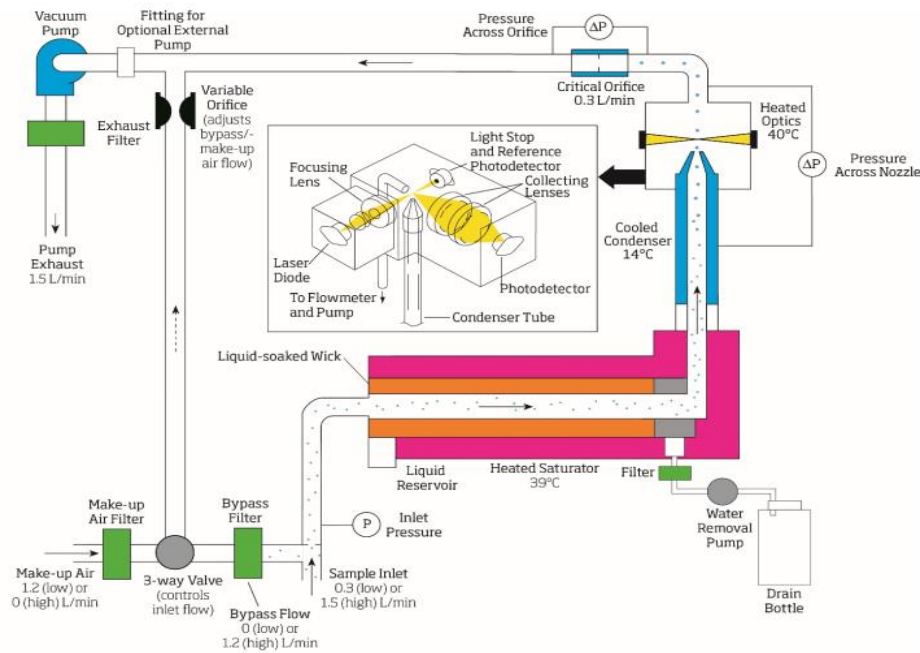
Για να αποφευχθεί η συμπύκνωση πάνω στις επιφάνειες των φακών, η επιφάνεια του περιβλήματος των οπτικών στοιχείων ρυθμίζεται σε υψηλότερη θερμοκρασία (40°C) από αυτή του κορεσμού (**Σχήμα 4**).

Το μοντέλο CPC3750 χρησιμοποιεί δύο τρόπους μέτρησης σωματιδίων:

- λειτουργία μέτρησης μονοσωματιδίων
- &
- φωτομετρική λειτουργία

Όταν οι μετρούμενες συγκεντρώσεις είναι κάτω από 100.000 cm<sup>-3</sup>, μετρώνται μεμονωμένοι ηλεκτρικοί παλμοί, παραγόμενοι από το φως που διαχέεται από τα μεμονωμένα σταγονίδια, χρησιμοποιώντας έναν





**Σχήμα 4:** Σχηματική απεικόνιση της ροής λειτουργίας του CPC3750.

αλγόριθμο συνεχούς "ζωντανού χρόνου", ο οποίος μειώνει το σφάλμα σύμπτωσης. Αυτό συμβαίνει όταν η παρουσία ενός σωματιδίου καθιστά δυσδιάκριτη την παρουσία ενός άλλου σωματιδίου, γεγονός που δημιουργεί σφάλμα υπομέτρησης. Από την άλλη, όταν οι μετρούμενες συγκεντρώσεις είναι πάνω από  $100.000 \text{ cm}^{-3}$ , η διόρθωση σφάλματος "ζωντανού χρόνου" γίνεται λιγότερο αποτελεσματική. Σε αυτή την περίπτωση το όργανο είναι ρυθμισμένο να μετρά όλη την ποσότητα φωτός, που διαχέεται από το σύνολο των σταγονιδίων τα οποία υπάρχουν μέσα στην ακτίνα λέιζερ. Η τάση DC από τον φωτοανιχνευτή είναι βαθμονομημένη βάσει γνωστών συγκεντρώσεων, ώστε να παρέχονται μετρήσεις συγκεντρώσεων μέχρι και  $107 \text{ cm}^{-3}$ .

### Σύστημα ροής (flow system)

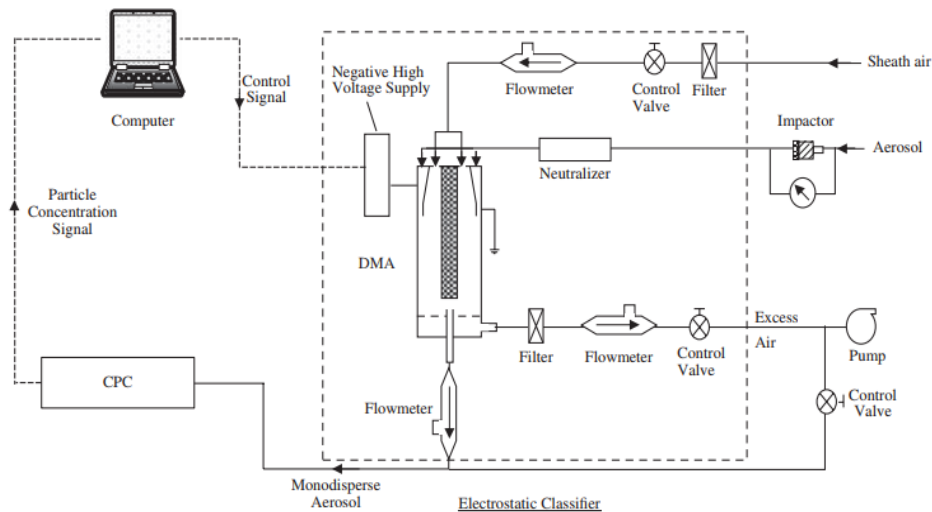
Η ροή του συστήματος, η οποία διέρχεται μέσω τριών στομιών (ένα κρίσιμο και δύο μεταβλητών), διατηρείται σταθερή με την εφαρμογή μίας ενσωματωμένης αντλίας υψηλού κενού. Το CPC παρέχει δύο λειτουργίες ροής εισόδου:

- την υψηλή 1,5 L/min ( $1500 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) &



- την χαμηλή 0,3 L/min.

Η ταχύτητα με την οποία το δείγμα ρέει μέσω του αισθητήρα είναι πάντα 0,3 L/min, ανεξάρτητα με το αν έχει επιλεχθεί υψηλή ή χαμηλή ροή εισόδου (**Σχήμα 4**).



**Εικόνα 4:** Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας καταμέτρησης του δείγματος ΑΣ από την είσοδό του στο SMPS3938 (TSI) μέχρι την συλλογή της πληροφορίας από τον υπολογιστή. (Colbeck & Lazaridis, 2014)

---

## Κεφάλαιο 5

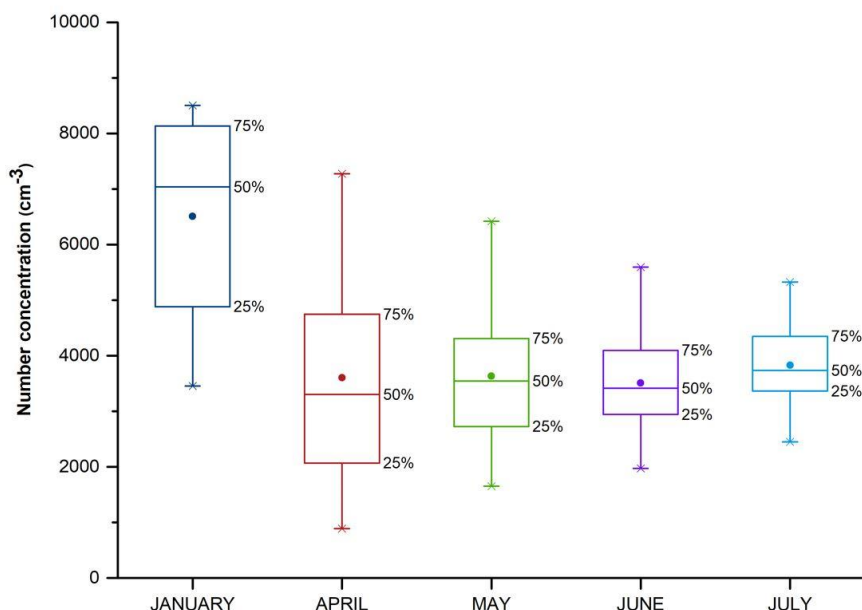
### Επεξεργασία αποτελεσμάτων

---

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα, που προέκυψαν από την επεξεργασία των μετρήσεων. Εξετάζεται η συμπεριφορά της αριθμητικής συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων σε σχέση με τις ώρες της ημέρας, την αστική δραστηριότητα καθώς και τις μετεωρολογικές παραμέτρους. Ιδιαίτερη αναφορά γίνεται ωστόσο στην επίδραση των ανέμων. Τέλος, εξετάζεται το φαινόμενο της πυρηνοποίησης και οι συνθήκες που το προκάλεσαν.

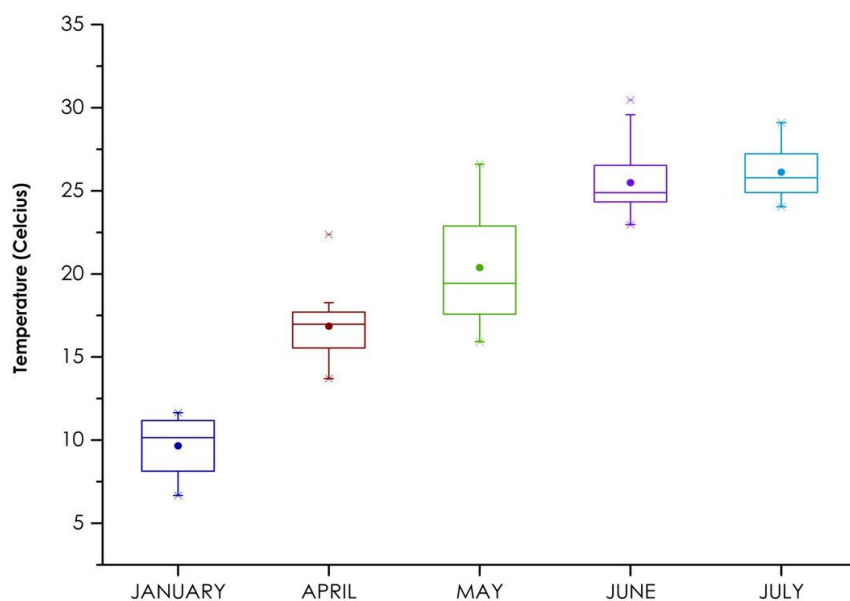
#### 5.1. Στατιστική ανάλυση

Με βάση το θηκόγραμμα (box plot) **Διάγραμμα 1** εξάγονται συμπεράσματα για την μεταβλητότητα των δεδομένων του κάθε μήνα. Συγκεκριμένα για τον Ιανουάριο παρατηρείται μεταβλητότητα στα δεδομένα, δηλαδή μεγάλη αριθμητική διαφορά μεταξύ των ακραίων τιμών, το οποίο αποτελεί απόρροια των έντονων αυξομειώσεων του πλήθους των αιωρούμενων σωματιδίων κατά τη διάρκεια των χειμερινών μηνών. Η μεταβλητότητα του Ιανουαρίου εκφράζεται εξίσου με την διαφορά στη μέση τιμή (κουκίδα στο εσωτερικό κάθε box \*) και της αντίστοιχης διαμέσου (50%), όπου στην πρώτη περίπτωση η τιμή είναι  $6509 \text{ cm}^{-3}$  ενώ στην δεύτερη  $7039 \text{ cm}^{-3}$ . Στην περίπτωση ομοιογένειας των δεδομένων η μέση τιμή σχεδόν ταυτίζεται με τη διάμεσο. Παρόμοια συνθήκη ισχύει και για τον Απρίλιο, ωστόσο οι υπόλοιποι μήνες παρουσιάζουν σχετική ομοιογένεια ως προς το πλήθος των ΑΣ, με το εύρος ενδιάμεσα της μέγιστης και της ελάχιστης τιμής να είναι μικρότερο και τη διάμεσο σχεδόν να ταυτίζεται με την μέση τιμή.



**Διάγραμμα 1:** Box plots ταξινομημένης σε εκατοστημόρια μέσης αριθμητικής συγκέντρωσης για κάθε μήνα.

Ταυτόχρονα σύμφωνα με το **Διάγραμμα 2** ο Ιανουάριος ήταν ο ψυχρότερος μήνας με ελάχιστη και μέση θερμοκρασία 6,7 και 9,7 °C αντίστοιχα, ενώ ο μήνας με την υψηλότερη θερμοκρασία ήταν ο Ιούλιος με μέση και μέγιστη τιμή 26,1 και 29,1 °C αντίστοιχα. Συγκρίνοντας τα δύο αυτά διαγράμματα, παρατηρείται διαδοχικά των μηνών αύξηση της συγκέντρωσης με την μείωση της θερμοκρασίας, ωστόσο δεν ισχύει για όλους τους μήνες. Συγκεκριμένα συναντάται στα ζεύγη μηνών Ιανουάριος-Απρίλιος και Μάιος-Ιούνιος, όπου η εντατικότερη χρήση θέρμανσης, κατά συνέπεια καύσεων, επέφερε στο πρώτο ζεύγος 80 % αύξηση της συγκέντρωσης ΑΣ, ενώ στο δεύτερο μόλις 3,5 %. Ανεξάρτητα όμως από την παραπάνω παρατήρηση, οφείλουν να εξεταστούν περισσότερες παράμετροι, που ενδέχεται να επηρεάζουν την αριθμητική συγκέντρωση ΑΣ, ώστε να προκύψει ένα ολοκληρωμένο και λογικό συμπέρασμα. Στην **ενότητα 5.5** εξετάζεται εκτενέστερα η συσχέτιση μεταξύ μετεωρολογικών παραμέτρων και συγκέντρωσης ΑΣ.



**Διάγραμμα 2:** Box plots ταξινομημένες σε εκατοστημόρια μέσης θερμοκρασίας για κάθε μήνα.

Όσον αφορά την συνολική εικόνα των στατιστικών δεικτών της αριθμητικής συγκέντρωσης ΑΣ στο Ακρωτήριο, πρόκειται για ένα σύνολο δεδομένων με αρκετές αριθμητικές διακυμάνσεις αν και όχι σε ιδιαίτερα μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων. Ο Error! Reference source not found. απεικονίζει την ελάχιστη συνολική συγκέντρωση με τιμή  $887 \text{ cm}^{-3}$  καθώς και τη μέγιστη, η οποία φτάνει τα  $8504 \text{ cm}^{-3}$ . Στο σημείο αυτό είναι σημαντικό να τονιστεί, ότι η τιμή της μέγιστης συγκέντρωσης στον **Πίνακα 5** δεν δίνει την ρεαλιστική εικόνα για το σύνολο των μετρηθέντων σωματιδίων. Όπως φαίνεται παραπάνω, το 75% της συνολικής συγκέντρωσης ΑΣ που καταμετρήθηκε δεν ξεπερνούσε τα  $4321 \text{ cm}^{-3}$ , τιμή υποδιπλάσια της αντίστοιχης μέγιστης. Από αυτό προκύπτει, ότι πιθανώς υπήρξαν μεμονωμένα χρονικά διαστήματα κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας, στα οποία συνέβη εκπομπή σωματιδίων από κάποια εξωτερική πηγή, αυξάνοντας για εκείνα τα χρονικά διαστήματα την συνολική συγκέντρωση.

**Πίνακας 5:** Στατιστικοί δείκτες αριθμητικής συγκέντρωσης PN και θερμοκρασίας T για το σύνολο της δειγματοληψίας

	min	25 <sup>th</sup>	50 <sup>th</sup>	75 <sup>th</sup>	max
<b>PN (cm<sup>-3</sup>)</b>	887	2935	3557	4321	8504
<b>T (°C)</b>	6,7	18,3	24,2	25,8	30,5

Στον σταθμό του Ακρωτηρίου πραγματοποιήθηκαν το διάστημα Σεπτέμβριος 2013 – Αύγουστος 2014 παρόμοιες μετρήσεις (Koranakis, et al., 2018) με σκοπό τη μελέτη της συγκέντρωσης των ΑΣ στο εξωτερικό περιβάλλον (**Πίνακας 6**).

**Πίνακας 6:** Στατιστικοί δείκτες της συνολικής αριθμητικής συγκέντρωσης αιωρούμενων σωματιδίων που καταμετρήθηκαν στον σταθμό Ακρωτηρίου Χανίων κατά την περίοδο Σεπτέμβριος 2013- Αύγουστος 2014. (Koranakis, et al., 2018)

PN (cm <sup>-3</sup> )					
mean ± SD	min	25 <sup>th</sup>	median	75 <sup>th</sup>	max
4558 ± 3541	387	2484	3552	5369	45493

Αρχικά θα πρέπει να διευκρινιστεί, ότι οι μετρήσεις του 2013-2014 διήρκησαν έναν ολόκληρο χρόνο, μέσα στον οποίο έλαβαν χώρα περισσότερες εναλλαγές εποχών και διαφορετικοί παράγοντες, που θα μπορούσαν να επιφέρουν αυξομειώσεις στη συγκέντρωση των ΑΣ. Επιπλέον, στη μελέτη του 2013-2014 μετρήθηκαν ΑΣ διαμέτρου 5.5 - 350 nm, σε αντίθεση με την παρούσα, που μελετά σωματίδια διαμέτρων 14.07 - 736.53 nm. Είναι σαφές λοιπόν, ότι οι μετρήσεις του 2022 (**Διάγραμμα 1** & Error! Reference source not found.) διάρκειας μόλις 5 μηνών, δεν θα μπορούσαν ενδεχομένως να παρουσιάσουν τόσο

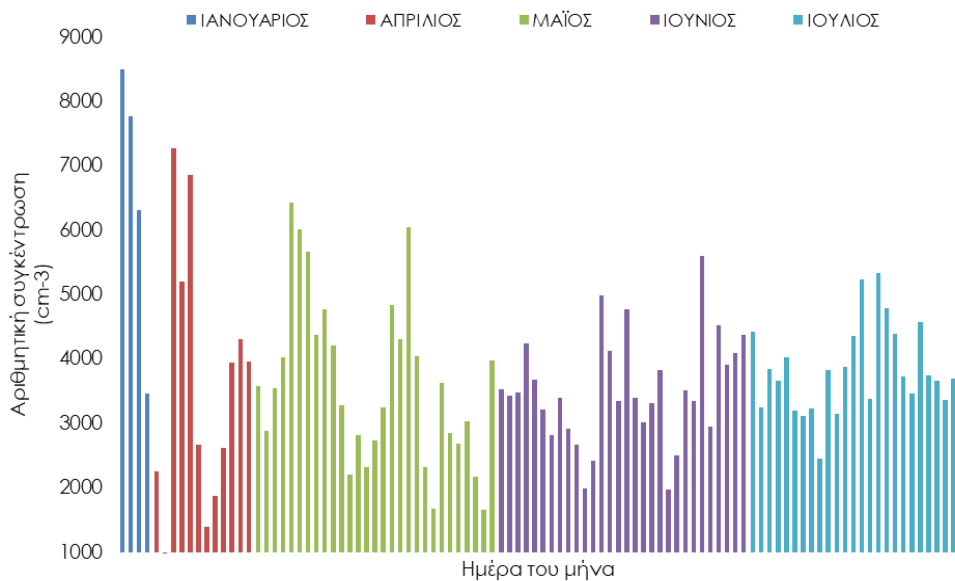
μεγάλες διαφορές στις αριθμητικές συγκεντρώσεις. Από τον **Πίνακα 6** παρατηρούμε ότι το πλήθος των ΑΣ έλαβε συγκριτικά σημαντικά υψηλότερες μέγιστες τιμές, αγγίζοντας τα 45493 cm<sup>-3</sup>. Συγχρόνως, οι τιμές των εκατοστημορίων και στις δύο περιπτώσεις δεν παρουσιάζουν αξιοσημείωτες διαφορές, αναλογικά με το εύρος τιμών min-max της καθεμίας.

## 5.2. Μηνιαίες διακυμάνσεις

Τους θερμότερους μήνες (Απρίλιο, Μάιο, Ιούνιο, Ιούλιο), η μέση μηνιαία αριθμητική συγκέντρωση ΑΣ κυμαίνεται στα ~ 3600 cm<sup>-3</sup> με τη μέγιστη μηνιαία τιμή να καταγράφεται τον Ιούλιο (3829 cm<sup>-3</sup>) (**Διάγραμμα 3**). Ωστόσο τον Ιανουάριο η αντίστοιχη τιμή ΑΣ είναι σχεδόν η διπλάσια, συγκεκριμένα 6509 cm<sup>-3</sup> (Error! Reference source not found., εξαιτίας των λεπτών σωματιδίων που απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα από τις οικιακές καύσεις.

**Πίνακας 7:** Μέση μηνιαία αριθμητική συγκέντρωση ΑΣ και θερμοκρασία για κάθε μήνα.

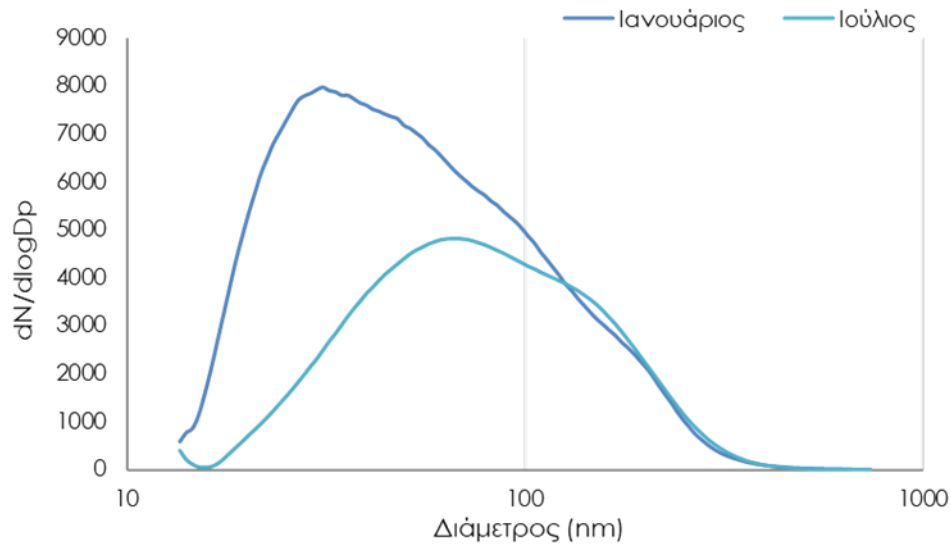
	PN (cm <sup>-3</sup> )	T (°C)
<b>Ιανουάριος</b>	6509 ± 2231	9,7 ± 2,2
<b>Απρίλιος</b>	3602 ± 2049	16,9 ± 2,3
<b>Μάιος</b>	3630 ± 1303	20,4 ± 3,1
<b>Ιούνιος</b>	3510 ± 845	25,5 ± 1,9
<b>Ιούλιος</b>	3829 ± 685	26,1 ± 1,5



**Διάγραμμα 3:** Προφίλ ημερήσιας διακύμανσης μέσης αριθμητικής συγκέντρωσης ΑΣ για τους μήνες Ιανουάριο, Απρίλιο, Μάιο, Ιούνιο και Ιούλιο

### 5.2.1. Μηνιαίες κατανομές αριθμητικής συγκέντρωσης

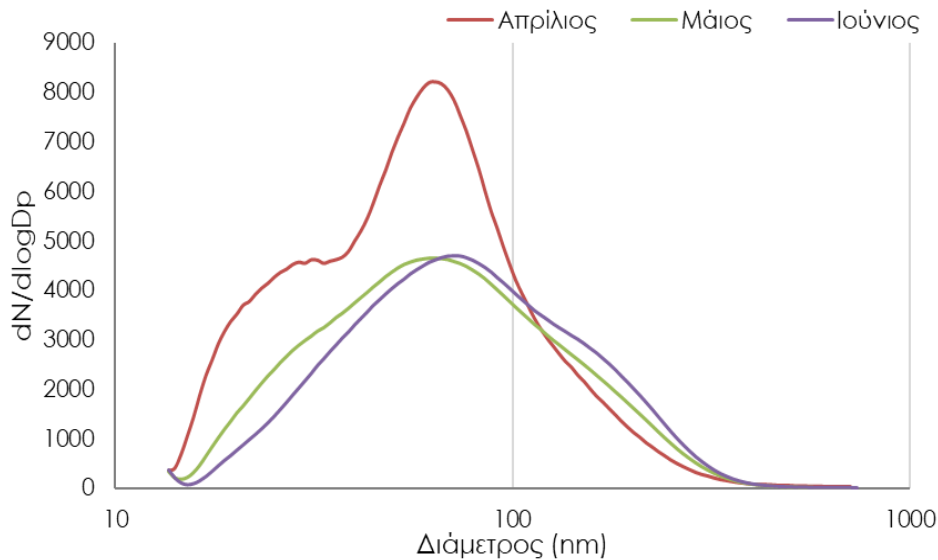
Θέτοντας υπό σύγκριση τα προφίλ των κατανομών αριθμητικής συγκέντρωσης των λεπτών σωματιδίων του ψυχρότερου και του θερμότερου μήνα (**Διάγραμμα 4**), παρατηρούνται ισχυρές διαφορές. Πιο συγκεκριμένα, τον Ιανουάριο το πλήθος των υπέρλεπτων ΑΣ ( $d \leq 100$  nm) ήταν κατά μέσο όρο διπλάσιο του πλήθους ΑΣ των αντίστοιχων διαμέτρων του Ιουλίου, με την κορυφή της καμπύλης να είναι εμφανώς μετατοπισμένη προς τις μικρότερες τιμές διαμέτρων. Η μέγιστη συγκέντρωση τον Ιανουάριο καταγράφηκε σε διάμετρο 31 nm, ενώ του Ιουλίου στα 66 nm. Συγχρόνως, με την αύξηση της διαμέτρου των ΑΣ ( $d \geq 100$  nm) οι καμπύλες κατανομής των δύο μηνών ταυτίζονται σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις.



**Διάγραμμα 4:** Κατανομή μέσης αριθμητικής συγκέντρωσης ΑΣ Ιανουαρίου-Ιουλίου

Τον Απρίλιο η συγκέντρωση των υπέρλεπτων σωματιδίων διατηρήθηκε σε υψηλές τιμές, με τη μέγιστη συγκέντρωση ( $8215 \text{ cm}^3$ ) να απαντάται συγκεκριμένα στα 63,78 nm. Ένα μικρότερο μέγιστο καταγράφηκε επίσης στα 30 nm (**Διάγραμμα 5**), ωστόσο με την υποδιπλάσια συγκέντρωση. Τους μήνες Μάιο και Ιούνιο, που η μέση θερμοκρασία ήταν υψηλότερη, δεν παρατηρούνται αξιοσημείωτες συγκεντρώσεις στις μικρότερες διαμέτρους, λόγω περιορισμένης δραστηριότητας οικιακών καύσεων για θέρμανση συγκριτικά με τους προηγούμενους μήνες.





**Διάγραμμα 5:** Κατανομή μέσης αριθμητικής συγκέντρωσης ΑΣ Απριλίου-Μαΐου-Ιουνίου

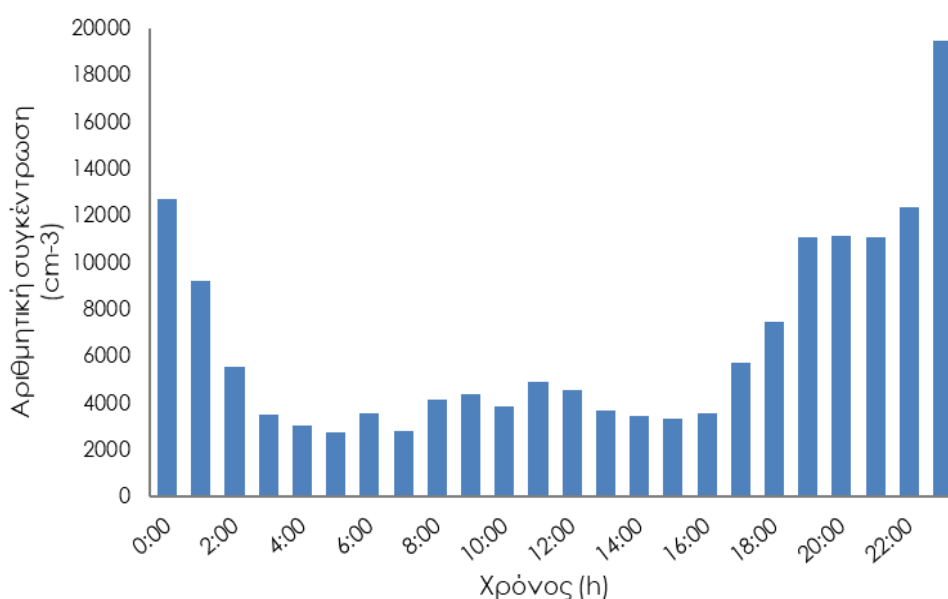
### 5.3. Ωριαίες διακυμάνσεις

Παρακάτω τα δεδομένα έχουν ταξινομηθεί ανα εποχή, έτσι ώστε να είναι ευδιάκριτη η σύγκριση μεταξύ των μηνών της εξεταζόμενης χρονικής περιόδου.

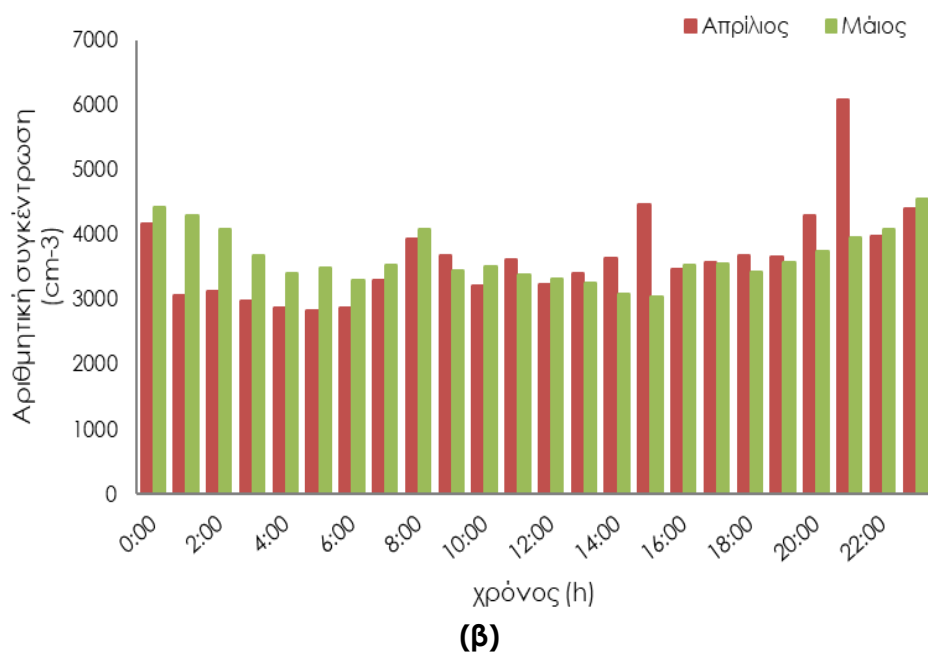
Στο **Διάγραμμα 6α** παρουσιάζεται η ωριαία διακύμανση της μέσης αριθμητικής συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων, που καταμετρήθηκαν τον χειμερινό μήνα Ιανουάριο. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις καταγράφηκαν σε δύο διαστήματα της ημέρας. Το πρώτο, το οποίο περιλαμβάνει τις μέγιστες τιμές συγκέντρωσης, παρατηρήθηκε τις βραδινές κυρίως ώρες μεταξύ 19:00μ.μ. - 01:00π.μ., με την μέση συγκέντρωση να κυμαίνεται στο εύρος 11044 – 19470 cm<sup>-3</sup>. Το δεύτερο διάστημα παρατηρήθηκε τις πρωινές ώρες μέχρι και νωρίς το μεσημέρι (8:00π.μ. - 13:00μ.μ.), ωστόσο σε αυτό το διάστημα η μέση συγκέντρωση κυμαινόταν σε χαμηλότερες τιμές με εύρος 3666 – 4866 cm<sup>-3</sup>. Η μεγάλη διαφορά στις αυξημένες συγκεντρώσεις των ΑΣ κατά τις βραδινές ώρες του Ιανουαρίου οφείλεται στις οικιακές καύσεις, εξαιτίας των χαμηλών θερμοκρασιών, που επιβάλλουν εντατικότερη ανάγκη για θέρμανση. Οι καύσεις πετρελαίου ή ξύλου, που

πραγματοποιούνται για τον σκοπό αυτόν, απελευθερώνουν πλήθος λεπτόκοκκων σωματιδίων αυξάνοντας τη συνολική συγκέντρωση στην ατμόσφαιρα. Παράλληλα, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις τις πρωινές και μεσημεριανές ώρες σχετίζονται με την μετακίνηση προς τους χώρους εργασίας, την λειτουργία καταστημάτων και την κατά συνέπεια αυξημένη κυκλοφοριακή κίνηση εκείνες τις ώρες. Ωστόσο οι τελευταίοι φαίνεται να μην επιδρούν τόσο καθοριστικά όσο οι οικιακές καύσεις στο πλήθος των ΑΣ.

Αντίστοιχα για τους εαρινούς μήνες Απρίλιο/Μάιο οι συγκεντρώσεις διατηρήθηκαν σε εμφανώς χαμηλότερες τιμές, διατηρώντας ωστόσο το ίδιο μοτίβο χρονικών διαστημάτων, που αντιστοιχούν στις υψηλότερες συγκεντρώσεις **Διάγραμμα 6β**. Ανάμεσα στις συγκεντρώσεις των δύο αυτών μηνών δεν υπήρξαν ιδιαίτερες διαφοροποιήσεις, ωστόσο τις ώρες 00:00π.μ. - 5:00π.μ. οι τιμές αριθμητικής συγκέντρωσης του Μαΐου ήταν αρκετά υψηλότερες. Η μέση ωριαία συγκέντρωση υπολογίσθηκε 4052 και 3634  $\text{cm}^{-3}$  για τον Απρίλιο και για τον Μάιο αντίστοιχα. Τέλος θα πρέπει να διευκρινιστεί, ότι η απότομη αύξηση της συγκέντρωσης τις ώρες (Απρίλιος 15:00μ.μ. & 21:00μ.μ.) οφείλεται πιθανώς στην ύπαρξη κάποιας πηγής, η οποία για εκείνα τα σύντομα χρονικά διαστήματα εκλύει ποσότητες ΑΣ.

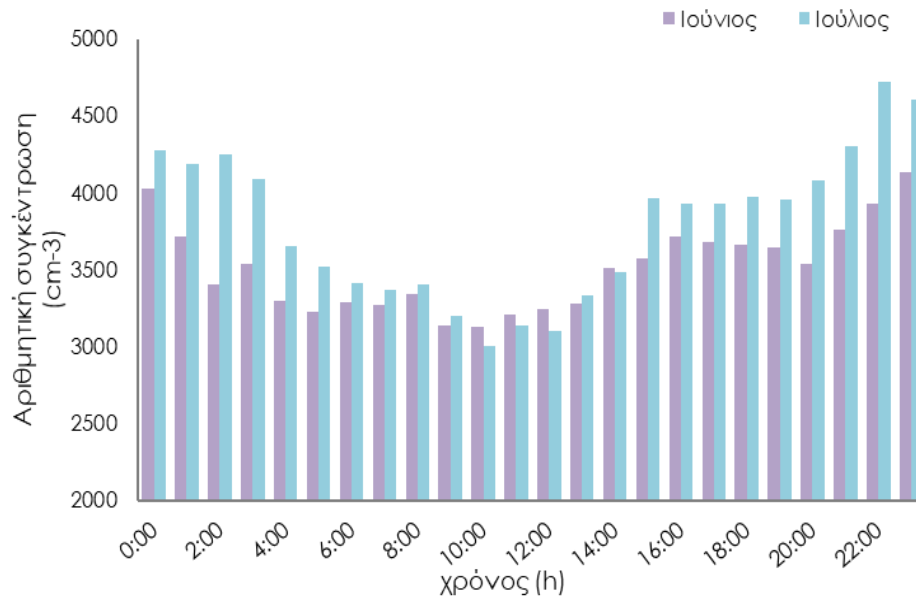


(a)



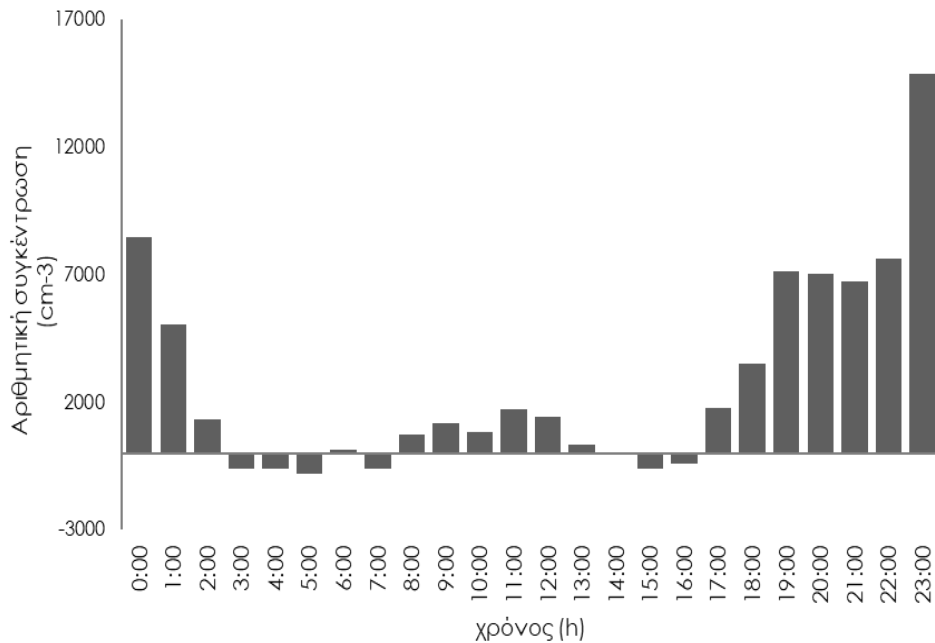
**Διάγραμμα 6:** Ωριαία διακύμανση μέσης αριθμητικής συγκέντρωσης ΑΣ (α) Ιανουαρίου (β) Απριλίου-Μαΐου

Τους πρώτους δύο μήνες του καλοκαιριού (**Διάγραμμα 7**) τα αριθμητικά δεδομένα δεν έχουν μεγάλες αποκλίσεις, ενώ με δεδομένο ότι η μέση αριθμητική συγκέντρωση ΑΣ στο Ακρωτήριο Χανίων είναι  $\sim 5000 \text{ cm}^{-3}$ , οι τιμές κυμαίνονται σε λογικά για την περιοχή επίπεδα. Ωστόσο τον Ιούλιο μετρήθηκαν στην ατμόσφαιρα υψηλότερες συγκεντρώσεις σωματιδίων. Τα διαστήματα στα οποία παρουσιάζονται κορυφές, απαντώνται σε αυτή την περίπτωση κιόλας από το μεσημέρι διατηρώντας υψηλές τιμές συγκεντρώσεων μέχρι αργά τα μεσάνυχτα (15:00μ.μ. - 3:00π.μ.) με μέση τιμή συγκέντρωσης  $4175 \text{ cm}^{-3}$ . Είναι σαφές σε αυτή την περίπτωση, ότι η έντονη τουριστική δραστηριότητα στην πόλη των Χανίων το καλοκαίρι και η κινητικότητα των πολιτών και των τουριστών τις βραδινές ώρες συμβάλλουν σημαντικά στην αυξημένη συγκέντρωση αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή. Ταυτόχρονα οι συγκεντρώσεις φαίνεται να μειώνονται από τις πρωινές ώρες μέχρι το μεσημέρι (4:00π.μ. - 13:00μ.μ.), γεγονός που σχετίζεται με την προσέλευση σε παραλίες, είτε με την ξεκούραση.



**Διάγραμμα 7:** Ωριαία διακύμανση μέσης αριθμητικής συγκέντρωσης ΑΣ Ιουνίου-Ιουλίου

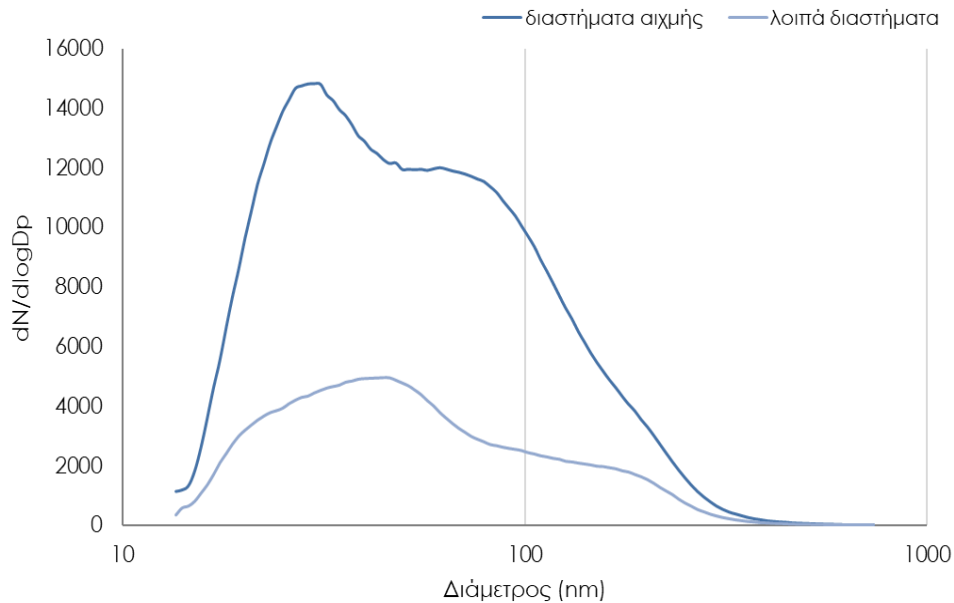
Στο **Διάγραμμα 8** παρουσιάζεται η αριθμητική διαφορά μεταξύ των δεδομένων του Ιανουαρίου και του Ιουλίου, με σκοπό την διευκρίνηση των διαφορών του ψυχρότερου και του θερμότερου μήνα σε σχέση με την αριθμητική συγκέντρωση των λεπτόκοκκων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα της περιοχής. Συνολικά η μέση αριθμητική συγκέντρωση ενός 24ώρου του Ιανουαρίου ήταν 42 % μεγαλύτερη από αυτή του Ιουλίου. Ειδικότερα για τις βραδινές ώρες 18:00μ.μ. - 01:00π.μ. οι συγκεντρώσεις του Ιανουαρίου ήταν 63,9 % μεγαλύτερες, ενώ για το διάστημα 9:00π.μ. - 13:00μ.μ. οι συγκεντρώσεις του Ιανουαρίου ήταν και πάλι υψηλότερες, ωστόσο με αρκετά μικρότερη διαφορά (25,7 %). Το ποσοστό 63,9 % επιβεβαιώνει το γεγονός ότι οι καύσεις, που πραγματοποιούνται τις νυχτερινές ώρες του χειμώνα, επηρεάζουν και αυξάνουν σημαντικά τα ποσοστά λεπτόκοκκων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα.



**Διάγραμμα 8:** Διαφορά ωριαίων μέσων αριθμητικών συγκεντρώσεων ΑΣ Ιανουαρίου-Ιουλίου

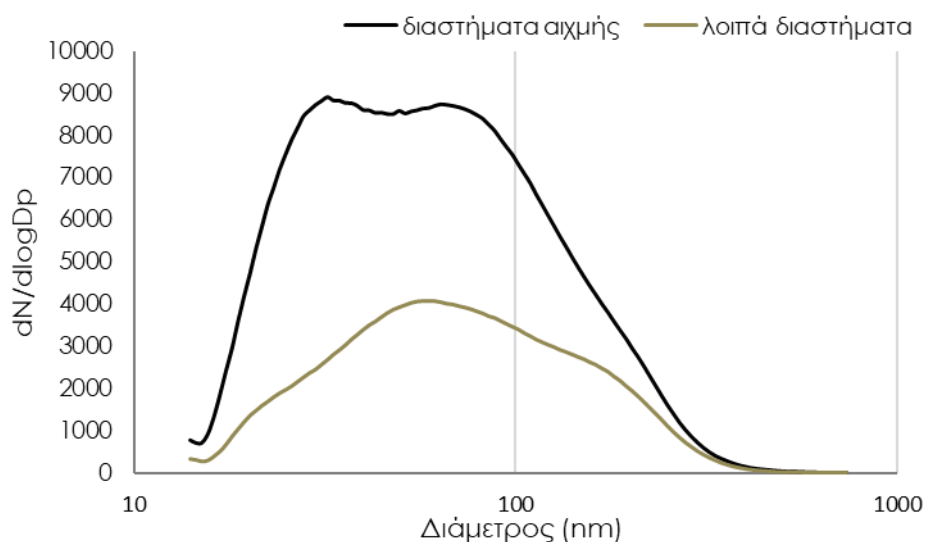
### 5.3.1. Κατανομές αριθμητικής συγκέντρωσης

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον υπήρξε στη σύγκριση μεταξύ των χρονικών διαστημάτων αιχμής και των λοιπών χρονικών διαστημάτων του Ιανουαρίου, όσον αφορά τις κατανομές αριθμητικής συγκέντρωσης των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Η συστηματική εκπομπή υπέρλεπτων ΑΣ από τις οικιακές και λοιπές καύσεις ορυκτών και ξύλου, αντικατοπτρίζεται στο **Διάγραμμα 9** με την μέγιστη κορυφή της κατανομής συγκέντρωσης να συναντάται σε διαμέτρους 25 - 30 nm και χαμηλότερα στα 70 nm. Παράλληλα, το πλήθος του συνόλου των ΑΣ είναι πολύ μικρότερο τις υπόλοιπες ώρες της ημέρας (68% μείωση), κατά τη διάρκεια των οποίων η οικιακή δραστηριότητα μειώνεται.



**Διάγραμμα 9:** Κατανομή μέσης αριθμητικής συγκέντρωσης για τα χρονικά διαστήματα με τις υψηλότερες (19:00μ.μ.-01:00π.μ.) και χαμηλότερες (2:00π.μ.-17:00μ.μ.) συγκεντρώσεις του Ιανουαρίου

Η συνολική εικόνα της δειγματοληψίας για το Ακρωτήριο Χανίων δείχνει ότι τις ώρες με την υψηλότερη συγκέντρωση αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα επικρατούν κατά κύριο λόγο σωματίδια μικρής διαμέτρου. Συγκεκριμένα η καμπύλη κατανομής (**Διάγραμμα 10**) εμφανίζει δύο κορυφές, μία στα 32 nm και μία χαμηλότερη στα 71 nm (μέγιστη τιμή 8898 cm<sup>-3</sup>), των οποίων η μέση συγκέντρωση είναι 61,4 % υψηλότερη συγκριτικά με τη μέση συγκέντρωση των αντίστοιχων διαμέτρων των λοιπών διαστημάτων. Για τα διαστήματα με τις χαμηλότερες αριθμητικές συγκεντρώσεις η κατανομή παρουσίασε μέγιστο στα 57 nm με τιμή 4066 cm<sup>-3</sup>.

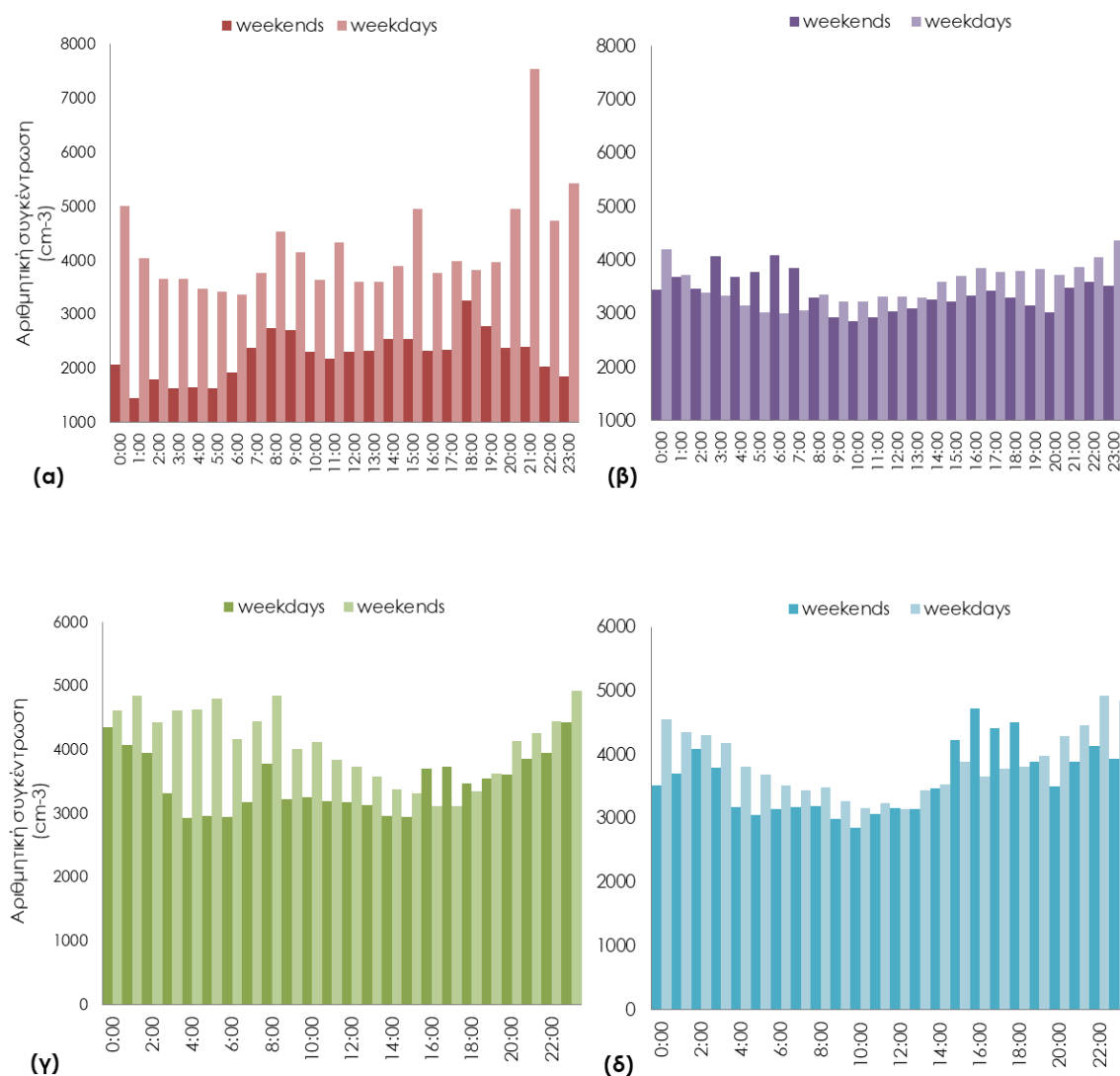


**Διάγραμμα 10:** Σύγκριση μεταξύ κατανομών μέσης αριθμητικής συγκέντρωσης διαστημάτων αιχμής και λοιπών διαστημάτων για το σύνολο των μηνών δειγματοληψίας

#### 5.4. Σαββατοκύριακα & Καθημερινές

Ισχυρές διαφορές μέσης αριθμητικής συγκέντρωσης ΑΣ παρουσιάζονται κυρίως ανάμεσα στα Σαββατοκύριακα και τις καθημερινές του Απριλίου **Διάγραμμα 11α**. Αποτυπώνεται το αυξημένο πλήθος ΑΣ κατά τη διάρκεια του 24ώρου τις καθημερινές (μέση συγκέντρωση  $4221 \text{ cm}^{-3}$ ) συγκριτικά με την αντίστοιχη συγκέντρωση τα Σαββατοκύριακα ( $2236 \text{ cm}^{-3}$ ). Ειδικότερα η μέση συγκέντρωση είναι 47 % μεγαλύτερη τις καθημερινές ημέρες του μήνα, ιδιαίτερα τις μεσημεριανές και βραδινές ώρες, φαινόμενο σύνηθες εξαιτίας της αυξημένης κίνησης και κυκλοφορίας των πολιτών τις εργάσιμες μέρες της εβδομάδας.

Στην περίπτωση του Μαΐου **Διάγραμμα 11γ** παρατηρείται πως η αριθμητική συγκέντρωση είναι κατά γενική εικόνα μεγαλύτερη τις ημέρες του Σαββατοκύριακου έναντι των εργάσιμων. Συγκεκριμένα, η μέση συγκέντρωση τα Σ/Κ υπολογίσθηκε  $4094 \text{ cm}^{-3}$ , ενώ για τις καθημερινές του μήνα η τιμή είναι  $3483 \text{ cm}^{-3}$ . Ωστόσο, στο διάστημα 16:00μ.μ. - 18:00μ.μ. η συγκέντρωση η υψηλότερες τιμές αντιστοιχούν στις καθημερινές ημέρες.



**Διάγραμμα 11:** Ωριαία μεταβολή μέσης συγκέντρωσης για Σαββατοκύριακα και καθημερινές **(α)** Απριλίου **(β)** Ιουνίου **(γ)** Μαΐου **(δ)** Ιουλίου.

#### 5.4.1. Κατανομές αριθμητικής συγκέντρωσης για Σαββατοκύριακα & καθημερινές

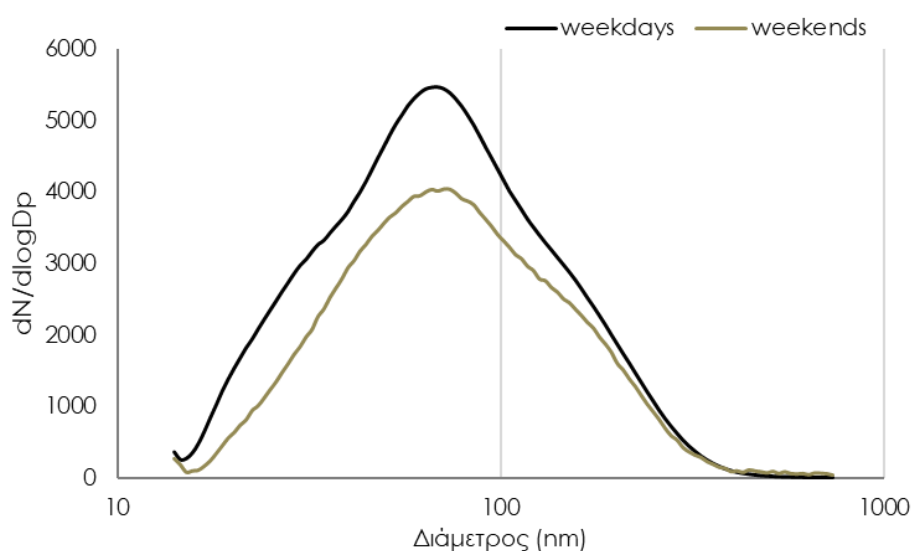
Τα Σαββατοκύριακα του Μαΐου (**Παράρτημα/Διάγραμμα A4**) μετρήθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις ( $\sim 5700 \text{ cm}^{-3}$ ) αιωρούμενων σωματιδίων διαμέτρων  $\sim 35 - 115 \text{ nm}$ . Στο ίδιο εύρος διαμέτρων καταγράφηκαν οι συγκεντρώσεις και τις λοιπές ημέρες του μήνα, ωστόσο σε μικρότερη τιμή  $\sim 4140 \text{ cm}^{-3}$ .



Σύμφωνα με το (Παράρτημα/Διάγραμμα A4) οι μονοκόρυφες καμπύλες κατανομής βρίσκονται σε σχετική ταύτιση για τα Σ/Κ και τις καθημερινές του Ιουνίου. Η κορυφή της καμπύλης των Σ/Κ βρίσκεται υψηλότερα, το οποίο μεταφράζεται σε υψηλότερη μέση αριθμητική συγκέντρωση ( $\sim 5000 \text{ cm}^{-3}$ ) στο εύρος διαμέτρων 60 – 85 nm.

Η καμπύλη (Παράρτημα/Διάγραμμα A4) κατανομής μέσης συγκέντρωσης ΑΣ για τα Σαββατοκύριακα του Ιουλίου μπορεί να θεωρηθεί δικόρυφη. Η υψηλότερη κορυφή απαντάται στο εύρος διαμέτρων  $\sim 45 - 85 \text{ nm}$  με μέση αριθμητική συγκέντρωση  $4346 \text{ cm}^{-3}$ , ενώ η δεύτερη και μικρότερη κορυφή απαντάται σε εύρος 115 – 120 nm με μέση συγκέντρωση  $3715 \text{ cm}^{-3}$ . Τις λοιπές μέρες της εβδομάδας η συγκέντρωση σωματιδίων στην ατμόσφαιρα κορυφώνεται σε διαμέτρους μεταξύ 50 – 100 nm με μέση τιμή  $4735 \text{ cm}^{-3}$ .

Στη γενική τους εικόνα, το σύνολο των καταγεγραμμένων ημερών όλων των μηνών φαίνεται να εμφανίζει μεγαλύτερο αριθμό ΑΣ διαμέτρων μικρότερων από 100 nm τις καθημερινές, συγκριτικά με τα Σαββατοκύριακα. Ωστόσο και οι δύο καμπύλες (Διάγραμμα 12) εμφανίζουν κορυφή στο ίδιο εύρος διαμέτρων 60 – 70 nm (Σ/Κ:  $4041 \text{ cm}^{-3}$  & καθημερινές:  $5476 \text{ cm}^{-3}$ ) με 35 % διαφορά στη μέγιστη τιμή, ακολουθώντας την ίδια πορεία μετατοπισμένη κάθε φορά σε διαφορετικές τιμές αριθμητικής συγκέντρωσης.



**Διάγραμμα 12:** Κατανομή συνολικής αριθμητικής συγκέντρωσης ΑΣ για τα ΣΚ & τις καθημερινές του συνόλου των ημερών δειγματοληψίας

### 5.5. Συσχέτιση μετεωρολογικών παραγόντων και αριθμητικής συγκέντρωσης αιωρούμενων σωματιδίων

Σύμφωνα με τον **Πίνακα 8** η παράμετρος, που για όλους τους μήνες συσχετίζεται γραμμικά και θετικά με το πλήθος των αιωρούμενων σωματιδίων, είναι η πίεση (P). Παράλληλα τον χειμώνα και την άνοιξη με τις χαμηλότερες θερμοκρασίες της ατμόσφαιρας, η αριθμητική συγκέντρωση των ΑΣ αυξάνεται με ασθενή γραμμική συσχέτιση, χωρίς ωστόσο αυτό να ισχύει για τις συγκεντρώσεις του Ιουνίου και Ιουλίου, με τις οποίες η θερμοκρασία (T) δεν βρέθηκε να έχει κάποιου είδους γραμμική συσχέτιση. Η σχετική υγρασία (RH) φαίνεται να επηρέασε, μάλιστα σε μέτριο βαθμό ( $r = 0.51$ ), το πλήθος των ΑΣ τον Απρίλιο ενώ τους θερινούς μήνες ο αριθμός των ΑΣ στην ατμόσφαιρα παρουσιάζει γραμμική συσχέτιση αποκλειστικά και μόνο με την πίεση. Συγκεκριμένα με την αύξηση της τιμής πίεσης επέρχεται μικρή αύξηση και στον αριθμό των ΑΣ (θετική & ασθενής συσχέτιση). Εδώ είναι σημαντικό να υπογραμμιστεί, ότι μία θετική ή αρνητική γραμμική συσχέτιση, όσο ισχυρή κι αν είναι, δεν συνεπάγεται απαραίτητα και αιτιότητα. Κατά συνέπεια, μια θετική συσχέτιση μεταξύ δύο παραμέτρων δεν σημαίνει ότι η ύπαρξη της μίας επιφέρει αύξηση της άλλης. Ενδεχομένως η θετική συσχέτιση να προκύπτει από την συσχέτιση των δύο παραμέτρων με μία τρίτη, γι' αυτό κρίνεται απαραίτητη η εξέταση περαιτέρω παραμέτρων.

**Πίνακας 8:** Συντελεστές γραμμικής συσχέτισης Pearson μεταξύ αριθμητικής συγκέντρωσης ΑΣ και των μετεωρολογικών παραμέτρων.

	Ιανουάριος	Απρίλιος	Μάιος	Ιούνιος	Ιούλιος
<b>Θερμοκρασία T (°C)</b>	-0.42	-0.35	-0.38	<b>-0.05</b>	<b>-0.18</b>
<b>Σχετική υγρασία RH (%)</b>	<b>0.08</b>	0.51	<b>0.25</b>	<b>0.09</b>	<b>0.01</b>
<b>Ταχύτητα ανέμου WS (km×h<sup>-1</sup>)</b>	-0.32	-0.51	<b>-0.20</b>	<b>-0.16</b>	<b>-0.09</b>
<b>Πίεση P(milibar)</b>	0.34	0.33	0.32	0.34	0.32

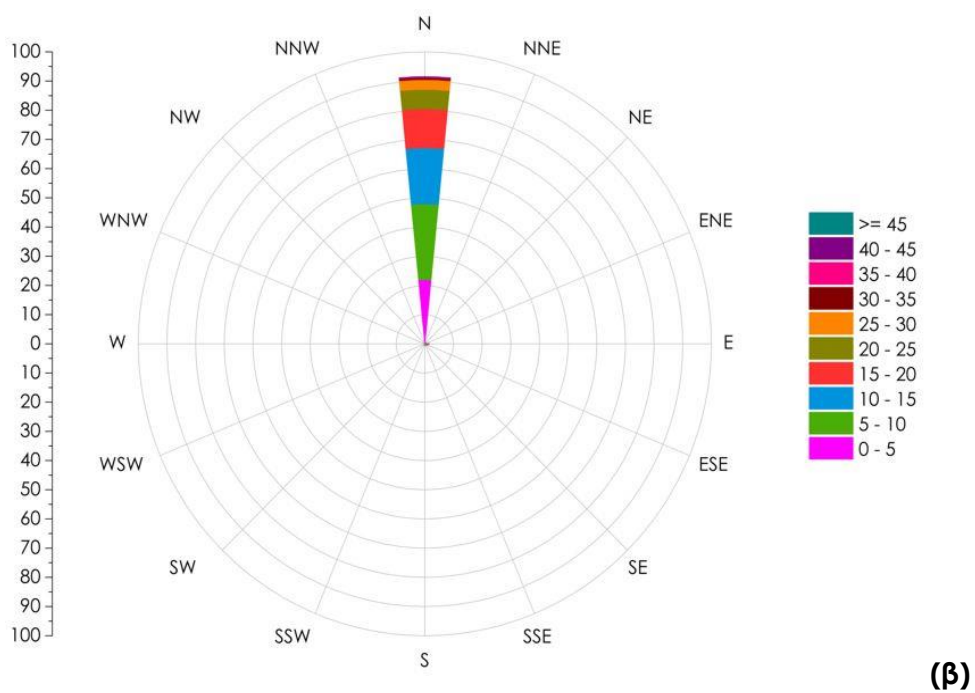
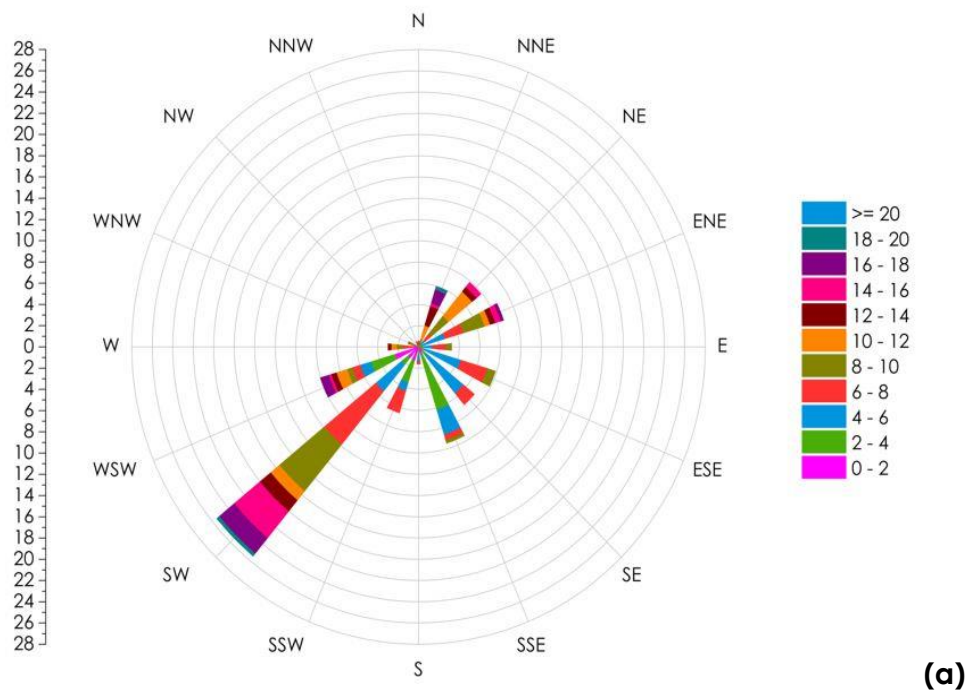
### 5.5.1. Κατεύθυνση & ταχύτητα ανέμου

Όπως υποδηλώνουν οι τιμές του συντελεστή Pearson στον **Πίνακα 7**, η ταχύτητα των ανέμων (WS), που έπνεαν το χρονικό διάστημα της δειγματοληψίας προς τον σταθμό του Ακρωτηρίου, πιθανώς αποτέλεσε παράγοντα διαμόρφωσης της συγκέντρωσης ΑΣ για τον Ιανουάριο ( $r = -0,32/\text{ασθενής}$ ) και περισσότερο για τον Απρίλιο ( $r = -0,51/\text{μέτρια}$ ). Επιπλέον ο αρνητικός συντελεστής γραμμικής συχέτισης οδηγεί στο συμπέρασμα, ότι οι μικρές ταχύτητες ανέμου ενδέχεται να βοηθούν στη συσσώρευση αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή προς την οποία κατευθύνονται. Αντίθετα οι υψηλές ταχύτητες ανέμου συμπαρασύρουν με την κίνησή τους τα σωματίδια, προκαλώντας αραίωση των συγκεντρώσεων και κατά συνέπεια παρεμπόδιση της συσσώρευσής τους. Παρακάτω, στο **Διάγραμμα 13** παρουσιάζονται τα προφίλ κατεύθυνσης και ταχύτητας των ανέμων για τους μήνες Ιανουάριο και Απρίλιο, εξετάζοντας τις πιθανές πηγές των μεταφερόμενων με τους ανέμους σωματιδίων.

Τον Ιανουάριο το μεγαλύτερο ποσοστό των ανέμων καταγράφηκε από τα νοτιοδυτικά και δυτικά-νοτιοδυτικά ενώ σε μικρότερα ποσοστά μετρήθηκαν και ανατολικοί άνεμοι (**Διάγραμμα 13α**). Λαμβάνοντας υπόψη τη γεωγραφική θέση του σταθμού και τις χαμηλές ταχύτητες των νοτιοδυτικών ανέμων ( $<16 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$ ), συμπεραίνεται ότι τα σωματίδια προήλθαν ως επί το πλείστον από οικιακές καύσεις και καυσαέρια από την πόλη των Χανίων. Μικρότερη αλλά αξιοσημείωτη συνεισφορά είχαν τα σωματίδια καύσης από τον οικισμό των Κουνουπιδιανών στα ανατολικά-βορειοανατολικά καθώς και τα σωματιδιακά φορτία από το αεροδρόμιο «Ι. Δασκαλογιάννης» (ESE) και το λιμάνι της Σούδας από τα νότια-νοτιοανατολικά (**Πίνακας 9**).

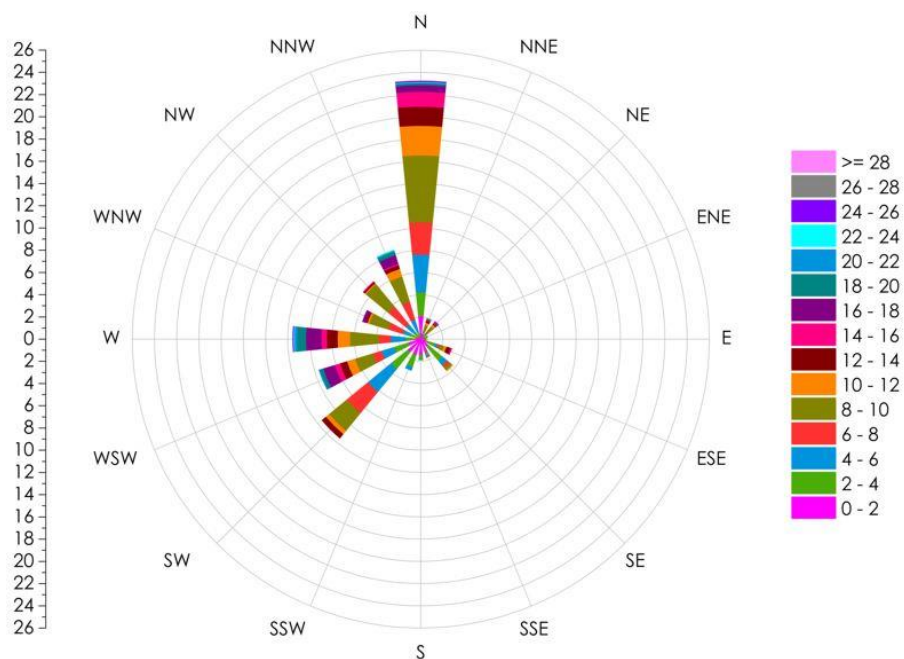
Η εικόνα του Απριλίου (**Διάγραμμα 13β**) ήταν ωστόσο αρκετά διαφορετική, με τους βόρειους ανέμους να επικρατούν εξ' ολοκλήρου με ποσοστιαία συνεισφορά 93,8 %. Από αυτή τη συνθήκη προκύπτει, ότι οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν καθ' όλη τη διάρκεια του μήνα αποτελούνταν πιθανότατα από σωματίδια προερχόμενα από την εξάτμιση της θάλασσας και τις θαλασσινές αύρες στα Βόρεια του σταθμού. Η μικρή απόσταση του σταθμού από τη θάλασσα

συνδυαστικά με τις χαμηλές επικρατούσες ταχύτητες ανέμων ενισχύουν τον παραπάνω ισχυρισμό.

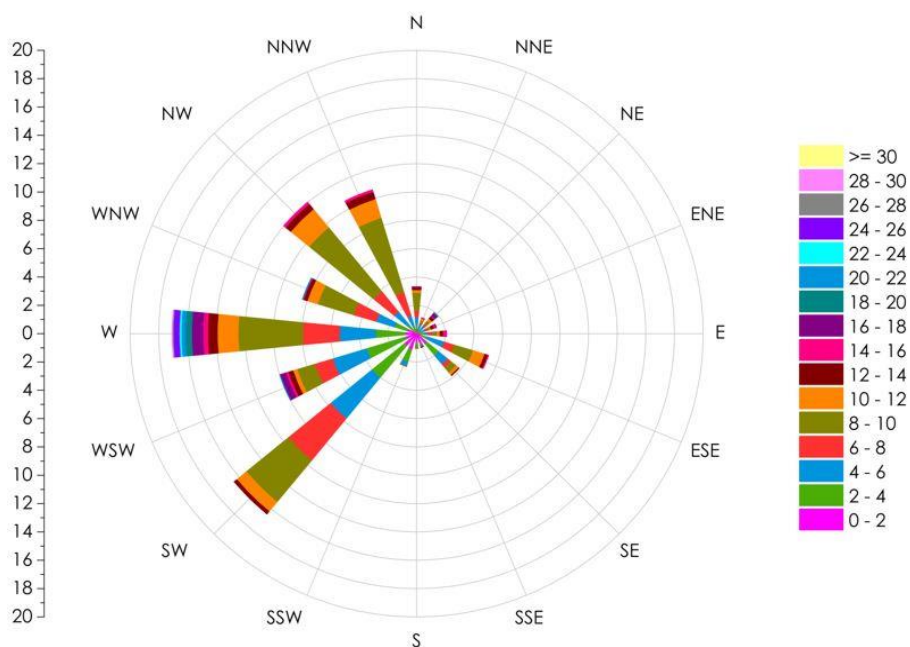


**Διάγραμμα 13:** Διάγραμμα κατεύθυνσης και ταχύτητας ανέμων για τους μήνες  
**(α)** Ιανουάριο **(β)** Απρίλιο.

Τους επόμενους μήνες (**Διάγραμμα 14** & **Διάγραμμα 15**) οι άνεμοι παρουσίασαν παρόμοια συμπεριφορά. Επικρατέστεροι ήταν και σε αυτή την περίπτωση οι βόρειοι-δυτικοί-βορειοδυτικοί άνεμοι χαμηλής και μέτριας ταχύτητας. Σε μικρότερη συχνότητα καταγράφηκαν νοτιοδυτικοί άνεμοι, συμπαρασύρωντας σωματίδια από την πόλη των Χανίων.

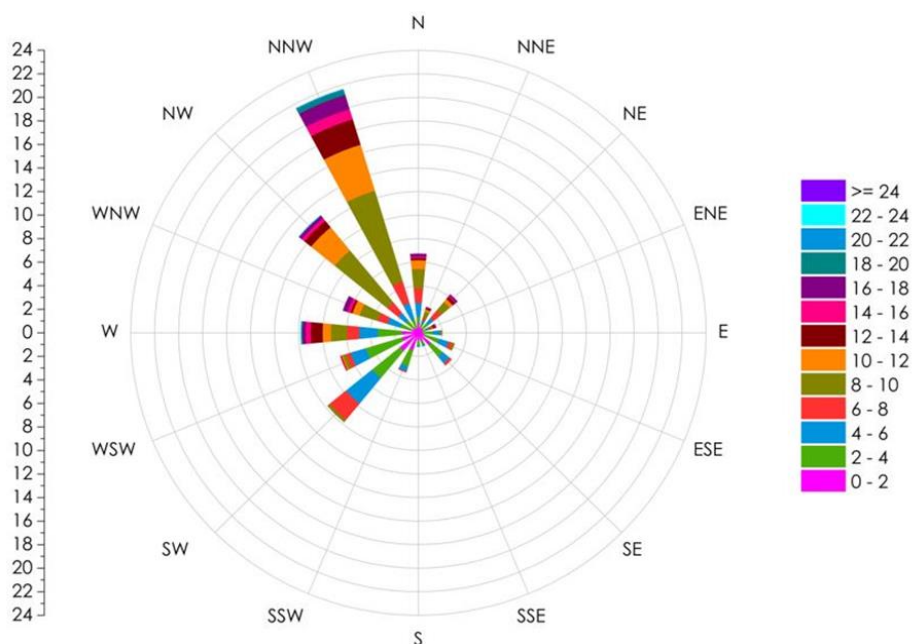


(α)



(β)

**Διάγραμμα 14:** Διάγραμμα κατεύθυνσης και ταχύτητας ανέμων για τους μήνες  
(α) Μάιο (β) Ιούνιο.



**Διάγραμμα 15:** Διάγραμμα κατεύθυνσης και ταχύτητας ανέμων Ιουλίου.

**Πίνακας 9:** Επικρατέστερη διεύθυνση ανέμου ανα μήνα και ποσοστιαία συνεισφορά

	Διεύθυνση ανέμου	( % )
Ιανουάριος	SW	25,5
Απρίλιος	N	93,8
Μάιος	N	24,5
Ιούνιος	W	17,2
Ιούλιος	NNW	22
<b>Σύνολο</b>	<b>N</b>	<b>14,8</b>

## 5.6. Πυρηνοποίηση

Κατά τη διάρκεια της μελέτης έλαβαν χώρα φαινόμενα πυρηνοποίησης, τα οποία στη συνέχεια μελετήθηκαν εκτενέστερα. Αναλυτικότερα, από το δείγμα 100 ημερών τις 11 ημέρες εμφάνισαν φαινόμενα

πυρηνοποίησης (11% NPF event days). Το παραπάνω αποτέλεσμα φαίνεται να συνάδει με το αντίστοιχο αποτέλεσμα της μελέτης του 2013 στον ίδιο σταθμό (13% NPF) (Koranakakis, et al., 2018). Ο Μάιος ήταν ο μήνας, στον οποίο αντιστοιχούν οι περισσότερες ημέρες με πυρηνοποίηση, μόλις 5 από τις 11. Ωστόσο συμμετοχή στο φαινόμενο είχε και ο Ιούνιος με 3 ημέρες. Έχει παρατηρηθεί τόσο στην παρούσα εργασία, όσο και σε αντίστοιχες μελέτες στον σταθμό Ακρωτηρίου Χανίων (Koranakakis, et al., 2018) και Φινοκαλιάς Λασιθίου (Kalivitis, et al., 2019), ότι τα φαινόμενα πυρηνοποίησης ευνοούνται κυρίως την περίοδο της Άνοιξης, ιδιαίτερα τους μήνες Μάιο και Απρίλιο εξαιτίας της έντονης βιογενούς δραστηριότητας την περίοδο αυτή (Kalivitis, et al., 2019). Τα φαινόμενα έλαβαν χώρα ως επι το πλείστον το μεσημέρι, ανάμεσα στο διάστημα 11:00-14:30. Αντίθετα τις βραδινές και απογευματινές ώρες, δεν σημειώθηκε καμία δραστηριότητα, πλην ενός μόνο φαινομένου, που σημειώθηκε στις 17:05 το απόγευμα. Ο ρυθμός σχηματισμού JD των παραπάνω συμβάντων έλαβε τιμές από 0,0313 μέχρι 0,3171  $\text{cm}^{-3}\times\text{s}^{-1}$ , ενώ ο ρυθμός ανάπτυξης GR έλαβε τιμές στο εύρος 1.89 - 6.88  $\text{nm}\times\text{h}^{-1}$ . Οι τιμές JD και GR συμφωνούν με τις αντίστοιχες τυπικές τιμές για αστικά περιβάλλοντα (1-20  $\text{nm}\times\text{h}^{-1}$ ), ωστόσο συγκριτικά με τις μετρήσεις του 2013 (Koranakakis, et al., 2018) οι ρυθμοί ανάπτυξης και σχηματισμού κυμάνθηκαν σε αυτή την περίπτωση σε μεγαλύτερα εύρη.

Σύμφωνα με τον **Πίνακα 10** οι άνεμοι, που έπνεαν προς τον σταθμό του Ακρωτηρίου τις ώρες που λάμβαναν χώρα τα φαινόμενα πυρηνοποίησης, ήταν στο 91% βόρειοι-βορειοδυτικοί-δυτικοί, ενώ μονάχα το 9% αντιστοιχεί σε ανέμους βορειοανατολικής προέλευσης. Βάσει αυτής της παρατήρησης, εξάγεται το συμπέρασμα ότι τα σωματίδια που συμμετείχαν στην πυρηνοποίηση προήλθαν στο μεγαλύτερο ποσοστό από την θάλασσα. Υπογραμμίζεται έτσι, η σημασία των σωματιδίων, που φέρει ο θαλασσινός αέρας και οι αύρες, στην πυροδότηση διεργασιών σχηματισμού και ανάπτυξης νέων αιωρούμενων σωματιδίων. Παράλληλα, στο παρόν χρονικό διάστημα παρατηρήσεων η επίδραση της πόλης των Χανίων καθώς και οι

εκπομπές από τη δραστηριότητα του αεροδρομίου φαίνεται να μην είχαν ιδιαίτερη συνεισφορά στα φαινόμενα.

**Πίνακας 10:** Μηνιαία δεδομένα καταγεγραμμένων φαινομένων πυρηνοποίησης: ημέρα, ώρα έναρξης, ρυθμός σχηματισμού, ρυθμός ανάπτυξης, κατεύθυνση ανέμου.

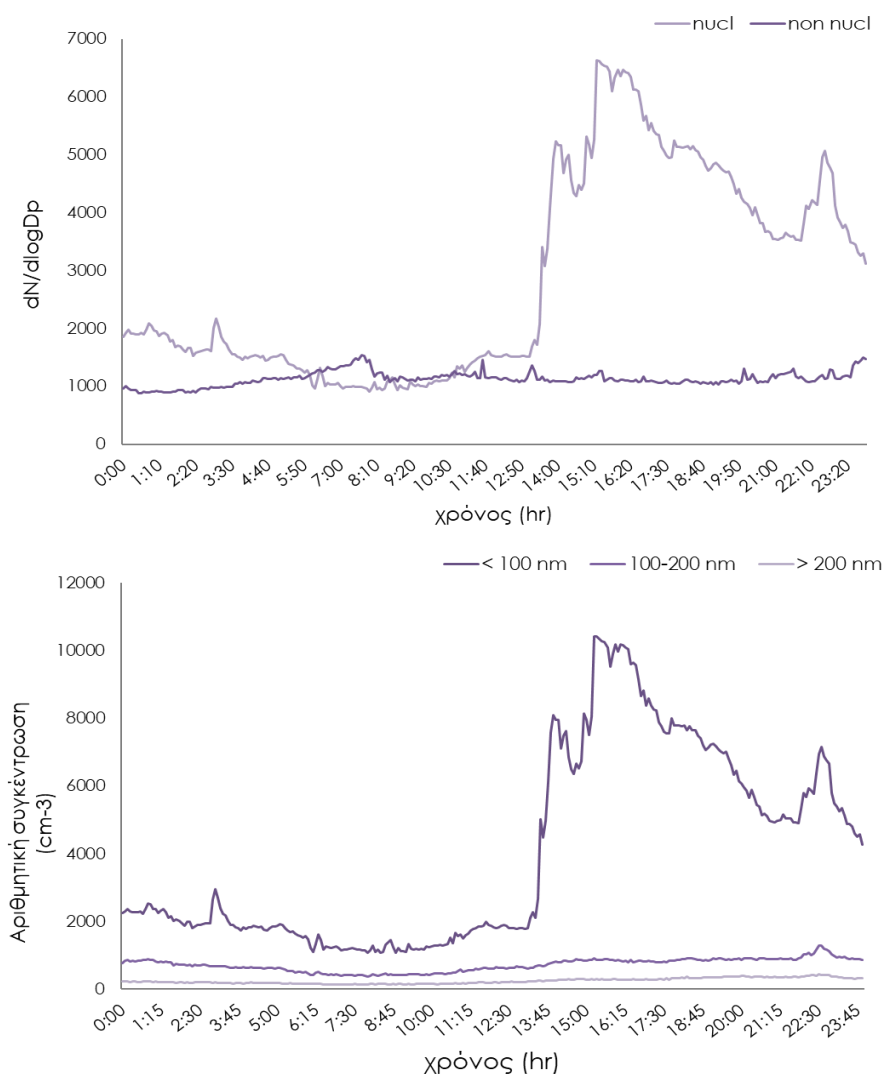
		Ώρα έναρξης	JD ( $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ )	GR ( $\text{nm}\times\text{h}^{-1}$ )	Κατεύθυνση ανέμου
<b>ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ</b>	18/1	12:46	0,1152	2,14	NNE
<b>ΜΑΪΟΣ</b>	10/5	13:45	0,0313	2,01	N
	11/5	14:20	0,0596	1,89	NW
	19/5	14:30	0,1095	1,97	N
	20/5	17:05	0,0391	2,00	NNW , N
	21/5	14:25	0,1247	2,11	WNW , W
	4/6	13:55	0,0768	3,04	N , NNW
<b>ΙΟΥΝΙΟΣ</b>	13/6	13:30	0,1074	2,20	NNW
	23/6	12:25	0,1739	4,94	W , NW
<b>ΙΟΥΛΙΟΣ</b>	19/7	12:50	0,3171	6,88	NNW
	20/7	11:10	0,0893	3,05	NNW

Στο **Διάγραμμα 16(πάνω)** δίνεται η σύγκριση της διακύμανσης της μέσης αριθμητικής συγκέντρωσης μεταξύ μίας ημέρας με πυρηνοποίηση και μίας ημέρας χωρίς πυρηνοποίηση, στις 13 και 21 Ιουνίου αντίστοιχα. Στις 13 Ιουνίου η μέση συγκέντρωση αυξάνεται απότομα περίπου στη 13:00 μ.μ., ενώ σχεδόν 2 ώρες αργότερα φτάνει τη μέγιστη τιμή  $6630 \text{ cm}^{-3}$  με αύξηση 337%. Συγχρόνως, για τις 21 Ιουνίου, όπου δεν λαμβάνει χώρα φαινόμενο πυρηνοποίησης, η ημερήσια διακύμανση της αριθμητικής συγκέντρωσης είναι ομαλότερη δεν εμφανίζει έντονες αυξομειώσεις.



Τα αντίστοιχα προφίλ για τα λοιπά καταγεγραμμένα φαινόμενα πυρηνοποίησης παρατίθενται στο **Παράρτημα Β**.

Όπως αποτυπώνεται στο **Διάγραμμα 16(κάτω)**, η αριθμητική συγκέντρωση των λεπτότερων σωματιδίων σωματιδίων(<100 nm) λαμβάνει με την έναρξη της πυρηνοποίησης, όπως είναι αναμενόμενο, κατακόρυφη αύξηση από ~ 2000 cm<sup>-3</sup> στα ~ 9000 cm<sup>-3</sup> με τη μέγιστη τιμή να προσεγγίζει τα 11000 cm<sup>-3</sup>.



**Διάγραμμα 16:** Σύγκριση αριθμητικής συγκέντρωσης ΑΣ μίας ημέρας με πυρηνοποίηση (13/6) και μίας ημέρας χωρίς (21/6) & διακύμανση αριθμητικής συγκέντρωσης ΑΣ διαμέτρων <100/ 100-200/ >200 nm σε μέρα με πυρηνοποίηση (13/6).

### 5.6.1. Συσχέτιση μετεωρολογικών παραγόντων με τα φαινόμενα πυρηνοποίησης

Εκτός από την μελέτη της πυρηνοποίησης ως μεμονωμένα συμβάντα, κρίθηκε σκόπιμο να μελετηθεί το φαινόμενο της πυρηνοποίησης από μία συνολικότερη σκοπιά, εξάγωντας συμπεράσματα για την γενικότερες συνθήκες που ευνοούν την πυρηνοποίηση στο Ακρωτήριο Χανίων.

Όπως φαίνεται στον **Πίνακα 11**, ο σχηματισμός νέων σωματιδίων ευνοούνταν, όταν οι τιμές της θερμοκρασίας, της σχετικής υγρασίας και της ταχύτητας ανέμου ήταν κατά μέσο όρο  $22.9^{\circ}\text{C}$ ,  $56.4\%$  και  $12.5\text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$  αντίστοιχα. Παρατηρούμε σε αυτό το σημείο, ότι οι παραπάνω συνθήκες προσεγγίζουν ισχυρά τις αντίστοιχες συνθήκες που επικρατούσαν στην περιοχή του Ακρωτηρίου το 2013 (Koranakis, et al., 2018), σύμφωνα με τις οποίες ίσχυε ότι  $T = 20.9^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{RH} = 56\%$  και  $\text{WS} = 7.5\text{ km/h}$ . Τα παραπάνω οδηγούν στο συμπέρασμα, πως οι σχετικά υψηλές θερμοκρασίες, η μέτρια υγρασία και οι ασθενείς άνεμοι συνιστούν μία πρόσφορη συνθήκη για διεργασίες πυρηνοποίησης στην ευρύτερη περιοχή του Ακρωτηρίου.

**Πίνακας 11:** Μέση τιμή των μετεωρολογικών συνθηκών θερμοκρασίας  $T$ , σχετικής υγρασίας  $\text{RH}$  και ταχύτητας ανέμου  $\text{WS}$ , κάτω από τις οποίες λάμβανε χώρα πυρηνοποίηση.

$T (^{\circ}\text{C})$	$\text{RH} (\%)$	$\text{WS} (\text{km/h})$
$22,9 \pm 6,8$	$56,4 \pm 11,7$	$12,5 \pm 4,3$

Χάριν αναλυτικότερης προσέγγισης, παρουσιάζεται στον **Πίνακα 12** η συσχέτιση των ρυθμών σχηματισμού και ανάπτυξης με τις επιμέρους μετεωρολογικές παραμέτρους, εκφρασμένη μέσω του γραμμικού συντελεστή συσχέτισης Pearson ( $r$ ).

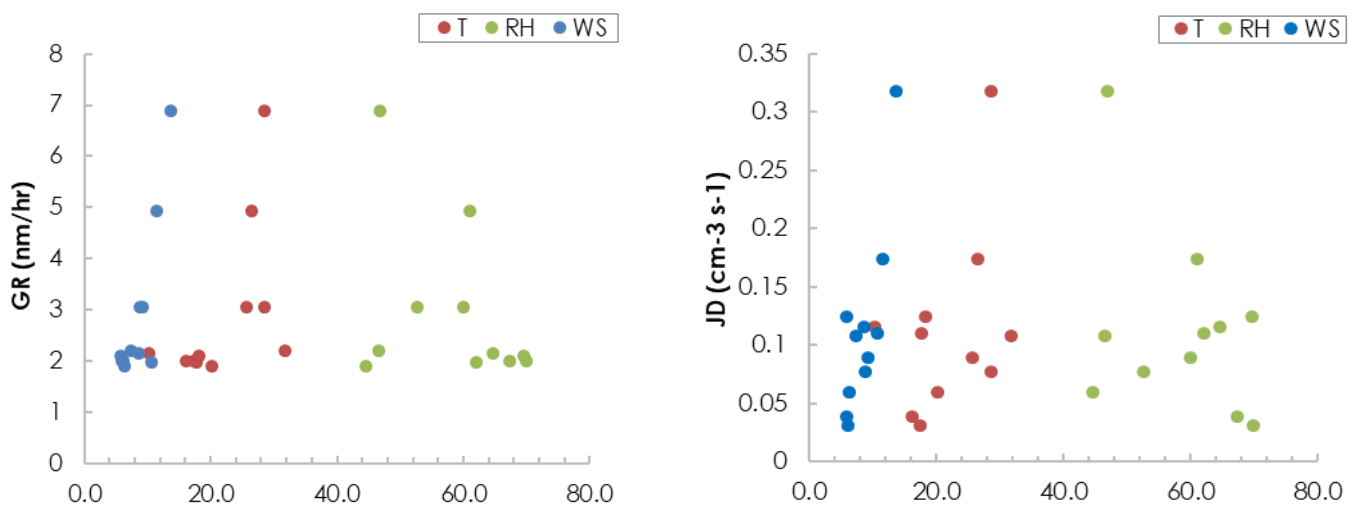
**Πίνακας 12:** Συντελεστές γραμμικής συσχέτισης Pearson (r) μεταξύ ρυθμού σχηματισμού JD, ρυθμού ανάπτυξης GR και των μετεωρολογικών παραμέτρων: Θερμοκρασία (T), σχετική υγρασία (RH) & ταχύτητας ανέμου (WS).

	GR (nm/h)	JD (cm <sup>-3</sup> ×s <sup>-1</sup> )
T (°C)	0,54	0,39
RH (%)	- 0,36	- 0,36
WS (km/h)	0,83	0,82

Η θερμοκρασία στον σταθμό του Ακρωτηρίου φαίνεται να έχει μία μέτρια θετική συσχέτιση με τον ρυθμό ανάπτυξης των σωματιδίων, μία μικρότερη με τον ρυθμό σχηματισμού υπό συνθήκες πυρηνοποίησης. Μία πιθανή εξήγηση γι' αυτό αποτελεί η αύξηση κινητικότητας των μορίων λόγω της θερμότητας, η οποία οδηγεί σε περισσότερες αποτελεσματικές συγκρούσεις μεταξύ πυρήνων και μορίων προς δημιουργία μεγαλύτερων σωματιδίων. Σε παλαιότερη μελέτη βρέθηκε αρνητική γραμμική συσχέτιση μεταξύ T-JD (et al., 2018), ενδεχομένως διότι οι υψηλές θερμοκρασίες δύναται να εξατμίσουν τα διαθέσιμα υδροσταγονίδια-πυρήνες. Συγχρόνως, η σχετική υγρασία της περιοχής τείνει με την αύξησή της να μειώνει τον ρυθμό ανάπτυξης όσο και τον ρυθμό σχηματισμού (

**Διάγραμμα 17).** Από την άλλη, χαμηλά επίπεδα σχετικής υγρασίας συνεπάγονται και μικρότερο αριθμό υδρατμών στην ατμόσφαιρα, γεγονός που μειώνει τη διαθέσιμη ποσότητα υδρατμών που θα συμπυκνθούν στην επιφάνεια των σωματιδίων. Παρόλα αυτά ο μεγαλύτερος συντελεστής Pearson αντιστοιχεί στην ταχύτητα του ανέμου, ο οποίος είχε την ίδια ισχυρή συσχέτιση ( $r \sim 0.8$ ) τόσο με τον σχηματισμό όσο και με την ανάπτυξη των σωματιδίων πυρηνοποίησης. Οι ήπιοι βόρειοι-βορειοδυτικοί άνεμοι ενδεχομένως μετέφεραν σωματίδια από τη θάλασσα, τα οποία συσσωρεύτηκαν στην ευρύτερη περιοχή του σταθμού και συνέβαλαν στην δημιουργία

φαινομένων πυρηνοποίησης. Επιπλέον οι άνεμοι δύνανται να προκαλέσουν τύρβη και αναταράξεις στην ατμόσφαιρα, επιφέροντας περισσότερες αποτελεσματικές συγκρούσεις ανάμεσα στα σωματίδια αυξάνοντας το πλήθος και το μέγεθος των ΑΣ. Στην περίπτωση που οι άνεμοι είναι ισχυροί μπορούν να επιφέρουν το αντίθετο αποτέλεσμα, διασκορπίζοντας τα αιωρούμενα σωματίδια και εμποδίζοντάς τα να συσσωρευτούν σε μία συγκεκριμένη περιοχή.



**Διάγραμμα 17:** Διακύμανση τιμών ρυθμού ανάπτυξης GR και ρυθμού σχηματισμού JD σε σχέση με τη θερμοκρασία, την σχετική υγρασία και την ταχύτητα ανέμου.

---

## Συμπεράσματα

---

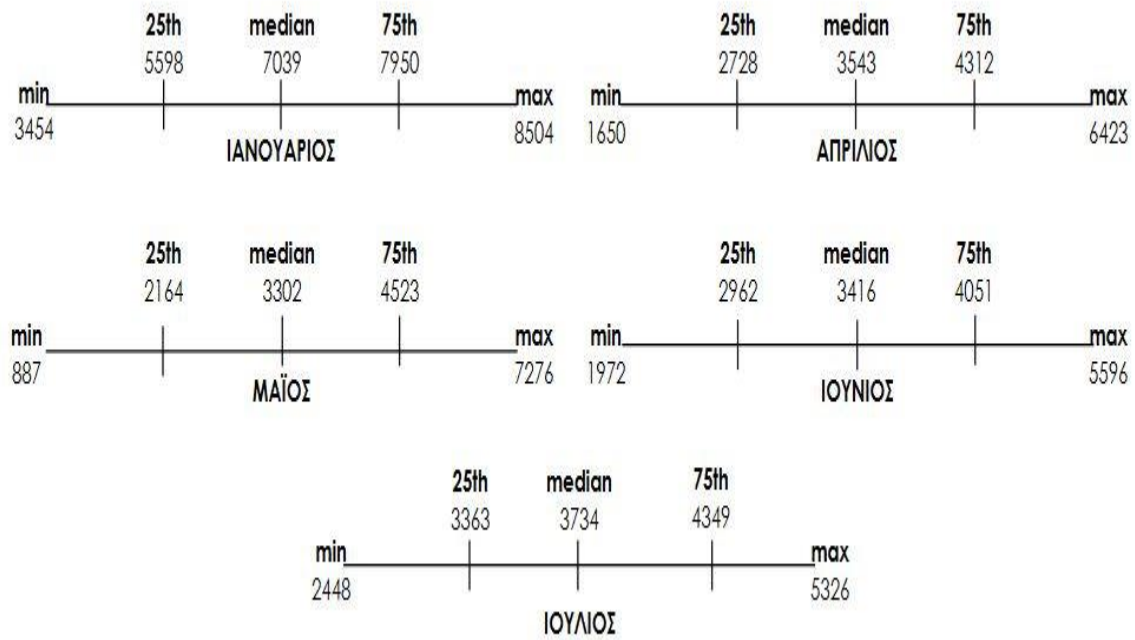
Με την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας προέκυψαν ορισμένα συμπεράσματα για την κατανομή των λεπτόκοκκων αιωρούμενων σωματιδίων στο Ακρωτήρι Χανίων καθώς και για τις εποχιακές διακυμάνσεις από τις οποίες επηρεάστηκε. Οι διακυμάνσεις της αριθμητικής συγκέντρωσης των ΑΣ μεταξύ των μηνών συσχετίστηκαν με την κατεύθυνση του ανέμου, την ταχύτητά του καθώς και την επικρατούσα θερμοκρασία. Εξίσου εμφανείς ήταν οι διακυμάνσεις κατά τη διάρκεια του 24ώρου, οι οποίες αποδόθηκαν στις θερμοκρασιακές διακυμάνσεις και την επίδραση των τοπικών πηγών, ιδιαίτερα των οικιακών καύσεων. Τον χειμώνα οι υψηλότερες συγκεντρώσεις ( $1104 - 19470 \text{ cm}^{-3}$ ) παρατηρήθηκαν κυρίως τις ώρες με την μεγαλύτερη απαίτηση για θέρμανση (19:00 μ.μ. – 01:00 π.μ.) και λιγότερο ( $3666 - 4866 \text{ cm}^{-3}$ ) τις ώρες με έντονη κυκλοφοριακή δραστηριότητα (08:00 π.μ. – 13:00 μ.μ.). Οι νοτιοδυτικής/δυτικής - βορειοδυτικής και ανατολικής/νοτιοανατολικής προέλευσης άνεμοι που έπνευσαν προς τον σταθμό ήταν υπεύθυνοι για τη μεταφορά των ΑΣ των παραπάνω καύσεων από την πόλη των Χανίων, το αεροδρόμιο και το λιμάνι της Σούδας αντίστοιχα. Την άνοιξη το μοτίβο ωριαίας αριθμητικής διακύμανσης παρέμεινε το ίδιο, ωστόσο με χαμηλότερη μέση συγκέντρωση ΑΣ ( $3843 \text{ cm}^{-3}$ ). Τον Απρίλιο και τον Μάιο επικράτησαν βόρειοι άνεμοι μέτριας και χαμηλής ταχύτητας, συσσωρεύοντας σωματίδια θαλασσινής αύρας στην περιοχή του Ακρωτηρίου. Το καλοκαίρι, παρόλο που δεν υπήρξαν αξιοσημείωτες διακυμάνσεις στο πλήθος των ΑΣ, παρουσιάζει ενδιαφέρον η αυξημένη συγκέντρωση ( $4175 \text{ cm}^{-3}$ ) το διάστημα 15:00 μ.μ. – 03:00 π.μ.. Τα σωματίδια από την έντονη τουριστική δραστηριότητα στην πόλη των Χανίων και του θαλασσινού αέρα μεταφέρονται μέσω δυτικών/βόρειο-βορειοδυτικών και νοτιοδυτικών ανέμων στη γύρω περιοχή, συνεισφέροντας στα επίπεδα αριθμητικής συγκέντρωσης. Επιπλέον, στις 100 ημέρες δειγματοληψίας παρατηρήθηκαν 11 γεγονότα πυρηνοποίησης με τιμές ρυθμού ανάπτυξης GR και σχηματισμού JD, που κυμάνθηκαν σε εύρη

1.89 – 6.88 nm/hr και  $0.0313 - 0.3171\text{cm}^{-3}\times\text{s}^{-1}$  αντίστοιχα. Η πυρηνοποίηση έλαβε χώρα ως επι το πλείστον τον Μάιο, ανάμεσα στο διάστημα 11:00π.μ. – 14:30μ.μ. και υπό συνθήκες βόρειων/δυτικών/βορειοδυτικών ανέμων, γεγονός που υποδηλώνει τόσο τη συμβολή των σωματιδίων καύσης ως πρόδρομα σωματίδια για πυρηνοποίηση όσο και τη συνεισφορά του θαλασσινού αέρα στη δημιουργία νέων σωματιδίων στο Ακρωτήριο. Τέλος, βρέθηκε ασθενής συσχέτιση μεταξύ T – JD, RH – JD & RH - GR, μέτρια μεταξύ T – GR και υψηλή μεταξύ WS – GR & WS – JD.

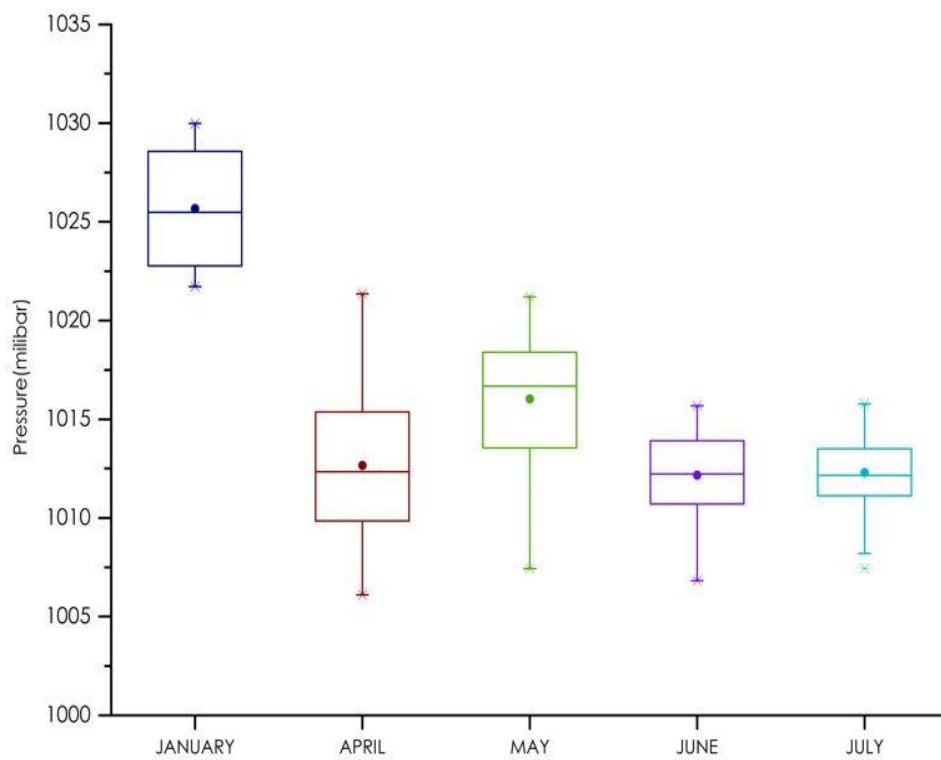
---

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

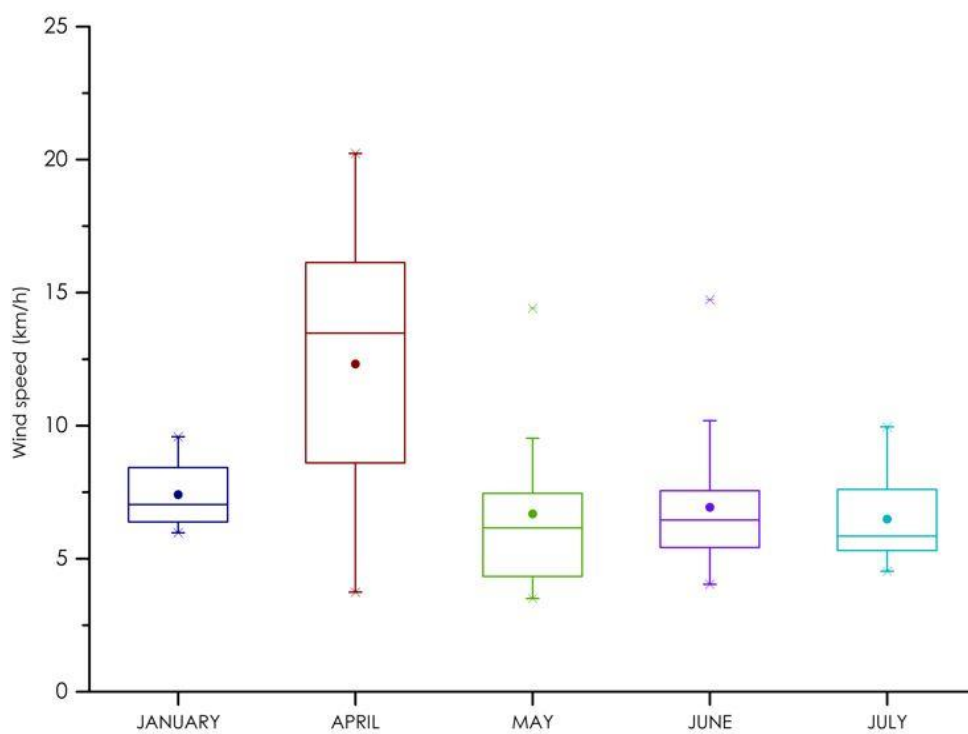
---



**Σχήμα Α1:** Στατιστικά στοιχεία αριθμητικής συγκέντρωσης ΑΣ για κάθε μήνα.



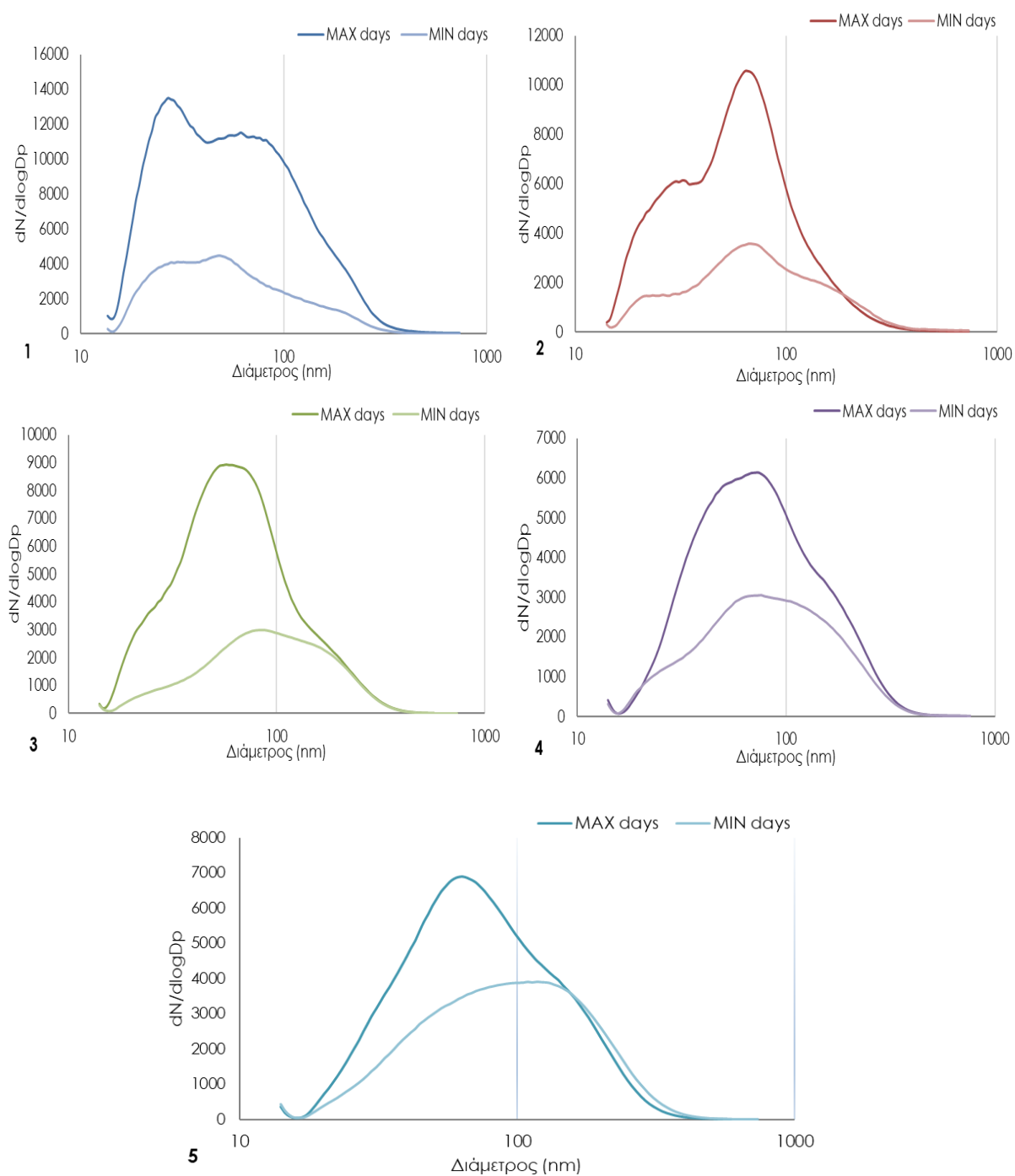
(α)



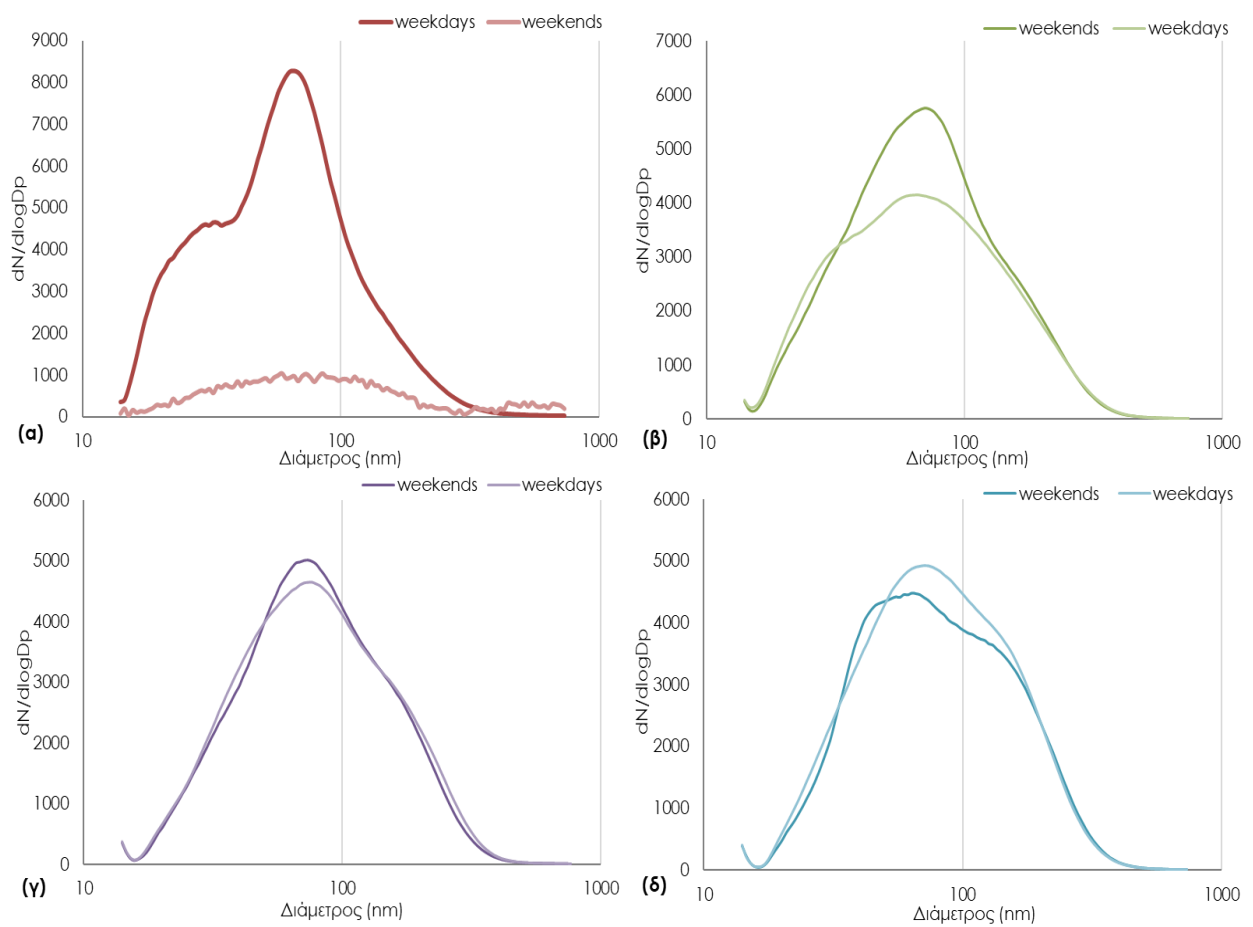
(β)

**Διάγραμμα A2:** Box plots ταξινομημένες σε εκατοστημόρια για κάθε μήνα **(α)** μέσης πίεσης **(β)** μέσης ταχύτητας ανέμων.





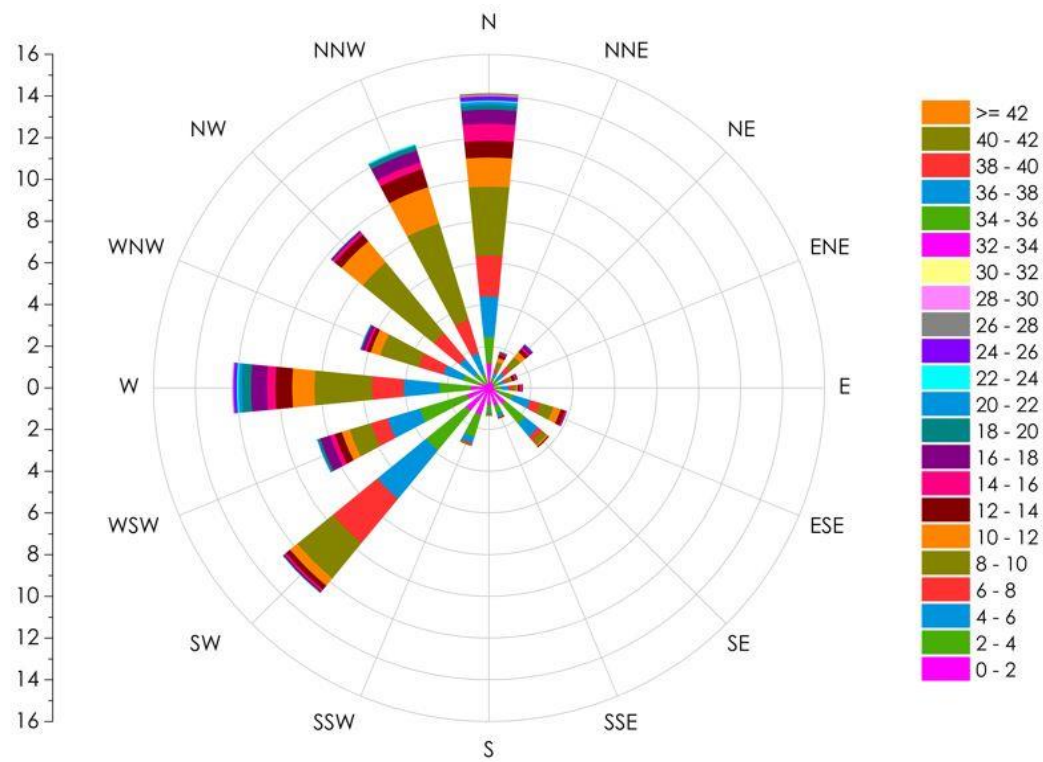
**Διάγραμμα A3:** Κατανομές μέσης αριθμητικής συγκέντρωσης για τις ημέρες με την υψηλότερη (max days) και χαμηλότερη (min days) συγκέντρωση για **1.** Ιανουάριο **2.** Απρίλιο **3.** Μάιο **4.** Ιούνιο **5.** Ιούλιο.



**Διάγραμμα A4:** Κατανομές μέσης αριθμητικής συγκέντρωσης ΑΣ για τα Σαββατοκύριακα και τις καθημερινές **(α)** Απριλίου **(β)** Μαΐου **(γ)** Ιουνίου **(δ)** Ιουλίου.

**Πίνακας Α1:** Ποσοστιαίες συνεισφορές ανέμων για κάθε μήνα δειγματοληψίας & ταξινόμηση των κατευθύνσεων των ανέμων βάσει πιθανής πηγής προέλευσης των μεταφερόμενων σωματιδίων από διάφορα σημεία αναφοράς του σταθμού Ακρωτηρίου Χανίων.

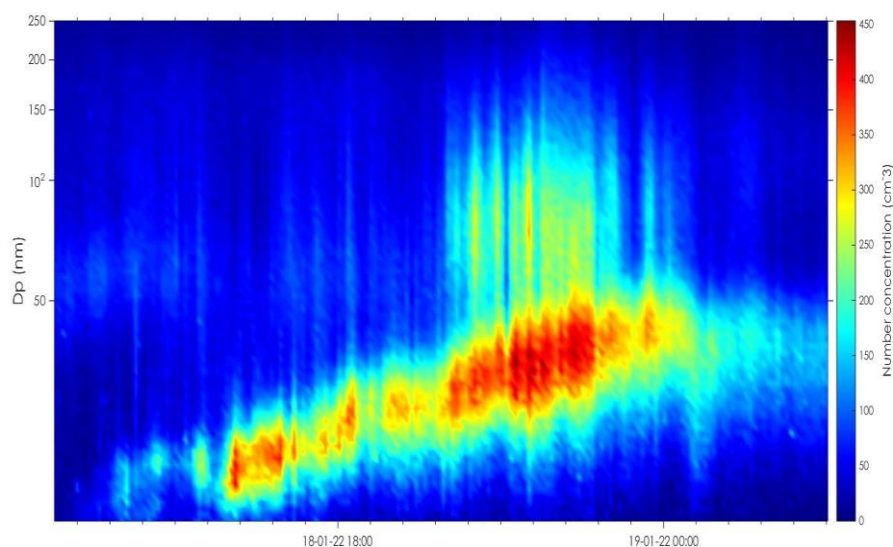
( % )	Ιανουάριος	Απρίλιος	Μάιος	Ιούνιος	Ιούλιος	Σύνολο
N	0,5	<b>93,8</b>	<b>24,5</b>	3,5	7,1	<b>14,8</b>
NNE	6	0,2	2,2	1,2	2,4	1,9
NE	7,9	0,6	2,1	1,9	4,7	2,9
ENE	8,7	0,6	0,7	1,5	1,6	1,5
E	3,3	1,5	0,6	2,2	2,1	1,7
ESE	7,9	1,3	3	5,3	3,3	4
SE	7	0,4	3,8	3,9	3,8	3,8
SSE	9,8	0,9	2	1,2	1,3	1,7
S	1,9	0,4	2,5	1,1	1,2	1,6
SSW	6,5	0	3,7	2,7	3,6	3,3
SW	<b>25,5</b>	0,2	12,3	16,7	10,1	12,7
WSW	10,6	0,2	10,2	10,1	7	8,8
W	3	0,2	11,7	<b>17,2</b>	10,1	12,4
WNW	1,1	0	5,6	8,8	6,8	6,6
NW	0	0	6,7	12,2	13	9,8
NNW	1	0	8	11	<b>22</b>	12
	Θάλασσα	Κουνουπιδιανά	αεροδρόμιο	λιμάνι Σούδας	Χανιά	



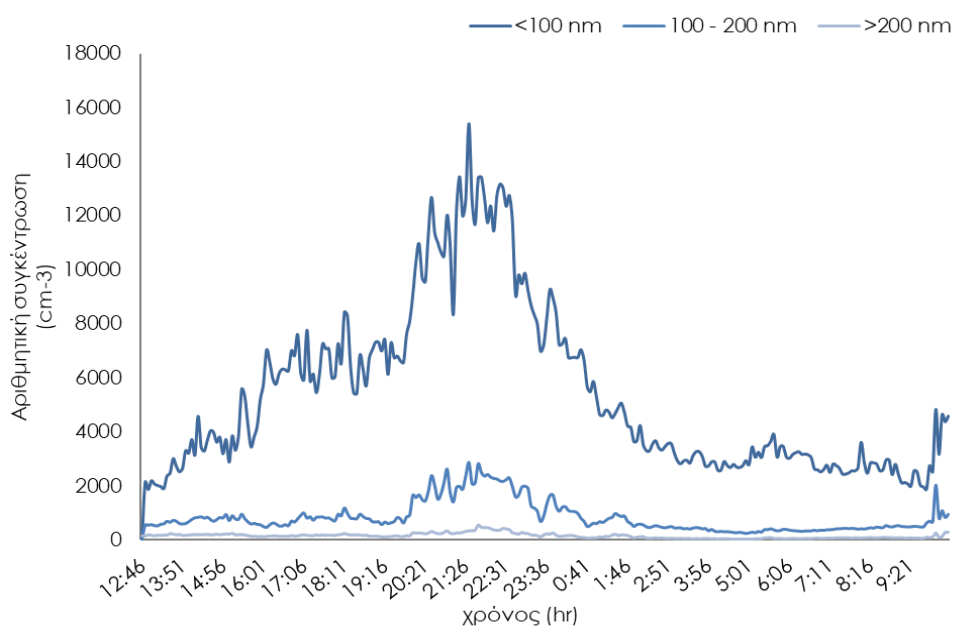
**Διάγραμμα A5:** Διάγραμμα κατεύθυνσης και ταχύτητας ανέμων για το σύνολο της δειγματοληψίας.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

### Ιανουάριος



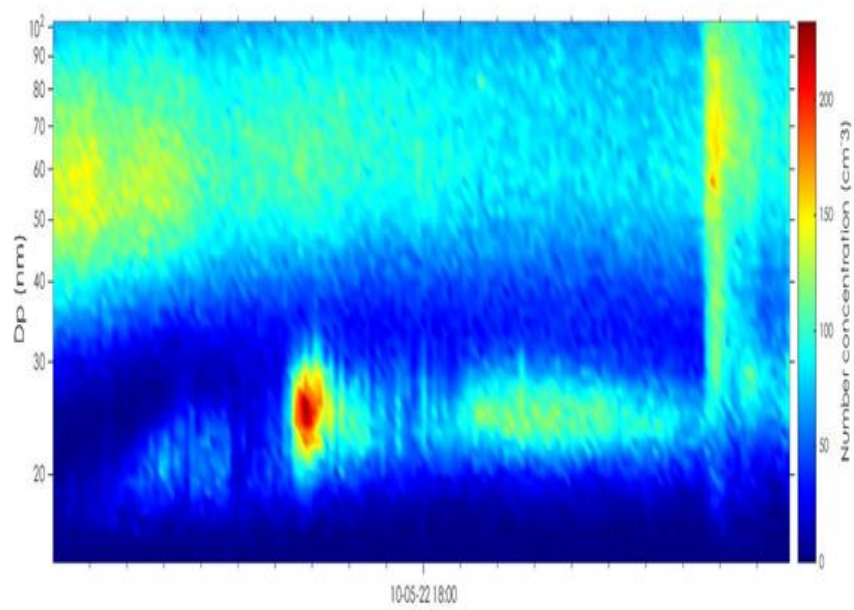
(α)



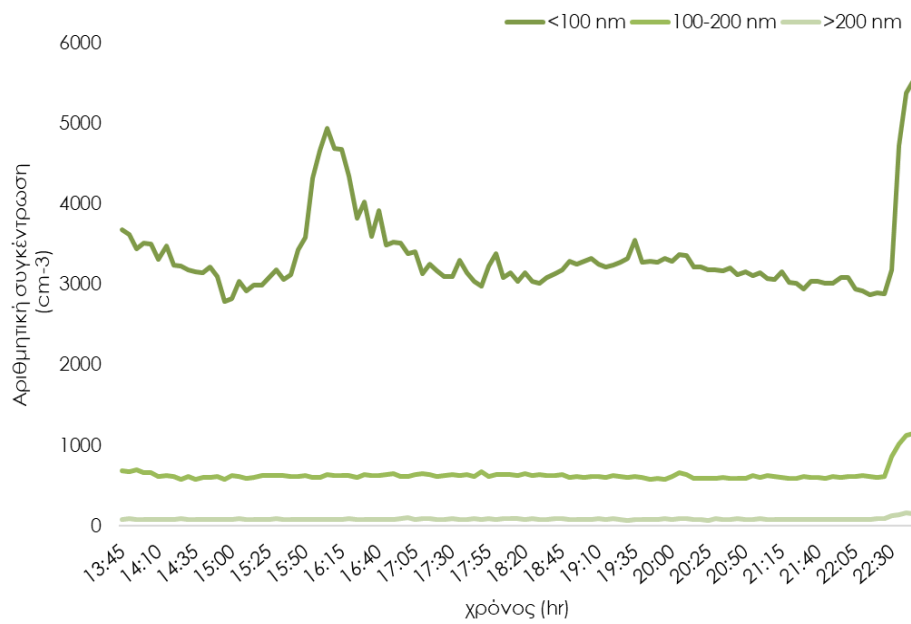
(β)

**Διάγραμμα Β1:** (α) απεικόνιση φάσματος αριθμητικής συγκέντρωσης ΑΣ κατά τη διάρκεια της πυρηνοποίησης στις 18/1 14:06- 00:006 (β) διακύμανση αριθμητικής συγκέντρωσης ΑΣ διαμέτρων <100/ 100-200/ >200 nm της πυρηνοποίησης.

**Μάιος**

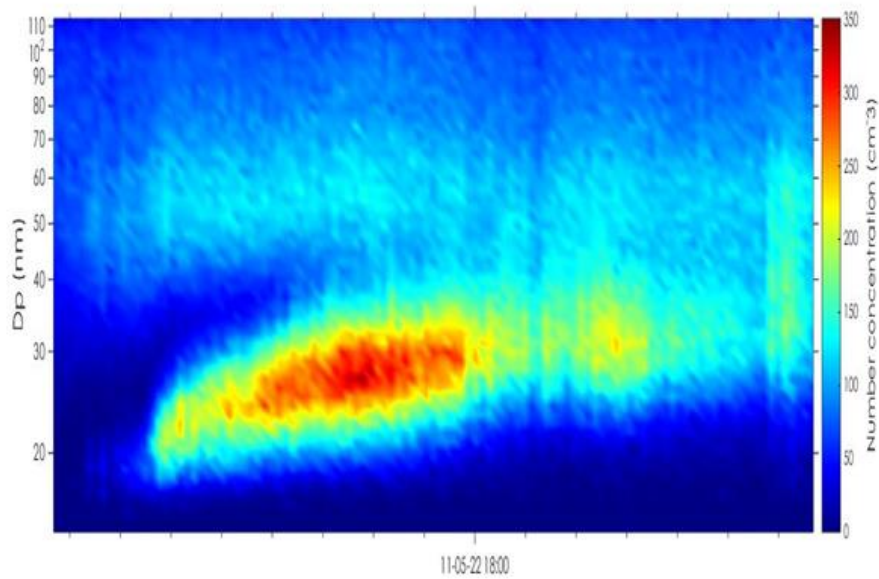


**(α)**

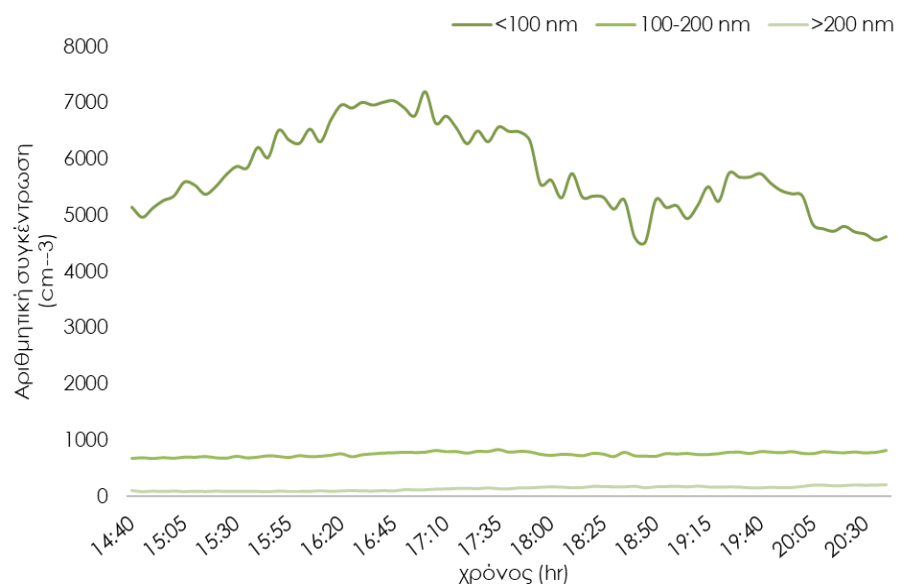


**(β)**

**Διάγραμμα Β2: (α)** απεικόνιση φάσματος αριθμητικής συγκέντρωσης ΑΣ κατά τη διάρκεια της πυρηνοποίησης στις 10/5 13:45-10:45 **(β)** διακύμανση αριθμητικής συγκέντρωσης ΑΣ διαμέτρων <100/ 100-200/ >200 nm της πυρηνοποίησης.

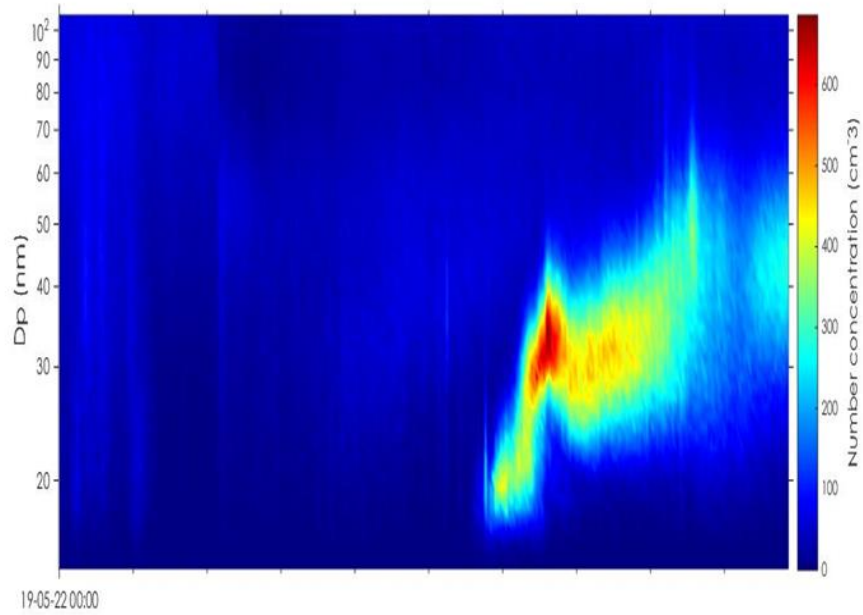


(α)

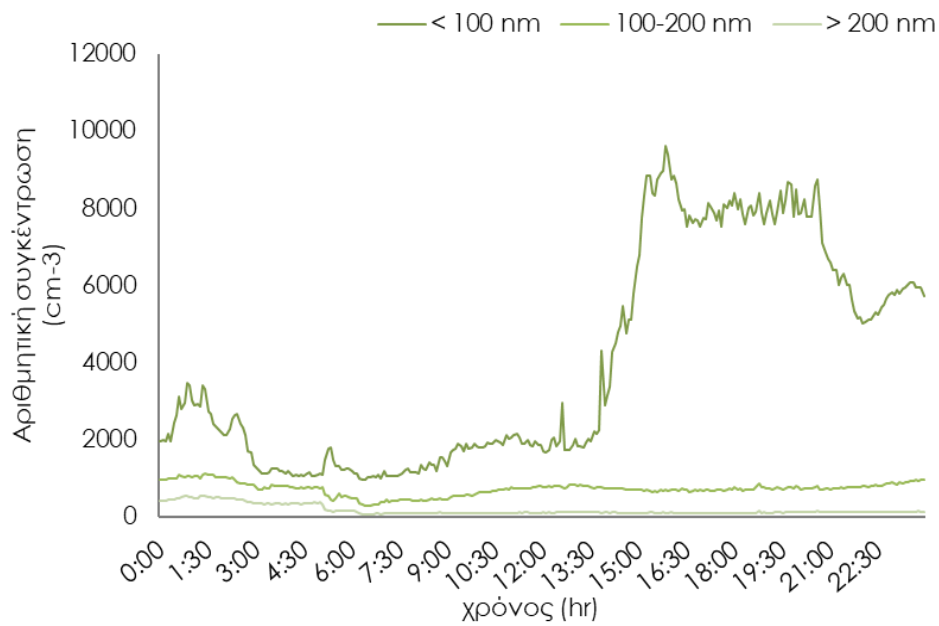


(β)

**Διάγραμμα Β3: (α)** απεικόνιση φάσματος αριθμητικής συγκέντρωσης ΑΣ κατά τη διάρκεια της πυρηνοποίησης στις 11/5 14:20-20:45 **(β)** διακύμανση αριθμητικής συγκέντρωσης ΑΣ διαμέτρων  $<100$ /  $100\text{-}200$ /  $>200$  nm της πυρηνοποίησης.



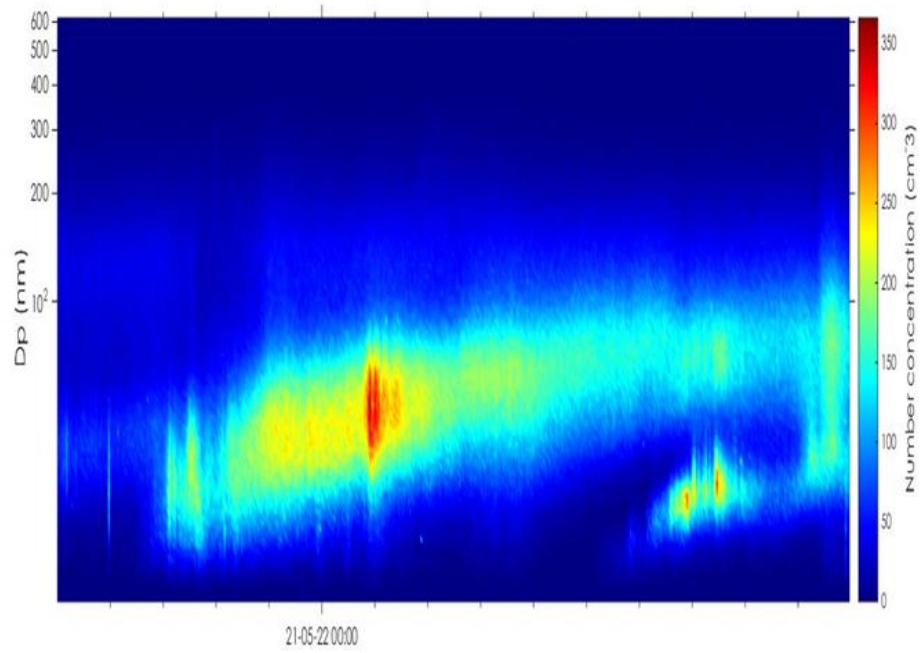
(α)



(β)

**Διάγραμμα B4: (α)** απεικόνιση φάσματος αριθμητικής συγκέντρωσης ΑΣ κατά τη διάρκεια της πυρηνοποίησης στις 19/5 14:30-21:05 **(β)** διακύμανση αριθμητικής συγκέντρωσης ΑΣ διαμέτρων <100/ 100-200/ >200 nm της πυρηνοποίησης.



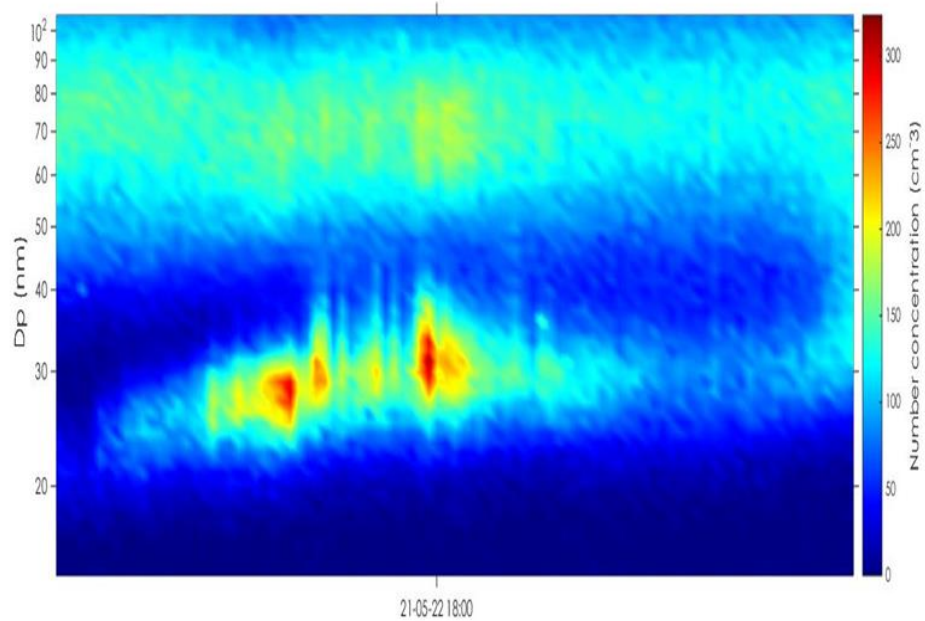


(α)

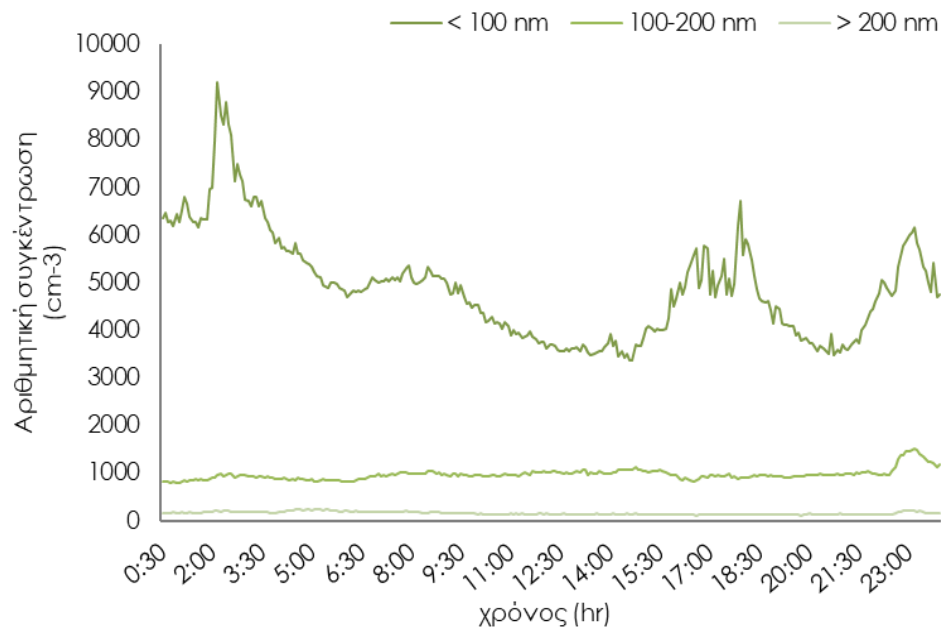


(β)

**Διάγραμμα B5: (α)** απεικόνιση φάσματος αριθμητικής συγκέντρωσης ΑΣ κατά τη διάρκεια της πυρηνοποίησης στις 20/5-21/5 17:05μ.μ.-12:30μ.μ. **(β)** διακύμανση αριθμητικής συγκέντρωσης ΑΣ διαμέτρων <100/ 100-200/ >200 nm της πυρηνοποίησης.

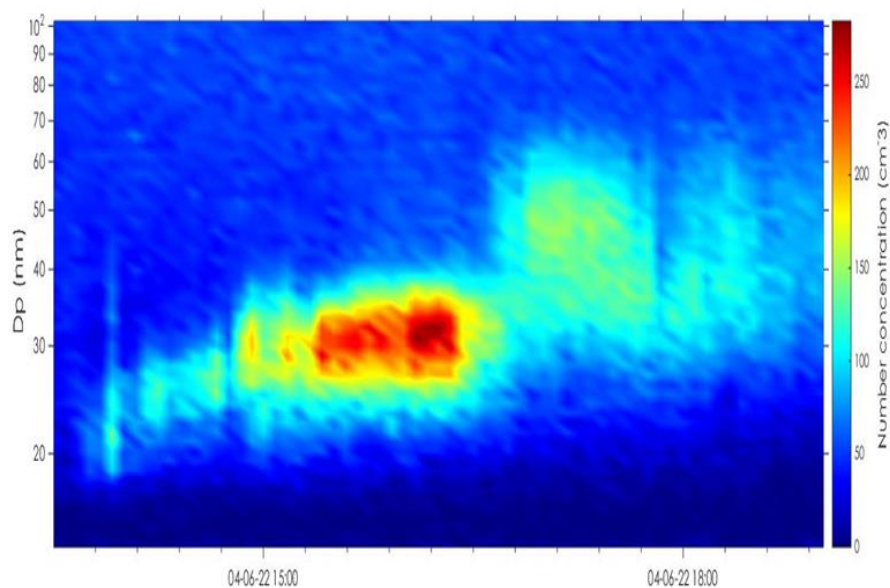


(α)

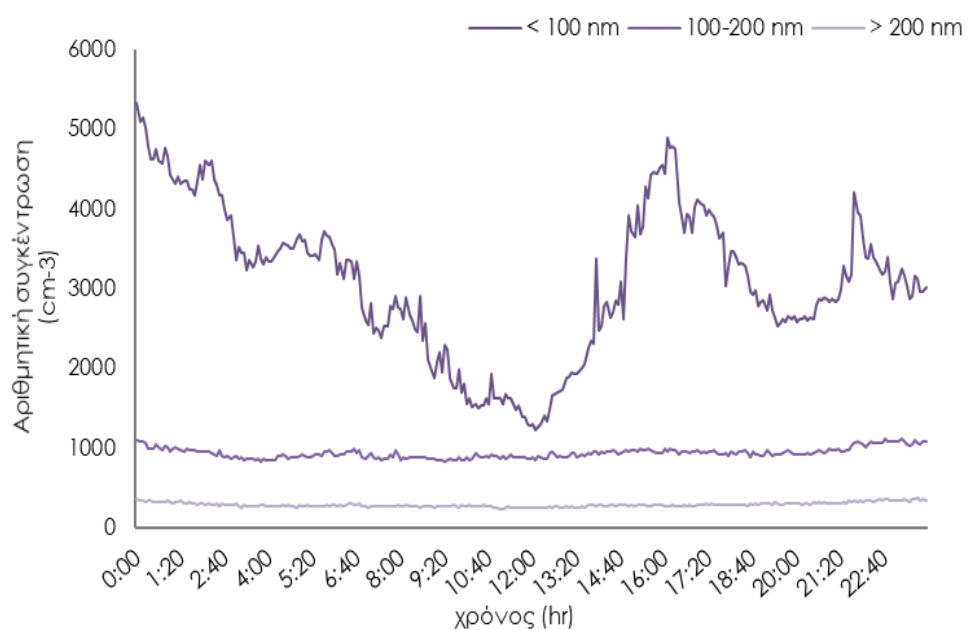


(β)

**Διάγραμμα Β6:** (α) απεικόνιση φάσματος αριθμητικής συγκέντρωσης ΑΣ κατά τη διάρκεια της πυρηνοποίησης στις 21/5 14:25μ.μ.-22:00μ.μ. (β) διακύμανση αριθμητικής συγκέντρωσης ΑΣ διαμέτρων <100/ 100-200/ >200 nm της πυρηνοποίησης.

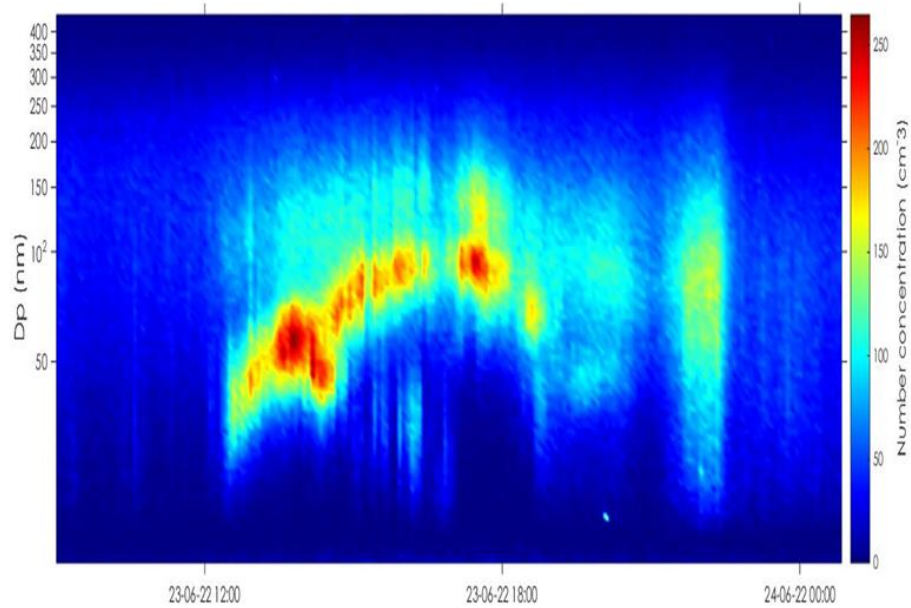


(α)

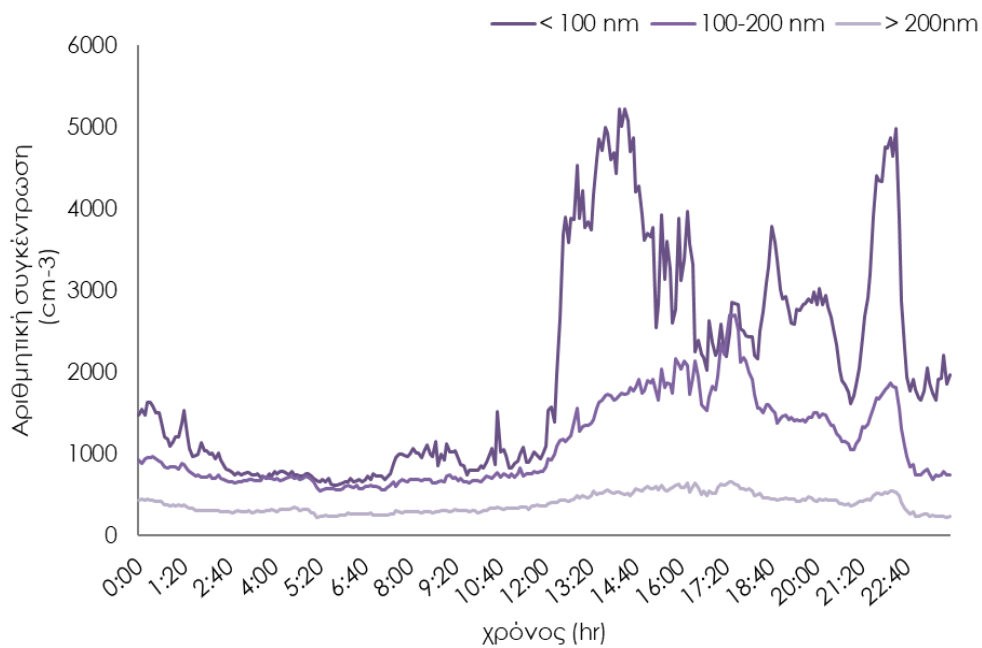


(β)

**Διάγραμμα B7:** (α) απεικόνιση φάσματος αριθμητικής συγκέντρωσης ΑΣ κατά τη διάρκεια της πυρηνοποίησης στις 4/6 13:55μ.μ.-17:25μ.μ. (β) διακύμανση αριθμητικής συγκέντρωσης ΑΣ διαμέτρων <100/ 100-200/ >200 nm της πυρηνοποίησης.

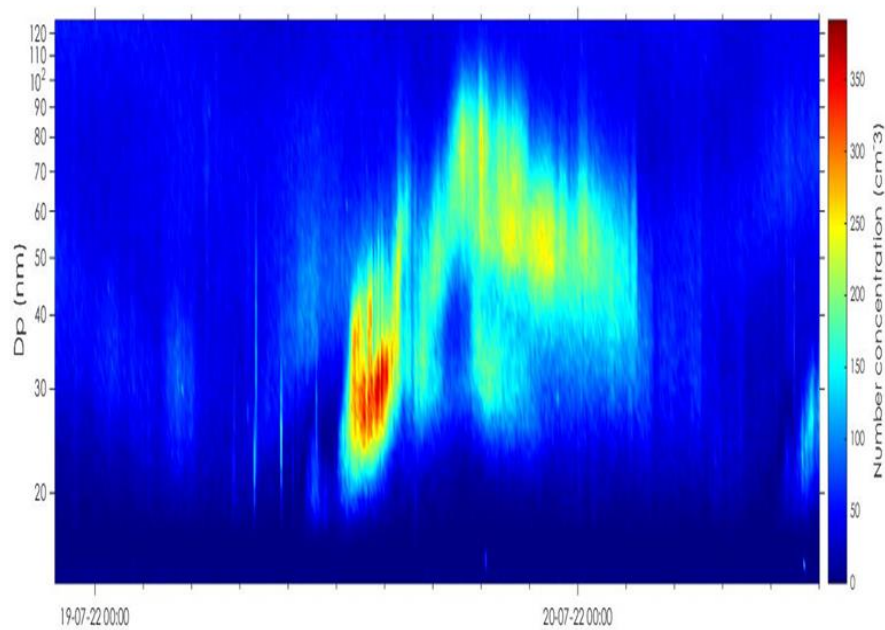


(α)

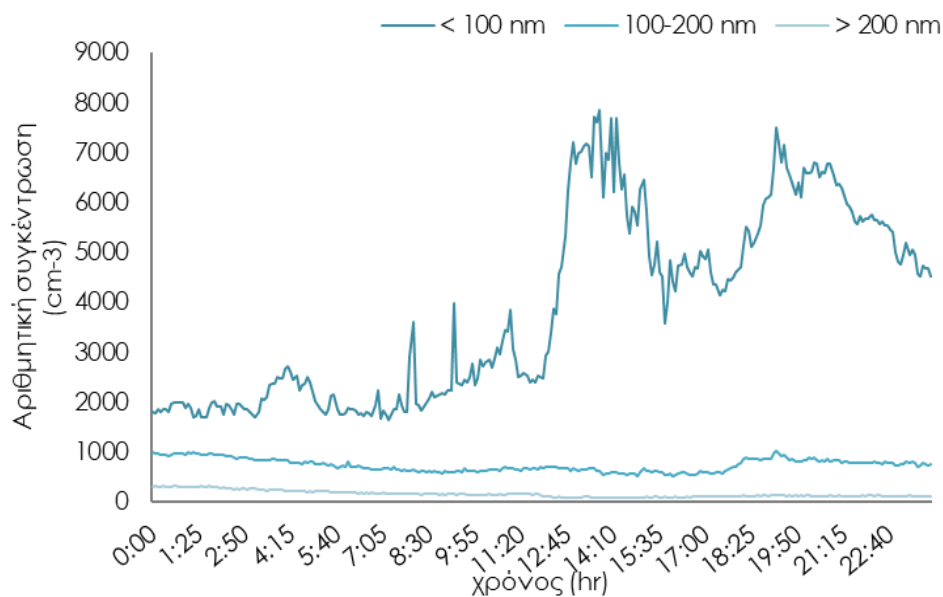


(β)

**Διάγραμμα B8:** (α) απεικόνιση φάσματος αριθμητικής συγκέντρωσης ΑΣ κατά τη διάρκεια της πυρηνοποίησης στις 23/6 11:10π.μ.-23:00μ.μ. (β) διακύμανση αριθμητικής συγκέντρωσης ΑΣ διαμέτρων <100/ 100-200/ >200 nm της πυρηνοποίησης.

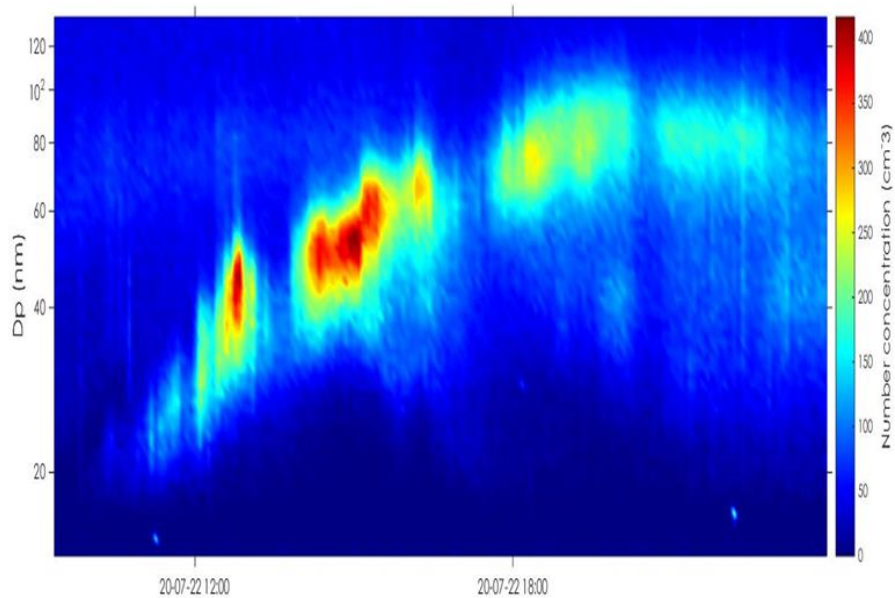


(α)

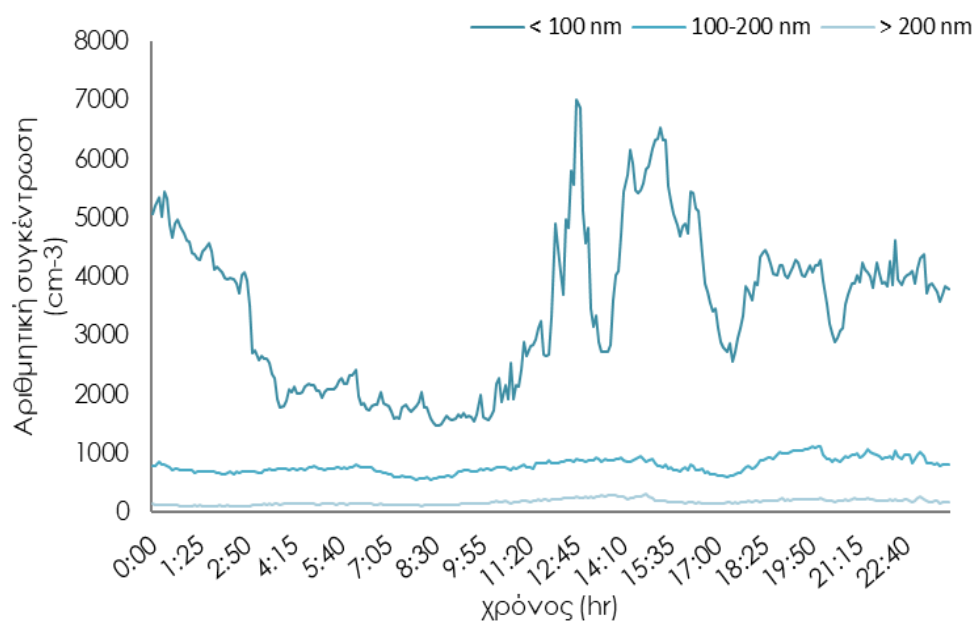


(β)

**Διάγραμμα Β9:** (α) απεικόνιση φάσματος αριθμητικής συγκέντρωσης ΑΣ κατά τη διάρκεια της πυρηνοποίησης στις 19/7 12:50μ.μ.-15:30μ.μ. (β) διακύμανση αριθμητικής συγκέντρωσης ΑΣ διαμέτρων <100/ 100-200/ >200 nm της πυρηνοποίησης.



(α)



(β)

**Διάγραμμα Β10:** (α) απεικόνιση φάσματος αριθμητικής συγκέντρωσης ΑΣ κατά τη διάρκεια της πυρηνοποίησης στις 20/7 11:10πμ.-23:00μ.μ. (β) διακύμανση αριθμητικής συγκέντρωσης ΑΣ διαμέτρων <100/ 100-200/ >200 nm της πυρηνοποίησης.



---

## Βιβλιογραφία

---

Ackerman, και συν., 2000. Reduction of Tropical Cloudiness by Soot. Science.

Anon., 2022. tsi.com. [Ηλεκτρονικό].

Babak Kakavandi, H. R. S. G. F. B. S. S. M. H. F. A., 2023. Establishing the relationship between Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) exposure and male infertility: A systematic review. Ecotoxicology and Environmental Safety.

Chunxia Cao, Z. J. M. S. R. L. Q. S. D. L., 2021. Prenatal exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons could increase the risk of low birth weight by affecting the DNA methylation states in a Chinese cohort. Reproductive Biology.

Colbeck, I. & Lazaridis, M., 2014. Aerosol Science, Technology and Applications. s.l.:Wiley.

EEA, 2021. Climate change and air. [Ηλεκτρονικό]

Available at: <https://www.eea.europa.eu/signals/signals-2013/articles/climate-change-and-air>

Goodman, P. & Hänninen, O., 2014. Air Pollution and Health and the Role of Aerosols. Στο: Aerosol Science, Technology and Applications. s.l.:Wiley.

Hansen, J. M. S. A. L. a. R. R., 1997. The missing climate forcing. Phil. Trans. Royal Soc. London B.

Hansen, J. & Nazarenko, L., 2003. Soot climate forcing via snow and ice albedos. PNAS.

Hinds, W. C., 1999. Aerosol Technology Properties, Behavior and Measurement of Airborne Particles. s.l.:John Wiley & Sons, inc.

Järvinen, A. και συν., 2015. Monitoring urban air quality with a diffusion charger based electrical particle sensor. Science Direct.

Kalivitis, N. και συν., 2019. Formation and growth of atmospheric nanoparticles in the eastern Mediterranean: results from long-term measurements and process simulations. European Geosciences Union.

Kanakidou, M., 2014. Atmospheric Aerosols and Climate Impacts. Στο: Aerosol Science, Technology and Applications. s.l.:Wiley.

Knutson, E. & Whitby, K., 1975. Aerosol classification by electric mobility: apparatus, theory, and applications. Science Direct.

Kopanakis, I., Chatoutsidou, S. E., Glytsos, T. & Lazaridis, M., 2018. Impact from local sources and variability of fine particle number concentration in a coastal sub-urban site. Atmospheric Research, pp. 136-148.

Koren I, K. Y. R. L. M. J., 2004. Measurement of the effect of Amazon smoke on inhibition of cloud formation.. Science.

- Kulkarni, P., Baron, P. A. & Willeke, K., 2011. Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications. s.l.:WILEY.
- Lazaridis, M. & Drossinos, Y., 2014. Aerosol Dynamics. Στο: Aerosol Science Technology and Applications. s.l.:s.n.
- Lee JK, K. M. J. S. W. S., 2022. Individual and Interactive Effects of Elevated Ozone and Temperature on Plant Responses.. Horticulturae.
- Lee, D. και συν., 2021. The contribution of global aviation to anthropogenic climate forcing for 2000 to 2018. Atmospheric Environment.
- Myhre, G., Myhre, C. E. L., Samset, B. H. & Storelvmo, T., 2013. Aerosols and their Relation to Global Climate and Climate Sensitivity. Nature Education Knowledge.
- R. A. Cox, C. N. H. P. S. L. K. R. L. J. E. S. B. A. T., 1997. The missing climate forcing. The Royal Society Publishing.
- Seinfeld, J. H. & Pandis, S. N., 2016. Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change. s.l.:WILEY.
- Seinfeld, J. & Pandis, S., 2016. Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change.. s.l.:John Wiley & Sons.
- Γεντεκάκης, Ι., 2010. Ατμοσφαιρική ρύπανση, επιπτώσεις, έλεγχος και εναλλακτικές τεχνολογίες. s.l.:Κλειδάριθμος.
- Λαζαρίδης, Μ., 2010. Ατμοσφαιρική Ρύπανση με Στοιχεία Μετεωρολογίας. s.l.:Τζιόλας.
- Λαζαρίδης, Μ., 2015. Βασικές αρχές της επιστήμης των αεροζόλ. s.l.:Εκδόσεις Τζιόλα.