



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΕΩΡΟΛΟΓΙΑΣ-ΚΛΙΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ



ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ ΣΤΗΝ
ΠΟΛΗ ΤΗΣ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

ΑΝΤΩΝΙΑΔΟΥ ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ

A.E.M. 5388

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2020



ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

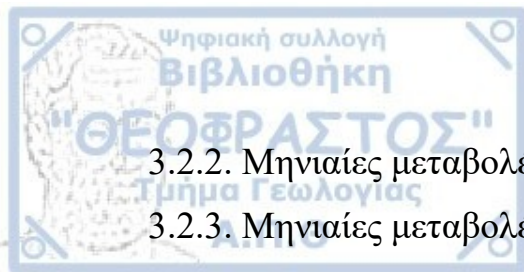
Υποβάλλω τις θερμές μου ευχαριστίες στον επιβλέποντα καθηγητή, κ. Πρόδρομο Ζάνη για την πολύτιμη βοήθεια και τη συνεχή καθοδήγηση του στη συγγραφή και ολοκλήρωση της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

Επιπλέον ευχαριστώ τους σταθμούς της περιφέρειας της κεντρικής Μακεδονίας, για την παροχή των δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των διαγραμμάτων, και κατά συνέπεια για τη λήψη των απαραίτητων συμπερασμάτων, διότι χωρίς αυτούς δεν θα ήταν εφικτή η εκπόνηση τους.

Όντας πλέον στο τελευταίο έτος των σπουδών μου, θα ήθελα επιπλέον να ευχαριστήσω τους ανθρώπους που στάθηκαν δίπλα μου κατά τα χρόνια της φοίτησης μου στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης. Δεν θα μπορούσα λοιπόν, να παραλείψω τις ευχαριστίες μου προς την οικογένεια, τους φίλους και συμφοιτητές μου, αλλά και προς τους καθηγητές όλων των μαθημάτων του τμήματος της Γεωλογίας.

Αντωνιάδου Αναστασία,
Θεσσαλονίκη 2020

Περίληψη	5
ABSTRACT- Περίληψη στην αγγλική γλώσσα.....	8
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή και βασικοί ορισμοί	
1.1 Πρωταρχική ατμόσφαιρα.....	10
1.2 Όζον	11
1.2.1. Επιπτώσεις του όζοντος	15
1.3 Φωτοχημικοί μηχανισμοί παραγωγής όζοντος.....	16
1.4 Χημικοί μηχανισμοί καταστροφής όζοντος.....	20
1.5 Οξείδια του αζώτου.....	22
1.6 O _x (O ₃ +NO ₂).....	25
1.7 Ο ρόλος των οξειδίων του αζώτου και των υδρογονανθράκων	25
Κεφάλαιο 2: Σταθμοί, ρύποι και μέθοδοι μέτρησης	
2.1 Γενικά χαρακτηριστικά της πόλης της Θεσσαλονίκης.....	27
2.2 Δίκτυο σταθμών ατμοσφαιρικής ρύπανσης περιφέρειας κεντρικής Μακεδονίας.....	31
2.2.1. Μέθοδοι μέτρησης ρύπων	34
2.2.2. Ανάλυση ρύπων των σταθμών.....	34
Κεφάλαιο 3: Μεθοδολογία, μετρήσεις και ανάλυση	
3.1. Διαγράμματα ετήσιας διακύμανσης.....	44
3.1.1. Ετήσιες μεταβολές συγκεντρώσεων NO _x	45
3.1.2. Ετήσιες μεταβολές συγκεντρώσεων O ₃	47
3.1.3 Ετήσιες μεταβολές συγκεντρώσεων O _x	48
3.2. Διαγράμματα μηνιαίας διακύμανσης.....	50
3.2.1. Μηνιαίες μεταβολές συγκεντρώσεων NO _x	51



3.2.2. Μηνιαίες μεταβολές συγκεντρώσεων O_3	53
3.2.3. Μηνιαίες μεταβολές συγκεντρώσεων Ox	55
3.3. Διαγράμματα ωριαίας διακύμανσης.....	56
3.3.1. Ωριαίες μεταβολές συγκεντρώσεων NOx	57
3.3.2. Ωριαίες μεταβολές συγκεντρώσεων O_3	60
3.3.3. Ωριαίες μεταβολές συγκεντρώσεων Ox	63
 Κεφάλαιο 4: Συμπεράσματα	
4.1.Συμπεράσματα αναλύσεων.....	66
 Βιβλιογραφία.....	69

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα τελευταία χρόνια έχει δοθεί ιδιαίτερη έμφαση στη μελέτη της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, αλλά και των συγκεντρώσεων των αέριων ρύπων. Στα πλαίσια του θέματος αυτού, αντικείμενο της παρούσας πτυχιακής εργασίας αποτελεί η μελέτη του επιφανειακού όζοντος στην πόλη της Θεσσαλονίκης. Αιτία, λοιπόν, για την εκπόνηση της, είναι αφενός ότι η Θεσσαλονίκη αποτελεί μια περιοχή με ιδιόμορφα χαρακτηριστικά, και αφετέρου ότι είναι η δεύτερη μεγαλύτερη πόλη της Ελλάδος, καθιστώντας έτσι απαραίτητη τη μελέτη της ατμοσφαιρικής ρύπανσης της.

Πιο αναλυτικά, η εργασία αυτή στοχεύει στον έλεγχο της πορείας (ανάπτυξης και εξέλιξης) των επιπέδων του τροποσφαιρικού όζοντος και των οξειδίων του αζώτου, κατά τη διάρκεια των ετών 2001-2017, λαμβάνοντας υπόψη δεδομένα διάφορων σταθμών της περιφέρειας κεντρικής Μακεδονίας (Σίνδος, Νεοχωρούδα, Ελευθέριο Κορδελιό, πλατεία Αγίας Σοφίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης Α.Π.Θ., Πανόραμα και Καλαμαριά).

Συγκεκριμένα, θα γίνει διερεύνηση των μεταβολών της συγκέντρωσης των ρύπων, ανάλογα με τις περιόδους του έτους. Επιπλέον θα κατασκευαστούν και θα αναλυθούν διαγράμματα ετήσιας (διαχρονική διακύμανση), μηνιαίας και ωριαίας κλίμακας και θα καταγραφούν τα σχετικά συμπεράσματα και αποτελέσματα, για το όζον (O_3), τα οξείδια του αζώτου (NO_x), αλλά και για το άθροισμα αυτών των δύο ρύπων (O_x).

Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στην αρχική σύσταση της ατμόσφαιρας και σε ορισμένα βασικά χαρακτηριστικά του όζοντος, όπως παραδείγματος χάρη τι είναι και που συναντάται, ποιοι είναι οι φωτοχημικοί μηχανισμοί παραγωγής αλλά και καταστροφής του, και ποιός είναι ο ρόλος των οξειδίων του αζώτου και των υδρογονανθράκων. Επιπλέον αναλύεται και η σημασία των οξειδίων του αζώτου και του O_x .

Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται αναφορά των βασικών χαρακτηριστικών της πόλης της Θεσσαλονίκης, καθώς η τροπόσφαιρα αυτής αποτελεί αντικείμενο μελέτης της παρούσας πτυχιακής εργασίας. Επιπλέον γίνεται αναφορά στους σταθμούς (συντεταγμένες, χαρακτηρισμός, μεταβλητές υπό μέτρηση) από τους οποίους δόθηκαν τα αντίστοιχα δεδομένα σχετικά με τις συγκεντρώσεις των ρύπων, ενώ δεν παραλείπεται η ανάλυση των μεθόδων μέτρησης του κάθε ρύπου ξεχωριστά.

Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζεται η στατιστική μελέτη της ετήσιας, μηνιαίας και

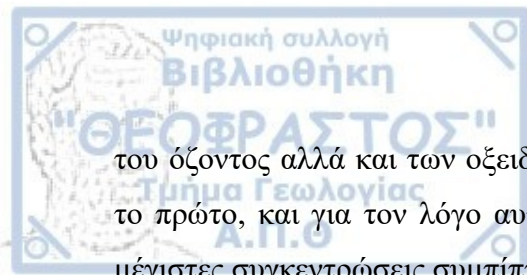
ωριαίας διακύμανσης (για την ψυχρή και θερμή περίοδο του έτους) των προαναφερόμενων ρύπων μαζί με τα αντίστοιχα διαγράμματα τους. Επίσης, παρατίθενται τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τη μελέτη της ατμοσφαιρικής ρύπανσης της πόλης της Θεσσαλονίκης με βάση τα γραφήματα που προηγήθηκαν.

Τέλος, στο τέταρτο κεφάλαιο, καταγράφονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων του προηγούμενου κεφαλαίου, ορισμένα από τα οποία αναφέρονται και στις επόμενες παραγράφους. Όπως θα διευκρινιστεί και στην συνέχεια, οι συγκεντρώσεις και τα ποσοστά εμφάνισης των ρύπων εξαρτώνται, τόσο από την θέση της περιοχής μελέτης, όσο και από τις ανθρώπινες και φυσικές συνθήκες που επικρατούν.

Σύμφωνα με τα διαγράμματα, οι συγκεντρώσεις του NO_x , παρουσιάζουν τις μέγιστες τιμές τους κατά τους χειμερινούς μήνες. Το γεγονός αυτό, οφείλονται κυρίως στη μειωμένη ηλιακή ακτινοβολία που φτάνει στα κατώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας, έχοντας ως αποτέλεσμα την βραδεία πραγματοποίηση ορισμένων αντιδράσεων και τη συσσώρευση μεγάλης ποσότητας οξειδίων του αζώτου στην ατμόσφαιρα. Επιπλέον, η μείωση του πάχους του οριακού στρώματος, οδηγεί σε μικρότερη αραίωση κοντά στην επιφάνεια, και στην ακόμα μεγαλύτερη αύξηση του ρύπου. Τέλος, αν και σε μικρό ποσοστό, αυτές οι αυξημένες συγκεντρώσεις, οφείλονται στην ανάγκη για θέρμανση κατά την περίοδο με χαμηλές θερμοκρασιακές τιμές. Σχετικά με τα ωριαία διαγράμματα του NO_x , οι συγκεντρώσεις είναι υψηλότερες την ψυχρή και όχι τη θερμή περίοδο, και κυρίως σε ώρες κυκλοφοριακής αιχμής. Τα οξείδια του αζώτου, συναντώνται με υψηλότερα ποσοστά στους αστικούς σταθμούς της πόλης, λόγω πυκνότερης δόμησης, μεγαλύτερης ανάπτυξης βιομηχανικών και άλλων δραστηριοτήτων και έντονης κυκλοφοριακής συμφόρησης.

Αντίθετα το όζον (O_3), παρουσιάζει τις μέγιστες τιμές του κατά τους θερινούς μήνες. Αυτές οι υψηλές συγκεντρώσεις, οφείλεται στην αυξημένη ηλιακή ακτινοβολία που φτάνει στην κατώτερη ατμόσφαιρα την περίοδο του καλοκαιριού, και κατά συνέπεια ευνοεί και επιτρέπει την πραγματοποίηση των φυσικοχημικών αντιδράσεων παραγωγής όζοντος. Σχετικά με τα ωριαία διαγράμματα, το όζον παρουσιάζει υψηλότερες τιμές κατά τις μεσημβρινές ώρες, όπου η ηλιακή ακτινοβολία είναι μεγαλύτερη σε ένταση και διάρκεια. Επίσης, οι τιμές του όζοντος είναι σχεδόν διπλάσιες τη θερμή περίοδο σε σχέση με την ψυχρή. Αφθονεί κυρίως στους περιφερειακούς σταθμούς που απέχουν από το κέντρο της Θεσσαλονίκης και από τις περιοχές με υψηλές συγκεντρώσεις οξειδίων του αζώτου που δρουν υπέρ της καταστροφής του.

Το O_x , ως άθροισμα των δύο άλλων ρύπων, έχει τιμές που εξαρτώνται από την πορεία



του όζοντος αλλά και των οξειδίων του αζώτου. Μεγαλύτερη επιρροή, ωστόσο, ασκεί το πρώτο, και για τον λόγο αυτό οι ώρες, οι μήνες και οι σταθμοί με ελάχιστες και μέγιστες συγκεντρώσεις συμπίπτουν με τις αντίστοιχες του όζοντος.

ABSTRACT

ΠΕΡΙΛΗΨΗ ΣΤΗΝ ΑΓΓΛΙΚΗ ΓΛΩΣΣΑ

In recent years, special emphasis has been placed on the study of air pollution, as well as the concentrations of gaseous pollutants. In the context of this issue, the subject of this dissertation is the study of the surface ozone in the city of Thessaloniki. The reason, therefore, for its elaboration, is on the one hand that Thessaloniki is an area with peculiar characteristics, and on the other hand that it is the second largest city in Greece, thus making the study of its air pollution a necessity.

More specifically, this work aims to control the course (development and evolution) of the tropospheric ozone levels and nitrogen oxides during the years 2001-2017, taking into account data from various stations in the region of central Macedonia (Sindos, Neochorouda, Eleftherio-Kordelio, Agia Sofia Square, Aristotle University of Thessaloniki, AUTH, Panorama and Kalamaria).

In particular, the changes in the concentration of pollutants will be investigated, depending on the time of year. In addition, diagrams of annual (time variation), monthly and hourly scale will be constructed and analyzed and the relevant conclusions and results will be recorded for the ozone (O_3), the nitrogen oxides (NO_x), but also for the sum of these two pollutants (O_x).

The first chapter deals with the initial composition of the atmosphere and some basic characteristics of ozone, such as what it is and where it is found, what the photochemical mechanisms of its production and destruction are, and what the role of nitrogen oxide and hydrocarbon is. In addition, the importance of nitric oxide and O_x is analyzed.

The second chapter refers to the main features of the city of Thessaloniki, as its troposphere is the subject of study of this dissertation. In addition, reference is made to the stations (coordinates, characterization, reading variables) from which the respective data were given regarding the concentrations of pollutants, while the analysis of the methods of measurement of each pollutant is not omitted.

The third chapter presents the statistical study of the annual, monthly and hourly fluctuations (for the cold and warm periods of the year) of the aforementioned pollutants along with their respective charts. Also listed are the results obtained from the Study of Atmospheric Pollution in the City of Thessaloniki based on the previous graphs.

Finally, in the fourth chapter, the results of the analyses of the previous chapter are recorded, some of which are also mentioned in the following paragraphs. As will be explained below, the concentrations and rates of pollution depend on both the location of the area of study and the prevailing human and natural conditions.

According to the diagrams, the NO_x concentrations show maximum values during the winter months. This is mainly due to reduced solar radiation reaching the lower layers of the atmosphere, resulting in slow reactions and accumulation of large amounts of nitrogen oxides in the atmosphere. In addition, reducing the thickness of the boundary layer leads to lesser dilution near the surface, and even greater concentrations of the pollutant. Finally, although small in percentage, these increased concentrations are due to the need for heating during periods of low temperatures. Regarding NO_x hourly charts, the concentrations are higher in the cold season than in the warm season, and especially during off-peak hours. Nitrogen oxides are found in higher percentages in the city's urban stations, due to denser construction, greater development of industry and other activities and heavy traffic.

On the contrary, ozone (O₃) shows maximum values during the summer months. These high concentrations are due to increased solar radiation that reaches the lower atmosphere during the summer, and therefore favors and allows the realization of the physicochemical reactions of ozone production. Regarding hourly charts, ozone shows higher values at noon, where solar radiation is greater in intensity and duration. Also, ozone values are almost twice as high in the warm season as they are in the cold. It is abundant mainly in the suburban stations that are far from the center of Thessaloniki and in the areas with high concentrations of nitrogen oxides that act in favor of its destruction.

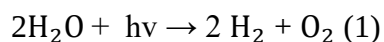
O_x, as a sum of the other two pollutants, has values that depend on the course of ozone and nitrogen oxide. The former, however, has the greatest impact, and for this reason the hours, months and stations with minimum and maximum concentrations coincide with those of ozone.

1.1 ΠΡΩΤΑΡΧΙΚΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Πριν ξεκινήσει η ενασχόληση και αναλυτική μελέτη του όζοντος, αξίζει να γίνει μια σύντομη αναφορά στην πρωταρχική σύσταση της ατμόσφαιρας της γης, αλλά και στην εξέλιξη της μέχρι σήμερα.

Η πρωταρχική, λοιπόν ατμόσφαιρα της γης, δημιουργήθηκε πιθανόν λίγο μετά από τη δημιουργία της γης, και χρονολογείται στα 4 έως 6 δισεκατομμύρια χρόνια πριν. Τα βασικά της συστατικά ήταν το υδρογόνο και το ήλιο (αύτη ήταν και η σύσταση του Ήλιου), ενώ την ίδια περίοδο ξεκίνησαν να εκλύονται αέρια, όπως διοξείδιο του άνθρακα, άζωτο και υδρατμοί. Με την ψύξη της γης, τον σχηματισμό σύννεφων, και τις έντονες βροχοπτώσεις που ακολούθησαν, δημιουργήθηκαν υδάτινες μάζες, μειώνοντας τις συγκεντρώσεις των υδρατμών αλλά και του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα, καθιστώντας έτσι το άζωτο ως κύριο ατμοσφαιρικό αέριο (Ζάνης, 2014).

Σχετικά με την εμφάνιση του οξυγόνου, δημιουργήθηκε μέσω της φωτοδιάσπασης μορίων νερού από την υπεριώδη ηλιακή ακτινοβολία, μέσω της αντίδρασης (1) (Ζάνης, 2014).



Το συνεχώς αυξανόμενο οξυγόνο έκανε εφικτή την ανάπτυξη των πρώτων φυτικών μορφών ζωής, οι οποίοι μέσω της φωτοσυνθετικής διαδικασίας βοήθησαν στην ακόμα περισσότερο αύξηση του οξυγόνου. Το πλέον άφθονο οξυγόνο δημιούργησε τα πρώτα ίχνη όζοντος με την επίδραση της υπεριώδους ηλιακής ακτινοβολίας, οδηγώντας στην έξοδο της ζωής από το νερό. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην ιδιότητα που έχει το όζον να απορροφά την υπεριώδη ηλιακή ακτινοβολία δημιουργώντας τις κατάλληλες συνθήκες για τη ζωή και στην ξηρά.

Τα ευγενή αέρια που υπάρχουν στη σημερινή ατμόσφαιρα είναι προϊόντα ραδιενεργών διασπάσεων, ενώ τα υπόλοιπα αέρια προέρχονται από ηφαιστειακές εκλύσεις, βιολογικές διεργασίες και φωτοχημικές αντιδράσεις (Ζάνης 2014).

Συνοψίζοντας η ατμόσφαιρα απέκτησε τη σημερινή της χημική σύσταση πριν από περίπου 0.5 δισεκατομμύρια χρόνια, και από τότε έχει υποστεί μόνο πολύ μικρές αλλαγές.

Όνομα αερίου	Χημική ένωση	Ποσοστά κατ' όγκο (%)
Άζωτο	N ₂	78,084
Οξυγόνο	O ₂	20,947
Αργό	Ar	0,934
Διοξείδιο του άνθρακα	CO ₂	0,039829 (398,29 ppm*)
Νέον	Ne	0,001818 (18,18 ppm)
Ήλιο	He	0,000524 (5,24 ppm)
Μεθάνιο	CH ₄	0,00017 (1,7 ppm)
Κρυπτό	Kr	0,00014 (1,14 ppm)
Υδρογόνο	H ₂	0,000055 (0,55 ppm)
Οξείδια του αζώτου	NO _x	0,000031 (0,31 ppm)
Ξένο	Xe	0,000009 (0,09 ppm)
Όζον	O ₃	0,000004 (0,04 ppm**)

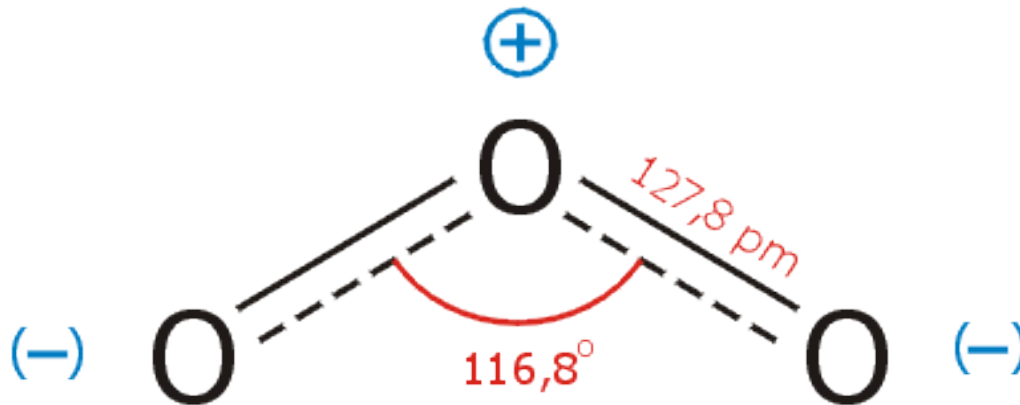
Εικόνα 1.1 : Μέση σύσταση γήινης ατμόσφαιρας-χημική σύσταση ξηρού ατμοσφαιρικού αέρα, δηλαδή από την επιφάνεια του εδάφους μέχρι τα 80Km.

Πηγή: (<http://www.meteoclub.gr/themata/egkyklopaideia/7165-atmosphere-of-the-earth-part-1>)

1.2 OZON

Το όζον ανήκει στο σύνολο των κυριότερων ατμοσφαιρικών ρύπων. Πρόκειται για ένα αέριο με ελαφρά κυανό χρώμα, έντονη οξειδωτική δράση, βάρος μεγαλύτερο από αυτό του αέρα και με ευδιάκριτη δριμύια οσμή η οποία θυμίζει αυτή του χλωρίου και του λευκού φωσφόρου κατά την οξείδωση του. Η μυρωδιά αυτή δεν προέρχεται από το ίδιο το όζον, αλλά από τα ιόντα που παράγονται κατά τη διάρκεια των ραγδαίων χημικών αλλαγών που λαμβάνουν χώρα σε καιρικά φαινόμενα όπως είναι οι καταιγίδες αστραπών.

Το όζον (O₃) είναι ένα τριατομικό μόριο, που αποτελείται από τρία άτομα οξυγόνου, που συνδέονται μεταξύ τους όπως φαίνεται στην εικόνα 1.2. Ουσιαστικά πρόκειται για μια αλλοτροπική μορφή του οξυγόνου και σε αντίθεση με τη διατομική του έκφανση, δεν είναι σταθερό.



Εικόνα 1.2

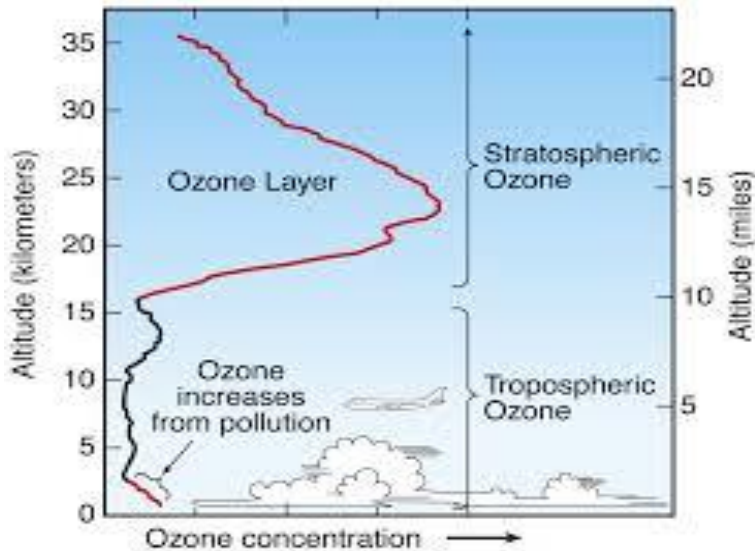
Πηγή: (http://195.134.76.37/chemicals/chem_ozone.htm)

Το αέριο αυτό γίνεται αντιληπτό σε μεγάλες συγκεντρώσεις ή σε μεγάλης έκτασης στρώματα. Συναντάται σε πολλά προβλήματα ατμοσφαιρικής ρύπανσης όπως παραδείγματος χάρη στο φωτοχημικό νέφος, στην αύξηση του τροποσφαιρικού και μείωση του στρατοσφαιρικού όζοντος, κατά συνεπεία στη λεγόμενη τρύπα του όζοντος, καθώς επίσης και στο φαινόμενο του θερμοκηπίου (Β. Γεντεκάκης, 1999).

Ανάλογα με το σχετικό ύψος στο οποίο συναντάται στην ατμόσφαιρα διακρίνεται σε στρατοσφαιρικό και τροποσφαιρικό όζον, τα οποία και θα αναλυθούν παρακάτω.



Εικόνα 1.3



Εικόνα 1.4: Τυπική κατακόρυφη κατανομή του όζοντος στην ατμόσφαιρα.

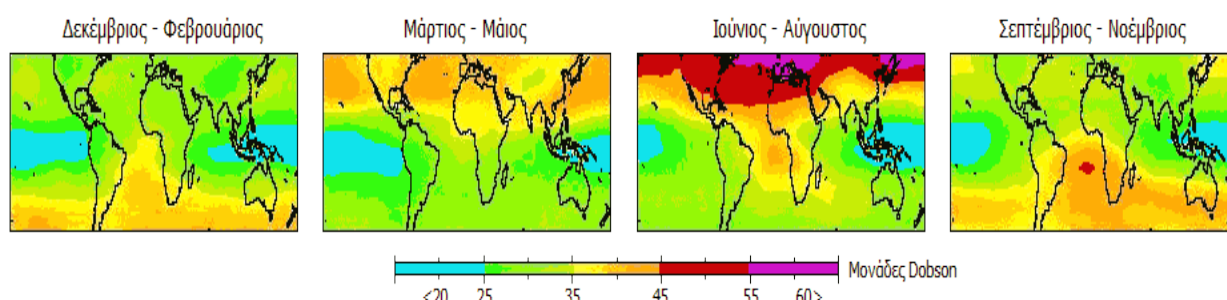
Πηγή: (<http://faculty.uca.edu/johnc/life1440.htm>)

α) Στρατοσφαιρικό όζον: Γενικά, το όζον είναι ένα στοιχείο που παράγεται στη στρατόσφαιρα, όπου και βρίσκεται περίπου το 90% του ολικού όζοντος της ατμόσφαιρας της γης, δρώντας έτσι ως φίλτρο στην επιβλαβή υπεριώδη ακτινοβολία (UV). Αυτή η εισερχόμενη υπεριώδης ακτινοβολία, έχει μήκος κύματος 200-300nm και είναι καταστρεπτική για την ζωή του πλανήτη. Γίνεται επομένως εύκολα αντιληπτό, πως το στρατοσφαιρικό όζον είναι ωφέλιμο και προστατευτικό αέριο, τόσο στην υγεία των οργανισμών (μείωση πιθανότητας εμφάνισης καρκίνου του δέρματος κλπ.) όσο και στη διατήρηση της ευρύτερης ισορροπίας. Ωστόσο, κυρίως τις τελευταίες δεκαετίες του 20^{ου} αιώνα, παρατηρείται μια απότομη μείωση του ατμοσφαιρικού όζοντος, λόγω χρήσης ανθρωπογενών χημικών στοιχείων όπως οι χλωροφθοράνθρακες CFC (σε ψυκτικά μηχανήματα και ως προωθητικά αέρια σε σπρέι) , έχοντας ως συνέπεια την αύξηση της εισόδου υπεριώδους ακτινοβολίας στην επιφάνεια της γης. Γενικά το σύνολο σχεδόν του αερίου αυτού, περικλείεται σε ένα στρώμα που καλείται «οζονόσφαιρα» ή στρώμα όζοντος, όπως αναφέρεται στην εικόνα 1.3., και εκτείνεται σε κυμαινόμενα ύψη μεταξύ των 15km-35km πάνω από την μέση στάθμη της θάλασσας. Το πάχος του εξαρτάται από το γεωγραφικό πλάτος, την εποχή του έτους και από διάφορους άλλους παράγοντες.

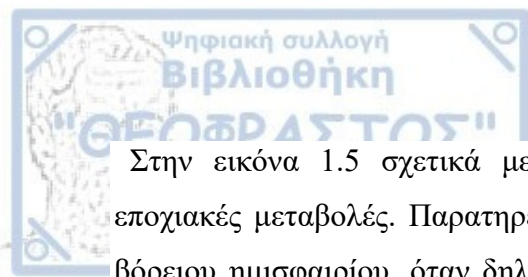
β) Τροποσφαιρικό όζον: Το υπόλοιπο 10% του όζοντος βρίσκεται στη τροπόσφαιρα, η οποία όπως φαίνεται και στα σχήματα 1.3 και 1.4. αποτελεί χαμηλότερο υψομετρικά στρώμα από τη στρατόσφαιρα (στρώμα στο οποίο αναπνέουμε και ζούμε). Μέρος του τροποσφαιρικού όζοντος προέρχεται από τη στρατόσφαιρα (Verstraeten, 2012). Το όζον αυτό συνδέεται με επεισόδια φωτοχημικού νέφους σε αστικά κέντρα και γύρω από αυτά, όπου μπορεί να προκαλέσει ποικίλα προβλήματα στον άνθρωπο και τη φύση, εάν ξεπεραστούν κάποιες οριακές τιμές. Σε αντίθεση λοιπόν με το στρατοσφαιρικό, το όζον της τροπόσφαιρας είναι ένας δευτερογενής ρύπος που προξενεί βλάβες στη χλωρίδα και στην πανίδα λόγω του έντονου οξειδωτικού του χαρακτήρα, π.χ. σχηματισμός της όξινης βροχής (οξειδώνει SO_2 προς H_2SO_4).

Παράγεται με διάφορες χημικές αντιδράσεις μεταξύ του οξυγόνου, πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs), και οξειδίων του αζώτου (NO_x) με τη βοήθεια της ηλιακής ακτινοβολίας. Ανθρωπογενείς πηγές εκπομπής πρόδρομων ουσιών του όζοντος (VOCs και NO_x) είναι τα οχήματα, τα χημικά εργοστάσια, τα χημικά διαλυτικά και τα βενζινάδικα.

Το τροποσφαιρικό όζον αποτελεί τη βασική πηγή του πιο σημαντικού οξειδωτικού μέσου, της ρίζας του υδροξυλίου (OH) (Ζάνης, 2014). Το υδροξύλιο καθαρίζει την ατμόσφαιρα από μια σειρά οργανικών και ανόργανων ενώσεων που εκπέμπονται από φυσικές ή ανθρωπογενείς πηγές. Με την έλλειψη της ρίζας του υδροξυλίου όλες αυτές οι ενώσεις θα είχαν πολύ μεγάλο χρόνο ζωής και θα συσσωρεύονταν στα ανώτερα στρώματα της τροπόσφαιρας, δρώντας επικουρικά στο γνωστό, φαινόμενο του θερμοκηπίου. Το ίδιο ακριβώς φαινόμενο μπορεί να συμβεί και λόγω του τροποσφαιρικού όζοντος που βρίσκεται στα υψηλότερα στρώματα της τροπόσφαιρας, καθώς αποτελεί από μόνο του ένα θερμοκηπικό αέριο, που είναι ικανό να ασκήσει επίδρασή στην πορεία του φαινομένου του θερμοκηπίου.



Εικόνα 1.5: Παγκόσμιες εποχιακές μεταβολές του τροποσφαιρικού όζοντος.



Στην εικόνα 1.5 σχετικά με το τροποσφαιρικό όζον φαίνονται οι παγκόσμιες εποχιακές μεταβολές. Παρατηρείται λοιπόν μία αύξηση το καλοκαίρι του νότιου και βόρειου ημισφαιρίου, όταν δηλαδή επικρατούν υψηλές θερμοκρασίες. Γενικότερα, η πορεία του όζοντος αλλά και άλλων ρύπων και οι συνθήκες στις οποίες οι συγκεντρώσεις τους αυξάνονται, θα αναφερθούν και θα αναλυθούν στα επόμενα κεφάλαια.

1.2.1 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ

Όσον αναφορά τις επιπτώσεις του όζοντος στον άνθρωπο η συνεχής έκθεση του σε υψηλές τιμές όζοντος μπορεί να προκαλέσει μόνιμη βλάβη στους πνεύμονες, καθώς διαλύεται δύσκολα στο νερό και μπορεί να διεισδύσει μέχρι αυτούς, με όλες τις αρνητικές συνέπειες για την υγεία των ανθρώπων (Kinney, 2008) (WHO, 2005). Το όζον σε ψηλές συγκεντρώσεις (>140 ppbv) μπορεί να ερεθίσει το αναπνευστικό σύστημα, προκαλώντας βήχα, αίσθημα ξηρότητας στο λαιμό και πόνο στο στήθος, φλεγμονή στους πνεύμονες και πιθανή επιδεκτικότητα σε μολύνσεις του αναπνευστικού (WHO, 2009). Η υγεία των ατόμων που υποφέρουν από άσθμα μπορεί να επιδεινωθεί. Γενικά, ως οι πλέον ευαίσθητες κατηγορίες ατόμων στην εισπνοή αερίων έντονα ρυπασμένα με όζον θεωρούνται τα παιδιά, οι ενήλικες με δραστηριότητες σε εξωτερικούς χώρους, άτομα με χρόνιες αναπνευστικές νόσους, όπως παραδείγματος χάρη με άσθμα, και τέλος, άτομα με ασυνήθιστη ευαισθησία στο όζον. Όπως φαίνεται και στον πίνακα της εικόνας 1.6, εδώ και πάρα πολλά χρόνια ξεκίνησαν να καταγράφονται τα αποτελέσματα των επεισοδίων των ατμοσφαιρικών ρύπων στην ανθρώπινη υγεία σε διάφορες χώρες του κόσμου.

Χρονολογία	Τοποθεσία	Προκαλούμενοι θάνατοι	Ασθενήσαντες
Δεκέμβριος, 1930	Βέλγιο (Münche Valley)	63	6000
Οκτώβριος, 1948	Ινδοκί, Pa	20	6000
26-30 Νοεμ., 1948	Λονδίνο	700-800	δεν υπάρχουν στοιχεία
21 Νοεμ., 1950	Μαδρίδα (Pozo Bica)	22	320
3-9 Δεκ., 1951	Λονδίνο	4000	δεν υπάρχουν στοιχεία
Νοέμβριος, 1953	Νέα Υόρκη, πολιτεία	δεν υπάρχουν στοιχεία	δεν υπάρχουν στοιχεία
3-6 Ιαν., 1956	Λονδίνο	1000	δεν υπάρχουν στοιχεία
3-10 Δεκ., 1957	Λονδίνο	700-800	δεν υπάρχουν στοιχεία
26-31 Ιαν., 1959	Λονδίνο	200-250	δεν υπάρχουν στοιχεία
3-10 Δεκ., 1962	Λονδίνο	700	δεν υπάρχουν στοιχεία
7-22 Ιαν., 1963	Λονδίνο	700	δεν υπάρχουν στοιχεία
9 Ιαν.-12 Φεβ., 1963	Νέα Υόρκη, πολιτεία	200-400	δεν υπάρχουν στοιχεία
23-25 Νοεμ., 1966	Νέα Υόρκη, πολιτεία	δεν υπάρχουν στοιχεία	δεν υπάρχουν στοιχεία
24-30 Νοεμ., 1966	Νέα Υόρκη, Πολιτ.	168	δεν υπάρχουν στοιχεία

Εικόνα 1.6: Σοβαρά επεισόδια ατμοσφαιρικής ρύπανσης με σημαντικές επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία. (Ιωάννης Γεντεκάκης, 1999)

Το όζον έχει επίσης αρνητικές επιπτώσεις στις αγροτικές καλλιέργειες, δασική και άλλη βλάστηση, καθώς είναι φυτο-τοξικό στοιχείο που σημαίνει ότι όταν βρίσκεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις γίνεται επικίνδυνο για τα φυτά και τα δάση, καθώς επηρεάζει την ικανότητα τους να παράγουν και να αποθηκεύουν τροφή, κάνοντας τα έτσι πιο ευάλωτα στις αρρώστιες, στα έντομα και στις κακές καιρικές συνθήκες (Ζάνης, 2014).

Πρέπει ακόμα να τονιστεί πως οι ατμοσφαιρικοί ρύποι από ανθρωπογενείς εκπομπές που επηρεάζουν άμεσα την υγεία, όπως είναι και το όζον, παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην ρύθμιση του παγκόσμιου κλίματος (Kinney, 2008).

Τέλος, το όζον ως οξειδωτικό μέσο επιδρά σε διάφορα οργανικά υλικά, όπως οργανικά χρώματα που χρησιμοποιούνται στην ζωγραφική, στις εξωτερικές ζωγραφισμένες διακοσμήσεις κτιρίων, ή στη βαφή υφασμάτων, το φυσικό καουτσούκ, τα συνθετικά ελαστικά υλικά από κυτταρίνη όπως το χαρτί, αλλά και διάφορα εκθέματα των μουσείων φυσικής ιστορίας όπως φτερά, δέρμα ζώων, πάπυρο.

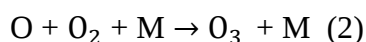
1.3 ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΟΖΟΝΤΟΣ

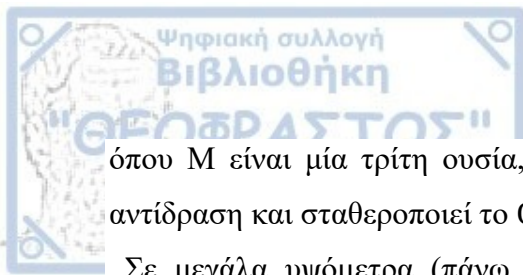
Το όζον (O₃) δεν εκπέμπεται απευθείας στην ατμόσφαιρα, αλλά παράγεται μετά από μια σειρά πολύπλοκων χημικών αντιδράσεων φωτοχημικού χαρακτήρα, λόγω της μεγάλης επίδρασης που ασκεί σε αυτές τις αντιδράσεις η ηλιακή ακτινοβολία.

Ακολουθεί ο ρόλος των οξειδίων του αζώτου, του μονοξειδίου του άνθρακα, του μεθανίου και των φορμαλδεϋδών στην παραγωγή του όζοντος:

A. Ο ρόλος των οξειδίων του αζώτου (NO_x) στην παραγωγή του όζοντος

Σημαντική αντίδραση παραγωγής όζοντος στην ατμόσφαιρα είναι αυτή ανάμεσα στο ατομικό και το μοριακό οξυγόνο :





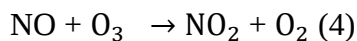
όπου M είναι μία τρίτη ουσία, όπως το N₂, η οποία αφαιρεί την ενέργεια από την αντίδραση και σταθεροποιεί το O₃.

Σε μεγάλα υψόμετρα (πάνω από 20 Km) το ατομικό οξυγόνο παράγεται με τη φωτοδιάσπαση του μοριακού οξυγόνου από το τμήμα της ακτινοβολίας στο βαθύ υπεριώδες. Σε μικρότερα υψόμετρα, όπου φτάνει μόνο η ακτινοβολία με μήκη κύματος μεγαλύτερα από 280nm, η μόνη σημαντική παραγωγή ατομικού οξυγόνου συμβαίνει από τη φωτοδιάσπαση του διοξειδίου του αζώτου (Zάνης 2008):



όπου το φωτόνιο $h\nu$ έχει μήκος κύματος ανάμεσα στα 280 και 424 nm.

Το οξείδιο του αζώτου που παράγεται με αυτή την αντίδραση αντιδρά με το όζον για να παράγει NO₂ :



Οι παραπάνω τρεις αντιδράσεις συμβαίνουν ταχύτατα, εγκαθιστώντας μια κατάσταση ισορροπίας (PSS) (Photostationary Steady State) στη συγκέντρωση του όζοντος, η οποία δίνεται από τη σχέση της φωτοσταθερής κατάστασης (Zάνης, 2014):

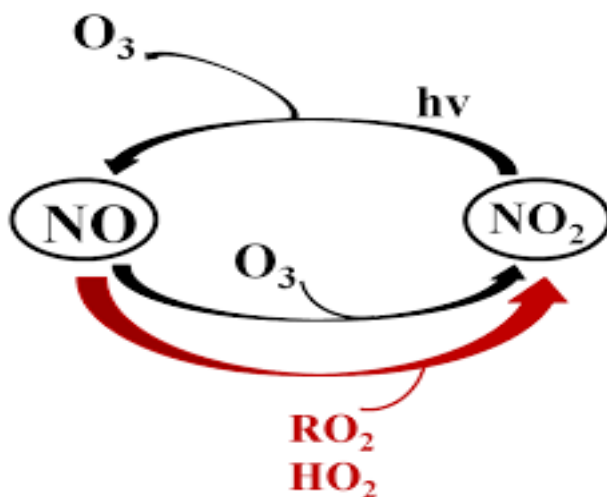
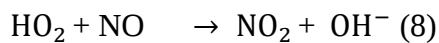
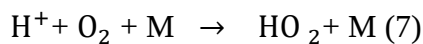
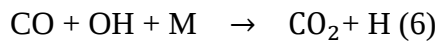
$$[\text{O}_3] = \frac{j[\text{NO}_2][\text{NO}_2]}{k[\text{NO}]} \quad (5)$$

όπου k είναι η σταθερά αναλογίας για την αντίδραση (4) και $j[\text{NO}_2]$ είναι ο ρυθμός φωτόλυσης του NO₂ .

B. Ο ρόλος του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) στην παραγωγή του όζοντος

Μηχανισμός παραγωγής όζοντος μέσω παρασκευής NO₂, είναι επίσης η οξείδωσης του μονοξειδίου του άνθρακα (CO). Κατά την αντίδραση αυτή, το μονοξείδιο του άνθρακα αντιδρά με την ελεύθερη ρίζα του υδροξυλίου, οδηγώντας στην απελευθέρωση κατιόντος υδρογόνου. Εν συνεχεία, το κατιόν αυτό αντιδρά με το

μοριακό οξυγόνο και δημιουργεί μια υδρο-υπερόξυ ρίζα (HO_2). Αν η συγκέντρωση του NO είναι μεγάλη, το καθιστά ικανό να αντιδράσει με την υδρο-υπερόξυ ρίζα, σχηματίζοντας το NO_2 (Ζάνης, 2008). Στο τελικό στάδιο, μετά τον σχηματισμό του NO_2 , μέσω των αντιδράσεων (2) και (3) που αναλύθηκαν εκτενέστερα στο υποκεφάλαιο «ρόλος των οξειδίων του αζώτου (NO_x) στην παραγωγή του όζοντος», παράγεται το όζον (O_3) (Ζάνης 2008).

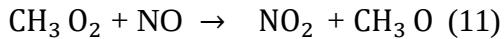
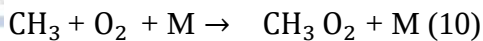
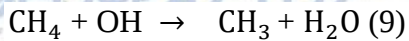
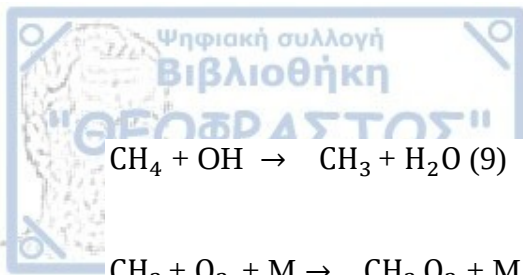


Εικόνα 1.7: Επίδραση των υδρο-υπερόξυ ρίζα και αλκύλο-υπερόξυ ριζών στον κύκλο που οδηγεί στη παραγωγή όζοντος. (Ζάνης, 2008)

Γ. Ο ρόλος του μεθανίου (CH_4) στην παραγωγή όζοντος

Και στην περίπτωση αυτή βασικό στόχο αποτελεί η παραγωγή του NO_2 , ώστε μέσω των αντιδράσεων (2) και (3) να γίνει η παραγωγή του όζοντος.

Μέσω λοιπόν του υδρογονάνθρακα, σχηματίζεται το NO_2 με τον εξής τρόπο(Ζάνης,2008):

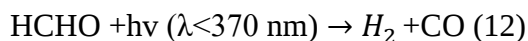


Πιο αναλυτικά στις παραπάνω αντιδράσεις παρατηρείται ο σχηματισμός της μέθυλο-υπερόξυ ρίζας (CH_3O_2), που αντιστοιχεί σε υδρο-υπερόξυ ρίζα (HO_2). Έχοντας πάλι ως προϋπόθεση την ύπαρξη μεγάλης ποσότητας NO , γίνεται ο σχηματισμός του NO_2 και μέσω των αντιδράσεων (2) και (3) ο τελικός σχηματισμός του όζοντος (O_3).

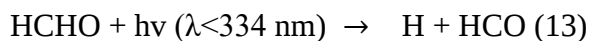
Δ. Ο ρόλος της φορμαλδεΐδης (HCHO) στην παραγωγή όζοντος

Όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις, έτσι και εδώ, βασικό ρόλο έχει η παραγωγή του NO_2 . Η φορμαλδεΐδη (HCHO), φωτολύεται με δύο τρόπους :

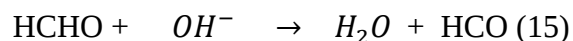
i) είτε μέσω της αντίδρασης (12) κατά την οποία όπως φαίνεται παράγεται CO και κατά συνέπεια O_3 :



ii) είτε μέσω της αντίδρασης (13), κατά την οποία παράγεται HCO και αντιδρά με το O_2 μέσω της αντίδρασης (14), παράγοντας μονοξειδίο του άνθρακα και υδρο-υπερόξυ ρίζα, η οποία με τη σειρά της μέσω των αντιδράσεων (2), (3) και (6) παράγει όζον.



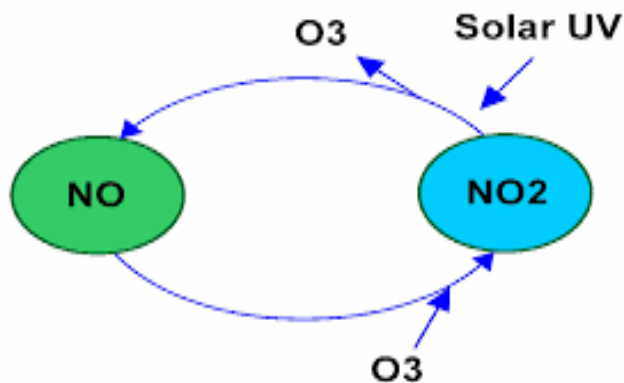
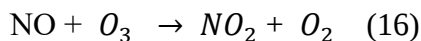
Τέλος, η φορμαλδεΐδη, μπορεί να σχηματίσει HCO και μέσω της αντίδρασης (15), σύμφωνα με την οποία:



1.4 ΧΗΜΙΚΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΗΣ ΟΖΟΝΤΟΣ

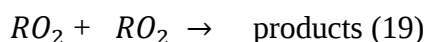
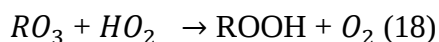
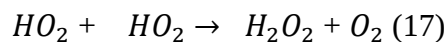
Αντίστοιχα με τις αντιδράσεις παραγωγής του όζοντος της ατμόσφαιρας, υπάρχουν και αντιδράσεις οι οποίες συμβάλλουν στην καταστροφή του.

Σε περιόδους κατά τις οποίες επικρατεί απουσία ηλιακής ακτινοβολίας, όπως κατά τη διάρκεια της νύχτας, η ισορροπία μεταξύ O_3 και NO_x , στρέφεται υπέρ του NO_2 , καταστρέφοντας το O_3 μέσω της αντίδρασης (16) (Ζάνης, 2008).



Εικόνα 1.8: Αμοιβαία αλληλεπίδραση του όζοντος με το NO_x . (Reddy, 2008)

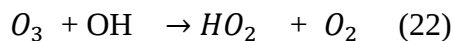
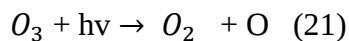
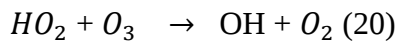
Ωστόσο υπάρχουν και αντιδράσεις με τις οποίες το όζον καταστρέφεται και κατά τη διάρκεια της ημέρας όπου δεν επικρατεί απουσία ηλιακής ακτινοβολίας (17), (18) και (19).



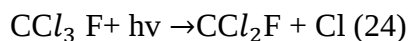
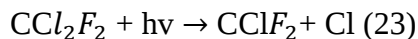
όπου H_2O_2 είναι το υπεροξείδιο του υδρογόνου, και $ROOH$ είναι τα οργανικά ύδρο υπεροξείδια. Πρόκειται ουσιαστικά για υδροδιαλυτές ενώσεις, που καταφέρνουν να

απομακρυνθούν μέσω οποιασδήποτε μορφής υετού. Έτσι η μείωση των παραπάνω ριζών μειώνει την πιθανότητα αντίδρασης αυτών με το NO, και συνεπώς μειώνει τη συγκέντρωση του όζοντος (Ζάνης, 2008).

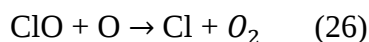
Επιπλέον και μέσω των αντιδράσεων (20), (21) και (22) είναι δυνατόν να καταστραφεί το όζον.

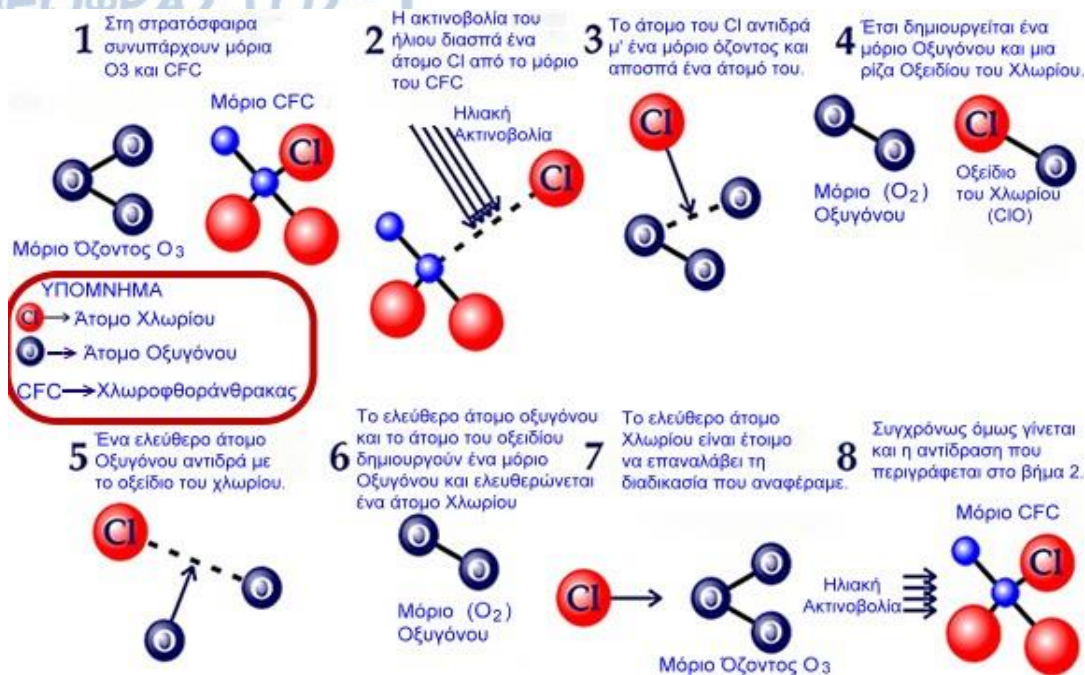


Τέλος, σχετικά με την καταστροφή του όζοντος, σημαντικό ρόλο παίζουν οι χλωροφθοράνθρακες (CFCs) και άλλες αλογονούχες ενώσεις, όπου μέσω δυναμικών διαδικασιών ανέρχονται στα στρώματα της στρατόσφαιρας και διασπώνται από την υπεριώδη ηλιακή ακτινοβολία (Ζάνης, 2014):



Στη συνέχεια, τα ελεύθερα άτομα χλωρίου (Cl) που προκύπτουν από τις αντιδράσεις (23), (24), μέσω διαδοχικών αντιδράσεων καταστρέφουν τα μόρια του όζοντος όπως φαίνεται παρακάτω στις αντιδράσεις (25) και (26):





Εικόνα 1.9: Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού καταστροφής του όζοντος από χλωροφθοράνθρακες.

Πηγή: (<http://5dim-pyrgou.ilei.sch.gr/climate/html/ozon.htm>)

1.5 ΟΞΕΙΔΙΑ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ (NO_x)

Στο συγκεκριμένο σημείο αξίζει να αναφερθούμε στα οξείδια του αζώτου, καθώς αυτά, συνεισφέρουν στην δημιουργία του όζοντος, διάφορων τοξικών ενώσεων, τοξικής βροχής και κατά συνέπεια σχετίζονται με την αύξηση των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα και με τη μείωση της ορατότητας.

Με τον όρο οξείδια του αζώτου (NO_x), γίνεται αναφορά στο αέριο μίγμα μονοξειδίου (NO) και διοξειδίου του αζώτου (NO_2) που υπάρχει στην γήινη ατμόσφαιρα, αποτελώντας έναν από τους σημαντικότερους παράγοντες ρύπανσης. Το NO αποτελεί πρωτογενή ρύπο, ενώ το NO_2 δευτερογενή. Τα δύο αυτά οξείδια σχετίζονται με τις φωτοχημικές αντιδράσεις της ατμόσφαιρας και συμβάλλουν στο φαινόμενο της φωτοχημικής ρύπανσης (Γεντεκάκης, 2010) .

Συνήθως στην ομάδα αυτή των οξειδίων περιλαμβάνεται και το υποξείδιο του αζώτου (N_2O), αέριο το οποίο συμβάλλει σημαντικά στη δημιουργία του φαινομένου του θερμοκηπίου.

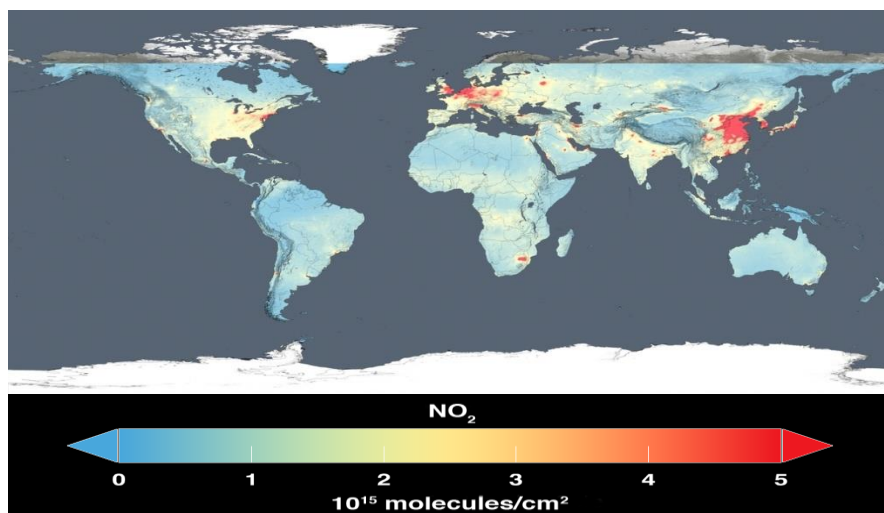
Οι παραπάνω αζωτούχες ενώσεις, παράγονται κατά την ανάφλεξη των καυσίμων. Κατά συνέπεια πηγές αποτελούν τα αυτοκίνητα, οι σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής

ενέργειας και οι βιομηχανίες. Επίσης, οξείδια του αζώτου παράγονται όταν στην ατμόσφαιρα συμβαίνουν ηλεκτρικές εκκενώσεις, αστραπές και κεραυνοί. Τέλος, μια ομάδα βακτηρίων, που καλούνται αζωτοβακτήρια αναπτύσσουν ειδικούς μηχανισμούς που καθιστούν δυνατή την δέσμευση του ατμοσφαιρικού αζώτου και την παρασκευή από αυτό αζωτούχων ενώσεων.

Κύριο χαρακτηριστικό των NO_x είναι ότι ακολουθούν την πορεία των ανέμων που επικρατούν, και έτσι είναι δυνατόν να εμφανιστούν ακόμα και σε περιοχές εκτός εστίας παραγωγής.

Το NO αλλά κυρίως το NO₂ θεωρούνται τοξικές ενώσεις. Ερεθίζουν τα μάτια και τους πνεύμονες, ενώ μπορεί να προκαλέσουν ερεθισμό μετά από την αντίδρασή με υδρατμούς των βρόγχων και των κυψελίδων των πνευμόνων. Επιπλέον προκαλούν πνευμονικό οίδημα, το οποίο μπορεί να επιφέρει μέχρι και το θάνατο (Φυτιάνος & Σαμαρά – Κωνσταντίνου, 2009). Γενικότερα οι υψηλές συγκεντρώσεις ευθύνονται για τη δημιουργία αναπνευστικών προβλημάτων, ιδιαίτερα σε παιδιά και ανθρώπους που έχουν άσθμα. Τέλος, έχουν αναφερθεί και στα φυτά αρνητικές επιδράσεις όπως η πτώση των φύλων και η μείωση παραγωγής ορισμένων καρποφόρων δέντρων (Γεντεκάκης, 2010).

Για τα οξείδια του αζώτου και τα βασικά χαρακτηριστικά τους γίνεται αναφορά και στο κεφάλαιο 2.2.2 .



Εικόνα 1.10: Μέσες συγκεντρώσεις NO₂ στην τροπόσφαιρα για το 2014.

Πηγή: (<https://svs.gsfc.nasa.gov/12094>)

Παρακάτω παρουσιάζονται οι κύριες πηγές των οξειδίων του αζώτου με σειρά σημαντικότητας σύμφωνα με την IPCC (2001):

1)φυσικές πηγές

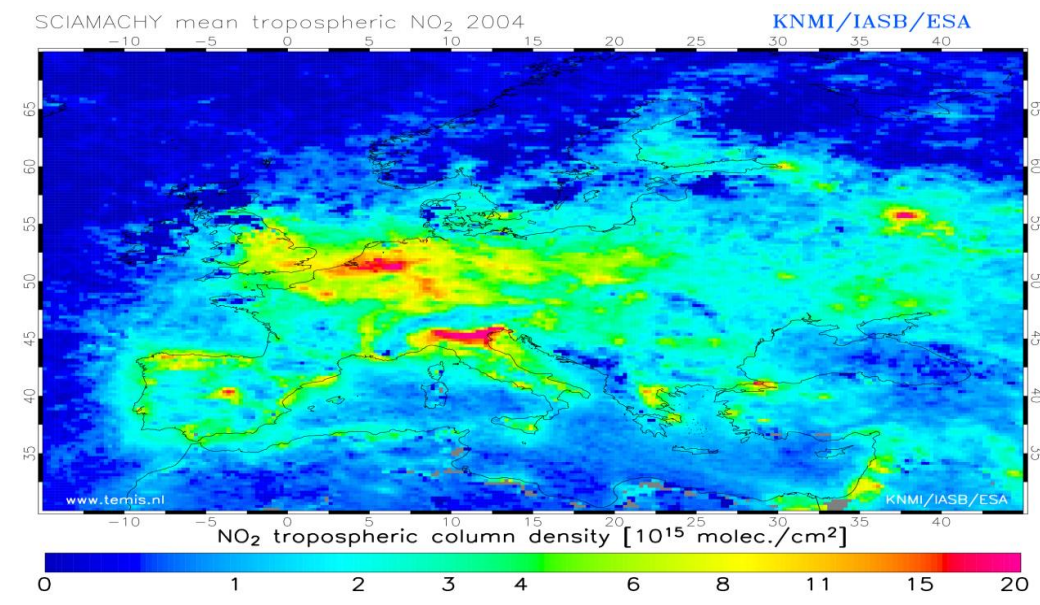
- α)έδαφος
- β)πυρκαγιές (καύση βιομάζας)
- γ)ηλεκτρικές εκκενώσεις στην ατμόσφαιρα
- δ)η μεταφορά των ποσοτήτων οξειδίων NO_x στη τροπόσφαιρα από τη στρατόσφαιρα

2)ανθρωπογενείς πηγές

- α)καύση αερίων και στερεών υλικών στο έδαφος
- β)στερεά απόβλητα
- γ)καύση υδρογονανθράκων σε μηχανές εσωτερικής καύσης

3)Πηγές παραγωγής κατά Lin et al 2011, σε αστικό περιβάλλον:

- α)74% Μέσα μεταφοράς
- β)13% Βιομηχανικές μονάδες
- γ)11% Οικιακή θέρμανση
- δ)2% Μονάδες παραγωγής ενέργειας



Εικόνα 1.11: Τροποσφαιρικό NO₂. (ESSA, 2004)

1.6 O_x (O₃ + NO₂)

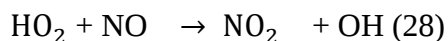
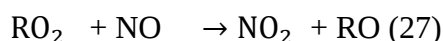
Ως O_x καλείται γενικά, το άθροισμα των μορίων του όζοντος και του διοξειδίου του αζώτου. Η μέτρηση επομένως του O_x, δίνει μια ολοκληρωμένη εικόνα για τη ρύπανση της περιοχής, καθώς η μελέτη του σχετίζεται με δύο από τους σημαντικότερους ρύπους.

Σχετικά με τον τρόπο δημιουργίας του O_x, επειδή αποτελείται από το άθροισμα δευτερογενών ρύπων, προκύπτει ότι παράγεται μέσω χημικών αντιδράσεων των πρωτογενών ρύπων (Καλησώρας, 2018).

1.7 Ο ΡΟΛΟΣ ΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ (NO_x) ΚΑΙ ΤΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ (VOCs)

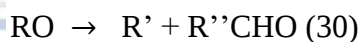
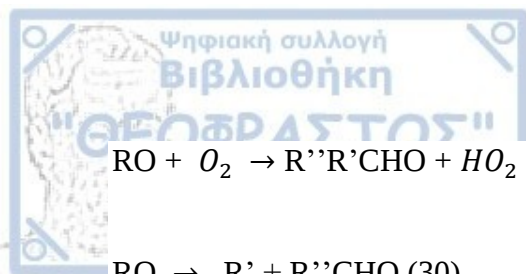
Βασικός ρόλος των NO_x και VOCs είναι η παραγωγή τροποσφαιρικού όζοντος. Ο βαθμός παραγωγής του O₃ εξαρτάται από τον τύπο και τη συγκέντρωση των υδρογονανθράκων και των οξειδίων του αζώτου στην ατμόσφαιρα, αλλά και από την ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας.

Γενικά τα VOCs είναι πρωτογενείς ρύποι που παράγουν έμμεσα το όζον, και οξειδώνονται μέσω της ρίζας του OH, δίνοντας, ελεύθερες ρίζες HO₂ και RO₂, οι οποίες με την σειρά τους δίνουν NO₂ μέσω των αντιδράσεων (27) (28) (Cooper et al., 2010):



το οποίο παράγει, όπως προαναφέρθηκε O₃, μέσω της αντίδρασης (1.2).

Από την αντίδραση (27), προκύπτουν και ορισμένες ρίζες RO οι οποίες αντιδρούν με το O₂ σύμφωνα με τις αντιδράσεις (29), και (30) και δίνουν αλδεύδες και κετόνες, που δημιουργούν μια σειρά νέων αλκαλίων, και μικρότερες RO₂ ελεύθερες ρίζες, οι οποίες οξειδώνουν τα μόρια NO και NO₂, σχηματίζοντας τελικά όζον (εικόνα 1.7, ενότητα 1.3).



Σημειώνεται ότι, υπάρχουν και αντιδράσεις που οδηγούν στο σχηματισμό όζοντος, οι οποίες περιλαμβάνουν οξειδώσεις αλκανίων, αλκενίων, αλκοολών και ακεταλδεΐδων, οι οποίες, αντίστοιχα με τις παραπάνω αντιδράσεις, παράγουν RO₂ και HO₂. Οι ρίζες αυτές αντιδρούν με τα NO_x και οδηγούν στον τελικό σχηματισμό όζοντος (Ζάνης, 2008).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

ΣΤΑΘΜΟΙ, ΡΥΠΟΙ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΜΕΤΡΗΣΗΣ

2.1 ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΠΟΛΗΣ ΤΗΣ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

Η Θεσσαλονίκη είναι η μεγαλύτερη σε έκταση και πληθυσμό πόλη της Μακεδονίας στη βόρεια Ελλάδα, και η δεύτερη μεγαλύτερη της χώρας, μετά την Αθήνα. Αποτελεί έδρα του δήμου Θεσσαλονίκης και πρωτεύουσα της Περιφερειακής ενότητας Θεσσαλονίκης, καθώς και έδρα της περιφέρειας κεντρικής Μακεδονίας και της αποκεντρωμένης διοίκησης Μακεδονίας-Θράκης.

Η Θεσσαλονίκη βρίσκεται στο δυτικό τμήμα της περιφερειακής ενότητας Θεσσαλονίκης στο μυχό του Θερμαϊκού κόλπου. Γενικά η τοποθεσία της (όπως φαίνεται και στην εικόνα 2.1.), την κατατάσσει στην βόρεια Ελλάδα με συντεταγμένες $40.5^{\circ}B$, $22.9^{\circ}E$. Είναι κτισμένη αμφιθεατρικά στις πλαγιές του Κέδρινου λόφου και περιβάλλεται στα ανατολικά από το δάσος του Σείχ Σου. Στη Σίνδο υπάρχει η βιομηχανική ζώνη της πόλης και στα νότια βρίσκονται οι περιοχές του αεροδρομίου, της Θέρμης και νοτιοανατολικά η περιοχή του Πανοράματος. Χαρακτηρίζεται από πυκνή δόμηση, πληθώρα ψηλών κτιρίων, δίκτυο στενών δρόμων και έλλειψη ακάλυπτων χώρων με πράσινο.

Νοτιοανατολικά της πόλης υψώνεται το όρος Χορτιάτης, η κορυφή του οποίου φτάνει σε μέγιστο ύψος τα 1200 m. Ο Χορτιάτης αποτελεί φυσική οχύρωση και πηγή μέρους του νερού που χρησιμοποιείται για την ύδρευση της Θεσσαλονίκης.

Βορειοδυτικά απλώνεται η πεδιάδα της Θεσσαλονίκης, που συμπληρώνει τις ανάγκες της πόλης σε ύδρευση. Βόρεια της πόλης υψώνεται το όρος Σιβρί που χωρίζεται από τον Χορτιάτη με το πέρασμα του Δερβενίου.

Οι τρεις ποταμοί, ο Αξιός, ο Λουδίας και ο Εχέδωρος, εκβάλλουν δυτικά της πόλης ενώ ακόμα νοτιότερα εκβάλλει ο Αλιάκμονας.

Η θέση της πόλης στην ευρύτερη περιοχή Μακεδονίας-Θράκης, η ύπαρξη του λιμανιού της ως φυσικής πύλης της περιοχής από τη θάλασσα, αλλά και η φυσική οχύρωσή της, καθιστούν τη Θεσσαλονίκη αφενός σημαντικό στρατηγικό σημείο, αφετέρου εμπορικό, συγκοινωνιακό και πολιτισμικό σταυροδρόμι.



Εικόνα 2.1

Το κλίμα της Θεσσαλονίκης είναι μεσογειακό (κλίμα τύπου Csa κατά Köppen). Διακρίνεται γενικά από ήπιους χειμώνες και ζεστά, θερμά, και ξηρά καλοκαίρια, λόγω της παρουσίας ορεινών όγκων στα ΒΑ της πόλης σε συνδυασμό με την κλειστή, ρηχή και θερμή θαλάσσια έκταση του Θερμαϊκού κόλπου.

Γενικότερα, η Θεσσαλονίκη απολαμβάνει αρκετές ηλιόλουστες μέρες κατά τη διάρκεια του έτους. Λόγω της θέσης της, καταγράφει μόνο 526,3mm βροχής τον χρόνο, καθώς η Πίνδος σταματάει τους υγρούς δυτικούς ανέμους, και έτσι δεν περνούν στην ανατολική Ελλάδα. Η υψηλότερη και η χαμηλότερη θερμοκρασία που έχει καταγραφεί έως τώρα είναι 43,0 °C και -15,6 °C αντίστοιχα.

Οι χειμώνες είναι ήπιοι έως κρύοι και βροχεροί με τη μέση ημερήσια θερμοκρασία να κυμαίνεται στους 4,8 °C τον Ιανουάριο. Χιόνι πέφτει κάθε χειμώνα, ωστόσο συνήθως λιώνει μέσα σε λίγες μέρες. Εξαίρεση αποτελούν οι χιονιάδες του 1968, του 1988, του 2001, του 2016 και αυτός του 2017.

Την άνοιξη οι θερμοκρασίες είναι ακόμα χαμηλές (κυρίως τον Μάρτιο και τον Απρίλιο), με τα χιόνια να είναι πιθανά μέχρι τα μέσα Μαρτίου (εξαίρεση αποτελεί ο Απρίλιος του 2003 και του 1987, που το χιόνι έφτασε τα 10 cm). Ωστόσο από τον Μάιο, οι θερμοκρασίες αυξάνονται σημαντικά.

Τα καλοκαίρια είναι ζεστά και ξηρά, με την μέση θερμοκρασία τον Αύγουστο να είναι 25,3 °C , ενώ κατά την διάρκεια καυσώνων μπορεί να ξεπεράσει τους 40 °C, γεγονός βέβαια που συμβαίνει σπάνια.

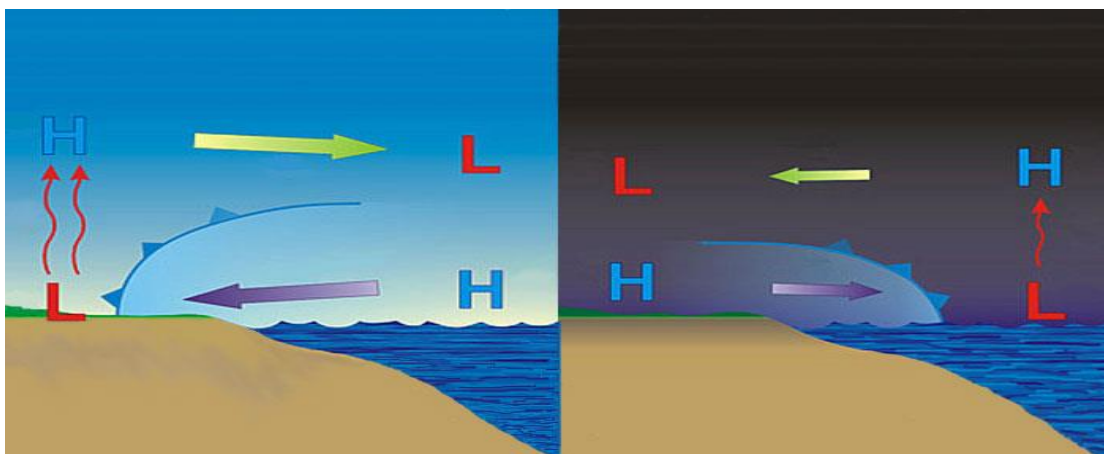
Το φθινόπωρο είναι δροσερό και βροχερό. Οι θερμοκρασίες είναι ακόμα σε υψηλά επίπεδα μέχρι και τις αρχές Οκτωβρίου. Οι βροχές είναι αρκετές, ιδιαίτερα τον Νοέμβριο. Το χιόνι είναι αρκετά σπανιότερο φαινόμενο από την άνοιξη, αλλά έχει πιθανότητες να συμβεί στα τέλη του Νοεμβρίου.

Η άμεση επαφή που έχει η πόλη με την θάλασσα αλλά και με την λίμνη του Λαγκαδά καθιστούν το κλίμα της ως υγρό με ομίχλες, κυρίως τις πρωινές ώρες του χειμώνα.

Τέλος, αξίζει να τονιστεί πως ένα βασικό χαρακτηριστικό της Θεσσαλονίκης, που κάνει την εμφάνιση του την ψυχρή περίοδο, είναι ο ψυχρός και ισχυρός βόρειος άνεμος, που είναι γνωστός ως Βαρδάρης τα χαρακτηριστικά του οποίου αναφέρονται στην συνέχεια (αντίστοιχα, οι ασθενής νότιοι νοτιοδυτικοί άνεμοι της θερμής περιόδου είναι γνωστοί ως θαλάσσια αύρα και αναλύονται παρακάτω).

Πιο αναλυτικά, σχετικά με τους ανέμους, η ιδιαίτερη θέση που κατέχει η Θεσσαλονίκη την καθιστά ευάλωτη σε μεταβολές του καιρού (ημερήσιοι και τοπικοί άνεμοι). Τέτοιου είδους άνεμοι είναι:

- Η θαλάσσια και η απόγειος αύρα: Η θαλάσσια αύρα δημιουργείται κατά τη διάρκεια της ημέρας λόγω της ταχύτερης θέρμανσης της επιφάνειας της ξηράς σε σχέση με αυτή της θάλασσας. Με αυτό τον τρόπο, η ατμοσφαιρική πίεση πάνω από την ξηρά γίνεται μικρότερη από την αντίστοιχη πάνω από τη θάλασσα, με αποτέλεσμα να πνέει άνεμος από τη θάλασσα προς την ξηρά. Κατά τη διάρκεια της νύχτας συμβαίνει η ακριβώς αντίθετη διαδικασία. Η επιφάνεια της ξηράς ψύχεται ταχύτερα από αυτή της θάλασσας, με αποτέλεσμα η πίεση πάνω από τη θάλασσα να είναι μεγαλύτερη. Έτσι, ο άνεμος που πνέει από την ξηρά προς τη θάλασσα εξ' αιτίας αυτού του φαινομένου καλείται απόγειος ή απόγεια αύρα. Η απόγεια αύρα έχει πολύ μικρότερο ύψος και ένταση απ' ό,τι η θαλάσσια αύρα, διότι οι θερμομετρικές διαφορές ξηράς-θάλασσας είναι μεγαλύτερες την ημέρα σε σχέση με τη νύχτα (Φλόκας, 1997).



Εικόνα 2.2: Η θαλάσσια (αριστερά) και η απόγειος αύρα (δεξιά).

Πηγή: (http://physiclessons.blogspot.com/2012/03/blog-post_48.html)

- Η αύρα βουνών και κοιλάδων: Η αύρα κοιλάδων πνέει κατά τη διάρκεια της ημέρας από τα χαμηλότερα προς τα υψηλότερα σημεία επικλινών εδαφών ως αποτέλεσμα της θέρμανσης του αέρα στο βάθος των κοιλάδων και της ανοδικής κίνησης αυτού κατά μήκος των πλαγιών στις κορυφές, με ταυτόχρονη κάθοδο ψυχρότερου αέρα στο μέσο της κοιλάδας. Κατά τη διάρκεια της νύχτας πνέει η αύρα των βουνών, η οποία σχηματίζεται με την αντίστροφη διαδικασία. Τη νύχτα ο αέρας στις κορυφές ψύχεται γρηγορότερα από αυτόν στο μέσο των κοιλάδων. Έτσι, ο αέρας ως πυκνότερος, κατέρχεται κατά μήκος των πλαγιών στο κέντρο της κοιλάδας, αντικαθιστώντας το θερμότερο αέρα που ανέρχεται από εκείνο το σημείο.



Εικόνα 2.3: Άνεμος κοιλάδας (αριστερά) και βουνού (δεξιά).

Πηγή: (http://www.geo.auth.gr/431/th/Lesson08_Wind.pdf)

- Ο Βαρδάρης: Ο άνεμος αυτός ξεκινά από το υψίπεδο των Σκοπίων και ακολουθώντας την κοιλάδα του Αξιού, εισέρχεται στην περιοχή της Ελλάδας από το άνοιγμα μεταξύ των ορέων Πάικο και Μπέλες. Στην περιοχή της Θεσσαλονίκης φτάνει ως σφοδρός και ξηρός καταβατικός Βόρειος-Βορειοδυτικός άνεμος. Η μέση ταχύτητά του είναι 10 m/s, ενώ μπορεί να φτάσει και τα 20-25 m/s, που σημαίνει άνεμο βαθμού θύελλας για την περιοχή της Θεσσαλονίκης. Εμφανίζεται για περίπου 40 ημέρες το χρόνο, διαρκεί για 1-2 μέρες και δύναται να επαναληφθεί μετά από τη διακοπή του. Η δράση του προκαλεί νεφοδιάλυση, πτώση της θερμοκρασίας και της υγρασίας, και αύξηση της εξάτμισης και του ποσοστού της ηλιοφάνειας (Φλόκας, 1997).
- Ο Χορτιάτης: Ισχυρός ανατολικός καταβατικός άνεμος, ο οποίος μπορεί να φτάσει στο βαθμό της θύελλας όταν επικρατούν βαθιές υφέσεις στην περιοχή της Κεντρικής Μεσογείου (Φλόκας, 1997).

2.2 ΔΙΚΤΥΟ ΣΤΑΘΜΩΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑΣ ΚΕΝΤΡΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ

Σύμφωνα με την εθνική και κοινοτική νομοθεσία αποτελεί υποχρέωση της χώρας η λειτουργία δικτύου σταθμών μέτρησης της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Για το σκοπό αυτό δημιουργήθηκε το Εθνικό Δίκτυο Παρακολούθησης της Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης (ΕΔΠΑΡ) που λειτουργεί από το 2000. Την ευθύνη λειτουργίας των σταθμών του ΕΔΠΑΡ που είναι εγκατεστημένοι στο Ν. Θεσσαλονίκης έχει η Περιφέρεια Κεντρικής Μακεδονίας (ΠΚΜ), αρμοδιότητα που μεταβιβάστηκε από την Αποκεντρωμένη Διοίκηση Μακεδονίας-Θράκης το Νοέμβριο του 2011, σύμφωνα με την ισχύουσα νομοθεσία (Ν. 3852/10).

Τα στοιχεία με βάση τα οποία κατασκευάστηκαν λοιπόν τα διαγράμματα της παρούσας πτυχιακής εργασίας, βασίζονται σε μετρήσεις που έγιναν σε επτά από τους σταθμούς που απαρτίζουν το δίκτυο μετρήσεων ατμοσφαιρικής ρύπανσης της διεύθυνσης περιβάλλοντος και χωροταξίας της Περιφέρειας Κεντρικής Μακεδονίας. Συγκεκριμένα, οι σταθμοί αυτοί βρίσκονται στις περιοχές της Σίνδου, της Νεοχωρούδας, του Ελευθέριου Κορδελιού, της πλατείας Αγίας Σοφίας, του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης (Α.Π.Θ.), του Πανοράματος και της Καλαμαριάς, για τους οποίους θα αναφέρουμε τα βασικά χαρακτηριστικά εκτενέστερα, λίγο παρακάτω (πηγή: ΕΔΠΑΡ) .



Εικόνα 2.4

ΣΙΝΔΟΣ

Ο σταθμός της βρίσκεται στην οροφή του κτηρίου της κεντρικής βιβλιοθήκης των Α.Τ.Ε.Ι. Σίνδου, στα δυτικά της πόλης της Θεσσαλονίκης, με απόλυτο υψόμετρο 14m. Το γεωγραφικό μήκος του σταθμού είναι $22^{\circ}48'08''.54$ και το γεωγραφικό πλάτος $40^{\circ}39'28''.23$. Χαρακτηρίζεται σαν ένας αστικός-αγροτικός-βιομηχανικός σταθμός, και σε αυτόν λαμβάνονται μετρήσεις για το O_3 , το NO_x , το SO_2 , το CO και το PM_{10} . Επιπλέον λαμβάνονται δεδομένα για τις ταχύτητες και τις διευθύνσεις των ανέμων, καθώς και για τις θερμοκρασίες αλλά και τις σχετικές υγρασίες.

ΝΕΟΧΩΡΟΥΔΑ

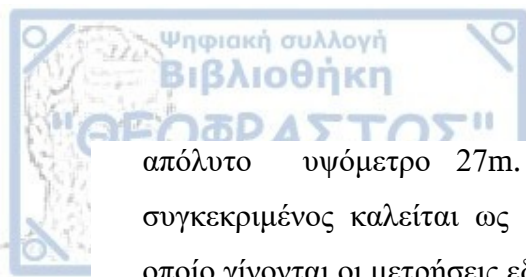
Ο σταθμός αυτός βρίσκεται σε απόλυτο υψόμετρο 229m, στην αυλή του Δημοτικού σχολείου της Νεοχωρούδας. Το γεωγραφικό μήκος του σταθμού είναι $22^{\circ}52'34''.43$ και το γεωγραφικό πλάτος του είναι $40^{\circ}44'23''.43$. Χαρακτηρίζεται σαν ένας αγροτικός-περιαστικός-υποβάθρου σταθμός, και σε αυτόν λαμβάνονται μετεωρολογικές μετρήσεις ταχύτητας και διεύθυνσης του ανέμου, σχετικής υγρασίας και θερμοκρασίας, ενώ από μετρήσεις συγκεντρώσεων ο συγκεκριμένος σταθμός ασχολείται μόνο με το O_3 και το NO_x .

ΕΛΕΥΘΕΡΙΟ-ΚΟΡΔΕΛΙΟ

Ο σταθμός αυτός βρίσκεται στα δυτικά από το κέντρο της πόλης, και συγκεκριμένα στο 3^ο δημοτικό σχολείο του δήμου, με απόλυτο υψόμετρο 30m. Το γεωγραφικό μήκος του σταθμού είναι $22^{\circ}53'36''.38$, και το γεωγραφικό πλάτος $40^{\circ}40'24''.77$. Χαρακτηρίζεται σαν αστικός-βιομηχανικός σταθμός, καθώς επηρεάζεται από τον βιομηχανικό παράγοντα που επικρατεί στην περιοχή. Στον σταθμό αυτό γίνονται οι ίδιες μετρήσεις με τον σταθμό της Σίνδου, δηλαδή καταγράφονται οι τιμές των ταχυτήτων και των διευθύνσεων του ανέμου, οι τιμές των θερμοκρασιών και της σχετικής υγρασίας, αλλά και των συγκεντρώσεων του O_3 , NO_x , SO_2 , CO και του PM_{10} .

ΠΛΑΤΕΙΑ ΑΓΙΑΣ ΣΟΦΙΑΣ

Ο σταθμός αυτός βρίσκεται στο κέντρο της πόλης, με συντεταγμένες ($22^{\circ}56'43''.04$, $40^{\circ}38'01''.58$) και κατά συνέπεια πολύ κοντά στην θάλασσα, με



απόλυτο υψόμετρο 27m. Σχετικά με τον χαρακτηρισμό του σταθμού, ο συγκεκριμένος καλείται ως αστικός-κυκλοφορίας. Πιο αναλυτικά το σημείο στο οποίο γίνονται οι μετρήσεις εδώ, είναι σε μια οδική χαράδρα που επηρεάζεται από το πεδίο των ανέμων γεγονός που καθιστά αδύνατη τη λήψη μετεωρολογικών δεδομένων. Ωστόσο είναι δυνατή η καταγραφή μετρήσεων όλων των ρύπων, δηλαδή του O_3 , NO_x , SO_2 , CO και του PM_{10} .

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ (Α.Π.Θ.)

Ο σταθμός αυτός βρίσκεται στο κέντρο της πόλης, μέσα στον πανεπιστημιακό χώρο του Α.Π.Θ., και συγκεκριμένα στην οροφή της σχολής θετικών επιστημών (Σ.Θ.Ε.), με απόλυτο υψόμετρο 55m. Το γεωγραφικό μήκος του σταθμού είναι $22^{\circ}57'24''.13$, και το γεωγραφικό του πλάτος $40^{\circ}38'00''.86$. Χαρακτηρίζεται σαν καθαρά αστικός σταθμός-υποβάθρου, και σε αυτόν καταγράφονται μετεωρολογικές μετρήσεις δεδομένων όπως είναι η ταχύτητα και η διεύθυνση του ανέμου, οι θερμοκρασία και η σχετική υγρασία. Σχετικά με τις συγκεντρώσεις των ρύπων, ο σταθμός αυτός είναι δυνατόν να καταγράψει μετρήσεις μόνο για τους ακόλουθους ρύπους O_3 , NO_x , SO_2 .

ΠΑΝΟΡΑΜΑ

Ο σταθμός αυτός βρίσκεται πίσω από το δημοτικό γήπεδο του δήμου Πανοράματος, με απόλυτο υψόμετρο 363m. Το γεωγραφικό μήκος του σταθμού είναι $23^{\circ}01'54''.05$ και το γεωγραφικό πλάτος του είναι $40^{\circ}35'20''.15$. Χαρακτηρίζεται σαν ένας υποβάθρου-περιαστικός σταθμός, και σε αυτόν λαμβάνονται μετρήσεις O_3 , NO_x , και PM_{10} , αλλά και όλων των μετεωρολογικών δεδομένων, δηλαδή της ταχύτητας και διεύθυνσης του ανέμου, της θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας.

ΚΑΛΑΜΑΡΙΑ

Ο σταθμός αυτός βρίσκεται μέσα σε ένα πάρκο στην περιοχή της Καλαμαριάς, στα ανατολικά του κέντρου της Θεσσαλονίκης, με απόλυτο υψόμετρο 60m. Σχετικά με τις γεωγραφικές συντεταγμένες του σταθμού, το γεωγραφικό μήκος του είναι $22^{\circ}57'33''.49$ ενώ το γεωγραφικό του πλάτος είναι $40^{\circ}34'44''.10$. Χαρακτηρίζεται σαν ένας περιαστικός-υποβάθρου σταθμός και σε αυτόν λαμβάνονται μετρήσεις για

όλα τα μετεωρολογικά δεδομένα, δηλαδή για τη ταχύτητα και διεύθυνση του ανέμου, τη θερμοκρασία και τη σχετική υγρασία, ενώ από συγκεντρώσεις αερίων ρύπων, στον σταθμό αυτό καταγράφονται μετρήσεις για O_3 , NO_x , SO_2 , και CO .

2.2.1 ΜΕΘΟΔΟΙ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΡΥΠΩΝ

Σχετικά με τις μεθόδους μέτρησης των ρύπων στους σταθμούς αυτούς, έχουν οριστεί ως οι πλέον κατάλληλοι οι:

- η μέθοδος του φθορισμού για την μέτρηση του διοξειδίου του θείου (SO_2)
- η μέθοδος της χημειοφωταύγειας για την μέτρηση των οξειδίων του αζώτου (NO_x)
- η μέθοδος απορρόφησης υπεριώδους για την μέτρηση του όζοντος (O_3)
- η μέθοδος μη διαχεόμενης ακτινοβολίας για την μέτρηση του μονοξειδίου του άνθρακα (CO)
- η απορρόφηση β' ακτινοβολίας για την μέτρηση των αιωρούμενων σωματιδίων (PM_{10})

2.2.2 ΑΝΑΛΥΣΗ ΡΥΠΩΝ ΤΩΝ ΣΤΑΘΜΩΝ

Σχετικά με τους ατμοσφαιρικούς ρύπους, των οποίων οι συγκεντρώσεις καταγράφονται στους σταθμούς που αναλύσαμε, αν και αναφέρονται ορισμένα στοιχεία σε διάφορα κομμάτια της εργασίας, θεωρείται απαραίτητη μία μικρή περιγραφή των βασικών πηγών και επιδράσεων και στο σημείο αυτό.

Οξείδια του αζώτου (NO_x): Με τον όρο NO_x γίνεται αναφορά στο άθροισμα των συγκεντρώσεων NO και NO_2 . Το NO_2 είναι αέριο με καφέ χρώμα, διαλυτό στο νερό, ισχυρό οξειδωτικό, με οξεία ερεθιστική οσμή. Σε υψηλές συγκεντρώσεις είναι υπεύθυνο για την καφέ όψη του αστικού ουρανού. Γενικά τα οξείδια του αζώτου NO και NO_2 εμπλέκονται και ενεργοποιούν τον φωτοχημικό κύκλο αντιδράσεων στην ατμόσφαιρα και το σχηματισμό έτσι της φωτοχημικής ρύπανσης και παίζουν καθοριστικό ρόλο στον έλεγχο του τροποσφαιρικού όζοντος (Ζάνης 2014).

Η εκπομπή των (NO_x) γίνεται κυρίως μέσω της καύσης ορυκτών καυσίμων σε

ηλεκτροπαραγωγούς σταθμούς και κεντρικές θερμάνσεις, ενώ στην παραγωγή αυτή συμβάλλουν και οι βιομηχανικές δραστηριότητες και οι οδικές μεταφορές.

Μαζί με το SO_2 , τα NO_x συμβάλλουν στην όξινη εναπόθεση αλλά και στο φαινόμενο του ευτροφισμού. Επιπλέον σχετίζονται με δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία, καθώς οι υψηλές συγκεντρώσεις προκαλούν φλεγμονή των αεραγωγών και μειωμένη πνευμονική λειτουργία. Στους ασθματικούς προκαλεί δυσκολία στην αναπνοή. Τα NO_x συμβάλλουν επίσης στον σχηματισμό δευτερογενών ανόργανων σωματιδίων και τροποσφαιρικού O_3 , αλλά συνδράμει και στην δημιουργία όξινης βροχής, επηρεάζοντας έτσι αρνητικά την βλάστηση (Ζάνης, 2014).

Η ανάλυση του συγκεκριμένου αερίου έχει γίνει και το κεφάλαιο 1.5 της εργασίας αυτής.

Διοξείδιο του θείου (SO_2): Το διοξείδιο του θείου είναι ένα αέριο άχρωμο, άοσμο σε χαμηλές συγκεντρώσεις, αλλά με έντονη ερεθιστική μυρωδιά σε πολύ ψηλές συγκεντρώσεις (Ζάνης, 2014). Εκπέμπεται κατά την καύση καυσίμων που περιέχουν θείο. Οι φυσικές πηγές του είναι, κυρίως, οι ωκεανοί (με εκπομπή μεγάλων ποσοτήτωνθεικών αλάτων, θειούχων ενώσεων και υδροθείου), τα ηφαίστεια, οι θερμές πηγές και οι πυρκαγιές.(Καλησώρας,2018).

Ανθρωπογενείς πηγές προέλευσης του διοξειδίου του θείου είναι οι ηλεκτροπαραγωγοί σταθμοί, οι χημικές βιομηχανίες, τα διυλιστήρια πετρελαίου, οι κεντρικές θερμάνσεις και τα πετρελαιοκίνητα αυτοκίνητα που χρησιμοποιούν καύσιμο με ψηλή περιεκτικότητα σε θείο (Ζάνης, 2014).

Το διοξείδιο του θείου συμβάλλει στην όξινη εναπόθεση, οι επιπτώσεις της οποίας μπορεί να είναι σημαντικές, συμπεριλαμβανομένων των αρνητικών επιπτώσεων στα υδάτινα οικοσυστήματα (αύξηση οξύτητας) καθώς και ζημίες στα δάση, στη βλάστηση και στα μέταλλα.

Μακροχρόνια έκθεση στο διοξείδιο του θείου μπορεί να προκαλέσει αναπνευστικά προβλήματα, να τροποποιήσει τον αμυντικό μηχανισμό των πνευμόνων και να επιδεινώσει τυχόν υπάρχουσες καρδιαγγειακές παθήσεις. Άτομα με καρδιαγγειακές, χρόνιες πνευμονολογικές παθήσεις καθώς και μικρά παιδιά και ηλικιωμένοι είναι ιδιαίτερα ευπαθή σε τέτοιες συνθήκες. Υψηλές συγκεντρώσεις διοξειδίου του θείου στην ατμόσφαιρα συμβάλλουν επίσης στη μείωση της ορατότητας και μείωση του pH των υδάτων των ποταμών και των λιμνών. Ακόμη, πολλά είδη φυτών πλήττονται από τη δράση του SO_2 με ποικίλους τρόπους

(κιτρίνισμα ή/και πτώση φύλλων, καταστροφή καρπού κ.τ.λ.). Και τέλος, μαζί με το παραγόμενο θεϊκό οξύ, καταστρέφουν μέταλλα, ατσάλινες κατασκευές, καλώδια, μπογιά, τσιμέντο, μνημεία, αγάλματα και λοιπές ανθρώπινες κατασκευές (Καλησώρας, 2018).

Όζον (O₃): Το όζον (O₃) είναι ένας δευτερογενής ρύπος που σχηματίζεται στην τροπόσφαιρα, το χαμηλότερο τμήμα της ατμόσφαιρας, από πολύπλοκες φωτοχημικές αντιδράσεις που έπονται των εκπομπών των προδρόμων αερίων όπως τα NO_x και οι υδρογονάνθρακες. Σε ηπειρωτικό επίπεδο, το μεθάνιο (CH₄) και το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), διαδραματίζουν επίσης κάποιο ρόλο στο σχηματισμό του όζοντος. Το όζον αποτελεί ισχυρό οξειδωτικό, του οποίου τα αυξημένα επίπεδα προκαλούν αναπνευστικά και καρδιαγγειακά προβλήματα και μπορεί να οδηγήσουν σε πρόωρη θνησιμότητα. Τα υψηλά επίπεδα του O₃ μπορούν επίσης να βλάψουν τα φυτά, συντελώντας σε μειωμένη απόδοση γεωργικών καλλιεργειών και μειωμένη ανάπτυξη δασών.

Για περεταίρω μελέτη του αερίου αυτού, υπάρχει υλικό στο κεφάλαιο 1.2. της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

Αιωρούμενα Σωματίδια (PM₁₀): Αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη καλείται κάθε ουσία που βρίσκεται στην ατμόσφαιρα σε στερεή ή υγρή φάση, έχει την ικανότητα να αιωρείται για μεγάλο χρονικό διάστημα και έχει μέγεθος μερικών μικρομέτρων (0.001-200 μm). Η αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη αναφέρεται και ως αιωρούμενα σωματίδια, ατμοσφαιρικά αιωρήματα, αερολύματα και αεροζόλ.

Επειδή τα αερολύματα διαφέρουν ως προς το σχήμα και την πυκνότητα, ως διάμετρος των αιωρούμενων σωματιδίων νοείται η αεροδυναμική τους διάμετρος και όχι η γεωμετρική. Αεροδυναμική διάμετρος καλείται αυτή που έχει ένα σφαιρικό σώμα με πυκνότητα 1 gr/cm³ και παρουσιάζει την ίδια αντίσταση στον αέρα κατά την κίνησή του με το σωματίδιο που εξετάζεται (Λαζαρίδης, 2005).

Όσον αφορά την δυνατότητα να βλάψουν την ανθρώπινη υγεία, τα αιωρούμενα σωματίδια είναι ένας από τους σημαντικότερους ρύπους που διεισδύουν σε ευαίσθητες περιοχές του αναπνευστικού συστήματος. Επηρεάζουν την αναπνοή και προκαλούν ασθένειες στο αναπνευστικό σύστημα, στους πνεύμονες και στην καρδιά. Τα παιδιά, τα άτομα που πάσχουν από άσθμα ή έχουν καρδιολογικά προβλήματα και

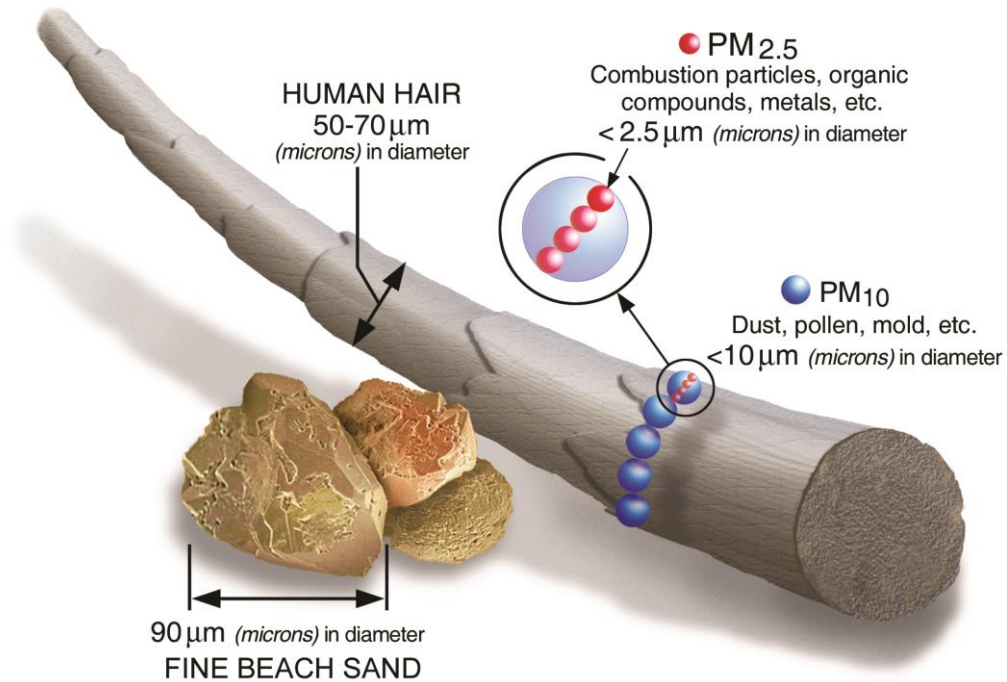
οι ηλικιωμένοι, είναι ομάδες πληθυσμού ιδιαίτερα ευαίσθητες στην έκθεση σε υψηλές συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Όσο πιο μικρά είναι τα σωματίδια τόσο πιο επικίνδυνα είναι καθώς αυξάνει η πιθανότητα εισχώρησης τους στην αναπνευστική περιοχή των πνευμόνων, όπου εναποτίθενται κυρίως στις κυψελίδες των πνευμόνων και με την πάροδο του χρόνου επιφέρουν σοβαρές βλάβες στην υγεία των ανθρώπων. Τέτοια προβληματικά για τους πνεύμονες είναι τα σωματίδια με διάμετρο 0.1-1 μm . Η επικινδυνότητά τους εξαρτάται επίσης από τη χημική τους σύσταση. Τα αιωρούμενα σωματίδια συμβάλλουν επίσης στη μείωση της ορατότητας.

Τα PM έχουν πολλές πηγές και είναι ένα πολύπλοκο ετερογενές μείγμα των οποίων το μέγεθος και η χημική σύνθεση αλλάζει χωρικά και χρονικά, ανάλογα με τις πηγές εκπομπών και τις ατμοσφαιρικές και καιρικές συνθήκες. Γενικά, δεχόμαστε πως οι κυριότερες πηγές εκπομπής αιωρούμενων σωματιδίων είναι οι διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες, τα αυτοκίνητα, οι πυρκαγιές, τα καυαλίσματα χωραφιών και άλλες γεωργικές δραστηριότητες, οι κατασκευές, η επαναιώρηση σκόνης λόγω ισχυρών ανέμων κλπ (Ζάνης, 2014).

Τα αιωρούμενα σωματίδια περιλαμβάνουν τόσο πρωτογενή όσο και δευτερογενή PM. Τα πρωτογενή σωματίδια είναι το κλάσμα των PM που εκλύονται κατευθείαν στην ατμόσφαιρα ενώ οι δευτερογενείς μορφές PM σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα μετά από την οξείδωση και την μετατροπή των προδρόμων αερίων (κυρίως SO_2 , NO_x , NH_3 και μερικών πτητικών οργανικών ενώσεων). Τα σωματίδια μικρότερου μεγέθους, όπως τα PM, με διάμετρο μέχρι 2,5 μm , θεωρούνται ιδιαίτερα επιβλαβή εξαιτίας της μεγαλύτερης ικανότητάς τους να διεισδύουν βαθιά στους πνεύμονες.

Ο χρόνος ζωής των σωματιδίων είναι αντιστρόφως ανάλογος με το μέγεθός τους. Οπότε τα μεγάλα σωματίδια έχουν χρόνο ζωής μερικές ώρες ενώ τα μικρά σωματίδια μερικές ημέρες. Αναλόγως με το μέγεθός τους η ταξινόμηση αιωρούμενων σωματιδίων γίνεται ως εξής (Ζάνης, 2014):

- * Aitken σωματίδια 0.001 – 0.1 μm
- * λεπτά σωματίδια 0.1 – 1 μm
- * γιγαντιαία ή χονδρόκοκκα σωματίδια > 1 μm
- * σωματίδια καπνού 1-1000 μm
- * σκόνη μικρής διαμέτρου 100 μm
- * νεφροσταγονίδια 1-100 μm
- * σταγόνες βροχής > 100 μm



Εικόνα 2.5: Σύγκριση του μεγέθους των αιωρούμενων σωματιδίων με μια ανθρώπινη τρίχα και έναν κόκκο άμμου.

Πηγή: (www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/pm2.5_scale_graphiccolor_2.jpg)

Τα βασικότερα συστατικά που περιέχουν τα αερολύματα είναι (Μελάς, 2004):

- Ορυκτογενή μέταλλα από επαναιώρηση σκόνης
- Οργανικές ενώσεις που συνιστούν προϊόντα ημιτελών καύσεων
- Καθαρός άνθρακας προερχόμενος από διαδικασίες καύσης
- Θαλάσσια άλατα
- Άλατα του αμμωνίου ως προϊόντα εξουδετέρωσης
- Άλατα του ασβεστίου από σκόνη και οικοδομικά υλικά
- Θεικά άλατα ως προϊόντα αντιδράσεων του SO₂
- Νιτρικά άλατα ως προϊόντα αντιδράσεων των NO_x

Οι μορφές με τις οποίες συναντώνται τα αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα είναι (Μπάης, 2005):

- Σκόνη: Στερεά σωματίδια σχετικά μεγάλης διαμέτρου ($>1 \mu\text{m}$), τα οποία δημιουργούνται από διάβρωση ή κατακερματισμό στερεών υλικών.
- Ομίχλη: Ορατά υδροσταγονίδια ευρισκόμενα σε διασπορά στην ατμόσφαιρα, συνήθως κοντά στην επιφάνεια του εδάφους.
- Καπνός: Μικρά σωματίδια ($>0.01 \mu\text{m}$) προερχόμενα από διαδικασίες ατελούς καύσης, κυρίως άνθρακα ή άλλων καυσίμων, σε συγκεντρώσεις που τα καθιστούν ορατά.
- Νέφος: Συνδυασμός καπνού και ομίχλης.
- Αχλύς: Μικρά σωματίδια ως μείγμα υδροσταγονιδίων, σκόνης και ρύπων, που μειώνουν την ορατότητα.
- Κάπνα: Σωματίδια που σχηματίζονται από συμπυκνώσεις ατμών, κατά βάση από πτητικές ουσίες, ή είναι αποτέλεσμα οξειδωτικών αντιδράσεων.
- Αιθάλη : Συσσώρευση σωματιδίων άνθρακα προερχόμενα από αντιδράσεις ατελούς καύσης ανθρακικών ενώσεων.
- Ιπτάμενη τέφρα: Λεπτόκοκκα σωματίδια τέφρας στερεών καυσίμων, τα οποία παρασύρονται μαζί με τα καυσαέρια.

Μονοξείδιο του άνθρακα (CO): Το μονοξείδιο του άνθρακα είναι ένα άχρωμο και άοσμο αέριο, ελαφρύτερο από τον αέρα, σχεδόν αδιάλυτο στο νερό, αναφλέξιμο και ιδιαιτέρως τοξικό. Έχει χρόνο ζωής 60-120 περίπου μέρες και παίζει σημαντικό ρόλο στη χημεία του όζοντος της τροπόσφαιρας (Ζάνης, 2014).

Οι φυσικές πηγές του CO είναι η επιφάνεια των ωκεανών, τα ηφαίστεια, οι ηλεκτρικές εκκενώσεις των καταιγίδων, οι πυρκαγιές των δασών, τα φυσικά αέρια, οι διάφορες βακτηριακές δράσεις, αλλά η πλέον σημαντική, από άποψη ποσότητας, πηγή είναι η οξείδωση του μεθανίου της ατμόσφαιρας.

Όσον αφορά τις κυριότερες ανθρωπογενείς πηγές CO, αυτές είναι οι εξατμίσεις των οχημάτων και μηχανών, οι μονάδες θέρμανσης, οι εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας, οι βιομηχανικές κατεργασίες και η καύση στερεών αποβλήτων.

Το CO επιδρά στην αιμοσφαιρίνη του αίματος, εξ' αιτίας της μεγάλης χημικής συγγένειας που έχει με αυτή, μειώνοντας την ικανότητα μεταφοράς οξυγόνου στους ιστούς του οργανισμού, με αρνητικά αποτελέσματα στο καρδιαγγειακό και νευρικό σύστημα. Έκθεση σε υψηλές συγκεντρώσεις CO επιφέρει πονοκεφάλους, ζάλη, ατονία, κόπωση, ερεθισμό των ματιών - μείωση ικανότητας της όρασης, δυσκολία στην αναπνοή, μυϊκή αδυναμία, δυσφορία στο στήθος, αναισθησία και μείωση της πνευματικής διαύγειας. Ο οργανισμός επανέρχεται στην κανονική του λειτουργία με απομάκρυνσή του από το περιβάλλον υψηλών συγκεντρώσεων CO σε διάστημα 4-5 ωρών (Γεντεκάκης, 2010).

Για του ρύπους αυτούς, υπάρχουν κάποια όρια συγκεντρώσεων τα οποία αναλύονται παρακάτω, σύμφωνα με ισχύουσα νομοθεσία:

- 1) οδηγία 1999/30/EK για τις οριακές τιμές του διοξειδίου του θείου, οξειδίων του αζώτου, σωματιδίων και μόλυβδου στον αέρα του περιβάλλοντος. Η ενσωμάτωση στο Εθνικό Δίκαιο έγινε με την ΠΥΣ 34/30-5-02(ΦΕΚ 125 Α/5-6-2002) και την ΚΥΑ ΗΠ 38638/2016, ΦΕΚ 1334 Β/21-9-05)
- 2) οδηγία 2000/69/EK για τις οριακές τιμές μονοξειδίου του άνθρακα και βενζολίου στον αέρα του περιβάλλοντος. Η ενσωμάτωση στο Εθνικό Δίκαιο έγινε με την ΚΥΑ 9238/332/2004
- 3) οδηγία 2002/3/EK σχετικά με το όζον στον ατμοσφαιρικό αέρα
- 4) οδηγία 85/203/ΕΟΚ. Τα όρια αυτά ισχύουν μέχρι 31-12-2009

- για τα αιωρούμενα σωματίδια:

	Οριακή Τιμή
Μέση ημερήσια τιμή , να μην υπερβαίνεται περισσότερο από 35 φορές το χρόνο	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Μέση ετήσια τιμή	40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Πίνακας 2.1

- για το διοξείδιο του θείου:

	Οριακή Τιμή
Μέση ωριαία τιμή , να μην υπερβαίνεται περισσότερο από 24 φορές το χρόνο	350 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Μέση ημερήσια τιμή , να μην υπερβαίνεται περισσότερο από 3 φορές το χρόνο	125 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Πίνακας 2.2

- για το όζον:

Τιμή στόχος για την προστασία της ανθρώπινης υγείας για το 2010	Μέγιστη ημερήσια μέση οκτάωρη τιμή, της οποίας δεν πρέπει να σημειώνεται υπέρβαση περισσότερες από 25 φορές ανά έτος για διάστημα 3 ετών	120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Όριο ενημέρωσης του πληθυσμού	Μέσος όρος 1 ώρας	180 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Όριο συναγερμού του πληθυσμού	Μέσος όρος 1 ώρας μετρούμενος για 3 συνεχόμενες ώρες	240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Τιμή στόχος για την προστασία της βλάστησης για το 2010	AOT 40, υπολογισμένο βάσει ωριαίων τιμών από το Μάιο ως τον Ιούλιο	18 000 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \text{ h}$, κατά μέσο όρο σε διάστημα 5 ετών

Πίνακας 2.3

Στο σημείο αυτό ως AOT 40 (εκπεφρασμένου σε $\mu\text{g}/\text{m}^3 \text{ h}$) ορίζεται το άθροισμα της διαφοράς μεταξύ ωριαίων συγκεντρώσεων άνω των $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και των $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ σε μια δεδομένη χρονική περίοδο χρησιμοποιώντας μόνο τις ωριαίες τιμές που μετρήθηκαν μεταξύ της 8^{ης} π.μ. και 8^{ης} Ώρα Κεντρικής Ευρώπης καθημερινά.

- για το μονοξείδιο του άνθρακα:

	Οριακή Τιμή
Μέγιστη ημερήσια οκτάωρη τιμή	10 mg/m³

Πίνακας 2.4

- για το διοξείδιο του αζώτου:

	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Μέση ωριαία τιμή να μην γίνεται υπέρβαση περισσότερο από 18 φορές το χρόνο	250	240	230	220	210	200
Μέση ετήσια τιμή	50	48	46	44	42	40

Πίνακας 2.5

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

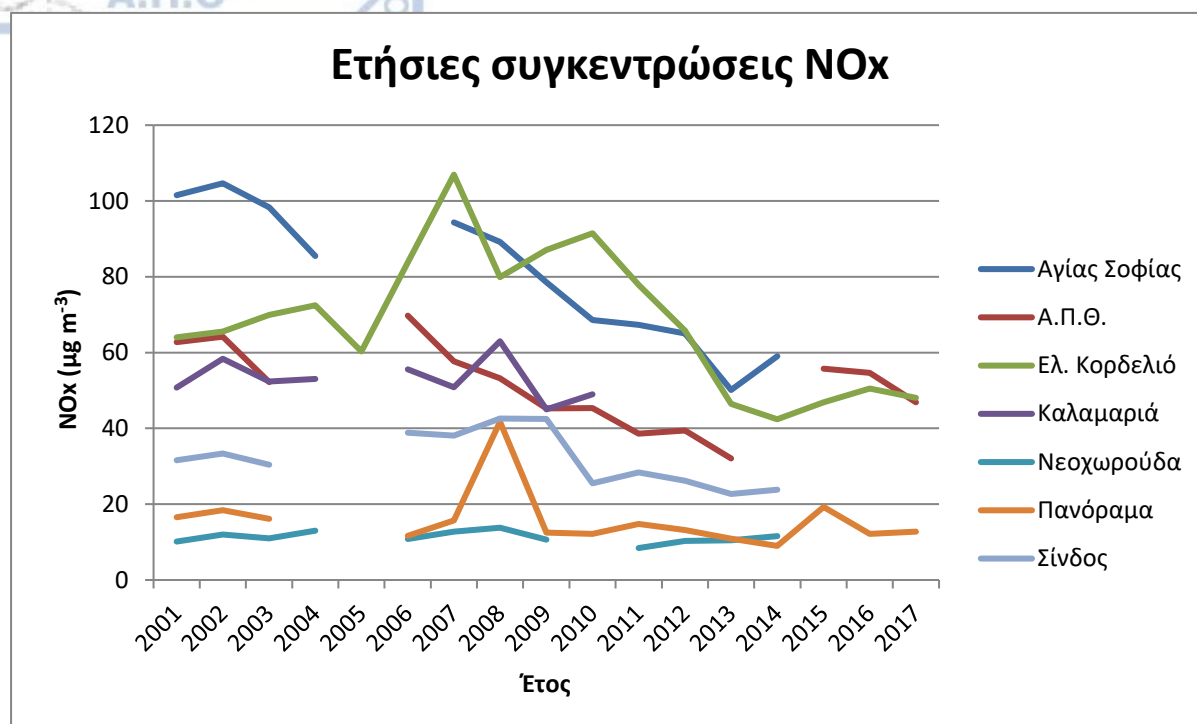
ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ, ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ

Στο σημείο αυτό, θα γίνει η ανάλυση και η επεξεργασία των δεδομένων. Ουσιαστικά θα μελετηθούν μέσω διαγραμμάτων οι συγκεντρώσεις των αέριων ρύπων NO_x , O_3 και O_x , ώστε να εξαχθεί μία εικόνα της πορείας που διασχίζουν αυτοί, κατά την διάρκεια των ετών 2001-2017. Η ανάλυση αφορά τόσο τις ετήσιες μεταβολές, όσο τις μηνιαίες και ωριαίες (θερμής και ψυχρή περιόδου).

3.1 Διαγράμματα ετήσιας διακύμανσης

Στην ενότητα 3.1 του κεφαλαίου αυτού θα γίνει η μελέτη των NO_x (διάγραμμα 3.1), O_3 (διάγραμμα 3.2) και O_x (διάγραμμα 3.3), για την περίοδο των ετών 2001-2017 σε ετήσια κλίμακα. Πιο αναλυτικά μετά από επεξεργασία των αρχικών δεδομένων, και εύρεση των μέσων τιμών που μας ενδιαφέρουν, θα γίνει παρουσίαση των μεταβολών των παραπάνω ρύπων στους διάφορους σταθμούς της Θεσσαλονίκης, για το κάθε έτος ξεχωριστά. Τα δεδομένα, όπως ήδη έχει ειπωθεί, προέρχονται από τις μετρήσεις των σταθμών της Περιφέρειας Κεντρικής Μακεδονίας και οι συγκεντρώσεις έχουν δοθεί ανά ώρα. Για την εύρεση λοιπόν, της μέσης ετήσιας τιμής χρησιμοποιήθηκαν για κάθε έτος οι συγκεντρώσεις από την πρώτη έως την τελευταία ώρα του χρόνου.

3.1.1 Ετήσιες μεταβολές συγκεντρώσεων NO_x



Σχήμα 3.1: Ετήσιες μεταβολές συγκεντρώσεων NO_x των ετών 2001-2017.

Τα κενά που παρατηρούνται στο διάγραμμα οφείλονται στην αδυναμία μέτρησης της συγκέντρωσης των ρύπων στους διάφορους σταθμούς ή στην παρουσία μικρού αριθμού μετρήσεων που δε καθιστά ικανή την εξαγωγή ενός αντιπροσωπευτικού ετήσιου μέσου όρου. Από την στιγμή που ο συγκεκριμένος ρύπος αποτελεί άθροισμα δύο άλλων ρύπων (NO, NO₂), η έλλειψη τιμής οφείλεται κατά συνέπεια στην αδυναμία μέτρησης ενός από τους δύο ρύπους, ή και των δύο μαζί.

Όπως λοιπόν παρατηρείται στο διάγραμμα, η μεγαλύτερη συγκέντρωση (πρωτεύον μέγιστο) παρουσιάζεται στον σταθμό του Ελευθέριου Κορδελιού, κατά την διάρκεια του έτους 2007, με τιμή NO_x=106,9333823 μg m⁻³. Επίσης παρόμοια τιμή παρατηρείται και στον σταθμό Αγίας Σοφίας κατά την διάρκεια του έτους 2002, NO_x=104,6557256 μg m⁻³ (δευτερεύον μέγιστο).

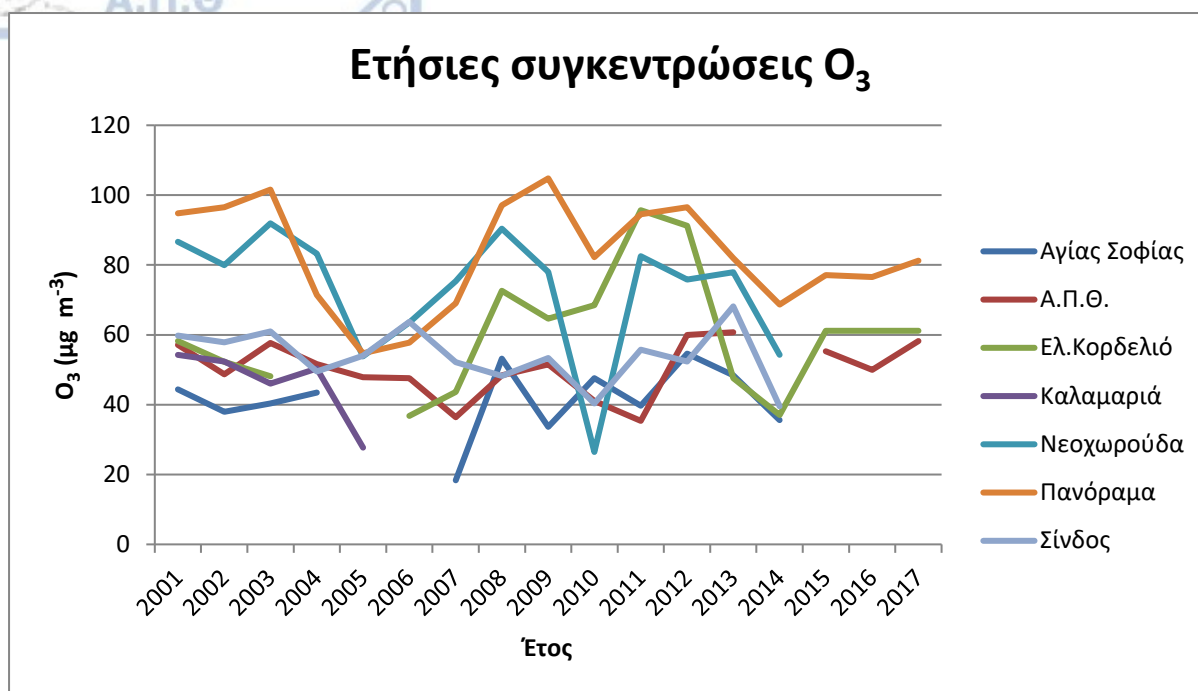
Σχετικά με τη χαμηλότερες τιμές, όπως φαίνεται εμφανίζεται στον σταθμό της Νεοχωρούδας κατά το 2011, NO_x= 8,428472 μg m⁻³ (πρωτεύον ελάχιστο), ενώ η δεύτερη χαμηλότερη τιμή (δευτερεύον ελάχιστο) είναι αυτή του Πανοράματος κατά το 2014, NO_x= 8,99629 μg m⁻³.

Σε όλους τους υπό μελέτη σταθμούς παρατηρείται μια σχετικά ομαλή πορεία των

συγκεντρώσεων κατά την διάρκεια των ετών 2001-2005, ενώ τα έτη 2006-2017 φαίνεται να παρουσιάζουν αρκετές διακυμάνσεις.

Πιο αναλυτικά, παρατηρώντας τον κάθε σταθμό ξεχωριστά, το Ελευθέριο Κορδελιό ενώ ξεκινά την πορεία του με αύξηση συγκέντρωσης τα πρώτα τέσσερα χρόνια, παρουσιάζει μία μικρή μείωση το 2005 ($\text{NO}_x = 60,34348534 \mu\text{g m}^{-3}$) που ακολουθείται από συνεχόμενη αύξηση με το μέγιστο της να εμφανίζεται το 2007 ($\text{NO}_x = 106,9333823 \mu\text{g m}^{-3}$). Τον αμέσως επόμενο χρόνο, η συγκέντρωση των οξειδίων του αζώτου φανερώνει μια απότομη μείωση, φτάνοντας περίπου την τιμή των $\text{NO}_x = 80 \mu\text{g m}^{-3}$, ενώ τα έτη 2009-2010 αυξάνεται έως την τιμή των $\text{NO}_x = 91,51096 \mu\text{g m}^{-3}$. Τέλος, για τον σταθμό αυτό, τα έτη 2011-2017 ακολουθεί πτωτική πορεία των συγκεντρώσεων. Οι σταθμοί του Α.Π.Θ. και της Αγίας Σοφίας παρουσιάζουν και αυτοί πτώση από το 2007 και ύστερα, ενώ μέχρι τότε οι τιμές τους ήταν περίπου $50\text{-}70 \mu\text{g m}^{-3}$ και $95\text{-}105 \mu\text{g m}^{-3}$ αντίστοιχα, με εξαίρεση το έτος 2004 όπου στον σταθμό της Αγίας Σοφίας η συγκέντρωση των οξειδίων του αζώτου είναι εκτός των ορίων που αναφέρθηκαν, και έχει τιμή περίπου $85 \mu\text{g m}^{-3}$. Η Καλαμαριά και το Πανόραμα διατηρούν σταθερές τις τιμές τους με εξαίρεση το 2008, όπου εμφανίζεται το μέγιστο των καμπυλών τους, με τιμές $\text{NO}_x = 62,98829335 \mu\text{g m}^{-3}$ και $\text{NO}_x = 41,75165056 \mu\text{g m}^{-3}$, αντίστοιχα. Η Νεοχωρούδα είναι ένας σταθμός με σταθερές και σχετικά χαμηλές τιμές σε όλα τα χρόνια μελέτης του (περίπου $\text{NO}_x = 10 \mu\text{g m}^{-3}$). Τέλος, ο σταθμός της Σίνδου τα έτη 2006-2009 έχει τιμές περίπου $\text{NO}_x = 40 \mu\text{g m}^{-3}$, ενώ τα υπόλοιπα χρόνια κυμαίνεται σε χαμηλότερα επίπεδα (περίπου $\text{NO}_x = 30 \mu\text{g m}^{-3}$).

3.1.2 Ετήσιες μεταβολές συγκεντρώσεων O₃



Σχήμα 3.2: Ετήσιες μεταβολές συγκεντρώσεων O₃ των ετών 2001-2017.

Όπως στο διάγραμμα 3.1 έτσι και στο διάγραμμα 3.2, τα κενά οφείλονται σε αδυναμία μέτρησης της συγκέντρωσης του όζοντος στους διάφορους σταθμούς ή στην παρουσία μικρού αριθμού μετρήσεων που δε καθιστά ικανή την εξαγωγή ενός αντιπροσωπευτικού ετήσιου μέσου όρου.

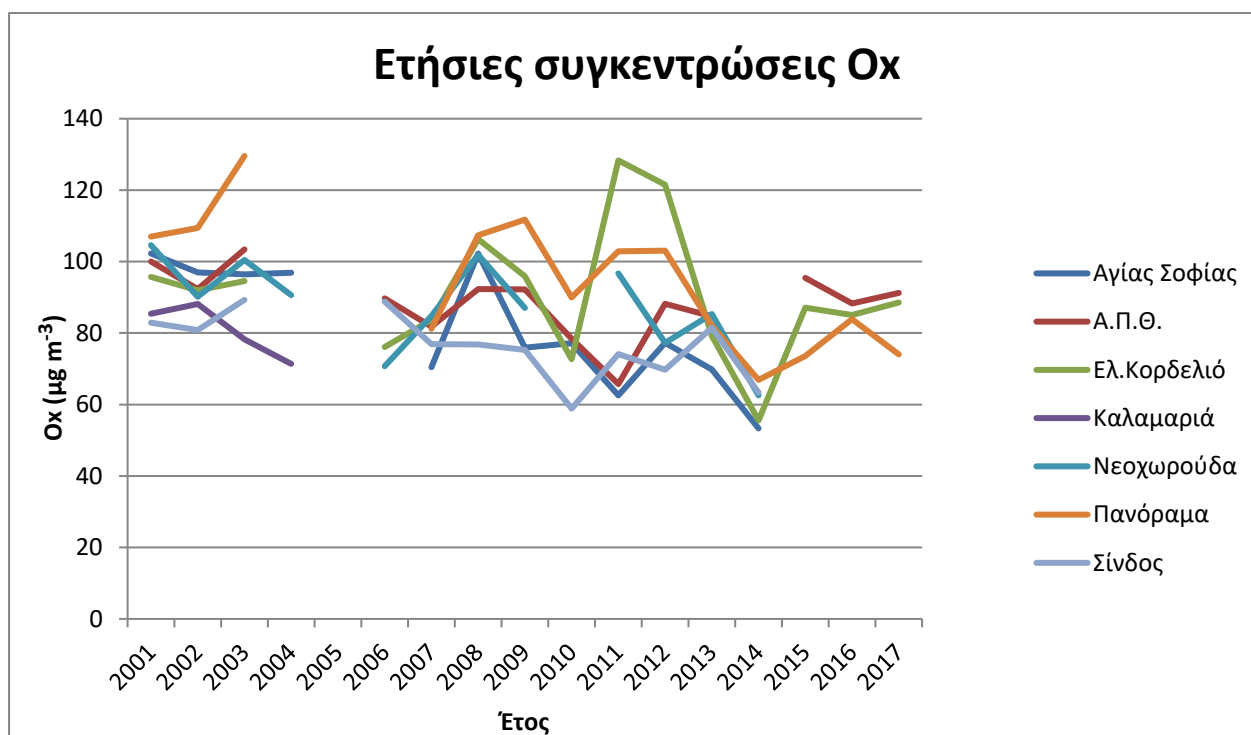
Η μεγαλύτερη τιμή στο διάγραμμα αυτό εμφανίζεται στον σταθμό του Πανοράματος κατά το 2009, $O_3 = 104,7922635 \mu g m^{-3}$, σε αντίθεση με το διάγραμμα 3.1 όπου στον ίδιο σταθμό παρουσιάστηκε το δευτερεύον ελάχιστο των συγκεντρώσεων του NO_x κατά το έτος 2014.

Αντίστοιχα, η χαμηλότερη τιμή του διαγράμματος εμφανίζεται στον σταθμό της Αγίας Σοφίας το 2007, $O_3 = 18,34625041 \mu g m^{-3}$, σε αντίθεση και εδώ με το διάγραμμα 3.1 όπου ο ίδιος σταθμός το έτος 2002 είχε το δευτερεύον μέγιστο.

Αναλυτικότερα, εξετάζοντας τον κάθε σταθμό ξεχωριστά, παρατηρείται πως στη Νεοχωρούδα και στο Πανόραμα οι τιμές είναι αρκετά υψηλές σε σύγκριση με όλους τους υπόλοιπους σταθμούς (ενώ για λίγα έτη και το Ελευθέριο Κορδελιό έχει παρόμοιες υψηλές τιμές). Οι δύο αυτοί σταθμοί παρουσιάζουν ταυτόχρονη πτώση τα έτη 2004-2005. Η πτώση αυτή στο Πανόραμα ακολουθείται από αύξηση τα έτη 2006-2009, μείωση το 2010, αύξηση ξανά στα έτη 2011-2012, πτώση το 2013-2014 και τέλος σχεδόν σταθερή πορεία παρατηρείται τα δύο τελευταία έτη μελέτης του.

Αντίστοιχα στον σταθμό της Νεοχωρούδας την πτώση των ετών 2004-2005 ακολουθεί αύξηση το 2008 και μεγάλη μείωση το 2009-2010. Στη συνέχεια το 2011 στον σταθμό αυτό παρατηρείται απότομη αύξηση ενώ τα έτη 2012-2014 το όζον μειώνεται ξανά. Οι σταθμοί Αγίας Σοφίας και Α.Π.Θ. έχουν τιμές 35-55 $\mu\text{g m}^{-3}$ και στον πρώτο από αυτούς, το όζον μειώνεται και ξεφεύγει το προαναφερόμενο όριο μόνο την χρονιά του 2007. Στην Σίνδο παρατηρείται ομαλή πορεία της συγκέντρωσης με όμοιες τιμές με αυτές της Αγίας Σοφίας και του Α.Π.Θ. , με την διαφορά ότι στη Σίνδο το μέγιστο παρουσιάζεται το 2013 με $\text{O}_3 = 68,14399 \mu\text{g m}^{-3}$. Τέλος, το Ελευθέριο Κορδελιό και η Καλαμαριά έχουν τις ίδιες σχεδόν τιμές τα έτη 2001-2003. Τις τιμές αυτές στην Καλαμαριά τις ακολουθεί απότομη μείωση το 2005, ενώ στο Ελευθέριο Κορδελιό τις ακολουθεί αύξηση μέχρι το 2008, μείωση το 2009, αύξηση το 2012 και πάλι μείωση μέχρι το 2014 ενώ τα τελευταία τρία χρόνια οι τιμές διατηρούνται σταθερές.

3.1.3 Ετήσιες μεταβολές συγκεντρώσεων O_3



Σχήμα 3.3: Ετήσιες μεταβολές συγκεντρώσεων O_3 των ετών 2001-2017.

Όπως και στα δύο προηγούμενα διαγράμματα έτσι και στο διάγραμμα 3.3 τα κενά οφείλονται σε αδυναμία μέτρησης της συγκέντρωσης των ρύπων ή στην παρουσία

μικρού αριθμού μετρήσεων που δε καθιστά ικανή την εξαγωγή ενός αντιπροσωπευτικού ετήσιου μέσου όρου. Επειδή το Ox αποτελεί άθροισμα του O_3 και του NO_2 η αδυναμία μέτρησης ενός από τους δύο αυτούς ρύπους (ή και των δύο) οδηγεί στην αδυναμία μέτρησης και του τελικού Ox .

Το μέγιστο του διαγράμματος αυτού παρατηρείται στον σταθμό του Πανοράματος το 2003, $Ox = 129,5697088 \mu g m^{-3}$. Ο σταθμός αυτός, όπως έχει ήδη ειπωθεί, εμφανίζει την μεγαλύτερη συγκέντρωση του όζοντος και την χαμηλότερη συγκέντρωση των οξειδίων του αζώτου στα διαγράμματα ετήσια διακύμανσης 3.1 και 3.2.

Το ελάχιστο των συγκεντρώσεων εντοπίζεται στον σταθμό της Αγίας Σοφίας κατά το 2014 με τιμή $Ox = 53,32583 \mu g m^{-3}$. Σε αντίθεση με τον σταθμό του Πανοράματος, ο σταθμός της Αγίας Σοφίας εμφανίζει την μικρότερη συγκέντρωση του όζοντος (και του Ox) και την μεγαλύτερη συγκέντρωση των οξειδίων του αζώτου, όπως φαίνεται στα διαγράμματα 3.1 και 3.2 του κεφαλαίου αυτού.

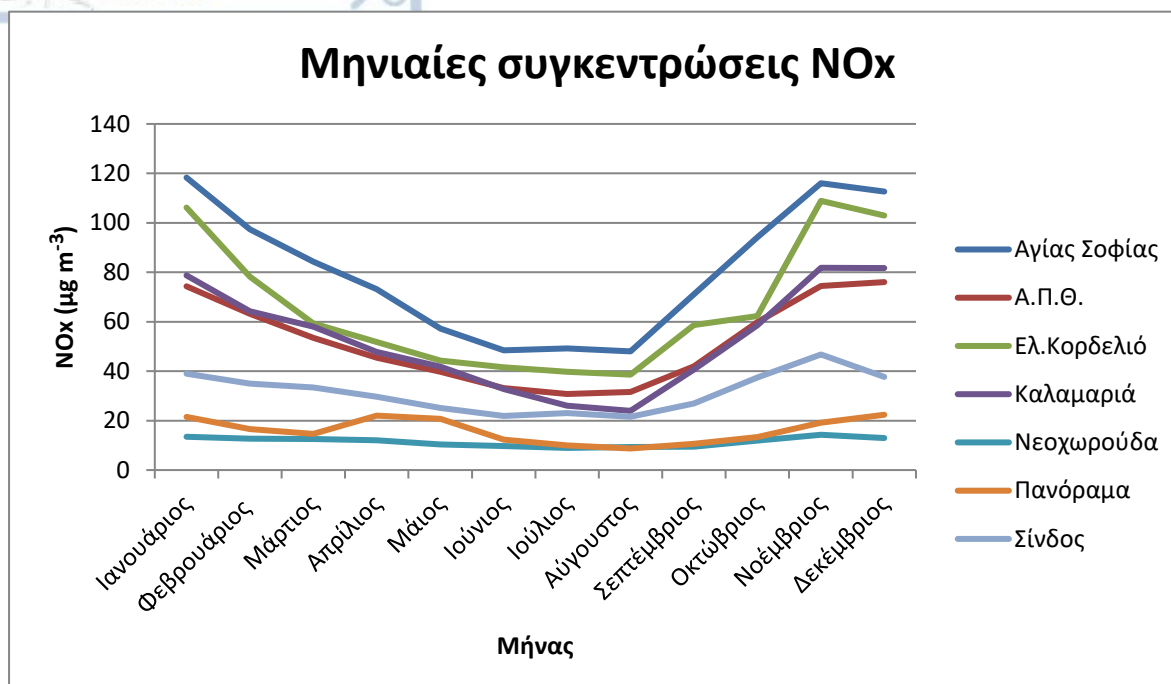
Αναλυτικότερα όπως είναι λογικό η πορεία των καμπυλών του Ox , αντικατοπτρίζει τις συγκεντρώσεις του όζοντος και των διοξειδίων του αζώτου (με μεγαλύτερη επιρροή αυτή του όζοντος). Πιο συγκεκριμένα στον σταθμό της Αγίας Σοφίας τα έτη 2001-2004 παρατηρείται σταθερή η πορεία του Ox . Το 2007 η αντίστοιχη τιμή είναι αρκετά πιο χαμηλή, ενώ το 2008 αυξάνεται και για τα υπόλοιπα χρόνια, λόγω της έντονης μείωσης των οξειδίων του αζώτου και κατά συνέπεια του διοξειδίου του αζώτου, μέχρι και το 2014 παρατηρείται σταδιακή μείωση. Σχετικά με τον σταθμό του Α.Π.Θ. όπως φαίνεται το Ox κατά το 2001 παρουσιάζει αρκετά υψηλές τιμές (περίπου $Ox = 100 \mu g m^{-3}$) και στην πορεία κυμαίνεται σε τιμές $Ox = 80-90 \mu g m^{-3}$, με εξαίρεση τα έτη 2011-2012 όπου μειώνεται και φτάνει την τιμή των $Ox = 65,71905 \mu g m^{-3}$. Το Ελευθέριο Κορδελιό ακολουθεί αυξητική πορεία από το 2006 έως το 2008 όπου παρατηρείται κάθοδος της καμπύλης με το 2010 να έχει την τιμή των $Ox = 72,73197 \mu g m^{-3}$. Στη συνέχεια αυξάνεται μέχρι το 2012-2014 όπου μειώνεται και πάλι αρκετά. Ο σταθμός της Καλαμαριάς από τις λίγες τιμές που κατάφερε να καταγράψει τις μετρήσεις του, παρουσιάζει μείωση τα έτη 2002-2004. Στο Πανόραμα και τη Νεοχωρούδα, λόγω των μεταβολών του όζοντος παρατηρείται αύξηση το 2003 και μείωση το 2010 και το 2014. Το γεγονός αυτής της μείωσης, οφείλεται όπως ειπώθηκε ήδη, στην συγκέντρωση του όζοντος, αφού το NOx και κατά συνέπεια το NO_2 δεν παρουσιάζουν μεταβολές τα χρόνια αυτά. Τέλος, σχετικά με τον σταθμό της Σίνδου, οι τιμές του Ox κυμαίνονται μεταξύ $70-90 \mu g m^{-3}$, ενώ τα έτη 2010 και 2014 φτάνουν

στην τιμή περίπου των $60 \mu\text{g m}^{-3}$. Αξίζει να αναφερθούμε στο γεγονός πως η πτώση αυτή των ετών 2010 και 2014, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 3.3 οφείλεται στην ταυτόχρονη μείωση του όζοντος και του διοξειδίου του αζώτου, και όχι σε μόνο έναν από τους δύο ρύπους.

3.2 Διαγράμματα μηνιαίας διακύμανσης

Στα επόμενα τρία διαγράμματα που θα ακολουθήσουν θα παρουσιαστεί η μηνιαία διακύμανση των συγκεντρώσεων των υπό μελέτη ρύπων, δηλαδή στις καμπύλες θα απεικονίζεται η πορεία των NO_x (διάγραμμα 3.4), O_3 (διάγραμμα 3.5) και O_x (διάγραμμα 3.6) για κάθε μήνα ξεχωριστά. Όπως ήδη έχει αναφερθεί στην εισαγωγή του κεφαλαίου 3.1. οι τιμές των συγκεντρώσεων έχουν δοθεί από την Περιφέρεια της Κεντρικής Μακεδονίας ανά ώρα. Επομένως, για τον υπολογισμό της μέσης μηνιαίας τιμής χρησιμοποιήθηκαν αρχικά οι ωριαίες συγκεντρώσεις του κάθε μήνα για κάθε έτος ξεχωριστά. Σε δεύτερο επίπεδο, βρέθηκε μία μόνο μέση τιμή για κάθε μήνα. Παραδείγματος χάρη, για τον μήνα Ιανουάριο, σε πρώτο στάδιο υπολογίστηκε ο μέσος όρος των πρώτων 31 ημερών του κάθε έτους (για το 2001, 2002 έως και το 2017) και στη συνέχεια υπολογίστηκε μία τιμή από όλους τους μέσους όρους του Ιανουαρίου των 17 υπό μελέτη χρόνων. Με τον ίδιο τρόπο έγινε ο υπολογισμός του μέσου όρου των υπόλοιπων μηνών, λαμβάνοντας υπόψη και τα δίσεκτα έτη, κατά τα οποία ο Φεβρουάριος λήγει την 60^η και όχι την 59^η μέρα του χρόνου. Κατά συνέπεια στα δίσεκτα έτη, όλοι οι μήνες μεταφέρονται μια μέρα μετά ώστε το έτος να τελειώνει στην 366^η μέρα και όχι στην 365^η.

3.2.1 Μηνιαίες μεταβολές συγκεντρώσεων NOx



Σχήμα 3.4: Μηνιαίες μεταβολές συγκεντρώσεων NOx των ετών 2001-2017.

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 3.4 υπάρχει μια ομοιομορφία μεταξύ των καμπυλών. Τους θερινούς μήνες (κυρίως Ιούνιο-Αύγουστο) οι συγκεντρώσεις του NOx είναι χαμηλές, ενώ του χειμερινούς μήνες (κυρίως Νοέμβριο-Φεβρουάριο) οι τιμές των συγκεντρώσεων είναι σχετικά υψηλές. Το γεγονός αυτό, οφείλεται στην μειωμένη ηλιακή ακτινοβολία που φτάνει στα κατώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας κατά την χειμερινή περίοδο, και έτσι οι αντιδράσεις μεταξύ των NO, O₃, και NO₂ γίνονται πιο αργά και συσσωρεύουν στην ατμόσφαιρα μεγάλες ποσότητες οξειδίων του αζώτου. Επίσης, η μείωση του πάχους του οριακού στρώματος, λόγω αυτής της μειωμένης ηλιακής ακτινοβολίας, οδηγεί στην συμπύκνωση κοντά στην επιφάνεια, και στην ακόμα μεγαλύτερη αύξηση των οξειδίων του αζώτου. Ενδεχομένως, και οι εκπομπές των μεταφορικών μέσων να είναι ελαφρώς μεγαλύτερες τον χειμώνα σε σχέση με το καλοκαίρι όπου ο πληθυσμός εγκαταλείπει το αστικό περιβάλλον για παραθέρηση. Τέλος, αν και σε πολύ μικρό ποσοστό (περίπου 0,5%), οι υψηλές τιμές των συγκεντρώσεων κατά τους ψυχρούς μήνες, οφείλονται στην αυξημένη ανάγκη για θέρμανση.

Η υψηλότερη συγκέντρωση των οξειδίων του αζώτου εντοπίζεται στον σταθμό της Αγίας Σοφίας κατά την διάρκεια του Ιανουαρίου με το NOx= 118,2938865 $\mu\text{g m}^{-3}$.

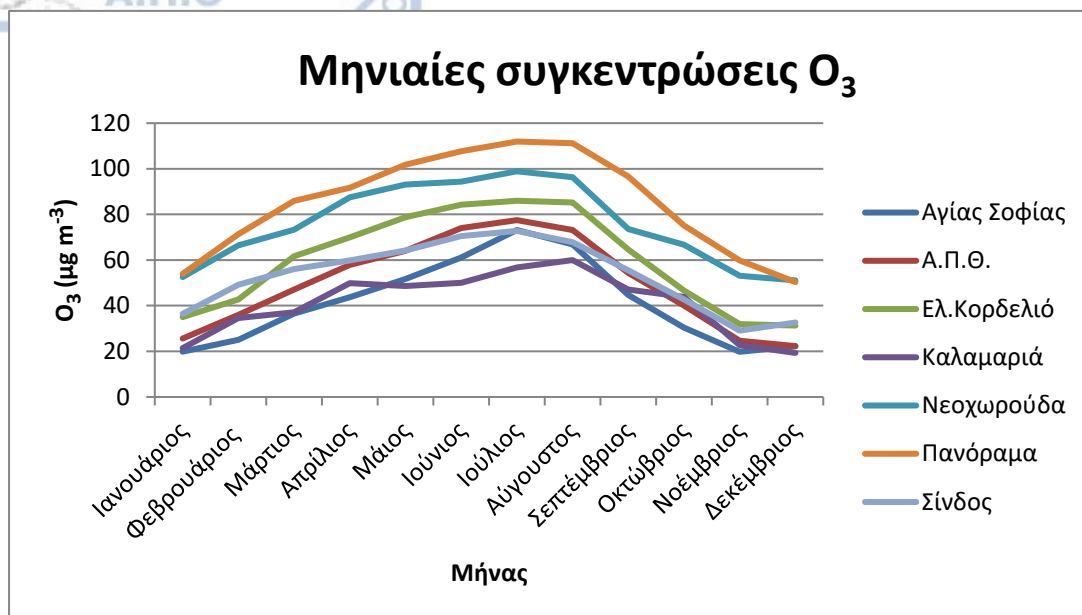
Στο σταθμό αυτό με βάση το διάγραμμα 3.1, 3.2 και 3.3 εντοπίζεται το δευτερεύον μέγιστο του ρύπου αυτού το 2002 με τιμή $\text{NOx} = 104,6557256 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$, αλλά και οι ελάχιστες ετήσιες συγκεντρώσεις των ρύπων Ox και O_3 .

Η χαμηλότερη συγκέντρωση αντίστοιχα, εντοπίζεται στον σταθμό του Πανοράματος τον Αύγουστο, $\text{NOx} = 8,714860393 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$, ενώ ο ίδιος σταθμός στην ετήσια διακύμανση εμφανίζει το δευτερεύον ελάχιστο κατά την διάρκεια του 2014, $\text{NOx} = 8,99629 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$. Σε αντίθεση με τα δύο αυτά ελάχιστα, στον σταθμό του Πανοράματος, όπως φαίνεται στα διαγράμματα 3.2 και 3.3 εμφανίζονται τα ετήσια μέγιστα των ρύπων Ox και O_3 .

Η πορεία γενικά όλων των καμπυλών ξεκινά με αρκετά υψηλές τιμές τον Ιανουάριο, συνεχίζει με πτωτική τάση φτάνοντας στο ελάχιστο των συγκεντρώσεων τους θερινούς μήνες Ιούνιο, Ιούλιο και Αύγουστο και στη συνέχεια αυξάνει ξανά τις τιμές της, καταλήγοντας τους μήνες Νοέμβριο και Δεκέμβριο οι συγκεντρώσεις να αγγίζουν ή και να ξεπερνούν την ήδη αυξημένη τιμή του Ιανουαρίου.

Κατά φθίνουσα σειρά με βάση τις συγκεντρώσεις η ακολουθία των σταθμών είναι η εξής : Αγίας Σοφίας, Κορδελιό, Καλαμαριά, Α.Π.Θ. , Σίνδος, Πανόραμα και Νεοχωρούδα. Παρατηρώντας αυτή την ακολουθία, οδηγούμαστε στο συμπέρασμα πως οι υψηλότερες συγκεντρώσεις εντοπίζονται στο κέντρο της πόλης, ενώ οι χαμηλότερες σε περιοχές μακριά από το κέντρο. Τέλος, οι αστικοί σταθμοί με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις έχουν μεγαλύτερη διακύμανση σε σχέση με αυτή των περιαστικών, οι οποίοι παρουσιάζονται ως μία ευθεία (βλ. καμπύλη μηνιαίων συγκεντρώσεων NOx Σίνδου).

3.2.2 Μηνιαίες μεταβολές συγκεντρώσεων O₃



Σχήμα 3.5: Μηνιαίες μεταβολές συγκεντρώσεων O₃ των ετών 2001-2017.

Οι μεταβολές στις συγκεντρώσεις του όζοντος διαγράφουν μια πορεία αντίθετη με αυτή που παρατηρήθηκαν στις συγκεντρώσεις των οξειδίων του αζώτου (Σχήμα 3.4). Πιο αναλυτικά στο διάγραμμα αυτό οι θερινοί μήνες είναι αυτοί που παρουσιάζουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις και οι χειμερινοί αυτοί παρουσιάζουν τις χαμηλότερες. Το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως στην έντονη ηλιακή ακτινοβολία που φτάνει στη γη τους θερινούς μήνες, καθιστώντας ευνοϊκές τις συνθήκες πραγματοποίησης των φωτοχημικών αντιδράσεων με τις οποίες παράγεται το όζον. Σε αντίθεση με αυτή την αυξημένη ποσοτικά παραγωγή, κατά την χειμερινή περίοδο, η ηλιακή ακτινοβολία που φτάνει στην γη είναι αρκετά μειωμένη σε σχέση με αυτή των καλοκαιρινών μηνών, οπότε η ανάγκη των ανθρώπων για θέρμανση καλύπτεται με τρόπους, που όπως έχει προαναφερθεί, οδηγούν στην παραγωγή οξειδίων του αζώτου και κατά συνέπεια καταστροφή του όζοντος (Lin, Xu, Ge, Zhang, 2009).

Η υψηλότερη συγκέντρωση όζοντος εντοπίζεται στον σταθμό του Πανοράματος κατά την διάρκεια του Ιουλίου, $O_3 = 111,9403854 \mu g m^{-3}$. Αντίστοιχα με την τιμή αυτή όπως μελετήθηκε στο διάγραμμα 3.2. στον σταθμό του Πανοράματος εντοπίστηκε και το ετήσιο μέγιστο του όζοντος (και του Ox) με τιμή $O_3 = 104,7922635 \mu g m^{-3}$, κατά την διάρκεια του 2009. Τέλος , στον σταθμό αυτό παρατηρούνται οι ελάχιστες συγκεντρώσεις (ετήσιες και μηνιαίες) των οξειδίων του αζώτου.

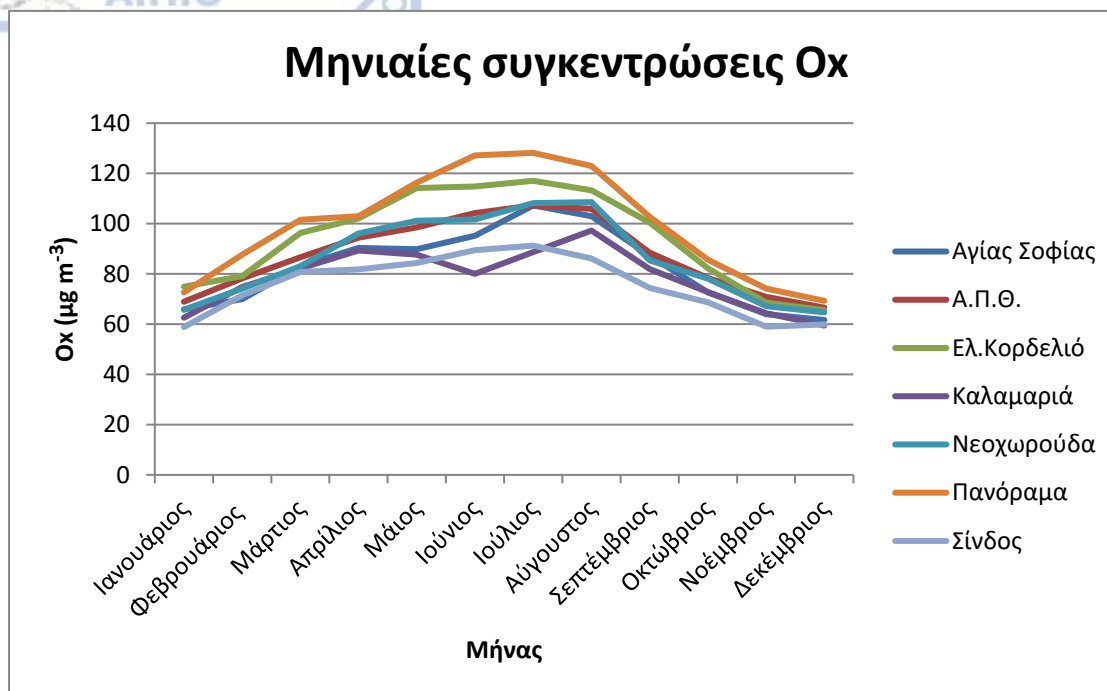
Η χαμηλότερη συγκέντρωση από την άλλη εντοπίζεται στον σταθμό της Καλαμαριάς, κατά την διάρκεια του μήνα Δεκέμβρη, $O_3 = 19,32844306 \mu g m^{-3}$.

Σχετικά με την ανάλυση της πορείας των καμπυλών, εύκολα παρατηρείται στο διάγραμμα 3.5, πως τον Ιανουάριο όλοι σχεδόν οι σταθμοί παρουσιάζουν τις δεύτερες χαμηλότερες τιμές τους, έχοντας ως πρώτες αυτές του Δεκεμβρίου (με εξαίρεση τους σταθμούς της Σίνδου και της Αγίας Σοφίας, όπου η ελάχιστη τιμή εμφανίζεται τον Νοέμβριο). Αυτές τις σχετικά χαμηλές τιμές του Ιανουαρίου, τις ακολουθεί μια αύξηση που κορυφώνεται τον Ιούλιο (ή και τον Αύγουστο, όπως φαίνεται στον σταθμό της Καλαμαριάς). Τέλος, τα μέγιστα αυτά των θερινών μηνών τα ακολουθεί μια καθοδική πορεία, καταλήγοντας, όπως ήδη ειπώθηκε στις ελάχιστες τιμές των μηνών του Νοεμβρίου και Δεκεμβρίου.

Αν μπορούσαμε και εδώ να κατατάξουμε τους σταθμούς κατά φθίνουσα σειρά με βάση την συγκέντρωση του όζοντος, τότε η ακολουθία είναι : Πανόραμα, Νεοχωρούδα, Ελευθέριο- Κορδελιό, Α.Π.Θ. , Σίνδος, πλατεία Αγίας Σοφίας, και Καλαμαριά. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις λοιπόν, παρατηρούνται στους σταθμούς που βρίσκονται εκτός του κέντρου της πόλης, ενώ οι μειωμένες στους σταθμούς του κέντρου της Θεσσαλονίκης. Εξαίρεση στον κανόνα αυτό αποτελεί ο σταθμός της Σίνδου, ο οποίος έχει παρόμοιες τιμές με τους σταθμούς εντός κέντρου, λόγω της έντονης βιομηχανικής και αγροτικής δραστηριότητας που αναπτύσσεται στην περιοχή αυτή.

Εκτός λοιπόν, από τους μήνες με τις αυξημένες συγκεντρώσεις που είναι διαφορετικοί στο NO_x από ότι στο O_3 , και οι σταθμοί με τις αυξημένες συγκεντρώσεις διαφέρουν αρκετά από τον ένα ρύπο στον άλλο.

3.2.3 Μηνιαίες μεταβολές συγκεντρώσεων O_x



Σχήμα 3.6: Μηνιαίες μεταβολές συγκεντρώσεων O_x των ετών 2001-2017.

Συγκρίνοντας το διάγραμμα 3.6 με τα διαγράμματα 3.4 και 3.5 παρατηρούμαι πως οι συγκεντρώσεις του O_x ακολουθούν ίδια πορεία με αυτή του όζοντος και αντίθετη με αυτή των οξειδίων του αζώτου, παρά το γεγονός ότι αποτελεί άθροισμα αυτών. Στο ίδιο ακριβώς συμπέρασμα καταλήξαμε και με την σύγκριση των ετήσιων διαγραμμάτων 3.3 με τα διαγράμματα 3.1 και 3.2.

Η υψηλότερη συγκέντρωση εντοπίζεται στον σταθμό του Πανοράματος, κατά την περίοδο του Ιουλίου με τιμή O_x=128.1642296 μg m⁻³. Στο Πανόραμα επιπλέον έχουν εντοπιστεί, τόσο στα ετήσια, όσο και στα μηνιαία διαγράμματα, οι ελάχιστες συγκεντρώσεις των οξειδίων του αζώτου, αλλά και οι μέγιστες συγκεντρώσεις των O_x και O₃.

Αντίστοιχα, η χαμηλότερη συγκέντρωση εντοπίζεται στον σταθμό της Σίνδου κατά τον Ιανουάριο με τιμή O_x=58.82222826 μg m⁻³.

Λόγω της μεγάλης επιρροής που ασκεί το όζον στις συγκεντρώσεις του O_x, οι υψηλές συγκεντρώσεις του διαγράμματος 3.6 εντοπίζονται στους θερινούς και όχι στους χειμερινούς μήνες.

Σχετικά με την πορεία των καμπυλών, σε όλους σχεδόν τους σταθμούς ο Ιανουάριος

εμφανίζεται με τις δεύτερες ή τρίτες χαμηλότερες τιμές των συγκεντρώσεων οι οποίες ακολουθούνται από συνεχόμενη αύξηση με μέγιστη τιμή αυτή του Ιουλίου. Όπως ακριβώς έγινε και στο διάγραμμα 3.5, ακολουθεί πτωτική τάση καταλήγοντας στις ελάχιστες τιμές των μηνών Νοεμβρίου και Δεκεμβρίου. Εξάιρεση σε ότι προηγήθηκε, αποτελεί ο σταθμός της Καλαμαριάς, ο οποίος μέχρι τον Μάιο ενώ ακολουθεί την γενική πορεία όλων των σταθμών και αυξάνει τις συγκεντρώσεις του σε Ox , τον Ιούνιο από την τιμή των $Ox = 87,64622315 \mu g m^{-3}$, μεταβαίνει στην τιμή των $Ox = 80,073112 \mu g m^{-3}$ και στην συνέχεια αυξάνεται και πάλι φτάνοντας τελικά στη κορύφωση της τον Αύγουστο με τιμή των $Ox = 97,25066613 \mu g m^{-3}$.

Κατά φθίνουσα σειρά με βάση τις συγκεντρώσεις του Ox , η ακολουθία των σταθμών είναι η εξής: Πανόραμα, Ελευθέριο-Κορδελιό, Νεοχωρούδα, Α.Π.Θ., Αγίας Σοφίας, Καλαμαριά και Σίνδος.

Στον σταθμό του Πανοράματος, όπως βέβαια και σε άλλους σταθμούς, οι αυξημένες συγκεντρώσεις οφείλονται στις τιμές του όζοντος καθώς το διοξείδιο του αζώτου παραμένει σταθερό σε σχετικά χαμηλές τιμές. Αντιθέτως, στον σταθμό του Ελευθέριου-Κορδελιού η αυξημένη τιμή οφείλεται στην ταυτόχρονη μεγάλη συγκέντρωση του όζοντος και του διοξειδίου του αζώτου. Τέλος, στους σταθμούς με χαμηλές συγκεντρώσεις Ox σημαντικό ρόλο παίζουν οι χαμηλές συγκεντρώσεις και των δύο μελών του αθροίσματος.

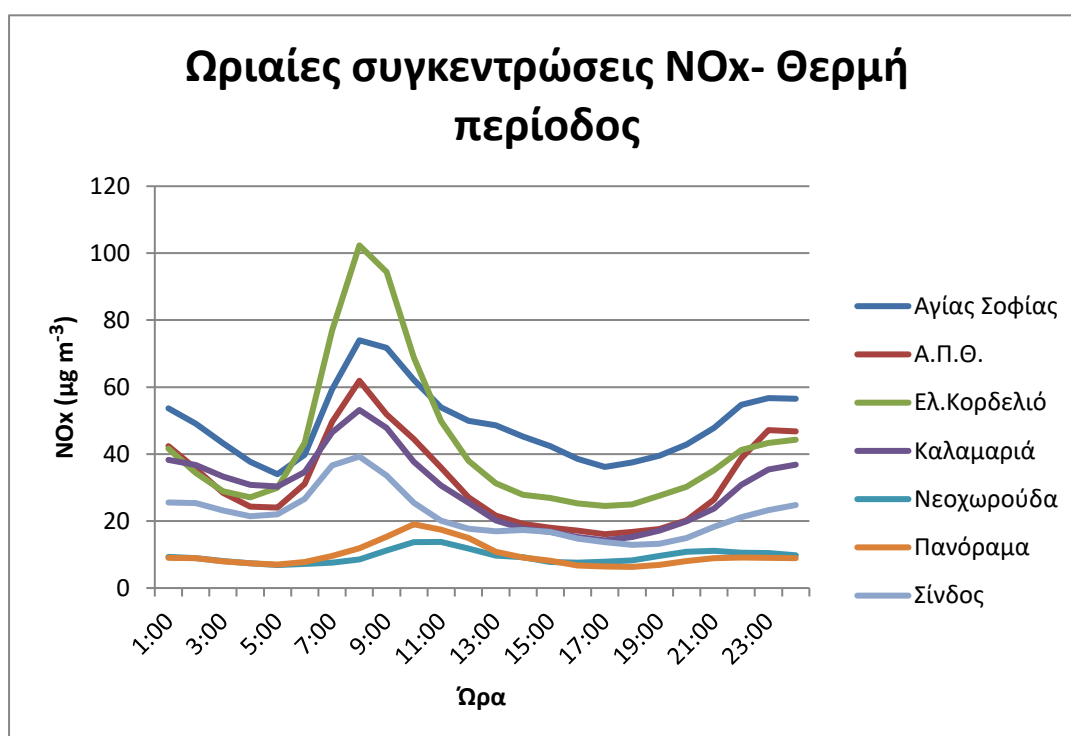
3.3 Διαγράμματα ωριαίας διακύμανσης

Στα διαγράμματα που θα ακολουθήσουν θα παρουσιαστεί η ωριαία διακύμανση των συγκεντρώσεων των υπό μελέτη ρύπων, δηλαδή στις καμπύλες θα απεικονίζεται η πορεία του NOx (διαγράμματα 3.7, 3.8), O_3 (διαγράμματα 3.9, 3.10) και Ox (διαγράμματα 3.11, 3.12) για κάθε ώρα ξεχωριστά. Λόγω της μεγάλης απόκλισης των τιμών των συγκεντρώσεων των ρύπων στις διάφορες ώρες κατά την διάρκεια του χρόνου, θεωρήθηκε ορθότερο να μελετηθούν οι ωριαίες μεταβολές στην θερμή αλλά και ψυχρή περίοδο των ετών και όχι στις ώρες όλου του χρόνου, διότι διαφορετικά τα αποτελέσματα δεν θα ήταν αντιπροσωπευτικά. Παραδείγματος χάρη, στην προσπάθεια λήψης ενός μέσου όρου για τις 12:00 όλου του χρόνου, η τιμή μίας μέρας του Ιουλίου

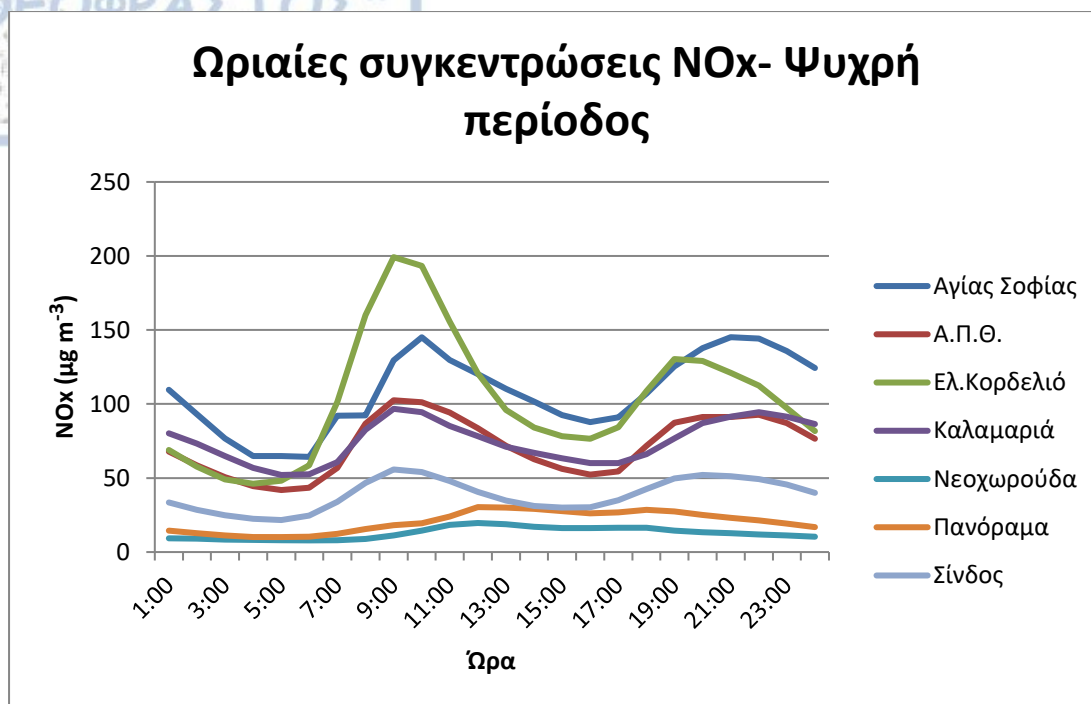
στις 12:00 με την τιμή μίας μέρας του Ιανουαρίου επίσης στις 12:00, θα είχαν μεγάλη απόκλιση και ο μέσος όρος θα έδινε ένα αποτέλεσμα που όπως ειπώθηκε, δεν θα ήταν αντιπροσωπευτικό.

Στα διαγράμματα λοιπόν που ακολουθούν, ως θερμή περίοδο του έτους καλείται η περίοδος των μηνών Ιουνίου, Ιουλίου και Αυγούστου, ενώ ως ψυχρή καλείται αυτή που αποτελείται από τους μήνες Δεκέμβριο, Ιανουάριο και Φεβρουάριο. Για την εύρεση λοιπόν της μέσης ωριαίας τιμής δημιουργήθηκε ένα excel που περιείχε τις ωριαίες συγκεντρώσεις του NOx, του O₃ και του O_x, για τους μήνες της θερμής και αντίστοιχα της ψυχρής περιόδου όλων των υπό μελέτη ετών (2001-2017). Υπολογίστηκε έτσι, για κάθε ώρα μία τιμή και αυτές παρουσιάζονται στα έξι διαγράμματα που ακολουθούν.

3.3.1 Ωριαίες μεταβολές συγκεντρώσεων NOx



Σχήμα 3.7: Ωριαίες μεταβολές συγκεντρώσεων NOx για την θερμή περίοδο των ετών 2001-2017.



Σχήμα 3.8: Ωριαίες μεταβολές συγκεντρώσεων NOx για την ψυχρή περίοδο των ετών 2001-2017.

Γενικά, παρατηρώντας και τα δύο διαγράμματα, διαπιστώνεται πως οι υψηλότερες τιμές των συγκεντρώσεων παρατηρούνται στους σταθμούς του Ελευθέριου-Κορδελιού και της Αγίας Σοφίας και οι χαμηλότερες στο Πανόραμα και στη Νεοχωρούδα.

Κατά την θερμή περίοδο οι αυξημένες συγκεντρώσεις εντοπίζονται στις 7:00-9:00 και οι μειωμένες στις 4:00-6:00 (πρωτεύον ελάχιστο) και 16:00-19:00 (δευτερεύον ελάχιστο). Κατά την ψυχρή περίοδο οι αυξημένες τιμές εντοπίζονται αντίστοιχα στις 8:00-9:00 (πρωτεύον μέγιστο) και 20:00-22:00 (δευτερεύον μέγιστο) ενώ οι μειωμένες στις 4:00-5:00 (πρωτεύον ελάχιστο) και 15:00-17:00 (δευτερεύον ελάχιστο).

Οι ώρες με τις μέγιστες και ελάχιστες συγκεντρώσεις των οξειδίων του αζώτου, εξαρτώνται από τις ώρες έντονης κίνησης οχημάτων και καύσης υδρογονανθράκων, όπως είναι το πετρέλαιο θέρμανσης, κίνησης και η βενζίνη. Επομένως, οι ώρες με αυξημένες συγκεντρώσεις NOx είναι αυτές στις οποίες εκλύονται οι μεγαλύτερες ποσότητες NO και NO₂ από τις εξατμίσεις των οχημάτων (Ντουμανάκης και Νικολάου, 2011).

Κατά την θερμή περίοδο οι καμπύλες φαίνεται να μετατοπίζονται κατά μία ώρα σε σχέση με τις καμπύλες της ψυχρής περιόδου. Το γεγονός αυτό, οφείλεται πιθανότατα στην αλλαγή της ώρας που μεσολαβεί ανάμεσα στις δύο αυτές περιόδους.

Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται στην ψυχρή κυρίως περίοδο, λόγω της

μειωμένης ηλιακής ακτινοβολίας που φτάνει στα κατώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας, της μείωσης του πάχους του οριακού στρώματος, των αυξημένων αναγκών θέρμανσης και μετακίνησης, και κατά συνέπεια λόγω της ατελούς καύσης των υδρογονανθράκων (βενζίνης-πετρελαίου).

Σχετικά με τις υψηλότερες ωριαίες συγκεντρώσεις κατά την ψυχρή περίοδο εντοπίζονται στο Ελευθέριο-Κορδελιό στις 9:00, $\text{NO}_x=199,1997089 \mu\text{g m}^{-3}$ και κατά την θερμή περίοδο πάλι στο Ελευθέριο-Κορδελιό στις 8:00, $\text{NO}_x=102,3305992 \mu\text{g m}^{-3}$ (παρατηρείται και στο σημείο αυτό, η μία ώρα που μεσολαβεί και οφείλεται στην αλλαγή της ώρας, όπως ειπώθηκε και παραπάνω).

Οι χαμηλότερες, αντίστοιχα, συγκεντρώσεις κατά την ψυχρή περίοδο εντοπίζονται στον σταθμό της Νεοχωρούδας στις 6:00 με τιμή $\text{NO}_x=7,87272997 \mu\text{g m}^{-3}$, και κατά την θερμή στον σταθμό του Πανοράματος στις 18:00, $\text{NO}_x = 6,310945946 \mu\text{g m}^{-3}$.

Αναλύοντας την πορεία των καμπυλών του διαγράμματος 3.7 παρατηρείται πως κατά την θερμή περίοδο, από τη 1:00 έως και τις 5:00 η συγκέντρωση των οξειδίων του αζώτου μειώνεται, ενώ από τις 5:00 έως τις 8:00 αυξάνεται, φτάνοντας την ώρα αυτή στη μέγιστη τιμή της (με εξαίρεση τους σταθμούς του Πανοράματος και την Νεοχωρούδας, όπου οι μέγιστες τιμές εμφανίζονται στις 10:00-11:00). Αυτά τα μέγιστα, σε όλους τους σταθμούς τα ακολουθεί ομαλή πτώση μέχρι τις 17:00 και ομαλή αύξηση μέχρι τις 12:00, όπου οι τιμές είναι παρόμοιες με αυτές που επικρατούν στη 1:00.

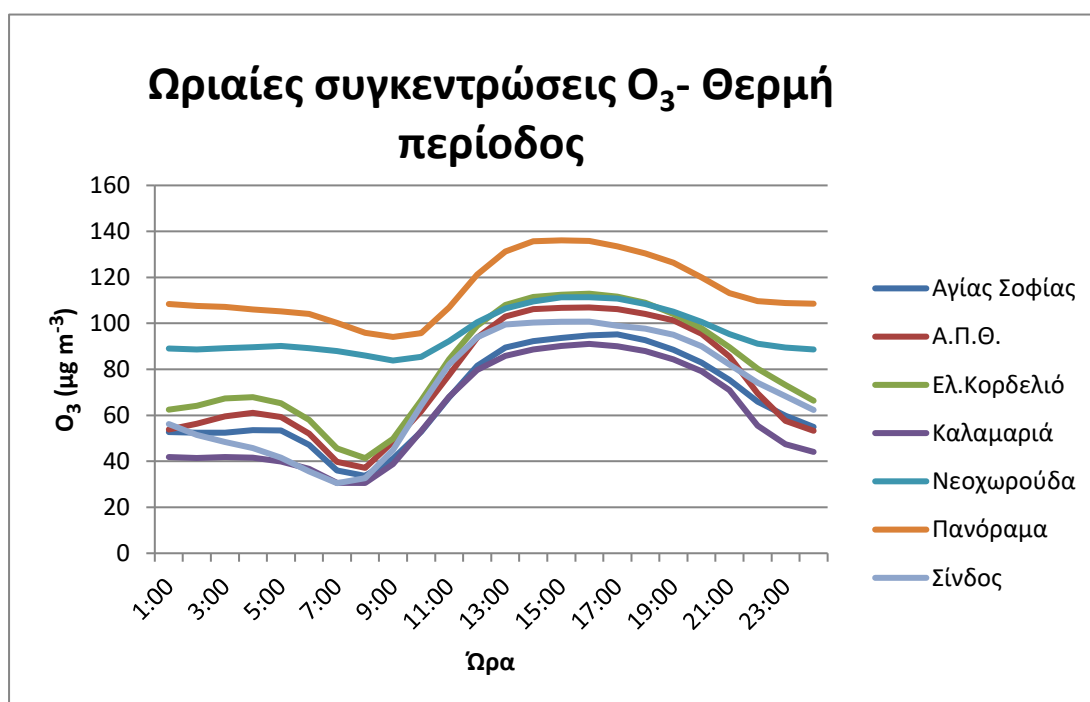
Με την ίδια λογική, κατά την ψυχρή περίοδο, στο διάγραμμα 3.8, οι καμπύλες ξεκινούν με πτωτική πορεία από τη 1:00 έως τις 5:00 και στη συνέχεια έως τις 9:00-11:00 οι συγκεντρώσεις αυξάνονται. Η ίδια ακολουθία παρατηρείται και από τις 9:00-11:00 μέχρι τις 16:00 όπου και πάλι μειώνονται οι τιμές, και εν συνεχεία έως τις 20:00-21:00 αυξάνονται, πλησιάζοντας ή και ξεπερνώντας τις μέγιστες συγκεντρώσεις των 9:00-11:00 (με εξαίρεση τον σταθμό του Ελευθέριου Κορδελιού όπου η συγκέντρωση που παρατηρείται στις 9:00-11:00, είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή των 20:00-21:00, οπότε δεν μπορούμε να τις συγκρίνουμε ή να τις ταυτίσουμε). Τέλος, αυτή η αύξηση ακολουθείται, όπως και στην θερμή περίοδο, από ομαλή πτώση των συγκεντρώσεων από τις 20:00-21:00 έως τις 0:00, όπου οι τιμές είναι παρόμοιες με αυτές που επικρατούν στη 1:00.

Μια πιθανή σειρά των σταθμών με βάση τις ωριαίες συγκεντρώσεις των οξειδίων του αζώτου, ξεκινώντας από αυτούς με τις πιο αυξημένες τιμές είναι : Ελευθέριο-

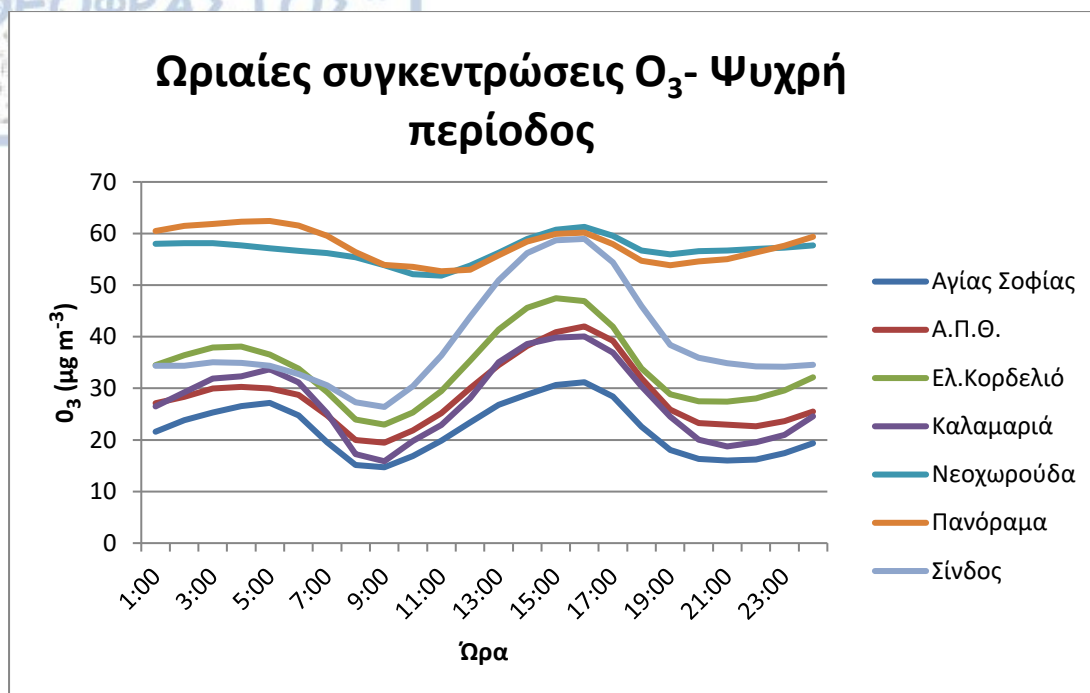
Κορδελιό, Αγίας Σοφίας, Α.Π.Θ. , Καλαμαριά, Σίνδος, Πανόραμα, και Νεοχωρούδα, τόσο στην θερμή όσο και στην ψυχρή περίοδο των ετών.

Στους δύο τελευταίους σταθμούς, δηλαδή στο Πανόραμα και στην Νεοχωρούδα οι μεταβολές των τιμών είναι πολύ μικρές, καθώς οι συγκεντρώσεις των οξειδίων του αζώτου παραμένουν σχεδόν σταθερές (σε χαμηλές τιμές) σε όλη την διάρκεια του 24ώρου και στις δύο περιόδους. Γενικότερα, παρατηρείται πως όσο χαμηλότερες είναι οι τιμές των συγκεντρώσεων, τόσο μικρότερη είναι η διακύμανση των τιμών, ενώ όσο αυξημένες είναι σε σταθμούς όπως αυτόν του Ελευθέριου Κορδελιού τόσο πιο έντονες είναι και οι αυξομειώσεις κατά την διάρκεια του 24ώρου.

3.3.2 Ωριαίες μεταβολές συγκεντρώσεων O_3



Σχήμα 3.9: Ωριαίες μεταβολές συγκεντρώσεων O_3 για την θερμή περίοδο των ετών 2001-2017.



Σχήμα 3.10: Ωριαίες μεταβολές συγκεντρώσεων O₃ για την ψυχρή περίοδο των ετών 2001-2017.

Παρατηρώντας και τα δύο διαγράμματα, διαπιστώνεται πως οι υψηλότερες τιμές των συγκεντρώσεων είναι στους σταθμούς του Πανοράματος και της Νεοχωρούδας τόσο στην ψυχρή όσο και στην θερμή περίοδο. Το γεγονός αυτό έρχεται σε αντίθεση με τα διαγράμματα 3.7 και 3.8 όπου οι σταθμοί αυτοί είχαν τις μικρότερες συγκεντρώσεις NO_x.

Στην ψυχρή περίοδο η μέγιστη συγκέντρωση εντοπίζεται στις 14:00-16:00, ενώ η ελάχιστη στις 10:00-11:00 (πρωτεύον ελάχιστο) αλλά και 21:00-23:00 (δευτερεύον ελάχιστο) το βράδυ. Στην θερμή περίοδο η μέγιστη συγκέντρωση εντοπίζεται στις 14:00-17:00 ενώ η ελάχιστη 8:00-10:00 (πρωτεύον ελάχιστο) και 22:00-24:00 (δευτερεύον ελάχιστο).

Οι ώρες των μέγιστων και ελάχιστων συγκεντρώσεων του όζοντος σχετίζονται άμεσα με τις ώρες όπου η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας και η θερμοκρασία παρουσιάζουν αντίστοιχα τις μέγιστες και ελάχιστες τιμές τους εντός του 24ώρου. Πιο αναλυτικά τις μεσημβρινές ώρες, όπου η ένταση και η διάρκεια της ηλιακής ακτινοβολίας αλλά και η θερμοκρασία παρουσιάζουν τις μέγιστες τιμές τους, οι συγκεντρώσεις του όζοντος σε όλους τους σταθμούς παρουσιάζουν και αυτές σημαντική αύξηση. Αντίστοιχα τις πρωινές αλλά και βραδινές ώρες όπου η ηλιακή ακτινοβολία είναι ελάχιστη και οι θερμοκρασίες είναι αρκετά χαμηλές, οι αντιδράσεις

παραγωγής όζοντος δεν πραγματοποιούνται και έτσι οι συγκεντρώσεις παραμένουν σε μειωμένες τιμές. Για τους λόγους αυτούς λοιπόν, όπως είναι λογικό, κατά την θερμή περίοδο οι τιμές των συγκεντρώσεων του όζοντος είναι σχεδόν διπλάσιες από αυτές της ψυχρής περιόδου, λόγω της αυξημένης ηλιακής ακτινοβολίας που φτάνει στην γη και κατά συνέπεια λόγω των φωτοχημικών αντιδράσεων που ευνοούνται και παράγουν περισσότερες ποσότητες όζοντος.

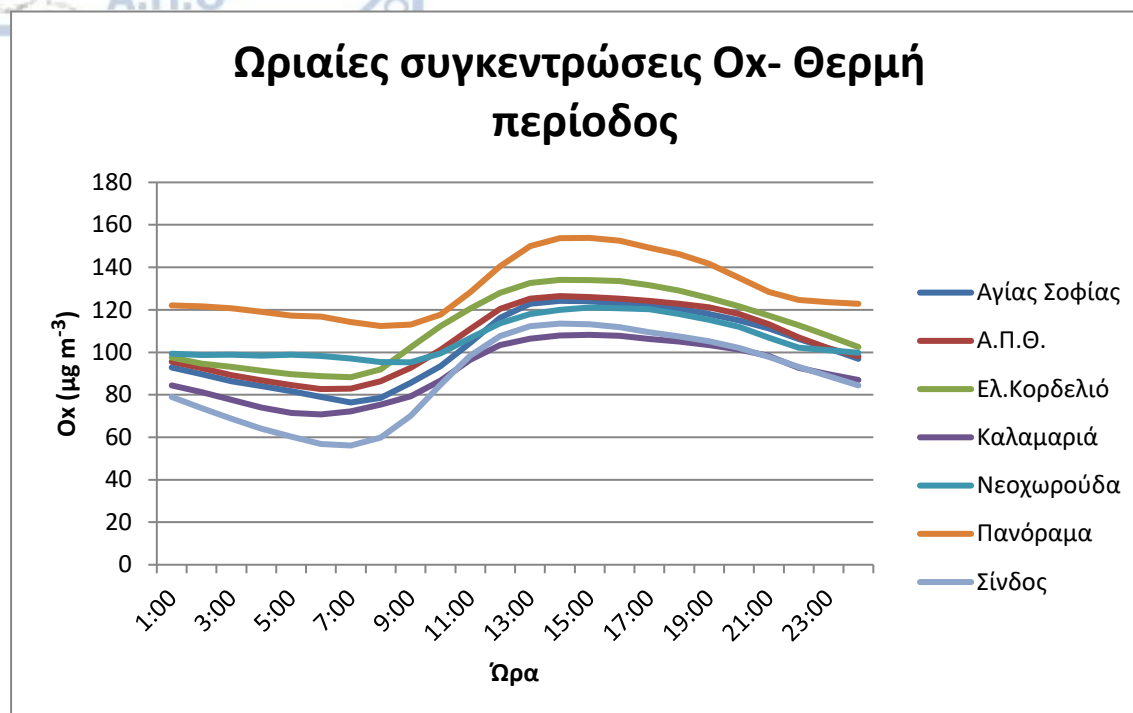
Κατά την θερμή περίοδο οι υψηλότερες συγκεντρώσεις όζοντος παρουσιάζονται στον σταθμό του Πανοράματος στις 15:00 με τιμή $O_3=136,0968209 \mu g m^{-3}$ και οι χαμηλότερες στην Σίνδο στις 7:00 με τιμή $30,48521526 \mu g m^{-3}$. Αντίστοιχα κατά την ψυχρή περίοδο οι υψηλότερες συγκεντρώσεις όζοντος παρουσιάζονται στον σταθμό του Πανοράματος στις 5:00 με τιμή $O_3=62,43809419 \mu g m^{-3}$, και οι χαμηλότερες στον σταθμό της Αγίας Σοφίας στις 9:00 με τιμή $O_3=14,70040509 \mu g m^{-3}$.

Σχετικά με την πορεία των καμπυλών, κατά την θερμή περίοδο των ετών, η συγκέντρωση του όζοντος παρουσιάζει πτώση από τη 1:00 έως τις 7:00-8:00, όπου παρατηρούνται οι ελάχιστες συγκεντρώσεις όλων των σταθμών. Οι τιμές αυτές ακολουθούνται από σημαντική αύξηση έως τις 16:00-17:00 όπου παρατηρούνται τα μέγιστα όλων των συγκεντρώσεων για τους επτά υπό μελέτη σταθμούς. Τέλος, κατά την θερμή περίοδο τις μέγιστες τιμές των ωρών 16:00-17:00 τις ακολουθεί ομαλή πτώση έως τις 0:00 και οι τιμές πλησιάζουν αυτές που ισχύουν και στην αρχή των διαγραμμάτων, δηλαδή κατά τη 1:00.

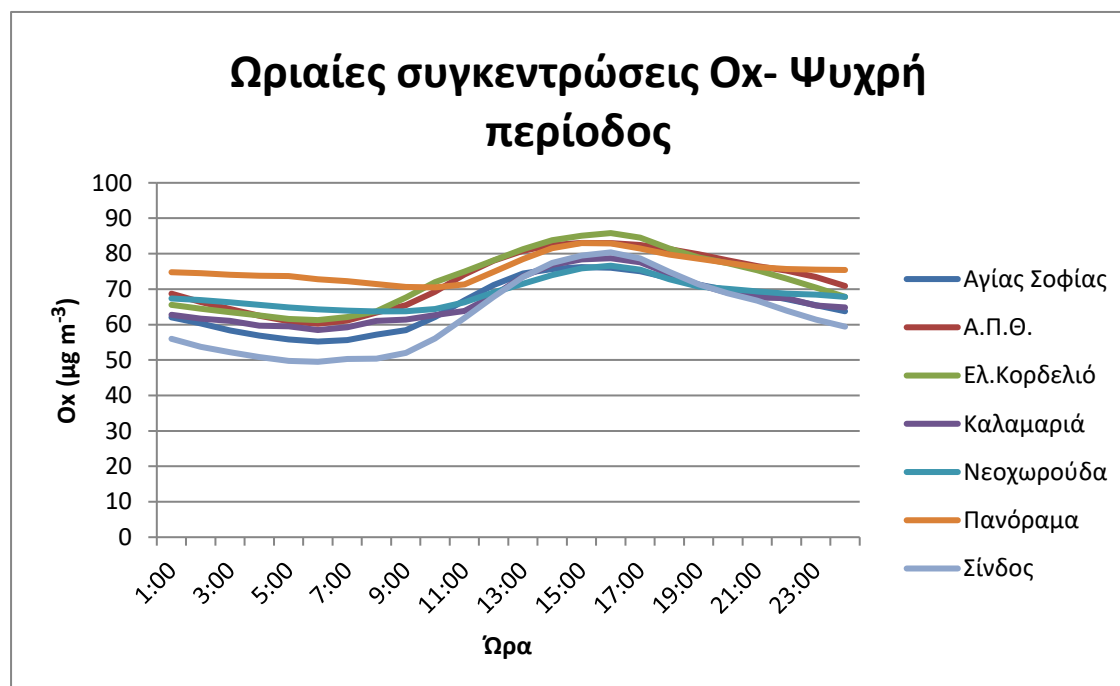
Παρόμοια πορεία παρουσιάζουν και οι συγκεντρώσεις του όζοντος κατά την ψυχρή περίοδο των ετών, καθώς ξεκινούν με μικρή αύξηση από τη 1:00 έως τις 4:00-5:00, ή διατηρούν σταθερές τις τιμές τους τις ώρες αυτές (π.χ. σταθμός Νεοχωρούδας με σταθερή τιμή περίπου $O_3 = 58 \mu g m^{-3}$). Από τις 4:00-5:00 έως τις 9:00 παρουσιάζεται πτώση των συγκεντρώσεων, οι οποίες ακολουθούνται από αύξηση μέχρι τις 16:00 και μείωση ξανά έως τις 21:00. Τέλος, από τις 21:00 έως τις 0:00 παρατηρείται μικρή αύξηση, και οι τελικές τιμές είναι $1-2 \mu g m^{-3}$ χαμηλότερες από αυτές που παρατηρούνται στη 1:00.

Στην κατάταξη των σταθμών με βάση τις συγκεντρώσεις του όζοντος για την ψυχρή περίοδο, ξεκινώντας από τον σταθμό με τις μεγαλύτερες τιμές, η σειρά είναι η εξής : Πανόραμα, Νεοχωρούδα, Σίνδος, Ελευθέριο-Κορδελιό, Α.Π.Θ., Καλαμαριά, και Αγίας Σοφίας, ενώ για την θερμή: Πανόραμα, Νεοχωρούδα, Ελευθέριο-Κορδελιό, Α.Π.Θ., Αγίας Σοφίας, Σίνδος, και Καλαμαριά.

3.3.3 Ωριαίες μεταβολές συγκεντρώσεων Οx



Σχήμα 3.11: Ωριαίες μεταβολές συγκεντρώσεων Οx για την θερμή περίοδο των ετών 2001-2017.



Σχήμα 3.12 : Ωριαίες μεταβολές συγκεντρώσεων Οx για την θερμή περίοδο των ετών 2001-2017.

Παρατηρώντας τα διαγράμματα 3.11 και 3.12, και συγκρίνοντας τα με τα ωριαία διαγράμματα του όζοντος και των οξειδίων του αζώτου, καταλήγουμε στο ίδιο

συμπέρασμα με αυτό των μηνιαίων διαγραμμάτων, δηλαδή στο ότι οι καμπύλες των σταθμών του Οχ, ακολουθούν ίδια πορεία με αυτή του όζοντος και αντίθετη με αυτή των οξειδίων του αζώτου, παρά το γεγονός ότι αποτελεί άθροισμα αυτών. Η επιρροή λοιπόν που ασκείται στο Οχ είναι μεγαλύτερη από το όζον και μικρότερη από τα οξείδια του αζώτου.

Όπως φαίνεται στα διαγράμματα, οι υψηλές συγκεντρώσεις του Πανοράματος οφείλονται στις υψηλές συγκεντρώσεις του όζοντος στον σταθμό αυτό, ενώ οι υψηλές συγκεντρώσεις του σταθμού του Ελευθέριου- Κορδελιού οφείλονται και στις συγκεντρώσεις των οξειδίων του αζώτου (κατά συνέπεια του διοξειδίου του αζώτου).

Κατά την ψυχρή περίοδο οι μεγαλύτερες τιμές του Οχ εντοπίζονται στις 14:00-16:00, όπως ακριβώς και τις τιμές του όζοντος, ενώ οι χαμηλότερες εντοπίζονται στις 9:00-10:00 στους σταθμούς του Πανοράματος και της Νεοχωρούδας και στις 5:00-7:00 σε όλους τους υπόλοιπους σταθμούς.

Για την θερμή περίοδο οι υψηλότερες συγκεντρώσεις παρουσιάζονται στις 13:00-15:00, δηλαδή μια ώρα νωρίτερα από ότι στην ψυχρή περίοδο, και οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις στις 6:00-8:00.

Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται κυρίως στο διάγραμμα 3.11, δηλαδή σε αυτό της θερμής περιόδου, λόγω της μεγάλης επιρροής που ασκεί το όζον στην πορεία του Οχ, και όπως προαναφέρθηκε λόγω της ηλιακής ακτινοβολίας που είναι περισσότερη τους καλοκαιρινούς-θερινούς μήνες και καθιστά εφικτή την παραγωγή του όζοντος μέσω των φωτοχημικών αντιδράσεων.

Στη θερμή περίοδο η υψηλότερη συγκέντρωση εντοπίζεται στο Πανόραμα στις 15:00 με τιμή $Ox = 153,8689451 \mu g m^{-3}$ και η χαμηλότερη συγκέντρωση στη Σίνδο στις 7:00 με τιμή $Ox = 56,12969504 \mu g m^{-3}$, ενώ για την ψυχρή η υψηλότερη είναι στο Ελευθέριο-Κορδελιό στις 16:00 με τιμή $Ox = 85,81630108 \mu g m^{-3}$ και η χαμηλότερη στη Σίνδο στις 6:00 με τιμή $Ox = 49,49067912 \mu g m^{-3}$.

Κατά την θερμή περίοδο οι πορεία των καμπυλών ξεκινά με πτώση από τη 1:00 έως τις 7:00-9:00, και αύξηση έως τις 14:00-15:00, όπου παρατηρούνται οι μέγιστες τιμές των συγκεντρώσεων. Τέλος, ακολουθεί πτώση έως τις 0:00 καταλήγοντας σε συγκεντρώσεις ίδιες ή ελαφρώς πιο αυξημένες από αυτές που εντοπίζονται στον κάθε σταθμό 1:00 το βράδυ.

Σχετικά με την ψυχρή περίοδο, η πορεία των συγκεντρώσεων είναι πτωτική από τη 1:00 μέχρι τις 6:00 (ή μέχρι τις 9:00 στον σταθμό του Πανοράματος). Ακολουθεί

αύξηση των συγκεντρώσεων, με κορύφωση στις 16:00, όπου παρατηρείται σε όλους τους σταθμούς η μέγιστη τιμή. Τέλος, ακολουθεί πτώση των συγκεντρώσεων μέχρι τις 0:00, όπου οι τιμές είναι $1-2 \mu\text{g m}^{-3}$ υψηλότερες από αυτές που παρατηρούνται στη 1:00.

Αντίστοιχα με τις υπόλοιπες κατατάξεις των σταθμών, στην θερμή περίοδο μεγαλύτερες συγκεντρώσεις παρουσιάζουν οι σταθμοί του Πανοράματος του Ελευθερίου-Κορδελιού, του Α.Π.Θ. και της Νεοχωρούδας, και χαμηλότερες συγκεντρώσεις παρουσιάζουν οι σταθμοί της Αγίας Σοφίας, της Σίνδου, και της Καλαμαριάς. Για την ψυχρή περίοδο, μεγάλες συγκεντρώσεις παρουσιάζουν οι σταθμοί του Ελευθέριου- Κορδελιού, του Πανοράματος, και του Α.Π.Θ., και χαμηλότερες οι σταθμοί της Αγίας Σοφίας, της Καλαμαριάς, της Νεοχωρούδας και της Σίνδου.

4.1 Συμπεράσματα αναλύσεων

Στο προηγούμενο κεφάλαιο, αναλύθηκε η πορεία των οξειδίων του αζώτου, του όζοντος και του Ο_x, μέσω των διαγραμμάτων που κατασκευάστηκαν σύμφωνα με τις μετρήσεις των σταθμών της Περιφέρειας Κεντρικής Μακεδονίας για την διάρκεια των ετών 2001-2017. Πιο αναλυτικά, στα τρία υποκεφάλαια, παρουσιάζονται και μελετώνται τα γραφήματα σε ετήσια-διαχρονική, μηνιαία και ωριαία (θερμής και ψυχρής περιόδου) αντίστοιχα κλίμακα. Η ερμηνεία των τάσεων και η εξαγωγή των συμπερασμάτων των εν λόγω ρύπων, συνοψίζονται στις παραγράφους που ακολουθούν.

Σε όλων των διαγραμμάτων την πορεία, παρατηρήθηκε πως όσο υψηλότερες είναι οι συγκεντρώσεις τόσο μεγαλύτερη είναι και η διακύμανση των τιμών, ενώ αντίθετα, σταθμοί με χαμηλές τιμές, παρουσιάζουν σχετικά σταθερή πορεία.

Σχετικά με τις υψηλότερες και χαμηλότερες συγκεντρώσεις των ρύπων στους σταθμούς, το NO_x τόσο σε διαχρονική όσο και σε μηνιαία και ωριαία βάση, παρουσιάζει τις μέγιστες τιμές του στους σταθμούς του Ελευθέριου Κορδελιού και της Αγίας Σοφίας και τις χαμηλότερες στους σταθμούς του Πανοράματος και της Νεοχωρούδας. Αντίθετα, στο Ο_x και Ο₃ οι υψηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται στους σταθμούς του Πανοράματος και την Νεοχωρούδας και οι χαμηλότερες στην πλατεία της Αγίας Σοφίας και στο Ελευθέριο Κορδελιό. Το γεγονός αυτό, οφείλεται στην σχέση που έχουν οι τρεις αυτοί ρύποι μεταξύ τους. Όπως έχει ήδη ειπωθεί στο 1^ο κεφάλαιο, το NO_x αυξάνεται κυρίως μέσω της κίνησης των οχημάτων, των εγκαταστάσεων κεντρικής θέρμανσης (σε μικρό βαθμό), των βιομηχανικών μονάδων, των μονάδων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και γενικότερα των μηχανισμών εσωτερικής καύσης. Η αύξηση λοιπόν των οξειδίων του αζώτου, μέσω των προαναφερόμενων πηγών, οδηγεί στην καταστροφή του όζοντος (βλ. χημικές σχέσεις κεφαλαίου 1). Για τον λόγω αυτό σταθμοί με μεγάλες συγκεντρώσεις του ενός ρύπου, δεν είναι εφικτό να παρουσιάσουν αυξημένες τιμές και του άλλου, αφού θεωρούνται αντιστρόφως ανάλογες μεταβλητές. Σε αντίθεση με την σχέση αυτή, η όμοια σχεδόν πορεία των συγκεντρώσεων του όζοντος με το Ο_x, φανερώνουν την άρρηκτη σχέση

που υπάρχει μεταξύ τους και την μεγάλη επιρροή που ασκεί το πρώτο στο δεύτερο.

Για τις ετήσιες-διαχρονικές διακυμάνσεις το μόνο συμπέρασμα που μπορεί να εξαχθεί, αφορά την πορεία του NO_x, το οποίο παρουσιάζει πτωτική σχεδόν τάση όλα τα χρόνια μελέτης του, με εξαίρεση μεμονωμένες αναστροφές κατά τα έτη 2006-2009, όπου σε ορισμένους σταθμούς οι συγκεντρώσεις αυξάνονται. Οι ρύποι O_x και O₃ αντίστοιχα, παρουσιάζουν αρκετές μεταβολές κατά την διάρκεια των υπό μελέτη ετών, επομένως δεν μπορεί να δοθεί εύκολα χαρακτηρισμός της τάσης τους.

Για τα μηνιαία διαγράμματα, το NO_x παρουσιάζει υψηλές συγκεντρώσεις τους χειμερινούς μήνες (Νοέμβριο- Φεβρουάριο) και χαμηλές τους θερινούς μήνες (Ιούνιο-Αύγουστο), σε αντίθεση με τα O_x και O₃, όπου οι αυξημένες συγκεντρώσεις εμφανίζονται το καλοκαίρι και οι μειωμένες τον χειμώνα. Οι υψηλές συγκεντρώσεις του NO_x οφείλονται στην μειωμένη ηλιακή ακτινοβολία που φτάνει στα κατώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας, έχοντας ως αποτέλεσμα οι αντιδράσεις μεταξύ των NO, O₃, και NO₂ να γίνονται πιο αργά και να συσσωρεύουν στην ατμόσφαιρα μεγάλες ποσότητες οξειδίων του αζώτου. Επιπλέον, η μείωση του πάχους του οριακού στρώματος, οδηγεί στην συμπύκνωση κοντά στην επιφάνεια, και στην ακόμα μεγαλύτερη αύξηση των οξειδίων του αζώτου. Τέλος, αν και σε μικρό ποσοστό (περίπου 0.5%), αυτές οι αυξημένες συγκεντρώσεις, οφείλονται στην αυξημένη ανάγκη για θέρμανση κατά την περίοδο με χαμηλές θερμοκρασιακές τιμές, αλλά και στην εγκατάλειψη του αστικού περιβάλλοντος από τον πληθυσμό για παραθεριστικούς σκοπούς κατά τους θερινούς μήνες. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις του όζοντος, από την άλλη, κατά τους θερινούς μήνες, οφείλεται στην αυξημένη ηλιακή ακτινοβολία που φτάνει στην κατώτερη ατμόσφαιρα την περίοδο αυτή, και κατά συνέπεια ευνοεί και επιτρέπει την πραγματοποίηση των φυσικοχημικών αντιδράσεων που παράγουν τον ρύπο αυτό. Η διατήρηση αυτής της αυξημένης ποσότητας του O₃, εξαρτάται άμεσα από την μείωση των ενώσεων που συμβάλλουν στην καταστροφή του, δηλαδή από τις χαμηλές συγκεντρώσεις του NO_x και των πτητικών οργανικών ενώσεων.

Όπως παρατηρείται και στα διαγράμματα 3.2.1, 3.2.2, και 3.2.3 λόγω πυκνότερης δόμησης, συχνότερης κυκλοφορίας και μεγαλύτερης ανάπτυξης βιομηχανικών και άλλων δραστηριοτήτων στο κέντρο της πόλης, οι αστικοί σταθμοί παρουσιάζουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις NO_x, ενώ οι συγκεντρώσεις των O₃ και O_x είναι αυξημένες στους περιφερειακούς κυρίως σταθμούς. Στην κατάταξη αυτή, ο σταθμός της Σίνδου, παρά το γεγονός ότι δεν ανήκει στο κέντρο της πόλης αλλά απέχει αρκετά από αυτό, έχει παρόμοιες συγκεντρώσεις με τους αστικούς σταθμούς λόγω της έντονης

βιομηχανικής ανάπτυξης που παρουσιάζει.

Τέλος, σχετικά με τα ωριαία διαγράμματα, το NO_x κατά την θερμή περίοδο παρουσιάζει τις μέγιστες τιμές του στις 7:00-9:00 και τις ελάχιστες στις 4:00-6:00 και 16:00-19:00, ενώ κατά την ψυχρή περίοδο, οι υψηλές συγκεντρώσεις εντοπίζονται στις 8:00-9:00 και 20:00-22:00 και οι χαμηλές στις 4:00-5:00 και 15:00-17:00. Παρατηρείται, λοιπόν, πως οι ώρες με αυξημένες συγκεντρώσεις NO_x είναι οι ώρες κυκλοφοριακής αιχμής, και πως οι τιμές είναι μεγαλύτερες την ψυχρή και όχι την θερμή περίοδο, λόγω της μειωμένης ηλιακής ακτινοβολίας που φτάνει στα κατώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας, της μείωσης του πάχους του οριακού στρώματος, και σε μικρότερο βαθμό λόγω των αυξημένων αναγκών θέρμανσης και μετακίνησης, και κατά συνέπεια της ατελούς καύσης των υδρογονανθράκων (βενζίνης-πετρελαίου). Οι συγκεντρώσεις του O₃, κατά την θερμή περίοδο παρουσιάζουν τις μέγιστες τιμές του στις 14:00-17:00 και τις ελάχιστες στις 8:00-10:00 και 22:00-24:00, ενώ κατά την ψυχρή περίοδο, οι υψηλές συγκεντρώσεις εντοπίζονται στις 14:00-16:00 και οι χαμηλές στις 10:00-11:00 και 21:00-23:00. Οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές του όζοντος στο σημείο αυτό, οφείλονται στην ένταση και στη διάρκεια οπού η ηλιακή ακτινοβολία φτάνει στην κατώτερη ατμόσφαιρα, και για τον λόγο αυτό οι αυξημένες συγκεντρώσεις παρατηρούνται κατά τις μεσημβρινές κυρίως ώρες. Επίσης, για τα ωριαία διαγράμματα του όζοντος, αξίζει να σημειωθεί πως κατά την θερμή περίοδο, οι συγκεντρώσεις είναι σχεδόν διπλάσιες από αυτές της ψυχρής περιόδου. Αντίστοιχα, για το O_x, κατά την θερμή περίοδο οι μέγιστες τιμές παρατηρούνται στις 13:00-15:00 και οι ελάχιστες στις 6:00-8:00, ενώ κατά την ψυχρή περίοδο, οι υψηλές συγκεντρώσεις εντοπίζονται στις 14:00-16:00 και οι χαμηλότερες στις 9:00-10:00 για τους σταθμούς του Πανοράματος και της Νεοχωρούδας, και στις 5:00-7:00 για όλους τους υπόλοιπους σταθμούς. Η μετατόπιση των καμπυλών κατά μια ώρα κατά την θερμή περίοδο των ετών, πιθανόν να οφείλεται στην αλλαγή της ώρας που μεσολαβεί από το ένα στο άλλο διάστημα.



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική βιβλιογραφία:

Αθανάσιος Δ. Τσικερδέκης, 2013. Μεταβλητότητα όζοντος επιφανείας στην περιφέρεια της ανατολικής Μεσογείου.

Β. Γεντεκάκης, Ιωάννης. (1999). Ατμοσφαιρική ρύπανση, Επιπτώσεις, Έλεγχος & Εναλλακτικές τεχνολογίες. Πανεπιστήμιο Πάτρας: Τζιόλα.

Γεντεκάκης Ι. (2010). Ατμοσφαιρική Ρύπανση: επιπτώσεις, έλεγχος & εναλλακτικές τεχνολογίες (2η έκδοση). Χανιά. Εκδόσεις Κλειδάριθμος.

ΕΔΠΑΡ, Εθνικό Δίκτυο Παρακολούθησης Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης.

Ζάνης Πρόδρομος (2008). Σημειώσεις για την ατμοσφαιρική ρύπανση και χημεία της ατμόσφαιρας.

Ζάνης Πρόδρομος (2010). Σημειώσεις Μεταπτυχιακού Μαθήματος Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης.

Ζάνης Πρόδρομος (2014). Σημειώσεις για την Ρύπανση και Χημεία της Ατμόσφαιρας. Θεσσαλονίκη. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Γεωλογίας, Τομέας Μετεωρολογίας-Κλιματολογίας.

Καλησώρας Θ. Αλκιβιάδης, 2018 , Διπλωματική εργασία «Μελέτη της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην πόλη της Θεσσαλονίκης». Θεσσαλονίκη. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Γεωλογίας, Τομέας Μετεωρολογίας-Κλιματολογίας.

Λαζαρίδης Μ. (2005). Ατμοσφαιρική Ρύπανση με Στοιχεία Μετεωρολογίας. Θεσσαλονίκη. Εκδόσεις Τζιόλα.

Μέλας Δημήτρης (2004). Φυσική Ατμοσφαιρικού Περιβάλλοντος. Θεσσαλονίκη. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Φυσικής, Εργαστήριο Φυσικής της Ατμόσφαιρας.



Μελάς Δημήτρης (2007). Ατμοσφαιρική διάχυση και διασπορά.

Μελάς Δημήτρης (2012). Ατμοσφαιρική Διάχυση και Διασπορά. Θεσσαλονίκη. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Φυσικής, Εργαστήριο Φυσικής της Ατμόσφαιρας.

Μελάς Δ., Μπάης Α., Μπαλής Δ. (2015). Ατμοσφαιρική Τεχνολογία. (ηλεκτρ. βιβλίο). Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών.

Μπάης Α. (2005). Φυσική της Ατμόσφαιρας, μέρος II, ατμοσφαιρική σύσταση, παγκόσμιοι κύκλοι, χρόνοι ζωής και αιωρούμενα σωματίδια. Θεσσαλονίκη. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Φυσικής, Εργαστήριο Φυσικής της Ατμόσφαιρας.

Ντουμανάκης Ε. και Νικολάου Κ. , 2011, Διακύμανση ατμοσφαιρικών ρύπων σε συνάρτηση με την κυκλοφοριακή κίνηση και τις μετεωρολογικές συνθήκες της πόλης της Θεσσαλονίκης, 4^ο περιβαλλοντικό Συνέδριο Μακεδονίας.

Περιφέρεια Κεντρικής Μακεδονίας, Διεύθυνση Περιβάλλοντος και Χωρικού Σχεδιασμού, Τμήμα Περιβάλλοντος. (Σεπτέμβριος 2014). Έκθεση Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης 2013, Παπακώστα Ελένη, Συμεωνίδης Θεόδωρος, Τσαγκαρλής Γεώργιος.

Τρεμούλης Ε. (2012). Μελέτη της φωτοχημικής ρύπανσης στην πόλη της Θεσσαλονίκης. Μεταπτυχιακή Διατριβή Ειδίκευσης. Θεσσαλονίκη. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τομέας Μετεωρολογίας, Κλιματολογίας και Ατμοσφαιρικού Περιβάλλοντος.

Φυτιάνος Κ., Σαμαρά-Κωνσταντίνου Κ. (2009). Χημεία Περιβάλλοντος. Θεσσαλονίκη. Εκδόσεις University Studio Press.

Φλόκας Α. Α. (1997). Μαθήματα Μετεωρολογίας και Κλιματολογίας (2η έκδοση). Θεσσαλονίκη. Εκδόσεις Ζήτη.



Ξενόγλωσση βιβλιογραφία:

Cooper, O. R., Parrish, D. D., Stohl, A., Trainer, M., Nedelec, P., Thouret, V., Cammas, J. P., et al. (2010). Increasing springtime ozone mixing ratios in the free troposphere over western North America. *Nature*, 463(7279), 344–348. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1038/nature08708>.

IPCC (2001). *Climate change 2001: The scientific basis*, Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the IPCC. Eds. Houghton, J.T., Ding, Y., Griggs, D.J., Noguer, M., Van der Linden, P.J., Dai, X., Maskell, K., and Johnson, C.A., Chapter 2, *Observed Climate Variability and Change*, p. 99-182, Cambridge University Press, Cambridge, UK.

IPCC. (2007). *Couplings between changes in the climate system and biogeochemistry*. <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Couplings+Between+Changes+in+the+Climate+System+and+Biogeochemistry#0>.

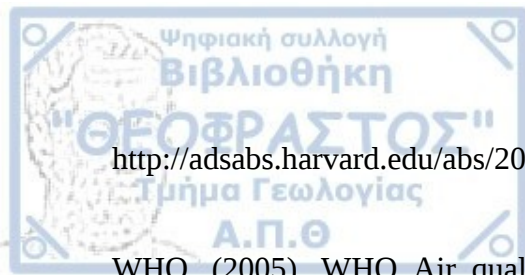
Kinney, P. L. (2008). Climate change, air quality, and human health. *American journal of preventive medicine*, 35(5), 459–67. doi:10.1016/j.amepre.2008.08.025.

Lin, W., Xu, X., Ge, B., & Zhang, X. (2009). Characteristics of gaseous pollutants at Gucheng, a rural site southwest of Beijing. *J. of Geophys. Res.*

Lin W., Xu X, Ge B. and Liu X. (2011): Gaseous pollutants in Beijing urban area during the heating period 2007-2008: variability, sources, meteorological and chemical impacts. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*

Reddy Patrick J. (2008) ozone Photochemistry and Meteorology Presentation for the regional air quality council ozone Stakeholders meeting.

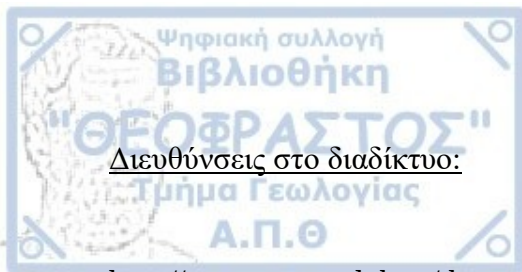
Verstraeten, W. (2012). Understanding patterns of variability in tropospheric ozone over Europe and eastern Asia in 2005-2009 using TES observations and the TM5 chemistry transport. *EGU General Assembly*, 14(x), 3215. Retrieved from



<http://adsabs.harvard.edu/abs/2012EGUGA..14.3215V>.

WHO. (2005). WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide.

WHO. (2009). Health risks of ozone from long-range transboundary air pollution.



Διευθύνσεις στο διαδίκτυο:

<http://www.meteoclub.gr/themata/egkyklopaideia/7165-atmosphere-of-the-earth-part-1>

http://195.134.76.37/chemicals/chem_ozone.htm

<http://faculty.uca.edu/johnc/life1440.htm>

<http://5dim-pyrgou.ilei.sch.gr/climate/html/ozon.htm>

<https://svs.gsfc.nasa.gov/12094>

http://physiclessons.blogspot.com/2012/03/blog-post_48.html

http://www.geo.auth.gr/431/th/Lesson08_Wind.pdf

https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/pm2.5_scale_graphiccolor_2.jpg

<http://www.pkm.gov.gr/>

https://scholar.google.gr/scholar?q=lin+et+al+2011&hl=el&as_sdt=0&as_vis=1&oi=scholar

<https://www.wikipedia.org/>