



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ

Τμήμα
Χημικών
Μηχανικών

Χαρακτηρισμός ατμοσφαιρικών νανοσωματιδίων ($PM_{0.1}$) σε διαφορετικές περιοχές



Αθανασία Αδάμη

Ιούλιος 2025



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ

Τμήμα
Χημικών
Μηχανικών



ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ – ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ – ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ

Χαρακτηρισμός ατμοσφαιρικών νανοσωματιδίων (PM_{0.1}) σε διαφορετικές περιοχές

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΤΗΣ
Αθανασίας Αδάμη

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: Σπύρος Πανδής
ΕΠΙΤΡΟΠΗ: Ι. Κούκος, Σ. Πανδής, αναπλ. μέλος Χ. Παρασκευά

ΠΑΤΡΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2025

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα ατμοσφαιρικά σωματίδια (αεροζόλ) είναι από τους πιο επικίνδυνους ρύπους για την ανθρώπινη υγεία. Σύγχρονες μελέτες δείχνουν ότι τα νανοσωματίδια (αυτά με διάμετρο μικρότερη από 0.1 μm , $\text{PM}_{0.1}$) είναι ιδιαίτερα επικίνδυνα για την υγεία μας λόγω της ικανότητάς τους να μετακινούνται στο ανθρώπινο σώμα. Η μελέτη αυτή επικεντρώνεται πρώτα στον προσδιορισμό της πυκνότητας των νανοσωματιδίων για τρεις διαφορετικούς τύπους περιβάλλοντος, αστικό (κέντρο της Αθήνας), απομακρυσμένο (νησί του Πόρου) και εσωτερικό χώρο στάθμευσης (Πάτρα, parking Veso Mare), και στη συνέχεια με την υπολογιζόμενη βέλτιστη πυκνότητα προσδιορίζει τη κατανομή συγκέντρωσης μάζας των σωματιδίων $\text{PM}_{0.1}$.

Στην Αθήνα και τον Πόρο, συγκρίνοντας τη συγκέντρωση μάζας των σωματιδίων από τη χρήση μετρήσεων κατανομής μεγέθους σωματιδίων με τη ζύγιση των υποστρωμάτων του Electrical Low Pressure Impactor (ELPI), υπολογίσθηκε πυκνότητα 1.4 g cm^{-3} για τα $\text{PM}_{0.1}$ ενώ για τον εσωτερικό χώρο στάθμευσης στη Πάτρα, 1.3 g cm^{-3} . Ο εσωτερικός χώρος στάθμευσης είχε υψηλότερες συγκεντρώσεις $\text{PM}_{0.1}$ σε σύγκριση με τις άλλες δυο περιοχές ενώ το απομακρυσμένο περιβάλλον τις χαμηλότερες.

Στη συνέχεια έγινε ο χαρακτηρισμός των σωματιδίων $\text{PM}_{0.1}$ των τριών περιοχών με βάση τη τοξικότητα τους, καταλήγοντας πως τα σωματίδια στον Πόρο εμφάνισαν την υψηλότερη τοξικότητα ανά μονάδα μάζας πιθανότατα λόγω της ατμοσφαιρικής τους γήρανσης. Τα φρέσκα σωματίδια στον εσωτερικό χώρο στάθμευσης στη Πάτρα είχαν την σχετικά μικρότερη τοξικότητα ενώ για την Αθήνα, η τοξικότητα των σωματιδίων $\text{PM}_{0.1}$ ανά μονάδα μάζας ήταν σε μεσαία επίπεδα. Η πρώτη αυτή μελέτη της τοξικότητας των $\text{PM}_{0.1}$ υποδεικνύει ότι ίσως καθώς τα σωματίδια μένουν περισσότερο χρόνο στην ατμόσφαιρα γίνονται πιο τοξικά λόγω των ατμοσφαιρικών αντιδράσεων που παράγουν δευτερογενείς ρύπους.

ABSTRACT

Atmospheric particles (aerosols) are among the most dangerous pollutants for human health. Recent studies suggest that nanoparticles (those with a diameter smaller than 0.1 μm , PM_{0.1}) are particularly hazardous to our health due to their ability to move throughout the human body. This study focuses on determining the particle density in three different types of environments: an urban area (Athens city center), a remote location (island of Poros), and an indoor parking facility (Patras, Veso Mare parking). Based on the calculated optimal density, it then determines the concentration distribution of PM_{0.1} particles.

In Athens and Poros, by comparing the particle mass concentration from particle size distribution measurements with the gravimetric analysis of the Electrical Low Pressure Impactor substrates, the PM_{0.1} density was found to be 1.4 g cm⁻³, whereas for the indoor parking facility in Patras, it was 1.3 g cm⁻³. The indoor parking environment exhibited higher levels of PM_{0.1} compared to the other two areas, while the remote location had the lowest levels.

PM_{0.1} particles from the three areas were characterized based on their toxicity. It was found that the particles in Poros exhibited the highest toxicity per unit mass, whereas the indoor parking facility in Patras showed lower toxicity. In Athens, the PM_{0.1} particle toxicity was at moderate levels.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Μελέτης της Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης στο τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών και στο Κέντρο Ατμοσφαιρικής Ποιότητας και Κλιματικής Αλλαγής (C-STACC) στο Ινστιτούτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής του ΙΤΕ. Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όσους συνέβαλλαν στη διεξαγωγή αυτής.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Σπύρο Πανδή, για την πολύτιμη καθοδήγησή του, τις συμβουλές, καθώς και την υποστήριξή του καθ' όλη τη διάρκεια της πραγματοποίησης της εργασίας. Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Γεωργία Αργυροπούλου για την υποστήριξη για όποτε τη χρειαζόμουν και τη συνεργασία κατά τη διάρκεια των πειραμάτων καθώς και την Μαρία Γεωργοπούλου για την συνεργασία μας στον προσδιορισμό της τοξικότητας των σωματιδίων. Ευχαριστώ επίσης και τα υπόλοιπα μέλη του C-STACC που μου έδωσαν την ευκαιρία να συμμετάσχω σε μια τέτοια ομάδα.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην οικογένεια μου, του γονείς μου και τα αδέρφια μου, αλλά και στους φίλους μου για τη συμπαράσταση και τη στήριξη καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

1.	ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	14
1.1	Ιστορική αναδρομή.....	14
1.2	Ατμοσφαιρική ρύπανση.....	15
1.2.1	Ατμοσφαιρικοί ρύποι.....	15
1.3	Αιωρούμενα σωματίδια.....	16
1.3.1	Πηγές.....	17
1.3.2	Διάμετροι σωματιδίων.....	18
1.4	Αιωρούμενα σωματίδια PM _{0.1}	19
1.5	Οξειδωτικό δυναμικό.....	21
1.6	Σκοπός παρούσας εργασίας.....	22
2.	ΟΡΓΑΝΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ.....	23
2.1	Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS).....	23
2.1.1	Condensation Particle Counter (CPC).....	24
2.2	Condensation Particle Counter (CPC ₅₀).....	25
2.3	Electrical Low Pressure Impactor (ELPI+).....	26
2.3.1	Υποστρώματα συλλογής σωματιδίων στο ELPI+.....	28
2.3.2	Προσδιορισμός μάζας σωματιδίων με ζύγιση των υποστρωμάτων.....	29
2.4	Μέθοδος μέτρησης οξειδωτικού δυναμικού.....	30
3.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	34
3.1	Μετρήσεις πεδίου.....	34
3.1.1	Αστικό Περιβάλλον.....	34
3.1.2	Απομακρυσμένο περιβάλλον.....	35
3.1.3	Εσωτερικός Χώρος Στάθμευσης.....	36
3.2	Ανάλυση Αποτελεσμάτων.....	38
4.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	39
4.1	Αθήνα - Αστικό Περιβάλλον.....	39
4.1.1	Προσδιορισμός πυκνότητας σωματιδίων για αστική περιοχή.....	39
4.1.2	Συγκεντρώσεις PM _{0.1}	46
4.1.3	Οξειδωτικό δυναμικό αστικού περιβάλλοντος.....	46
4.2	Πόρος - Απομακρυσμένο Περιβάλλον.....	47
4.2.1	Προσδιορισμός πυκνότητας σωματιδίων για απομακρυσμένο περιβάλλον.....	47
4.2.2	Συγκεντρώσεις PM _{0.1}	51
4.2.3	Οξειδωτικό δυναμικό απομακρυσμένου περιβάλλοντος.....	52
4.3	Πάτρα - Εσωτερικός Χώρος Στάθμευσης.....	53
4.3.1	Προσδιορισμός πυκνότητας σωματιδίων για εσωτερικό χώρο στάθμευσης.....	53
4.3.2	Συγκεντρώσεις PM _{0.1}	58
4.3.3	Οξειδωτικό δυναμικό εσωτερικού χώρου στάθμευσης.....	59

5.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	60
6.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	62
7.	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	64

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1 Τυπική κατανομή αριθμού και όγκου των αεροζόλ σε μία πόλη σαν συνάρτηση της διαμέτρου τους. Ο συνολικός αριθμός και όγκος είναι το ολοκλήρωμα (επιφάνεια κάτω από την γραμμή) αυτών των καμπυλών (Πηγή: Seinfeld and Pandis, 2016).	17
Εικόνα 1.2 Πηγές αεροζόλ.....	18
Εικόνα 2.1 Αρχή λειτουργίας οργάνου SMPS (Petrovic et al., 2011).....	24
Εικόνα 2.2 Θερμοκρασιακές ρυθμίσεις για κάθε στάδιο του CPC ₅₀ (Argyropoulou et al., 2024).....	25
Εικόνα 2.3 Φωτογραφίες του ELPI+ και τα βασικά του εξαρτήματα (Πηγή: ELPI+ Analyzer for Real-time Aerosol Measurements - Dekati Ltd, 2024).....	26
Εικόνα 2.4 Αρχή λειτουργίας του ELPI+.....	27
Εικόνα 2.5 Το ημι-αυτοποιημένο σύστημα μέτρησης OP στο FORTH/ICE-HT που χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα μελέτη.....	32
Εικόνα 3.1 Χάρτης με τη τοποθεσία μέτρησης αστικού περιβάλλοντος στο κέντρο της Αθήνας. Αθήνα, 2025.....	34
Εικόνα 3.2 Χάρτης από τη τοποθεσία μέτρησης σε απομακρυσμένο περιβάλλον στον Πόρο κατά τον Σεπτέμβριο του 2024.....	35
Εικόνα 3.3 Φωτογραφία του εσωτερικού χώρου στάθμευσης VESOMARE, Πάτρα, 2024.	37
Εικόνα 4.1 Γραμμική συσχέτιση μεταξύ συγκέντρωσης μάζας από τις ζυγίσεις φίλτρων ELPI+ και SMPS για πυκνότητα 1 g cm ⁻³ , για αστικό περιβάλλον. 22 Ιανουαρίου – 21 Φεβρουαρίου, Αθήνα 2025. Η βέλτιστη ευθεία που περνάει από το (0,0) είχε κλίση 1.15.	39
Εικόνα 4.2 Διαφορά μεταξύ του SMPS και των ζυγίσεων ερ συναρτήσει πυκνότητας που υπολογίστηκε από την Εξίσωση 4.1 για την Αθήνα.....	41
Εικόνα 4.3 PM _{0.1} από ζυγίσεις φίλτρων συναρτήσει PM _{0.1} από SMPS για πυκνότητα 1.2 g cm ⁻³ . Δεδομένα από χρονική περίοδο μέτρησης 22 Ιανουαρίου – 21 Φεβρουαρίου 2025, Αθήνα. Η ευθεία ελαχίστων τετραγώνων είναι PM _{0.1, grav} = 0.94 PM _{0.1, SMPS} με R ² =0.88.....	42
Εικόνα 4.4 PM _{0.1} από ζυγίσεις φίλτρων συναρτήσει PM _{0.1} από SMPS για πυκνότητα 1.4 g cm ⁻³ . Δεδομένα από χρονική περίοδο μέτρησης 22 Ιανουαρίου – 21 Φεβρουαρίου	

2025, Αθήνα. Η ευθεία ελαχίστων τετραγώνων είναι $PM_{0.1, grav}=0.89 PM_{0.1, SMPS}$ με $R^2=0.95$	42
Εικόνα 4.5 $PM_{0.1}$ από ζυγίσεις φίλτρων συναρτήσει $PM_{0.1}$ από SMPS για πυκνότητα $1.6 g cm^{-3}$. Δεδομένα από χρονική περίοδο μέτρησης 22 Ιανουαρίου – 21 Φεβρουαρίου 2025, Αθήνα. Η ευθεία ελαχίστων τετραγώνων είναι $PM_{0.1, grav}=0.82 PM_{0.1, SMPS}$ με $R^2=0.87$	43
Εικόνα 4.6 Συσχέτιση κατανομών μάζας του SMPS και των φίλτρων για διαφορετικές πυκνότητες (α) $1.2 g cm^{-3}$ (β) $1.4 g cm^{-3}$ (γ) $1.6 g cm^{-3}$ για την Αθήνα. Δεδομένα για όλη τη περίοδο μέτρησης στο αστικό περιβάλλον 22 Ιανουαρίου – 21 Φεβρουαρίου 2025, Αθήνα.	44
Εικόνα 4.7 Συσχέτιση μέσου ωριαίου $PM_{0.1}$ από το ELPI+ και SMPS για πυκνότητα $1.2 g cm^{-3}$ για 22 Ιανουαρίου – 21 Φεβρουαρίου 2025, Αθήνα. Βέλτιστη ευθεία που περνάει από το (0,0) φαίνεται με διακεκομμένη γραμμή και είχε κλίση 1.09 και $R^2=0.974$	45
Εικόνα 4.8 Συσχέτιση μέσου ωριαίου $PM_{0.1}$ από το ELPI+ και SMPS για πυκνότητα $1.4 g cm^{-3}$ για 22 Ιανουαρίου – 21 Φεβρουαρίου 2025, Αθήνα. Βέλτιστη ευθεία που περνάει από το (0,0) φαίνεται με διακεκομμένη γραμμή και είχε κλίση 1.13 και $R^2=0.978$	45
Εικόνα 4.9 Χρονική διακύμανση του μέσου ωριαίου $PM_{0.1}$ για τον χειμώνα του 2025 για το ELPI+ και το SMPS για πυκνότητα $1.4 g cm^{-3}$ στην Αθήνα (Θησείο, Εθνικό Αστεροσκοπείο Αθηνών).	46
Εικόνα 4.10 Μέσο υδατοδιαλυτό οξειδωτικό δυναμικό ανά μονάδα μάζας (DTT_m) όλων των δειγμάτων $PM_{0.1}$ που συλλέχθηκαν στην Αθήνα.	47
Εικόνα 4.11 Γραμμική συσχέτιση μεταξύ συγκέντρωσης μάζας από τις ζυγίσεις φίλτρων ELPI+ και CPC_{50} για πυκνότητα $1 g cm^{-3}$, για απομακρυσμένο περιβάλλον. 5 - 26 Φεβρουαρίου, Πόρος 2024. Βέλτιστη ευθεία που περνάει από το (0,0) είχε κλίση 1.41.	48
Εικόνα 4.12 Διαφορά μεταξύ του CPC_{50} και των ζυγίσεων συναρτήσει πυκνότητας που υπολογίστηκε από την Εξίσωση 4.3 για τον Πόρο.....	49

Εικόνα 4.13 PM _{0.1} από ζυγίσεις φίλτρων συναρτήσει PM _{0.1} από CPC ₅₀ για πυκνότητα 1.4 g cm ⁻³ . Δεδομένα από χρονική περίοδο μέτρησης 5 - 26 Φεβρουαρίου 2024, Πόρος. Η ευθεία ελαχίστων τετραγώνων είναι PM _{0.1, grav} =1 PM _{0.1, SMPS} με R ² =0.93.	50
Εικόνα 4.14 Συσχέτιση μέσου ωριαίου PM _{0.1} από το ELPI+ και CPC ₅₀ για πυκνότητα 1.4 g cm ⁻³ για 5 - 26 Φεβρουαρίου 2024, Πόρος. Βέλτιστη ευθεία με διακεκομμένη γραμμή με κλίση 1.0 και R ² =0.68.....	51
Εικόνα 4.15 Χρονική διακύμανση του μέσου ωριαίου PM _{0.1} για τον Σεπτέμβριο του 2024 για το ELPI+ και το CPC ₅₀ για πυκνότητα 1.4 g cm ⁻³ στον Πόρο.	51
Εικόνα 4.16 Μέσο υδατοδιαλυτό οξειδωτικό δυναμικό ανά μονάδα μάζας (DTT _m) όλων των δειγμάτων PM _{0.1} που συλλέχθηκαν στον τον Πόρο.	52
Εικόνα 4.17 Διαφορά μεταξύ του SMPS και των ζυγίσεων συναρτήσει πυκνότητας που υπολογίστηκε από την εξίσωση 4.1 για την Πάτρα. Δεδομένα από τη χρονική περίοδο μέτρησης 10 – 19 Δεκεμβρίου 2024.....	54
Εικόνα 4.18 PM _{0.1} από ζυγίσεις φίλτρων συναρτήσει PM _{0.1} από SMPS για πυκνότητα 1.0 g cm ⁻³ . Δεδομένα από χρονική περίοδο μέτρησης 10 – 19 Δεκεμβρίου 2024, Πάτρα. Η ευθεία ελαχίστων τετραγώνων είναι PM _{0.1, grav} =1.30 PM _{0.1, SMPS} με R ² =0.29.	55
Εικόνα 4.19 PM _{0.1} από ζυγίσεις φίλτρων συναρτήσει PM _{0.1} από SMPS για πυκνότητα 1.2 g cm ⁻³ . Δεδομένα από χρονική περίοδο μέτρησης 10 – 19 Δεκεμβρίου 2024, Πάτρα. Η ευθεία ελαχίστων τετραγώνων είναι PM _{0.1, grav} =0.52 PM _{0.1, SMPS} με R ² =0.33.	55
Εικόνα 4.20 PM _{0.1} από ζυγίσεις φίλτρων συναρτήσει PM _{0.1} από SMPS για πυκνότητα 1.3 g cm ⁻³ . Δεδομένα από χρονική περίοδο μέτρησης 10 – 19 Δεκεμβρίου 2024, Πάτρα. Η ευθεία ελαχίστων τετραγώνων είναι PM _{0.1, grav} =0.48 PM _{0.1, SMPS} με R ² =0.29.	56
Εικόνα 4.21 Συσχέτιση μέσου ωριαίου PM _{0.1} από το ELPI+ και SMPS για πυκνότητα 1.0 g cm ⁻³ για 10 - 19 Δεκεμβρίου 2024, Πάτρα. Βέλτιστη ευθεία με διακεκομμένη γραμμή με κλίση 2.09 και R ² =0.886.....	57
Εικόνα 4.22 Συσχέτιση μέσου ωριαίου PM _{0.1} από το ELPI+ και SMPS για πυκνότητα 1.2 g cm ⁻³ για 10 - 19 Δεκεμβρίου 2024, Πάτρα. Βέλτιστη ευθεία με διακεκομμένη γραμμή με κλίση 0.76 και R ² =0.872.....	57
Εικόνα 4.23 Συσχέτιση μέσου ωριαίου PM _{0.1} από το ELPI+ και SMPS για πυκνότητα 1.3 g cm ⁻³ για 10 - 19 Δεκεμβρίου 2024, Πάτρα. Βέλτιστη ευθεία με διακεκομμένη γραμμή με κλίση 0.68 και R ² =0.873.....	58

Εικόνα 4.24 Συσχέτιση μεταξύ της χρονικής διακύμανσης του μέσου ωριαίου $PM_{0.1}$ για τον χειμώνα του 2024 για το ELPI+ και το SMPS για πυκνότητα 1.3 g cm^{-3} στον εσωτερικό χώρο στάθμευσης (Parking VESOMARE, Πάτρα), 10 – 19 Δεκεμβρίου 2024.	59
---	----

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.1 Διάμετρος διαχωρισμού κάθε βαθμίδας του ELPI+.	28
Πίνακας 3.1 Ημερομηνίες δειγματοληψιών ELPI+ για το αστικό περιβάλλον (Αθήνα 2025).	35
Πίνακας 3.2 Ημερομηνίες δειγματοληψιών για απομακρυσμένο περιβάλλον (Πόρος 2024).	36
Πίνακας 3.3 Ημερομηνίες δειγματοληψιών για τον εσωτερικό χώρο στάθμευσης (Πάτρα 2024).....	37
Πίνακας 4.1 Συγκέντρωση PM _{0.1} σε $\mu\text{g m}^{-3}$ από τη ζύγιση των φίλτρων κάθε σετ του ELPI+ και από το SMPS για συγκέντρωση 1 g cm^{-3} για αστικό περιβάλλον. Δεδομένα από 22 Ιανουαρίου – 21 Φεβρουαρίου 2025, Αθήνα.	39
Πίνακας 4.2 Διάμετρος τελικού σταδίου του SMPS που προέκυψε από την μετατροπή της αεροδυναμικής διαμέτρου σε διάμετρο ηλεκτρικής κινητικότητας. Για κάθε πυκνότητα, η συγκέντρωση μάζας που αντιστοιχεί στα σωματίδια PM _{0.1} είναι το άθροισμα όλων των σταδίων μέχρι το στάδιο με διάμετρο j.	40
Πίνακας 4.3 Συγκέντρωση PM _{0.1} για κάθε δειγματοληψία από τη ζύγιση των φίλτρων ELPI+ και το SMPS για πυκνότητα 1.2 g cm^{-3} για την Αθήνα.	41
Πίνακας 4.4 Συγκέντρωση PM _{0.1} για κάθε δειγματοληψία από τη ζύγιση των φίλτρων ELPI+ και το SMPS για πυκνότητα 1.4 g cm^{-3} για την Αθήνα.....	42
Πίνακας 4.5 Συγκέντρωση PM _{0.1} για κάθε δειγματοληψία από τη ζύγιση των φίλτρων ELPI+ και το SMPS για πυκνότητα 1.6 g cm^{-3} για την Αθήνα.....	43
Πίνακας 4.6 Συγκέντρωση PM _{0.1} για κάθε δειγματοληψία από τη ζύγιση των φίλτρων ELPI+ και το CPC ₅₀ για πυκνότητα 1.0 g cm^{-3} για απομακρυσμένο περιβάλλον, Πόρος...	48
Πίνακας 4.7 Συγκέντρωση σωματιδίων PM _{0.1} από το CPC ₅₀ για πυκνότητα από 1 έως 2 g cm^{-3} για τον Πόρο. Η διαφορά των δυο μετρήσεων υπολογίστηκε με βάση την Εξίσωση 4.3.....	49
Πίνακας 4.8 Συγκέντρωση PM _{0.1} για κάθε δειγματοληψία από τη ζύγιση των υποστρωμάτων ELPI+ και το CPC ₅₀ για πυκνότητα 1.4 g cm^{-3} για τον Πόρο.....	50
Πίνακας 4.9 Συγκέντρωση μάζας PM _{0.1} από τη ζύγιση των φίλτρων για τα 3 δείγματα σε υποστρώματα quartz και υπολογισμός μέσου όρου PM _{0.1, GRAV} . Δεδομένα από εσωτερικό χώρο στάθμευσης από 10 - 19 Δεκεμβρίου 2024, Πάτρα.	53

Πίνακας 4.10	Συγκέντρωση $PM_{0.1}$ για κάθε δειγματοληψία από τη ζύγιση των φίλτρων ELPI+ και το SMPS για πυκνότητα 1.0 g cm^{-3} για την Πάτρα.	54
Πίνακας 4.11	Συγκέντρωση $PM_{0.1}$ για κάθε δειγματοληψία από τη ζύγιση των φίλτρων ELPI+ και το SMPS για πυκνότητα 1.2 g cm^{-3} για την Πάτρα.	55
Πίνακας 4.12	Συγκέντρωση $PM_{0.1}$ για κάθε δειγματοληψία από τη ζύγιση των φίλτρων ELPI+ και το SMPS για πυκνότητα 1.3 g cm^{-3} για την Πάτρα.	56
Πίνακας 7.1	Διάμετρος ηλεκτρικής κινητικότητας για κάθε στάδιο του SMPS.	64
Πίνακας 7.2	Συνέχεια του Πίνακα 7.1.	65
Πίνακας 7.3	Υπολογισμός διαφοράς μεταξύ $PM_{0.1}$ του SMPS και των ζυγίσεων υποστρωμάτων του ELPI+ για πυκνότητες από 1 έως 2 g cm^{-3} από την εξίσωση 4.2 για την Αθήνα. Το $PM_{0.1, \text{ grav}}$ θεωρείται ο μέσος όρος $PM_{0.1}$ από τη ζύγιση των φίλτρων ELPI+ από τον πίνακα 4.1.	66
Πίνακας 7.4	Συνέχεια του πίνακα 7.3.	67
Πίνακας 7.5	Συνέχεια του πίνακα 7.4.	68
Πίνακας 7.6	Συγκέντρωση μάζας $PM_{0.1}$ από τη ζύγιση των φίλτρων για κάθε περίοδο δειγματοληψίας και SMPS για πυκνότητες 1, 1.2, 1.3 g cm^{-3} για εσωτερικό χώρο στάθμευσης. Δεδομένα από Πάτρα 10 - 19 Δεκεμβρίου 2024.	69

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Η ατμοσφαιρική ρύπανση μπορεί να θεωρείται ένα σύγχρονο πρόβλημα, αλλά έχει μια μακρά ιστορία. Ζητήματα ποιότητας του αέρα εντοπίστηκαν από τα παλαιότερα χρόνια ακόμα και σε οποιαδήποτε μεγάλη πόλη όπου οι άνθρωποι έκαιγαν ξύλα ή άλλα καύσιμα.

Στοιχεία από την αρχαία Ελλάδα δείχνουν ότι τα προβλήματα της ρύπανσης του εξωτερικού αέρα τεκμηριώνονταν τουλάχιστον πριν από 2400 χρόνια (Mosley, 2014). Η καύση ξυλείας σε αρχαία σπίτια, τα αποτελέσματα των οποίων έχουν βρεθεί στους μαυρισμένους πνεύμονες μουμιοποιημένου ιστού από την Αίγυπτο, το Περού και τη Μεγάλη Βρετανία ήταν οι πρώτοι ρύποι εσωτερικών χώρων πιθανόν από το μαγείρεμα και τη θέρμανση χωρίς κατάλληλο αερισμό (Fowler et al., 2020). Αρκετά αργότερα, κατά την πρώτη φάση της βιομηχανικής επανάστασης, που ξεκίνησε στο Ηνωμένο Βασίλειο στα τέλη του 18ου αιώνα, η ταχεία ανάπτυξη της καύσης άνθρακα στις αναπτυσσόμενες πόλεις αύξησε σημαντικά τις εκπομπές SO₂, NO₂, NH₃ και σωματιδίων. Αυτές οφείλονταν στη βιομηχανική ανάπτυξη και στις οικιακές εκπομπές από τον ταχέως αυξανόμενο αστικό πληθυσμό που έκαιγαν κυρίως κάρβουνο για θέρμανση και μαγείρεμα. Η ατμοσφαιρική ρύπανση ήταν, μέχρι τη δεκαετία του 1950, σε μεγάλο βαθμό αποδεκτή ως συνέπεια της βιομηχανικής δραστηριότητας, αδιαφορώντας για τις επιπτώσεις της στην ατμόσφαιρα και την υγεία. Η αντίληψη για τις επιπτώσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης άλλαξε ριζικά μετά από ένα καθοριστικό γεγονός έντονης αιθαλομίχλης στο Λονδίνο το 1952, η οποία οδήγησε στον πρόωρο θάνατο περίπου 12.000 ανθρώπων. Το τραγικό αυτό περιστατικό αποτέλεσε σημείο καμπής, κινητοποιώντας την κοινωνία και σταδιακά τις πολιτείες προς τη θέσπιση νομοθετικών μέτρων για την αντιμετώπιση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Από τότε μέχρι σήμερα, η επιστημονική έρευνα και οι δράσεις περιορισμού των ατμοσφαιρικών ρύπων έχουν εντατικοποιηθεί σημαντικά. Κυβερνήσεις, ερευνητικά ιδρύματα και περιβαλλοντικές οργανώσεις συνεργάζονται συστηματικά, αναζητώντας καινοτόμες και αποτελεσματικές λύσεις για τη μείωση της ρύπανσης και τη διασφάλιση της δημόσιας υγείας και της περιβαλλοντικής βιωσιμότητας.

1.2 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ

Η ατμοσφαιρική ρύπανση βρίσκεται στο επίκεντρο των σύγχρονων περιβαλλοντικών προκλήσεων και αναγνωρίζεται ευρέως ως απειλή για τη δημόσια υγεία. Ιδιαίτερα, τα ατμοσφαιρικά σωματίδια είναι υπεύθυνα για μακροχρόνιες αναπνευστικές ασθένειες, καρδιακές παθήσεις και ορισμένες μορφές καρκίνου, ενώ αποτελούν σημαντική πηγή νοσηρότητας και θνησιμότητας. Σύμφωνα με στοιχεία του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (ΠΟΥ), σχεδόν όλος ο παγκόσμιος πληθυσμός (99%) εκτίθεται σε περιβάλλον που υπερβαίνει τα επιτρεπόμενα όρια ποιότητας αέρα με υψηλά επίπεδα ρύπων, ενώ ταυτόχρονα υπολογίζεται ότι 4.2 εκατομμύρια θάνατοι ετησίως μπορούν να αποδοθούν στην ατμοσφαιρική ρύπανση εκ των οποίων το μεγαλύτερο ποσοστό αποδίδεται σε ισχαιμική καρδιοπάθεια και εγκεφαλικά (World Health Organization: WHO, 2019).

Η ποιότητα του αέρα είναι στενά συνδεδεμένη με το κλίμα και τα οικοσυστήματα. Πολλές από τις πηγές της ατμοσφαιρικής ρύπανσης (καύση ορυκτών καυσίμων) εκπέμπουν επίσης αέρια του θερμοκηπίου.

1.2.1 Ατμοσφαιρικοί ρύποι

Οι ρύποι οι οποίοι είναι υπεύθυνοι για την ατμοσφαιρική ρύπανση διακρίνονται γενικά σε δυο κατηγορίες. Στους πρωτογενείς ρύπους και τους δευτερογενείς. Στη πρώτη κατηγορία, ανήκουν οι ρύποι που εκπέμπονται άμεσα στην ατμόσφαιρα από μια πηγή ρύπανσης, χωρίς να έχουν υποστεί κάποια χημική μετατροπή (SO_2 , NO_x , VOCs), ενώ στη δεύτερη ανήκουν ρύποι που σχηματίζονται μέσω αντιδράσεων μέσα στην ατμόσφαιρα (O_3). Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό των ατμοσφαιρικών ρύπων είναι η ικανότητά τους να ταξιδεύουν από περιοχή σε περιοχή με τη βοήθεια του ανέμου και να επηρεάσουν περιοχές πολύ μακριά από τα σημεία προέλευσής τους.

Οι ρύποι περιλαμβάνουν ένα μείγμα αερίων και σωματιδίων που αιωρούνται στην ατμόσφαιρα. Στις αστικές περιοχές παρατηρούνται σημαντικές συγκεντρώσεις αερίων ρύπων διοξειδίου του θείου (SO_2), οξειδίων του αζώτου (NO_x), πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs), όζοντος (O_3), και υδρογονανθράκων (HC), αλλά και σωματιδίων. Τα σωματίδια έχουν σο-

βαρές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία, καθώς ανάλογα το μέγεθός τους μπορούν να εισχωρήσουν σε διαφορετικά ζωτικά όργανα προκαλώντας σημαντικές βλάβες. Ως PM (particulate matter) χαρακτηρίζεται η συγκέντρωση μάζας αιωρούμενων σωματιδίων. Τα σωματίδια αποτελούνται κυρίως από θειικά ιόντα, νιτρικά ιόντα, αμμώνιο, οργανικές ενώσεις, στοιχειακό άνθρακα (EC), σκόνη, νάτριο, χλώριο, οξείδια μετάλλων και νερό (Brazil, 2023).

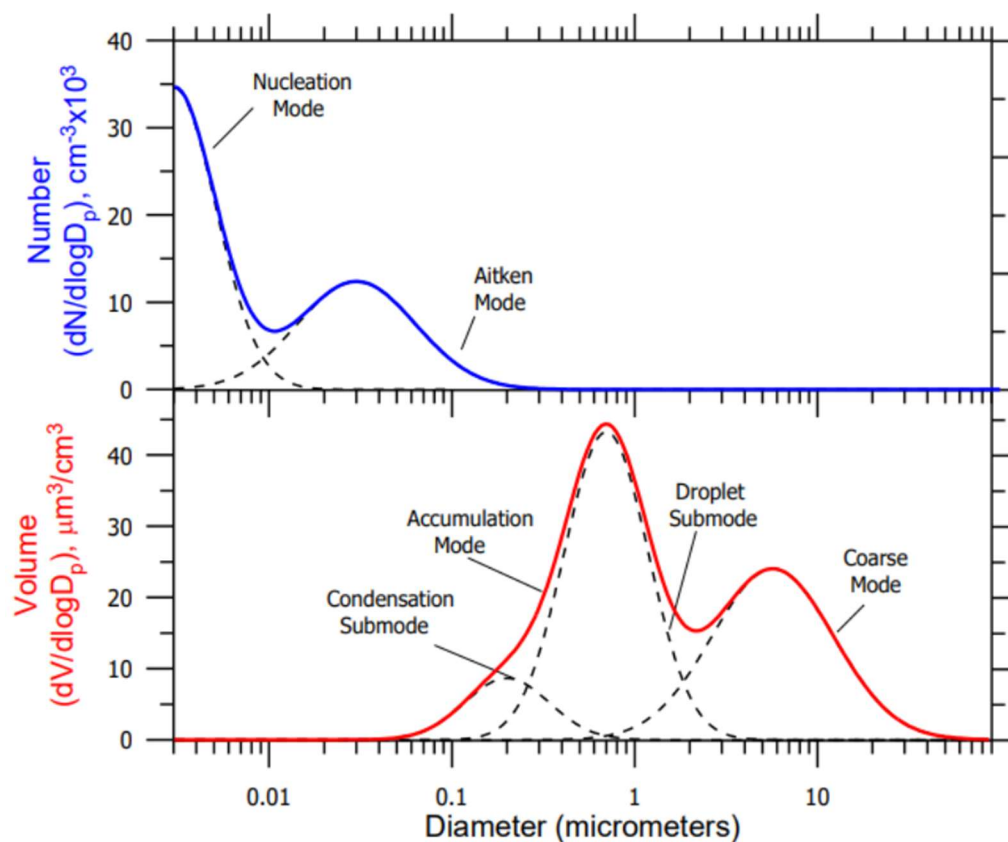
1.3 ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

Ένα αερόλυμα (αεροζόλ) είναι μια διασπορά στερεών ή υγρών σωματιδίων σε ένα αέριο μέσο (Arfin et al., 2023). Παρόλο που τα αεροζόλ υπάρχουν σε μικρές ποσότητες στην ατμόσφαιρα, έχουν σημαντική επίδραση στο περιβάλλον. Συγκεκριμένα, επηρεάζουν τη σύσταση και την ποιότητα του αέρα, τη δημιουργία και τη σύνθεση των νεφών, καθώς και τη χημεία της τροπόσφαιρας και της στρατόσφαιρας. Επιπλέον, παίζουν ρόλο στον σχηματισμό των βροχοπτώσεων και στη ρύθμιση του κλίματος. Οι συγκεντρώσεις αεροζόλ στην ατμόσφαιρα επηρεάζονται τόσο από φυσικές διεργασίες (όπως οι ηφαιστειακές εκρήξεις και η θαλάσσια άλμη) όσο και από ανθρωπογενείς πηγές (όπως οι καύσεις καυσίμων και η βιομηχανική δραστηριότητα).

Οι διάμετροι των ατμοσφαιρικών σωματιδίων κυμαίνονται από μερικά νανόμετρα μέχρι και τα 100 μm ενώ η σύνθεση αυτών ποικίλλει ανάλογα με το μέγεθός τους, τον χρόνο και την τοποθεσία τους. Τα σωματίδια που παράγονται από την καύση, όπως αυτά που προέρχονται από αυτοκίνητα, την παραγωγή ενέργειας και την καύση ξύλου, έχουν μέγεθος από λίγα νανόμετρα έως και 1 μm, ενώ η σκόνη, η γύρη, τα θραύσματα φυτών και το θαλασσινό αλάτι είναι μεγαλύτερα από 1 μm. Τα προϊόντα που παράγονται στην ατμόσφαιρα με φωτοχημικές διεργασίες βρίσκονται κυρίως σε σωματίδια μικρότερα από 1 μm. Το μέγεθος των σωματιδίων επηρεάζει τόσο τη διάρκεια ζωής τους στην ατμόσφαιρα όσο και τις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες.

Τα σωματίδια, ταξινομούνται συνήθως βάσει της διαμέτρου τους σε PM₁₀ (σωματίδια διαμέτρου μικρότερης από 10 μm), PM_{2.5} (σωματίδια διαμέτρου μικρότερης από 2.5 μm) και PM₁ (σωματίδια διαμέτρου μικρότερης από 1 μm). Ως λεπτόκοκκα (fine) χαρακτηρίζονται τα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από 2.5 μm. Σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη από

2.5 μm χαρακτηρίζονται ως χονδρόκοκκα (coarse) και τέλος τα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από 100 nm χαρακτηρίζονται ως υπερλεπτόκοκκα (ultrafine particles) (Seinfeld and Pandis, 2016). Η ατμοσφαιρική κατανομή αεροζόλ χαρακτηρίζεται από διάφορα modes (Εικόνα 1.1).

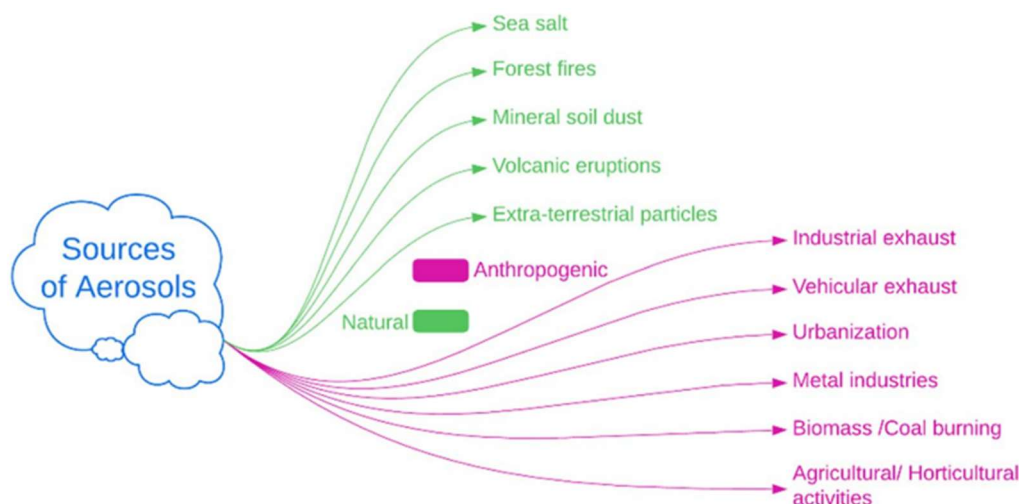


Εικόνα 1.1 Τυπική κατανομή αριθμού και όγκου των αεροζόλ σε μία πόλη σαν συνάρτηση της διαμέτρου τους. Ο συνολικός αριθμός και όγκος είναι το ολοκλήρωμα (επιφάνεια κάτω από την γραμμή) αυτών των καμπυλών (Πηγή: Seinfeld and Pandis, 2016).

1.3.1 Πηγές

Τα αεροζόλ μπορεί να είναι πρωτογενή ή δευτερογενή (Εικόνα 1.2), ανάλογα με τη μορφή με την οποία εισέρχονται στην ατμόσφαιρα. Τα σωματίδια χερσαίας σκόνης και θαλάσσιου

αλατιού είναι πρωτογενή ή άμεσες πηγές αερολυμάτων και συνήθως είναι φυσικής προέλευσης.



Εικόνα 1.2 Πηγές αεροζόλ.

Μια σειρά από χημικές διεργασίες μετατρέπουν τα ατμοσφαιρικά αέρια που εκπέμπονται τόσο από φυσικές όσο και από ανθρώπινες δραστηριότητες σε ενώσεις χαμηλότερης πτητικότητας οι οποίες συμπυκνώνονται σε υπάρχοντα σωματίδια ή παράγουν καινούργια. Αυτή η διαδικασία είναι γνωστή ως «μετατροπή αερίου σε σωματίδια». Συνήθως, η μετατροπή αερίων σε σωματίδια έχει ως αποτέλεσμα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από 0.1 μm . Οι ωκεανοί, οι έρημοι, οι βιογενείς πηγές, οι ηφαιστειακές εκρήξεις και η καύση βιομάζας σε πυρκαγιές είναι οι κύριες πηγές φυσικών αερολυμάτων. Τα ανθρωπογενή αερολύματα παράγονται από διάφορες διεργασίες, όπως η καύση ορυκτών και ανανεώσιμων καυσίμων, οι βιομηχανικές διεργασίες, οι μεταφορές και η αστική θέρμανση (Arfin et al., 2023).

1.3.2 Διάμετροι σωματιδίων

Τα σωματίδια της ατμόσφαιρας μερικές φορές δεν είναι σφαιρικά και σπάνια έχουμε πληροφορίες για τη πυκνότητά τους. Υπάρχουν διάφορες τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση μεγέθους αυτών των σωματιδίων με βάση τη τελική τους ταχύτητα ή την ηλεκτρική τους κινητικότητα. Στις περιπτώσεις αυτές, είναι απαραίτητος ο ορισμός μιας ισοδύναμης

διαμέτρου για τα μη σφαιρικά σωματίδια ή ακόμα και για τα σφαιρικά σωματίδια άγνωστης πυκνότητας (Seinfeld and Pandis 2016).

Αεροδυναμική διάμετρος σωματιδίων D_a : Η διάμετρος ενός σφαιρικού σωματιδίου πυκνότητας 1 g cm^{-3} , που έχει την ίδια τελική ταχύτητα με το μετρούμενο σωματίδιο ονομάζεται αεροδυναμική διάμετρος (D_a) και δίνεται από

$$D_a = D_p \left(\frac{\rho_p}{\rho_p^o} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{C_c(D_p)}{C_c(D_a)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.1)$$

όπου D_a η αεροδυναμική διάμετρος, D_p η γεωμετρική διάμετρος του σφαιρικού σωματιδίου, ρ_p η πυκνότητά του, ρ_p^o η πρότυπη πυκνότητα ίση με 1 g cm^{-3} και C_c ο συντελεστής του Cunningham.

Διάμετρος ηλεκτρικής κινητικότητας D_m : Η διάμετρος ηλεκτρικής κινητικότητας ενός σωματιδίου ορίζεται ως η διάμετρος μιας σφαίρας η οποία έχει την ίδια ηλεκτρική κινητικότητα με το σωματίδιο αυτό. Σωματίδια με την ίδια διάμετρο ηλεκτρικής κινητικότητας αναπτύσσουν την ίδια ταχύτητα σε ηλεκτρικό πεδίο. Για σφαιρικά σωματίδια, υποθέτοντας ότι το σωματίδιο και η ισοδύναμη σφαίρα έχουν το ίδιο ηλεκτρικό φορτίο, η διάμετρος ηλεκτρικής κινητικότητας (D_m) ισούται με την γεωμετρική διάμετρο.

Η αεροδυναμική διάμετρος σχετίζεται με την ηλεκτρική διάμετρο με τη σχέση

$$D_a = D_m \left(\frac{\rho_p}{\rho_p^o} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{C_c(D_m)}{C_c(D_a)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.2)$$

1.4 ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ $\text{PM}_{0.1}$

Τα $\text{PM}_{0.1}$ είναι σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από $0.1 \text{ }\mu\text{m}$. Έχουν μικρή συγκέντρωση μάζας από τα χονδρόκοκκα και λεπτά σωματίδια, ενώ η συγκέντρωση αριθμού είναι υψηλή. Χρειάζεται μεγάλος χρόνος για να απομακρυνθούν με τη διαδικασία καθίζησης από τον αέρα.

Η έκθεση σε υψηλές συγκεντρώσεις $\text{PM}_{0.1}$ μπορεί να προκαλέσει προβλήματα όπως εγκεφαλικές παθήσεις, καρδιαγγειακή, αναπνευστική και αναπαραγωγική ανεπάρκεια (Schraufnagel, 2020). Πρόσφατες επιδημιολογικές μελέτες δείχνουν ακόμα, ότι ασθενείς

μπορεί να υποφέρουν από τη νόσο του Crohn, από ανεπάρκεια στην ανάπτυξη των πνευμόνων, καρκίνο και αρρυθμίες λόγω της μακροχρόνιας έκθεσης σε ατμοσφαιρικά σωματίδια.

Τα υπέρλεπτα σωματίδια (PM_{0.1}) έχουν την ικανότητα να διαπερνούν βιολογικά φράγματα και να φτάνουν σε ευαίσθητους ιστούς, όπως ο εγκέφαλος (Qi et al., 2022). Λόγω του εξαιρετικά μικρού τους μεγέθους και των ιδιαίτερων φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους, τα PM_{0.1} μπορούν να μεταφερθούν στον εγκέφαλο μέσω τριών κύριων μηχανισμών.

Ο πρώτος και σημαντικότερος μηχανισμός αφορά τη μεταφορά μέσω του οσφρητικού νεύρου (Ishihara et al., 2025). Τα σωματίδια εισπνέονται και φτάνουν στον οσφρητικό βλεννογόνο της ρινικής κοιλότητας, όπου δύνανται να διαπεράσουν το επιθήλιο και να μεταφερθούν διανευρικά στον προμετωπιαίο φλοιό, παρακάμπτοντας τον αιματοεγκεφαλικό φραγμό. Πειραματικές μελέτες έχουν επιβεβαιώσει την παρουσία τέτοιων σωματιδίων στον εγκέφαλο μετά από ρινική έκθεση.

Ο δεύτερος μηχανισμός περιλαμβάνει τη μεταφορά μέσω της αιματικής κυκλοφορίας. Τα PM_{0.1}, μετά την εισπνοή, μπορούν να φτάσουν στις κυψελίδες των πνευμόνων, να διαπεράσουν το κυψελιδοτριχοειδικό φραγμό και να εισέλθουν στο αίμα. Από εκεί, δύνανται είτε να διαπεράσουν άμεσα τον αιματοεγκεφαλικό φραγμό, είτε να τον καταστήσουν πιο διαπερατό μέσω φλεγμονωδών διεργασιών και οξειδωτικού στρες.

Τέλος, έχει προταθεί και η πιθανότητα μεταφοράς μέσω λεμφικών αγγείων που συνδέουν τη ρινική κοιλότητα με τον εγκέφαλο, ενισχύοντας την πιθανότητα νευρωνικής ή παρακυτταρικής μετακίνησης σωματιδίων προς το κεντρικό νευρικό σύστημα.

Η παρουσία υπέρλεπτων σωματιδίων στον εγκέφαλο έχει συσχετιστεί με την πρόκληση νευροφλεγμονής, οξειδωτικού στρες και διαταραχών στη νευροδιαβίβαση (Calderón-Garcidueñas & Ayala, 2022). Επιπλέον, αυξανόμενα επιστημονικά δεδομένα ενισχύουν τη σύνδεση της έκθεσης σε PM_{0.1} με νευροεκφυλιστικές ασθένειες όπως η νόσος Alzheimer και η νόσος Parkinson, καθώς και με γνωσιακές δυσλειτουργίες, ιδιαίτερα σε παιδιά και ευάλωτους πληθυσμούς.

1.5 ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ

Το οξειδωτικό δυναμικό (oxidative potential – OP) των αιωρούμενων σωματιδίων αποτελεί έναν από τους σημαντικούς δείκτες για την εκτίμηση της τοξικότητάς τους. Ο όρος αναφέρεται στην ικανότητα των σωματιδίων να παράγουν δραστικές μορφές οξυγόνου (Reactive Oxygen Species – ROS) είτε άμεσα είτε μέσω αλληλεπίδρασης με βιολογικά μόρια, προκαλώντας οξειδωτικό στρες στον οργανισμό (Borlaza et al., 2018). Με την πάροδο των ετών η σημασία του οξειδωτικού δυναμικού γίνεται όλο συνεχώς και πιο αντιληπτή. Έχουν προταθεί διάφορες τεχνικές ποσοτικού προσδιορισμού OP. Οι μέθοδοι αυτές διακρίνονται σε κυτταρικές (in vivo) και ακυτταρικές (in vitro).

Κυτταρικές μέθοδοι (in vivo): Στο πλαίσιο των κυτταρικών μεθόδων, τα εισπνεόμενα αιωρούμενα σωματίδια (PM) έρχονται σε επαφή με τα μακροφάγα κύτταρα που εντοπίζονται στους αεραγωγούς και τις κυψελίδες. Τα κύτταρα αυτά αποτελούν κρίσιμο ρόλο στην άμυνα του αναπνευστικού συστήματος, χάρη στην έντονη φαγοκυτταρική τους δραστηριότητα, συμμετέχοντας σε τοπικούς αμυντικούς μηχανισμούς. Η διερεύνηση της σχέσης μεταξύ των σωματιδίων της ατμόσφαιρας και των πνευμονικών μακροφάγων είναι καθοριστική για την κατανόηση των παθογενετικών διεργασιών που συνδέονται με την έκθεση σε αερολύματα (Geiser, 2002).

Ακυτταρικές μέθοδοι (in vitro): Οι ακυτταρικές τεχνικές προσφέρουν τη δυνατότητα γρήγορης αξιολόγησης του οξειδωτικού δυναμικού των αιωρούμενων σωματιδίων (PM), καθώς δεν απαιτούν αυστηρά ελεγχόμενες εργαστηριακές συνθήκες. Επιτρέπουν την αποτελεσματική επεξεργασία μεγάλου αριθμού δειγμάτων, συμβάλλοντας στον εντοπισμό των πηγών τοξικότητας. Η βασική τους αρχή στηρίζεται στη μέτρηση της μείωσης των επιπέδων αντιοξειδωτικών ουσιών σε υδατικά διαλύματα που περιέχουν αερολύματα. Για την αξιολόγηση του οξειδωτικού δυναμικού (OP), είναι απαραίτητο τα δείγματα και τα αντιδραστήρια να διατηρούνται σε συγκεκριμένες συνθήκες πριν τη μέτρηση, γεγονός που καθιστά τη διαδικασία πιο οικονομική και λιγότερο χρονοβόρα σε σύγκριση με άλλες μεθόδους. Παρ' όλα αυτά, επειδή οι τεχνικές αυτές εφαρμόζονται εκτός βιολογικού περιβάλλοντος, τα αποτελέσματα που προκύπτουν ενδέχεται να μην αντικατοπτρίζουν πλήρως τους ενδοκυτταρικούς μηχανισμούς άμυνας ή την ανοσολογική απόκριση, περιορίζοντας έτσι τη δυνατότητα σύνδεσης με τις επιδράσεις των PM στην ανθρώπινη υγεία.

1.6 ΣΚΟΠΟΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η παρούσα εργασία επικεντρώνεται στη μελέτη της συγκέντρωσης μάζας των υπέρλεπτων αιωρούμενων σωματιδίων (PM_{0.1}, <100 nm) σε τρεις αντιπροσωπευτικούς περιβαλλοντικούς χώρους: αστική περιοχή, απομακρυσμένη/υπαίθρια θέση και εσωτερικός χώρος στάθμευσης. Επιπρόσθετος στόχος της εργασίας είναι η αξιολόγηση της τοξικότητας των υπέρλεπτων σωματιδίων (PM_{0.1}), με εφαρμογή της ακυτταρικής μεθόδου διθειοθρεϊτόλης (dithiothreitol or DTT assay) καθώς και η μέτρηση της πυκνότητάς τους σε κάθε έναν από τους τρεις επιλεγμένους τύπους περιβάλλοντος.

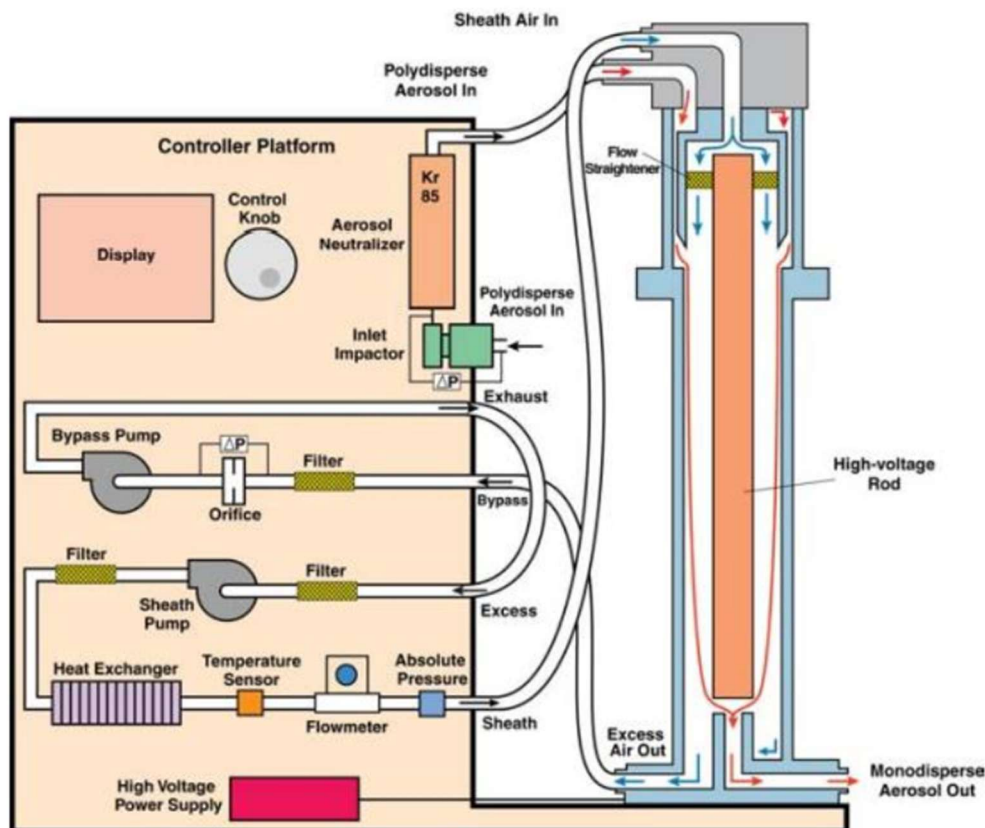
2. ΟΡΓΑΝΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

2.1 SCANNING MOBILITY PARTICLE SIZER (SMPS)

Το SMPS (TSI, 3080) είναι ένα όργανο υψηλής ακρίβειας που μετρά συνεχώς τη κατανομή μεγέθους λεπτών σωματιδίων στην περιοχή από 10 έως 700 nm, διαχωρίζοντας τα σωματίδια με βάση την ηλεκτρική τους κινητικότητα. Το όργανο αποτελείται από δυο μέρη, τον διαφορικό αναλυτή (Differential Mobility Analyzer, DMA) και τον ηλεκτρικό ταξινομητή/διαχωριστή μεγέθους (Electrostatic Classifier, Model 3080).

Αρχικά, η ροή εισόδου με τα σωματίδια, εισέρχεται σε έναν διπολικό φορτιστή ο οποίος φέρνει τα σωματίδια σε επαφή με υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων με τη βοήθεια μιας πηγής Kr-85 (neutralizer). Στη συνέχεια, τα σωματίδια και τα ιόντα συγκρούονται λόγω της τυχαίας θερμικής κίνησης των ιόντων και τα σωματίδια φτάνουν γρήγορα σε κατάσταση ισορροπίας φορτίου, στην οποία έχουν γνωστή διπολική κατανομή φορτίου. Τα φορτισμένα σωματίδια περνάνε στη συνέχεια στο DMA.

Το DMA, αποτελείται από δυο ομόκεντρους μεταλλικούς κυλίνδρους. Τα σωματίδια με διαφορετικά μεγέθη μαζί με ροή καθαρού αέρα εισέρχονται στη κορυφή του DMA και κινούνται στη περιοχή μεταξύ των κυλίνδρων. Ο εσωτερικός κύλινδρος είναι αρνητικά φορτισμένος ενώ ο εξωτερικός παραμένει γειωμένος για τη δημιουργία ηλεκτρικού πεδίου μεταξύ τους. Το πεδίο αυτό, προκαλεί κίνηση των θετικά φορτισμένων σωματιδίων μέσα στον καθαρό αέρα προς τον εσωτερικό αρνητικά φορτισμένο κύλινδρο. Ταυτόχρονα τα σωματίδια κινούνται καθοδικά κατά μήκος του εσωτερικού κυλίνδρου και η τροχιά τους εξαρτάται από την ηλεκτρική τους κινητικότητα. Πολλά σωματίδια καταλήγουν στον εσωτερικό κύλινδρο. Μερικά από αυτά περνάνε από μια μικρή σχισμή στο κάτω μέρος του εσωτερικού κυλίνδρου. Τα σωματίδια αυτά που εξέρχονται από το DMA έχουν την ίδια ηλεκτρική κινητικότητα και οδηγούνται σε ένα CPC (Condensation Particle Counter), για τον προσδιορισμό συγκέντρωσης αριθμού σωματιδίων. Τα υπόλοιπα σωματίδια (excess air flow) εξέρχονται από το κάτω μέρος των κυλίνδρων και απομακρύνονται καθώς ο αέρας περνάει από ένα φίλτρο για να καθαριστεί και να επανακυκλοφορήσει στο σύστημα, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.1.



Εικόνα 2.1 Αρχή λειτουργίας οργάνου SMPS (Petrovic et al., 2011).

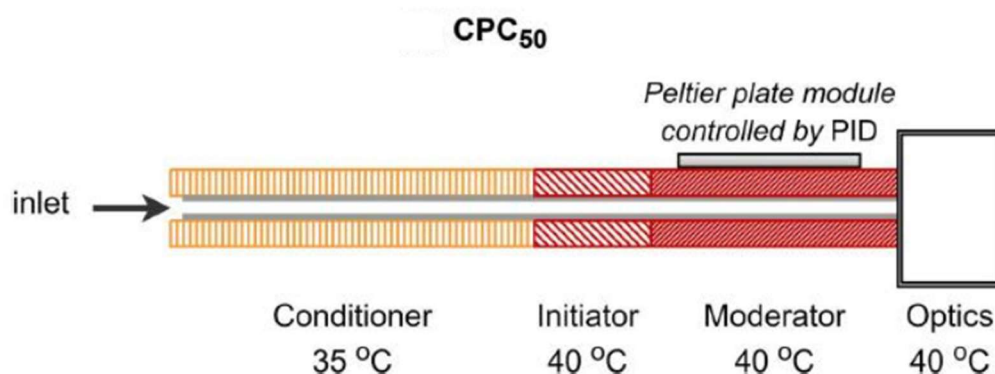
2.1.1 Condensation Particle Counter (CPC)

Το CPC είναι ένας μετρητής αιωρούμενων σωματιδίων στον αέρα με ρευστό συμπύκνωσης το νερό ή βουτανόλη. Είναι σχεδιασμένο να μετράει την συγκέντρωση αριθμού των σωματιδίων με διάμετρο από 5 nm και πάνω. Η λειτουργία του οργάνου βασίζεται στη συμπύκνωση υδρατμού πάνω στα σωματίδια, μετατρέποντάς τα σε σταγονίδια μεγέθους μεγαλύτερου του ενός μικρομέτρου, τα οποία στη συνέχεια μετρούνται από ένα συμβατικό οπτικό σύστημα καταμέτρησης. Το ρεύμα των αεροζόλ τηρεί γραμμική ροή από το σημείο εισόδου μέχρι και τον οπτικό ανιχνευτή.

2.2 CONDENSATION PARTICLE COUNTER (CPC₅₀)

Το CPC₅₀, έχει τη δυνατότητα να μετρά τη συνεχή συγκέντρωση μάζας PM_{0.1} μετρώντας τη συγκέντρωση αριθμού των σωματιδίων με διάμετρο άνω των 50 nm (N₅₀). Η συσχέτιση αυτή εξηγείται με την ισχυρή χωροχρονική σχέση που εμφανίζεται μεταξύ των PM_{0.1} και της συγκέντρωσης αριθμού των σωματιδίων με τη συγκεκριμένη διάμετρο (Argyropoulou et al., 2024).

Τα σωματίδια από το DMA του SMPS ή κατευθείαν από την ατμόσφαιρα, εισέρχονται σε κύλινδρο με βρεγμένα τοιχώματα που αποτελείται από 3 διαφορετικά θερμοκρασιακά στάδια με ροή εισόδου 0.6 ή 1.5 L min⁻¹. Αρχικά, στο πρώτο στάδιο (Conditioner) σε χαμηλή θερμοκρασία (35°C) πραγματοποιείται ο κορεσμός του δείγματος με υδρατμούς προσαρμόζοντας τη θερμοκρασία και την υγρασία του. Στη συνέχεια, το δείγμα κατευθύνεται στο δεύτερο στάδιο (Initiator) όπου επικρατούν συνθήκες υπερκορεσμού προκαλώντας τη συμπύκνωση των υδρατμών πάνω στα σωματίδια. Τέλος, τα σωματίδια κατευθύνονται στο τρίτο και τελικό στάδιο (Moderator) θερμοκρασίας επίσης 40°C όπου συμπυκνώνονται οι υπόλοιποι υδρατμοί προτού τα σωματίδια φτάσουν στον οπτικό ανιχνευτή για μέτρηση (Argyropoulou et al., 2024). Στην εικόνα 2.2, απεικονίζεται η συνολική διεργασία που εξηγήθηκε.



Εικόνα 2.2 Θερμοκρασιακές ρυθμίσεις για κάθε στάδιο του CPC₅₀ (Argyropoulou et al., 2024).

Ο υπολογισμός συγκέντρωσης μάζας PM_{0.1} από τις μετρήσεις του CPC₅₀, πραγματοποιείται με τον πολλαπλασιασμό των δεδομένων συγκέντρωσης του οργάνου με τη σταθερά $a = 0.16 \cdot 10^{-3} \mu\text{g m}^{-3} \text{cm}^3$ η οποία υπολογίστηκε με βάση τις θερμοκρασιακές ρυθμίσεις του CPC

(Argyropoulou et al., 2024). Οι τιμές που προκύπτουν είναι για πυκνότητα 1 g cm^{-3} ενώ για τη χρήση διαφορετικής, απαιτείται ο πολλαπλασιασμός των τιμών με την αντίστοιχη πυκνότητα.

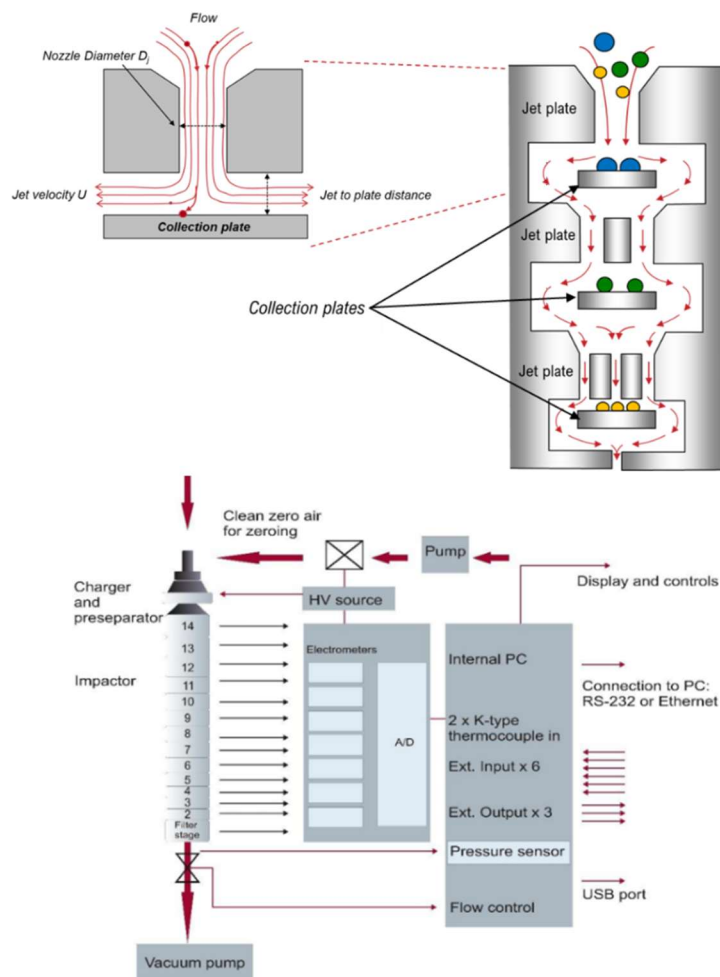
2.3 ELECTRICAL LOW PRESSURE IMPACTOR (ELPI+)

Το ELPI+ (Electrical Low Pressure Impactor) είναι ένα όργανο μέτρησης της κατανομής μεγέθους αιωρούμενων σωματιδίων σε πραγματικό χρόνο. Το συγκεκριμένο όργανο μετρά τα σωματίδια σε 14 στάδια μεγέθους από 6 έως 10 μm και επιτρέπει τη συλλογή δείγματος των σωματιδίων για τον προσδιορισμό της μάζας τους με ζύγιση και της χημικής σύστασής τους με κατάλληλη χημική ανάλυση.



Εικόνα 2.3 Φωτογραφίες του ELPI+ και τα βασικά του εξαρτήματα (Πηγή: ELPI+ Analyzer for Real-time Aerosol Measurements - Dekati Ltd, 2024).

Η διαδικασία μέτρησης του ELPI+ ξεκινά από το ακροφύσιο εισόδου στο οποίο εισέρχονται τα σωματίδια με ροή (10 L min^{-1}), και φορτίζονται. Στη συνέχεια, κατευθύνονται στη στήλη για τον διαχωρισμό τους ο οποίος γίνεται με βάση το αεροδυναμικό μέγεθός τους. Σωματίδια μεγαλύτερα από το συγκεκριμένο αεροδυναμικό μέγεθος κάθε σταδίου συλλέγονται στον αντίστοιχο δίσκο πρόσκρουσης, ενώ σωματίδια μικρότερα από μια ορισμένη διάμετρο του σημείου κοπής περνάνε από το στάδιο και κατευθύνονται στο επόμενο (Εικόνα 2.4).



Εικόνα 2.4 Αρχή λειτουργίας του ELPI+.

Η διάμετρος διαχωρισμού, ή η τιμή D_{50} , κάθε βαθμίδας ορίζεται ως το μέγεθος των σωματιδίων που συλλέγονται με 50% απόδοση σε αυτό το συγκεκριμένο στάδιο. Τα στάδια είναι ηλεκτρικά μονωμένα το ένα από το άλλο και τα ευαίσθητα ηλεκτρόμετρα συνδέονται σε κάθε ένα από αυτά. Τα φορτισμένα σωματίδια που συλλέγονται σε κάθε επίπεδο, παράγουν ηλεκτρικό ρεύμα, το οποίο καταγράφεται από το αντίστοιχο κανάλι ηλεκτρομέτρου.

Αυτό το ρεύμα είναι ευθέως ανάλογο με τον αριθμό συγκέντρωσης των σωματιδίων σε κάθε στάδιο ξεχωριστά.

Πίνακας 2.1 Διάμετρος διαχωρισμού κάθε βαθμίδας του ELPI+.

Stage	D50% (μm)
1	0.006
2	0.0156
3	0.0310
4	0.0552
5	0.0959
6	0.157
7	0.258
8	0.385
9	0.608
10	0.955
11	1.64
12	2.49
13	3.68
14	5.40
15	9.95
inlet	

Αξίζει να σημειωθεί, πως πριν αρχίσει η ανάλυση είναι σημαντικός ο μηδενισμός του ELPI+ για τον βασικό έλεγχο των ρευμάτων όλων των σταδίων. Με τη διαδικασία αυτή, παρέχεται καθαρός φιλτραρισμένος αέρας μέσω του οργάνου σε όλη τη στήλη ώστε να ελεγχθούν οι μετρήσεις των ηλεκτρομέτρων σε μηδενικές συγκεντρώσεις σωματιδίων.

2.3.1 Υποστρώματα συλλογής σωματιδίων στο ELPI+

Μπορούν να χρησιμοποιηθούν διαφορετικοί τύποι υποστρωμάτων στο ELPI+ ανάλογα τις συνθήκες μέτρησης (π.χ. θερμοκρασία) και τις χρησιμοποιούμενες μεθόδους ανάλυσης των σωματιδίων. Το μέγεθος των υποστρωμάτων συλλογής είναι 25 mm. Στη συγκεκριμένη μελέτη, χρησιμοποιήθηκαν 3 ειδών υποστρώματα: Teflon, quartz και φύλλα αλουμινίου. Σε κάθε δίσκο πρόσκρουσης σε κάθε στάδιο του ELPI+, τοποθετείται ένα υπόστρωμα για τη συλλογή των σωματιδίων.

Η στήλη αποτελείται από 15 στάδια (Πίνακας 2.1) εκ των οποίων τα 13 που λειτουργούν στην περιοχή από 16 nm - 10 μm μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη συλλογή του δείγματος σε υποστρώματα. Το στάδιο στην περιοχή 6 nm - 16 nm είναι εφεδρικό, με ειδικά σχεδιασμένο υπόστρωμα πτώσης χαμηλής πίεσης. Το εφεδρικό στάδιο μετρά τη συγκέντρωση σωματιδίων σε πραγματικό χρόνο, αλλά δεν επιτρέπει τη συλλογή δειγμάτων για ανάλυση. Τα σωματίδια στα οποία εστιάζει η παρούσα εργασία, τα οποία είναι αυτά με διάμετρο μικρότερη των 100 nm συλλέγονται στα στάδια 2, 3, 4 και 5 του οργάνου (Πίνακας 2.1) στα οποία τοποθετήθηκαν τα συγκεκριμένα υποστρώματα, ενώ στα υπόλοιπα στάδια τοποθετήθηκαν greased aluminum foils για την αποφυγή της αναπήδησης των σωματιδίων από το ένα στάδιο στο άλλο.

2.3.2 Προσδιορισμός μάζας σωματιδίων με ζύγιση των υποστρωμάτων

Με τη συλλογή των φίλτρων από το ELPI+ είναι δυνατός ο προσδιορισμός μάζας των σωματιδίων διαφορετικού μεγέθους. Συνοπτικά, πραγματοποιούνται δυο ζυγίζεις των φίλτρων, μια πριν την τοποθέτησή τους στο ELPI+ και μια μετά την ανάλυση, με ζυγό υψηλής ακρίβειας (Sartorius Balance ME5-F), που βρίσκεται μέσα σε περιβάλλον ελεγχόμενων συνθηκών (glovebox). Οι συνθήκες που επικρατούν σχετικά σταθερές μέσα σε αυτό είναι η σχετική υγρασία σε εύρος 35-40% και η θερμοκρασία $24 \pm 2^{\circ}\text{C}$.

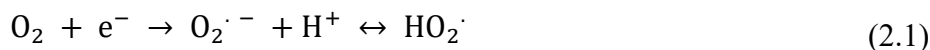
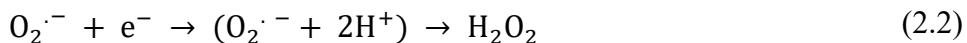
Όταν χρησιμοποιούνται υποστρώματα quartz δεν είναι δυνατός ο ακριβής προσδιορισμός μάζας των σωματιδίων με τη ζύγιση των υποστρωμάτων. Η μάζα των υποστρωμάτων quartz είναι αρκετά ευαίσθητη στις συνθήκες υγρασίας οδηγώντας σε μεγάλη αβεβαιότητα. Πριν τη ζύγιση των υποστρωμάτων Teflon, αυτά αφήνονται για 24 h στο περιβάλλον ζύγισης ώστε να έλθουν σε ισορροπία και στη συνέχεια ακολουθεί η διαδικασία ζύγισης, ενώ για τα φύλλα αλουμινίου η ζύγιση ακολουθεί ύστερα από την παραμονή αυτών στο περιβάλλον ζύγισης για 30 λεπτά.

Κάθε φίλτρο ζυγίστηκε 4 ή 5 φορές και χρησιμοποιήθηκε η μέση μάζα. Επιπλέον, η συγκέντρωση κάθε φίλτρου διορθώθηκε χρησιμοποιώντας ένα κενό φίλτρο (blank) στο περιβάλλον ελεγχόμενων συνθηκών (glovebox). Το κενό φίλτρο είναι ουσιαστικά ένα φίλτρο

ελέγχου που ζυγίζεται παράλληλα με τα πειραματικά φίλτρα και διατηρείται μέσα στο ελεγχόμενο περιβάλλον καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Αυτό το κενό φίλτρο χρησιμοποιήθηκε για να ληφθούν υπόψη τυχόν πιθανές αλλαγές στις περιβαλλοντικές συνθήκες μέσα στο glovebox. Ο σκοπός του κενού φίλτρου είναι να διασφαλιστεί ότι οποιαδήποτε επιπλέον μάζα στα πειραματικά φίλτρα αποδίδεται με ακρίβεια στα σωματίδια που συλλέχθηκαν κατά τη διάρκεια του πειράματος, και όχι σε εξωτερικούς παράγοντες όπως οι αλλαγές στο εσωτερικό περιβάλλον. Η μάζα που καταγράφηκε στο κενό φίλτρο μέσα στο glovebox αντιπροσωπεύει οποιαδήποτε ακούσια συσσώρευση μάζας λόγω αυτών των περιβαλλοντικών διακυμάνσεων. Έτσι, για τη διόρθωση των πειραματικών αποτελεσμάτων, η μάζα που βρέθηκε σε αυτό το φίλτρο αφαιρέθηκε από τη μάζα κάθε πειραματικού φίλτρου. Αυτή η αφαίρεση συνέβαλε στην απομόνωση της πραγματικής μάζας των σωματιδίων που συλλέχθηκαν κατά τη διάρκεια του πειράματος.

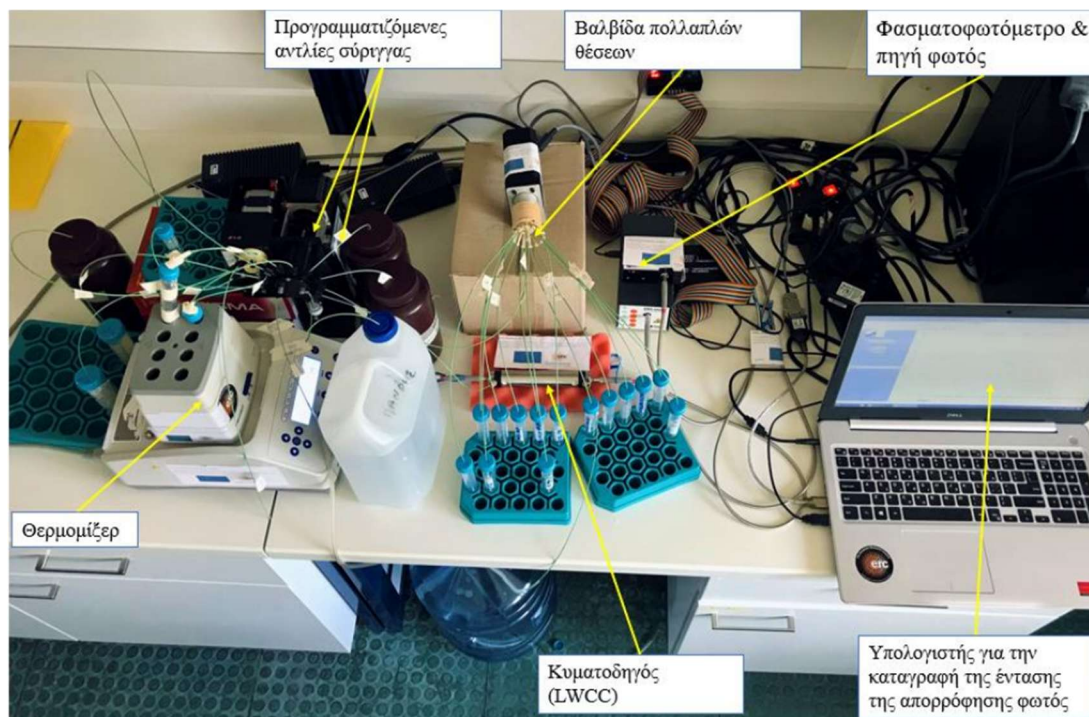
2.4 ΜΕΘΟΔΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ

Στην παρούσα εργασία εφαρμόστηκε η ακυτταρική μέθοδος διθειοθρεϊτόλης (DTT), η οποία συγκαταλέγεται στις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες τεχνικές για τον προσδιορισμό του οξειδωτικού δυναμικού (OP). Η μεγάλη απήχηση της μεθόδου DTT οφείλεται κυρίως στο χαμηλό της κόστος, την απλότητα της διαδικασίας και την υψηλή επαναληψιμότητά της (Jiang et al., 2019). Η μέθοδος αυτή μιμείται τις ηλεκτρονιακές μεταφορές που λαμβάνουν χώρα στα μιτοχόνδρια, βασιζόμενη στη δυνατότητα ορισμένων χημικών συστατικών των αιωρούμενων σωματιδίων (PM) να μεταφέρουν ηλεκτρόνια από το DTT προς το μοριακό οξυγόνο. Κατά την αντίδραση αυτή, παράγονται δραστικές μορφές οξυγόνου (ROS), οι οποίες συνδέονται με την πρόκληση οξειδωτικού στρες στους βιολογικούς ιστούς. Το DTT λειτουργεί ως ανάλογο των φυσιολογικών συνενζύμων NADH και NADPH, που συμμετέχουν στον κυτταρικό μεταβολισμό και την παραγωγή ενέργειας. Αντί το οξυγόνο να μετατραπεί πλήρως σε νερό, όπως συμβαίνει φυσιολογικά, σχηματίζονται ενδιάμεσα και εξαιρετικά δραστικά είδη, όπως το υπεροξείδιο και οι ελεύθερες ρίζες οξυγόνου, που έχουν την ικανότητα να βλάπτουν ζωτικά βιομόρια. Οι αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων που εκτελούνται στα μιτοχόνδρια, με τελικό στάδιο την παραγωγή νερού είναι:



Στο πρώτο της στάδιο, η μέθοδος DTT περιλαμβάνει την ελεγχόμενη επώαση του αναγωγικού παράγοντα (DTT) σε υδατικό εκχύλισμα αιωρούμενων σωματιδίων (PM) υπό συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας (37 °C) και pH (7.4), που προσομοιάζουν το φυσιολογικό περιβάλλον του ανθρώπινου οργανισμού. Ο ρυθμός κατανάλωσης του DTT, γνωστής και ως δραστηριότητα DTT, αποτελεί έναν έμμεσο δείκτη της παρουσίας και της συγκέντρωσης δραστικών μορφών οξυγόνου (ROS) που προκύπτουν από τα χημικά συστατικά των σωματιδίων. Ένα από τα βασικά μειονεκτήματα της παραδοσιακής, ακυτταρικής εκδοχής της μεθόδου είναι το χρονοβόρο και απαιτητικό πρωτόκολλο που απαιτεί ακρίβεια στους χειρισμούς και στα βήματα της αντίδρασης. Για τον λόγο αυτό, έχει αναπτυχθεί ένα αυτοματοποιημένο σύστημα στο οποίο χρησιμοποιούνται προγραμματιζόμενες αντλίες σύριγγας σε συνδυασμό με βαλβίδες επιλογής, επιτρέποντας την ανάλυση μεγάλου αριθμού δειγμάτων με ελάχιστη ανθρώπινη παρέμβαση (Fang et al., 2015). Το σύστημα αυτό παρέχει υψηλή επαναληψιμότητα και διατηρεί ακρίβεια στην καταγραφή του ρυθμού κατανάλωσης του DTT. Το συγκεκριμένο ημι-αυτοματοποιημένο σύστημα είναι εγκατεστημένο στο εργαστήριο που πραγματοποιήθηκε η παρούσα μελέτη και χρησιμοποιήθηκε για την εκτέλεση των μετρήσεων του οξειδωτικού δυναμικού.

Στην Εικόνα 2.5 παρουσιάζονται όλα τα μέρη από τα οποία απαρτίζεται το ημιαυτόματο σύστημα μέτρησης στο Κέντρο Μελέτης Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης και Κλιματικής Αλλαγής του Ινστιτούτου Επιστημών Χημικής Μηχανικής (ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ) της Πάτρας.



Εικόνα 2.5 Το ημι-αυτοποιημένο σύστημα μέτρησης OP στο FORTH/ICE-HT που χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα μελέτη.

Το σύστημα διαθέτει δύο αντλίες σύριγγας, μια μεγάλη και μια μικρή. Το συγκεκριμένο σύστημα επιτρέπει την ανάλυση έως 14 δειγμάτων τη φορά. Επιπλέον, έχει τη δυνατότητα εικοσιτετράωρης λειτουργίας άνευ επιτήρησης. Στο κέντρο της πειραματικής διάταξης βρίσκεται η βαλβίδα πολλαπλών θέσεων η οποία συνδέεται με τα 14 φιαλίδια, μέσα στα οποία τοποθετούνται τα δείγματα των εκχυλισμάτων των σωματιδίων. Βασικό μέρος της διάταξης είναι ο κυματοδηγός (LWCC), ο οποίος είναι συνδεδεμένος με μία πηγή φωτός και με ένα φασματοφωτόμετρο. Στις θύρες των αντλιών σύριγγας είναι συνδεδεμένα σωληνάκια μικρής διατομής. Ορισμένες από αυτές χρησιμοποιούνται για την άντληση και διοχέτευση διαφορετικού αντιδραστήριου (K Buffer, DTNB, TCA, Tris Buffer, DTT) στο σύστημα, άλλες για τη τροφοδότηση υπερκάθαρου νερού (DI) και αέρα, άλλες για τη μεταφορά των αντιδραστηρίων στα φιαλίδια επώασης (incubation vial) και αντίδρασης (reaction vial), και άλλες για τη διοχέτευση του δείγματος στον ανιχνευτή. Τέλος υπάρχουν και αυτές για τη μεταφορά των αποβλήτων του συστήματος σε κατάλληλο δοχείο συλλογής.

Η λειτουργία του ημιαυτόματου συστήματος ακολουθεί μια διαδοχική διαδικασία, χωρισμένη σε επιμέρους στάδια. Αρχικά, η μεγάλη αντλία σύριγγας (A) εγχέει 3,5 mL εκχυ-

λίσματος αερολύματος στο φιαλίδιο επώασης, ενώ ταυτόχρονα προστίθεται 1 mL ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικού καλίου (K Buffer). Παράλληλα, η μικρότερη αντλία (B) μεταφέρει 0,5 mL διαλύματος DTT στο ίδιο φιαλίδιο.

Για την αναπαραγωγή συνθηκών που προσομοιώνουν τη θερμοκρασία του ανθρώπινου σώματος, το φιαλίδιο διατηρείται στους 37°C εντός θερμομίξερ, το οποίο αναδεύεται σταθερά στους 300 rpm. Το στάδιο αυτό αποκαλείται «οξειδωση του DTT», καθώς το DTT αντιδρά με τις δραστικές μορφές οξυγόνου (ROS) που περιέχονται στο εκχύλισμα, οδηγώντας σταδιακά στην κατανάλωσή του.

Στο επόμενο στάδιο, η αντλία σύριγγας B αντλεί 100 μ L από το μείγμα και το μεταφέρει σε ένα νέο φιαλίδιο αντίδρασης, το οποίο περιέχει 1 mL τριχλωροξικού οξέος (TCA) και είναι τυλιγμένο με αλουμινόχαρτο για την αποφυγή παρεμβολών από το φως. Στη συνέχεια, η αντλία A προσθέτει 2 mL Tris buffer και 0,5 mL διαλύματος DTNB (5,5'-διθειο-βισ-2-νιτροβενζοϊκού οξέος) στο μείγμα.

Στο σημείο αυτό, η ποσότητα DTT που έχει απομείνει αντιδρά με το DTNB, σχηματίζοντας 2-νιτρο-5-θειοβενζοϊκό οξύ (TNB), το οποίο παρουσιάζει μέγιστη απορρόφηση στο μήκος κύματος των 412 nm. Τμήμα του παραγόμενου TNB οδηγείται μέσω της αντλίας A στον κυματοδηγό υγρής κυψελίδας (LWCC) μήκους 10 cm, ο οποίος είναι συνδεδεμένος με φασματόμετρο UV-Vis.

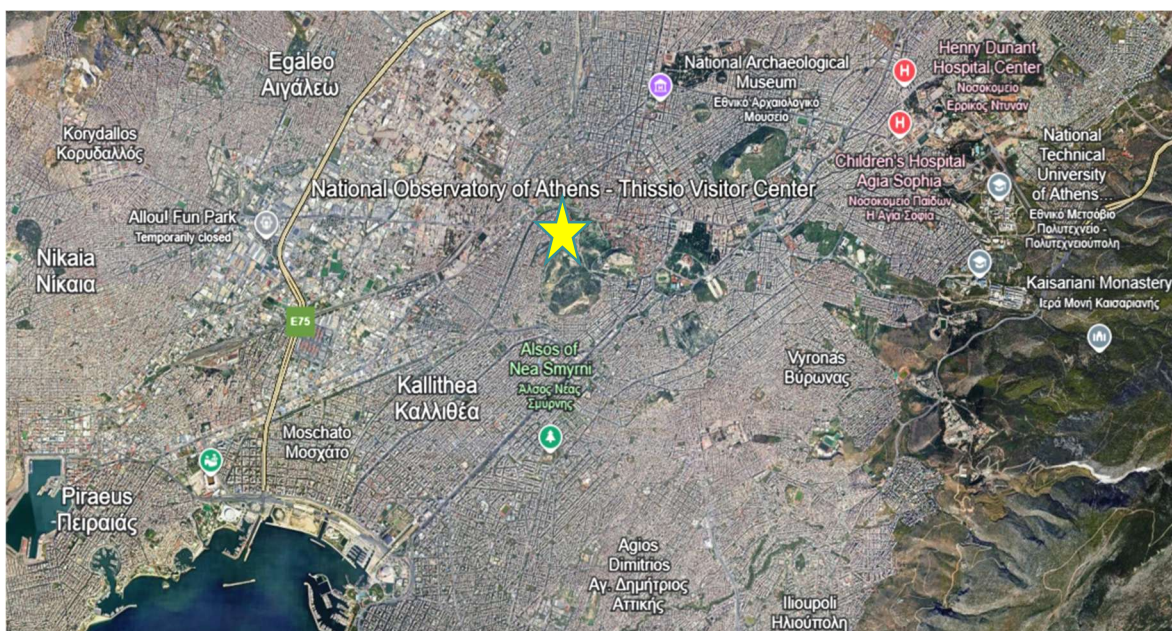
Το φασματόμετρο καταγράφει την ένταση απορρόφησης του TNB κάθε 2 δευτερόλεπτα, ενώ παράλληλα λαμβάνει μετρήσεις στα 700 nm για τη διόρθωση του υποβάθρου (baseline), καθώς το TNB δεν απορροφά σε αυτό το μήκος κύματος. Τελικά, προκύπτουν πέντε χρονικά σημεία μέτρησης της εναπομένουσας συγκέντρωσης DTT, επιτρέποντας την αξιολόγηση του οξειδωτικού δυναμικού του δείγματος.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΠΕΔΙΟΥ

3.1.1 Αστικό Περιβάλλον

Τον χειμώνα του 2025 (22 Ιανουαρίου - 21 Φεβρουαρίου), πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις στο κέντρο της Αθήνας στις εγκαταστάσεις του Εθνικού Αστεροσκοπείου Αθηνών στο Θησείο. Τα όργανα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό του PM_{0.1} ήταν το ELPI+ (Electrical Low Pressure Impactor) και το SMPS.



Εικόνα 3.1 Χάρτης με τη τοποθεσία μέτρησης αστικού περιβάλλοντος στο κέντρο της Αθήνας. Αθήνα, 2025.

Για το αστικό περιβάλλον, πραγματοποιήθηκαν 5 δειγματοληψίες, συλλέγοντας δεδομένα από το ELPI+.

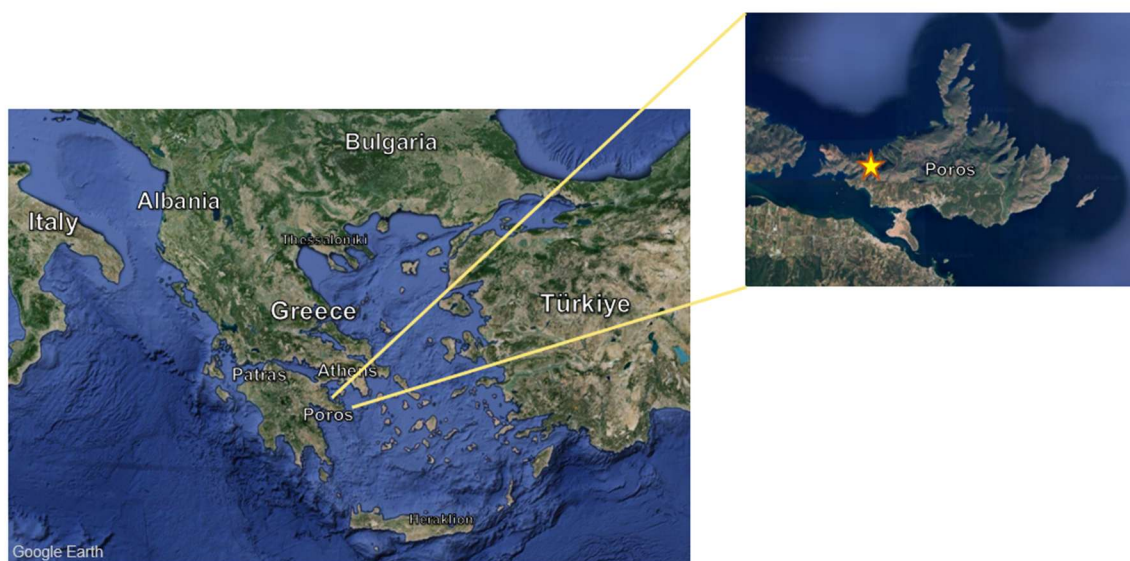
Πίνακας 3.1 Ημερομηνίες δειγματοληψιών ELPI+ για το αστικό περιβάλλον (Αθήνα 2025).

Δειγματοληψία	Ημερομηνία (2025)
1	22 - 25 Ιανουαρίου
2	27 – 30 Ιανουαρίου
3	6 – 9 Φεβρουαρίου
4	11 – 14 Φεβρουαρίου
5	16 – 21 Φεβρουαρίου

Χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα Teflon για τα 5 στάδια του ELPI+ για τη συλλογή σωματιδίων $PM_{0.1}$ ενώ στα υπόλοιπα τοποθετήθηκαν αλουμινόχαρτα επικαλυμμένα με στρώση διαλυμένου Αριεζον-L για την αποφυγή των αναπηδήσεων των σωματιδίων. Στα υποστρώματα συλλογής $PM_{0.1}$, εφαρμόστηκε επιπλέον η μέθοδος ζύγισης για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των σωματιδίων $PM_{0.1}$ ($PM_{0.1\text{grav}}$).

3.1.2 Απομακρυσμένο περιβάλλον

Το καλοκαίρι του 2024 (31 Αυγούστου - 26 Σεπτεμβρίου), πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις στο νησί του Πόρου με σκοπό τη μέτρηση των σωματιδίων σε απομακρυσμένη περιοχή.



Εικόνα 3.2 Χάρτης από τη τοποθεσία μέτρησης σε απομακρυσμένο περιβάλλον στον Πόρο κατά τον Σεπτέμβριο του 2024.

Πρόκειται για ένα νησί Νότια της Αθήνας όπου οι πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης είναι περιορισμένες. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε σε περιοχή του νησιού με ελάχιστες τοπικές πηγές ρύπανσης, αλλά με έντονη επίδραση από την μεταφερόμενη ρύπανση που προέρχεται από την ευρύτερη ηπειρωτική Ελλάδα. Τα όργανα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων PM_{0.1} ήταν το ELPI+ (Electrical Low Pressure Impactor) και το CPC₅₀. Στη συγκεκριμένη περιοχή, πραγματοποιήθηκαν συνολικά 4 δειγματοληψίες. Το κάθε δείγμα συλλέχθηκε σε μια περίοδο 4 ημερών όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.2.

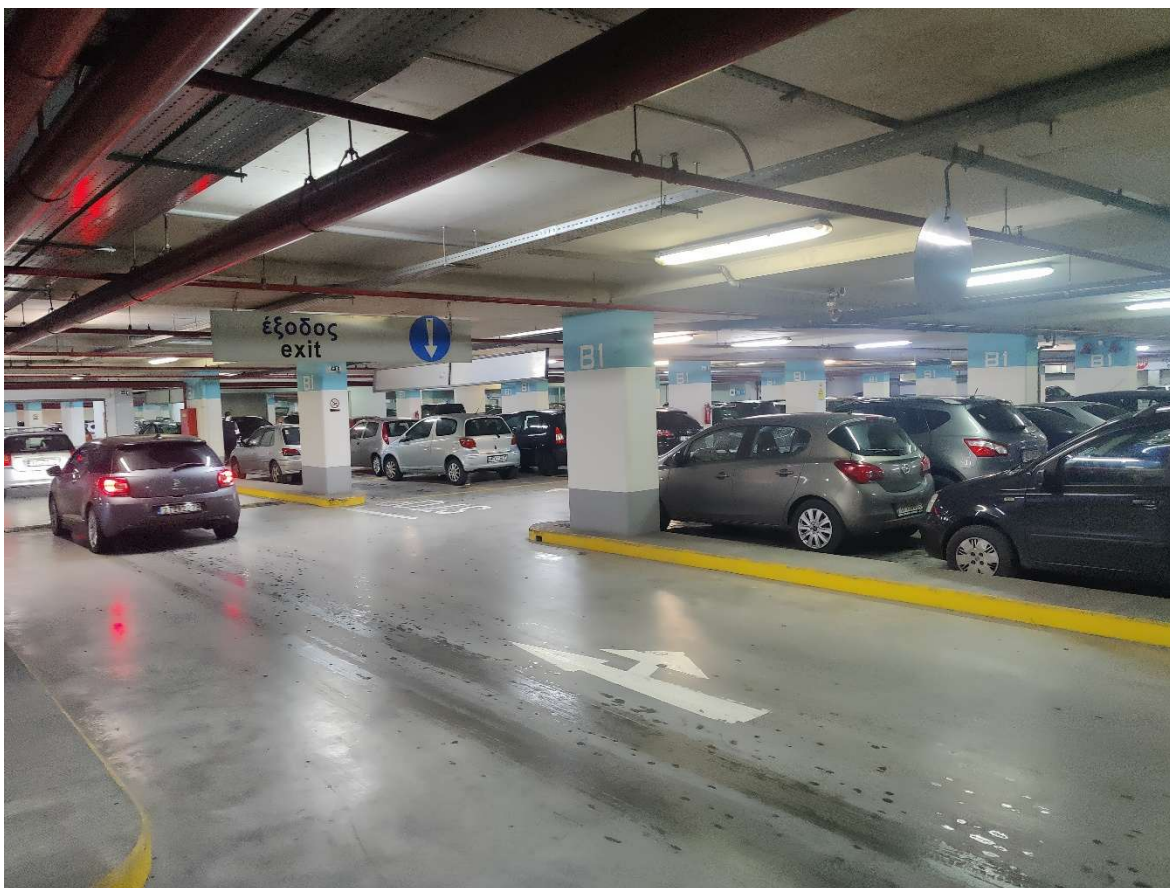
Πίνακας 3.2 Ημερομηνίες δειγματοληψιών για απομακρυσμένο περιβάλλον (Πόρος 2024).

Δειγματοληψία	Ημερομηνία (2024)
1	5 – 9 Σεπτεμβρίου
2	11 – 15 Σεπτεμβρίου
3	17 – 21 Σεπτεμβρίου
4	23 – 26 Σεπτεμβρίου

Χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα Teflon στα στάδια συλλογής του ELPI+ για σωματίδια μικρότερα των 100 nm, ενώ στα παραπάνω στάδια χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα από αλουμινοχάρτο επικαλυμμένα με στρώση διαλυμένου Ariezon-L για την αποφυγή αναπηδήσεων. Για τα φίλτρα συλλογής, για τον προσδιορισμό του PM_{0.1} από τη ζύγιση των φίλτρων ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία με αυτή της Αθήνας.

3.1.3 Εσωτερικός Χώρος Στάθμευσης

Τον χειμώνα του 2025, λίγο πριν τα Χριστούγεννα (29 Νοεμβρίου – 23 Δεκεμβρίου), πραγματοποιήθηκε μια καμπάνια στο εσωτερικό parking του εμπορικού κέντρου Veso Mare στη Πάτρα, με στόχο μετρήσεις των εσωτερικών ρύπων από τα αυτοκίνητα. Τοποθετήθηκε όργανο ELPI+ και SMPS για τη μέτρηση των PM_{0.1} με σκοπό την εκτίμηση εκπομπών σωματιδίων PM_{0.1} από τα αυτοκίνητα.



Εικόνα 3.3 Φωτογραφία του εσωτερικού χώρου στάθμευσης VESOMARE, Πάτρα, 2024.

Στον εσωτερικό χώρο στάθμευσης, πραγματοποιήθηκαν συνολικά επτά δειγματοληψίες. Το κάθε δείγμα συλλέχθηκε σε μια περίοδο 3 ημερών όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.3.

Πίνακας 3.3 Ημερομηνίες δειγματοληψιών για τον εσωτερικό χώρο στάθμευσης (Πάτρα 2024).

Δειγματοληψία	Ημερομηνία (2024)
1	29 Νοεμβρίου – 2 Δεκεμβρίου
2	3 – 6 Δεκεμβρίου
3	7 – 10 Δεκεμβρίου
4	10 – 13 Δεκεμβρίου
5	13 – 16 Δεκεμβρίου
6	16 – 19 Δεκεμβρίου
7	20 – 23 Δεκεμβρίου

Στις τρεις πρώτες χρησιμοποιήθηκαν υποστρώματα quartz στα στάδια συλλογής PM_{0.1}, ενώ στις τέσσερις τελευταίες, χρησιμοποιήθηκαν υποστρώματα αλουμινόχαρτου στα εξίσου 5 στάδια συλλογής, διότι μειώνουν τον θόρυβο στη μέτρηση των ηλεκτρικών ρευμάτων κατά τη διαδικασία λειτουργίας του ELPI+. Στα υπόλοιπα στάδια, και στις δυο περιπτώσεις, χρησιμοποιήθηκαν υποστρώματα αλουμινόχαρτου επιστρωμένα με στρώση διαλυμένου Arpizon-L για την αποφυγή φαινομένων αναπήδησης των σωματιδίων.

3.2 ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Στη συγκεκριμένη μελέτη, επειδή πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε τρία διαφορετικά περιβάλλοντα, δεν θα ήταν σωστό να υπολογισθεί μία κοινή πυκνότητα. Η σύσταση της ατμόσφαιρας διαφέρει από περιοχή σε περιοχή, άρα και η πυκνότητα των σωματιδίων.

Για κάθε τύπο περιβάλλοντος, υπολογίστηκε αρχικά η συγκέντρωση μάζας των σωματιδίων PM_{0.1} από κάθε δειγματοληψία, με τη μέθοδο ζύγισης των υποστρωμάτων του ELPI+ (PM_{0.1grav}). Τα αποτελέσματα αυτά συγκρίθηκαν με τις αντίστοιχες μετρήσεις του SMPS για τον προσδιορισμό της κατάλληλης πυκνότητας των σωματιδίων. Στη συνέχεια, με τη βέλτιστη πυκνότητα κάθε περιοχής που βρέθηκε, προσδιορίστηκε η συγκέντρωση μάζας των σωματιδίων PM_{0.1} από το ELPI+ και το SMPS.

Το ELPI+ ταξινομεί τα σωματίδια με βάση την αεροδυναμική τους διάμετρο (D_a), ενώ το SMPS με βάση τη διάμετρο ηλεκτρικής κινητικότητας (D_m). Για σφαιρικά σωματίδια, η διάμετρος ηλεκτρικής κινητικότητας ταυτίζεται με τη γεωμετρική διάμετρο (D_p). Ωστόσο, για να είναι εφικτή μια ακριβής σύγκριση μεταξύ των μετρήσεων PM_{0.1} από το ELPI+ και το SMPS, χρειάζεται να μετατραπεί η αεροδυναμική διάμετρος σε διάμετρο ηλεκτρικής κινητικότητας ή το αντίστροφο. Η πυκνότητα των σωματιδίων επηρεάζει τη σχέση μεταξύ των διαφορετικών ισοδύναμων διαμέτρων, καθιστώντας απαραίτητο τον υπολογισμό των κατανομών μεγέθους μάζας από το SMPS και από το ELPI+ για κάθε πυκνότητα, ώστε οι κατανομές να είναι συγκρίσιμες μεταξύ των δύο οργάνων. Για τους υπολογισμούς των σταδίων μεγέθους του SMPS, χρησιμοποιήθηκε η Εξίσωση 1.2, ενώ για το ELPI+ ο υπολογισμός της συγκέντρωσης μάζας υπολογίστηκε από το άθροισμα των πέντε πρώτων σταδίων του ELPI+ όπου συλλέγονται τα σωματίδια PM_{0.1}.

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

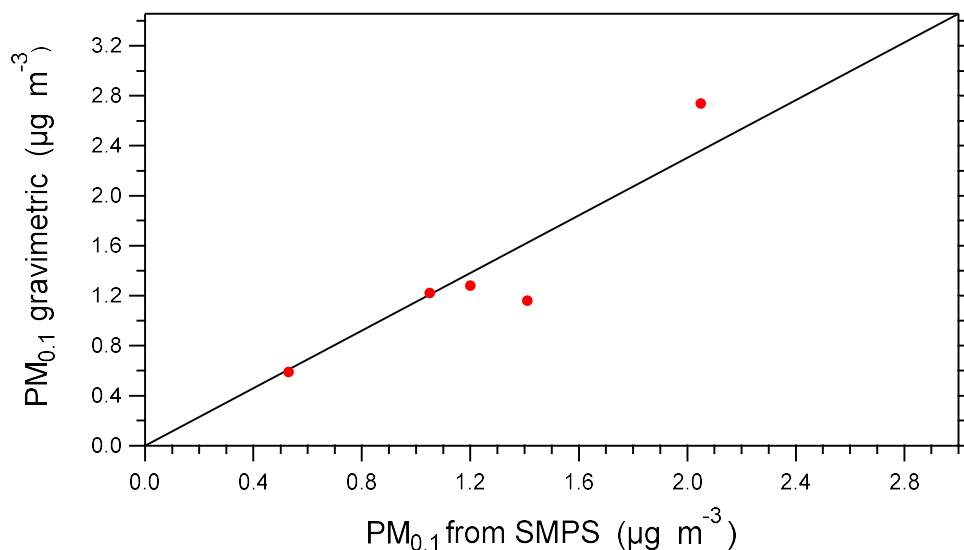
4.1 ΑΘΗΝΑ - ΑΣΤΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

4.1.1 Προσδιορισμός πυκνότητας σωματιδίων για αστική περιοχή

Αρχικά, εξετάστηκε η γραμμική συσχέτιση συγκέντρωσης μάζας μεταξύ του $PM_{0.1}$ από τη ζύγιση των φίλτρων του ELPI+ και την ολοκλήρωση των δεδομένων του SMPS για θεωρούμενη πυκνότητα 1 g cm^{-3} . Για διαφορετική πυκνότητα, η συγκέντρωση $PM_{0.1}$ του SMPS μεταβάλλεται λόγω διαφορετικής σχέσης μεταξύ αεροδυναμικής και ηλεκτρικής κινητικότητας διαμέτρου.

Πίνακας 4.1 Συγκέντρωση $PM_{0.1}$ σε $\mu\text{g m}^{-3}$ από τη ζύγιση των φίλτρων κάθε σετ του ELPI+ και από το SMPS για συγκέντρωση 1 g cm^{-3} για αστικό περιβάλλον. Δεδομένα από 22 Ιανουαρίου – 21 Φεβρουαρίου 2025, Αθήνα.

Δειγματοληψία (2025)	$PM_{0.1}$ από τη ζύγιση φίλτρων ELPI+ ($\mu\text{g m}^{-3}$)	SMPS $PM_{0.1}$ για πυκνότητα 1 g cm^{-3} ($\mu\text{g m}^{-3}$)
22 - 25 Ιανουαρίου	2.74	2.05
27 - 30 Ιανουαρίου	1.16	1.41
6 - 9 Φεβρουαρίου	0.59	0.53
11 - 14 Φεβρουαρίου	1.28	1.20
16 - 21 Φεβρουαρίου	1.22	1.05
Μέσος όρος	1.40	1.19



Εικόνα 4.1 Γραμμική συσχέτιση μεταξύ συγκέντρωσης μάζας από τις ζυγίσεις φίλτρων ELPI+ και SMPS για πυκνότητα 1 g cm^{-3} , για αστικό περιβάλλον. 22 Ιανουαρίου – 21 Φεβρουαρίου, Αθήνα 2025. Η βέλτιστη ευθεία που περνάει από το (0,0) είχε κλίση 1.15.

Η γραμμική συσχέτιση των δυο μετρήσεων ήταν σχετικά καλή ($R^2=0.86$) με τη βέλτιστη ευθεία να περνάει από την αρχή των αξόνων και να έχει κλίση 1.15. Η συμφωνία μπορεί να βελτιωθεί περισσότερο με την αλλαγή της πυκνότητας του συστήματος και την αλλαγή της σχέσης μεταξύ των δυο διαμέτρων.

Για τον προσδιορισμό πυκνότητας στο συγκεκριμένο περιβάλλον, υπολογίστηκε η συγκέντρωση PM_{0.1} από τα δεδομένα του SMPS για κάθε τιμή πυκνότητας από 1 έως 2 g cm⁻³ με βήμα 0.05. Το PM_{0.1} από το SMPS συμπεριλάμβανε σωματίδια από 10 nm (το μικρότερο που μπορούσε να εντοπίσει το SMPS στη συγκεκριμένη διάταξη) μέχρι αυτό που υπολογίστηκε κάθε φορά από την μετατροπή της αεροδυναμικής διαμέτρου των 100 nm σε διάμετρο ηλεκτρικής κινητικότητας για την αντίστοιχη πυκνότητα από την Εξ. 1.2. Για πυκνότητες από 1 έως 2 g cm⁻³, το αντίστοιχο εύρος σε διαμέτρους ηλεκτρικής κινητικότητας ήταν από 128.6 nm έως 96.5 nm (Πίνακας 4.2). Τα στάδια του SMPS και οι αντίστοιχες διαμέτροι ηλεκτρικής κινητικότητας παρατίθενται στο Παράρτημα (Πίνακας 7.1).

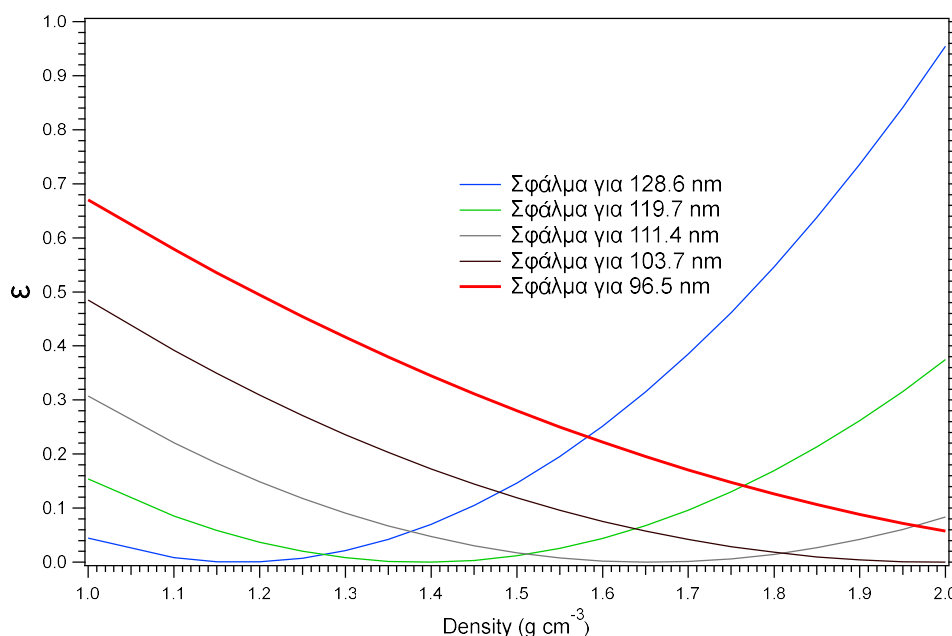
Πίνακας 4.2 Διάμετρος τελικού σταδίου του SMPS που προέκυψε από την μετατροπή της αεροδυναμικής διαμέτρου σε διάμετρο ηλεκτρικής κινητικότητας. Για κάθε πυκνότητα, η συγκέντρωση μάζας που αντιστοιχεί στα σωματίδια PM_{0.1} είναι το άθροισμα όλων των σταδίων μέχρι το στάδιο με διάμετρο j.

Πυκνότητα (g cm ⁻³)	Υπολογιζόμενο j (nm)
1- 1.3	128.6
1.3 – 1.5	119.7
1.5	111.4
1.5 – 1.8	103.7
1.8 - 2	96.5

Στη συνέχεια προσδιορίστηκε η διαφορά μεταξύ αυτών των συγκεντρώσεων με τη συγκέντρωση που βρέθηκε από τις ζυγίσεις των υποστρωμάτων PM_{0.1GRAV}.

$$\varepsilon_p = \sum \text{PM}_{0.1\text{SMPS}\rho,j} - \text{PM}_{0.1\text{GRAV}} \quad (4.1)$$

όπου ε_p η διαφορά για πυκνότητα ρ , j η διάμετρος μέχρι της οποίας υπολογιζόταν η συγκέντρωση του SMPS, $PM_{0.1SMPS\rho,j}$ η συγκέντρωση μάζας από το SMPS μέχρι το στάδιο με διάμετρο j , $PM_{0.1GRAV}$ η συγκέντρωση μάζας από τη ζύγιση των υποστρωμάτων.

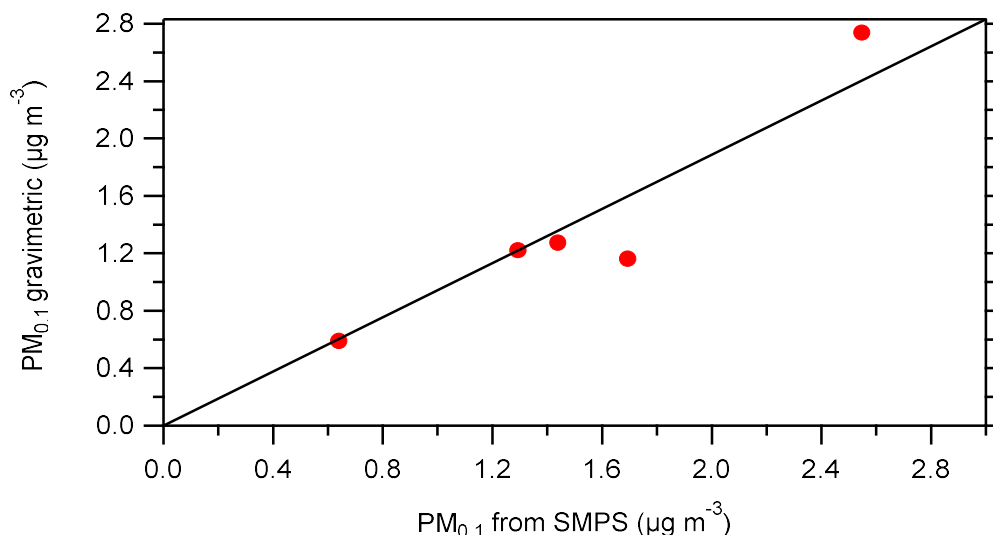


Εικόνα 4.2 Διαφορά μεταξύ του SMPS και των ζυγίσεων ε_p συναρτήσει πυκνότητας που υπολογίστηκε από την Εξίσωση 4.1 για την Αθήνα.

Στο συγκεκριμένο διάγραμμα παρατηρείται πως η διαφορά τείνει στο μηδέν για τιμές πυκνότητας 1.2 g cm^{-3} , 1.4 g cm^{-3} , 1.6 g cm^{-3} . Στη συνέχεια για τις τιμές αυτές της πυκνότητας προσδιορίστηκε η σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης μάζας $PM_{0.1}$ του SMPS και των ζυγίσεων για κάθε δειγματοληψία ξεχωριστά.

Πίνακας 4.3 Συγκέντρωση $PM_{0.1}$ για κάθε δειγματοληψία από τη ζύγιση των φίλτρων ELPI+ και το SMPS για πυκνότητα 1.2 g cm^{-3} για την Αθήνα.

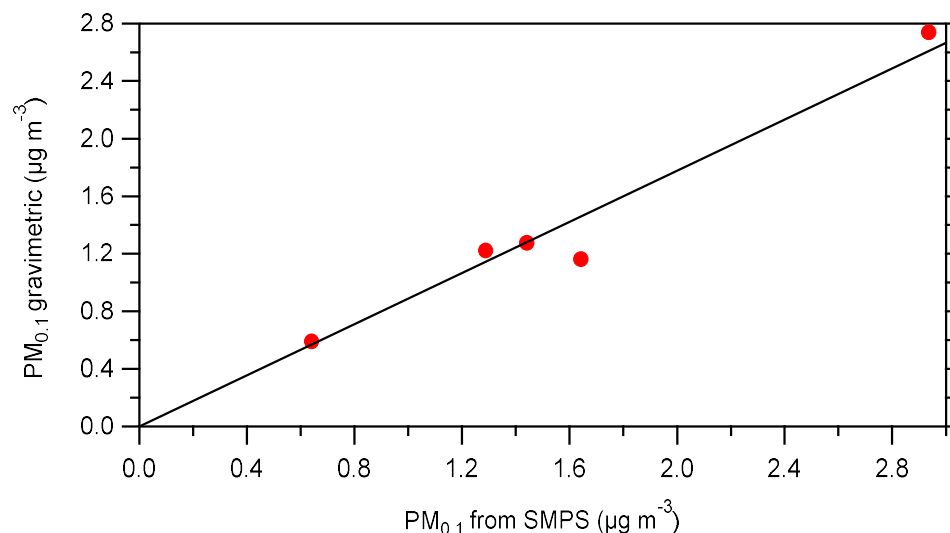
Δειγματοληψία (2025)	$PM_{0.1}$ από τη ζύγιση των φίλτρων ELPI+ ($\mu\text{g m}^{-3}$)	$PM_{0.1}$ από SMPS ($\mu\text{g m}^{-3}$)
22 - 25 Ιανουαρίου	2.74	2.55
27 - 30 Ιανουαρίου	1.16	1.69
6 - 9 Φεβρουαρίου	0.59	0.64
11 - 14 Φεβρουαρίου	1.28	1.44
16 - 21 Φεβρουαρίου	1.22	1.29



Εικόνα 4.3 PM_{0.1} από ζυγίσεις φίλτρων συναρτήσεως PM_{0.1} από SMPS για πυκνότητα 1.2 g cm⁻³. Δεδομένα από χρονική περίοδο μέτρησης 22 Ιανουαρίου – 21 Φεβρουαρίου 2025, Αθήνα. Η ευθεία ελαχίστων τετραγώνων είναι $\text{PM}_{0.1, \text{grav}} = 0.94 \text{ PM}_{0.1, \text{SMPS}}$ με $R^2=0.88$.

Πίνακας 4.4 Συγκέντρωση PM_{0.1} για κάθε δειγματοληψία από τη ζύγιση των φίλτρων ELPI+ και το SMPS για πυκνότητα 1.4 g cm⁻³ για την Αθήνα.

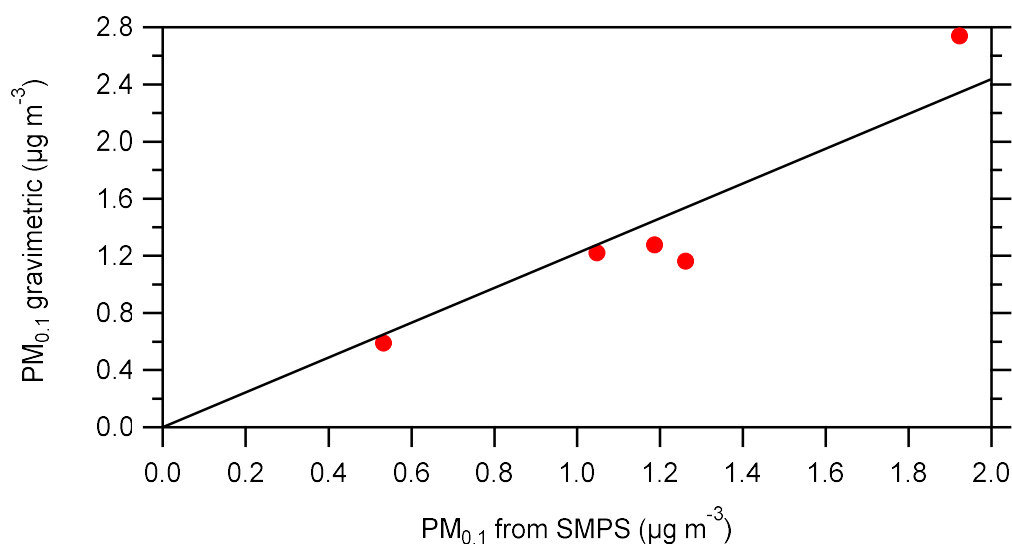
Δειγματοληψία (2025)	PM _{0.1} από τη ζύγιση των φίλτρων ELPI+ ($\mu\text{g m}^{-3}$)	PM _{0.1} από SMPS ($\mu\text{g m}^{-3}$)
22 - 25 Ιανουαρίου	2.74	1.92
27 – 30 Ιανουαρίου	1.16	1.26
6 – 9 Φεβρουαρίου	0.59	0.53
11 – 14 Φεβρουαρίου	1.28	1.19
16 – 21 Φεβρουαρίου	1.22	1.05



Εικόνα 4.4 PM_{0.1} από ζυγίσεις φίλτρων συναρτήσεως PM_{0.1} από SMPS για πυκνότητα 1.4 g cm⁻³. Δεδομένα από χρονική περίοδο μέτρησης 22 Ιανουαρίου – 21 Φεβρουαρίου 2025, Αθήνα. Η ευθεία ελαχίστων τετραγώνων είναι $\text{PM}_{0.1, \text{grav}} = 0.89 \text{ PM}_{0.1, \text{SMPS}}$ με $R^2=0.95$.

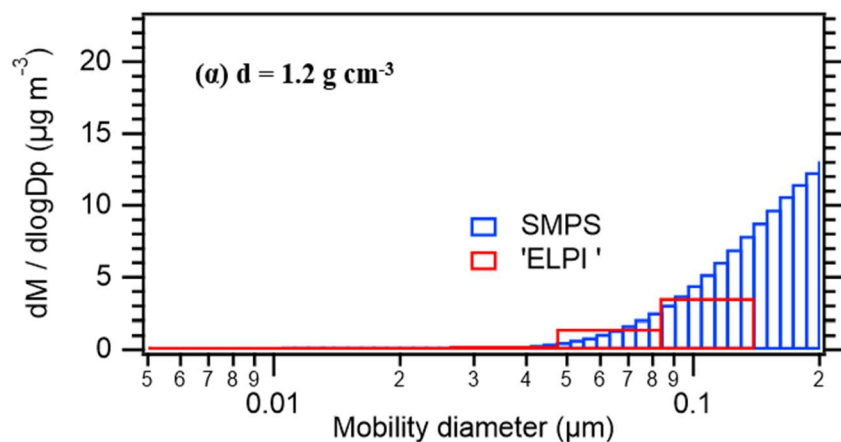
Πίνακας 4.5 Συγκέντρωση $PM_{0.1}$ για κάθε δειγματοληψία από τη ζύγιση των φίλτρων ELPI+ και το SMPS για πυκνότητα 1.6 g cm^{-3} για την Αθήνα.

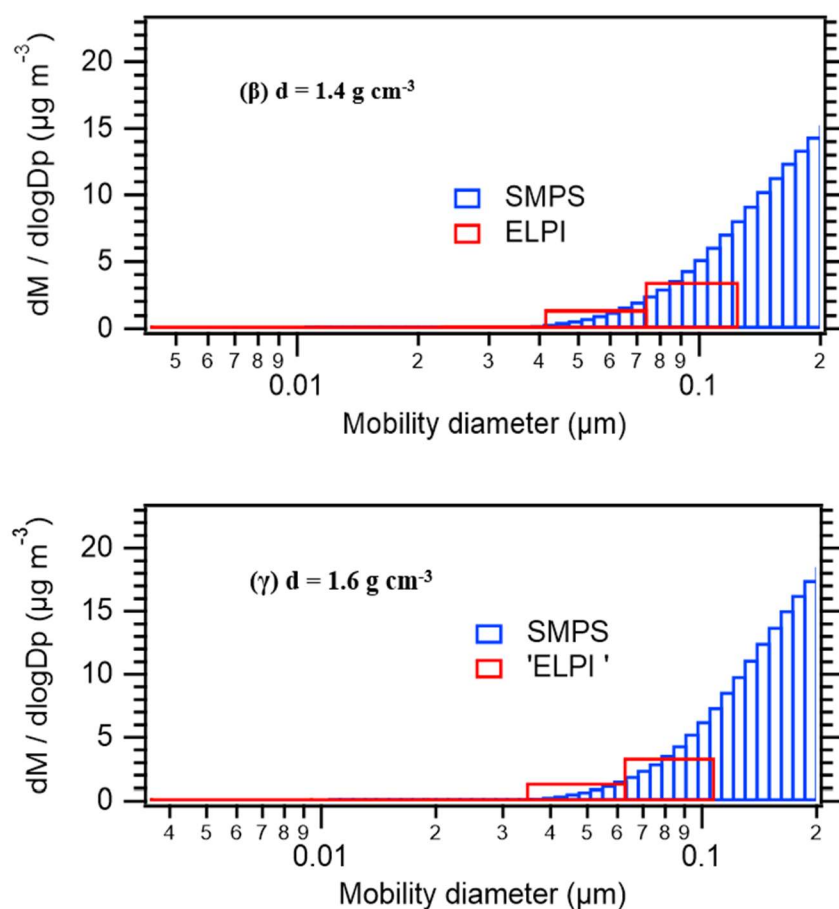
Δειγματοληψία (2025)	$PM_{0.1}$ από τη ζύγιση των φίλτρων ELPI+ ($\mu\text{g m}^{-3}$)	$PM_{0.1}$ από SMPS ($\mu\text{g m}^{-3}$)
22 - 25 Ιανουαρίου	2.74	2.94
27 - 30 Ιανουαρίου	1.16	1.64
6 - 9 Φεβρουαρίου	0.59	0.64
11 - 14 Φεβρουαρίου	1.28	1.44
16 - 21 Φεβρουαρίου	1.22	1.23



Εικόνα 4.5 $PM_{0.1}$ από ζυγίσες φίλτρων συναρτήσει $PM_{0.1}$ από SMPS για πυκνότητα 1.6 g cm^{-3} . Δεδομένα από χρονική περίοδο μέτρησης 22 Ιανουαρίου – 21 Φεβρουαρίου 2025, Αθήνα. Η ευθεία ελαχίστων τετραγώνων είναι $PM_{0.1, \text{grav}} = 0.82 PM_{0.1, \text{SMPS}}$ με $R^2 = 0.87$

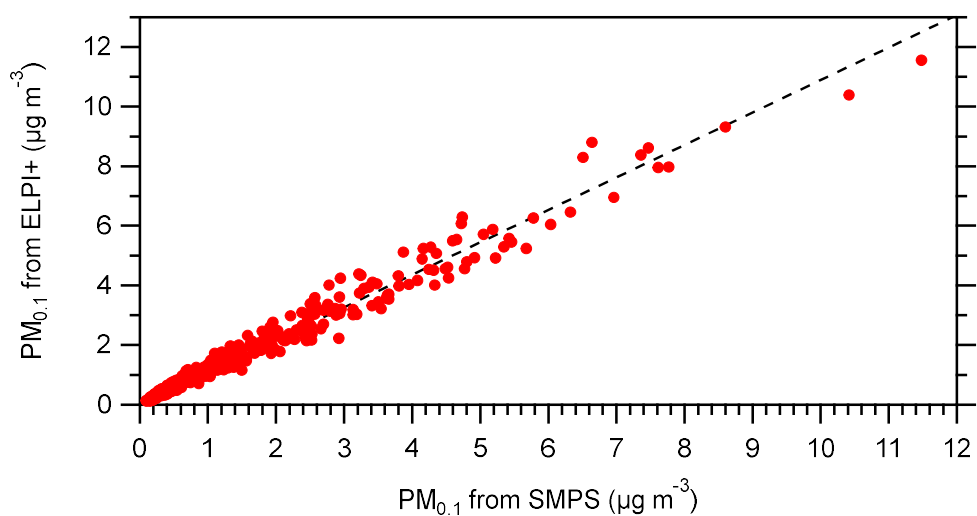
Επίσης, εξετάσθηκε η κατανομή μάζας των σωματιδίων από τις μετρήσεις του ELPI+ και του SMPS για τις διάφορες πυκνότητες.



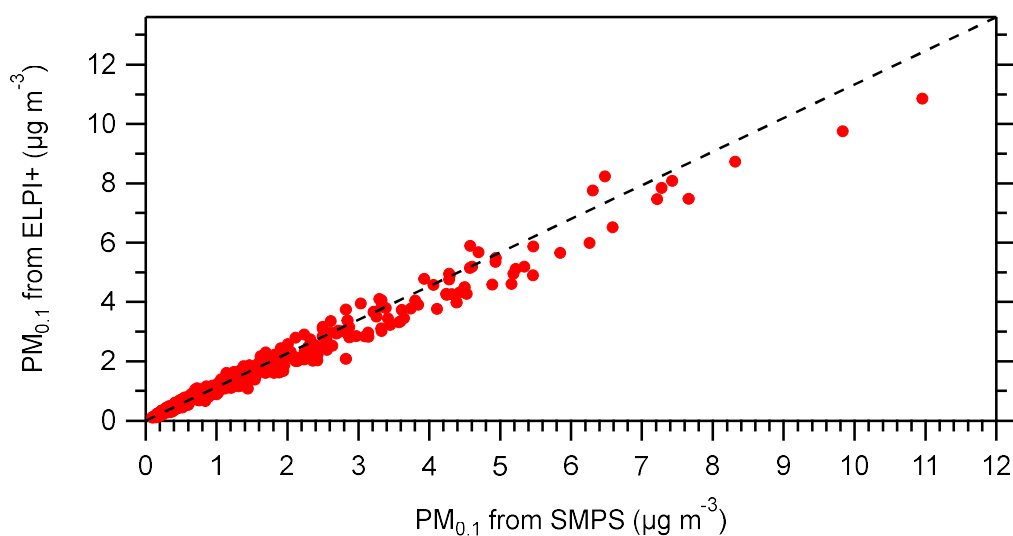


Εικόνα 4.6 Συσχέτιση κατανομών μάζας του SMPS και των φίλτρων για διαφορετικές πυκνότητες (α) 1.2 g cm^{-3} (β) 1.4 g cm^{-3} (γ) 1.6 g cm^{-3} για την Αθήνα. Δεδομένα για όλη τη περίοδο μέτρησης στο αστικό περιβάλλον 22 Ιανουαρίου – 21 Φεβρουαρίου 2025, Αθήνα.

Από τα παραπάνω συμπεραίνεται πως η μέση πυκνότητα των PM_{0.1} είναι στην περιοχή $1.2 - 1.4 \text{ g cm}^{-3}$. Για την τελική επιλογή της πυκνότητας, αναλύθηκαν τα συνεχή δεδομένα του ELPI+ που συλλέχθηκαν με την μέτρηση των φορτισμένων σωματιδίων από το όργανο SMPS.



Εικόνα 4.7 Συσχέτιση μέσου ωριαίου $PM_{0.1}$ από το ELPI+ και SMPS για πυκνότητα 1.2 g cm^{-3} για 22 Ιανουαρίου – 21 Φεβρουαρίου 2025, Αθήνα. Βέλτιστη ευθεία που περνάει από το (0,0) φαίνεται με διακεκομμένη γραμμή και είχε κλίση 1.09 και $R^2=0.974$.

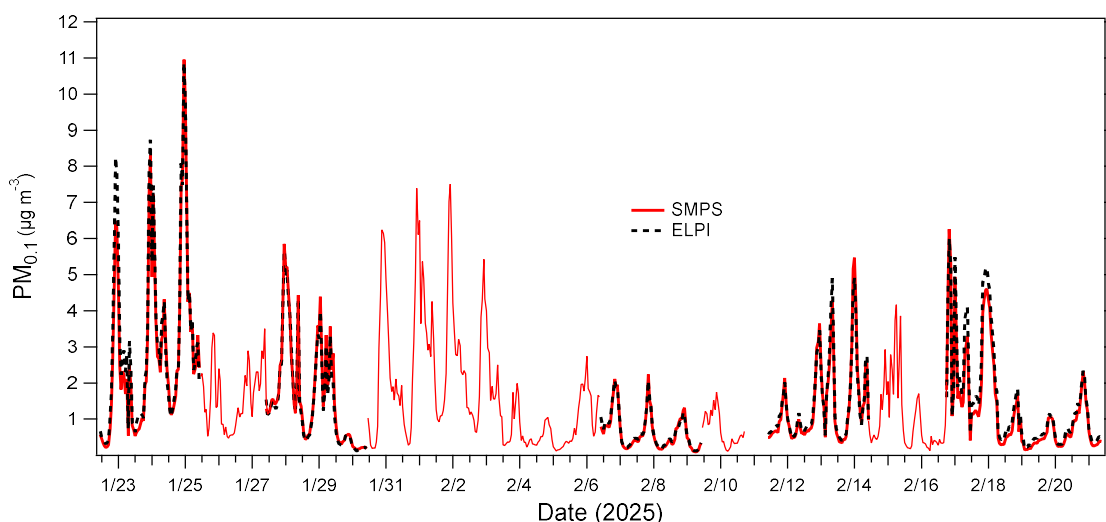


Εικόνα 4.8 Συσχέτιση μέσου ωριαίου $PM_{0.1}$ από το ELPI+ και SMPS για πυκνότητα 1.4 g cm^{-3} για 22 Ιανουαρίου – 21 Φεβρουαρίου 2025, Αθήνα. Βέλτιστη ευθεία που περνάει από το (0,0) φαίνεται με διακεκομμένη γραμμή και είχε κλίση 1.13 και $R^2=0.978$.

Από τα παραπάνω δεδομένα, συμπεραίνεται, πως η πυκνότητα 1.4 g cm^{-3} είναι η πιο αντιπροσωπευτική αυτού του συστήματος για την ανάλυση της συγκέντρωσης μάζας $PM_{0.1}$ των σωματιδίων, αν και η τιμή αυτή είναι αρκετά αβέβαιη.

4.1.2 Συγκεντρώσεις PM_{0.1}

Υποθέτοντας για την Αθήνα πυκνότητα 1.4 g cm^{-3} , τον χειμώνα του 2025 σε αστικό περιβάλλον μετρήθηκαν σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις PM_{0.1} (Εικόνα 4.9). Το μέσο PM_{0.1} ήταν $1.68 \mu\text{g m}^{-3}$ και η μέγιστη ωριαία συγκέντρωση ήταν $11.8 \mu\text{g m}^{-3}$ στις 23:00 στις 24 Ιανουαρίου.



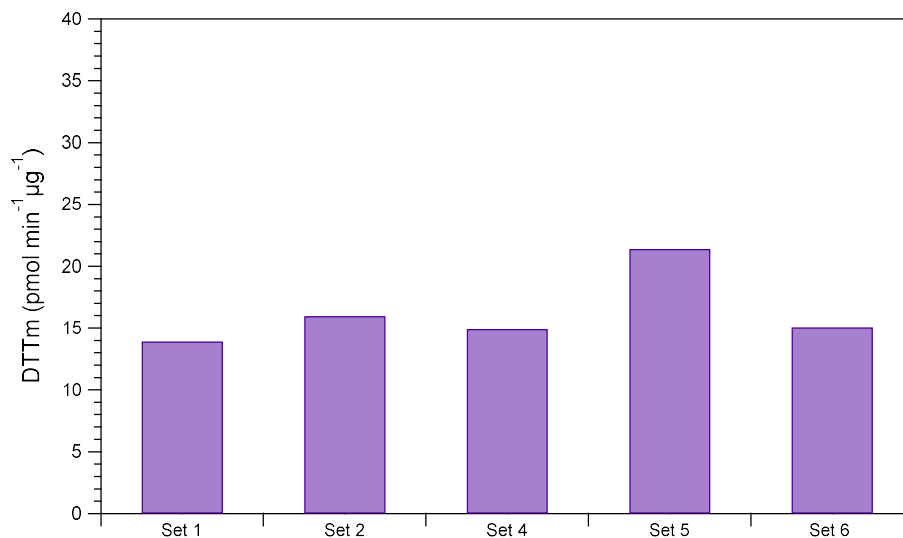
Εικόνα 4.9 Χρονική διακύμανση του μέσου ωριαίου PM_{0.1} για τον χειμώνα του 2025 για το ELPI+ και το SMPS για πυκνότητα 1.4 g cm^{-3} στην Αθήνα (Θησείο, Εθνικό Αστεροσκοπείο Αθηνών).

4.1.3 Οξειδωτικό δυναμικό αστικού περιβάλλοντος

Για κάθε δειγματοληψία, μετρήθηκε το υδατοδιαλυτό οξειδωτικό δυναμικό ανά μονάδα μάζας (DTT_m) για κάθε στάδιο υποστρώματος του ELPI+ ξεχωριστά και στη συνέχεια βρέθηκε η μέση οξειδωτική δραστηριότητα από για κάθε σετ μέτρησης σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\text{Μέσο OP}(\text{pmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}) = 1000 \frac{\text{pmol}}{\text{nmol}} \times \frac{\sum_{i=\text{stage2}}^{n=\text{stage5}} [\text{DTT ρυθμός κατανάλωσης (nmol min}^{-1})]}{PM_{0.1, \text{grav}}(\mu\text{g}) \times \frac{3.5 \text{ mL}}{5 \text{ mL}}} \quad (4.2)$$

όπου $PM_{0.1,grav}$ η συνολική συγκέντρωση μάζας από τη ζύγιση όλων των υποστρωμάτων, η οποία εκχυλίστηκε σε 5 mL υπερκάθολου νερού. Από τον συνολικό όγκο του εκχυλίσματος, τα 3.5 mL χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση.



Εικόνα 4.10 Μέσο υδατοδιαλυτό οξειδωτικό δυναμικό ανά μονάδα μάζας (DTT_m) όλων των δειγμάτων $PM_{0.1}$ που συλλέχθηκαν στην Αθήνα.

Για την Αθήνα, παρατηρήθηκε οξειδωτική δραστηριότητα για τα σωματίδια $PM_{0.1}$ κατά μέσο όρο $16.3 \text{ pmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$, με την υψηλότερη δραστηριότητα να παρατηρείται στη δειγματοληψία 5, ίση με $21.4 \text{ pmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$. Οι τιμές αυτές είναι συγκρίσιμες με προηγούμενες μετρήσεις OP στον ίδιο σταθμό δειγματοληψίας.

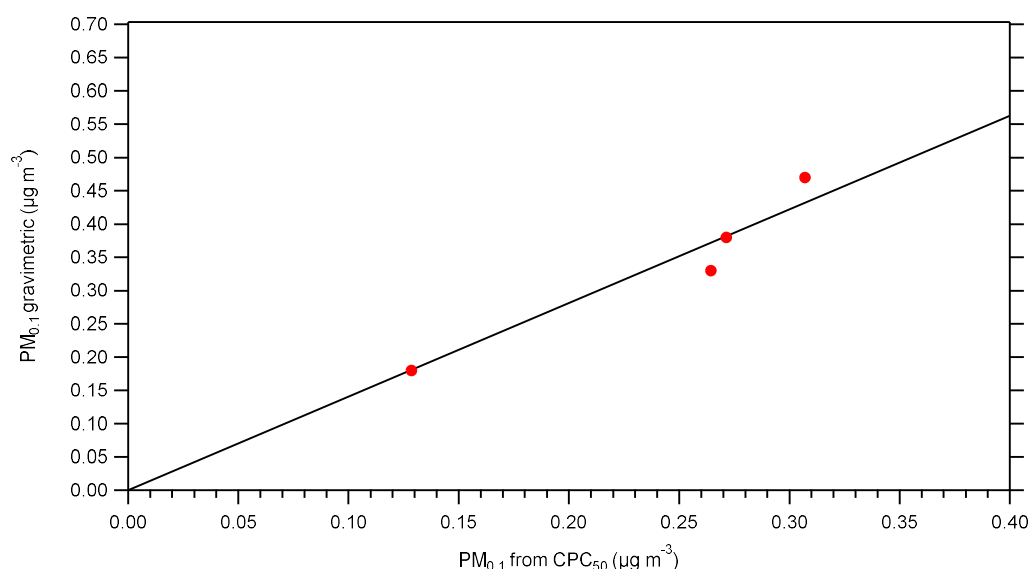
4.2 ΠΟΡΟΣ - ΑΠΟΜΑΚΡΥΣΜΕΝΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

4.2.1 Προσδιορισμός πυκνότητας σωματιδίων για απομακρυσμένο περιβάλλον

Αρχικά, όπως και προηγουμένως, προσδιορίστηκε η συσχέτιση μεταξύ των ζυγίσεων από το ELPI+ και του CPC_{50} για πυκνότητα 1 g cm^{-3} .

Πίνακας 4.6 Συγκέντρωση PM_{0.1} για κάθε δειγματοληψία από τη ζύγιση των φίλτρων ELPI+ και το CPC₅₀ για πυκνότητα 1.0 g cm⁻³ για απομακρυσμένο περιβάλλον, Πόρος.

Δειγματοληψία (2024)	PM _{0.1} από τη ζύγιση των φίλτρων ELPI+ (μg m ⁻³)	PM _{0.1} από CPC ₅₀ (μg m ⁻³)
5 – 9 Σεπτεμβρίου	0.33	0.26
11 – 15 Σεπτεμβρίου	0.18	0.13
17 – 21 Σεπτεμβρίου	0.38	0.27
23 – 26 Σεπτεμβρίου	0.47	0.31
Μέσος όρος	0.34	0.24



Εικόνα 4.11 Γραμμική συσχέτιση μεταξύ συγκέντρωσης μάζας από τις ζυγίσεις φίλτρων ELPI+ και CPC₅₀ για πυκνότητα 1 g cm⁻³, για απομακρυσμένο περιβάλλον. 5 - 26 Φεβρουαρίου, Πόρος 2024. Βέλτιστη ευθεία που περνάει από το (0,0) είχε κλίση 1.41.

Η γραμμική συσχέτιση μεταξύ των δυο μεθόδων μέτρησης είναι καλή ($R^2=0.93$) με τη βέλτιστη ευθεία να περνάει από την αρχή των αξόνων και να έχει κλίση 1.41. Για τον προσδιορισμό πυκνότητας, υπολογίστηκε η διαφορά μεταξύ της συγκέντρωσης μάζας PM_{0.1} που προέκυψε από τη ζύγιση των υποστρωμάτων του ELPI+ και της συγκέντρωσης μάζας από το CPC₅₀ για ένα εύρος πυκνοτήτων 1-2 g cm⁻³.

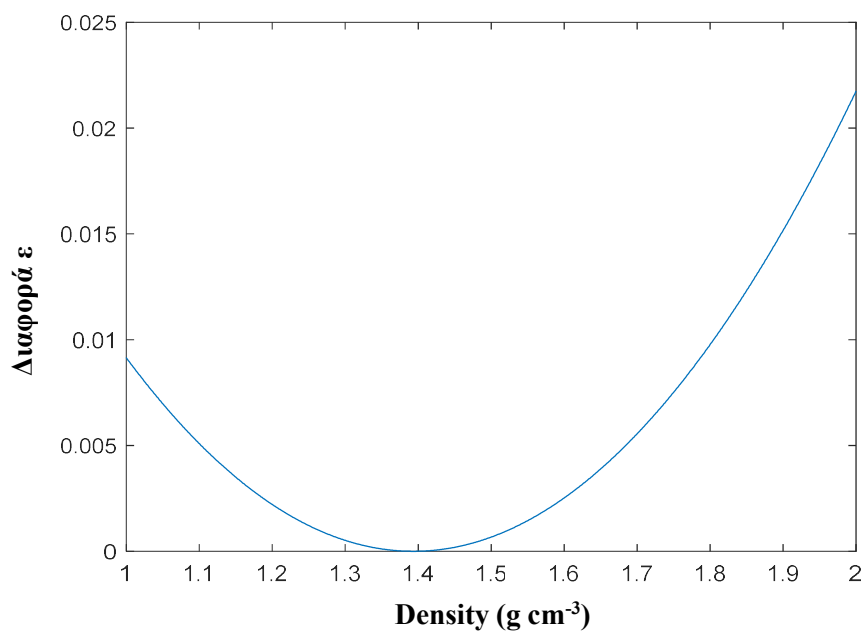
$$\varepsilon_{\rho} = \sum PM_{0.1CPC\rho} - PM_{0.1GRAV} \quad (4.3)$$

όπου ε_{ρ} η διαφορά των μετρήσεων συγκέντρωσης μάζας για πυκνότητα ρ , $PM_{0.1CPC\rho}$ η συγκέντρωση μάζας για πυκνότητα ρ που υπολογίστηκε από τον μέσο όρο συγκέντρωσης των

σωματιδίων από τις μετρήσεις CPC₅₀, και PM_{0.1GRAV} ο μέσος όρος που υπολογίστηκε από τη ζύγιση των υποστρωμάτων (Πίνακας 4.6).

Πίνακας 4.7 Συγκέντρωση σωματιδίων PM_{0.1} από το CPC₅₀ για πυκνότητα από 1 έως 2 g cm⁻³ για τον Πόρο. Η διαφορά των δυο μετρήσεων υπολογίστηκε με βάση την Εξίσωση 4.3.

Πυκνότητα (g cm ⁻³)	PM _{0.1} από CPC ₅₀ (μg m ⁻³)	Διαφορά ε
1	0.24	0.0091
1.2	0.29	0.0022
1.4	0.34	0.0000
1.6	0.39	0.0025
1.8	0.44	0.0099
2	0.49	0.0218

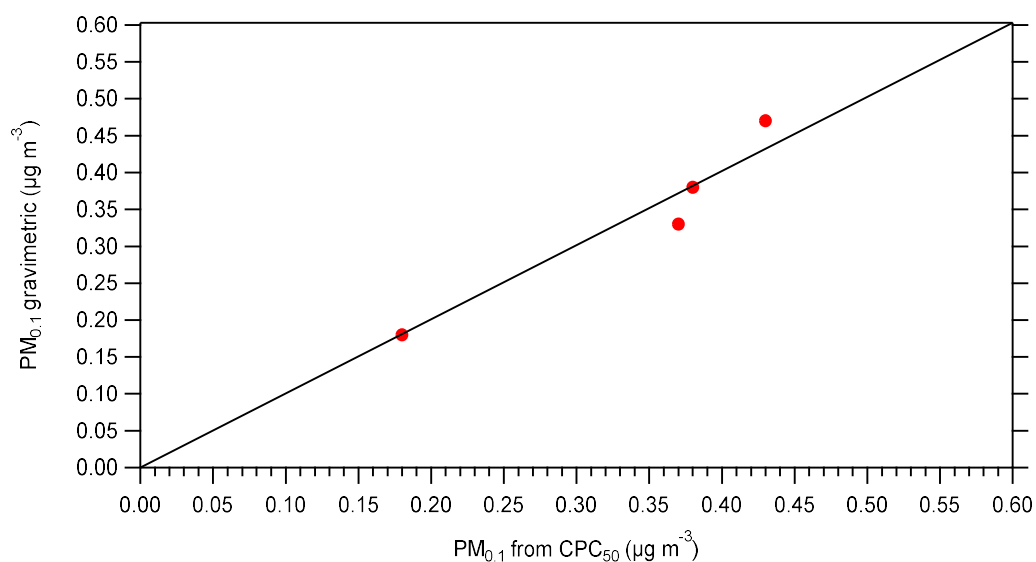


Εικόνα 4.12 Διαφορά μεταξύ του CPC₅₀ και των ζυγίσεων συναρτήσει πυκνότητας που υπολογίστηκε από την Εξίσωση 4.3 για τον Πόρο.

Σύμφωνα με την Εικόνα 4.12, η πυκνότητα 1.4 g cm⁻³, ελαχιστοποιεί στο μέγιστο τη διαφορά μεταξύ των δύο μεθόδων μέτρησης ($\varepsilon = 3.83 \cdot 10^{-7}$). Για τη συγκεκριμένη πυκνότητα, η οποία φαίνεται η βέλτιστη για το σύστημα, βρέθηκε η γραμμική συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης μάζας που προέκυψε για κάθε δειγματοληψία από τα υποστρώματα του ELPI+ και του CPC₅₀.

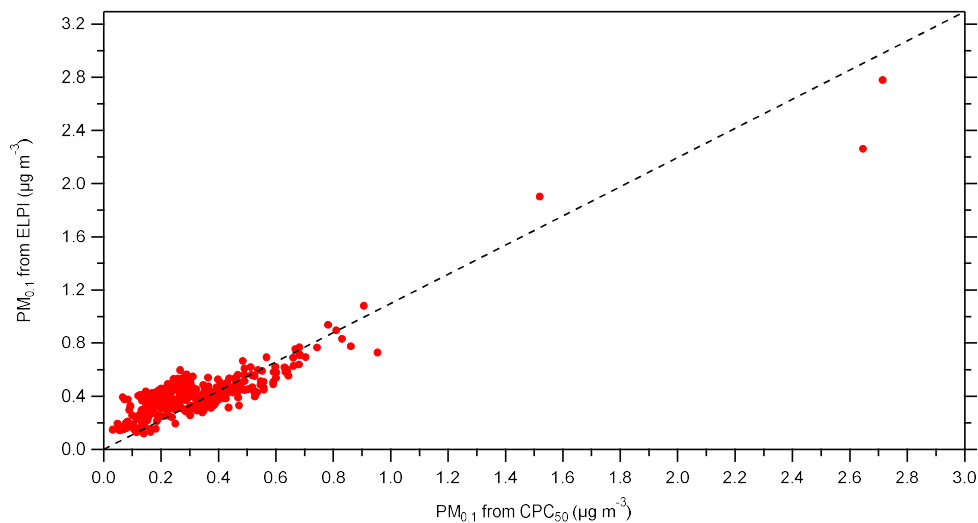
Πίνακας 4.8 Συγκέντρωση PM_{0.1} για κάθε δειγματοληψία από τη ζύγιση των υποστρωμάτων ELPI+ και το CPC₅₀ για πυκνότητα 1.4 g cm⁻³ για τον Πόρο.

Δειγματοληψία (2024)	PM _{0.1} από τη ζύγιση των φίλτρων ELPI+ (μg m ⁻³)	PM _{0.1} από CPC ₅₀ (μg m ⁻³)
5 – 9 Σεπτεμβρίου	0.33	0.37
11 – 15 Σεπτεμβρίου	0.18	0.18
17 – 21 Σεπτεμβρίου	0.38	0.38
23 – 26 Σεπτεμβρίου	0.47	0.43



Εικόνα 4.13 PM_{0.1} από ζυγίσεις φίλτρων συναρτήσει PM_{0.1} από CPC₅₀ για πυκνότητα 1.4 g cm⁻³. Δεδομένα από χρονική περίοδο μέτρησης 5 - 26 Φεβρουαρίου 2024, Πόρος. Η ευθεία ελαχίστων τετραγώνων είναι PM_{0.1, grav}=1 PM_{0.1, SMPS} με R²=0.93.

Στη συνέχεια, για την συγκεκριμένη πυκνότητα συσχετίστηκε η συγκέντρωση μάζας του CPC₅₀ με τη συγκέντρωση μάζας του ELPI+.

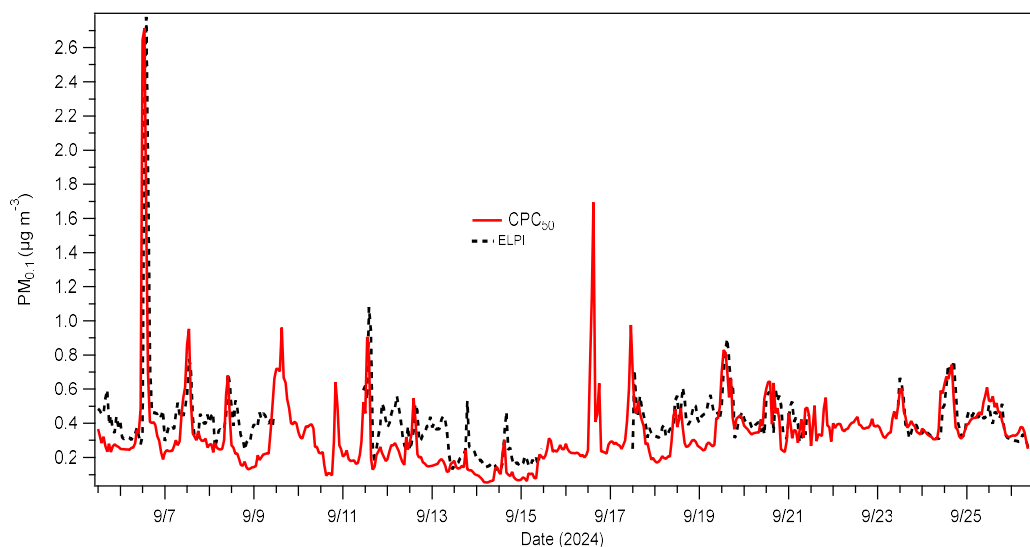


Εικόνα 4.14 Συσχέτιση μέσου ωριαίου $PM_{0.1}$ από το ELPI+ και CPC_{50} για πυκνότητα 1.4 g cm^{-3} για 5 - 26 Φεβρουαρίου 2024, Πόρος. Βέλτιστη ευθεία με διακεκομμένη γραμμή με κλίση 1.0 και $R^2=0.68$.

Η συσχέτιση των δυο μεθόδων είναι ικανοποιητική ($R^2=0.68$). Η βέλτιστη ευθεία έχει κλίση 1 και περνάει από την αρχή των αξόνων.

4.2.2 Συγκεντρώσεις $PM_{0.1}$

Υποθέτοντας ως ιδανική την πυκνότητα 1.4 g cm^{-3} για τον Πόρο, μετρήθηκαν σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις $PM_{0.1}$ (Εικόνα 4.15) σε σχέση με το αστικό περιβάλλον.

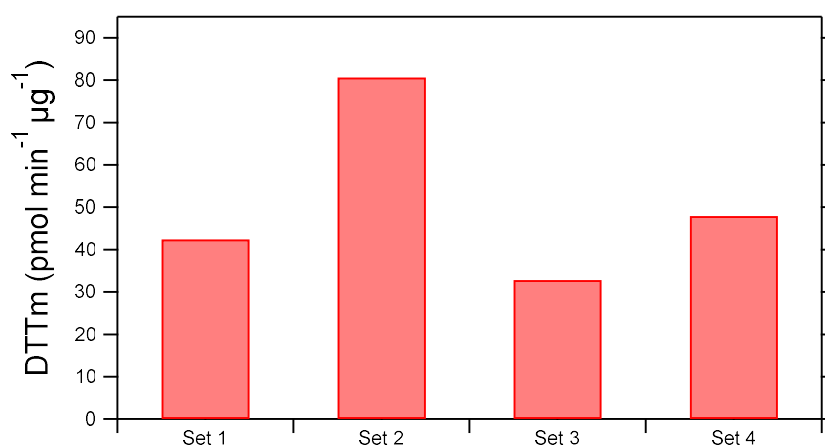


Εικόνα 4.15 Χρονική διακύμανση του μέσου ωριαίου $PM_{0.1}$ για τον Σεπτέμβριο του 2024 για το ELPI+ και το CPC_{50} για πυκνότητα 1.4 g cm^{-3} στον Πόρο.

Το μέσο PM_{0.1} ήταν 0.41 $\mu\text{g m}^{-3}$ και η μέγιστη ωριαία συγκέντρωση ήταν 2.78 $\mu\text{g m}^{-3}$ στις 12:00 στις 6 Σεπτεμβρίου.

4.2.3 Οξειδωτικό δυναμικό απομακρυσμένου περιβάλλοντος

Για κάθε δειγματοληψία, μετρήθηκε η οξειδωτική δραστηριότητα για κάθε στάδιο υποστρώματος του ELPI+ ξεχωριστά και στη συνέχεια βρέθηκε η μέση οξειδωτική δραστηριότητα από την Εξίσωση 4.2 για κάθε σετ μέτρησης.



Εικόνα 4.16 Μέσο υδατοδιαλυτό οξειδωτικό δυναμικό ανά μονάδα μάζας (DTT_m) όλων των δειγμάτων PM_{0.1} που συλλέχθηκαν στον τον Πόρο.

Για τον Πόρο, παρατηρήθηκε υψηλό οξειδωτικό δυναμικό για τα σωματίδια PM_{0.1} με μέσο όρο 51 $\text{pmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$, με την υψηλότερη δραστηριότητα να παρατηρείται στην δεύτερη δειγματοληψία ίση με 80.7 $\text{pmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$. Οι τόσο υψηλές τιμές οφείλονται πιθανότατα στο γεγονός ότι το δευτερογενές ατμοσφαιρικό αεροζόλ (secondary organic aerosol - SOA) που μετρήθηκε στο πεδίο ήταν ιδιαίτερα οξειδωμένο (aged OA) με αποτέλεσμα να αυξάνεται η υδατοδιαλυτότητα και η τοξικότητα των σωματιδίων.

4.3 ΠΑΤΡΑ - ΕΣΩΤΕΡΙΚΟΣ ΧΩΡΟΣ ΣΤΑΘΜΕΥΣΗΣ

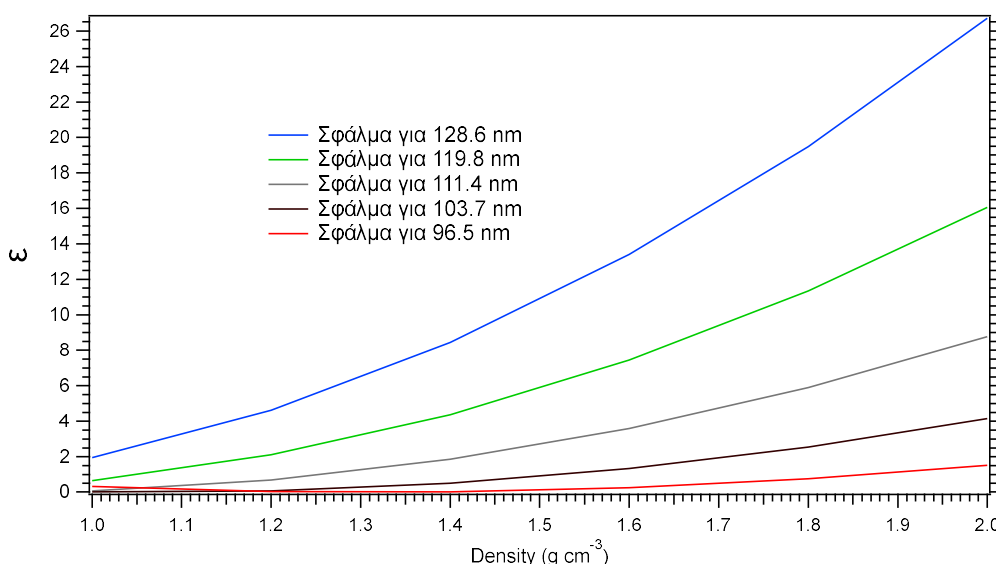
4.3.1 Προσδιορισμός πυκνότητας σωματιδίων για εσωτερικό χώρο στάθμευσης

Για τον προσδιορισμό της πυκνότητας, μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι τέσσερις τελευταίες δειγματοληψίες, που χρησιμοποιήθηκαν υποστρώματα αλουμινόχαρτου, καθώς όπως αναφέρθηκε και παραπάνω δεν είναι δυνατή η ζύγιση υποστρωμάτων quartz, οπότε για τα σετ με φίλτρα quartz δεν μπορεί να υπολογιστεί το $PM_{0.1,grav}$. Ακόμα, δεδομένα SMPS από το τελευταίο σετ μετρήσεων δεν πάρθηκαν λόγω απουσίας του οργάνου τη συγκεκριμένη περίοδο δειγματοληψίας. Υποθέτοντας πως η πυκνότητα των σωματιδίων είναι περίπου ίδια για κάθε δείγμα λόγω των ίδιων συνθηκών στο εσωτερικό περιβάλλον του εσωτερικού χώρου στάθμευσης, προσδιορίστηκε η πυκνότητα του εσωτερικού χώρου στάθμευσης με βάση τις τρεις δειγματοληψίες δεδομένων SMPS και ζυγίσεων των υποστρωμάτων του ELPI+.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η ίδια με της Αθήνας, βρίσκοντας τη διαφορά μεταξύ συγκεντρώσεων $PM_{0.1}$ από το SMPS με τη συγκέντρωση που βρέθηκε από τη ζύγιση των φίλτρων ELPI+.

Πίνακας 4.9 Συγκέντρωση μάζας $PM_{0.1}$ από τη ζύγιση των φίλτρων για τα 3 δείγματα σε υποστρώματα quartz και υπολογισμός μέσου όρου $PM_{0.1, GRV}$. Δεδομένα από εσωτερικό χώρο στάθμευσης από 10 - 19 Δεκεμβρίου 2024, Πάτρα.

Δειγματοληψία (2024)	$PM_{0.1}$ από τη ζύγιση των φίλτρων ELPI+ ($\mu g m^{-3}$)
10 – 13 Δεκεμβρίου	2.36
13 – 16 Δεκεμβρίου	1.54
16 – 19 Δεκεμβρίου	3.06
Μέσος όρος	2.37



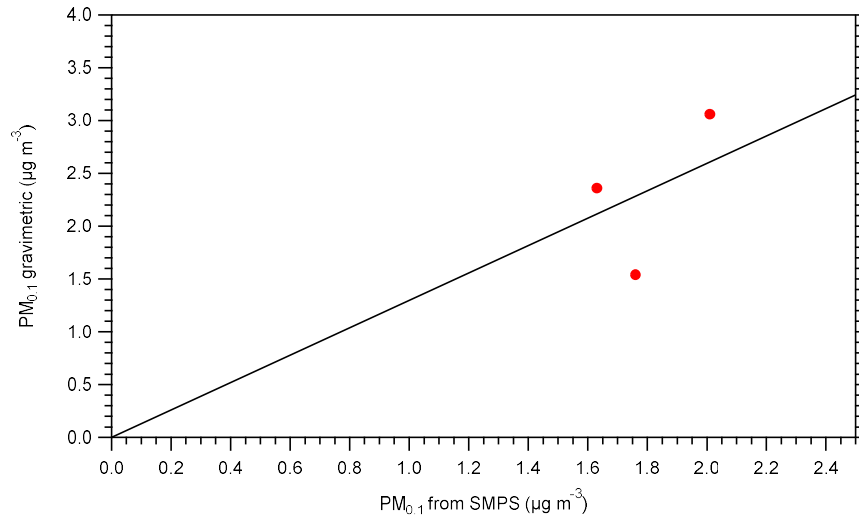
Εικόνα 4.17 Διαφορά μεταξύ του SMPS και των ζυγίσεων συναρτήσει πυκνότητας που υπολογίστηκε από την εξίσωση 4.1 για την Πάτρα. Δεδομένα από τη χρονική περίοδο μέτρησης 10 – 19 Δεκεμβρίου 2024.

Από την Εικόνα 4.17, συμπεραίνεται πως μια πυκνότητα μικρότερη του 1.4 g cm⁻³ θα ικανοποιούσε όλα τα εύρη διαμέτρων του SMPS ώστε η διαφορά των δυο μετρήσεων να τείνει στο μηδέν. Για αυτό, για τις παρακάτω αναλύσεις χρησιμοποιήθηκε πυκνότητα 1.0, 1.2, 1.3 g cm⁻³. Η πυκνότητα 1.1 g cm⁻³ δοκιμάστηκε και έδωσε δεδομένα αρκετά παρόμοια με αυτά για πυκνότητα 1 g cm⁻³.

Για αυτές τις πυκνότητες, προσδιορίστηκε η σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης μάζας PM_{0.1} του SMPS και των ζυγίσεων για κάθε δειγματοληψία ξεχωριστά.

Πίνακας 4.10 Συγκέντρωση PM_{0.1} για κάθε δειγματοληψία από τη ζύγιση των φίλτρων ELPI+ και το SMPS για πυκνότητα 1.0 g cm⁻³ για την Πάτρα.

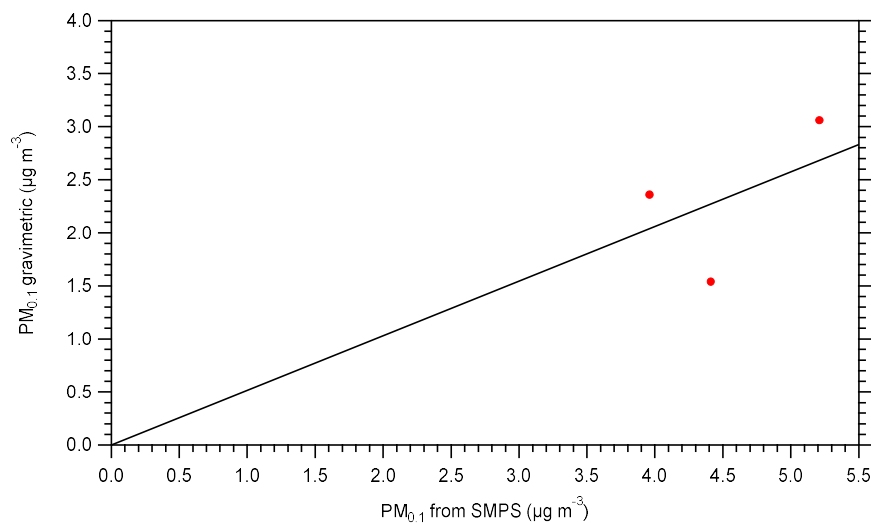
Δειγματοληψία (2024)	PM _{0.1} από τη ζύγιση των φίλτρων ELPI+ (μg m ⁻³)	PM _{0.1} από SMPS (μg m ⁻³)
10 – 13 Δεκεμβρίου	2.36	1.63
13 – 16 Δεκεμβρίου	1.54	1.76
16 – 19 Δεκεμβρίου	3.06	2.01



Εικόνα 4.18 PM_{0.1} από ζυγίσεις φίλτρων συναρτήσει PM_{0.1} από SMPS για πυκνότητα 1.0 g cm⁻³. Δεδομένα από χρονική περίοδο μέτρησης 10 – 19 Δεκεμβρίου 2024, Πάτρα. Η ευθεία ελαχίστων τετραγώνων είναι $PM_{0.1, grav} = 1.30 PM_{0.1, SMPS}$ με $R^2 = 0.29$.

Πίνακας 4.11 Συγκέντρωση PM_{0.1} για κάθε δειγματοληψία από τη ζύγιση των φίλτρων ELPI+ και το SMPS για πυκνότητα 1.2 g cm⁻³ για την Πάτρα.

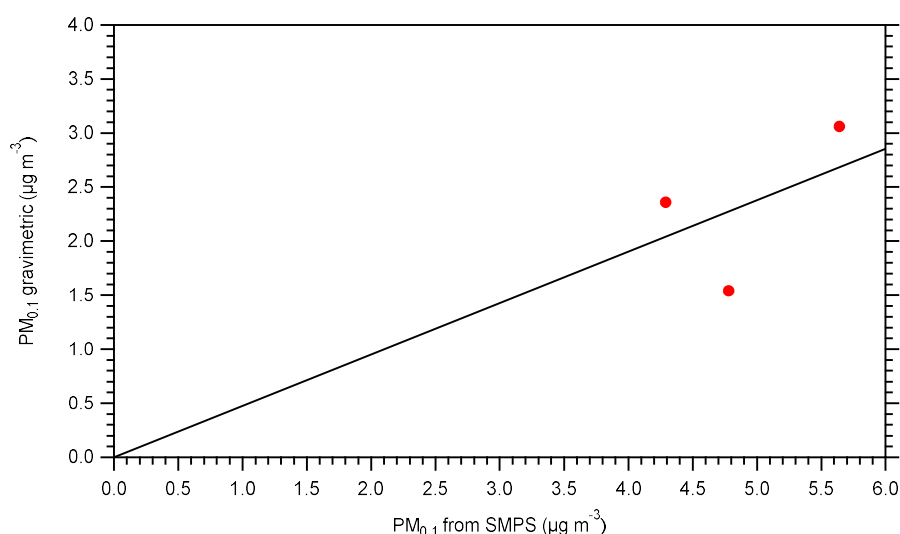
Δειγματοληψία (2024)	PM _{0.1} από τη ζύγιση των φίλτρων ELPI+ (µg m ⁻³)	PM _{0.1} από SMPS (µg m ⁻³)
10 – 13 Δεκεμβρίου	2.36	3.96
13 – 16 Δεκεμβρίου	1.54	4.41
16 – 19 Δεκεμβρίου	3.06	5.21



Εικόνα 4.19 PM_{0.1} από ζυγίσεις φίλτρων συναρτήσει PM_{0.1} από SMPS για πυκνότητα 1.2 g cm⁻³. Δεδομένα από χρονική περίοδο μέτρησης 10 – 19 Δεκεμβρίου 2024, Πάτρα. Η ευθεία ελαχίστων τετραγώνων είναι $PM_{0.1, grav} = 0.52 PM_{0.1, SMPS}$ με $R^2 = 0.33$.

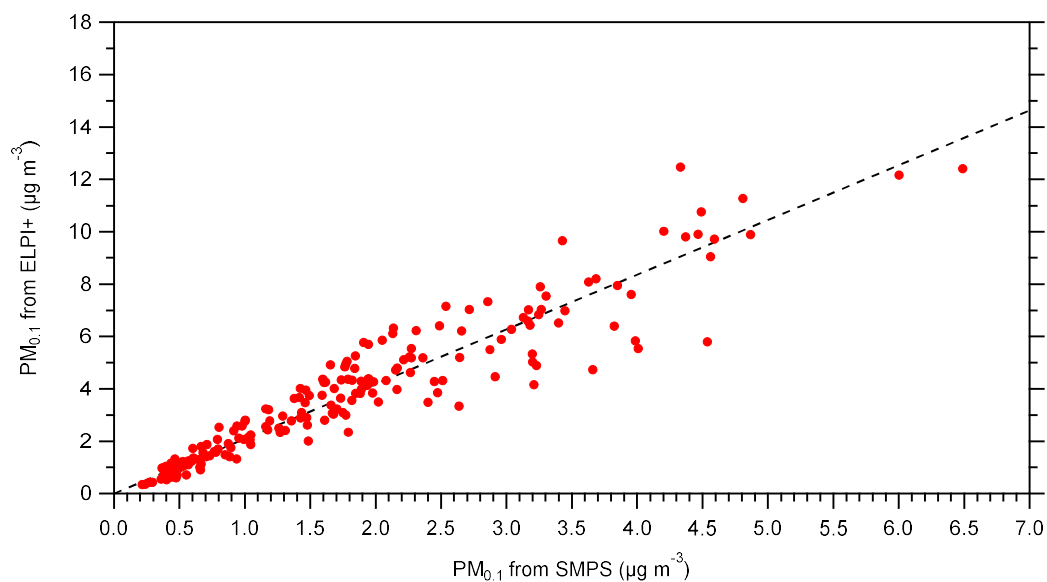
Πίνακας 4.12 Συγκέντρωση PM_{0.1} για κάθε δειγματοληψία από τη ζύγιση των φίλτρων ELPI+ και το SMPS για πυκνότητα 1.3 g cm⁻³ για την Πάτρα.

Δειγματοληψία (2024)	PM _{0.1} από τη ζύγιση των φίλτρων ELPI+ (μg m ⁻³)	PM _{0.1} από SMPS (μg m ⁻³)
10 – 13 Δεκεμβρίου	2.36	4.29
13 – 16 Δεκεμβρίου	1.54	4.78
16 – 19 Δεκεμβρίου	3.06	5.64

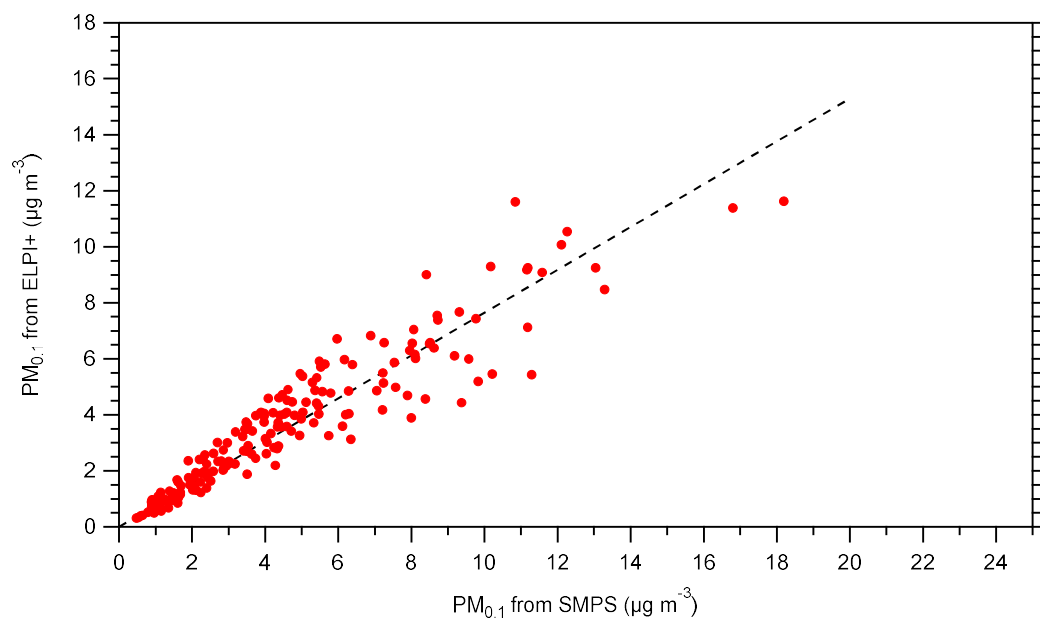


Εικόνα 4.20 PM_{0.1} από ζυγίσεις φίλτρων συναρτήσει PM_{0.1} από SMPS για πυκνότητα 1.3 g cm⁻³. Δεδομένα από χρονική περίοδο μέτρησης 10 – 19 Δεκεμβρίου 2024, Πάτρα. Η ευθεία ελαχίστων τετραγώνων είναι $PM_{0.1, grav} = 0.48 PM_{0.1, SMPS}$ με $R^2 = 0.29$.

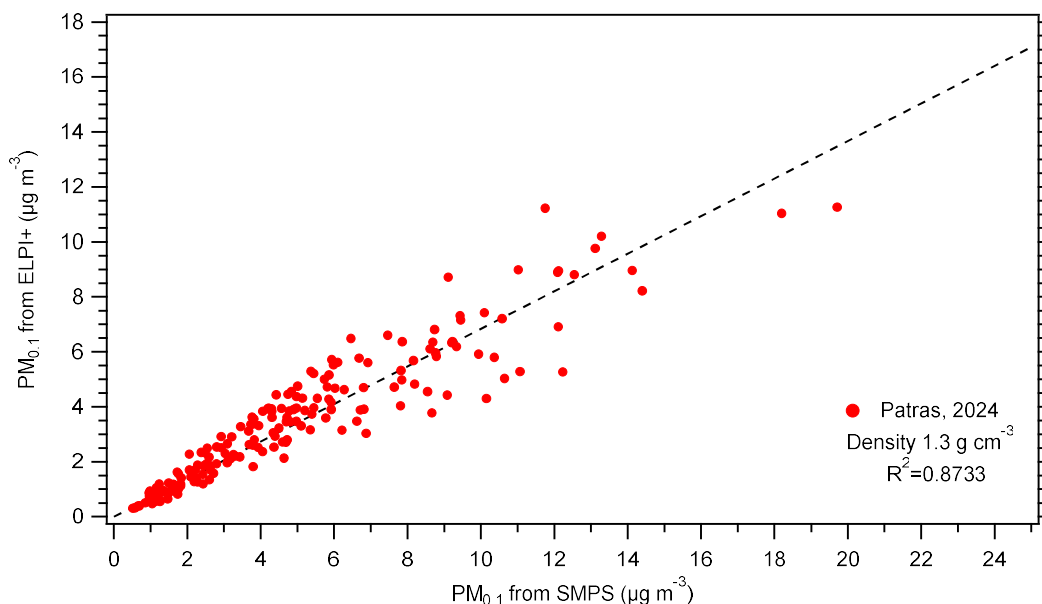
Οι δυο μέθοδοι μέτρησης για τη συγκέντρωση μάζας PM_{0.1} φαίνεται να μην συμφωνούν ιδιαίτερα για τις τρεις πιθανές πυκνότητες του συστήματος ενώ παρουσιάζουν την ίδια περίπου συσχέτιση ($R^2 = 0.31$). Αυτό συμβαίνει διότι τα δεδομένα είναι λίγα και σε παρόμοιες συγκεντρώσεις PM_{0.1} οπότε δεν είναι δυνατός ο προσδιορισμός μιας καλύτερης ευθείας. Παρακάτω γίνεται η συσχέτιση μεταξύ του ELPI+ και του SMPS για τις συγκεκριμένες πυκνότητες.



Εικόνα 4.21 Συσχέτιση μέσου ωριαίου $PM_{0.1}$ από το ELPI+ και SMPS για πυκνότητα 1.0 g cm^{-3} για 10 - 19 Δεκεμβρίου 2024, Πάτρα. Βέλτιστη ευθεία με διακεκομμένη γραμμή με κλίση 2.09 και $R^2=0.886$.



Εικόνα 4.22 Συσχέτιση μέσου ωριαίου $PM_{0.1}$ από το ELPI+ και SMPS για πυκνότητα 1.2 g cm^{-3} για 10 - 19 Δεκεμβρίου 2024, Πάτρα. Βέλτιστη ευθεία με διακεκομμένη γραμμή με κλίση 0.76 και $R^2=0.872$.

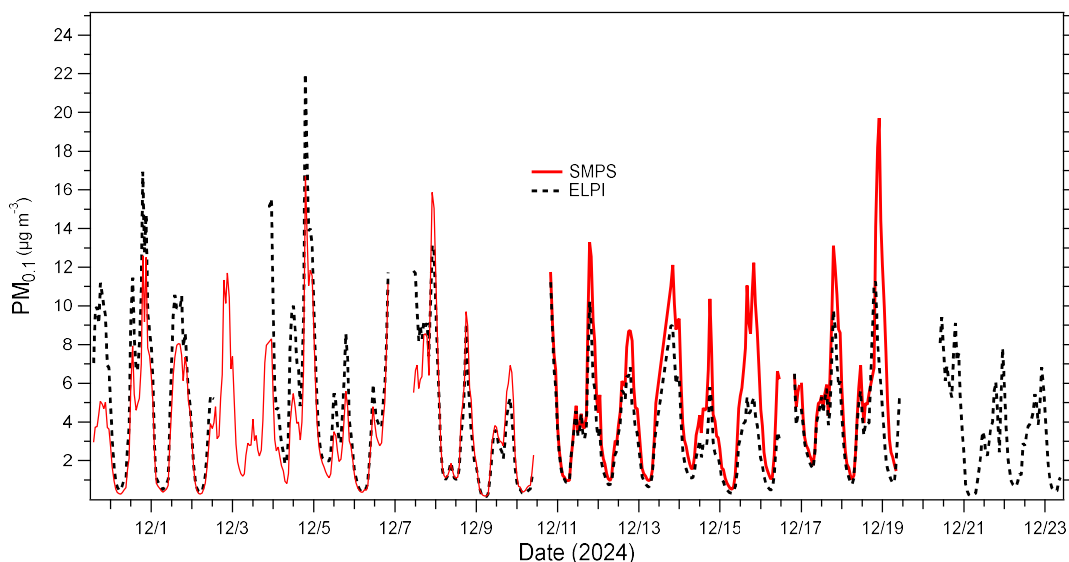


Εικόνα 4.23 Συσχέτιση μέσου ωριαίου PM_{0.1} από το ELPI+ και SMPS για πυκνότητα 1.3 g cm⁻³ για 10 - 19 Δεκεμβρίου 2024, Πάτρα. Βέλτιστη ευθεία με διακεκομμένη γραμμή με κλίση 0.68 και R²=0.873.

Για τον εσωτερικό χώρο στάθμευσης, για πυκνότητα 1 g cm⁻³ τα δεδομένα μεταξύ των ζυγίσεων του ELPI και του SMPS δεν συμβαδίζουν ικανοποιητικά οπότε και σαν επιλογή απορρίπτεται. Στη συνέχεια, η επιλογή πάρθηκε σύμφωνα με τη γραμμική συσχέτιση του SMPS και του ELPI+. Μεταξύ των δυο τιμών πυκνοτήτων 1.2 και 1.3 g cm⁻³, η πυκνότητα 1.3 g cm⁻³ είναι καλύτερη (R²=0.873) με τη βέλτιστη ευθεία να περνά από την αρχή των αξόνων και να έχει κλίση 0.68.

4.3.2 Συγκεντρώσεις PM_{0.1}

Τον χειμώνα του 2024 σε εσωτερικό χώρο στάθμευσης για θεωρούμενη πυκνότητα 1.3 g cm⁻³, μετρήθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις PM_{0.1} (Εικόνα 4.24). Το μέσο PM_{0.1} ήταν 4.5 μg m⁻³ και η μέγιστη ωριαία συγκέντρωση ήταν 22 μg m⁻³ στις 19:00 στις 4 Δεκεμβρίου.



Εικόνα 4.24 Συσχέτιση μεταξύ της χρονικής διακύμανσης του μέσου ωριαίου $PM_{0.1}$ για τον χειμώνα του 2024 για το ELPI+ και το SMPS για πυκνότητα 1.3 g cm^{-3} στον εσωτερικό χώρο στάθμευσης (Parking VESOMARE, Πάτρα), 10 – 19 Δεκεμβρίου 2024.

4.3.3 Οξειδωτικό δυναμικό εσωτερικού χώρου στάθμευσης

Για το οξειδωτικό δυναμικό στον εσωτερικό χώρο στάθμευσης δεν είναι δυνατή η ανάλυση των υποστρωμάτων φύλλων αλουμινίου που χρησιμοποιήθηκαν στις τέσσερις τελευταίες δειγματοληψίες. Για τη μέτρηση του υδατοδιαλυτού οξειδωτικού δυναμικού, ήταν διαθέσιμη μια δειγματοληψία με φίλτρα quartz. Η διαδικασία ήταν η ίδια όπως και για τις άλλες δύο περιοχές με χρήση της Εξ. 4.2, με τη διαφορά ότι αντί για $PM_{0.1, \text{grav}}$ από τη ζύγιση των υποστρωμάτων, χρησιμοποιήθηκε η συνολική συγκέντρωση μάζας από τις συνεχείς μετρήσεις του ELPI+, λόγω του ότι δεν ζυγίστηκαν τα φίλτρα quartz για την αποφυγή της θραύσης τους.

Η μέση τιμή υδατοδιαλυτό οξειδωτικό δυναμικό ανά μονάδα μάζας (DTTm) για τη συγκεκριμένη δειγματοληψία βρέθηκε $7.2 \text{ pmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα εργασία εστιάζει στην μελέτη της συμπεριφοράς της συγκέντρωσης μάζας σωματιδίων διαμέτρου μικρότερης των 100 nm (PM_{0.1}) σε τρία διαφορετικά περιβάλλοντα, αστικό, απομακρυσμένο περιβάλλον και εσωτερικό χώρο στάθμευσης, καθώς και στη τοξικότητα αυτών για την ανθρώπινη υγεία.

Σε πρώτη φάση, αναλύθηκαν δεδομένα από ELPI+, SMPS και CPC₅₀ για τους τρεις διαφορετικούς τύπους περιβάλλοντος (Αθήνα, Πόρος, Εσωτερικό parking VESOMARE στη Πάτρα.) και προσδιορίστηκε η βέλτιστη πυκνότητα των σωματιδίων PM_{0.1} για κάθε περιοχή. Για τον υπολογισμό πυκνότητας υπολογίστηκε η διαφορά μεταξύ των τιμών του SMPS και CPC₅₀ συγκέντρωσης μάζας και των ζυγίσεων των φίλτρων του ELPI+. Στη συνέχεια, επιλέχθηκε η πυκνότητα με την καλύτερη σύγκριση της συγκέντρωσης μάζας του SMPS και του ELPI+, για την οποία η διαφορά των μετρήσεων μεταξύ των οργάνων έτεινε στο μηδέν. Η ιδανική πυκνότητα για αστικό και απομακρυσμένο περιβάλλον βρέθηκε να είναι 1.4 g cm⁻³, ενώ για τον εσωτερικό χώρο στάθμευσης 1.3 g cm⁻³.

Το PM_{0.1} σημείωσε υψηλότερες τιμές συγκέντρωσης στον εσωτερικό χώρο στάθμευσης με μέσο PM_{0.1} ίσο με 4.5 μg m⁻³ και μέγιστη συγκέντρωση 22 μg m⁻³. Για την αστική περιοχή το μέσο PM_{0.1} ήταν 1.7 μg m⁻³ με μέγιστη συγκέντρωση 11.8 μg m⁻³, ενώ το απομακρυσμένο περιβάλλον είχε μέσο PM_{0.1} 0.4 μg m⁻³ και μέγιστη συγκέντρωση 2.8 μg m⁻³.

Στο επόμενο στάδιο της εργασίας, προσδιορίστηκε η τοξικότητα των σωματιδίων PM_{0.1} για κάθε περιοχή ξεχωριστά, μέσω μέτρησης του υδατοδιαλυτού οξειδωτικού δυναμικού (DTT assay). Στην Αθήνα παρατηρήθηκε υψηλή οξειδωτική δραστηριότητα, με μέση τιμή 16.3 pmol min⁻¹ μg⁻¹ και μέγιστη τιμή 21.4 pmol min⁻¹ μg⁻¹, υποδεικνύοντας σημαντική επίδραση από τοπικές πηγές και φρέσκο αεροζόλ. Αντίθετα, στον Πόρο καταγράφηκε υψηλότερο οξειδωτικό δυναμικό, με μέση τιμή 51 pmol min⁻¹ μg⁻¹ και μέγιστη τιμή 80.7 pmol min⁻¹ μg⁻¹. Οι υψηλές αυτές τιμές αποδίδονται στη μικρή συλλεχθείσα μάζα σωματιδίων και στην παρουσία έντονα οξειδωμένου δευτερογενούς οργανικού αεροζόλ (aged SOA), το οποίο ενίσχυσε την υδατοδιαλυτότητα και κατά συνέπεια την DTT δραστηριότητα των δειγμάτων. Στον κλειστό χώρο στάθμευσης, λόγω περιορισμών στο είδος των χρησιμοποιηθέντων φίλτρων (αλουμινίου και quartz), ήταν δυνατή η ανάλυση μόνο μίας δειγματοληψίας, για την οποία η μέση τιμή DTT_m βρέθηκε ίση με 7.2 pmol min⁻¹ μg⁻¹. Παρά τον περιορισμένο αριθμό

μετρήσεων, η τιμή αυτή υποδηλώνει οξειδωτική δραστικότητα, χαμηλότερη από τις τιμές που καταγράφηκαν σε εξωτερικούς χώρους.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Arfin, T., Pillai, A. M., Mathew, N., Tirpude, A., Bang, R., & Mondal, P. (2023). An overview of atmospheric aerosol and their effects on human health. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(60), 125347–125369. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-29652-w>
- Argyropoulou, G. A., Kaltsonoudis, C., Patoulas, D., & Pandis, S. N. (2024). Novel method for the continuous mass concentration measurement of ultrafine particles (PM_{0.1}) with a water-based condensation particle counter (CPC). *Aerosol Science and Technology*, 58, 1182–1193. <https://doi.org/10.1080/02786826.2024.2368196>
- Borlaza, L. J. S., Cosep, E. M. R., Kim, S., Lee, K., Joo, H., Park, M., Bate, D., Cayetano, M. G., & Park, K. (2018). Oxidative potential of fine ambient particles in various environments. *Environmental Pollution*, 243, 1679–1688.
- Brazil. (2023, August 14). Air Pollutants, Types and Classification | Science Facts. *Science Facts*. <https://www.scifacts.net/pollution/air-pollutants/>
- Calderón-Garcidueñas, L., & Ayala, A. (2022). Air pollution, ultrafine particles, and your brain: Are combustion nanoparticle emissions and engineered nanoparticles causing preventable fatal neurodegenerative diseases and common neuropsychiatric outcomes? *Environmental Science & Technology*, 56, 6847–6856. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c04706>
- Cho, A. K., Sioutas, C., Miguel, A. H., Kumagai, Y., Schmitz, D. A., Singh, M., EigurenFernandez, A., & Froines, J. R. (2005). Redox activity of airborne particulate matter at different sites in the Los Angeles Basin. *Environmental Research*, 99, 40–47.
- ELPI®+ - Analyzer for real-time aerosol measurements - Dekati Ltd. (2024, January 12). Dekati Ltd. <https://dekati.com/products/elpi/>
- Fang, T., Verma, V., Guo, H., King, L. E., Edgerton, E. S., & Weber, R. J. (2015). A semi-automated system for quantifying the oxidative potential of ambient particles in aqueous extracts using the dithiothreitol (DTT) assay: Results from the Southeastern Center for Air Pollution and Epidemiology (SCAPE). *Atmospheric Measurement Techniques*, 8, 471–482.
- Fowler, D., Brimblecombe, P., Burrows, J., Heal, M. R., Grennfelt, P., Stevenson, D. S., Jowett, A., Nemitz, E., Coyle, M., Liu, X., Chang, Y., Fuller, G. W., Sutton, M. A., Klimont, Z., Unsworth, M. H., & Vieno, M. (2020). A chronology of global air quality. *Philosophical Transactions of the Royal Society a Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 378, 20190314.

- Geiser, M. (2002). Morphological aspects of particle uptake by lung phagocytes. *Microscopy Research and Technique*, 57, 512–522.
- Ishihara, Y., Tanaka, M., Nezu, N., Ishihara, N., Oguro, A., & Vogel, C. F. A. (2025). Pathways to the brain: Impact of fine particulate matter components on the central nervous system. *Antioxidants*, 14(6), 730. <https://doi.org/10.3390/antiox14060730>
- Jiang, H., Ahmed, C. M. S., Canchola, A., Chen, J. Y., & Lin, Y. (2019). Use of dithiothreitol assay to evaluate the oxidative potential of atmospheric aerosols. *Atmosphere*, 10, 571.
- McMurry, P. H., Wang, X., Park, K., & Ehara, K. (2002). The relationship between mass and mobility for atmospheric particles: A new technique for measuring particle density. *Aerosol Science and Technology*, 36, 227–238.
- Moreno-Ríos, A. L., Tejeda-Benítez, L. P., & Bustillo-Lecompte, C. F. (2021). Sources, characteristics, toxicity, and control of ultrafine particles: An overview. *Geoscience Frontiers*, 13, 101147. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2021.101147>
- Mosley, S. (2014). Environmental history of air pollution and protection. *Environmental History*, 143-169.
- Paraskevopoulou, D., Bougiatioti, A., Stavroulas, I., Fang, T., Lianou, M., Liakakou, E., Gerasopoulos, E., Weber, R., Nenes, A., & Mihalopoulos, N. (2019). Yearlong variability of oxidative potential of particulate matter in an urban Mediterranean environment. *Atmospheric Environment*, 206, 183–196.
- Petrovic, V., Jankovic, S., Tomic, M., Jovanovic, Z., & Knezevic, D. (2011). The possibilities for measurement and characterization of diesel engine fine particles: A review. *Thermal Science*, 15(4), 915–938. <https://doi.org/10.2298/tsci110509092p>
- Qi, Y., Wei, S., Xin, T., Huang, C., Pu, Y., Ma, J., Zhang, C., Liu, Y., Lynch, I., & Liu, S. (2022). Passage of exogenous fine particles from the lung into the brain in humans and animals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 119. <https://doi.org/10.1073/pnas.2117083119>
- World Health Organization: WHO. (2019, July 30). *Air pollution*. https://www.who.int/health-topics/air-pollution?utm_source=chatgpt.com#tab=tab_1

7. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Πίνακας 7.1 Διάμετρος ηλεκτρικής κινητικότητας για κάθε στάδιο του SMPS.

Στάδιο του SMPS, n	Διάμετρος ηλεκτρικής κινητικότητας, j
1	10.4
2	11.1
3	12
4	12.9
5	13.8
6	14.9
7	16
8	17.2
9	18.4
10	19.8
11	21.3
12	22.9
13	24.6
14	26.4
15	28.4
16	30.5
17	32.8
18	35.2
19	37.9
20	40.7
21	43.7
22	47

Πίνακας 7.2 Συνέχεια του Πίνακα 7.1

24	54.2
25	58.3
26	62.6
27	67.3
28	72.3
29	77.7
30	83.5
31	89.8
32	96.5
33	103.7
34	111.4
35	119.7
36	128.6

Πίνακας 7.3 Υπολογισμός διαφοράς μεταξύ PM_{0.1} του SMPS και των ζυγίσεων υποστρωμάτων του ELPI+ για πυκνότητες από 1 έως 2 g cm⁻³ από την εξίσωση 4.2 για την Αθήνα. Το PM_{0.1, grav} θεωρείται ο μέσος όρος PM_{0.1} από τη ζύγιση των φίλτρων ELPI+ από τον πίνακα 4.1.

Πυκνότητα	Μάζα SMPS μέχρι 96.5 nm	Διαφορά PM _{0.1,SMPS} -PM _{0.1,grav}
1	0.57	0.67
1.1	0.63	0.57
1.15	0.66	0.53
1.2	0.69	0.49
1.25	0.72	0.45
1.3	0.75	0.42
1.35	0.78	0.38
1.4	0.81	0.34
1.45	0.84	0.31
1.5	0.87	0.28
1.55	0.89	0.25
1.6	0.92	0.22
1.65	0.96	0.19
1.7	0.98	0.17
1.75	1.01	0.15

Πίνακας 7.4 Συνέχεια του πίνακα 7.3.

1.8	1.04	0.12
1.85	1.07	0.11
1.9	1.10	0.09
1.95	1.13	0.07
2	1.16	0.06
Πυκνότητα	Μάζα SMPS μέχρι 103.7 nm	Διαφορά PM_{0.1,SMPS}-PM_{0.1,grav}
1	0.70	0.48
1.1	0.77	0.39
1.15	0.81	0.35
1.2	0.84	0.31
1.25	0.88	0.27
1.3	0.91	0.24
1.35	0.95	0.20
1.4	0.98	0.17
1.45	1.02	0.14
1.5	1.05	0.12
1.55	1.09	0.10
1.6	1.12	0.07
1.65	1.16	0.06
1.7	1.19	0.04
1.75	1.23	0.03
1.8	1.26	0.02
1.85	1.30	0.01
1.9	1.33	0.00
1.95	1.37	0.00
2	1.40	0.00
Πυκνότητα	Μάζα SMPS μέχρι 111.4 nm	Διαφορά PM_{0.1,SMPS}-PM_{0.1,grav}
1	0.84	0.30
1.1	0.93	0.22
1.15	0.97	0.18
1.2	1.01	0.15
1.25	1.05	0.12
1.3	1.10	0.10
1.35	1.14	0.07
1.4	1.18	0.05
1.45	1.22	0.03
1.5	1.26	0.02
1.55	1.31	0.01
1.6	1.35	0.00
1.65	1.39	0.00
1.7	1.43	0.00
1.75	1.48	0.00
1.8	1.52	0.01
1.85	1.56	0.03

Πίνακας 7.5 Συνέχεια του πίνακα 7.4

1.9	1.60	0.04
1.95	1.64	0.06
2	1.69	0.08
Πυκνότητα	Μάζα SMPS μέχρι 119.7 nm	Διαφορά PM_{0.1,SMPS}-PM_{0.1,grav}
1	1.00	0.15
1.1	1.10	0.08
1.15	1.16	0.06
1.2	1.21	0.04
1.25	1.26	0.02
1.3	1.31	0.00
1.35	1.36	0.00
1.4	1.41	0.00
1.45	1.46	0.00
1.5	1.51	0.01
1.55	1.56	0.02
1.6	1.61	0.04
1.65	1.66	0.00
1.7	1.71	0.09
1.75	1.76	0.13
1.8	1.81	0.17
1.85	1.86	0.21
1.9	1.91	0.26
1.95	1.96	0.31
2	2.01	0.37
Πυκνότητα	Μάζα SMPS μέχρι 128.6 nm	Διαφορά PM_{0.1,SMPS}-PM_{0.1,grav}
1	1.19	0.04
1.1	1.30	0.00
1.15	1.36	0.00
1.2	1.42	0.00
1.25	1.48	0.00
1.3	1.54	0.02
1.35	1.60	0.04
1.4	1.66	0.07
1.45	1.72	0.10
1.5	1.78	0.15
1.55	1.84	0.19
1.6	1.90	0.25
1.65	1.96	0.31
1.7	2.02	0.38
1.75	2.08	0.46
1.8	2.14	0.55
1.85	2.20	0.63
1.9	2.26	0.74
1.95	2.31	0.84
2	2.37	0.95

Πίνακας 7.6 Συγκέντρωση μάζας $PM_{0.1}$ από τη ζύγιση των φίλτρων για κάθε περίοδο δειγματοληψίας και SMPS για πυκνότητες 1, 1.2, 1.3 $g\ cm^{-3}$ για εσωτερικό χώρο στάθμευσης. Δεδομένα από Πάτρα 10 - 19 Δεκεμβρίου 2024.

Δειγματοληψία (2024)	$PM_{0.1,grav}$	Μάζα $PM_{0.1}$ από SMPS $1\ g\ cm^{-3}$	Μάζα $PM_{0.1}$ από SMPS $1.2\ g\ cm^{-3}$	Μάζα $PM_{0.1}$ από SMPS $1.3\ g\ cm^{-3}$
10 – 13 Δεκεμβρίου	2.36	1.63	3.96	4.29
13 – 16 Δεκεμβρίου	1.54	1.76	4.41	4.78
16 – 19 Δεκεμβρίου	3.06	2.01	5.21	5.64