



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ – ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**Προσδιορισμός ιοντικής σύστασης αερολυμάτων μεγέθους PM10 στις  
απομακρυσμένες περιοχές Φινοκαλιά, Λασιθίου Κρήτης και Ναβαρίνου  
Μεσσηνίας**

**Διπλωματική εργασία**

**Ατζαμόγλου Θεανώ ΑΜ :2029**

**Επιβλέπων καθηγητής : Νικόλαος Μιχαλόπουλος**

**Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών**

**Ηράκλειο 2018**

<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</b> .....	4
-----------------------	---

## **ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

1. Αιωρούμενα σωματίδια.....	5-15
1.1. Ταξινόμηση αιωρούμενων σωματιδίων.....	5-9
1.1.1. Με βάση την πηγή προέλευσής τους.....	5-6
1.1.2. Με βάση τον μηχανισμό σχηματισμού τους.....	6
1.1.3. Με βάση την σύστασή τους.....	6-7
1.1.4. Με βάση το μέγεθός τους.....	7-9
1.2. Επιδράσεις αιωρούμενων σωματιδίων.....	9-14
1.2.1. Επίδραση στην ανθρώπινη υγεία.....	10-12
1.2.2. Επίδραση στο περιβάλλον.....	12-14
1.3. Χημική σύσταση τροποσφαιρικών αερολυμάτων.....	14-15

<b>ΣΚΟΠΟΣ</b> .....	16
---------------------	----

2. Δειγματοληψία και αναλυτική μεθοδολογία.....	16-35
2.1. Προσδιορισμός ιοντικής σύστασης με ιοντική χρωματογραφία (IC).....	16-32
2.1.1. Εισαγωγή.....	16-17
2.1.2. Θεωρία.....	18-28
2.1.3. Σταθμός δειγματοληψίας Φινοκαλιά.....	28-30
2.1.4. Σταθμός δειγματοληψίας Ναβαρίνο.....	31-32
2.2. Ανάλυση δειγμάτων.....	32-35
2.2.1. Προκατεργασία δειγμάτων.....	32-33
2.2.2. Διαδικασία ανάλυσης.....	33-35

<b>ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>36-67</b>
Δείγματα Φινοκαλιάς (SQ) σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .....	37
Δείγματα Ναβαρίνο (NEO) σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .....	38
3.1. Εποχική διακύμανση ιόντων στην περιοχή της Φινοκαλιάς.....	39-45
3.2. Σύγκριση διαχρονικής διακύμανσης των δειγμάτων της Φινοκαλιάς και του Ναβαρίνο.....	45-54
3.3. Λόγος ιόντων φυσικής και ανθρωπογενούς προέλευσης στην Φινοκαλιά.....	55-59
3.4. Λόγος ιόντων φυσικής και ανθρωπογενούς προέλευσης στο Ναβαρίνο.....	60-67
<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>68</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>69-71</b>

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα αιωρούμενα σωματίδια που παρατηρούνται στην ατμόσφαιρα, αποτελούν ένα από τα πιο σημαντικά πεδία έρευνας της σύγχρονης εποχής. Τα αιωρούμενα αυτά σωματίδια μπορούν να αλληλεπιδράσουν με το κλίμα και να επιφέρουν την αλλαγή των ιδιοτήτων των νεφών, επιδρώντας με αυτό τον τρόπο στο ενεργειακό ισοζύγιο του πλανήτη (Breon, 2006). Επιπλέον, τα αιωρούμενα σωματίδια έχει βρεθεί ότι επιδρούν και στην ανθρώπινη υγεία (Dockery and Pope, 1994; Jahn et al., 2011; Mauderly and Chow, 2008; Seaton et al., 1995; Shiraiwa et al., 2012), προκαλώντας άσθμα, πνευμονικό οίδημα κ.α. Η μέση ανώτατη ετήσια τιμή που έχει καθορίσει η Ε.Ε για τις συγκεντρώσεις PM10 είναι  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (μικρογραμμάρια ανα κυβικό μέτρο), ενώ η ανώτατη ημερήσια τιμή είναι  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ενώ επιτρέπεται να ξεπερνιέται 35 φορές τον χρόνο.

Η μελέτη της ιοντικής σύστασης των αερολυμάτων είναι αρκετά σημαντική. Τα ιόντα που είναι υπο μελέτη ομαδοποιούνται και μπορούν να ταξινομηθούν σε ιόντα ανθρωπογενούς και φυσικής προέλευσης. Τα ιόντα αυτά μπορεί να προέρχονται από θαλάσσιες εκτάσεις, την βιολογική αποσύνθεση των φυτών, την αποσάθρωση του εδάφους κ.α. Η πορεία που ακολουθούν τα αερολύματα και η συγκέντρωση των ιόντων στην ατμόσφαιρα είναι άμεσα συνδεδεμένες με την ταχύτητα του αέρα, την τραχύτητα του εδάφους και την ατμοσφαιρική ευστάθεια.

Στην συγκεκριμένη εργασία μελετήθηκαν με την βοήθεια της Ιοντικής Χρωματογραφίας τα ανόργανα και οργανικά ιόντα ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ ) που περιέχουν τα αιωρούμενα σωματίδια μεγέθους PM10. Τα υπο μελέτη αιωρούμενα σωματίδια συλλέχθηκαν σε φίλτρα από την περιοχή της Φινοκαλιάς στην Βόρεια ακτή της Κρήτης και από την Μεθώνη Μεσσηνίας στο νότιο-δυτικό τμήμα της Πελοποννήσου. Η ανάλυσή τους πραγματοποιήθηκε μέσω κατιοντικής και ανιοντικής χρωματογραφικής στήλης και στην συνέχεια έγινε η επεξεργασία των αποτελεσμάτων.

# ***ΕΙΣΑΓΩΓΗ***

## **1. Αιωρούμενα σωματίδια**

Τα αιωρούμενα σωματίδια (aerosols), είναι μικροσκοπικά σωματίδια που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα. Ως αερόλυμα χαρακτηρίζεται ένα σταθερό εναιώρημα στερεών ή υγρών σωματιδίων στον ατμοσφαιρικό αέρα. Τα αιωρούμενα σωματίδια ποικίλλουν ως προς την χημική τους σύσταση, ενώ ταξινομούνται κυρίως βάση του μεγέθους τους. Η χημική τους σύσταση εξαρτάται από τον τρόπο σχηματισμού τους και σχετίζεται άμεσα με τις πηγές τους στην ατμόσφαιρα. Καθένα από τα είδη των αερολυμάτων διαδραματίζει τον δικό του ρόλο στην ισορροπία της ατμόσφαιρας, ενώ δεν είναι λίγες οι φορές που τα αερολύματα αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και δημιουργούν πιο πολύπλοκους μηχανισμούς δράσης.

### **1.1. Ταξινόμηση αιωρούμενων σωματιδίων**

#### *1.1.1 Με βάση την πηγή προέλευσής τους*

Οι πηγές των αερολυμάτων μπορούν να είναι είτε φυσικές είτε ανθρωπογενείς και μπορούν να βρίσκονται σε πολύ μεγάλες αποστάσεις από το σημείο παρατήρησής τους, καθώς τα αιωρούμενα σωματίδια μπορούν να μεταφέρονται με τα ρεύματα του ατμοσφαιρικού αέρα.

#### Φυσικά αιωρούμενα σωματίδια

Πρόκειται για αερολύματα τα οποία σχηματίζονται από φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στο φυσικό περιβάλλον δίχως την ανθρώπινη παρέμβαση. Το πιο χαρακτηριστικό παράδειγμα φυσικών αερολυμάτων είναι η σκόνη που βρίσκεται παντού γύρω μας. Οι εκρήξεις των ηφαιστείων εκλύουν μεγάλες ποσότητες φυσικών αερολυμάτων τα οποία πολλές φορές είναι υπεύθυνα για διαταραχές στο περιβάλλον ακόμα και σε περιοχές μακριά από το σημείο της έκρηξης. Ακόμα οι πυρκαγιές στα δάση

και σε μεγάλες εκτάσεις αποτελούν σημαντικές πηγές φυσικών αερολυμάτων και ας έχουν προκληθεί από ανθρώπινη αμέλεια. Ωστόσο, τεράστιες ποσότητες αερολυμάτων εκλύονται συνεχώς στην ατμόσφαιρα και υπο μορφή σωματιδίων άλατος.

### Ανθρωπογενή αιωρούμενα σωματίδια

Οι εκπομπές σωματιδίων που αντιστοιχούν στις ανθρώπινες δραστηριότητες προκύπτουν κυρίως από τέσσερις κατηγορίες πηγών: την καύση ορυκτών καυσίμων, τις βιομηχανικές διεργασίες, τις μη βιομηχανικές πηγές ανθρώπινης δραστηριότητας και τα διάφορα μεταφορικά μέσα, αυτοκίνητα, λεωφορεία. (Seinfeld Pandis, 1998)

#### *1.1.2 Με βάση τον μηχανισμό σχηματισμού τους*

Τα σωματίδια, κατατάσσονται σε πρωτογενή και δευτερογενή. Με τον όρο πρωτογενή αναφερόμαστε στα σωματίδια που συναντώνται στην ατμόσφαιρα με την ίδια μορφή που είχαν κατά την εκπομπή τους, δηλαδή από την πηγή έκλυσής τους μεταφέρονται απευθείας και άμεσα στην ατμόσφαιρα. Αντιθέτως, τα δευτερογενή σωματίδια σχηματίζονται μέσω χημικών αντιδράσεων και διεργασιών αλλαγής φάσης που πραγματοποιούνται στην ατμόσφαιρα (φωτοχημική ρύπανση). Δηλαδή ο σχηματισμός τους είναι έμμεσος και εξαρτάται από τις φυσικοχημικές συνθήκες που επικρατούν κάθε φορά, όπως για παράδειγμα η παρουσία υδρατμών, αντιδρόντα μόρια (π.χ όζον) , ηλιακή ακτινοβολία και ρύποι (π.χ SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, οργανικά αέρια VOC's)

#### *1.1.3 Με βάση τη σύστασή τους*

Η χημική σύσταση των αιωρουμένων σωματιδίων εξαρτάται από την προέλευσή τους. Οι δυο κατηγορίες που κατατάσσονται τα σωματίδια είναι τα ανόργανα και τα οργανικά. Η κατηγοριοποίηση αυτή, βασίζεται στη διαφορά των κυριότερων συστατικών των σωματιδίων που υπάρχει περίπτωση να είναι ανόργανα όπως για παράδειγμα οξείδια μετάλλων, νιτρικές καιθειικές ρίζες ή να είναι οργανικά όπως διάφοροι τύποι υδρογονανθράκων. Αυτές οι δυο κατηγορίες διαφέρουν από πλευρά χημικής

σύστασης τόσο στην φυσικοχημική τους συμπεριφορά, όσο και στις επιπτώσεις που επιφέρουν. Μερικές φορές είναι πιθανό να υπάρχουν και σωματίδια μικτής σύστασης.

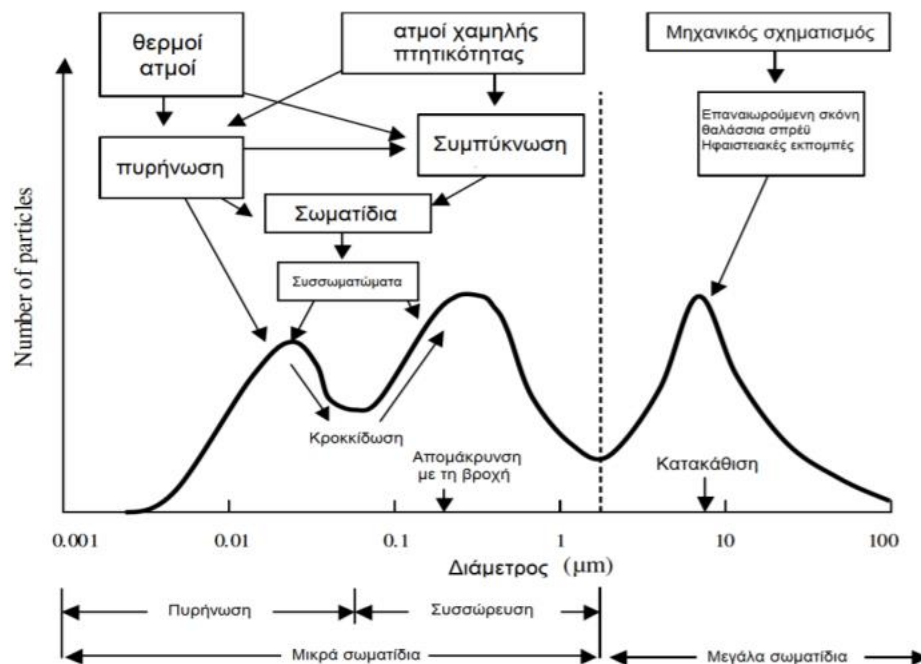
#### 1.1.4 Με βάση το μέγεθός τους

Τα αιωρούμενα σωματίδια κατατάσσονται σε δυο μεγάλες κατηγορίες με βάση το μέγεθός τους : τα αδρά-χονδρά (coarse) με διάμετρο μεγαλύτερη από 2,5 $\mu\text{m}$  και τα λεπτά-ψιλά (fine) με διάμετρο μικρότερη από 2,5 $\mu\text{m}$  (Seinfeld, 2006).

Το μέγεθος εκφράζεται κατά κανόνα από τη διάμετρό τους. Επειδή όμως τα σωματίδια διαφέρουν ως προς το σχήμα αλλά και την πυκνότητά τους, για την ομοιόμορφη κατηγοιοποίησή τους χρησιμοποιείται συνήθως ο όρος ισοδύναμη αεροδυναμική διάμετρος. Η παράμετρος αυτή είναι πολύ χρήσιμη διότι σχετίζεται με τον χρόνο παραμονής των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα και με την απόθεσή τους στο αναπνευστικό σύστημα. Ένας πιο περιγραφικός περεταίρω διαχωρισμός του μεγέθους των σωματιδίων που παρατηρούνται στην ατμόσφαιρα είναι ο εξής:

- **Κατάσταση πυρηνοποίησης** (nucleation mode) (<0,02 $\mu\text{m}$ ): Είναι δημιουργούμενα σωματίδια που προέρχονται από μετατροπή αερίων ρύπων, που εκλύονται στην ατμόσφαιρα, σε σωματίδια μέσω διαδικασίας της πυρηνοποίησης, δηλαδή της απευθείας συμπύκνωσης αερίων λόγω υψηλού κορεσμού κάτω από υψηλές θερμοκρασίες. Για τον λόγο αυτό, περιέχουν κυρίως δευτερογενή σωματίδια όπως θειϊκά ιόντα. Είναι πολλά σε αριθμό, ενδεικτικό του σχηματισμού νέων σωματιδίων, αλλά παρόλα αυτά αντιστοιχούν σε πολύ μικρό ποσοστό της σωματιδιακής μάζας λόγω του μικρού τους μεγέθους.
  
- **Πυρήνες Aitken** (0,02-0,1 $\mu\text{m}$ ): Προέρχονται από την μετατροπή αερίου σε σωματίδιο μέσω οξείδωσης στην αέρια φάση και από καύσεις όπου ζεστοί ατμοί συμπυκνώνονται. Τα σωματίδια Aitken μπορούν να δράσουν σαν πυρήνες για τη συμπύκνωση αερίων με χαμηλή τάση ατμών. Αποτελούν 95% ή και περισσότερο του συνολικού αριθμού των σωματιδίων, αλλά μόνο ένα μικρό ποσοστό της συνολικής μάζας.

- **Κατάσταση προαύξησης** (accumulation mode) (0,1 $\mu$ m-2 $\mu$ m): Είναι προσαυξημένα σωματίδια που προέρχονται από συμπύκνωση υδρατμών πάνω σε προϋπάρχοντα σωματίδια που βρίσκονται στην κατάσταση πυρήνωσης. Αποτελούν ένα πολύ μικρό ποσοστό του αριθμού των σωματιδίων (5%), αλλά πολύ μεγάλο ποσοστό της μάζας του αερολύματος ( $\approx$ 50%). Η κατάσταση προαύξησης γενικά χαρακτηρίζεται από σχετικά μεγάλους χρόνους παραμονής τους στην ατμόσφαιρα λόγω των βραδέων μηχανισμών απομάκρυνσης.
- **Τραχιά κατάσταση** (coarse mode) (>2 $\mu$ m): τα σωματίδια αυτά δημιουργούνται κυρίως από διάφορες μηχανικές δράσεις, π.χ. σωματίδια εδαφικής σκόνης από δυνατούς ανέμους.



Εικόνα 1. Σχηματική αναπαράσταση της κατανομής επιφάνειας σωματιδίων ατμοσφαιρικού aerosol. Δείχονται οι πηγές, οι βασικές διεργασίες και οι μηχανισμοί σχηματισμού και απομάκρυνσης των σωματιδίων (Seinfeld and Pandis, 2006, τροποποιημένο).



Τα αιωρούμενα σωματίδια διακρίνονται ως προς το μέγεθός τους και ως εξής:

- i. Ολικά αιωρούμενα σωματίδια (διάμετρος < 50  $\mu\text{m}$ )
- ii. Εισπνεύσιμα σωματίδια (διάμετρος < 10 $\mu\text{m}$ - PM10)
- iii. Μικρά εισπνεύσιμα- αναπνεύσιμα σωματίδια (διάμετρος < 2,5 $\mu\text{m}$ -PM 2,5)
- iv. Μεγάλα εισπνεύσιμα (2,5 $\mu\text{m}$ < διάμετρος < 10 $\mu\text{m}$ )
- v. Θωρακικά σωματίδια (διάμετρος < 7 $\mu\text{m}$ )

Οι περισσότερες ιδιότητες και ο χρόνος ζωής των αερολυμάτων καθορίζονται κυρίως από το μέγεθος των αιωρούμενων σωματιδίων. Ο χρόνος παραμονής των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα είναι αντιστρόφως ανάλογος του μεγέθους τους. Τα σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερης από 10  $\mu\text{m}$  καθιζάνουν γρήγορα λόγω βάρους με μικρό χρόνο παραμονής στην ατμόσφαιρα. Ενδιαφέρον ωστόσο παρουσιάζουν τα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από 10 $\mu\text{m}$  με μεγαλύτερη διάρκεια παραμονής και εύκολη μετακίνηση στην ατμόσφαιρα.

Τα σωματίδια που βρίσκονται στην κατάσταση προσάυξης έχουν μεγάλο χρόνο ζωής στην ατμόσφαιρα εκτός και αν λειτουργήσουν ως πυρήνες συμπύκνωσης νεφών. Το μέγεθος επηρεάζει και την αλληλεπίδραση των αερολυμάτων με την ακτινοβολία. Μικρά σωματίδια τείνουν να σκεδάσουν την ηλιακή ακτινοβολία, ενώ τα μεγάλα σωματίδια τείνουν να την απορροφήσουν.

## **1.2. Επιδράσεις αιωρούμενων σωματιδίων**

Τα αιωρούμενα σωματίδια, όπως έχει διαπιστωθεί, επιδρούν τόσο στην ανθρώπινη υγεία όσο και στο περιβάλλον. Οι επιπτώσεις στην υγεία σχετίζονται με το αναπνευστικό σύστημα των οργανισμών, δηλαδή με το πόσο αποτελεσματική είναι η εναπόθεση των σωματιδίων στα διάφορα μέρη του

σώματος. Οι επιπτώσεις τους στο περιβάλλον γίνονται αντιληπτές μέσω της διαμόρφωσης του κλίματος και της επιδράσεις που έχουν στους βιογεωχημικούς κύκλους.

### *1.2.1. Επίδραση στην ανθρώπινη υγεία*

Πληθώρα επιδημιολογικών μελετών έχουν συνδέσει την ύπαρξη υψηλών συγκεντρώσεων αιωρούμενων σωματιδίων με αρνητικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία (Ghio 2001). Γενικά, η επαφή του ανθρώπου με τα αιωρούμενα σωματίδια γίνεται κυρίως μέσω της αναπνευστικής οδού αλλά και μέσω του δέρματος. Σημαντικό και πρωταρχικό ρόλο στις επιπτώσεις που έχουν στην ανθρώπινη υγεία, διαδραματίζουν το μέγεθος, η συγκέντρωση και η σύσταση των σωματιδίων. Στην βιβλιογραφία αναφέρεται ότι η τοξικότητα των σωματιδίων αυξάνεται με την ελάττωση του μεγέθους τους με τα αναπνεύσιμα PM<sub>2,5</sub> να θεωρούνται πιο βλαβερά από τα εισπνεύσιμα PM<sub>10</sub>.

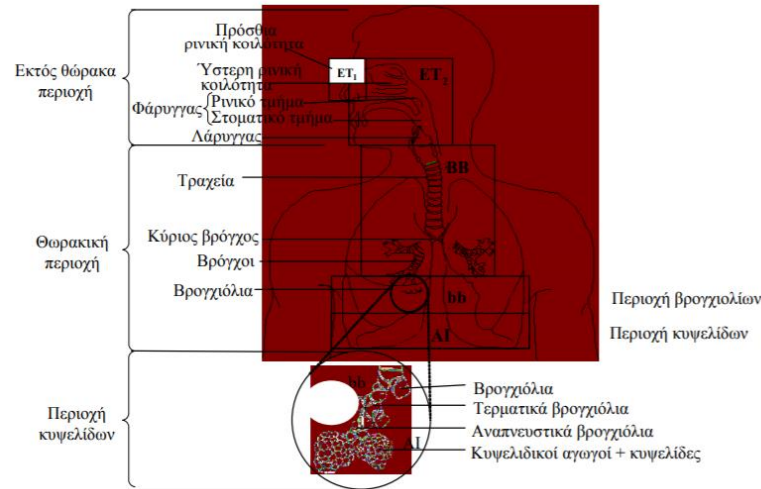
#### Αναπνευστικό σύστημα

Το αναπνευστικό σύστημα διαχωρίζεται στις παρακάτω περιοχές.

- Ανώτερο αναπνευστικό ή εκτός θώρακα περιοχή (ET): η οποία περιλαμβάνει τη πρόσθια ρινική κοιλότητα (ET1), την ύστερη ρινική κοιλότητα, το λάρυγγα, το φάρυγγα και το στόμα (ET2).
- Τραχειοβρογχική περιοχή (TB): η οποία περιλαμβάνει την τραχεία και τους πρωτεύοντες βρόγχους (BB), τους δευτερεύοντες βρόγχους και τους τερματικούς βρόγχους (bb).
- Κυψελιδική περιοχή (Al): η οποία περιλαμβάνει από τους αναπνευστικούς βρόγχους, τις πνευμονικές κυψελίδες και το συνδετικό

ιστό (Λαζαρίδης 2010).

Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται η ανατομία του αναπνευστικού συστήματος.



**Εικόνα 2. Ανατομία αναπνευστικού συστήματος (Αλεξανδροπούλου & Λαζαρίδης 2010).**

Στις τρεις αυτές περιοχές είναι πιθανόν να γίνει εναπόθεση των σωματιδίων. Ως εναπόθεση των σωματιδίων ορίζεται η πιθανότητα ενός σωματιδίου που εισπνέεται να έρθει σε επαφή με την επιφάνεια του αναπνευστικού συστήματος και να εναποτεθεί εκεί. Έτσι, με βάση την συμπεριφορά των σωματιδίων στο αναπνευστικό σύστημα μπορεί να γίνει μια εκτίμηση για την εναπόθεσή τους σε κάθε περιοχή του. Η εισχώρηση, η εναπόθεση των σωματιδίων στο αναπνευστικό σύστημα και έπειτα ο καθαρισμός τους από αυτά εξαρτάται από το μέγεθος, τη πυκνότητα, το σχήμα και την επιφάνεια των σωματιδίων. Τα σωματίδια που εισέρχονται μέσα στο αναπνευστικό υπόκεινται σε μηχανισμούς, όπως είναι αυτοί της βαρύτητας, της αδράνειας και της ώθησης από την πρόσκρουση τους με άλλα σωματίδια, οι οποίοι επηρεάζουν την κίνηση τους και επομένως και την εναπόθεσή τους (Heyder 2004).

## Ανθρώπινη υγεία

Ο αριθμός των επιδημιολογικών μελετών που έχουν εκπονηθεί για την ποσοτικοποίηση των επιπτώσεων των σωματιδίων στην ανθρώπινη υγεία είναι μεγάλος. Παρόλα αυτά, είναι δύσκολη η εξακρίβωση των τελικών επιπτώσεων αφού στις περισσότερες μελέτες υπάρχει παρουσία και άλλων ρύπων μαζί με τα αιωρούμενα σωματίδια. Αρκετές είναι οι συσχετίσεις που έχουν γίνει μεταξύ του κλάσματος των σωματιδίων (χονδρά προς λεπτά) και το είδος των επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία με το αποτέλεσμα να είναι ότι όσο μειώνεται τόσο πιο σοβαρές να είναι οι επιπτώσεις (Schwartz 1996; Diociaiuti 2001). Γενικότερα, στο αναπνευστικό σύστημα εισέρχονται και εναποτίθενται αποτελεσματικότερα τα μικρότερα σωματίδια με διάμετρο κάτω από τα 10 $\mu\text{m}$ , ενώ πρόσφατες επιδημιολογικές μελέτες έχουν δείξει ότι τα ακόμα μικρότερου μεγέθους σωματίδια, με διάμετρο κάτω του 1 $\mu\text{m}$ , μπορούν να προκαλέσουν μεγαλύτερες βλάβες, αφού μπορούν να φτάσουν βαθύτερα στο αναπνευστικό μας σύστημα (Englert, 2004). Ανάμεσα στις βλάβες που μπορούν να προκαλέσουν συμπεριλαμβάνονται, το άσθμα, πνευμονικό οίδημα, καρδιαγγειακά νοσήματα κ.α. αυξάνοντας με αυτό τον τρόπο, την πρόωγη θνησιμότητα κατά ένα ποσοστό 1%, για κάθε 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  αύξησης στη συγκέντρωσή τους (Dockery et al., 1993).

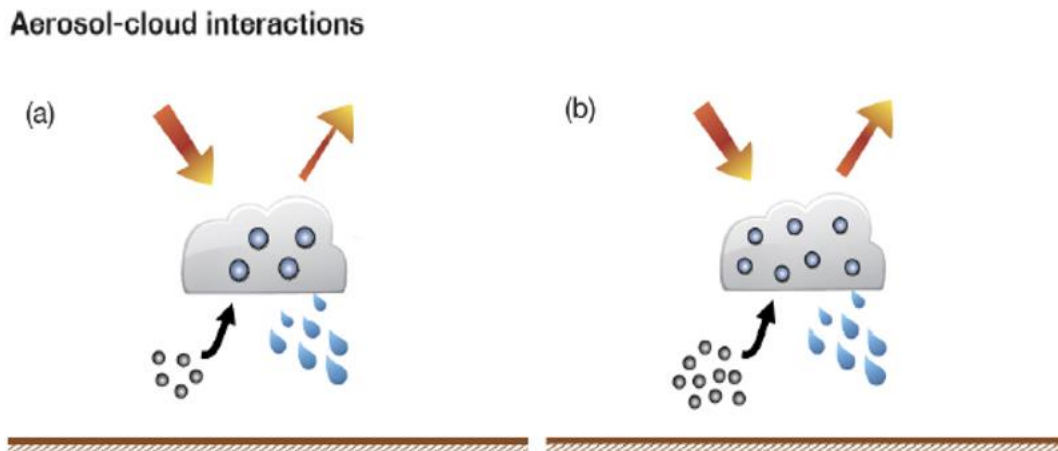
### *1.2.2. Επίδραση στο περιβάλλον*

Τα ατμοσφαιρικά σωματίδια συμμετέχουν ενεργά στη χημεία της ατμόσφαιρας ενώ συμμετέχουν στις διεργασίες που συντελούνται σε αυτήν. Αποτελούν τη βάση πάνω στην οποία, περισσότερο σύνθετες χημικές διεργασίες μπορούν να λάβουν χώρα (ετερογενής χημεία) (Ravishankara, 1997). Χαρακτηριστικότερο παράδειγμα του αποτελέσματος τέτοιων σύνθετων διεργασιών, αποτελεί η καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος από τους χλωροφθοράνθρακες, (Stolarski and Cicerone, 1974). Ωστόσο, τα σωματίδια αυτά έχουν την δυνατότητα να επιδράσουν στο κλίμα είτε με άμεσο είτε με έμμεσο τρόπο επιδρώντα στο ενεργειακό ισοζύγιο του πλανήτη (Breon, 2006).

Η άμεση επίδραση των αιωρουμένων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα είναι συνδεδεμένη με την ικανότητα τους να σκεδάζουν το ηλιακό φως. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να απομακρύνουν μέρος της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας από τη Γή και άρα να μειώνουν το ποσό της ακτινοβολίας που την θερμαίνει (αρνητική ενεργειακή διαταραχή). Ωστόσο έχει βρεθεί, ότι αερολύματα κυρίως μέσω

στοιχειακού άνθρακα μπορούν να απορροφούν την προσπίπτουσα ακτινοβολία και ως άμεση απόρροια η απορροφημένη ενέργεια μετατρέπεται σε θερμότητα, γεγονός που μπορεί να συνεισφέρει στην θέρμανση της τροπόσφαιρας (θετική ενεργειακή διαταραχή).

Αντιθέτως, η έμμεση επίδραση των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα βασίζεται στην ικανότητα ορισμένων σωματιδίων να δρουν ως υγροσκοπικοί πυρήνες ή πυρήνες συμπύκνωσης συννέφων (Cloud Condensation Nuclei-CCN), συμβάλλοντας έτσι με δυο διαφορετικούς τρόπους στη διαταραχή του ενεργειακού ισοζυγίου. Ο πρώτος τρόπος σχετίζεται με την ανακλαστικότητα των νεφών. Αυξημένες συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων έχουν ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό περισσότερων νεφοσταγονιδίων καθώς περισσότεροι πυρήνες συμπύκνωσης είναι διαθέσιμοι. Κατά συνέπεια αυξάνεται η ανακλαστικότητα των νεφών (λευκαύγεια albedo), προκαλώντας μείωση στο ποσοστό ακτινοβολίας που φτάνει στην επιφάνεια της Γης.



**Εικόνα 3. (a) Τα αερολύματα δρουν ως πυρήνες συμπύκνωσης των νεφών, πάνω στα οποία υγρά σταγονίδια μπορούν να διαμορφωθούν. (b) Περισσότερα αερολύματα οδηγούν σε μεγαλύτερη συγκέντρωση μικρότερων σταγονιδίων οδηγώντας σε φωτεινότερο σύννεφο.**

Η δεύτερη έμμεση επίδραση σχετίζεται με τον χρόνο ζωής των νεφών. Αν η ποσότητα των υδρατμών στην ατμόσφαιρα παραμένει σταθερή με την αύξηση της συγκέντρωσης των αερολυμάτων, δηλαδή με την αύξηση του αριθμού των πυρήνων συμπύκνωσης, αυτό συνεπάγεται τη μείωση του διαθέσιμου νερού ανά σταγονίδιο. Άρα το μέγεθος των σωματιδίων θα παραμείνει μικρό με επακόλουθους μεγαλύτερους χρόνους ζωής. Το τελευταίο έχει ως αποτέλεσμα και την αύξηση του χρόνου ζωής των νεφών, επηρεάζοντας σε μεγάλο βαθμό το ποσοστό των κατακρημνίσεων, το περιεχόμενο νερού μέσα στο σύννεφο και το οπτικό του πάχος. Επιπλέον αυξάνεται το ποσοστό της νεφοκάλυψης επηρεάζοντας το ποσοστό της εισερχόμενης και εξερχόμενης ακτινοβολίας.

Η συνολική επίδραση, άμεση ή έμμεση, των σωματιδίων στο ισοζύγιο της Γης πιστεύεται ότι είναι αρνητική, μειώνοντας έτσι το ποσό της ηλιακής ακτινοβολίας που την θερμαίνει. Σημαντικό είναι το γεγονός, ότι το αποτέλεσμα της έμμεσης επίδρασης αντιπροσωπεύει μέχρι σήμερα τη μεγαλύτερη αβεβαιότητα στην εκτίμηση της ανθρωπογενούς επίδρασης στο κλίμα (Intergovernmental Panel of Climate Change-IPCC, 2007). Η αβεβαιότητα αυτή, οφείλεται στο γεγονός της μεγάλης γεωγραφικής και φυσικοχημικής ανομοιογένειας των αερολυμάτων. Γενικότερα θεωρείται, ότι το αρνητικό αποτέλεσμα της επίδρασης των σωματιδίων στο ενεργειακό ισοζύγιο της Γης, είναι περίπου της ίδιας τάξης μεγέθους με τα θετικά αποτελέσματα που προκαλούνται από τα αέρια του θερμοκηπίου.

### **1.3. Χημική σύσταση τροποσφαιρικών αερολυμάτων**

Τα κυριότερα χημικά είδη που βρίσκονται στα ατμοσφαιρικά αερολύματα είναι τα θειικά ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), νιτρικά ( $\text{NO}_3^-$ ) και αμμωνιακά ( $\text{NH}_4^+$ ) ιόντα, δηλαδή τα δευτερογενή ανόργανα σωματίδια (Secondary Inorganic Aerosols - SIA), η οργανική ύλη, τα στοιχεία του φλοιού της Γης και τα συστατικά του θαλάσσιου άλατος τα οποία συνεισφέρουν σημαντικά στη συνολική σωματιδιακή μάζα. Τα  $\text{SO}_4^{2-}$  και  $\text{NH}_4^+$  ιόντα καθώς και η οργανική ύλη βρίσκονται κυρίως στα λεπτά σωματίδια, ενώ συστατικά από το έδαφος και τη θάλασσα αποτελούν κυρίως τα αδρά σωματίδια. Τα  $\text{NO}_3^-$  ιόντα βρίσκονται τόσο στην κατηγορία των λεπτών όσο και σε εκείνη των αδρών σωματιδίων.

Τα δευτερογενή αυτά ανόργανα σωματίδια,  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{NO}^{-3}$  και  $\text{NH}_4^+$ , σε συνδυασμό με τις πρόδρομες ενώσεις τους στην αέρια φάση  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  και  $\text{NH}_3$  έχουν μελετηθεί εκτενώς, εστιάζοντας κυρίως στην κατανομή αυτών των ενώσεων μεταξύ των δυο φάσεων. Η συγκέντρωση των υδατοδιαλυτών αυτών ιόντων προσδιορίστηκε στην παρούσα εργασία, ενώ η κατανομή τους στην σωματιδιακή φάση οφείλεται είτε στην υδατοδιαλυτότητά τους είτε στην χαμηλή τους πτητικότητα είτε στον συνδυασμό των δυο παραπάνω αιτιών.

Επιπροσθέτως, προσδιορίστηκαν και άλλα ανόργανα και οργανικά ιοντικά σωματίδια όπως τα  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  στα κατιόντα και τα  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{PO}_4^{-2}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$  στα ανιόντα, τα οποία καταλαμβάνουν μικρότερη αναλογία στη σωματιδιακή ύλη. Τα βασικότερα συστατικά του θαλάσσιου άλατος, είναι τα ιόντα  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Cl}^-$ , ενώ σε μικρότερο ποσοστό ακολουθούν τα  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Br}^-$ . Το  $\text{K}^+$  αποτελεί σημαντικό συστατικό στο αδρό κλάσμα των σωματιδίων, ενώ αυτό στα λεπτά κλάσματα αποτελεί δείκτη καύσης βιομάζας. Η κυριότερη πηγή  $\text{Ca}^{+2}$  είναι το έδαφος, από το οποίο το ασβέστιο περνάει στην αέρια φάση κυρίως μέσω του ανέμου και άλλων φυσικών διεργασιών, ενώ το  $\text{Mg}^{+2}$  παράγεται τόσο από την θάλασσα όσο και από το έδαφος. Τα δευτερογενή σωματίδια  $\text{SO}_4^{-2}$  παράγονται στην ατμόσφαιρα εμμέσως από πρόδρομες χημικές ενώσεις, μέσω χημικών διεργασιών (με εξαίρεση αυτών που προέρχονται από τη θάλασσα και τα σωματίδια σκόνης γύψου). Τα επίσης δευτερογενή σωματίδια  $\text{NO}^{-3}$ , παράγονται κυρίως από τα καυσαέρια από κινητήρες εσωτερικής καύσης και την βιομηχανία, αλλά και από την οξείδωση του ατμοσφαιρικού αζώτου με την παρουσία κεραυνών κατά την διάρκεια ηλεκτρικών καταιγίδων. Τέλος, τα  $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$  εκπέμπονται άμεσα από διεργασίες καύσης και άλλες βιογενείς δραστηριότητες, ενώ έχει προταθεί και η παρουσία αυτών μέσω δευτερογενούς παραγωγής, συνεισφέροντας στην συνολική σωματιδιακή οργανική μάζα.

## ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός της συγκεκριμένης εργασίας, είναι ο προσδιορισμός και η σύγκριση της ιοντικής σύστασης των αερολυμάτων διαμέτρου μικρότερης των 10 $\mu\text{m}$  στον σταθμό ατμοσφαιρικών μετρήσεων στην Φινοκαλιά Λασιθίου και στο Ναβαρίνο, Μεσσηνίας. Η περίοδος μελέτης είναι μεγαλύτερη των 6 μηνών και έχει ως στόχο τον πληρέστερο χαρακτηρισμό του ατμοσφαιρικού υποβάθρου στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου, διευκρινίζοντας την τοπική και την απομακρυσμένη συνεισφορά στις περιοχές αυτές. Οι δυο σταθμοί θεωρούνται σταθμοί υποβάθρου για την Ανατολική Μεσόγειο και βρίσκονται σε περιοχές χωρίς ιδιαίτερη ανθρωπογενή δραστηριότητα σε απόσταση μεγαλύτερη των 15km από ένα αστικό κέντρο.

Στόχος είναι η διερεύνηση και ο προσδιορισμός των επίπεδων συγκεντρώσεων στις δύο περιοχές ώστε να εντοπιστούν και να ερευνηθούν τα αίτια τυχών μεγάλων διαφορών.

## 2. Δειγματοληψία και αναλυτική μεθοδολογία

### 2.1. Προσδιορισμός ιοντικής σύστασης με ιοντική χρωματογραφία (IC)

#### 2.1.1. Εισαγωγή

Η ιοντική χρωματογραφία είναι μια από τις κορυφαίες τεχνικές για χημικές αναλύσεις και σχετικές εφαρμογές, έχοντας την ικανότητα να διαχωρίζει, να αναλύει και να καθαρίζει σε μέγιστο βαθμό οποιοδήποτε δείγμα. Ο παρατηρητής-ανιχνευτής του πρώτου διαχωρισμού μέσω ιοντικής χρωματογραφίας, ήταν ο Tswett (Tswett M.S., 1993, M. S. Tswett and the Discovery of Chromatography, Vol. 35, No. 3/4) . Ωστόσο ο όρος «ιοντική χρωματογραφία» εισήχθη στη διεθνή



βιβλιογραφία το 1975 από τον H. Small, με σκοπό την περιγραφή μίας τεχνικής υγρής χρωματογραφίας διαχωρισμού ανόργανων ιόντων, όπου η στατική φάση της στήλης διαχωρισμού ήταν ιονανταλλακτική ρητίνη, το υγρό έκλουσης υδατικό διάλυμα ηλεκτρολυτών και ο ανιχνευτής αγωγιμομετρικός. Σε σειρά με τη στήλη διαχωρισμού ήταν απαραίτητη η τοποθέτηση μίας δεύτερης στήλης ιονανταλλακτικής ρητίνης, με δραστικές ομάδες αντίθετου φορτίου από τη στήλη διαχωρισμού, ώστε να επιτευχθεί εξουδετέρωση της κινητής φάσης, μείωση της αγωγιμότητας υποβάθρου και επομένως αύξηση του λόγου σήματος προς θόρυβο. Στις μέρες μας η ιοντική χρωματογραφία έχει εξελιχθεί σημαντικά.

Πλέον, με ιοντική χρωματογραφία μπορεί να υπολογιστεί η συγκέντρωση οργανικών ενώσεων, ακόμα και σχετικά μεγάλου μοριακού βάρους, δηλαδή και ασθενώς ιονιζόμενων σωματιδίων, σε μεγάλη ποικιλία δειγμάτων. Τα υγρά έκλουσης δεν είναι πια αναγκαστικά υδατικά αφού η εξέλιξη των αντλιών υψηλής απόδοσης επέτρεψε την άντληση εκλουτών που παλιότερα ήταν αδύνατο να χρησιμοποιηθούν γιατί προκαλούσαν φθορές στις αντλίες λόγω διάβρωσης. Εκτός του αγωγιμομετρικού ανιχνευτή δύναται να χρησιμοποιηθούν συστήματα ανίχνευσης που είχαν αναπτυχθεί για την υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης. Επίσης, ο μηχανισμός διαχωρισμού ιόντων δεν περιορίζεται πλέον στον κλασικό ιονανταλλακτικό μηχανισμό, αλλά μπορούν να επιτευχθούν διαχωρισμοί με βάση μηχανισμό αποκλεισμού κατά μέγεθος (ion exclusion chromatography), με μηχανισμό ιοντικών αλληλεπιδράσεων (ion interaction chromatography) ή με συνδυασμό μηχανισμών για ταυτόχρονο προσδιορισμό ανιόντων και κατιόντων (πολυδιάστατη ιοντική χρωματογραφία). Σημαντική εξέλιξη υπήρξε, όπως είναι αναμενόμενο, και στην τεχνολογία των στηλών υψηλής απόδοσης, που βασίζονται πια σε πληρωτικά υλικά μικρής χωρητικότητας και σωματιδίων. Επομένως, είναι εμφανές ότι ο όρος ιοντική χρωματογραφία, έπειτα πολλά χρόνια ανάπτυξης, έχει διευρυνθεί, με αποτέλεσμα να συμπεριλαμβάνει κάθε τεχνική χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης που αφορά το διαχωρισμό και προσδιορισμό ιοντικών ενώσεων.

### 2.1.2. Θεωρία

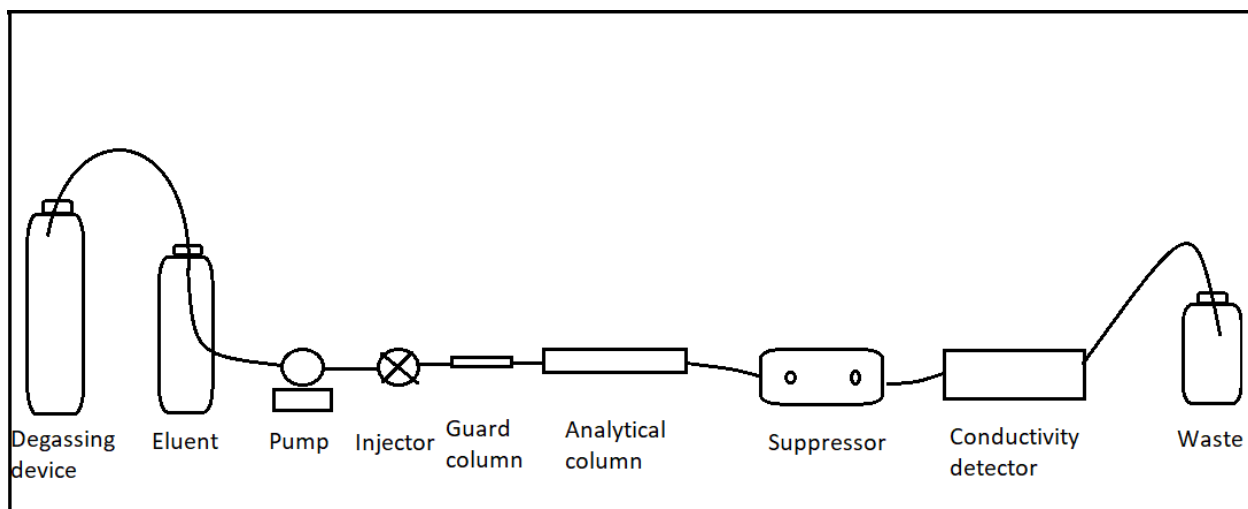
#### Διάταξη ιοντικής Χρωματογραφίας

Μια τυπική πειραματική διάταξη για το σύστημα της ιοντικής χρωματογραφίας, αποτελείται από εννιά κυρίως τμήματα :

1. Το δοχείο που περιέχει Ήλιο, μέσω του οποίου γίνεται η απαέρωση του εκλουτή (degassing device)
2. Τα δοχεία παροχής κινητής φάσης, η σύσταση της οποίας μπορεί να είναι σταθερή (ισοκρατική έκλουση) ή μεταβαλλόμενη (βαθμιδωτή έκλουση) κατά τη διάρκεια του χρωματογραφικού διαχωρισμού. Στο πείραμά πραγματοποιήθηκε ισοκρατική έκλουση. (eluent)
3. Την αντλία, η οποία καθορίζει τη ροή της κινητής φάσης με την παλινδρομική κίνηση ενός ή δύο πιστονίων, τα οποία τοποθετούνται σε σειρά ή παράλληλα. (pump)
4. Το σύστημα εισαγωγής δείγματος, το οποίο αποτελείται από βρόχο καθορισμένου όγκου και μπορεί να συνοδεύεται από σύστημα αυτόματης δειγματοληψίας. (injector)
5. Την προστήλη η οποία βρίσκεται πριν την αναλυτική στήλη για περαιτέρω προστασία της. (guard column)
6. Την αναλυτική στήλη, η οποία είναι υπεύθυνη για το χρωματογραφικό διαχωρισμό και συνήθως έχει ως υλικό στήριξης συμπολυμερές στυρενίου / διβινυλοβενζολίου με κάποιο ποσοστό σταυροδεσμών ή πηκτή διοξειδίου του πυριτίου (silica gel), όπου στην περίπτωση του ιονανταλλακτικού μηχανισμού το υλικό στήριξης έχει τροποποιηθεί χημικώς με την προσθήκη δραστικών ιονανταλλακτικών ομάδων. (analytical column)

7. Το σύστημα καταστολής, το οποίο μειώνει με χημικό, ηλεκτροχημικό ή ηλεκτρονικό τρόπο την αγωγιμότητα υποβάθρου και επομένως τοποθετείται, χωρίς να είναι πάντα απαραίτητο, μόνο στην περίπτωση που ο ανιχνευτής είναι αγωγιμομετρικός. (suppressor)
  
8. Τον ανιχνευτή (αγωγιμομετρικός). (conductivity detector)
  
9. Τα απόβλητα. (waste)

Ξεκινώντας, ο εκλουτής απαερώνεται με την χρήση αερίου ηλίου. Στην συνέχεια και με τη βοήθεια της αντλίας, εισέρχεται στο σύστημα περνώντας πρώτα από φίλτρο για κατακράτηση μικρών σωματιδίων που θα μπορούσαν να μπλοκάρουν το σύστημα. Κατόπιν γίνεται η εισαγωγή του δείγματος και πλέον το δείγμα μαζί με τον εκλουτή διέρχεται από την προστήλη. Τόσο στην προστήλη όσο και στην στήλη γίνεται ο διαχωρισμός των ιόντων, ανα περίπτωση ανιόντα ή κατιόντα με τον κατάλληλο μηχανισμό. Αφού γίνει ο διαχωρισμός, τα διαχωρισμένα στο διάλυμα ιόντα μαζί με τον εκλουτή περνάνε στον καταστολέα. Το δείγμα μας στο στάδιο αυτό καταλήγει στον αγωγιμομετρικό ανιχνευτή όπου μετριέται η αγωγιμότητα των ιόντων και τέλος καταλήγει στα απόβλητα. Τα δεδομένα του ανιχνευτή, αποθηκεύονται με ειδικό λογισμικό σε ηλεκτρονικό υπολογιστή για περαιτέρω επεξεργασία. Παρακάτω, απεικονίζεται η πορεία του δείγματος στην ιοντική χρωματογραφία.



**Εικόνα 4. Οργανολογία της ιοντικής χρωματογραφίας**

### Ιοντική χρωματογραφία αρχές λειτουργίας

Η βασική αρχή του συστήματος της ιοντικής χρωματογραφίας που χρησιμοποιήσαμε βασίζεται σε ένα μηχανισμό ιονανταλλαγής, όπου πραγματοποιείται ο καταμερισμός μεταξύ των ιόντων του αναλυτή που βρίσκονται στην κινητή φάση και της στατικής φάσης και στη στιγμιαία αποκατάσταση χημικής ισορροπίας. Η στατική φάση είναι μια ιονανταλλακτική ρητίνη με δραστικές ομάδες χημικώς προσδεμένες στο πολυμερές υπόστρωμα (ιονανταλλάκτη).

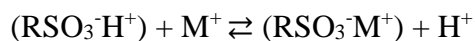
Μια ιονανταλλακτική ρητίνη αποτελείται από τρία κυρίως τμήματα: α) ένα μη διαλυτό οργανικό ή ανόργανο υπόστρωμα, β) δραστικές ιονανταλλακτικές ομάδες (functional groups) και γ) αντισταθμιστικά ιόντα αντίθετου φορτίου προς τις ιονανταλλακτικές ομάδες (counter ions). Η ηλεκτρική ουδετερότητα του ιονανταλλάκτη επιτυγχάνεται με την ύπαρξη ίσου και αντίθετου φορτίου προς τις δραστικές ομάδες των αντισταθμιστικών ιόντων (counter ions), τα οποία συγκρατούνται στη ρητίνη εξαιτίας ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων με τις δραστικές ομάδες. Οι ρητίνες ιονανταλλαγής πρέπει επίσης να διαθέτουν τα εξής χαρακτηριστικά ποιότητας προκειμένου να είναι κατάλληλες ως υλικό πλήρωσης στηλών ιοντικής χρωματογραφίας: α) ταχύτητα ανταλλαγής των ιόντων όσο το δυνατόν μεγαλύτερη, β) χημική σταθερότητα σε ευρεία περιοχή pH, γ) καλή μηχανική

αντοχή και αντίσταση σε μεγάλες μεταβολές της οσμωτικής πίεσης και δ) αντίσταση στην αποσύνθεση κατά την πλήρωση και τη ροή της κινητής φάσης.

Κατά τη διέλευση του υγρού έκλουσης μαζί με τον αναλυτή μέσα από τη στήλη, αναπτύσσονται ιοντικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων του υλικού πλήρωσης της στήλης και των αντίθετα φορτισμένων ιόντων της κινητής φάσης. Γίνεται δέσμευση δηλαδή, των ιόντων της κινητής φάσης από τις δραστικές ομάδες του ιονανταλλάκτη, με αποτέλεσμα την απελευθέρωση αντισταθμιστικών ιόντων, αποκαθιστώντας την ισορροπία στο σύστημα. Αυτός ο μηχανισμός ιονανταλλαγής και αποκατάστασης ισορροπίας πραγματοποιείται συνέχεια με την διέλευση του υγρού έκλουσης από τη στήλη. Ανάλογα με τα ιόντα που θέλουμε να διαχωρίσουμε, μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε κατιοντική, είτε ανιοντική χρωματογραφία. Αυτό έχει να κάνει με τη στατική φάση και το υλικό πλήρωσής της, ανάλογα με τα ιόντα που ανιχνεύονται.

### Κατιοντική Χρωματογραφία

Στην κατιοντική χρωματογραφία τα θετικά φορτισμένα προς διαχωρισμό μόρια, προσελκύνονται σε ένα αρνητικά φορτισμένο υπόστρωμα σχηματίζοντας ισχυρές αλληλεπιδράσεις. Οι πιο δραστικές θέσεις των κατιονανταλλακτικών ρητινών είναι η σουλφονική ομάδα  $-SO_3-H^+$  ενός ισχυρού οξέος και η καρβοξυλική ομάδα  $-COO-H^+$  που προέρχεται συνήθως από ασθενή οξέα. Για παράδειγμα, όταν ένας σουλφονικός ιονανταλλάκτης έλθει σε επαφή με ένα υδατικό διαλύτη που περιέχει ένα κατιόν  $M^+$ , αποκαθίσταται μια ισορροπία που περιγράφεται από την αντίδραση :

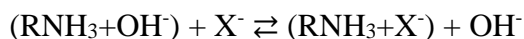




**Εικόνα 5. Πειραματική διάταξη κατιοντικής Χρωματογραφίας**

### Ανιοντική Χρωματογραφία

Στην ανιοντική χρωματογραφία τα αρνητικά φορτισμένα προς διαχωρισμό μόρια, σε αυτή την περίπτωση προσελκύονται σε ένα θετικά φορτισμένο υπόστρωμα σχηματίζοντας ισχυρές αλληλεπιδράσεις. Οι ανιοντικοί ανταλλάκτες περιέχουν τριτοταγείς  $N(CH_3)_3+OH^-$  ή πρωτοταγείς αμινομάδες  $-NH_3^+OH^-$  από τις οποίες η πρώτη είναι ισχυρή και η δεύτερη ασθενή βάση. Για παράδειγμα, όταν ένας ιονανταλλάκτης που περιέχει πρωτοταγείς αμινομάδες έλθει σε επαφή με ένα υδατικό διαλύτη που περιέχει ένα ανιόν  $X^-$ , αποκαθίσταται μια ισορροπία που περιγράφεται από την αντίδραση :





**Εικόνα 6. Πειραματική διάταξη ανιοντικής Χρωματογραφίας**

Και στις δύο περιπτώσεις διαφορετικά ιόντα δεσμεύονται σε διαφορετικό χρόνο και με διαφορετική συγγένεια πάνω στη ρητίνη, πετυχαίνοντας έτσι το διαχωρισμό τους. Γενικά, όσο πιο μεγάλο είναι το ιόν σε όγκο και όσο μεγαλύτερο φορτίο έχει τόσο περισσότερο χρόνο παραμένει δεσμευμένο στην ακίνητη φάση της ρητίνης. Οι σχετικές συγγένειες των αναλυτών για τη στατική φάση είναι γνωστές ως εκλεκτικότητα. Η εκλεκτικότητα εξαρτάται από πολλές παραμέτρους του διαχωρισμού, όπως ο τύπος λειτουργικής ομάδας, το περιβάλλον της στατικής φάσης κοντά στις λειτουργικές ομάδες, τα χαρακτηριστικά των ιόντων της κινητής φάσης, τη συγκέντρωση των ιόντων, τη θερμοκρασία κ.α. Ο χρόνος έκλουσης του κάθε ιόντος είναι χαρακτηριστικός για την ταυτοποίησή του, οπότε είναι γνωστό σε ποιό ιόν αντιστοιχεί η κάθε κορυφή.

### Κινητή φάση

Η κινητή φάση (υγρό εκλούσεως) παρέχει την ροή του αναλύτη μας διαμέσου του συστήματος και δίνει την δυνατότητα στα αντισταθμιστικά ιόντα να ανταγωνισθούν τις θέσεις στην στατική φάση. Η επιλογή της κινητής φάσης εξαρτάται από τέσσερις κυρίως παράγοντες:

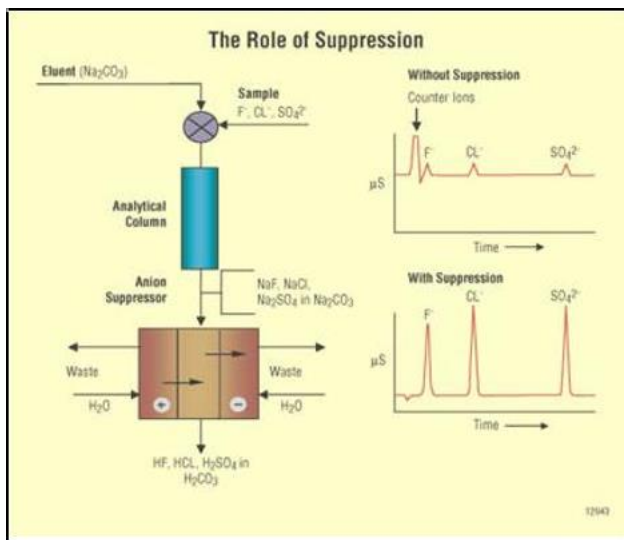
1. το φορτίο, τη σταθερά ιονισμού και το μέγεθος των προς διαχωρισμό ιόντων.
2. το είδος της στατικής φάσης.
3. το είδος του χρησιμοποιούμενου ανιχνευτή.
4. την εφαρμογή ή όχι συστήματος καταστολής

Γενικότερα, η κινητή φάση στη χρωματογραφία ιονανταλλαγής πρέπει να έχει τις ίδιες γενικές ιδιότητες, που απαιτούνται και για άλλους τύπους χρωματογραφίας. Δηλαδή, να έχει μια εκλουστική ισχύ που να εξασφαλίζει εφικτούς χρόνους κατακράτησης και να αλληλεπιδρά με διαλυμένες ουσίες, ώστε να επιτυγχάνεται εκλεκτικότητα. Στην ιοντική χρωματογραφία οι κινητές φάσεις είναι υδατικά διαλύματα, τα οποία περιέχουν και μικρές ποσότητες μεθανόλης ή άλλους υδατοδιαλυτούς οργανικούς διαλύτες. Στο πείραμα μας η κινητή φάση περιέχει Methansulfonic acid. Η εκλουστική ισχύς και η εκλεκτικότητα τους καθορίζονται από το είδος και τη συγκέντρωση αυτών των πρόσθετων συστατικών. Γενικά, τα ιόντα της κινητής φάσης ανταγωνίζονται με τα ιόντα του αναλύτη για την κατάληψη των δραστικών θέσεων στην επιφάνεια του υλικού πλήρωσης της στήλης.



## Σύστημα καταστολής

Για τον προσδιορισμό ανιόντων πραγματοποιείται ανταλλαγή κατιόντων της κινητής φάσης με ιόντα  $H^+$ , ενώ για τον προσδιορισμό κατιόντων πραγματοποιείται ανταλλαγή ανιόντων της κινητής φάσης με ιόντα  $OH^-$ .



**Εικόνα 7. Σύστημα καταστολής**

## Ανιχνευτές Ιοντικής Χρωματογραφίας

Ο αγωγιμομετρικός ανιχνευτής, είναι ο ανιχνευτής που χρησιμοποιείται τις περισσότερες φορές στις εφαρμογές ιοντικής χρωματογραφίας, καθώς τα σωματίδια που προσδιορίζονται είναι ιονισμένα και επομένως εμφανίζουν ηλεκτρική αγωγιμότητα. Επιπρόσθετα, υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός άλλων ανιχνευτών κυρίως ηλεκτροχημικών και οπτικών, που επεκτείνουν τις δυνατότητες της ιοντικής χρωματογραφίας σε ένα ευρύ πεδίο προσδιοριζόμενων σωματιδίων που

περιλαμβάνει από ισχυρώς μέχρι πολύ ασθενώς ιονιζόμενα οργανικά η ανόργανα σωματίδια. Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει ένας αγωγιμομετρικός ανιχνευτής είναι:

1. Μεγάλη περιοχή γραμμικής απόκρισης ( $\approx 10^5$ ).
2. Ευαισθησία και ανιχνευσιμότητα με όριο ανίχνευσης 10<sup>-6</sup> gr.
3. Μικρός χρόνος απόκρισης, ανεξάρτητος απ' την ταχύτητα ροής.
4. Χημική δραστικότητα.
5. Γενική απόκριση σε οργανικές και ανόργανες ουσίες.
6. Μη καταστρεπτικός (για το δείγμα) χαρακτήρας, που επιτρέπει την συλλογή των εκλούμενων ουσιών μετά την ανίχνευση.
7. Αξιοπιστία και ευκολία στην χρήση.

Πιο συγκεκριμένα, η μέθοδος αγωγιμετρικής ανίχνευσης του ανιχνευτή (αγωγιμομετρικός) που χρησιμοποιήσαμε εμείς, θεμελιώνεται θεωρητικά από δύο νόμους:

Το νόμο του Ohm, με βάση τον οποίο η αγωγιμότητα ενός διαλύματος (G) είναι ανάλογη της έντασης του ρεύματος  $i$  και αντιστρόφως ανάλογη του εφαρμοζόμενου δυναμικού E.

$$G = \frac{i}{E} \quad (1)$$

Το νόμο του Kohlraush περί της ανεξάρτητης όδευσης των ιόντων, σύμφωνα με τον οποίο το κάθε ιόν προσφέρει ανεξάρτητα από τα υπόλοιπα ιόντα στην ειδική αγωγιμότητα ενός διαλύματος,

δηλαδή η ειδική αγωγιμότητα ενός διαλύματος είναι το άθροισμα των ισοδύναμων αγωγιμοτήτων των ιόντων ( $\lambda_i^\circ$ ) επί την συγκέντρωση ( $c_i$ ) του κάθε ιόντος.

$$k = \frac{\sum \lambda_i^\circ c_i}{1000} \quad (2)$$

Η τιμή του  $\lambda_i^\circ$  αυξάνεται όσο αυξάνεται το φορτίο του ιόντος και όσο μειώνεται το μέγεθός του, δηλαδή όσο πιο εύκολα κινείται. Για παράδειγμα, η κατάταξη κατά αυξανόμενη σειρά των κατιόντων που προσδιορίζονται σε δείγματα νερού κατά την πειραματική διαδικασία ως προς το  $\lambda_i^\circ$  είναι:  $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Mg}^{+2} < \text{Ca}^{+2}$ .

Επίσης όταν ιόντα συμμετέχουν σε κάποια αντίδραση πρωτονίωσης, σχηματίζοντας μη ιοντικές μορφές, τότε στην μετρούμενη αγωγιμότητα έχει συνεισφορά μόνο η ιοντισμένη μορφή. Εύκολα λοιπόν συμπεραίνεται ότι, ασθενώς ιονισμένα σωματίδια, όπως οι υδατάνθρακες και τα κατιόντα των στοιχείων μετάπτωσης να ανιχνεύονται με άλλες τεχνικές.

Συνεπώς, ο ανιχνευτής μετράει την ένταση του ρεύματος εφαρμόζοντας εναλλασσόμενο δυναμικό μεταξύ δύο ηλεκτροδίων μέσα σε κατάλληλη κυψελίδα. Στην περίπτωση της καταστελλόμενης χρωματογραφίας, αν υποθεθεί ότι έχουν απομακρυνθεί όλα τα ιόντα της κινητής φάσης, η μετρούμενη ένταση του ρεύματος είναι ευθέως ανάλογη της συγκέντρωσης του εκλούμενου ιόντος. Αντίθετα, στην μη καταστελλόμενη χρωματογραφία τα εκλουόμενα ιόντα συνυπάρχουν με τα ιόντα της κινητής φάσης, με αποτέλεσμα το άθροισμα των συγκεντρώσεων των εκλουόμενων ιόντων και των συγκεντρώσεων των ιόντων της κινητής φάσης να είναι σταθερό σε κάθε σημείο της χρωματογραφικής στήλης. Κατά συνέπεια, η ένδειξη της έντασης μπορεί να είναι αυξημένη (άμεση αγωγιμομετρική ανίχνευση) ή μειωμένη (έμμεση αγωγιμομετρική

ανίχνευση), όπου και στις δύο περιπτώσεις η μετρούμενη μεταβολή είναι ευθέως ανάλογη της συγκέντρωσης των εκλούμενων ιόντων.

### 2.1.3. Σταθμός δειγματοληψίας Φινοκαλιά

Ο σταθμός δειγματοληψίας βρίσκεται στη Φινοκαλιά (35ο 20'N, 25ο 40'E) στη Βόρεια ακτή της Κρήτης. Το μεγαλύτερο πλησιέστερο αστικό κέντρο είναι το Ηράκλειο με πληθυσμό 150.000 κατοίκους και βρίσκεται 70 km δυτικά της Φινοκαλιάς. Ο σταθμός είναι τοποθετημένος στην κορυφή ενός λόφου υψομέτρου 250 m asl και βλέπει προς τη θάλασσα μέσα σε ένα εύρος 270ο έως 90ο. Το πλησιέστερο χωριό βρίσκεται 3 km νότια από το σταθμό στο οποίο διαμένουν 10 κάτοικοι. Επομένως δεν υπάρχουν σημαντικές ανθρώπινες δραστηριότητες σε απόσταση μικρότερη των 15 km εντός του εύρος που έχει αναφερθεί. Ο σταθμός αποτελεί μέρος της Ευρωπαϊκής Ερευνητικής Υποδομής (European Research Infrastructure) για την μελέτη αερολυμάτων, νεφών και trace gases-ACTRIS.



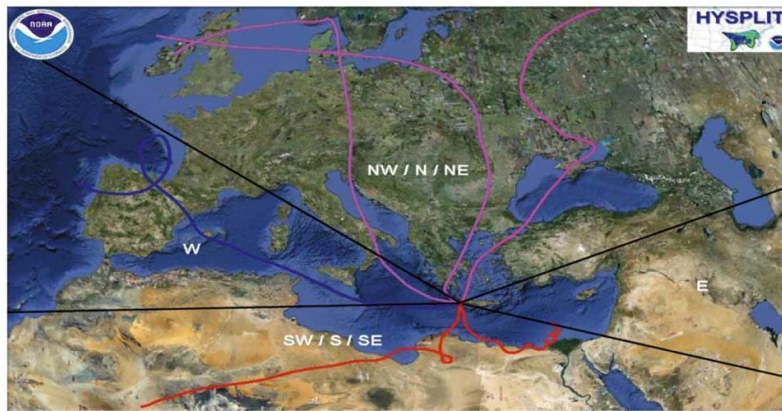
**Εικόνα 8. Γεωγραφική θέση του σταθμού δειγματοληψίας στη Φινοκαλιά**

Για τη συλλογή των δειγμάτων στη Φινοκαλιά χρησιμοποιήθηκε δειγματολήπτης χαμηλού όγκου. Ο δειγματολήπτης χαμηλού όγκου χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της συγκέντρωσης αιωρούμενων σωματιδίων σε εσωτερικούς και εξωτερικούς χώρους. Το δείγμα αέρα εισάγεται μέσω της εισόδου με αντλία κενού. Ο ρυθμός ροής του αέρα μετράται με ένα μετρητή ροής αέρα ο οποίος είναι συνδεδεμένος με την αντλία κενού.

Οι δειγματοληψίες του σταθμού της Φινοκαλιάς ξεκίνησαν τον Μάρτιο του 2017 έως τον Οκτώμβριο του 2017 και ο συνολικός αριθμός των φίλτρων σωματιδιακής φάσης είναι 184. Η ανάλυση των δειγμάτων έγινε με την χρήση ιοντικής χρωματογραφίας.

Μετεωρολογικά στοιχεία της περιοχής:

Η περιοχή χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη δύο σαφώς διακεκριμένων εποχών, οι οποίες είναι κατανεμημένες ισομερώς μέσα στο χρόνο: Η ξηρή περίοδος (από τον Απρίλιο έως τον Σεπτέμβριο) και την υγρή περίοδο (από τον Οκτώβριο έως τον Απρίλιο). Με βάση τις τροχιές των ανέμων για την περίοδο οκτώ ετών (1997-2003), η ξηρή περίοδος χαρακτηρίζεται κυρίως (έως 90%) από τους ανέμους της κατεύθυνσης Β / ΒΔ (Κεντρική και Ανατολική Ευρώπη και τα Βαλκάνια) και υψηλή ταχύτητα. Κατά τη διάρκεια της υγρής περιόδου, η επικράτηση των Β/ ΒΔ ανέμων είναι λιγότερο έντονη, ενώ υπάρχουν σημαντικές μεταφορές από την έρημο Σαχάρα (άνεμοι Ν/ ΝΔ έως και 20%).



**Εικόνα 9. Πορείες των ανέμων στον σταθμό της Φινοκαλιάς**

#### 2.1.4. Σταθμός δειγματοληψίας Ναβαρίνο

Ο περιβαλλοντικός σταθμός NEO (Navarino Environmental Observatory) που έγινε η δειγματοληψία βρίσκεται στην Μεθώνη Μεσσηνίας (37°00'N, 21°6'E) στο νότιο δυτικό τμήμα της Πελοποννήσου. Το μεγαλύτερο κοντινότερο αστικό κέντρο είναι η πόλη της Καλαμάτας, στα 65 χιλιόμετρα βόρειο ανατολικά του σταθμού, με περίπου 54.000 μόνιμους κατοίκους. Ο σταθμός δειγματοληψίας βρίσκεται στην κορυφογραμμή ενός λόφου, 50 μέτρα πάνω από την επιφάνεια της θάλασσας. Το κέντρο της Μεθώνης έχει περίπου 1.000 κατοίκους και βρίσκεται 1 χιλιόμετρο νότια του σταθμού. Καμιά σημαντική ανθρωπογενής δραστηριότητα δε λαμβάνει χώρα σε απόσταση κοντύτερη των 15 χιλιομέτρων, για το λόγο αυτό και λόγω της επικρατούσας μετεωρολογίας ο σταθμός μπορεί να θεωρηθεί αστικού υποβάθρου.

Η δειγματοληψία της παρούσας μελέτης διήρκησε από τον Μάιο του 2017 έως τον Οκτώμβρη του 2017 καθώς και τον Ιανουάριο του 2018 έως τον φεβρουάριο του 2018. Ο συνολικός αριθμός των φίλτρων σωματιδιακής φάσης είναι 96. Τα σωματίδια που συλλέχθηκαν ήταν διαμέτρου PM10 και η συλλογή τους πραγματοποιήθηκε σε φίλτρα χαλαζία (Quartz filter, QMA, 47mm, Whatman).



**Εικόνα 10. Τοποθεσία σταθμού δειγματοληψίας ΝΕΟ**



**Εικόνα 11. Δειγματολήπτης χαμηλού όγκου στην Μεθώνη**

## **2.2. Ανάλυση δειγμάτων**

### **2.2.1. Προκατεργασία Δειγμάτων**

Πριν από την ανάλυση με ιοντική χρωματογραφία είναι απαραίτητη η εκχύλιση των φίλτρων με υπερκάθαρο νερό (ultra-pure water, Milly-Q), με σκοπό την παραλαβή του στερεού δείγματος σε υδατικό διάλυμα. Πιο συγκεκριμένα, κομμάτι 1 cm από το φίλτρο τοποθετείται σε πλαστικό μπουκαλάκι πολυαιθυλενίου (vial) των 25ml. Στη συνέχεια προστίθενται 7,5ml υπερκάθαρου νερού για τα φίλτρα ΝΕΟ και για τα φίλτρα SQ. Στο επόμενο στάδιο της εκχύλισης το μπουκαλάκι τοποθετείται στους υπέρηχους για 45 λεπτά και αφού κρυώσει προστίθενται 100-150μl



χλωροφόρμιο (CHCl<sub>3</sub>). Το χλωροφόρμιο (CHCl<sub>3</sub>) δρά σαν συντηρητικό των δειγμάτων, εφόσον αποτρέπει την δράση τυχόν βακτηρίων που μπορούν να αναπτυχθούν και να επηρεάσουν τα συστατικά του δείγματος, αλλοιώνοντας τα τελικά αποτελέσματα. Αυτή η επιμόλυνση είναι πολύ σημαντική κυρίως για τα αμμωνιακά (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) και φωσφορικά (HPO<sub>4</sub><sup>-2</sup>) ιόντα που είναι πιο ευάλωτα στη δράση των βακτηρίων. Στο στάδιο της ανάλυσης, κάθε εχυλισμένο διαλύμα φιλτράρεται σε ένα γυάλινο μπουκαλάκι (vial). Αυτό αποσκοπεί στην απομάκρυνση την μη υδατοδιαλυτής σωματιδιακής φάσης.

### 2.2.2. Διαδικασία ανάλυσης

Ξεκινώντας τη διαδικασία της ανάλυσης, τόσο για τα ανιόντα όσο και για τα κατιόντα, προετοιμάζεται το διάλυμα έκλουσης. Στη συνέχεια διαβιβάζεται αέριο He για μερικά λεπτά, με σκοπό την απαέρωση του συστήματος. Αφού πραγματοποιηθεί η απαέρωση απομονώνουμε το σύστημα, δηλαδή αποκλείουμε τη στήλη αφήνοντας τον εκλουτή σε ροή. Αυτό έχει σκοπό την απομάκρυνση τυχόν φυσαλίδων που εντάχτηκαν στο σύστημα και μπορεί να προκαλέσουν ζημιά. Μετά από όλα αυτά το σύστημα του ιοντικού χρωματογράφου είναι έτοιμο ώστε να ξεκινήσει η ανάλυση.

#### Ανάλυση Κατιόντων

Για την ανάλυση των κατιόντων χρησιμοποιήθηκε η στήλη διαχωρισμού CS12A 4x250mm, η προστήλη CG12A 4x50mm και ο καταστολέας CSRS 4mm , της εταιρείας Dionex. Στον Πίνακα

που ακολουθεί δίνονται συγκεντρωτικά όλες οι συνθήκες ανάλυσης. Ο διαλύτης έκλουσης είναι ένα διάλυμα μεθυλοσουλφινικού οξέος (MSA) με ροή ισοκρατικής έκλουσης 1 ml/min.

Με το σύστημα αυτό είναι δυνατός ο διαχωρισμός και η ανίχνευση των κατιόντων  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  (με σειρά έκλουσης). Ο χρόνος ανάλυσης του κάθε δείγματος είναι 15 λεπτά.

### Ανάλυση Ανιόντων

Οι συνθήκες ανάλυσης των ανιόντων είναι διαφορετικές από αυτές των αντίστοιχων κατιόντων. Χρησιμοποιήθηκε η στήλη διαχωρισμού AS4A-SC 4x250mm, η προστήλη AG4A-SC 4x50mm και ο καταστολέας, Στον Πίνακα που ακολουθεί δίνονται συγκεντρωτικά όλες οι συνθήκες ανάλυσης. Ως διάλυμα έκλουσης χρησιμοποιήθηκε το διάλυμα όξινου ανθρακικού νατρίου  $\text{NaHCO}_3/\text{NaH}_2\text{CO}_3$  και με ροή ισοκρατικής έκλουσης 1,5 ml/min. Με το σύστημα αυτό είναι δυνατός ο διαχωρισμός και η ανίχνευση των ανιόντων  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$  (με σειρά έκλουσης). Ο χρόνος ανάλυσης του κάθε δείγματος είναι 13 λεπτά.

	KATIONTA	ANIONTA
Αντλία	Marathon IV HPLC pump	GP50
Προστήλη	CG12A 4x50mm	AG4A-SC 4x50mm
Στήλη	CS12A 4x250mm	AS4A-SC 4x250mm

Ανιχνευτής	CDM-2 conductivity detector	CD20 conductivity detector
Καταστολέας	ERS 500 4mm	AERS 500 4mm
Κινητή φάση	MSA	NaHCO <sub>3</sub> / Na <sub>2</sub> HCO <sub>3</sub>
Ροή	1 ml/min	1,5 ml/min
Loop	20μl	200μl

**Πίνακας 1. Πληροφορίες ανάλυσης ιοντικής χρωματογραφίας**

### Ποσοτικός Προσδιορισμός

Κατά τη λήψη του χρωματογραφήματος, οι συγκεντρώσεις των επιμέρους ιόντων προσδιορίζονται ποσοτικά μέσω των αντίστοιχων καμπυλών αναφοράς, που στηρίζονται σε πρότυπα διαλύματα. Τα πρότυπα διαλύματα αναλύονται κάτω από τις ίδιες συνθήκες με τα δείγματα λαμβάνοντας αντίστοιχα χρωματογραφήματα κάθε φορά. Παρασκευάζονται σε διαφορετικές συγκεντρώσεις από ένα αρχικό πρότυπο (stock), που περιέχει όλα τα είδη των ιόντων που θέλουμε να αναλύσουμε στην μορφή αλάτων. Με τη διάσταση αυτών των αλάτων στο υδατικό διάλυμα προκύπτουν τα ιόντα του μετρούμενου συστατικού στις επιθυμητές συγκεντρώσεις, με τις κατάλληλες αραιώσεις κάθε φορά.

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων ως προς την ιοντική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων. Γίνεται μελέτη της κατανομής των ιόντων και των ενώσεων σε εποχιακή και μηνιαία κλίμακα και γίνονται συσχετίσεις μεταξύ των ιόντων των περιοχών της Φινοκαλιάς, Λασιθίου και Ναβαρίνο, Μεσσηνίας. Οι δειγματοληψίες του σταθμού της Φινοκαλιάς ξεκίνησαν τον Μάρτιο του 2017 έως τον Οκτώμβριο του 2017 και ο συνολικός αριθμός των φίλτρων σωματιδιακής φάσης είναι 184, ενώ οι δειγματοληψίες του σταθμού Ναβαρίνο ξεκίνησαν από τον Μάιο του 2017 έως τον Οκτώβρη του 2017 καθώς και τον Ιανουάριο του 2018 έως τον Φεβρουάριο του 2018. Ο συνολικός αριθμός των φίλτρων σωματιδιακής φάσης είναι 96.

Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται οι μηνιαίες τιμές για κάθε στοιχείο σε  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

**Δείγματα Φινοκαλιάς (SO) σε  $\mu\text{g}/\text{m}^3$**

	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Ca <sup>+2</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	nss- SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	nss- Ca <sup>+2</sup>	nss- K <sup>+</sup>
<b>Μάρτιος 2017</b>	0.702 ±0.805	0.371 ±0.448	1.110 ±0.094	0.0766 ±0.082	0.158 ±0.280	0.352 ±0.450	0.724 ±0.832	2.120 ±1.986	0.266 ±0.241	2.142 ±1.835	0.132 ±0.251	0.063 ±0.170
<b>Απρίλιος 2017</b>	1.189 ±1.039	0.504 ±0.269	0.186 ±0.139	0.161 ±0.120	0.333 ±0.399	1.191 ±1.365	1.304 ±0.852	2.868 ±0.623	0.352 ±0.019	2.606 ±0.785	0.503 ±0.839	0.115 ±0.087
<b>Μαΐος 2017</b>	1.114 ±0.588	0.273 ±0.217	0.158 ±0.217	0.190 ±0.092	1.202 ±1.092	0.979 ±0.883	1.802 ±0.797	3.296 ±1.005	0.309 ±0.130	2.824 ±0.906	1.040 ±1.008	0.126 ±0.052
<b>Ιούνιος 2017</b>	0.596 ±0.430	0.862 ±0.579	0.149 ±0.106	0.105 ±0.051	0.311 ±0.156	0.168 ±0.243	0.408 ±0.364	4.398 ±1.686	0.183 ±0.094	4.179 ±1.716	0.278 ±0.158	0.0725 ±0.033
<b>Ιούλιος 2017</b>	1.558 ±0.958	0.538 ±0.535	0.253 ±0.178	0.262 ±0.102	0.511 ±0.457	0.854 ±1.122	1.109 ±0.537	4.119 ±1.126	0.579 ±0.307	1.234 ±1.747	0.198 ±0.402	0.0585 ±0.085
<b>Αύγουστος 2017</b>	1.576 ±0.893	0.622 ±0.575	0.268 ±0.142	0.287 ±0.107	0.500 ±0.247	0.506 ±0.788	1.095 ±0.692	4.935 ±1.947	0.771 ±0.286	2.989 ±2.018	0.233 ±0.167	0.162 ±0.116
<b>Σεπτέμβριος 2017</b>	1.111 ±1.403	0.450 ±0.383	0.179 ±0.059	0.217 ±0.165	0.591 ±0.675	1.224 ±2.159	1.386 ±0.875	4.191 ±1.277	0.367 ±0.193	3.720 ±1.473	0.519 ±0.650	0.146 ±0.112
<b>Οκτώβριος 2017</b>	0.959 ±0.952	0.392 ±0.269	0.145 ±0.039	0.206 ±0.120	0.397 ±0.242	0.816 ±1.643	1.003 ±0.501	3.787 ±1.763	0.411 ±0.342	3.685 ±4.871	0.324 ±0.255	0.091 ±0.078

**Δείγματα Ναβαρίνο (NEO) σε  $\mu\text{g}/\text{m}^3$**

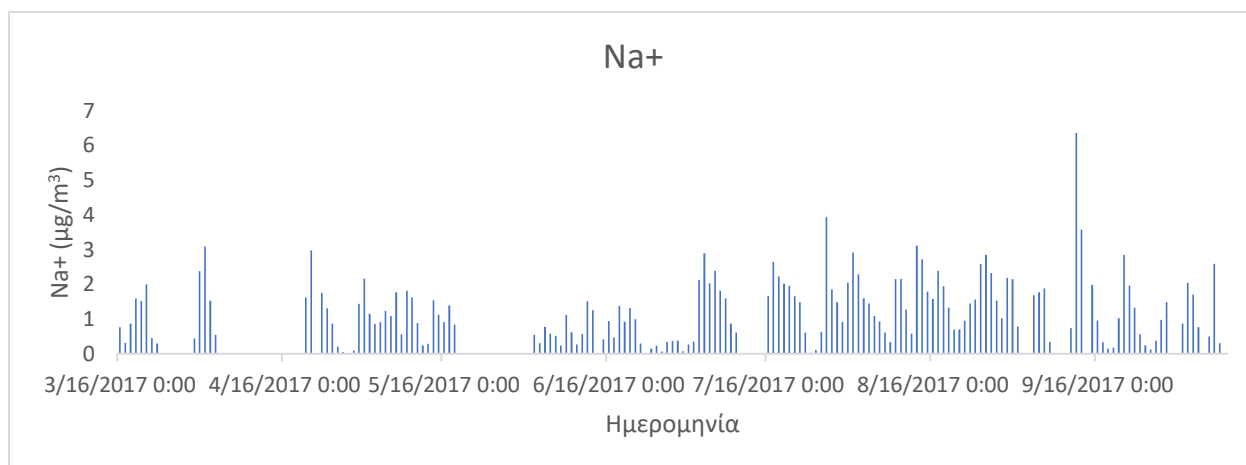
	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Ca <sup>+2</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	nss- SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	nss- Ca <sup>+2</sup>	nss- K <sup>+</sup>
<b>Μαΐος 2017</b>	1.100 ±0.823	0.498 ±0.329	0.249 ±0.163	0.157 ±0.0670	0.192 ±0.102	0.316 ±0.347	0.582 ±0.411	3.970 ±1.260	0.549 ±0.922	3.580 ±1.260	0.141 ±0.097	0.191 ±0.177
<b>Ιούνιος 2017</b>	0.770	0.698	0.479	0.127	0.129	0.770	0.283	4.830	0.254	4.562	0.089	0.440
<b>Ιούλιος 2017</b>	0.858 ±0.699	0.662 ±0.404	0.267 ±0.115	0.143 ±0.062	0.322 ±0.157	0.112 ±0.0622	0.323 ±0.187	5.160 ±1.700	0.408 ±0.174	4.860 ±1.620	0.276 ±0.153	0.223 ±0.110
<b>Αύγουστος 2017</b>	1.300 ±1.216	0.365 ±0.443	0.195 ±0.112	0.178 ±0.087	0.318 ±0.150	1.170 ±1.429	0.496 ±0.484	3.16 ±1.617	0.305 ±0.096	2.790 ±1.610	0.261 ±0.174	0.140 ±0.131
<b>Σεπτέμβριος 2017</b>	1.620 ±2.200	0.179 ±0.154	0.157 ±0.063	0.211 ±0.186	0.443 ±0.706	1.510 ±2.650	0.801 ±0.575	2.580 ±0.174	0.367 ±0.174	2.130 ±0.713	0.376 ±0.682	0.0920 ±0.075
<b>Οκτώβριος 2017</b>	0.651 ±1.020	0.373 ±0.307	0.123 ±0.112	0.0840 ±0.0576	0.115 ±0.0071	1.120 ±1.260	0.308 ±0.252	2.110 ±0.942	0.215 ±0.095	1.970 ±0.932	0.0880 ±0.071	0.097 ±0.071
<b>Ιανουάριος 2018</b>	2.080 ±2.420	0.245 ±0.170	0.160 ±0.172	0.282 ±0.181	0.244 ±0.121	2.510 ±3.138	0.882 ±0.565	1.976 ±1.046	1.700 ±1.040	1.390 ±1.140	0.154 ±0.093	0.074 ±0.196
<b>Φεβρουάριος 2018</b>	1.920 ±2.120	0.274 ±0.249	0.146 ±0.162	0.272 ±0.163	0.412 ±0.505	2.383 ±2.517	0.600 ±0.549	2.350 ±0.973	2.070 ±1.084	1.780 ±0.956	0.325 ±0.474	0.062 ±0.186

### 3.1. ΕΠΟΧΙΚΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΙΟΝΤΩΝ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΦΙΝΟΚΑΛΙΑΣ

#### Ιόντα Φυσικής προέλευσης

##### Νάτριο $Na^+$

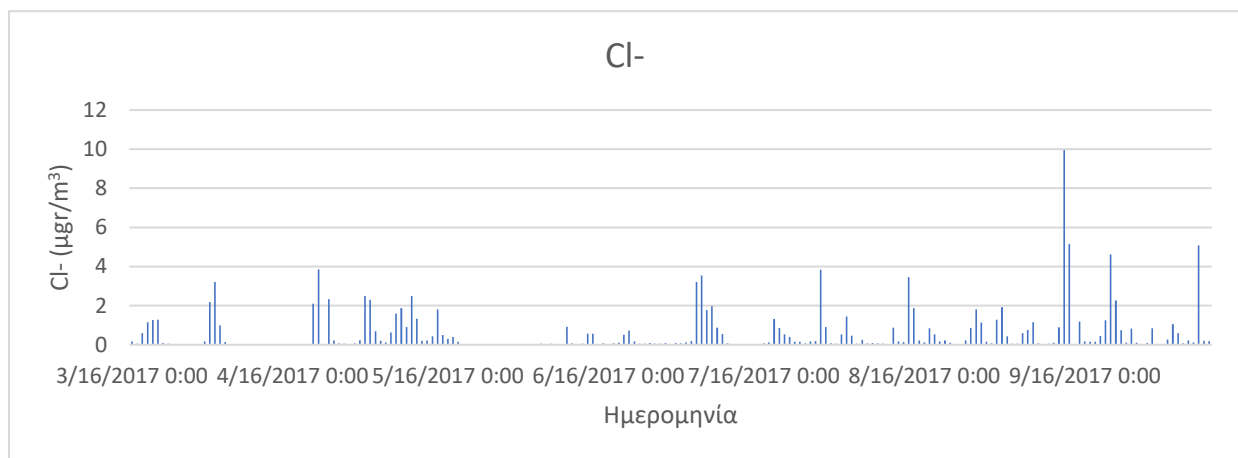
Η συγκέντρωση των ιόντων νατίου παρουσιάζουν σημαντική διακύμανση κατά την διάρκεια της παρούσας μελέτης. Ωστόσο, τον Αύγουστο και τον Σεπτέμβρη παρουσιάζονται οι υψηλότερες τιμές του, λόγω των ισχυρών μελεμιών εκείνους του μήνες. Αυτό έχει ως συνέπεια, περισσότερη ποσότητα αλατιού να μεταφέρεται από την θάλασσα στην ατμόσφαιρα και έτσι να αυξάνεται η ποσότητα του νατρίου στην ατμόσφαιρα και στο υπό μελέτη δείγμα.



Διάγραμμα 1. Εποχική διακύμανση ιόντων νατρίου

### Χλωρίο Cl<sup>-</sup>

Η συγκέντρωση των ιόντων χλωρίου παρουσιάζουν σημαντική διακύμανση κατά την διάρκεια της παρούσας μελέτης. Τον Αύγουστο και τον Σεπτέμβρη περιμένουμε οι τιμές του να είναι οι μέγιστες, αφού πρέπει να συμβαδίζει με τις τιμές του νατρίου, κάτι το οποίο συμβαίνει. Λόγω των ισχυρών μελτεμίων εκείνους του μήνες οι τιμές των συγκεντρώσεων είναι οι μέγιστες. Αυτό έχει ως απόρροια, περισσότερη ποσότητα αλατιού να μεταφέρεται από την θάλασσα στην ατμόσφαιρα και έτσι να αυξάνεται η ποσότητα του χλωρίου στην ατμόσφαιρα και στο υπό μελέτη δείγμα.

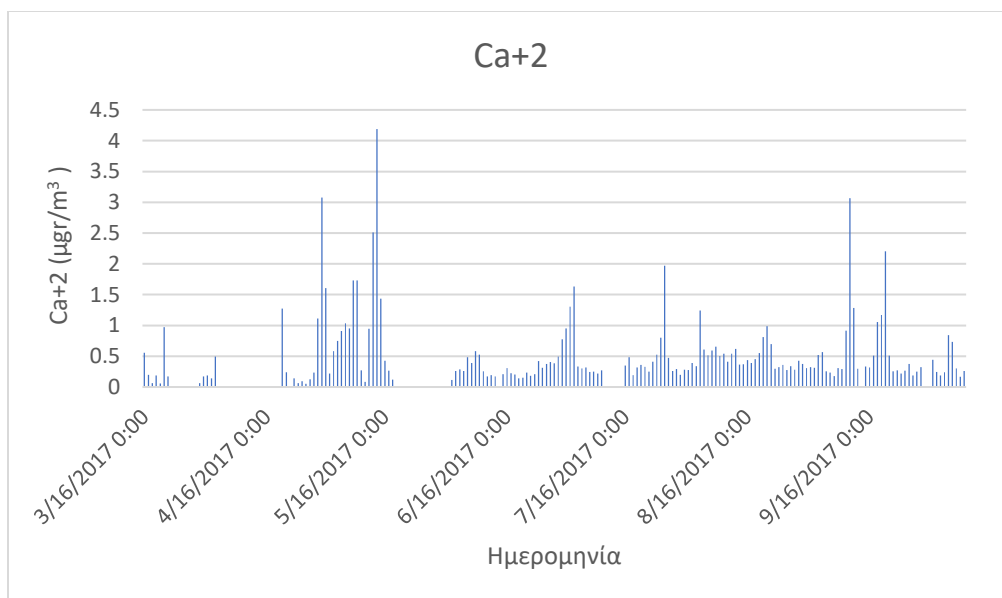


Διάγραμμα 2. Εποχική διακύμανση ιόντων χλωρίου

### Ασβέστιο Ca<sup>+2</sup>

Η μέγιστη συγκέντρωση των ιόντων ασβεστίου για την περιοχή της Φινοκαλιάς, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 3 παρατηρείται τον Μάιο, τον Αύγουστο και τον Σεπτέμβρη λόγω αυξημένων επεισοδίων σκόνης από την Σαχάρα τα οποία μεγιστοποιήθηκαν την 14 μέρα του Μαΐου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, οι τιμές των συγκεντρώσεων του ασβεστίου να είναι πιο υψηλές τον Μάιο.

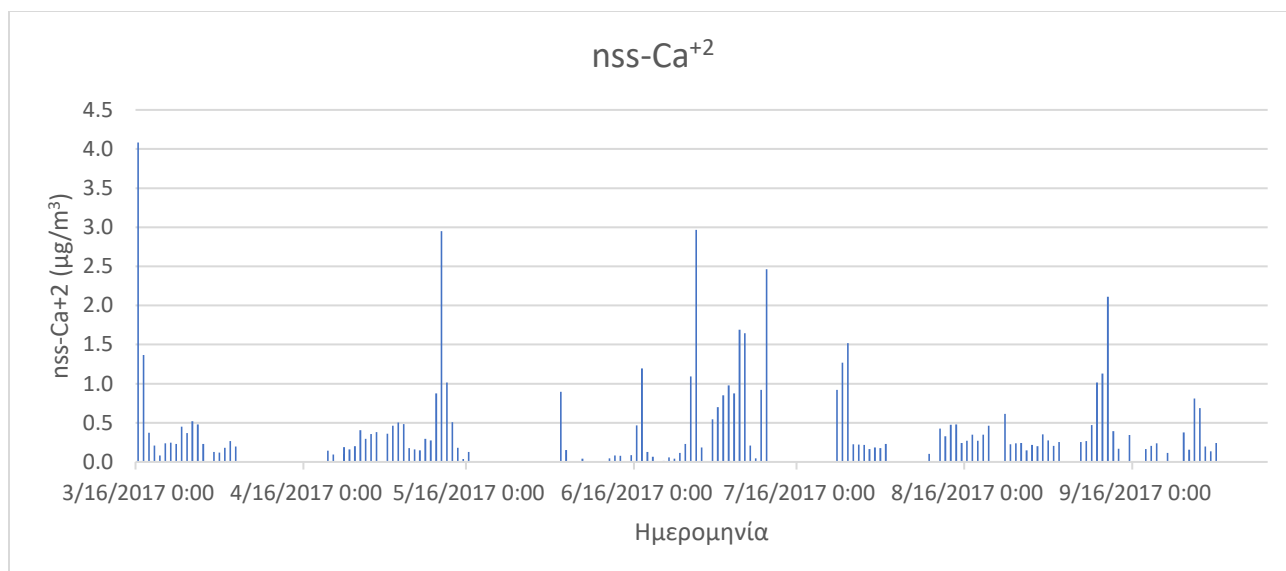




Διάγραμμα 3. Εποχική διακύμανση ιόντων ασβεστίου

### nss-Ca<sup>+2</sup>

Η συγκέντρωση των μη θαλάσσιας προέλευσης ιόντων ασβεστίου δεν παρέμεινε σταθερή κατά την διάρκεια της παρούσας μελέτης. Αντιθέτως, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 4 παρουσιάζει απότομη αύξηση τον Μάρτιο, τον Μάιο, τον Ιούνιο και τον Ιούλιο. Αυτό οφείλεται στα έντονα επεισόδια σκόνης από την Σαχάρα τα οποία σε συνδυασμό με τον Νότιο άνεμο εκείνων των ημερών, συνεισφέρουν στην αυξημένη συγκέντρωση των μη θαλάσσιας προέλευσης ιόντων ασβεστίου.

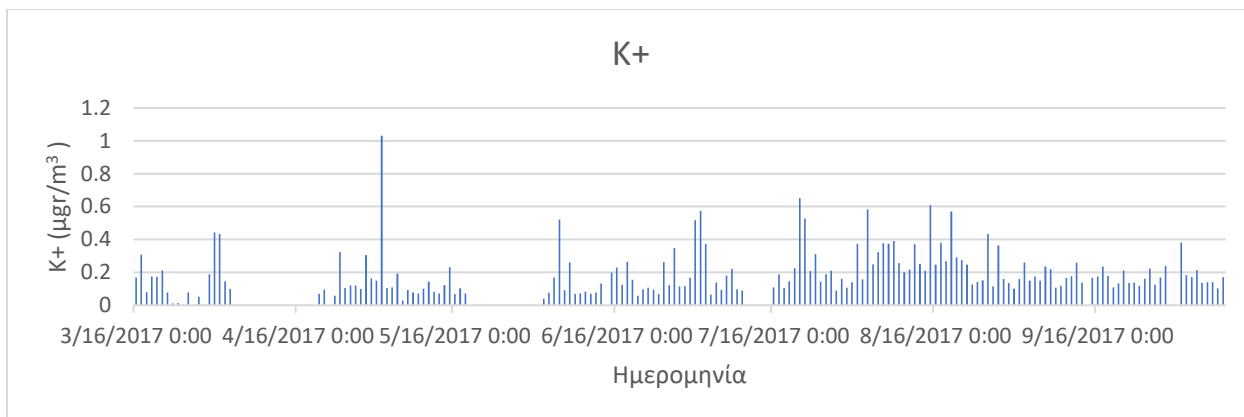


Διάγραμμα 4. Εποχική διακύμανση μη θαλάσσιας προέλευσης ιόντων ασβεστίου

## Ιόντα ανθρωπογενούς προέλευσης

### Κάλιο K<sup>+</sup>

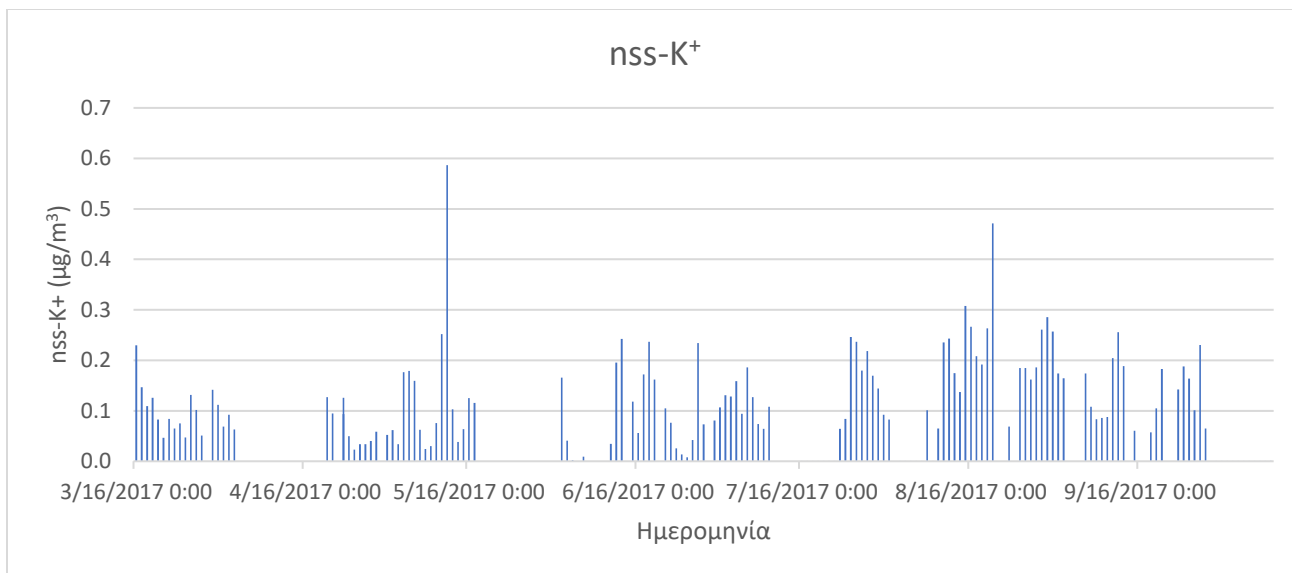
Κατά την διάρκεια της παρούσας μελέτης στην περιοχή της Φινοκαλιάς, οι τιμές των συγκέντρωσεων των ιόντων καλίου παρέμειναν σχεδόν αμετάβλητες εκτός από τις 2 Μαΐου όπου παρατηρείται μια απότομη αύξησή της. Τα ιόντα καλίου έχουν ως κύρια πηγή τις πυρκαγιές και την καύση της βιομάζας. Την ημέρα που η συγκέντρωσή τους είναι η υψηλότερη, πιθανόν να ξέσπασε μια πυρκαγιά κοντά στην περιοχή και σε συνδιασμό με την κατεύθυνση των ανέμων εκείνη την μέρα, να μεταφέρθηκε αρκετή ποσότητα ιόντων καλίου στο υπο μελέτη δείγμα.



Διάγραμμα 5. Εποχική διακύμανση ιόντων καλίου

#### nss-K<sup>+</sup>

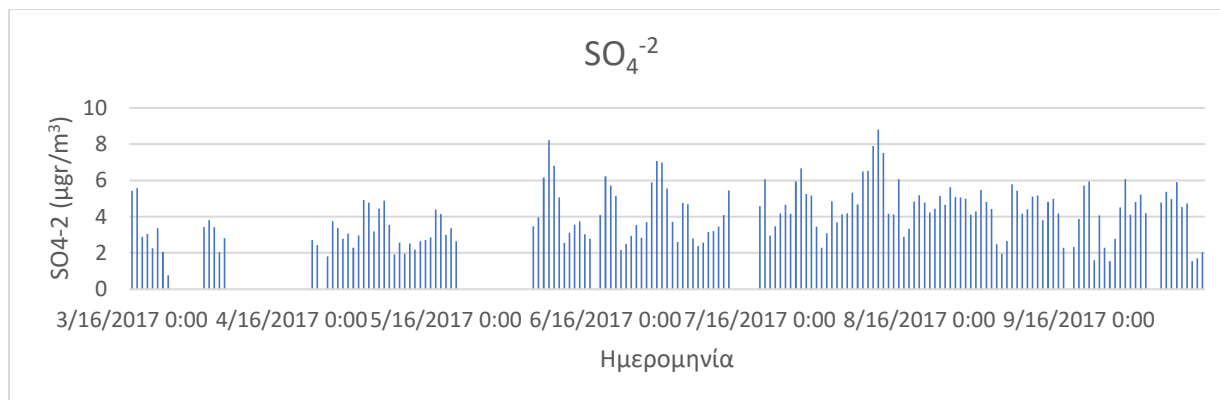
Κατά την διάρκεια της παρούσας μελέτης στην περιοχή της Φινοκαλιάς, οι τιμές των συγκέντρωσεων των μη θαλάσσιας προέλευσης ιόντων καλίου παρέμειναν σχεδόν αμετάβλητες εκτός από τις 12 Μαΐου και 20 Αυγούστου όπου παρατηρείται μια απότομη αύξησή της. Τα μη θαλάσσιας προέλευσης ιόντα καλίου έχουν ως κύρια πηγή τις πυρκαγιές και την καύση της βιομάζας. Τις ημέρες που η συγκέντρωσή τους είναι πολύ αυξημένη, πιθανόν να ξέσπασε μια πυρκαγιά κοντά στην περιοχή και σε συνδιασμό με την κατεύθυνση των ανέμων εκείνη την μέρα, να μεταφέρθηκε αρκετή ποσότητα ιόντων καλίου στο υπο μελέτη δείγμα.



Διάγραμμα 6. Εποχική διακύμανση μη θαλάσσιας προέλευσης ιόντων καλίου.

### Θειικά $\text{SO}_4^{2-}$

Τα θειικά ανιόντα παράγονται στην ατμόσφαιρα από πρόδρομες χημικές ενώσεις μέσω χημικών διεργασιών. Δύο κύριες πρόδρομες ενώσεις είναι το διοξείδιο του θείου (από ανθρωπογενείς εκπομπές, εκρήξεις ηφαιστείων) και το διμέθυλοσουλφίδιο (από βιογενείς πηγές κυρίως από βιογενείς εκπομπές από το θαλάσσιο πλαγκτον). Τα θειικά ανιόντα παρουσιάζουν εποχική διακύμανση κατά την οποία παρατηρούνται υψηλές συγκεντρώσεις κατά τους καλοκαιρινούς μήνες και χαμηλότερες κατά τους χειμερινούς μήνες. Η αύξηση που παρατηρείται τη θερινή περίοδο είναι πιθανό αποτέλεσμα των αυξημένων φωτοχημικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα κατά τους καλοκαιρινούς μήνες σε σύγκριση με το χειμώνα.



Διάγραμμα 7. Εποχική διακύμανση θειϊκών ιόντων

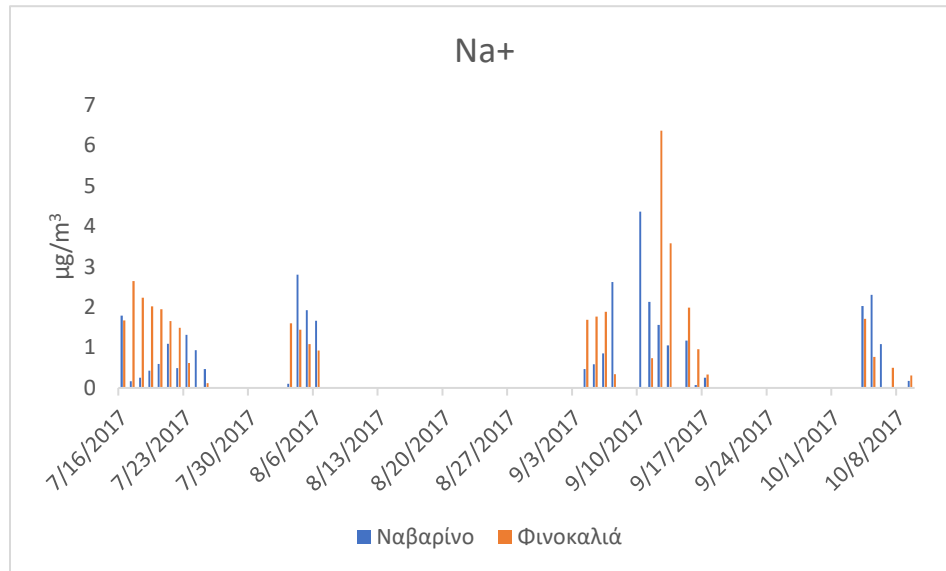
## 3.2. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΔΙΑΧΡΟΝΙΚΗΣ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΦΙΝΟΚΑΛΙΑΣ ΚΑΙ ΝΑΒΑΡΙΝΟ

### Ιόντα φυσικής προέλευσης

#### Νάτριο $\text{Na}^+$

Κύρια πηγή του νατρίου στην ατμόσφαιρα είναι η θάλασσα λόγω της μεταφοράς σωματιδίων από την επιφάνεια της θάλασσας στην ατμόσφαιρα. Σχεδόν όλη η συγκέντρωση νατρίου που υπάρχει στα αερολύματα θεωρείται φυσικής και όχι ανθρωπογενούς προέλευσης. Μελετώντας την μεταβολή των ιόντων νατρίου βλέπουμε ότι παρουσιάζουν εποχιακή μεταβολή με τις πιο υψηλές τιμές τους τον Ιούλιο και τον Σεπτέμβριο. Παρόλα αυτά για τα δείγματα του Ναβαρίνο παρατηρείται μια μείωση της συγκέντρωσης τον Ιούλιο, πιθανόν λόγω ασθενέστερων ανέμων με αποτέλεσμα η ποσότητα του χλωριούχου νατρίου στην ατμόσφαιρα να είναι μικρή. Αντιθέτως

τον Σεπτέμβριο και για τα δείγματα του Ναβαρίνο και της Φινοκαλιάς, παρατηρείται μια απότομη αύξηση λόγω της ύπαρξης μελτεμίων.

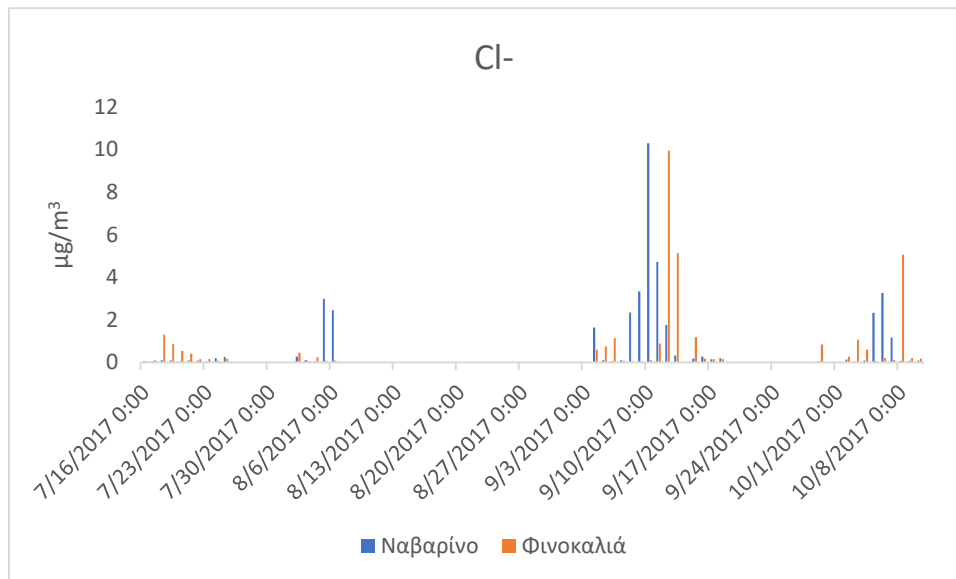


Διάγραμμα 8. Σύγκριση διαχρονικής διακύμανσης ιόντων νατρίου

### Χλώριο Cl<sup>-</sup>

Οι πηγές του χλωρίου στην ατμόσφαιρα μπορεί να είναι είτε φυσικές είτε ανθρωπογενείς. Κυριότερη φυσική πηγή αποτελεί η θάλασσα καθώς η μεταφορά σωματιδίων από την επιφάνεια της θάλασσας στην αέρια φάση, αυξάνει τη συγκέντρωση του στην ατμόσφαιρα όπως αντίστοιχα συμβαίνει και για το νάτριο. Επίσης πηγή χλωρίου στην ατμόσφαιρα ανθρωπογενούς προέλευσης αποτελεί η βιομηχανία. Το χλώριο παρουσιάζει εποχική διακύμανση με τις πιο υψηλές τιμές του το φθινόπωρο και τις πιο χαμηλές τιμές το καλοκαίρι. Θα περιμέναμε, το χλώριο να παρουσιάζει πλήρη ταύτιση με την τάση του νατρίου κάτι το οποίο δεν συμβαίνει, διότι το χλώριο έχει και ανθρωπογενείς πηγές. Παρόμοια διακύμανση παρατηρείται στα δείγματα Φινοκαλιάς και

Ναβαρίνο με τις υψηλότερες τιμές το Σεπτέμβριο και ακολουθεί απότομη μείωση κατά τους καλοκαιρινούς μήνες και τον Οκτώβριο.

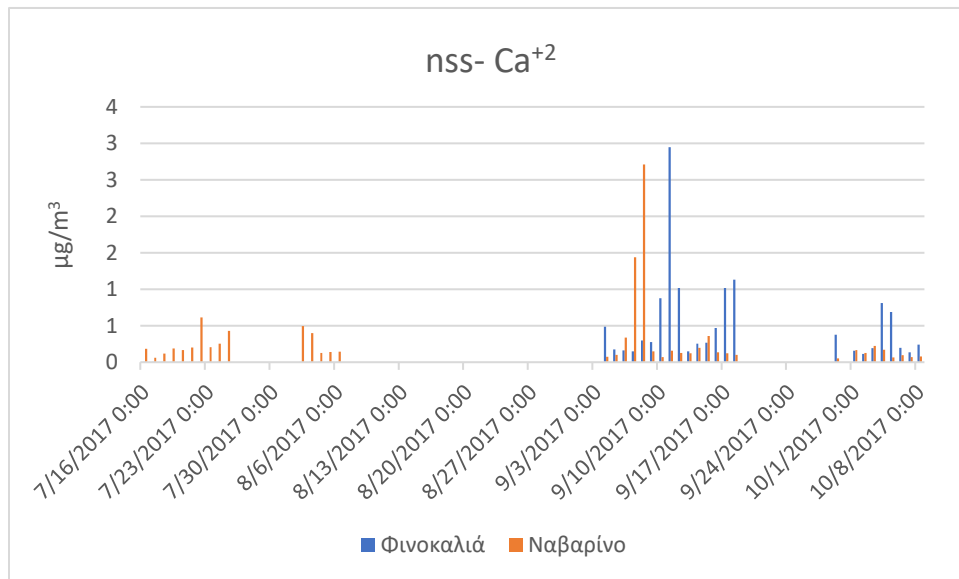


Διάγραμμα 9. Σύγκριση διαχρονικής διακύμανσης ιόντων χλωρίου

### Ασβέστιο $nss-Ca^{+2}$

Τα μη θαλάσσια ιόντα ασβεστίου προέρχονται κυρίως από φυσικές και όχι ανθρωπογενείς πηγές. Κυριότερη πηγή εκπομπής του είναι το έδαφος από το οποίο το ασβέστιο περνά στην αέρια φάση με τη βοήθεια του ανέμου, άλλων φυσικών διεργασιών ή μέσω ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Οι συγκεντρώσεις των ιόντων ασβεστίου είναι υψηλές κατά την διάρκεια επεισοδίων σκόνης που προέρχονται από την έρημο Σαχάρα (Sciare, J., Mihalopoulos N., et al., 2003). Η τιμή της συγκέντρωσης τους και για τα δείγματα της Φινοκαλιάς και για τα δείγματα ΝΕΟ, παρουσιάζει υψηλότερες τιμές κατά τη διάρκεια του φθινοπώρου και χαμηλότερες κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού. Τους χειμερινούς μήνες η αυξημένη βροχόπτωση δυσκολεύει τη

μεταφορά του ασβεστίου από το έδαφος στον αέρα και αντιθέτως ευκολύνει την απομάκρυνσή του από την ατμόσφαιρα μέσω της υγρής κατακρήμνισης. Τους καλοκαιρινούς μήνες τα ιόντα ασβεστίου παραμένουν στην ατμόσφαιρα λόγω της απουσίας βροχοπτώσεων, μέχρι να κατακρημνιστούν στο έδαφος μέσω της βαρύτητας.



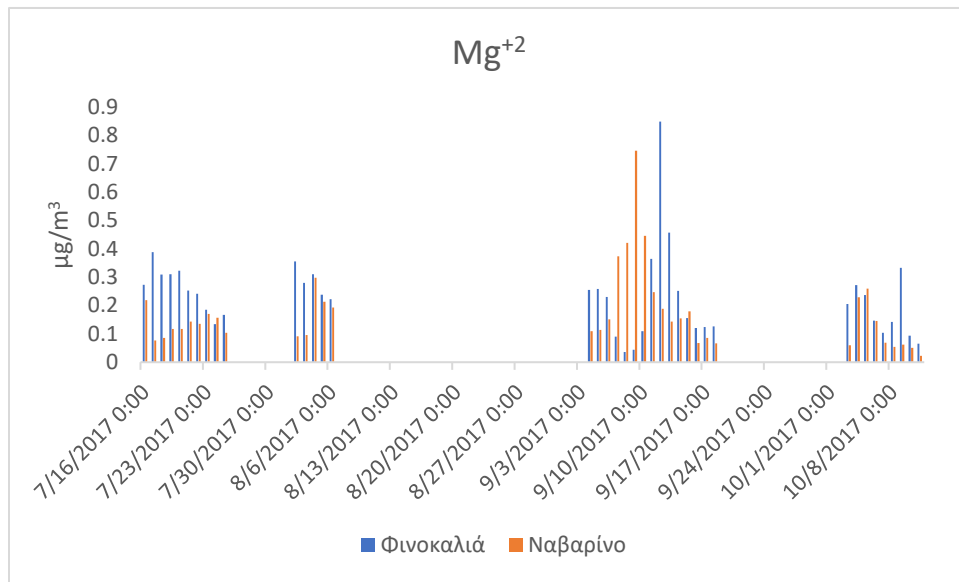
Διάγραμμα 10. Σύγκριση διαχρονικής διακύμανσης μη θαλάσσιας προέλευσης ιόντων ασβεστίου

### Μαγνήσιο $Mg^{2+}$

Πηγές για τα ιόντα μαγνησίου είναι κυρίως φυσικής προέλευσης όπως το έδαφος και η θάλασσα. Τα ιόντα μαγνησίου αντίθετα από ότι έχουμε δει μέχρι τώρα δεν παρουσιάζουν εμφανή εποχιακή διακύμανση. Η συγκέντρωσή τους δεν παρουσιάζει κάποια συγκεκριμένη τάση αφού κάποιες φορές παρουσιάζεται μεγαλύτερη κατά τη χειμερινή και κάποιες κατά την καλοκαιρινή περίοδο.



Οι αυξομειώσεις στη συγκέντρωση τους ανά εποχή πιθανόν οφείλεται στις δύο κύριες φυσικές πηγές, την θάλασσα και το έδαφος (σκόνη). Ο συνδυασμός των εκπομπών των δύο αυτών πηγών που μεταβάλλεται ανά εποχή δεν ευνοεί την επικράτηση μιας και μόνο τάσης. Στα δείγματα της Φινοκαλιάς και του Ναβαρίνο, παρατηρείται τον Σεπτέμβριο απότομη αύξηση της συγκέντρωσης, ενώ κατά τους καλοκαιρινούς μήνες η τιμή της είναι χαμηλότερη.



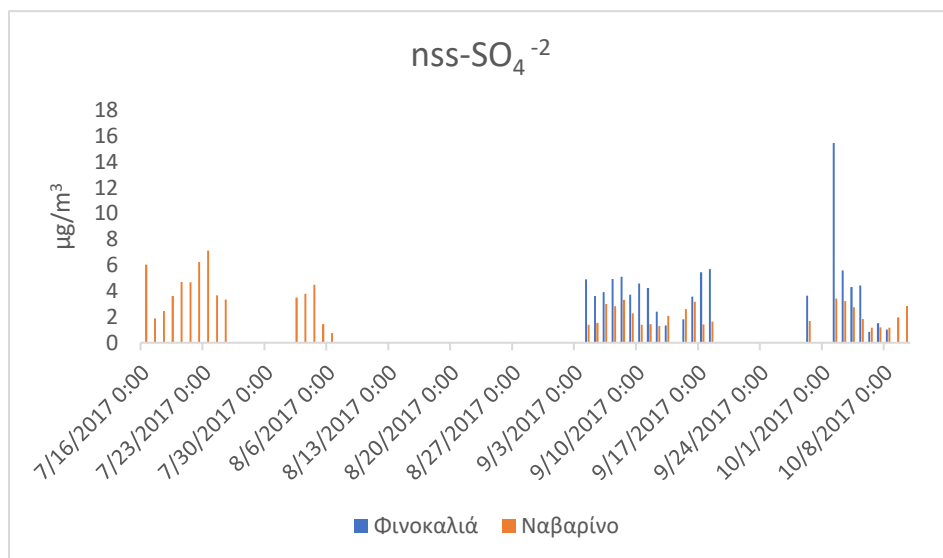
Διάγραμμα 11. Σύγκριση διαχρονικής διακύμανσης ιόντων μαγνησίου

## Ιόντα ανθρωπογενούς προέλευσης

### Θειικά $SO_4^{2-}$

Πηγές των θεικών ανιόντων στην ατμόσφαιρα είναι είτε φυσικές είτε ανθρωπογενείς με κυριότερες τις ανθρωπογενείς. Τα θειικά ανιόντα παράγονται στην ατμόσφαιρα από πρόδρομες

χημικές ενώσεις μέσω χημικών διεργασιών. Δύο κύριες πρόδρομες ενώσεις είναι το διοξείδιο του θείου (από ανθρωπογενείς εκπομπές, εκρήξεις ηφαιστείων) και το διμέθυλοσουλφίδιο (από βιογενείς πηγές κυρίως από βιογενείς εκπομπές από το θαλάσσιο πλαγκτον). Τα θειικά ανιόντα παρουσιάζουν εποχική διακύμανση κατά την οποία παρατηρούνται υψηλές συγκεντρώσεις κατά τους καλοκαιρινούς μήνες και χαμηλότερες κατά τους χειμερινούς μήνες. Η αύξηση που παρατηρείται τη θερινή περίοδο είναι πιθανό αποτέλεσμα των αυξημένων φωτοχημικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα κατά τους καλοκαιρινούς μήνες σε σύγκριση με το χειμώνα.

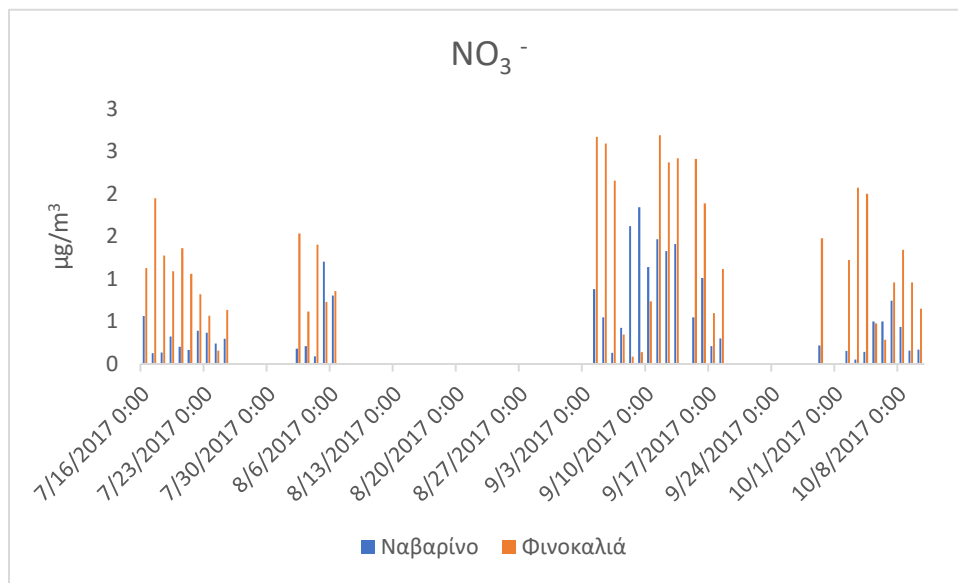


Διάγραμμα 12. Διαχρονική μεταβολή θειϊκών ιόντων

### Νιτρικά NO<sup>3-</sup>

Τα νιτρικά ιόντα προέρχονται κυρίως από ανθρωπογενείς πηγές όπως και τα θειικά. Εντούτοις νιτρικά ιόντα στην ατμόσφαιρα σχηματίζονται και με φυσικές διεργασίες όπως η οξείδωση του ατμοσφαιρικού αζώτου με την παρουσία κεραυνών κατά τη διάρκεια καταιγίδων. Πρόδρομες

ενώσεις τους στην ατμόσφαιρα είναι τα οξείδια του αζώτου (NO<sub>x</sub>). Κύριες ανθρωπογενούς προέλευσης πηγές οξειδίων του αζώτου αποτελούν τα καυσαέρια από κινητήρες εσωτερικής καύσης και η βιομηχανία. Η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων και για τα δείγματα της Φινοκαλιάς και για τα δείγματα Ναβαρίνο παρουσιάζει εποχική διακύμανση με υψηλές συγκεντρώσεις τον Σεπτέμβρη και τον Οκτώβρη, λόγω αυξημένης ηλιοφάνειας που οδηγεί σε αυξημένη φωτοχημεία και ευνοεί την παραγωγή των νιτρικών, σε σύγκριση με τους χειμερινούς μήνες.

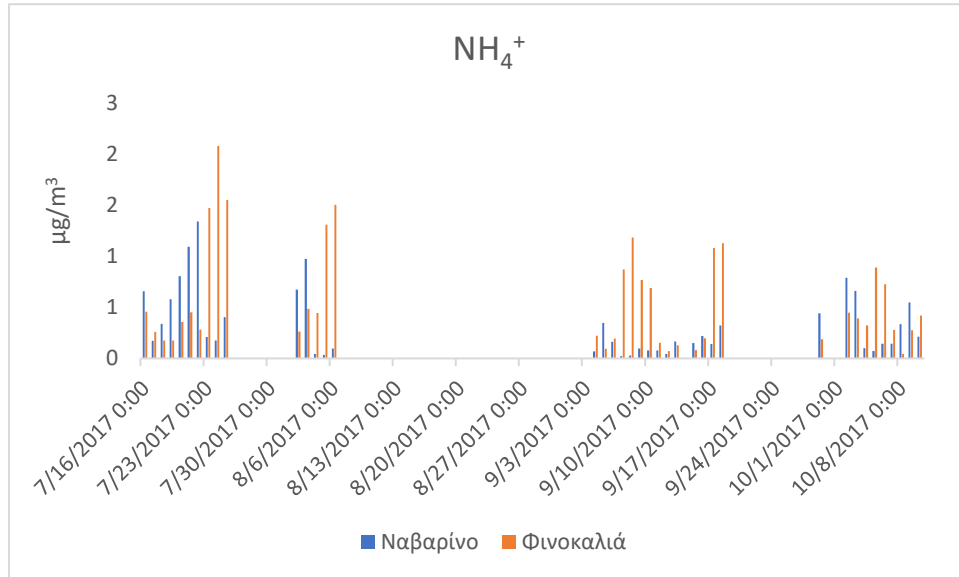


Διάγραμμα 13. Σύγκριση διαχρονικής διακύμανσης νιτρικών ιόντων

### Αμμώνιο NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

Οι κυριότερες πηγές αμμωνίου στην ατμόσφαιρα είναι κύρια ανθρωπογενείς. Για παράδειγμα η κτηνοτροφία, η γεωργία, τα λιπάσματα αλλά και οι κινητήρες εσωτερικής καύσης αποτελούν τις σημαντικότερες πηγές του. Το αμμώνιο για τα δείγματα της Φινοκαλιάς και για τα δείγματα

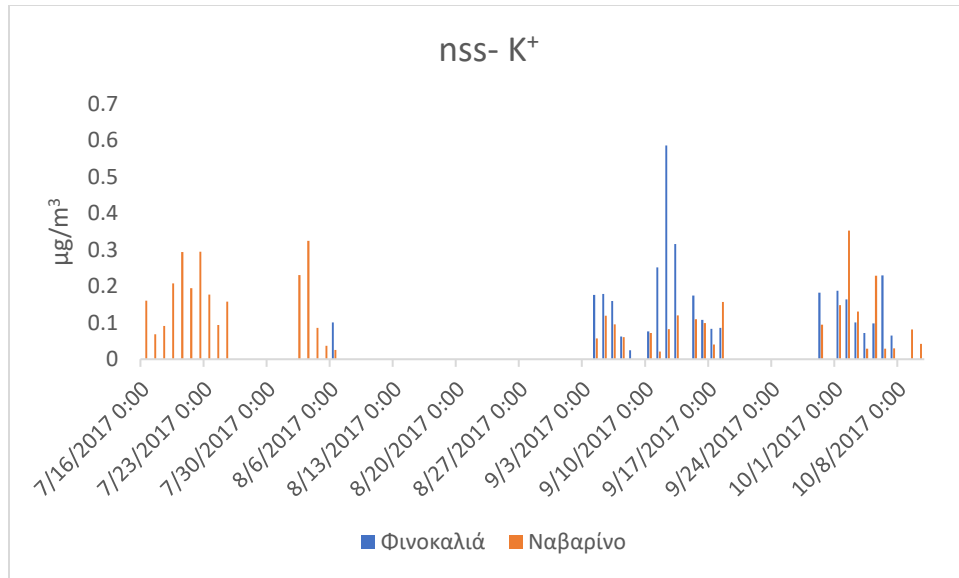
Ναβαρίνο παρουσιάζει εποχική διακύμανση με υψηλές τιμές συγκεντρώσεων κατά τους καλοκαιρινούς μήνες και χαμηλότερες κατά τη χειμερινή περίοδο.



Διάγραμμα 14. Σύγκριση διαχρονικής διακύμανσης ιόντων αμμωνίου

### Κάλιο nss- K<sup>+</sup>

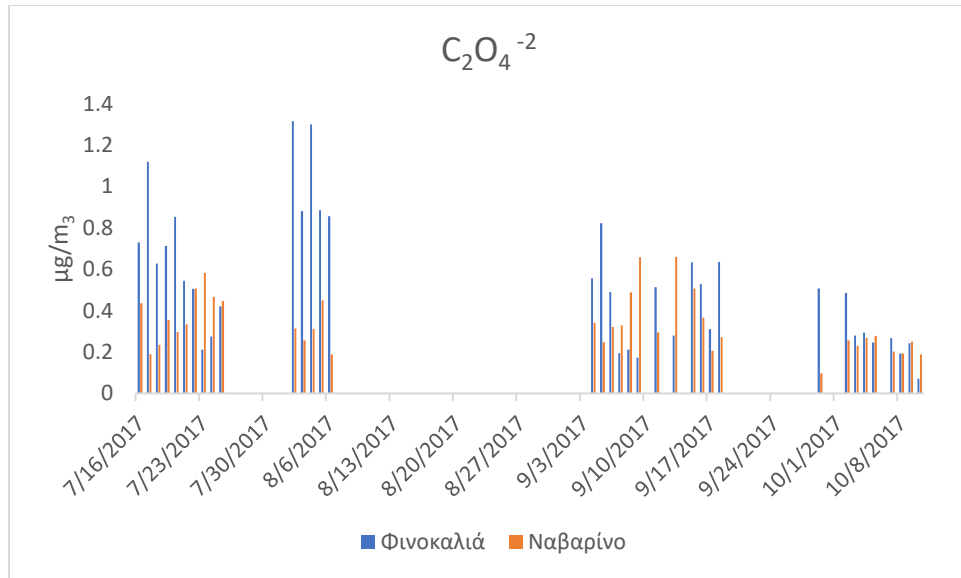
Κύρια πηγή του καλίου στην ατμόσφαιρα αποτελεί η καύση βιομάζας. Στις τιμές που λήφθηκαν από τη διεξαγωγή της συγκεκριμένης εργασίας παρατηρείται εποχιακή αυξομείωση στη συγκέντρωση των ιόντων καλίου με υψηλές συγκεντρώσεις κυρίως την καλοκαιρινή περίοδο. Ο μεγαλύτερος αριθμός πυρκαγιών αλλά και γενικότερα της βιομάζας κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού είναι η πιθανή αιτία της παρατηρούμενης διαφοράς. Στα δείγματα του Ναβαρίνο, το Νοέμβριο παρατηρείται μια μικρή αύξηση που πιθανόν να οφείλεται στην καύση κλαδιων σε κοντινή περιοχή.



Διάγραμμα 15. Σύγκριση διαχρονικής διακύμανσης μη θαλάσσιας προέλευσης ιόντων καλίου

### Οξαλικά Οx-

Τα οξαλικά ανιόντα στην ατμόσφαιρα έχουν πρωτογενή βιογενή και ανθρωπογενή προέλευση. Παρατηρείται και στα δείγματα της Φινοκαλιάς και στα δείγματα ΝΕΟ εποχική διακύμανση στη συγκέντρωση των οξαλικών με υψηλές τιμές κατά τη διάρκεια της καλοκαιρινής περιόδου σε σύγκριση με τη χειμερινή-φθινοπωρινή.



Διάγραμμα 16. Σύγκριση διαχρονικής διακύμανσης οξαλικώνιόντων

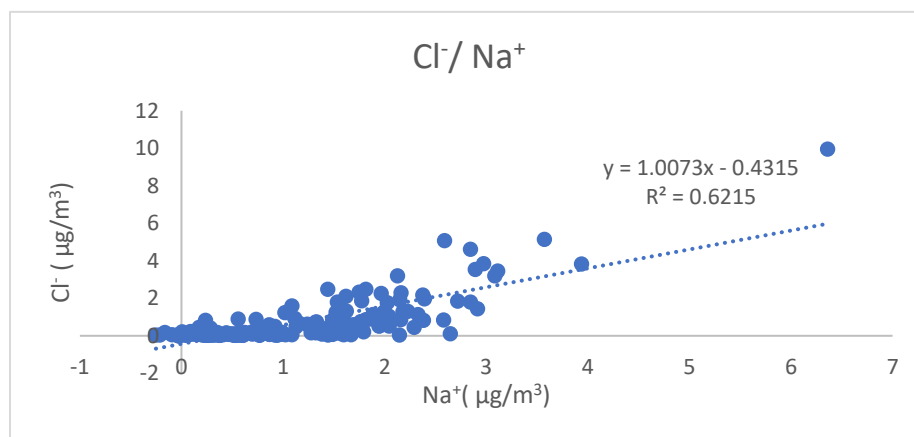
### 3.3. ΛΟΓΟΣ ΙΟΝΤΩΝ ΦΥΣΙΚΗΣ ΚΑΙ ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΟΥΣ

#### ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΣΤΗΝ ΦΙΝΟΚΑΛΙΑ

##### Φινοκαλιά

##### Λόγος $Cl^-/Na^+$

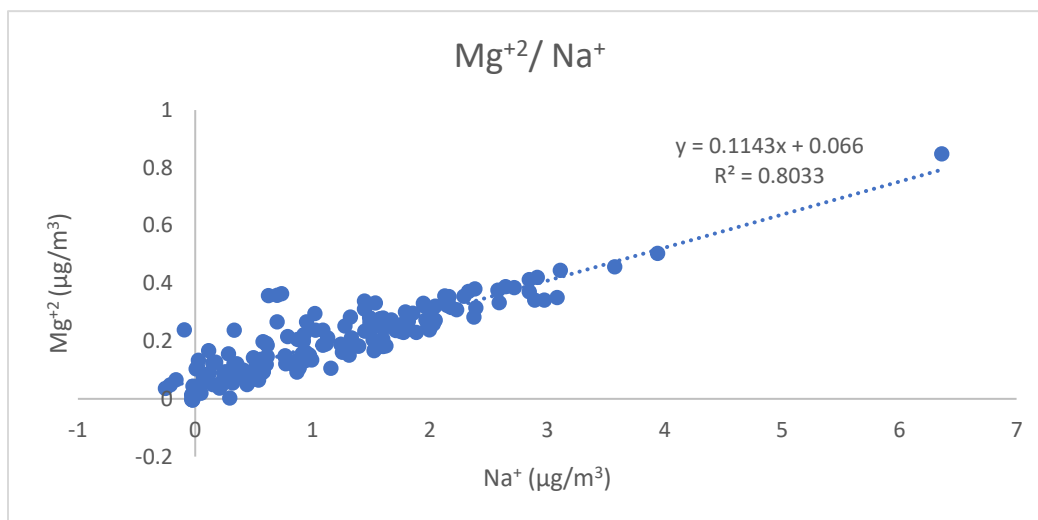
Ο λόγος αυτός μας δίνει την δυνατότητα να κατανοήσουμε την προέλευση των δύο ιόντων και την κατάσταση της ατμόσφαιρας. Υπό κανονικές συνθήκες και το νάτριο και το χλώριο έχουν θαλάσσια προέλευση και ο λόγος τους πρέπει να είναι  $Cl^-/Na^+ = 1,7956 \mu\text{gr}/\text{lt}$ . Μία απόκλιση από το λόγο αυτό εξαιτίας ελλείματος χλωρίου, όπως παρατηρείται στα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας που ο λόγος είναι  $Cl^-/Na^+ = 1,0073 \mu\text{gr}/\text{lt}$ , έχει παρατηρηθεί σε πολλές παράκτιες περιοχές. Η αιτία του ελλείματος αυτού οφείλεται στην αντικατάσταση του χλωρίου που υπάρχει στην σωματιδιακή φάση (αερολύματα) από άλλες ισχυρές όξινες ενώσεις όπως είναι για παράδειγμα τα νιτρικά και θειικά ανιόντα. Η αντίδραση των όξινων ενώσεων με το χλώριο οδηγεί στο σχηματισμό υδροχλωρίου ή άλλων πτητικών ενώσεων και έτσι το χλώριο μεταφέρεται στην αέρια φάση δημιουργώντας έλλειμα στην σωματιδιακή.



Διάγραμμα 17. Λόγος ανιόντων χλωρίου προς κατιόντων νατρίου

### Λόγος $Mg^{2+}/Na^+$

Τα κατιόντα νατρίου και μαγνησίου αποτελούν ιόντα φυσικής προέλευσης με κυριότερη πηγή τη θάλασσα και το έδαφος. Παρατηρούμε ότι κάποια σημεία είναι εκτός της ευθείας γραμμής τάσης και πιθανόν να οφείλονται σε επεισόδια μεταφοράς σκόνης. Υπό κανονικές συνθήκες ο λόγος τους  $Mg^{2+}/Na^+$  είναι ίσος με 0,1201  $\mu\text{gr}/\text{lt}$  ενώ στα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας ο λόγος αυτός είναι ίσος με 0,1143  $\mu\text{gr}/\text{lt}$  πράγμα που επιβεβαιώνει την κοινή πηγή προέλευσης αυτών των δύο ιόντων.

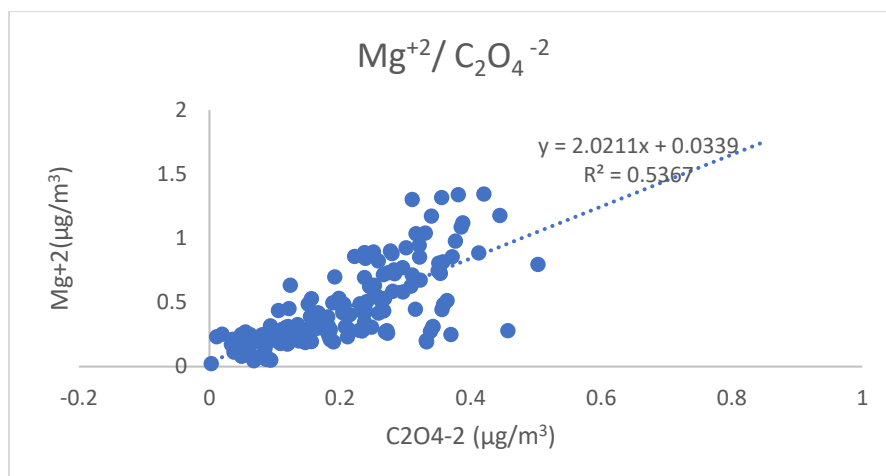


Διάγραμμα 18. Λόγος κατιόντων μαγνησίου προς κατιόντων νατρίου

### Λόγος $Mg^{+2}/C_2O_4^{-2}$

Η συσχέτιση των ιόντων μαγνησίου και των οξαλικών ιόντων είναι καλή ( $R^2 = 0.53$ ). Το γεγονός αυτό υποδηλώνει την κοινή πηγή των δυο ιόντων.

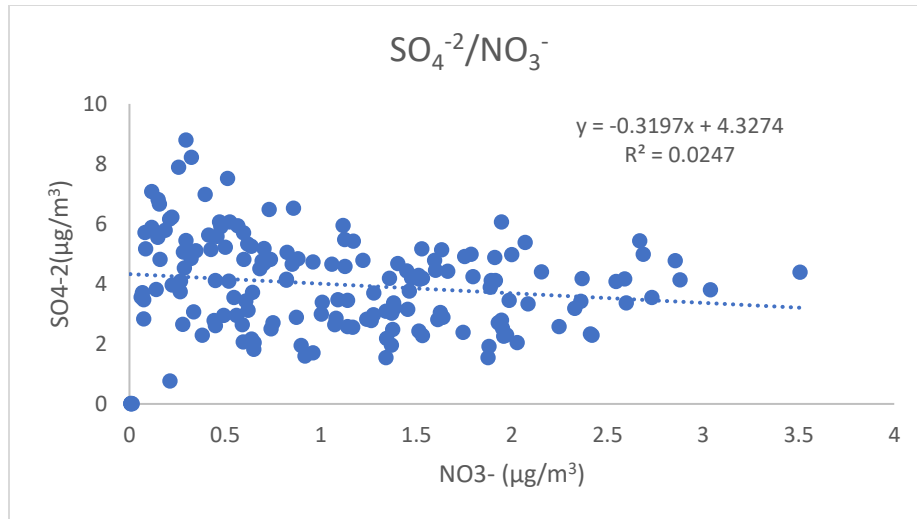




Διάγραμμα 19. Λόγος κατιόντων μαγνησίου προς οξαλικών ανιόντων

#### Λόγος $SO_4^{-2}/NO_3^{-}$

Η τιμή του γραμμομοριακού λόγου των θεικών προς τα νιτρικά ιόντα είναι στην περιοχή δειγματοληψίας, σχεδόν πάντα πάνω από τη μονάδα. Για το καλοκαίρι και για το χειμώνα η μέση τιμή του λόγου είναι 1,3 και 1,7 αντίστοιχα. Στην συγκεκριμένη περίπτωση η τιμή του λόγου των θεικών προς τα νιτρικά, είναι 0.3197 πολύ χαμηλότερη από την αναμενόμενη. Πρακτικά, κάτι τέτοιο σημαίνει ότι από τα δύο οξέα, νιτρικό και θεικό, μεγαλύτερη συγκέντρωση στην ατμόσφαιρα παρουσιάζει το θεικό οξύ.. Η υψηλότερη τιμή συγκέντρωσης που παρουσιάζεται στα θεικά σε σχέση με τα νιτρικά, μπορεί εν μέρει να αποδοθεί στις υψηλές θερμοκρασίες που επικρατούν στην περιοχή των Αθηνών για το μεγαλύτερο μέρος του έτους, αλλά και στις μεγαλύτερες εκπομπές θείου απ' ό,τι αζώτου.



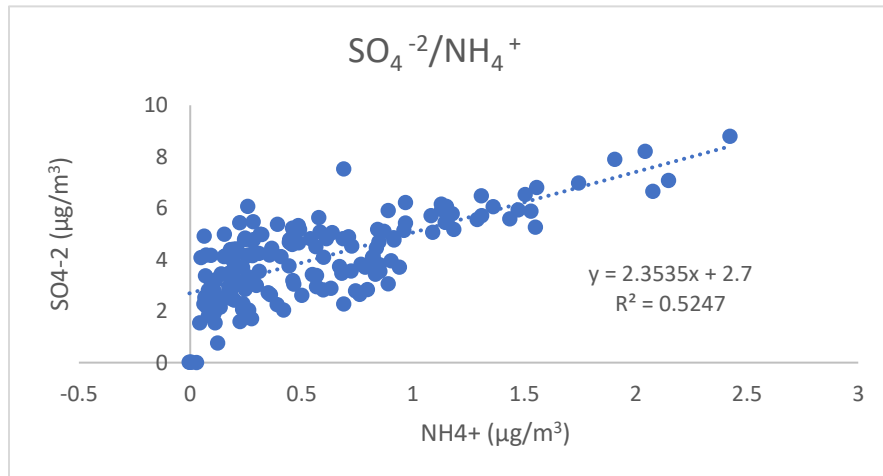
Διάγραμμα 20. Λόγος θειϊκών ανιόντων προς νιτρικών ανιόντων

#### Λόγος $SO_4^{2-}/NH_4^+$

Ο γραμμομοριακός λόγος θειϊκών προς αμμώνια για χειμώνα και καλοκαίρι έχει τιμή 0,6. Η τιμή του λόγου είναι μεγαλύτερη από την τιμή 0,5 που θα περιμέναμε αν είχαμε πλήρη εξουδετέρωση των θειϊκών ανιόντων από το αμμώνιο, με παράλληλο σχηματισμό άλατος θειϊκού αμμωνίου  $(NH_4)_2SO_4$ , τόσο για τη χειμερινή όσο και για τη θερινή περίοδο. Παρόλα αυτά παραμένει μικρότερη από την τιμή 1, που θα ήταν η αναμενόμενη αν η εξουδετέρωση αυτή οδηγούσε στο σχηματισμό όξινου θειϊκού αμμωνίου  $NH_4HSO_4$ .

Πρακτικά αυτό σημαίνει ότι το αμμώνιο βρίσκεται στην ατμόσφαιρα κύρια με τη μορφή θειϊκού αμμωνίου και σε πολύ μικρότερο βαθμό με τη μορφή όξινου θειϊκού αμμωνίου. Αν ληφθεί υπόψιν, ότι αντίστοιχα με το νιτρικό, και το χλωριούχο αμμώνιο  $NH_4Cl$ , είναι πιο πτητικό από το θειϊκό

αμμώνιο, συμπεραίνουμε ότι το αμμώνιο θα πρέπει να παρουσιάζει ισχυρή συσχέτιση με τα θειικά ανιόντα στη σωματιδιακή φάση. Ωστόσο, η συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων θεικών και αμμωνίου δεν είναι πολύ ισχυρή με τιμή για το  $R^2=0,52$ .



Διάγραμμα 21. Λόγος θειικών ανιόντων προς κατιόντων αμμωνίου

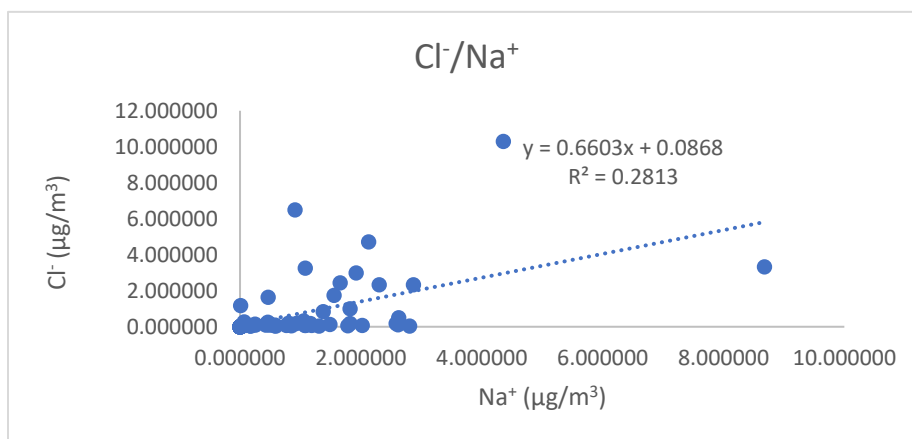
### 3.4. ΛΟΓΟΣ ΙΟΝΤΩΝ ΦΥΣΙΚΗΣ ΚΑΙ ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΟΥΣ

#### ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΣΤΟ ΝΑΒΑΡΙΝΟ

##### ΝΕΟ

##### Λόγος $Cl^-/Na^+$

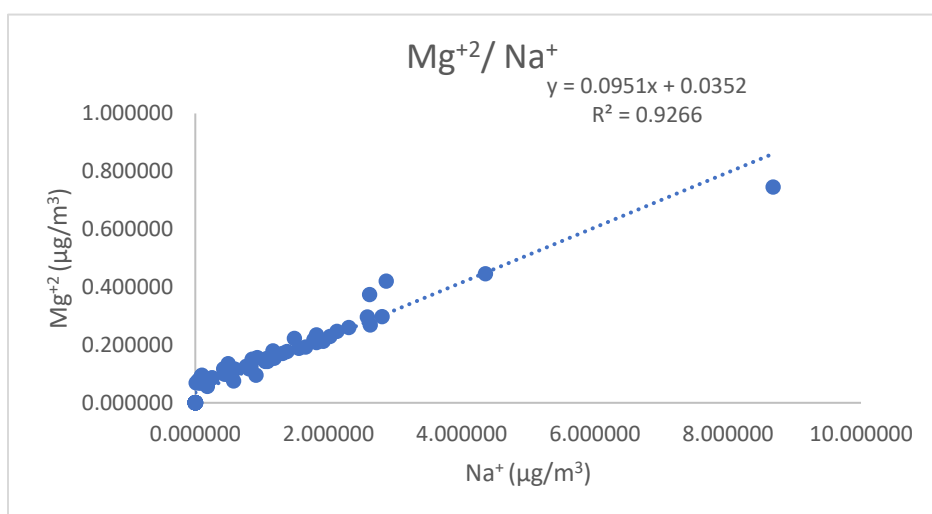
Ο λόγος αυτός μας δίνει την δυνατότητα να κατανοήσουμε την προέλευση των δύο ιόντων και την κατάσταση της ατμόσφαιρας. Υπό κανονικές συνθήκες και το νάτριο και το χλώριο έχουν θαλάσσια προέλευση και ο λόγος τους πρέπει να είναι  $Cl^-/Na^+ = 1,7956 \mu\text{gr/l}$ . Μία σημαντική απόκλιση από το λόγο αυτό εξαιτίας ελλείματος χλωρίου, όπως παρατηρείται στα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας που ο λόγος είναι  $Cl^-/Na^+ = 0.9524 \mu\text{gr/l}$ , έχει παρατηρηθεί σε πολλές παράκτιες περιοχές. Η αιτία του ελλείματος αυτού οφείλεται στην αντικατάσταση του χλωρίου που υπάρχει στην σωματιδιακή φάση (αερολύματα) από άλλες ισχυρές όξινες ενώσεις όπως είναι για παράδειγμα τα νιτρικά και θειικά ανιόντα. Η αντίδραση των όξινων ενώσεων με το χλώριο οδηγεί στο σχηματισμό υδροχλωρίου ή άλλων πτητικών ενώσεων και έτσι το χλώριο μεταφέρεται στην αέρια φάση δημιουργώντας έλλειμα στην σωματιδιακή.



Διάγραμμα 22. Λόγος ανιόντων χλωρίου προς λόγο κατιόντων νατρίου

### Λόγος $Mg^{2+}/Na^+$

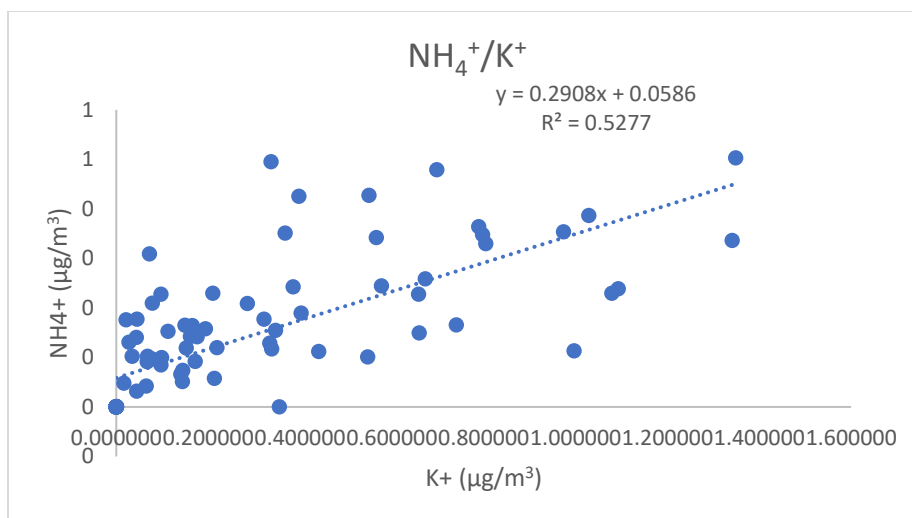
Τα κατιόντα νατρίου και μαγνησίου όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως, αποτελούν ιόντα φυσικής προέλευσης με κυριότερη πηγή τη θάλασσα και το έδαφος. Παρατηρούμε ότι κάποια σημεία είναι εκτός της ευθείας γραμμής τάσης και πιθανόν να οφείλονται σε επεισόδια μεταφοράς σκόνης. Η πολύ καλή συσχέτιση που παρατηρείται στο πιο κάτω διάγραμμα επιβεβαιώνει την κοινή πηγή προέλευσης των δύο αυτών ιόντων.



Διάγραμμα 23. Λόγος κατιόντων μαγνησίου προς λόγο κατιόντων νατρίου

### Λόγος $NH_4^+/K^+$

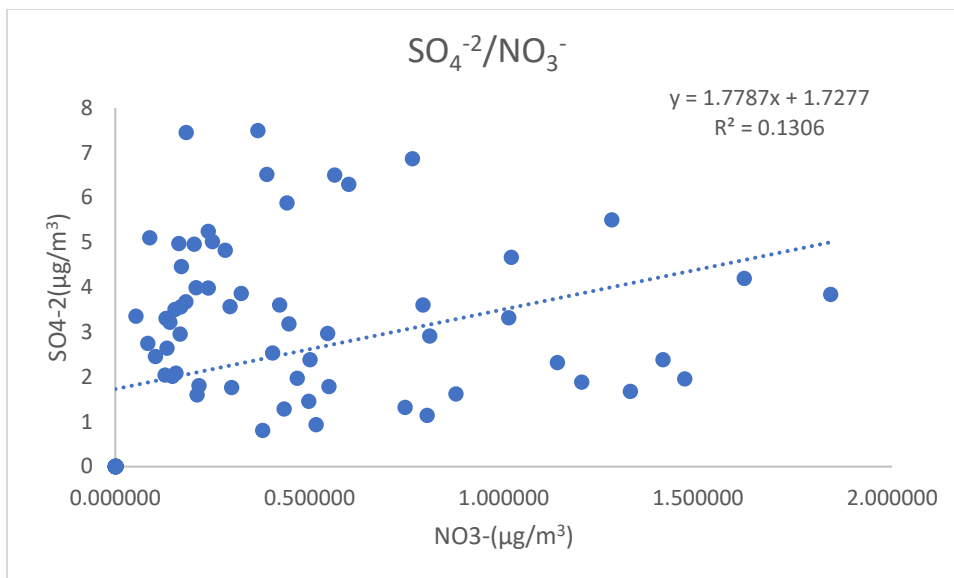
Στο διάγραμμα 24 απεικονίζονται οι συγκεντρώσεις κατιόντων καλίου και αμμωνίου σε μικρογραμμάρια ανά κυβικό μέτρο για όλη τη διάρκεια των αναλύσεων. Η συσχέτιση μεταξύ των δύο χημικών ειδών παρουσιάζεται να είναι καλή,  $R^2=0,52$ . Φαίνεται λοιπόν ότι το κάλιο και το αμμώνιο έχουν την καύση βιομάζας ως κοινή πηγή.



Διάγραμμα 24. Λόγος κατιόντων αμμωνίου προς λόγο κατιόντων καλίου

#### Λόγος $SO_4^{2-}/NO_3^-$

Η τιμή του γραμμομοριακού λόγου των θεικών προς τα νιτρικά ιόντα είναι στην περιοχή δειγματοληψίας, σχεδόν πάντα πάνω από τη μονάδα. Για το καλοκαίρι και για το χειμώνα η μέση τιμή του λόγου είναι 1,3 και 1,7 αντίστοιχα. Στην συγκεκριμένη περίπτωση η τιμή του λόγου των θεικών προς τα νιτρικά, είναι 1.77 πολύ κοντά στην αναμενόμενη τιμή. Πρακτικά, κάτι τέτοιο σημαίνει ότι από τα δύο οξέα, νιτρικό και θεικό, μεγαλύτερη συγκέντρωση στην ατμόσφαιρα παρουσιάζει το θεικό οξύ.. Η υψηλότερη τιμή συγκέντρωσης που παρουσιάζεται στα θειικά σε σχέση με τα νιτρικά, μπορεί εν μέρει να αποδοθεί στις υψηλές θερμοκρασίες που επικρατούν στην περιοχή των Αθηνών για το μεγαλύτερο μέρος του έτους, αλλά και στις μεγαλύτερες εκπομπές θείου απ' ό,τι αζώτου.

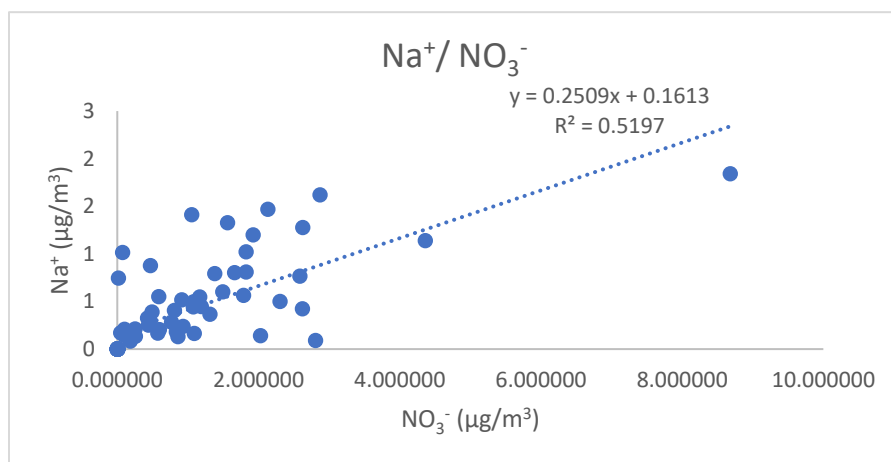


Διάγραμμα 25. Λόγος θειϊκών ανιόντων προς λόγο νιτρικών ανιόντων

Λόγος Na<sup>+</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

Η συσχέτιση μεταξύ των ιόντων νατρίου και νιτρικών ιόντων είναι ακρετά καλή με  $R^2 = 0.51$ .

Κάτι τέτοιο υποδεικνύει ότι τα δυο αυτά ιόντα έχουν κοινή πηγή προέλευσης.

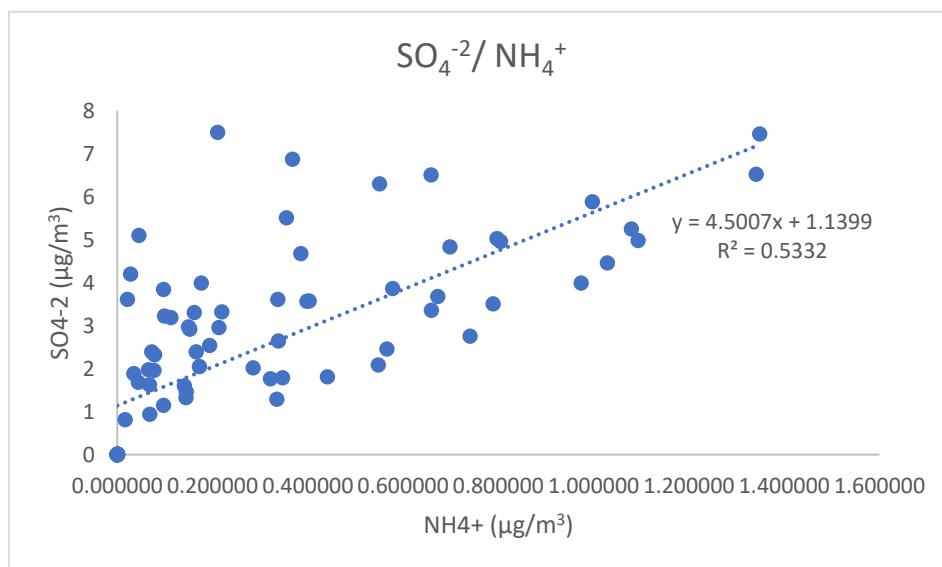


Διάγραμμα 26. Λόγος κατιόντων νατρίου προς λόγο νιτρικών ανιόντων

### Λόγος $SO_4^{-2}/NH_4^+$

Ο γραμμομοριακός λόγος θεικών προς αμμώνια για χειμώνα και καλοκαίρι έχει τιμή 0,6. Η τιμή του λόγου είναι μεγαλύτερη από την τιμή 0,5 που θα περιμέναμε αν είχαμε πλήρη εξουδετέρωση των θεικών ανιόντων από το αμμώνιο, με παράλληλο σχηματισμό άλατος θεικού αμμωνίου  $(NH_4)_2SO_4$ , τόσο για τη χειμερινή όσο και για τη θερινή περίοδο. Παρόλα αυτά παραμένει μικρότερη από την τιμή 1, που θα ήταν η αναμενόμενη αν η εξουδετέρωση αυτή οδηγούσε στο σχηματισμό όξινου θεικού αμμωνίου  $NH_4HSO_4$ .

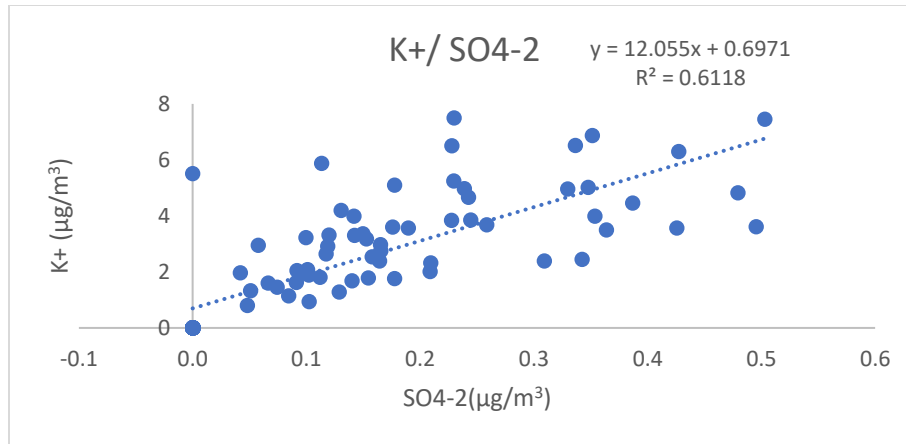
Πρακτικά αυτό σημαίνει ότι το αμμώνιο βρίσκεται στην ατμόσφαιρα κύρια με τη μορφή θεικού αμμωνίου και σε πολύ μικρότερο βαθμό με τη μορφή όξινου θεικού αμμωνίου. Αν ληφθεί υπόψιν, ότι αντίστοιχα με το νιτρικό, και το χλωριούχο αμμώνιο  $NH_4Cl$ , είναι πιο πτητικό από το θεικό αμμώνιο, συμπεραίνουμε ότι το αμμώνιο θα πρέπει να παρουσιάζει ισχυρή συσχέτιση με τα θεικά ανιόντα στη σωματιδιακή φάση. Ωστόσο, η συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων θεικών και αμμωνίου δεν είναι πολύ ισχυρή με τιμή για το  $R^2=0,53$ .



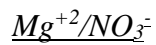
Διάγραμμα 27. Λόγος θειϊκών ανιόντων προς λόγο κατιόντων αμμωνίου



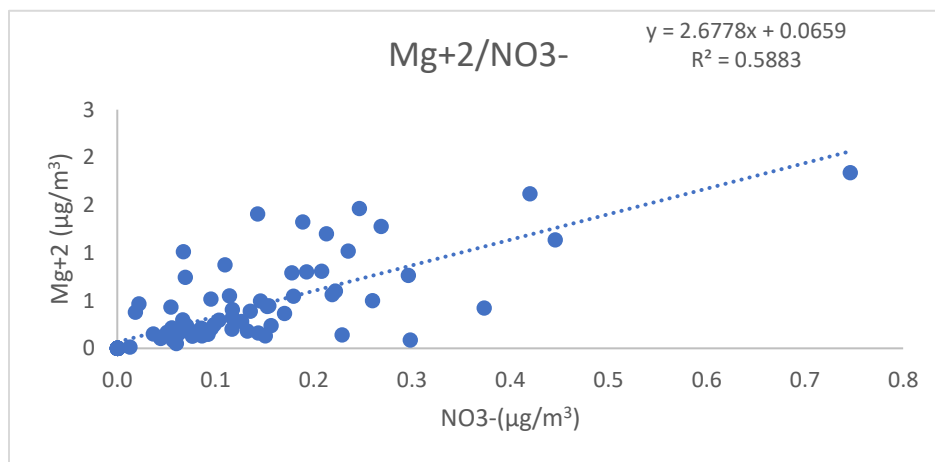




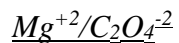
Διάγραμμα 29. Λόγος κατιόντων καλίου προς λόγο θειικών ανιόντων



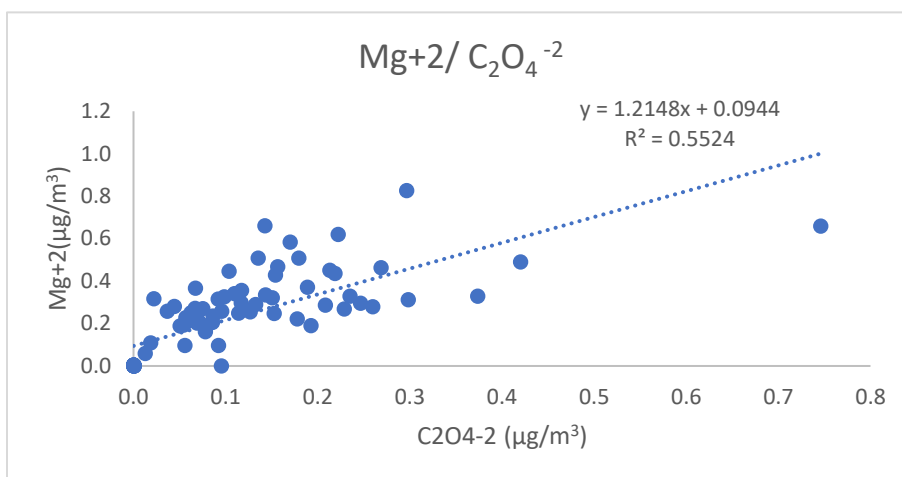
Η συσχέτιση των ιόντων μαγνησίου και των οξαλικών ιόντων είναι καλή ( $R^2 = 0.58$ ). Το γεγονός αυτό υποδηλώνει την κοινή πηγή των δυο ιόντων.



Διάγραμμα 30. Λόγος κατιόντων μαγνησίου προς λόγο νιτρικών ανιόντων



Η συσχέτιση των ιόντων μαγνησίου και των οξαλικών ιόντων είναι καλή ( $R^2= 0.55$ ). Το γεγονός αυτό υποδηλώνει την κοινή πηγή των δυο ιόντων.



Διάγραμμα 31. Λόγος κατιόντων μαγνησίου προς λόγο οξαλικών ανιόντων

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σκοπός της παρούσας μελέτης είναι ο προσδιορισμός και η σύγκριση της ιοντικής σύστασης των αερολυμάτων διαμέτρου μικρότερης των 10 $\mu$ m των περιοχών της Φινοκαλιάς και Ναβαρίνο για περίοδο μεγαλύτερη των 5 μηνών.

Με βάση τα αποτελέσματα που λήφθηκαν κατά την ανάλυση των δειγμάτων παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις των περισσότερων ιόντων είναι μεγαλύτερες για τα δείγματα του σταθμού της Φινοκαλιάς (SQ) σε σύγκριση με αυτά του Ναβαρίνο (NEO). Εξαίρεση αποτελούν τα ιόντα χλωρίου τα οποία παρουσιάζονται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα δείγματα Ναβαρίνο. Επίσης, πολύ μεγάλη είναι η διαφορά συγκεντρώσεων, με τις υψηλότερες τιμές να παρατηρούνται στην περιοχή της Φινοκαλιάς για τα νιτρικά ιόντα, τα ιόντα αμμωνίου και τα οξαλικά ιόντα. Το μαγνήσιο είναι ελάχιστα πιο μεγάλο στα δείγματα της Φινοκαλιάς.

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) Breon, F.-M., 2006. CLIMATE: *How Do Aerosols Affect Cloudiness and Climate?* Science 313, 623–624. doi:10.1126/science.1131668
- 2) Diociaiuti M, Balduzzi M, De Berardis B, Cattani G, Stacchini G, Ziemacki G, Marconi A, Paoletti L. The two PM(2.5) (fine) and PM(2.5– 10) (coarse) fractions: *evidence of different biological activity*. Environ Res 2001;86:254–262.
- 3) Dockery, D.W., Pope, C.A., 1994. *Acute Respiratory Effects of Particulate Air Pollution*. Annu. Rev. Public Health 15, 107–132. doi:10.1146/annurev.pu.15.050194.000543
- 4) Dockery, D.W., Pope, C.A., Xu, X., Spengler, J.D., Ware, J.H., Fay, M.E., Ferris, B.G., Speizer, F.E., 1993. *An association between air pollution and mortality in six U.S.cities*. N. Engl. J. Med. 329, 1753– 1759. doi:10.1056/NEJM199312093292401
- 5) Englert, N., 2004. *Fine particles and human health—a review of epidemiological studies*. Toxicol. Lett. 149, 235–242. doi:10.1016/j.toxlet.2003.12.035
- 6) Ghio J. Andrew, Robert B. Devlin, *Inflammatory lung injury after bronchial installation of air pollution particles*, (2001)
- 7) Heyder Joachim *Deposition of inhaled particles in the human respiratory tract and consequences for regional targeting in respiratory drug delivery*, (2004)
- 8) Jahn, H.J., Schneider, A., Breitner, S., Eißner, R., Wendisch, M., Krämer, A., 2011. *Particulate matter pollution in the megacities of the Pearl River Delta, China – A systematic literature review and health risk assessment*. Int. J. Hyg. Environ. Health 214, 281–295. doi:10.1016/j.ijheh.2011.05.008

- 9) Mauderly, J.L., Chow, J.C., 2008. *Health Effects of Organic Aerosols*. *Inhal. Toxicol.* 20, 257–288. doi:10.1080/08958370701866008
- 10) Ravishankara, A.R., 1997. *Heterogeneous and Multiphase Chemistry in the Troposphere*. *Science* 276, 1058–1065. doi:10.1126/science.276.5315.1058
- 11) Sciare, J., Mihalopoulos N., et al., 2003, *Aerosol sources and their contribution to the chemical composition of aerosols in the Eastern Mediterranean Sea during summertime*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 291–302.
- 12) Schwartz J, Dockery DW, Neas LM. *Is daily mortality associated specifically with fine particles?* *J Air Waste Manag Assoc* 1996;46:927– 939.
- 13) Seaton, A., Godden, D., MacNee, W., Donaldson, K., 1995. *Particulate air pollution and acute health effects*. *The Lancet* 345, 176–178. doi:10.1016/S0140-6736(95)90173-6
- 14) Seinfeld, J.H., 2006. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*, 2nd ed. ed. J. Wiley, Hoboken, N.J.
- 15) Seinfeld, J. and Pandis, S. (1998). *Atmospheric Chemistry and Physics*, John Wiley & Sons Inc., New York
- 16) Shiraiwa, M., Selzle, K., Pöschl, U., 2012. *Hazardous components and health effects of atmospheric aerosol particles: reactive oxygen species, soot, polycyclic aromatic compounds and allergenic proteins*. *Free Radic. Res.* 46, 927–939. doi:10.3109/10715762.2012.663084
- 17) Stolarski, R.S., Cicerone, R.J., 1974. *Stratospheric Chlorine: a Possible Sink for Ozone*. *Can. J. Chem.* 52, 1610–1615. doi:10.1139/v74-233 ecifically with fine particles? *J Air Waste Manag Assoc* 1996;46:927– 939.

- 18) Tswett M.S., 1993, M. S. *Tswett and the Discovery of Chromatography*, Vol. 35, No. ¾
- 19) Λαζαρίδης Μιχάλης (2010), *Ατμοσφαιρική Ρύπανση με Στοιχεία Μετεωρολογίας*,  
Εκδόσεις Τζιόλα