ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ιοντική σύσταση αερολυμάτων στην ΝΑ Μεσόγειο (Φινοκαλιά 2022-2023)

Παπαζαχαρία Δροσούλα Στυλιανή ΑΜ: 2695

Επιβλέπων καθηγητής: Μιχαλόπουλος Νικόλαος

Πανεπιστήμιο Κρήτης-Τμήμα Χημείας

Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών

Ακαδημαϊκό έτος: 2022-2023

Πίνακας Περιεχομένων

1. ΠΕΡΙΛΗΨΗ……....3

2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ…….....4

2.1 Ατμοσφαιρικά αερολύματα……...4

2.2 Ταξινόμηση αερολυμάτων……4

2.3 Διεργασίες απομάκρυνσης……5

2.4 Επιδράσεις αιωρούμενων σωματιδίων……..6

2.5 Ιοντική σύσταση δειγμάτων……..6

2.6 Σκοπός εργασίας……7

3. ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ – ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ……..8

3.1 Ο σταθμός του Φινοκαλιά……..8

3.2 Βασικές αρχές ιοντικής χρωματογραφίας……10

3.3 Οργανολογία……11

3.4 Πειραματική διαδικασία……...13

3.5 Ποσοτικός προσδιορισμός……13

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ……..15

4.1 Ετήσιες διακυμάνσεις……...16

4.2 Συσχετίσεις……25

4.3 Σύγκριση ιοντικής σύστασης ετών 2019, 2020, 2021 και 2022……...35

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ……..40

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ……...41

1. ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αερόλυμα ονομάζεται το αιώρημα υγρών και στερεών σωματιδίων στον ατμοσφαιρικό αέρα. Τα σωματίδια αυτά μπορεί να είναι ανθρωπογενούς ή φυσικής προέλευσης και επηρεάζουν σημαντικά την ανθρώπινη υγεία και τον ατμοσφαιρικό αέρα. Τα αερολύματα αποτελούν σημαντικό συστατικό της ατμόσφαιρας και εκπέμπονται από μία πληθώρα πηγών. Επίσης, διαφέρουν στη σύσταση, τα φυσικά χαρακτηριστικά και στην ποσότητά τους στην ατμόσφαιρα, για αυτό και είναι δύσκολος ο προσδιορισμός της επίδρασής τους.

Το φαινόμενο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης έχει λάβει μεγάλες διαστάσεις τα τελευταία χρόνια. Για το λόγο αυτό κρίνεται απαραίτητη η μελέτη και η ανάλυση του ατμοσφαιρικού αέρα και ο καθορισμός της σύστασής του. Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θεσπίσει ανώτατη ετήσια και ημερήσια τιμή συγκέντρωσης των PM_{10}, σωματιδίων με τη μέση ανώτατη ετήσια τιμή να ισούται με 40 $\mu g/m^3$, ενώ η αντίστοιχη ημερήσια τιμή είναι ίση με 50 $\mu g/m^3$.

Ο σκοπός της συγκεκριμένης εργασίας είναι ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός της ιοντικής σύστασης των αερολυμάτων στη περιοχή του Φινοκαλιά Λασιθίου, που θεωρείται σταθμός υποβάθρου για την ΝΑ Μεσόγειο. Ειδικότερα, με τη μέθοδο της ιοντικής χρωματογραφίας προσδιορίστηκε η συγκέντρωση ανιόντων και κατιόντων στα δείγματα που ελήφθησαν από το σταθμό. Τα ιόντα που αναλήθηκαν είναι τα εξής: Na^+, NH_4^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cl^-, Br^-, NO_3^-, HPO_4^{2-}, SO_4^{2-} και $C_2O_4^{2-}$. Παρατηρήθηκε ότι οι συγκεντρώσεις των ιόντων βρωμίου βρίσκονταν κυρίως κάτω από το όριο ανίχνευσης. Τα φίλτρα σωματιδίων PM_{10} που αναλύθηκαν ήταν 342 και ελήφθησαν την περίοδο 26 Δεκεμβρίου 2021 έως 31 Δεκεμβρίου 2022. Πραγματοποιήθηκε εκχύλιση και ανάλυση των δειγμάτων με τη χρήση κατιοντικής και ανιοντικής χρωματογραφίας με αγωγιμομετρικό ανιχνευτή. Ακολούθησε ποσοτικοποίηση των συγκεντρώσεων σε κάθε δείγμα και σύμφωνα με τα δεδομένα που προέκυψαν, η συνεισφορά κάθε ιόντος για το έτος 2022 ήταν η εξής: Na^+ (16%), NH_4^+ (4%), K^+ (3%), Mg^{2+} (2%), Ca^{2+} (8%), Cl^- (12%), NO_3^- (14%), HPO_4^{2-} (1%), SO_4^{2-} (37%) και $C_2O_4^{2-}$ (3%). Για τα έτη 2019, 2020, 2021 και 2022 οι συγκεντρώσεις των ιόντων κυμάνθηκαν σε παρόμοια επίπεδα, με εξαίρεση αυτή των θειικών ανιόντων, των οποίων η συγκέντρωση ήταν εμφανώς υψηλότερη το 2019 σε σχέση με τα επόμενα έτη, κατά τα οποία η συγκέντρωση παρέμεινε σχετικά σταθερή.

2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

2.1 Ατμοσφαιρικά αερολύματα

Ένα σταθερό εναιώρημα στερεών ή υγρών σωματιδίων στον ατμοσφαιρικό αέρα ονομάζεται αερόλυμα. Τα αερολύματα εμφανίζουν ποικιλία ως προς το μέγεθος των σωματιδίων που τα αποτελούν και ως προς τη χημική τους σύσταση. Η διάμετρος των σωματιδίων κυμαίνεται μεταξύ 0.002μm έως 100μm, με την περιοχή από 0.02μm έως 10μm να θεωρείται η πιο σημαντική. Όσον αφορά στη χημική τους σύσταση, εξαρτάται από τον τρόπο σχηματισμού τους και σχετίζεται άμεσα με τις πηγές τους στην ατμόσφαιρα.

Τα αιωρούμενα σωματίδια επιδρούν τόσο στο κλίμα (άμεσα ή έμμεσα) όσο και στην ανθρώπινη υγεία. Όσον αφορά στο κλίμα μπορούν να προκαλέσουν μείωση, αλλά και αύξηση της θερμοκρασίας. Σχετικά με τις επιπτώσεις στη υγεία του ανθρώπου, ενδέχεται να προκληθούν βλάβες στο αναπνευστικό και στο καρδιαγγειακό σύστημα και να αυξηθεί το ποσοστό πρόωρης θνησιμότητας.

2.2 Ταξινόμηση αερολυμάτων

- **Προέλευση**

Τα αερολύματα έχουν φυσική και ανθρωπογενή προέλευση, με το μεγαλύτερο ποσοστό τους να προέρχεται από φυσικές πηγές, όπως η ηφαιστειακή δραστηριότητα, η θάλασσα, το έδαφος και οι πυρκαγιές σε δασικές εκτάσεις. Οι ανθρωπογενείς πηγές αερολυμάτων συνεισφέρουν σχεδόν όσο και οι φυσικές στη συνολική συγκέντρωση των αερολυμάτων, παρόλο που είναι μικρότερες σε ποσοστό. Παραδείγματα ανθρωπογενών πηγών αποτελούν οι καύσεις και οι βιομηχανικές δραστηριότητες.

- **Μηχανισμός σχηματισμού**

Τα σωματίδια διακρίνονται σε πρωτογενή και δευτερογενή με βάση τον τρόπο σχηματισμού τους. Τα πρωτογενή σωματίδια εκπέμπονται κατευθείαν στην ατμόσφαιρα, μέσω φυσικών διεργασιών όπως οι ηφαιστειακές εκρήξεις, ενώ τα δευτερογενή σχηματίζονται μέσω διεργασιών όπως η ετερογενής πυρηνοποίηση και οι χημικές αντιδράσεις. Χημικές αντιδράσεις μπορούν να λάβουν χώρα μέσα στο ίδιο το αερόλυμα, όπως για παράδειγμα κατά την οξείδωση του SO_2 σε SO_4^{2-}.

- **Χημική σύσταση**

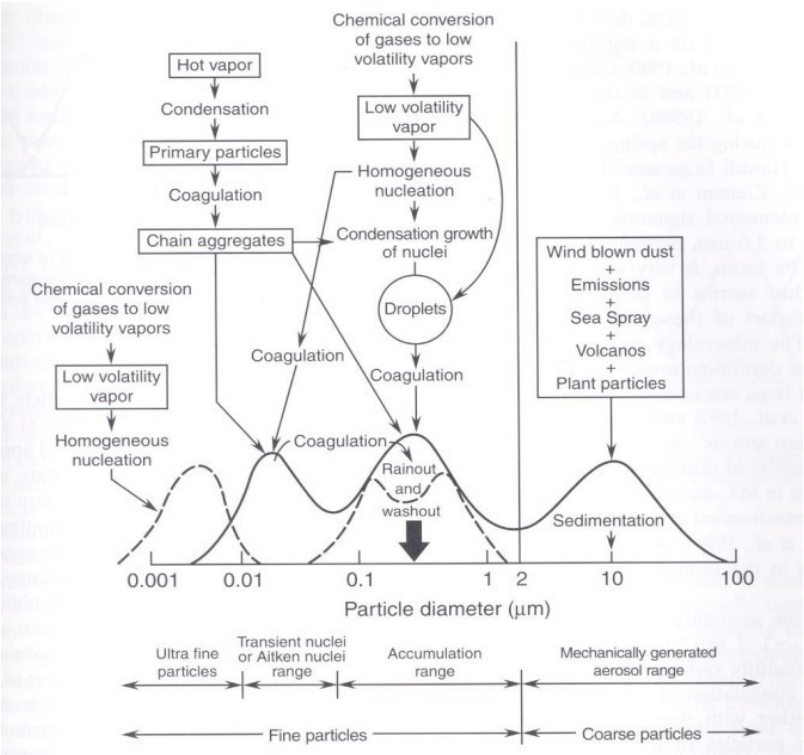
Στα αερολύματα υπάρχει ανόργανη αλλά και οργανική φάση, με τη χημική σύσταση των σωματιδίων να ποικίλει ανάλογα με το μέγεθός τους και να εξαρτάται από τον τρόπο σχηματισμού τους και από την προέλευσή τους. Τα αδρά σωματίδια περιέχουν στοιχεία από το έδαφος και από τη θάλασσα, όπως Al, Ca, Si και Fe. Τα λεπτά σωματίδια παρουσιάζουν τελείως διαφορετική χημική σύσταση σε σύγκριση με τα αδρά και αποτελούνται από NO_3^-, SO_4^{2-}, NH_4^+ και οργανικό και στοιχειακό C. Να σημειωθεί ότι στα αερολύματα μη αστικών περιοχών εντοπίζεται ένας μεγάλος αριθμός οργανικών ουσιών, όπως αρωματικοί ή μη υδρογονάνθρακες.

- **Μέγεθος**

Τα σωματίδια μπορούν να διαχωριστούν σε δύο κατηγορίες με βάση το μέγεθός τους: τα αδρά σωματίδια, που έχουν διάμετρο μεγαλύτερη από 2.5μm και τα λεπτά σωματίδια διαμέτρου μικρότερης των 2.5 μm.

Τα αδρά σωματίδια προέρχονται κατά κύριο λόγο από μηχανικές διεργασίες και λόγω του μεγέθους τους καθιζάνουν ή ξεπλένονται από τη βροχή. Η πλειονότητα των σωματιδίων είναι βιογενούς προέλευσης.

Τα λεπτά σωματίδια μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με το μέγεθός τους: την περιοχή συσσώρευσης (0.1μm<D[1]<1μm), τους πυρήνες Aitken (0.1μm>D) και την περιοχή πύρωσης, η οποία περιλαμβάνει τα υπέρλεπτα σωματίδια (D<0.01μm). Τα σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης προέρχονται από συμπύκνωση ατμών με χαμηλή τάση ατμών και από συσσώρευση Aitken σωματιδίων μεταξύ τους ή με σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης. Η χημική τους σύσταση αποτελείται από οργανικά στοιχεία και ανόργανα ιόντα. Αποτελούν το 5% του αριθμού των σωματιδίων, αλλά περίπου το 50% της συνολικής μάζας. Τα σωματίδια Aitken είναι αποτέλεσμα μετατροπής αερίου σε σωματίδιο και καύσης, όπου συμπυκνώνονται ζεστοί υπερσυμπυκνωμένοι ατμοί. Δρουν σαν πυρήνες συμπύκνωσης των αερίων με χαμηλή τάση ατμών ή μεγαλώνουν λόγω συσσωμάτωσης. Ενώ αποτελούν τουλάχιστον το 95% του συνολικού αριθμού των σωματιδίων, συνεισφέρουν μόνο κατά ένα μικρό ποσοστό στη συνολική μάζα. Η καύση αποτελεί πηγή για σωματίδια που βρίσκονται είτε στην περιοχή συσσώρευσης, όσο και στην περιοχή Aitken. Τα υπέρλεπτα σωματίδια προέρχονται από την ομογενή πυρήνωση αερίων.



Εικόνα 1 *Απεικόνιση της κατηγοριοποίησης των αερολυμάτων με βάση το μεγέθός τους και των διεργασιών δημιουργίας τους*

2.3 Διεργασίες απομάκρυνσης

Η απομάκρυνση των αιωρούμενων σωματιδίων από την ατμόσφαιρα δύναται να επιτευχθεί μέσω ξηρής και υγρής εναπόθεσης. Τα λεπτά σωματίδια απομακρύνονται κατά κύριο λόγο μέσω υγρής εναπόθεσης, ενώ τα αδρά σωματίδια υφίστανται εναπόθεση λόγω της βαρύτητας. Η υγρή εναπόθεση μπορεί να συμβεί είτε μέσω εγκλωβισμού των σωματιδίων μέσα στις σταγόνες της βροχής και απομάκρυνσής τους μέσω βροχόπτωσης, είτε μέσω σάρωσής τους κατά τη διάρκεια της βροχόπτωσης.

1 D: διάμετρος

2.4 Επιπτώσεις αιωρούμενων σωματιδίων

- **Κλίμα**

Τα αερολύματα μπορούν να επιδράσουν στο κλίμα είτε άμεσα, είτε έμμεσα. Η άμεση επίδραση περιλαμβάνει τη σκέδαση του ηλιακού φωτός από τα αερολύματα, επομένως απομακρύνεται ένα τμήμα της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας, με αποτέλεσμα τη μείωση της θερμοκρασίας. Επιπλέον, τα αερολύματα μπορούν να απορροφήσουν ηλιακή ακτινοβολία μέσω του στοιχειακού άνθρακα και να επιφέρουν αύξηση της θερμοκρασίας. Η άμεση επίδραση των αερολυμάτων είναι σχετικά εύκολη στον υπολογισμό, διότι είναι γραμμική συνάρτηση της συγκέντρωσης των SO_4^{2-} (Charlson et al., 1991).

Στην έμμεση επίδραση τα αερολύματα δρουν σαν πυρήνες συμπύκνωσης και προκαλούν το σχηματισμό σύννεφων ή αλλάζουν τις ιδιότητές τους. Το αποτέλεσμα είναι η μείωση της θερμοκρασίας, καθώς αυξάνεται η διαθλαστικότητα/λευκαύγεια (Twomey 1974). Η έμμεση επίδραση, σε αντίθεση με την άμεση, δεν είναι εύκολα υπολογίσιμη, διότι η συγκέντρωση των πυρήνων συμπύκνωσης δεν είναι γραμμική συνάρτηση της συγκέντρωσης των SO_4^{2-}.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι τα αερολύματα μπορούν να επιδράσουν στο κλίμα με τρόπο αντίθετο από ότι τα θερμοκηπικά αέρια. Ωστόσο, μέσω της απορρόφησης ακτινοβολίας από τον μαύρο άνθρακα ενισχύεται το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Καθώς τα αερολύματα κατανέμονται με διαφορετικό τρόπο σε σύγκριση με τα θερμοκηπικά αέρια, δεν ακυρώνουν τη δράση τους, παρόλο που σε ένα μεγάλο βαθμό εναντιώνονται σε αυτή (Zhang 2020).

- **Υγεία**

Τα αερολύματα είναι υπεύθυνα για την πρόκληση διαφόρων επιπτώσεων στην υγεία του ανθρώπου, με το μέγεθος των σωματιδίων να σχετίζεται με τη δυνατότητα πρόκλησης βλάβης. Τα μεγαλύτερα προβλήματα οφείλονται στα μικρά σωματίδια διαμέτρου μικρότερης των 10μm, διότι μπορούν να εισχωρήσουν στους πνεύμονες, ενώ ορισμένα ενδέχεται να εισχωρήσουν στην κυκλοφορία του αίματος. Η έκθεση σε σωματίδια προκαλεί πρόωρο θάνατο σε άτομα με προβλήματα στην καρδιά ή στους πνεύμονες, άσθμα, καρδιακή προσβολή, μειωμένη λειτουργία των πνευμόνων και αναπνευστικά προβλήματα όπως βήχας και δύσπνοια.

2.5 Ιοντική σύσταση δειγμάτων

Τα σωματίδια των δειγμάτων που αναλύθηκαν διακρίνονται σε ανόργανα κατιόντα (Na^+, NH_4^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}), ανόργανα ανιόντα (Cl^-, Br^-, NO_3^-, HPO_4^{2-}, SO_4^{2-}) και οργανικά ανιόντα ($C_2O_4^{2-}$). Αυτά μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες: στα ιόντα φυσικής προέλευσης και στα ιόντα ανθρωπογενούς προέλευσης.

- **Ιόντα φυσικής προέλευσης**

Στα ιόντα φυσικής προέλευσης συγκαταλέγονται τα Cl^-, Na^+, Mg^{2+} και Ca^{2+}. Το χλώριο έχει φυσική και ανθρωπογενή προέλευση, με την κύρια φυσική πηγή να είναι η θάλασσα. Η συγκέντρωσή του στην ατμόσφαιρα αυξάνεται, λόγω της μεταφοράς σωματιδίων από την επιφάνεια της θάλασσας στην αέρια φάση. Επιπλέον, η βιομηχανική δραστηριότητα αποτελεί μία ακόμη πηγή χλωρίου στην ατμόσφαιρα. Όσον αφορά το νάτριο, η θάλασσα αποτελεί την κύρια πηγή του στην ατμόσφαιρα και σχεδόν το σύνολο της συγκέντρωσής του στα αερολύματα θεωρείται φυσικής προέλευσης. Το μαγνήσιο έχει ως κύριες φυσικές πηγές το έδαφος και τη θάλασσα, ωστόσο στην περιοχή μελέτης θεωρείται ως αποκλιστική πηγή η θάλασσα.

Το ασβέστιο προκύπτει κυρίως από το έδαφος και από τη θάλασσα σε μικρότερο ποσοστό. Από το έδαφος περνάει στην αέρια φάση λόγω του ανέμου, ανθρώπινης δραστηριότητας ή άλλων φυσικών διεργασιών.

- **Ιόντα ανθρωπογενούς προέλευσης**

Τα ιόντα ανθρωπογενούς προέλευσης είναι τα SO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+, HPO_4^{2-}, K^+ και $C_2O_4^{2-}$. Τα θειικά ανιόντα έχουν φυσική και ανθρωπογενή προέλευση, με κυριότερη την ανθρωπογενή. Παράγονται έμμεσα στην ατμόσφαιρα μέσω χημικών διεργασιών από πρόδρομες χημικές ενώσεις. Οι κύριες πρόδρομες ενώσεις είναι το διοξείδιο του θείου, που προέρχεται από ηφαιστειακές εκρήξεις και ανθρωπογενείς εκπομπές, και το διμέθυλο σουλφίδιο (DMS) που προέρχεται από βιογενείς πηγές. Επιπλέον, να σημειωθεί ότι τα θειικά ανιόντα έχουν και θαλάσσια προέλευση. Τα νιτρικά ιόντα προέρχονται κυρίως από ανθρωπογενείς πηγές, ωστόσο μπορούν να σχηματιστούν και με φυσικές διεργασίες, όπως με οξείδωση του ατμοσφαιρικού αζώτου λόγω κεραυνών. Τα οξείδια του αζώτου (NO_x) είναι οι πρόδρομες ενώσεις των νιτρικών στην ατμόσφαιρα και πηγάζουν από τα καυσαέρια από κινητήρες εσωτερικής καύσης και τη βιομηχανία. Το αμμώνιο έχει κυρίως ανθρωπογενή προέλευση, με τις βασικές πηγές του να είναι η γεωργία, η κτηνοτροφία, τα λιπάσματα και οι κινητήρες εσωτερικής καύσης. Όσον αφορά το κάλιο, η κάυση βιομάζας αποτελεί την κύρια πηγή του στην ατμόσφαιρα, ενώ έχει προέλευση και από τη θάλασσα. Τα οξαλικά ανιόντα της ατμόσφαιρας έχουν πρωτογενή βιογενή και ανθρωπογενή προέλευση. Τα φωσφορικά ιόντα έχουν σχεδόν αποκλειστικά ανθρωπογενή προέλευση, ωστόσο προέρχονται και από το έδαφος. Η ποσότητά τους στην ατμόσφαιρα αυξάνεται, λόγω βιομηχανικών και γεωργικών δραστηριοτήτων, με τον κύκλο του φωσφόρου να επηρεάζεται και από τη διάβρωση του εδάφους.

2.6 Σκοπός της εργασίας

Η ατμοσφαιρική ρύπανση αποτελεί ένα μείζον πρόβλημα της ανθρωπότητας, το οποίο έχει λάβει ιδιαίτερα μεγάλες διαστάσεις τα τελευταία χρόνια. Καθώς τίθεται σε κίνδυνο η ανθρώπινη υγεία εξαιτίας αυτού του φαινομένου, έχουν ληφθεί μέτρα από τους αρμόδιους φορείς, ώστε να διασφαλιστεί η ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα και να περιοριστούν οι διαστάσεις του φαινομένου της ρύπανσης. Για την επίτευξη αυτού του σκοπού κρίνεται απαραίτητη η μελέτη της χημικής σύστασης των αερολυμάτων της ατμόσφαιρας.

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας μελετήθηκε η ιοντική σύσταση ατμοσφαιρικών δειγμάτων με αιωρούμενα σωματίδια διαμέτρου μικρότερης των 10μm (PM_{10}) από το σταθμό Φινοκαλιάς Λασιθίου. Λόγω της γεωγραφικής θέσης της στην ανατολική Μεσόγειο, η Φινοκαλιά θεωρείται περιοχή υψηλού επιστημονικού ενδιαφέροντος, καθώς αποτελεί σταυροδρόμι αερίων μαζών με μεταφορά από βιομηχανικές περιοχές της Ευρώπης και από την έρημο της Σαχάρα. Αποτελεί το ατμοσφαιρικό υπόβαθρο της ανατολικής Μεσογείου, διότι είναι απομακρυσμένη από την ανθρωπογενή δραστηριότητα, με την πλησιέστερη πόλη να είναι το Ηράκλειο σε απόσταση 70 χιλιομέτρων. Η μετεωρολογία της περιοχής χαρακτηρίζεται από δύο διακριτές περιόδους, την ξηρή περίοδο με διάρκεια από τον Απρίλιο έως τον Σεπτέμβριο και την υγρή περίοδο, που διαρκεί από τον Οκτώβριο έως τον Μάρτιο. Την καλοκαιρινή περίοδο παρατηρούνται αυξημένες καύσεις βιομάζας, ιδιαίτερα εκτάσεων γης που επηρεάζουν την σύσταση της ατμόσφαιρας. Σκοπός αυτής της μελέτης είναι ο προσδιορισμός της ιοντικής σύστασης των PM_{10} σωματιδίων, καθώς και ο προσδιορισμός των μηνιαίων διακυμάνσεων των συγκεντρώσεων των ιόντων και των PM_{10} σωματιδίων για το έτος 2022. Επιπλέον, μέσω συσχετίσεων των τιμών των συγκεντρώσεων των ιόντων εκτιμήθηκε η κοινή τους προέλευση. Τέλος, πραγματοποιήθηκε σύγκριση των συγκεντρώσεων των ιόντων και των PM_{10} σωματιδίων του έτους 2022 σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές των ετών 2019, 2020 και 2021.

Πραγματοποιήθηκε ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των ατμοσφαιρικών δειγμάτων με τη χρήση ιοντικής χρωματογραφίας ανιόντων και κατιόντων. Τα δείγματα που αναλύθηκαν ελήφθησαν κατά τη διάρκεια του έτους 2022 και επέτρεπαν τη μέση ετήσια και ημερήσια σύγκριση των σωματιδίων.

3. ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ – ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

3.1 Ο σταθμός του Φινοκαλιά

Ο σταθμός δειγματοληψίας βρίσκεται στο Φινοκαλιά Λασιθίου στη βορειοανατολική ακτή της Κρήτης (35° 20’N, 25° 40’E) και είναι τοποθετημένος στην κορυφή ενός λόφου, που βλέπει προς τη θάλασσα. Η πλησιέστερη μεγάλη αστική περιοχή είναι το Ηράκλειο, που αριθμεί 150000 κατοίκους, και βρίσκεται 70 χιλιόμετρα δυτικά του Φινοκαλιά, ενώ το πλησιέστερο χωριό βρίσκεται σε απόσταση τριών χιλιομέτρων νότια του σταθμού και αριθμεί 10 κατοίκους. Ο σταθμός αποτελεί μέρος της Ευρωπαϊκής Ερευνητικής Υποδομής για τη μελέτη αερολυμάτων, νεφών και trace αερίων.

Εικόνα 2*: Ο σταθμός στο Φινοκαλιά Λασιθίου*

Ο δειγματολήπτης αερολυμάτων που χρησιμοποιήθηκε ήταν χαμηλού όγκου με κεφαλή δειγματοληψίας PM_{10}, στο οποίο πραγματοποιείται εισαγωγή δείγματος αέρα μέσω μίας αντλίας κενού. Τα σωματίδια συλλέγονται σε ειδικά φίλτρα και τα φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν Tissuequartz Pallflex 8×10IN 25pk με ροή δειγματοληψίας 2.3 m^3/h και διάμετρο 47mm. Η χρονική διάρκεια δειγματοληψίας ήταν περίπου 24 ώρες.

Εικόνα 3*: Ο δειγματολήπτης χαμηλού όγκου*

Εικόνα 4*: Τα φίλτρα*

Η περιοχή δέχεται σημαντική επίδραση από την έρημο Σαχάρα μέσω νότιων και νοτιοδυτικών ανέμων, κυρίως κατά την περίοδο αλλαγής της εποχής από χειμώνα σε άνοιξη, δηλαδή τον Μάρτιο και τον Απρίλιο. Σε μικρότερο βαθμό αυτή η επίδραση υφίσταται και κατά την περίοδο αλλαγής της εποχής από φθινόπωρο σε χειμώνα, δηλαδή τον Νοέμβριο.

Εικόνα 5*: Προέλευση και ποσοστά των αερίων μαζών που επιδρούν στη μετεωρολογία της περιοχής του σταθμού*

3.2 Βασικές αρχές ιοντικής χρωματογραφίας

Η υγρή χρωματογραφία είναι μία εργαστηριακή τεχνική διαχωρισμού, ο οποίος προκύπτει από τη συνδυαστική δράση μίας στατικής και μίας κινητής φάσης. Η κινητή φάση είναι κάποιο υγρό, ενώ το είδος της στατικής φάσης ποικίλει. Με βάση το είδος της στατικής φάσης που χρησιμοποιείται και με το μηχανισμό διαχωρισμού προκύπτουν οι εξής κατηγορίες υγρής χρωματογραφίας: προσρόφησης, κατανομής, ιονανταλλαγής, συγγένειας και αποκλεισμού μεγέθους ή διάχυσης πηκτής.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της χρωματογραφίας ιονανταλλαγής, ώστε να επιτευχθεί ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός κατιόντων και ανιόντων σε ατμοσφαιρικά δείγματα. Χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές οργανολογίες, μία για την ανάλυση των κατιόντων και μία για την ανάλυση των ανιόντων.

Το σύστημα ιοντικής χρωματογραφίας που χρησιμοποιήθηκε βασίζεται σε ένα μηχανισμό ιονανταλλαγής, στον οποίο πραγματοποιείται ο καταμερισμός μεταξύ των ιόντων του αναλυτή μεταξύ της κινητής φάσης και της στατικής φάσης. Η στατική φάση είναι μία ιονανταλλακτική ρητίνη με δραστικές ομάδες χημικώς προσδεμένες στο πολυμερές υπόστρωμα. Η ηλεκτρική ουδετερότητα του ιονανταλλάκτη επιτυγχάνεται με την ύπαρξη ίσου και αντίθετου φορτίου προς τις δραστικές ομάδες των αντισταθμιστικών ιόντων, που είναι συγκρατημένα στη ρητίνη λόγω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων με τις δραστικές ομάδες. Κατά τη ροή του υγρού έκλουσης μαζί με τον αναλυτή εντός της στήλης, αναπτύσσονται ιοντικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων του υλικού πλήρωσης της στήλης και των αντίθετα φορτισμένων ιόντων της κινητής φάσης. Τα ιόντα της κινητής φάσης δεσμεύονται από τις δραστικές ομάδες του ιονανταλλάκτη, με αποτέλεσμα την απελευθέρωση αντισταθμιστικών ιόντων και την αποκατάσταση της ισορροπίας του συστήματος. Αυτός ο μηχανισμός ιονανταλλαγής και αποκατάστασης ισορροπίας πραγματοποιείται διαρκώς με τη διέλευση του υγρού έκλουσης από τη στήλη.

- **Κατιοντική χρωματογραφία**

Στην κατιοντική χρωματογραφία, το υλικό πλήρωσης της στατικής φάσης είναι αρνητικά φορτισμένο και αλληλεπιδρά ισχυρά με τα κατιόντα του αναλυτή. Σαν ισχυρός κατιοανταλλάκτης χρησιμοποιείται το $-SO_3^-H^+$, ενώ σαν ασθενής κατιονανταλλάκτης το $-COO^-H^+$.

$$(-SO_3^-H^+) + M^+ \rightleftarrows (-SO_3^-M^+) + H^+$$

Πραγματοποιήθηκε διαχωρισμός και ανίχνευση των κατιόντων με την εξής σειρά έκλουσης: Na^+, NH_4^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}. Η σειρά έκλουσης εξαρτάται πρώτα από το φορτίο τους και έπειτα από το μέγεθός τους, με αποτέλεσμα τα μονοσθενή και μικρότερα σε μέγεθος κατιόντα να εκλούονται πριν από τα δισθενή και μεγαλύτερα σε μέγεθος.

- **Ανιοντική χρωματογραφία**

Στην ανιοντική χρωματογραφία η επιφάνεια της στατικής φάσης είναι θετικά φορτισμένη και αλληλεπιδρά ισχυρά με τα ανιόντα του αναλυτή. Σαν ισχυρός ανιονανταλλάκτης χρησιμοποιείται το $-N(CH_3)_3^+OH^-$ και σαν ασθενής το $-NH_3^+OH^-$.

$$(-NH_3^+OH^-) + X^- \rightleftarrows (-NH_3^+X^-) + OH^-$$

Πραγματοποιήθηκε διαχωρισμός και ανίχνευση των ανιόντων με την εξής σειρά έκλουσης: Cl^-, Br^-, NO_3^-, HPO_4^{2-}, SO_4^{2-}, $C_2O_4^{2-}$. Η σειρά έκλουσης καθορίζεται όπως και στα κατιόντα, δηλαδή με βάση πρωτίστως το φορτίο και έπειτα το μέγεθος.

Για τον ποιοτικό προσδιορισμό του κάθε ιόντος χρησιμοποιήθηκε ο χρόνος έκλουσής τους, ενώ για την εύρεση της συγκέντρωσης πραγματοποιήθηκε ολοκλήρωση των κορυφών των χρωματογραφημάτων.

3.3 Οργανολογία

***Εικόνα 5**: Πειραματική διάταξη ιοντικής χρωματογραφίας κατιόντων*

***Εικόνα 6**: Πειραματική διάταξη ιοντικής χρωματογραφίας ανιόντων*

- **Κινητή φάση**

Η κινητή φάση είναι ένα διάλυμα, του οποίου η σύσταση στην ιοντική χρωματογραφία εξαρτάται από το φορτίο, τη σταθερά ιονισμού και το μέγεθος των ιόντων, το είδος της στατική φάσης, το είδος του ανιχνευτή και την εφαρμογή ή μη συστήματος καταστολής σήματος.

Για το διαχωρισμό των ανιόντων επιλέγεται ένα βασικό διάλυμα και στο συγκεκριμένο πείραμα χρησιμοποιήθηκε διάλυμα όξινου ανθρακικού νατρίου $NaHCO_3/NaH_2CO_3$ με ροή βαθμιδωτής έκλουσης 1.5ml/min. Για το διαχωρισμό των κατιόντων χρησιμοποιείται ένα διάλυμα οξέος, σε αυτό το πείραμα επιλέχθηκε το μεθοσουλφονικό οξύ (MSA), το οποίο είναι ένα ισχυρό οξύ. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε ισοκρατική έκλουση με ροή 1ml/min.

Στο διαχωρισμό τόσο των ανιόντων, όσο και των κατιόντων, η κινητή φάση απαερώθηκε με τη χρήση αδρανούς αερίου He για περίπου 30 λεπτά, ώστε να απομακρυνθούν οι φυσαλίδες για την αποφυγή προβλημάτων στο διαχωρισμό ή στο σύστημα.

- **Αντλία**

Η αντλία καθορίζει τη ροή της κινητής φάσης μέσω της παλινδρομικής κίνησης ενός ή δύο πιστονιών, τοποθετημένα σε σειρά ή παράλληλα. Η χρήση ενός καταστολέα παλμών μετά το πιστόνι είναι απαραίτητη, ώστε να ομαλοποιηθεί η ροή της αντλίας και να μην έχει διακυμάνσεις για να πραγματοποιηθεί σωστά ο διαχωρισμός. Ο καταστολέας παλμών στην ιοντική χρωματογραφία είναι μία μεμβράνη. Η αντλία αποτελείται από τη βαλβίδα prime/purge, ώστε να αφαιρεθούν μέσω αυτής τυχόν φυσαλίδες μέσα στην κινητή φάση. Επιπλέον, υπάρχει η δυνατότητα από το σύστημα να ελεγχθεί η πίεση μέσα στη στήλη, όχι όμως να ρυθμιστεί.

- **Σύστημα εισαγωγής δείγματος**

Το σύστημα εισαγωγής δείγματος αποτελείται από ένα βρόγχο καθορισμένου όγκου και συνοδεύεται από ένα σύστημα αυτόματης δειγματοληψίας. Ο βρόγχος των ανιόντων επέτρεπε 200μl δείγματος να εισέρχονται στη στήλη, ενώ των κατιόντων 20μl.

- **Χρωματογραφική στήλη**

Στην ιοντική χρωματογραφία χρησιμοποιείται στήλη πληρώσεως, με το πληρωτικό υλικό να είναι ρητίνες ιονανταλλαγής. Η στήλη αποτελείται από δύο μέρη: την προστήλη και την κύρια στήλη. Και τα δύο μέρη είναι κατασκευασμένα από το ίδιο υλικό, με την προστήλη να έχει το ένα τρίτο του μήκους τη κύριας στήλης και να τοποθετείται πριν από αυτή. Στην προστήλη συγκρατούνται όλες οι ενώσεις που δεσμεύονται μόνιμα από το υλικό της στήλης, καθώς και οι ακαθαρσίες του δείγματος, προστατεύοντας έτσι την κύρια στήλη. Η κύρια στήλη και η προστήλη είναι υπεύθυνες για το χρωματογραφικό διαχωρισμό των ιόντων του δείγματος.

- **Σύστημα καταστολής σήματος**

Το σύστημα καταστολής σήματος χρησιμοποιείται για τη βελτίωση του σήματος των ιόντων. Έπειτα από τον διαχωρισμό των ιόντων είναι απαραίτητη η αδρανοποίηση του σήματος αγωγιμότητας του εκλουτή, ώστε το σήμα που προκύπτει να οφείλεται μόνο στα εκλουόμενα ιόντα του αναλύτη.

- **Ανιχνευτής**

Ο ανιχνευτής που χρησιμοποιήθηκε ήταν αγωγιμομετρικός, διότι τα εκλουόμενα ιόντα εμφάνιζαν ηλεκτρική αγωγιμότητα. Στο εσωτερικό τμήμα του ανιχνευτή υπάρχει ένα κελί, που περιέχει δύο ηλεκτρόδια μεταξύ των οποίων μετράται η αγωγιμότητα. Η καταγραφόμενη αγωγιμότητα αυξάνεται όσο διέρχονται τα ιόντα, μέχρι να φτάσει στην κορύφωση και έπειτα, μειώνεται καθώς τα ιόντα απομακρύνονται και η τιμή φτάνει σε αυτή του υποβάθρου. Ο ανιχνευτής βρισκόταν σε φούρνο σταθερής θερμοκρασίας, ώστε να μην μεταβάλλεται το σήμα του, λόγω εξωτερικών παραγόντων. Οι νόμοι που καθορίζουν την αρχή λειτουργίας του είναι ο νόμος του Ohm και ο νόμος του Kohlraush. Σύμφωνα με το νόμο του Ohm, η αγωγιμότητα είναι ανάλογη της έντασης του ρεύματος και αντιστρόφως ανάλογη του φορτίου, ενώ ο νόμος του Kohlraush ορίζει ότι κάθε ιόν συνεισφέρει ανεξάρτητα από τα υπόλοιπα στην ειδική αγωγιμότητα του διαλύματος.

- **Καταγραφικό**

Το καταγραφικό μετατρέπει το αναλογικό σήμα του ανιχνευτή σε ψηφιακό μέσω μίας κατάλληλης κάρτας και καταγράφεται με το αντίστοιχο λογισμικό σε μία μονάδα ηλεκτρονικού υπολογιστή.

***Πίνακας 1**: Τα μοντέλα των οργάνων που χρησιμοποιήθηκαν στις πειραματικές διατάξεις*

	ΚΑΤΙΟΝΤΑ	**ΑΝΙΟΝΤΑ**
ΚΙΝΗΤΗ ΦΑΣΗ	MSA 20mM	$NaHCO_3/Na_2CO_3$ 3.4/3.6mM
ΑΝΤΛΙΑ	Marathon IV HPLC pump	GP50 gradient pump DIONEX
LOOP	20μl	200μl
ΡΟΗ	1ml/min	1.5ml/min
ΣΤΗΛΗ/ΠΡΟΣΤΗΛΗ	CS12A 4×150mm guard CG12A 4×50mm	AS4A-SC 4×150mm guard AG4A-SC 4×50mm
ΚΑΤΑΣΤΟΛΕΑΣ	Dionex CERS 500 4mm	Dionex AERS 500 4mm
ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ	Dionex conductivity detector CDM-2	Dionex conductivity detector CD20
ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	15 λεπτά	13 λεπτά

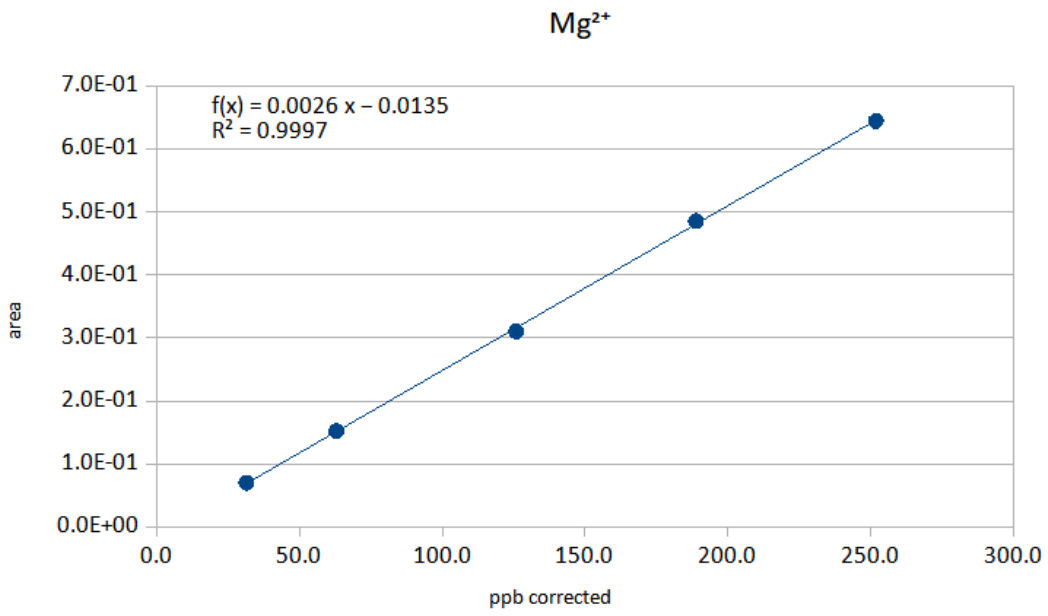
3.4 Πειραματική διαδικασία

Αρχικά, τα φίλτρα που περιείχαν τα ατμοσφαιρικά δείγματα κόπηκαν με ένα κοπίδι επιφάνειας 1.5cm^2. Το κομμάτι του φίλτρου που κόπηκε τοποθετήθηκε σε ένα πλαστικό φιαλίδιο. Έπειτα, πραγματοποιήθηκε εκχύλιση με υπερκάθαρο νερό όγκου 10ml με τη χρήση πιπέτας ακριβείας και στη συνέχεια τα φιαλίδια τοποθετήθηκαν στους υπερήχους για 45 λεπτά. Με το πέρας των 45 λεπτών, τοποθετήθηκαν σε κάθε φιαλίδιο σταγόνες χλωροφορμίου ($CHCl_3$). Το χλωροφόρμιο προστέθηκε ώστε να προστατευτούν τα δείγματα από βακτηριακές αλλοιώσεις και για να διατηρηθεί σταθερή η συγκέντρωσή τους κατά την παραμονή τους στο ψυγείο.

Πριν την ανάλυση του εκχυλισμένου διαλύματος, προηγήθηκε φιλτράρισμα αυτού με φίλτρο CHROMAFIL 0.15μm με μέγεθος πόρων 0.45μm και μεταφορά σε γυάλινα μπουκαλάκια (vials). Τα γυάλινα μπουκαλάκια τοποθετήθηκαν στον autosampler. Εκτός από τα μπουκαλάκια με τα δείγματα, στον autosampler τοποθετήθηκαν και μπουκαλάκια με πρότυπα διαλύματα με γνωστές συγκεντρώσεις των προς ανάλυση ιόντων. Να σημειωθεί ότι κάθε σκεύος που χρησιμοποιήθηκε ξεπλύθηκε πρώτα τρεις φορές με υπερκάθαρο νερό, ώστε να μην υπάρχουν επιμολύνσεις.

3.5 Ποσοτικός προσδιορισμός

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των κατιόντων και των ανιόντων μέσω των χρωματογραφημάτων που ελήφθησαν χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης. Τα πρότυπα διαλύματα είναι απαραίτητα για τη δημιουργία πρότυπης καμπύλης αναφοράς και αναλύθηκαν μαζί με τα άγνωστα δείγματα. Παρασκευάστηκαν σε διαφορετικές συγκεντρώσεις με αραίωση ενός αρχικού προτύπου (stock), το οποίο περιείχε όλα τα προς ανάλυση ιόντα. Για την ανάλυση των κατιόντων παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα με συγκεντρώσεις: 125ppb, 250ppb, 500ppb, 750ppb, 1ppm, 2.5ppm, 5ppm, 10ppm και 20ppm. Για την ανάλυση των ανιόντων οι συγκεντρώσεις των προτύπων ήταν: 125ppb, 250ppb, 500ppb, 750ppb, 1ppm, 1.5ppm, 2.5ppm, 5ppm, 7.5ppm, 10ppm και 15ppm. Στην Εικόνα 7 απεικονίζεται μία πρότυπη καμπύλη αναφοράς για τα κατιόντα μαγνησίου. Παρατηρείται ότι η τιμή του R^2 πλησιάζει τη μονάδα, δηλαδή υπάρχει πολύ καλή συσχέτιση.



Εικόνα 7*: Πρότυπη καμπύλη αναφοράς για τα κατιόντα μαγνησίου*

Στον Πίνακα 2 παρατίθενται τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου για κάθε ιόν που αναλύθηκε.

Πίνακας 2*: Όρια ανίχνευσης της μεθόδου για κάθε ιόν*

Ιόν	**Cl^-**	**Br^-**	**NO_3^-**	**HPO_4^{2-}**	**SO_4^{2-}**	**$C_2O_4^{2-}$**	**Na^+**	**NH_4^+**	**K^+**	**Mg^{2+}**	**Ca^{2+}**
Όριο ανίχνευσης (μgr/m³)	0.008	0.002	0.003	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002	0.003	0.002	0.002

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφηκε στην προηγούμενη ενότητα αναλύθηκαν τα ατμοσφαιρικά δείγματα από το σταθμό του Φινοκαλιά ως προς την ιοντική τους σύσταση. Τα δείγματα ελήφθησαν την περίοδο 26 Δεκεμβρίου 2021 έως 31 Δεκεμβρίου 2022. Υπολογίστηκε η μέση τιμή της συγκέντρωσης και η τυπική απόκλιση για κάθε ιόν (σε $\mu g/m^3$) με σκοπό τη μελέτη της ετήσιας διακύμανσης. Επιπροσθέτως, κατασκευάστηκαν συγκριτικά διαγράμματα, ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με τις πηγές προέλευσης των ιόντων. Το κριτήριο της συσχέτισης που χρησιμοποιήθηκε ήταν το R^2 της γραμμής τάσης στα αντίστοιχα διαγράμματα σύγκρισης. Ο συνολικός αριθμός των φίλτρων που χρησιμοποιήθηκαν για ανάλυση ήταν 342 και στους Πίνακες 3 και 4 παρουσιάζονται οι μέσες τιμές συγκέντρωσης και οι τυπικές αποκλίσεις κάθε ιόντος για κάθε μήνα σε $\mu g/m^3$. Να σημειωθεί ότι στην παρούσα εργασία δεν γίνεται κάποια αναφορά στα ιόντα Br^-, καθώς η τιμή της συγκέντρωσής τους βρίσκεται κυρίως κάτω από το όριο ανίχνευσής τους.

***Πίνακας 3**: Μέση τιμή συγκέντρωσης και τυπική απόκλιση κατιόντων σε μg/m³*

	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
Ιανουάριος	0.79 ± 0.43	0.12 ± 0.07	0.13 ± 0.05	0.10 ± 0.05	0.12 ± 0.05
Φεβρουάριος	1.11 ± 0.56	0.12 ± 0.10	0.16 ± 0.08	0.14 ± 0.07	0.22 ± 0.24
Μάρτιος	0.70 ± 0.28	0.16 ± 0.12	0.13 ± 0.04	0.10 ± 0.04	0.13 ± 0.14
Απρίλιος	1.12 ± 0.67	0.14 ± 0.15	0.13 ± 0.04	0.21 ± 0.11	1.97 ± 2.75
Μάιος	0.86 ± 0.56	0.30 ± 0.22	0.17 ± 0.09	0.15 ± 0.07	0.38 ± 0.28
Ιούνιος	0.78 ± 0.47	0.39 ± 0.26	0.15 ± 0.05	0.12 ± 0.05	0.28 ± 0.16
Ιούλιος	1.25 ± 0.66	0.31 ± 0.23	0.15 ± 0.07	0.17 ± 0.08	0.25 ± 0.12
Αύγουστος	0.79 ± 0.43	0.40 ± 0.25	0.14 ± 0.06	0.11 ± 0.05	0.23 ± 0.12
Σεπτέμβριος	0.91 ± 0.47	0.34 ± 0.25	0.15 ± 0.05	0.13 ± 0.06	0.42 ± 0.53
Οκτώβριος	1.26 ± 0.62	0.25 ± 0.19	0.21 ± 0.06	0.16 ± 0.07	0.43 ± 0.73
Νοέμβριος	1.17 ± 0.47	0.28 ± 0.20	0.26 ± 0.10	0.16 ± 0.06	0.59 ± 0.88
Δεκέμβριος	0.91 ± 0.49	0.22 ± 0.15	0.22 ± 0.07	0.11 ± 0.05	0.41 ± 0.52

***Πίνακας 4**: Μέση τιμή συγκέντρωσης και τυπική απόκλιση ανιόντων σε μg/m³*

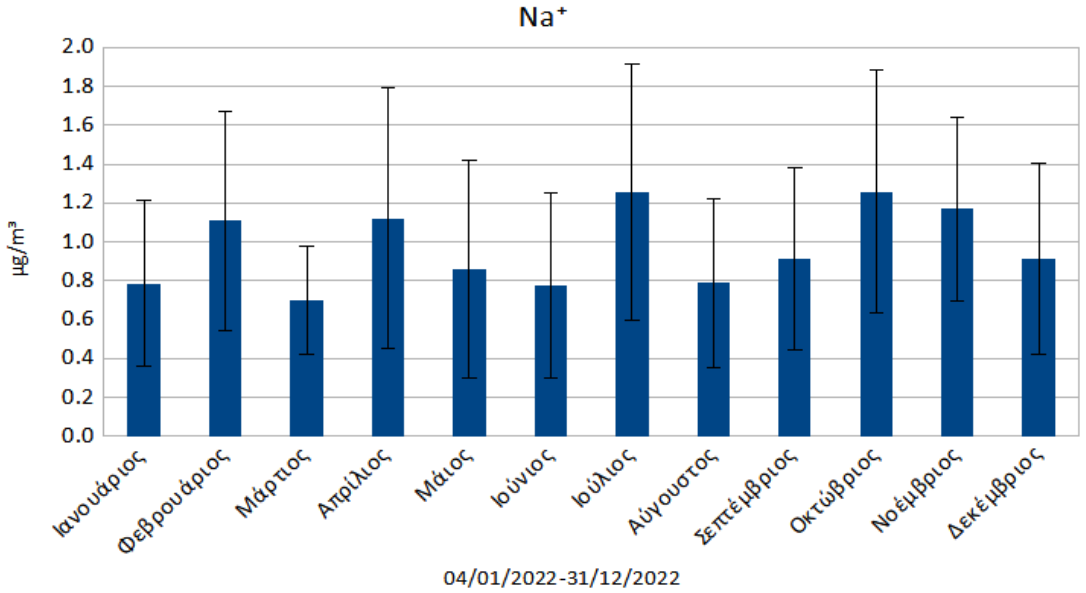
	Cl^-	NO_3^-	HPO_4^{2-}	SO_4^{2-}	$C_2O_4^{2-}$
Ιανουάριος	0.79 ± 0.61	0.39 ± 0.23	0.02 ± 0.01	1.07 ± 0.52	0.13 ± 0.07
Φεβρουάριος	1.20 ± 1.01	0.82 ± 0.57	0.06 ± 0.04	1.51 ± 0.62	0.16 ± 0.06
Μάρτιος	0.33 ± 0.28	0.49 ± 0.32	0.08 ± 0.04	1.68 ± 0.65	0.15 ± 0.05
Απρίλιος	1.19 ± 1.13	1.56 ± 0.82	0.10 ± 0.03	2.32 ± 1.03	0.25 ± 0.11
Μάιος	0.40 ± 0.52	0.94 ± 0.53	0.08 ± 0.05	2.38 ± 0.55	0.26 ± 0.07
Ιούνιος	0.25 ± 0.16	0.59 ± 0.42	0.06 ± 0.03	2.86 ± 0.75	0.23 ± 0.08
Ιούλιος	0.73 ± 0.63	0.91 ± 0.52	0.07 ± 0.05	2.73 ± 0.61	0.27 ± 0.11
Αύγουστος	0.29 ± 0.15	0.51 ± 0.33	0.12 ± 0.05	3.10 ± 1.06	0.18 ± 0.07
Σεπτέμβριος	0.55 ± 0.48	0.79 ± 0.64	0.04 ± 0.02	2.50 ± 0.90	0.15 ± 0.06
Οκτώβριος	0.89 ± 0.68	1.07 ± 0.54	0.05 ± 0.04	2.39 ± 0.75	0.17 ± 0.05
Νοέμβριος	0.86 ± 0.68	1.06 ± 0.56	0.05 ± 0.03	2.22 ± 0.98	0.14 ± 0.05
Δεκέμβριος	0.79 ± 0.79	0.90 ± 0.69	0.06 ± 0.03	1.60 ± 0.80	0.08 ± 0.04

4.1 Ετήσιες διακυμάνσεις

- **Ιόντα φυσικής προέλευσης**

Ετήσια μεταβολή Na^+

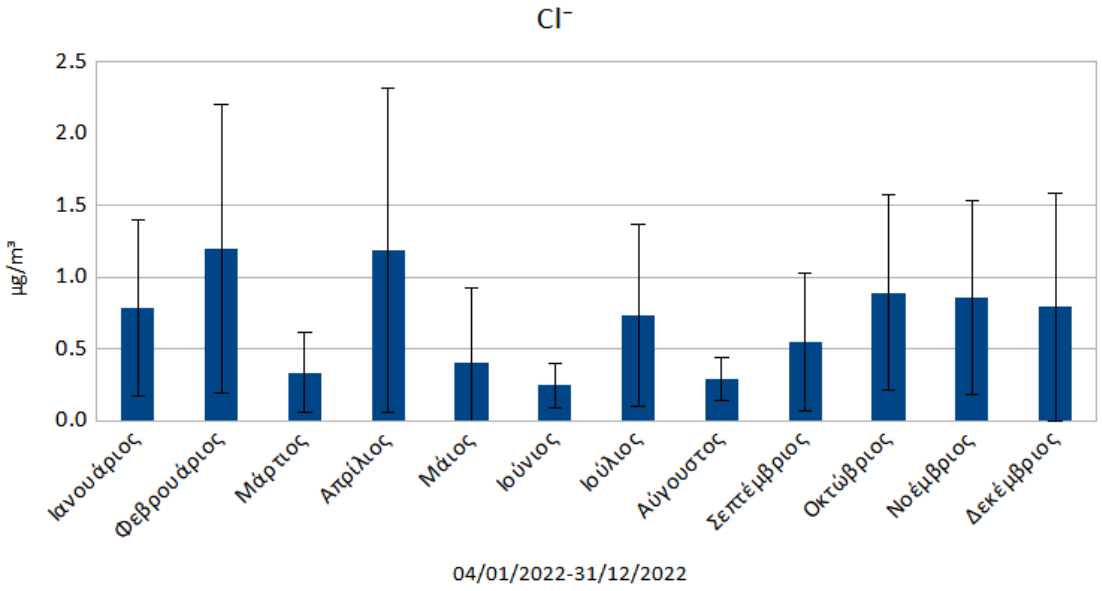
Τα κατιόντα νατρίου είναι σχεδόν αποκλειστικά φυσικής προέλευσης με την κύρια πηγή να είναι η θάλασσα. Στη συγκεκριμένη μελέτη τα ιόντα νατρίου εμφάνισαν τη μέγιστη τιμή συγκέντρωσης τον μήνα Οκτώβριο (1.26 ± 0.62 μg/m^3), ενώ η ελάχιστη τιμή παρατηρήθηκε τον μήνα Μάρτιο (0.7 ± 0.28 μg/m^3). Οι αυξημένες τιμές κατά τους μήνες Ιούλιο και Οκτώβριο ενδεχομένως να οφείλονται στα μελτέμια που μεταφέρουν σωματίδια θαλάσσιας προέλευσης. Επιπλέον, οι σχετικά υψηλές τιμές κατά τους μήνες Φεβρουάριο, Απρίλιο και Νοέμβριο ίσως οφείλονται στη μεταφορά θαλάσσιου αερολύματος από τη θάλασσα που βρίσκεται κοντά στο σταθμό του Φινοκαλιά. Οι χαμηλές μέσες τιμές που παρατηρήθηκαν κυρίως τον Μάρτιο, τόσο στα κατιόντα νατρίου, όσο και στα υπόλοιπα ιόντα, ενδεχομένως οφείλονται στον μικρό αριθμό δειγμάτων που αναλύθηκαν για αυτό τον μήνα (8 δείγματα).



***Εικόνα 8**: Μέση ετήσια μεταβολή συγκέντρωσης κατιόντων νατρίου (μg/m^3)*

Ετήσια μεταβολή Cl^-

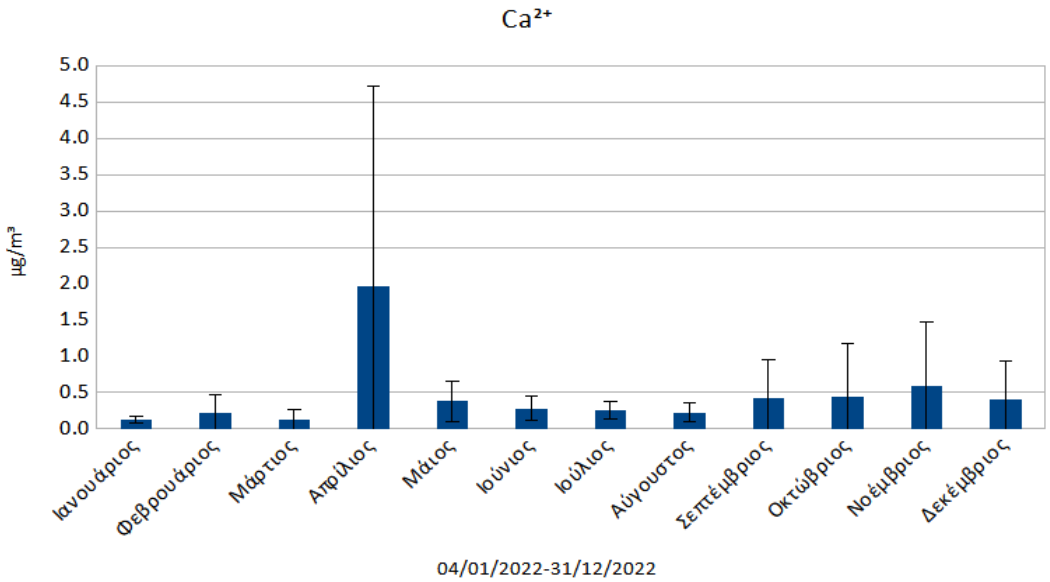
Τα ανιόντα χλωρίου, σε αντίθεση με τα κατιόντα νατρίου έχουν φυσική αλλά και ανθρωπογενή προέλευση. Τα ανιόντα χλωρίου, εμφάνισαν μέγιστη μέση τιμή τον μήνα Φεβρουάριο (1.2 ± 1.01 μg/m^3), ενώ η ελάχιστη τιμή εμφανίστηκε τον μήνα Ιούνιο (0.25 ± 0.16 μg/m^3). Τα ανιόντα χλωρίου και τα κατιόντα νατρίου εμφανίζουν την ίδια τάση στη μεταβολή της συγκέντρωσης και στη συνέχεια, από τη σύγκριση του Na^+ και του Cl^-, θα επεξηγηθεί η σχέση μεταξύ των ιόντων, καθώς και οι αποκλίσεις που παρατηρούνται.



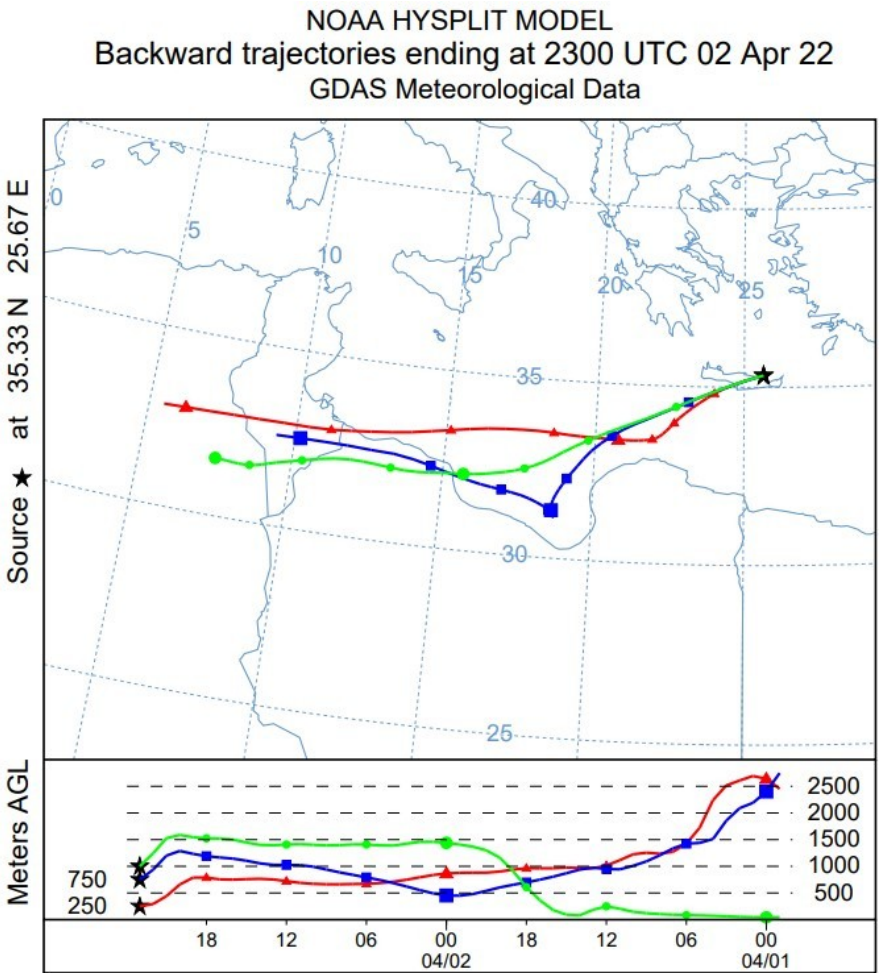
***Εικόνα 9**: Μέση ετήσια μεταβολή συγκέντρωσης ανιόντων χλωρίου (μg/m³)*

<u>Ετήσια μεταβολή Ca^{2+}</u>

Τα κατιόντα ασβεστίου έχουν κυρίως φυσική προέλευση, με την κύρια πηγή να είναι η σκόνη του εδάφους. Επιπλέον, η συγκέντρωσή τους μπορεί να οφείλεται σε μικρότερο βαθμό και από τη μεταφορά αερολυμάτων από τη θάλασσα. Η μέγιστη τιμή για τα κατιόντα ασβεστίου παρατηρήθηκε τον μήνα Απρίλιο (1.97 ± 2.75 μg/m³), ενώ η ελάχιστη τον μήνα Ιανουάριο (0.12 ± 0.05 μg/m³). Οι υψηλές τιμές συγκέντρωσης αποδίδονται σε επεισόδια σκόνης από τη Βόρεια Αφρική και την έρημο Σαχάρα, λόγω ανέμων ή άλλων φυσικών διεργασιών, όπως φαίνεται και από το γράφημα της Εικόνας 11. Συγκριτικά με τον Απρίλιο, τους υπόλοιπους μήνες οι τιμές είναι αρκετά χαμηλές και ιδιαίτερα τον Ιανουάριο, τον Φεβρουάριο και τον Μάρτιο αλλά και τους καλοκαιρινούς μήνες.



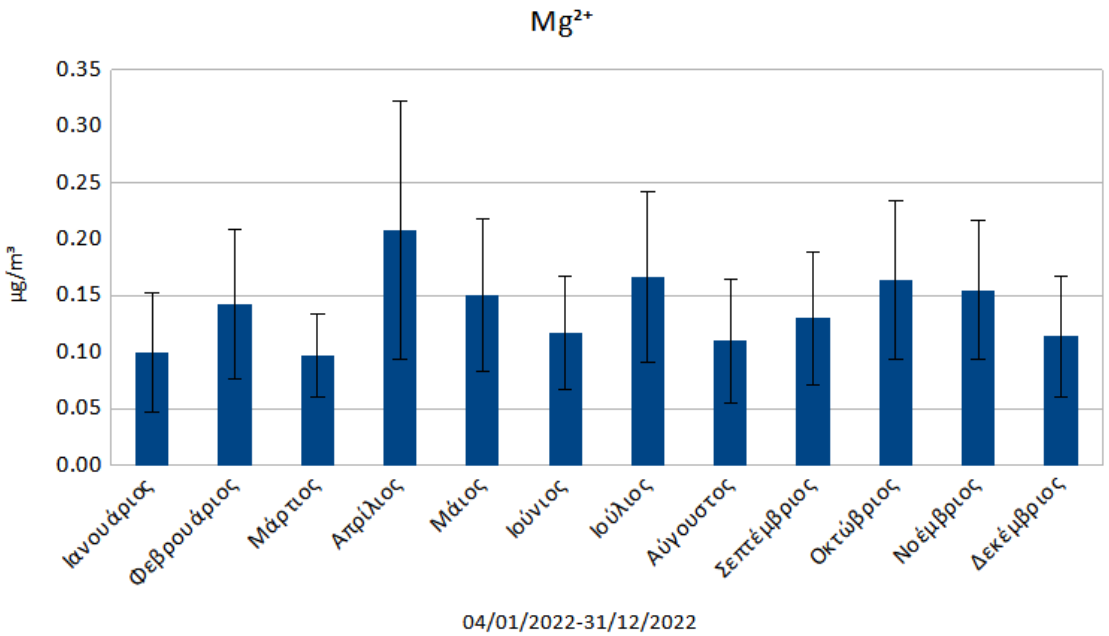
***Εικόνα 10**: Μέση ετήσια μεταβολή συγκέντρωσης κατιόντων ασβεστίου (μg/m³)*



Εικόνα 11*: Απεικόνιση των μετεωρολογικών φαινομένων, στα οποία οφείλεται η αυξημένη συγκέντρωση κατιόντων ασβεστίου τον Απρίλιο (02/04/2022)*

<u>Ετήσια μεταβολή Mg^{2+}</u>

Τα κατιόντα μαγνησίου έχουν κυρίως φυσική προέλευση, με κυριότερη πηγή να θεωρείται η θάλασσα στην περιοχή του Φινοκαλιά, αλλά και η σκόνη του εδάφους. Η μέγιστη τιμή παρατηρήθηκε τον μήνα Απρίλιο (0.21 ± 0.11 μg/m^3), ενώ η ελάχιστη τον μήνα Μάρτιο (0.10 ± 0.04 μg/m^3). Σύμφωνα με το γράφημα παρατηρείται μία σχετικά ομαλή τάση όσον αφορά τη συγκέντρωση των κατιόντων μαγνησίου, η οποία ενδεχομένως οφείλεται στην ύπαρξη δύο πηγών εκπομπής τους, τη θάλασσα και το έδαφος.

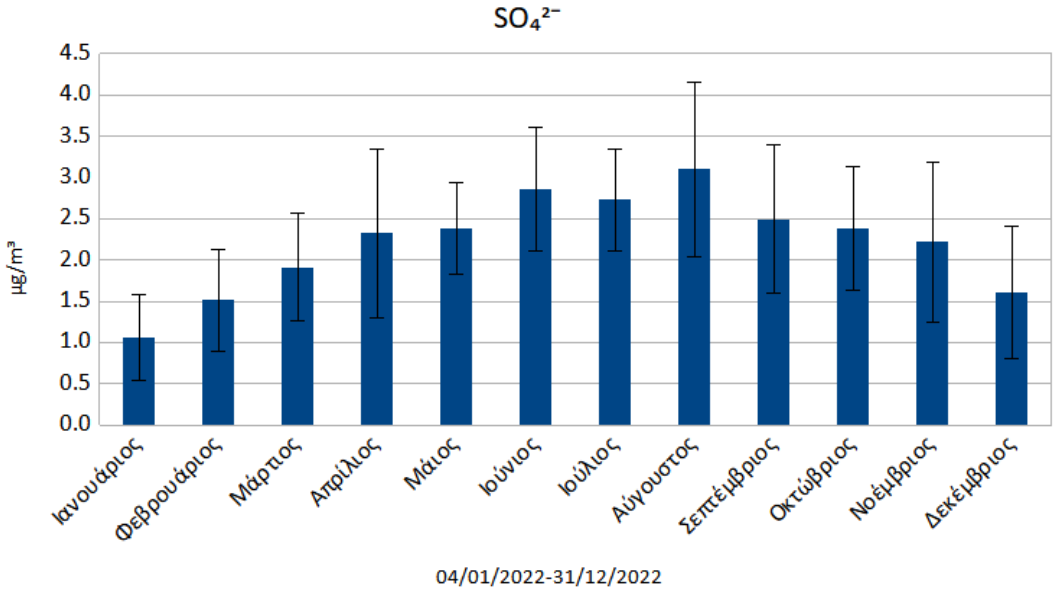


***Εικόνα 12**: Μέση ετήσια μεταβολή συγκέντρωσης κατιόντων μαγνησίου (μg/m³)*

- **Ιόντα ανθρωπογενούς προέλευσης**

<u>Ετήσια μεταβολή SO_4^{2-}</u>

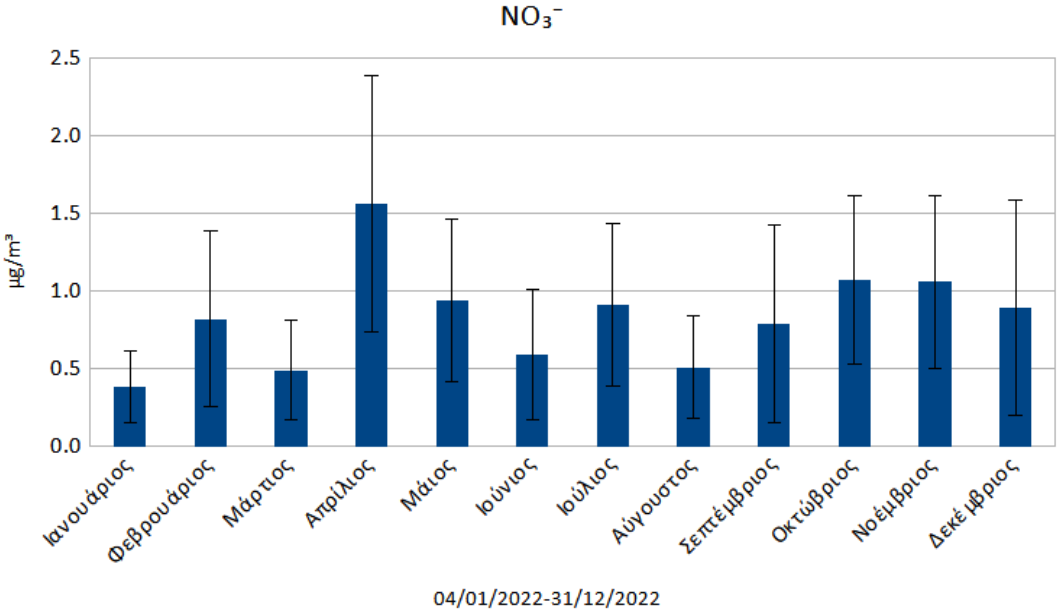
Τα θειικά ανιόντα προέρχονται κυρίως από ανθρωπογενή δραστηριότητα και αποτελούν σε μεγάλο ποσοστό δευτερογενές αερόλυμα, που προέρχεται από χημικές διεργασίες πρωτογενών αέριων ρύπων, όπως το διοξείδιο του θείου (SO_2) και το διμεθυλοσουλφίδιο (DMS). Η μέγιστη τιμή παρατηρήθηκε τον μήνα Αύγουστο (3.10 ± 1.06 μg/m³), ενώ η ελάχιστη τον μήνα Ιανουάριο (1.07 ± 0.52 μg/m³). Γενικά, οι μεγαλύτερες τιμές εμφανίστηκαν του καλοκαιρινούς μήνες, αλλά και τον Σεπτέμβριο, ίσως λόγω της αυξημένης φωτοχημικής δραστηριότητας εξαιτίας της ηλιοφάνειας.



***Εικόνα 13**: Μέση ετήσια μεταβολή συγκέντρωσης θειικών ανιόντων (μg/m³)*

Ετήσια μεταβολή NO_3^-

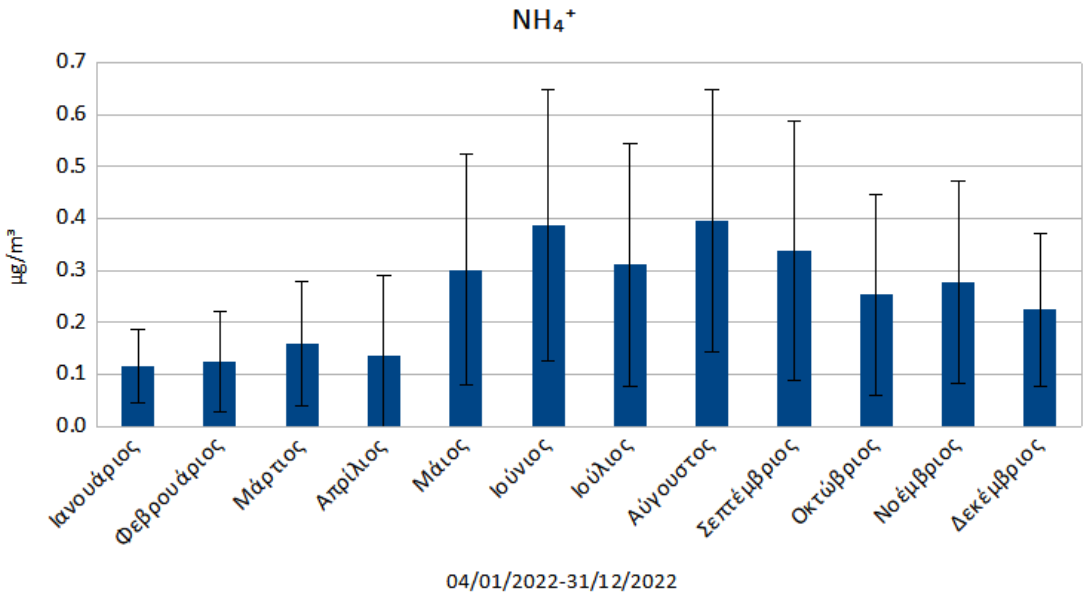
Τα νιτρικά ιόντα έχουν κυρίως ανθρωπογενή προέλευση και δευτερευόντως φυσική. Προέρχονται από τις μηχανές εσωτερικής καύσης και τη βιομηχανία, ωστόσο ένα μικρότερο ποσοστό της συγκέντρωσής τους οφείλεται σε φυσικές διεργασίες όπως η οξείδωση των οξειδίων του αζώτου λόγω των κεραυνών. Η μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης παρατηρήθηκε τον μήνα Απρίλιο (1.56 ± 0.82 μg/m^3), ενώ η ελάχιστη τον μήνα Ιανουάριο (0.39 ± 0.23 μg/m^3). Η μέγιστη τιμή παρατηρήθηκε τον μήνα που εμφανίστηκε το επεισόδιο σκόνης από την Αφρική, το οποίο συνέβαλε στην υψηλή συγκέντρωση νιτρικών εκείνη την περίοδο. Τα νιτρικά ιόντα, όπως αναφέρθηκε, έχουν κυρίως ανθρωπογενή προέλευση και μεταφέρονται μαζί με τη σκόνη. Οι υψηλές συγκεντρώσεις των νιτρικών ιόντων οφείλονται στην αυξημένη φωτοχημική δραστηριότητα λόγω ηλιοφάνειας. Για το λόγο αυτό θα ήταν αναμενόμενο τους καλοκαιρινούς μήνες να παρατηρούνται υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικών, κάτι το οποίο δεν συμβαίνει. Αυτή η παρατήρηση εξηγείται πιθανώς από την επικράτηση υψηλής θερμοκρασίας, η οποία μετατόπισε τη θερμοδυναμική ισορροπία των νιτρικών προς την αέρια φάση ($NH_4NO_3 \leftrightarrows NH_4^+ + NO_3^-$) και κατ' επέκταση τα νιτρικά ιόντα, τα οποία σχηματίζονται δευτερογενώς, να μεταβούν από τη σωματιδιακή μορφή NH_4NO_3 στην αέρια HNO_3 και να μη συλλέχθηκαν στο φίλτρο δειγματοληψίας (Chow et al., 1994). Επιπρόσθετα, διαπιστώθηκε από τον γραμμομοριακό λόγο SO_4^{2-}/NH_4^+ ότι η αμμωνία βρισκόταν σε έλλειμμα στην ατμόσφαιρα και δεν θα μπορούσε να αντιδράσει με το HNO_3, ώστε να προκύψει το αερόλυμα ($NH_3 + HNO_3 \leftrightarrows NH_4NO_3$).



***Εικόνα 14**: Μέση ετήσια μεταβολή συγκέντρωσης νιτρικών ανιόντων (μg/m^3)*

Ετήσια μεταβολή NH_4^+

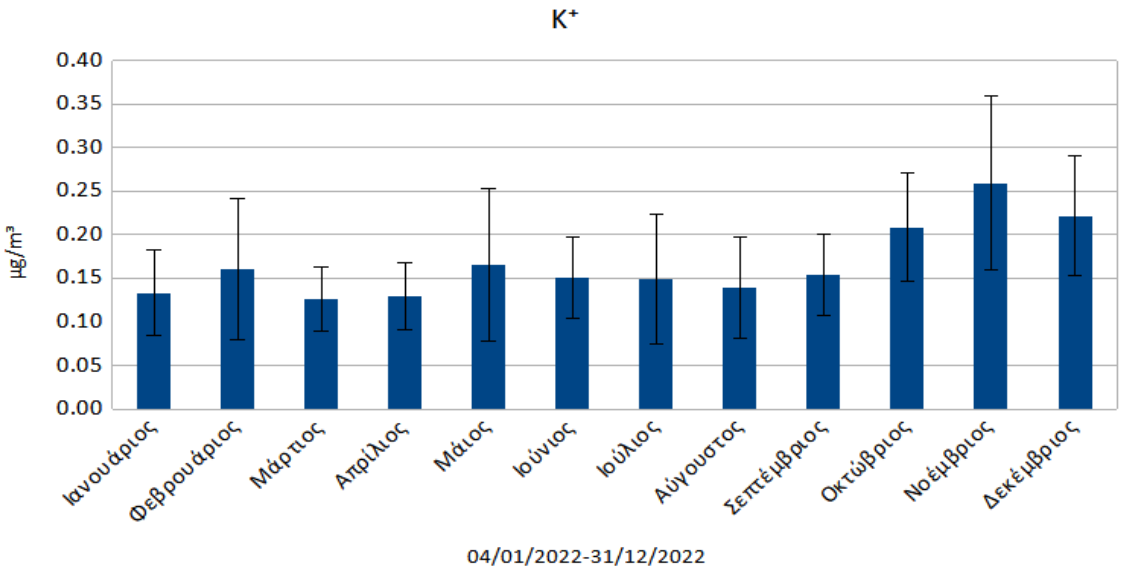
Οι κύριες πηγές προέλευσης των κατιόντων αμμωνίου είναι ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως η γεωργία και η κτηνοτροφία, για το λόγο αυτό σε γενικές γραμμές τους θερμούς μήνες εμφανίζονται υψηλότερες τιμές συγκέντρωσης. Η υψηλότερη μέση τιμή εμφανίστηκε τον μήνα Αύγουστο (0.4 ± 0.25 μg/m^3), ενώ η χαμηλότερη τον μήνα Ιανουάριο (0.12 ± 0.07 μg/m^3). Παρατηρείται μία παρόμοια τάση στη συμπεριφορά των αμμωνιακών και των θειικών ιόντων, η οποία ερμηνεύεται από την εξουδετέρωση του H_2SO_4 από την NH_3.



***Εικόνα 15**: Μέση ετήσια μεταβολή συγκέντρωσης κατιόντων αμμωνίου (μg/m³)*

<u>Ετήσια μεταβολή K^+</u>

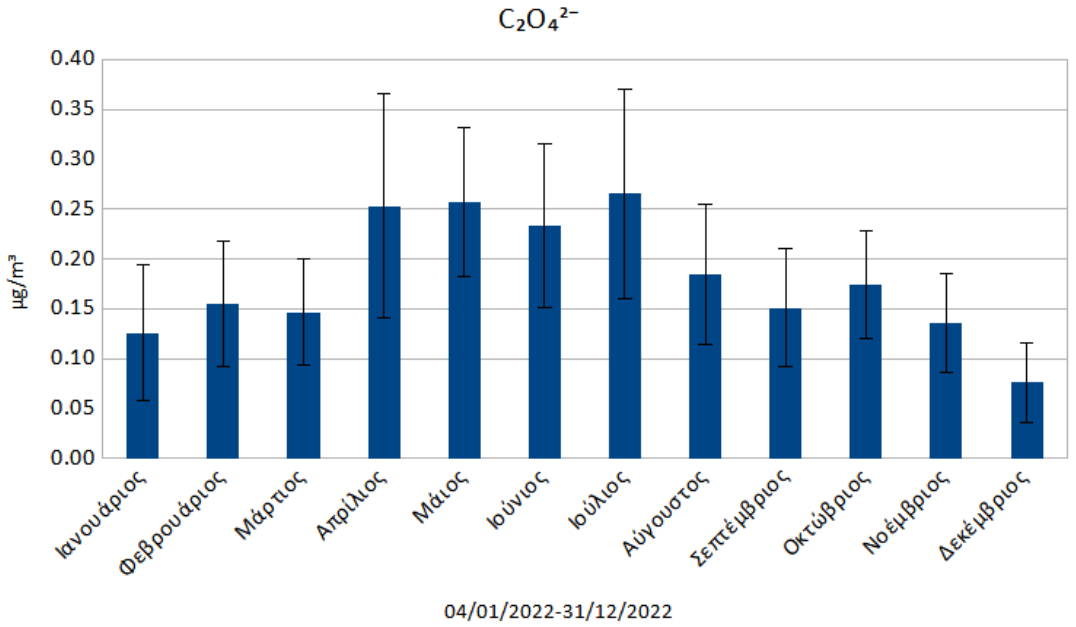
Τα ιόντα καλίου προέρχονται κατά κύριο λόγο από την καύση βιομάζας και τη σκόνη, ενώ οι πυρκαγιές επηρεάζουν σημαντικά τα επίπεδά τους. Επίσης, ένα μικρό ποσοστό της συγκέντρωσης προέρχεται από θαλάσσια εκπομπή. Η μέγιστη μέση τιμή παρατηρήθηκε τον μήνα Νοέμβριο (0.26 ± 0.1 μg/m³), ενώ η ελάχιστη τον μήνα Μάρτιο (0.13 ± 0.04 μg/m³). Ενδεχομένως οι παρατηρούμενες υψηλές τιμές των ψυχρών μηνών να προέκυψαν από καύση κλαδιών από τους βοσκούς. Επιπλέον, οι υψηλές τιμές τους μήνες Νοέμβριο και Δεκέμβριο, ίσως οφείλονται στην σκόνη, όπως συμβαίνει και με τα κατιόντα ασβεστίου, τα οποία επίσης παρουσιάζουν ελαφρώς αυξημένη συγκέντρωση αυτούς τους μήνες.



***Εικόνα 16**: Μέση ετήσια μεταβολή συγκέντρωσης κατιόντων καλίου (μg/m³)*

Ετήσια μεταβολή $C_2O_4^{2-}$

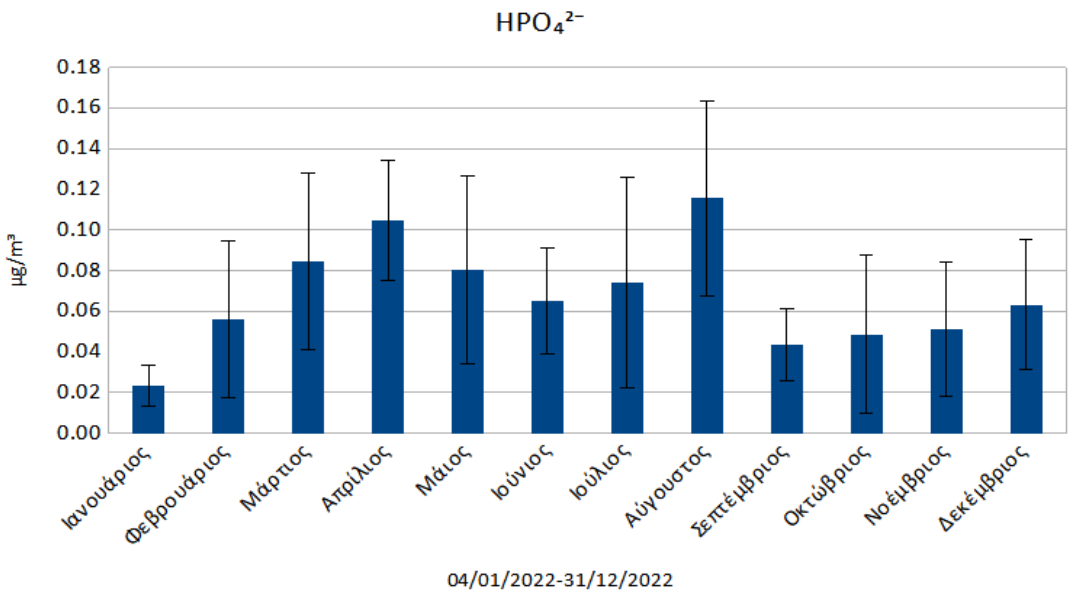
Τα οξαλικά ιόντα έχουν βιογενή και ανθρωπογενή προέλευση. Εκπέμπονται απευθείας από την καύση των ορυκτών καυσίμων και της βιομάζας, ωστόσο ένα μέρος της συγκέντρωσής τους προέρχεται από τη φωτοχημική οξείδωση των πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs). Η μέγιστη μέση τιμή συγκέντρωσης εμφανίστηκε τον μήνα Ιούλιο (0.27 ± 0.11 μg/m^3), ενώ η ελάχιστη τον μήνα Δεκέμβριο (0.08 ± 0.04 μg/m^3). Γενικά, τους θερμούς μήνες παρατηρήθηκαν οι υψηλότερες συγκεντρώσεις, σε αντίθεση με τους ψυχρούς μήνες, κατά τους οποίους υπήρξε εμφανής μείωση των τιμών συγκέντρωσης στην ατμόσφαιρα.



***Εικόνα 17**: Ετήσια μεταβολή συγκέντρωσης οξαλικών ανιόντων (μg/m^3)*

Ετήσια μεταβολή HPO_4^{2-}

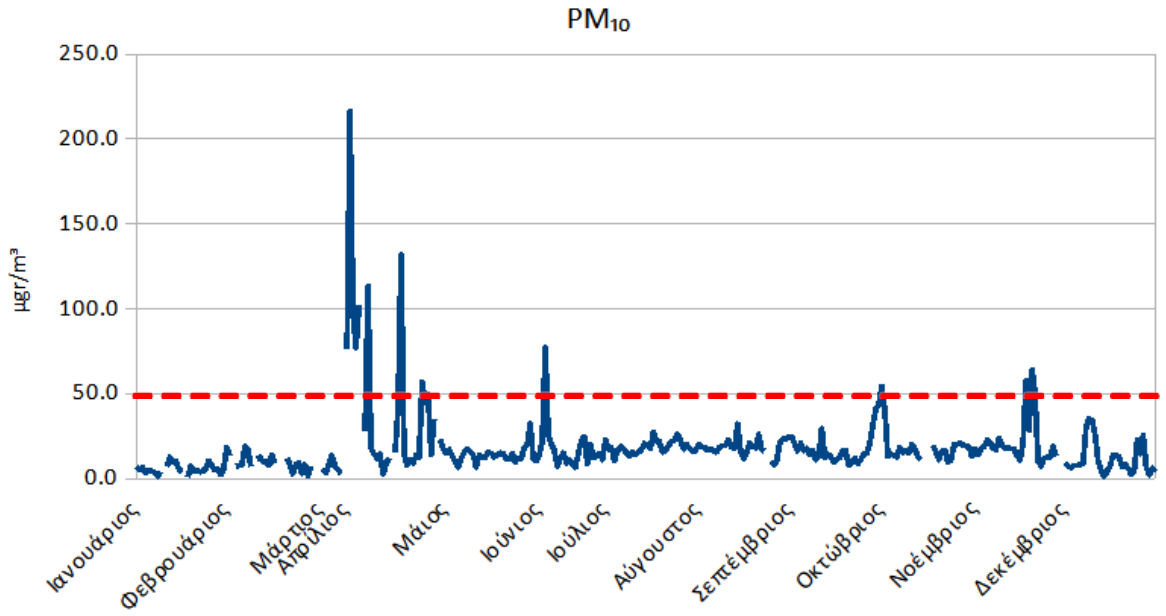
Οι πηγές των φωσφορικών ανιόντων στην ατμόσφαιρα είναι κυρίως ανθρωπογενείς, όπως για παράδειγμα η γεωργία και η κτηνοτροφία. Επιπλέον, προέρχονται και από τη σκόνη της ερήμου Σαχάρα. Η μέγιστη τιμή συγκέντρωσης παρατηρήθηκε τον μήνα Αύγουστο (0.12 ± 0.05 μg/m^3), ενώ η ελάχιστη τον μήνα Ιανουάριο (0.02 ± 0.01 μg/m^3). Η υψηλή μέση τιμή τον Απρίλιο οφείλεται στο επεισόδιο σκόνης από την έρημο Σαχάρα (βλ. Εικόνα 11).



***Εικόνα 18**: Μέση ετήσια μεταβολή συγκέντρωσης φωσφορικών ανιόντων (μg/m³)*

<u>Ετήσια διακύμανση και επίπεδα συγκεντρώσεων PM_{10}</u>

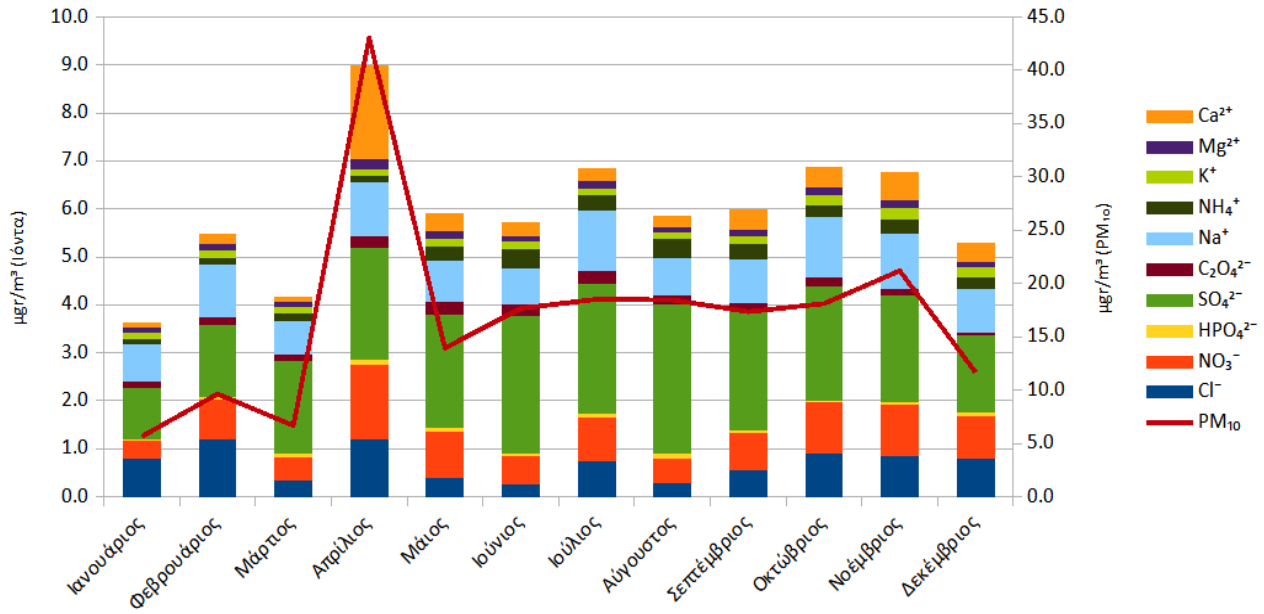
Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Ένωση η μέση ετήσια οριακή τιμή συγκέντρωσης PM_{10} σωματιδίων είναι 40 μg/m^3, ενώ το ημερήσιο όριο είναι 50 μg/m^3. Η μέση τιμή της συγκέντρωσης των PM_{10} σωματιδίων για την περιοχή του Φινοκαλιά κατά το έτος 2022 είναι 17.66 ± 18.93 μg/m^3, η οποία βρίσκεται κάτω από το ετήσιο όριο των 40 μg/m^3. Στο χρονικό διάστημα κατά το οποίο έλαβε χώρα η μελέτη παρατηρήθηκαν 13 υπερβάσεις του μέσου ημερήσιου ορίου των 50 μg/m^3 (κόκκινη διακεκομμένη γραμμή στο γράφημα της Εικόνας 17). Σύμφωνα με τη νομοθεσία ο μέγιστος αριθμός των επιτρεπτών υπερβάσεων σε ένα ημερολογιακό έτος είναι 35. Συμπερασματικά, από την ανάλυση των μετρήσεων της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην περιοχή του Φινοκαλιά για το έτος 2022, οι τιμές των συγκεντρώσεων των PM_{10} σωματιδίων σε ετήσια αλλά και ημερήσια κλίμακα είναι εντός των ορίων που έχει θέσει η Ευρωπαϊκή Ένωση.



***Εικόνα 19**: Ετήσια διακύμανση της συγκέντρωσης των PM_{10} σωματιδίων ($\mu g/m^3$). Με μπλε χρώμα φαίνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης των PM_{10} σωματιδίων, ενώ η κόκκινη διακεκομμένη γραμμή δείχνει το μέσο ημερήσιο όριο της συγκέντρωσης των PM_{10} σωματιδίων που έχει οριστεί από την Ε.Ε.*

<u>Ετήσια διακύμανση όλων των ιόντων και των PM_{10} σωματιδίων</u>

Στην Εικόνα 18 απεικονίζεται το γράφημα με τις ετήσιες διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων όλων των ιόντων και των PM_{10} σωματιδίων για το έτος 2022. Παρατηρείται ότι η συγκέντρωση των PM_{10} σωματιδίων είναι σαφώς υψηλότερη σε σύγκριση με τη συγκέντρωση των ιόντων που αναλύθηκαν. Η μέγιστη τιμή συγκέντρωσης των PM_{10} σωματιδίων εμφανίστηκε τον μήνα Απρίλιο (43.04 ± 48.35 $\mu g/m^3$), ενώ η ελάχιστη τον μήνα Ιανουάριο (5.65 ± 2.72 $\mu g/m^3$). Η διακύμανση της συνολικής συγκέντρωσης των ιόντων είναι όμοια με τη διακύμανση των σωματιδίων, παρουσιάζοντας αύξηση τον μήνα Απρίλιο. Αυτή η αύξηση οφείλεται σε επεισόδιο σκόνης που προήλθε από την έρημο της Σαχάρα (βλ. Εικόνα 11). Είναι εμφανές ότι τα ιόντα με τη μεγαλύτερη συνεισφορά είναι τα SO_4^{2-}, Na^+, NO_3^-, Cl^- και Ca^{2+}. Οι συγκεντρώσεις νατρίου και χλωρίου είναι σχετικά υψηλές, καθώς η περιοχή δειγματοληψίας είναι παραθαλάσσια και αυτά τα ιόντα έχουν κυρίως θαλάσσια προέλευση. Επιπλέον, οι τιμές των ιόντων ασβεστίου είναι αρκετά υψηλές, κυρίως τον μήνα Απρίλιο, καθώς τα κατιόντα Ca^{2+} έχουν κυρίως εδαφική προέλευση και λόγω των έντονων ανέμων μεταφέρονται από το έδαφος προς την ατμόσφαιρα. Επίσης, οι υψηλές τιμές της συγκέντρωσής τους οφείλονται και σε επεισόδια μεταφοράς Σαχαριανής σκόνης. Όσον αφορά στα θειικά ιόντα έχουν κατά κύριο λόγο ανθρωπογενή προέλευση (καύση ορυκτών καυσίμων και βιομάζας) και σε μικρότερο βαθμό προέρχονται από φυσικές πηγές (ηφαιστειακές εκπομπές SO_2, βιογενείς εκπομπές DMS). Τα νιτρικά ιόντα προέρχονται κυρίως από ανθρωπογενείς δραστηριότητες αλλά και από την οξείδωση του ατμοσφαιρικού αζώτου μέσω κεραυνών προς παραγωγή κυρίως μονοξειδίου του αζώτου, έπειτα νιτρικού οξέος και τέλος νιτρικών ιόντων στη σωματιδιακή φάση. Τα μέγιστα των νιτρικών και θειικών ιόντων οφείλονται στη μεταφορά τους από την Ευρώπη, λόγω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων. Από τις Εικόνες 30 και 31 παρατηρείται ότι άνεμοι που προέρχονται από τον βορρά φτάνουν στην περιοχή δειγματοληψίας και μεταφέρουν σωματίδια που περιέχουν αυτά τα ιόντα.



***Εικόνα 20**: Ετήσια διακύμανση συγκέντρωσης όλων των ιόντων και των PM_{10} σωματιδίων ($\mu g/m^3$). Στον αριστερό κατακόρυφο άξονα αντιστοιχεί η συγκέντρωση όλων των ιόντων, ενώ στον δεξιό αντιστοιχεί η συγκέντρωση των PM_{10} σωματιδίων.*

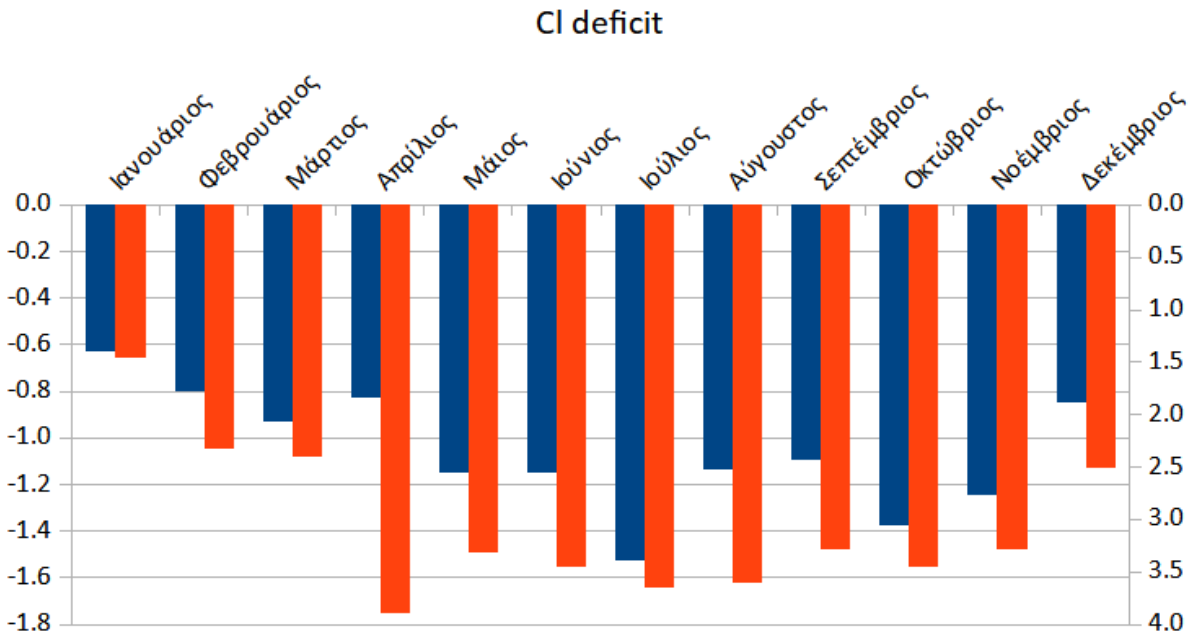
4.2 Συσχετίσεις

- **Σύγκριση Cl^-/Na^+**

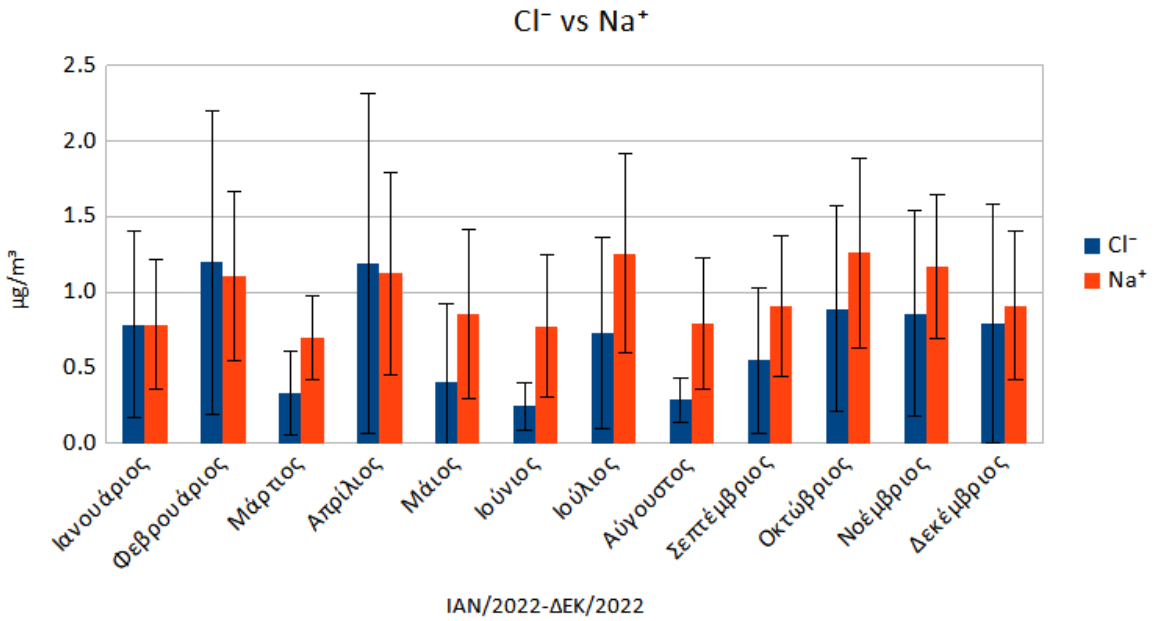
Τα ιόντα νατρίου και χλωρίου έχουν ως κοινή πηγή προέλευσης κυρίως τη θάλασσα και από τη σύγκριση των τιμών συγκέντρωσής τους, διαπιστώθηκε έλλειμμα χλωρίου. Το έλλειμμα χλωρίου γενικά παρατηρείται σε παράκτιες περιοχές όπως του Φινοκαλιά, διότι το χλώριο στη σωματιδιακή φάση αντικαθίσταται από ισχυρά όξινες ενώσεις, όπως SO_4^{2-} και NO_3^-, καθώς και από άλλα ανιόντα χαμηλού μοριακού βάρους (Kerminen et al., 1998). Καθώς το χλώριο της σωματιδιακής φάσης αντιδρά με τις όξινες ενώσεις παράγεται αέριο HCl ή άλλες πτητικές ενώσεις, με αποτέλεσμα να υπάρχει χαμηλότερη συγκέντρωση χλωρίου στην ατμόσφαιρα. Επίσης, υπολογίστηκε το έλλειμμα χλωρίου από την εξίσωση: Cl deficit = Cl measured – (Na × 1.8). Παρατηρήθηκε ότι η περίοδος με το μεγαλύτερο έλλειμμα χλωρίου ήταν από τον Μάιο έως τον Νοέμβριο, ενώ ο μήνας με το μεγαλύτερο έλλειμμα ήταν ο Ιούλιος, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 21. Τέλος, από τη σύγκριση με το άθροισμα της συγκέντρωσης των ιόντων SO_4^{2-} και NO_3^-, παρατηρήθηκε ότι η περίοδος με την μεγαλύτερη συγκέντρωση αυτών των ιόντων ήταν από τον Απρίλιο έως τον Νοέμβριο, η οποία ταυτίζεται σε μεγάλο βαθμό με την περίοδο που εμφανίστηκε το μεγαλύτερο έλλειμμα χλωρίου. Η υψηλή συγκέντρωση των ιόντων SO_4^{2-} και NO_3^- οδηγεί στο παρατηρούμενο έλλειμμα χλωρίου, καθώς λαμβάνουν χώρα οι εξής αντιδράσεις:

- $2\ NaCl_{(s)} + H_2SO_{4(g)} \rightarrow 2\ HCl_{(g)} + Na_2SO_{4(s)}$
- $NaCl_{(s)} + HNO_{3(g)} \rightarrow HCl_{(g)} + NaNO_{3(s)}$

Το χλώριο, σύμφωνα με τις παραπάνω αντιδράσεις, μεταβαίνει από την σωματιδιακή φάση στην αέρια και δεν ανιχνεύθηκε στα δείγματα που αναλύθηκαν. Αντιθέτως, τα νιτρικά και τα θειικά ιόντα μετέβησαν από την αέρια φάση στη σωματιδιακή, με αποτέλεσμα την παρατηρούμενη υψηλή συγκέντρωσή τους.



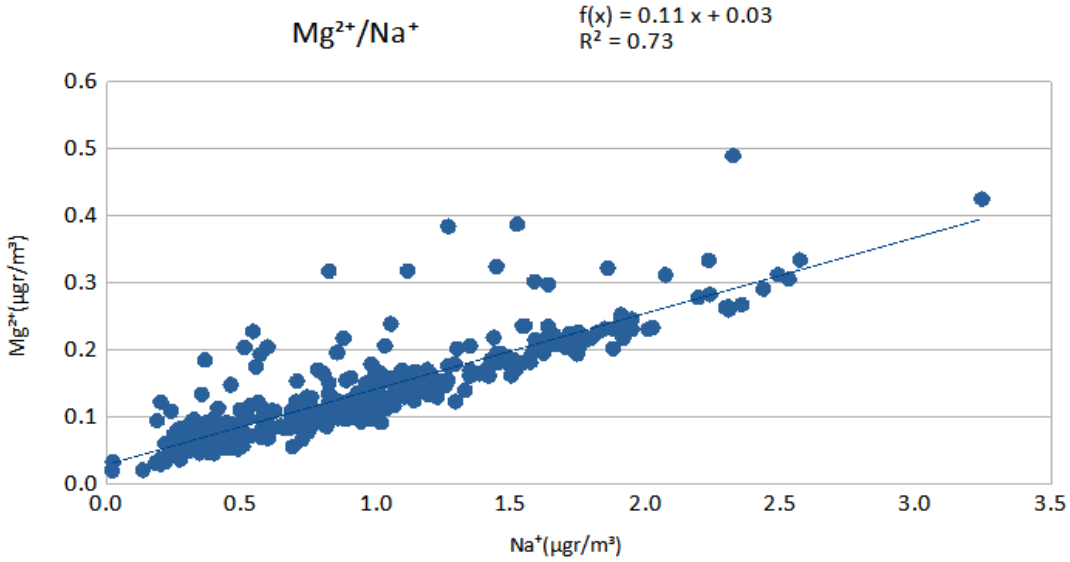
***Εικόνα 21**: Έλλειμμα χλωρίου ανά μήνα για το έτος 2022. Με μπλε χρώμα φαίνεται το έλλειμμα χλωρίου, ενώ με κόκκινο χρώμα φαίνεται το άθροισμα των νιτρικών και θειικών ιόντων.*



***Εικόνα 22**: Ετήσια σύγκριση των μέσων συγκεντρώσεων ανιόντων χλωρίου (μπλε χρώμα) και κατιόντων νατρίου (κόκκινο χρώμα) (μg/m^3)*

- **Λόγος Mg^{2+}/Na^{+}**

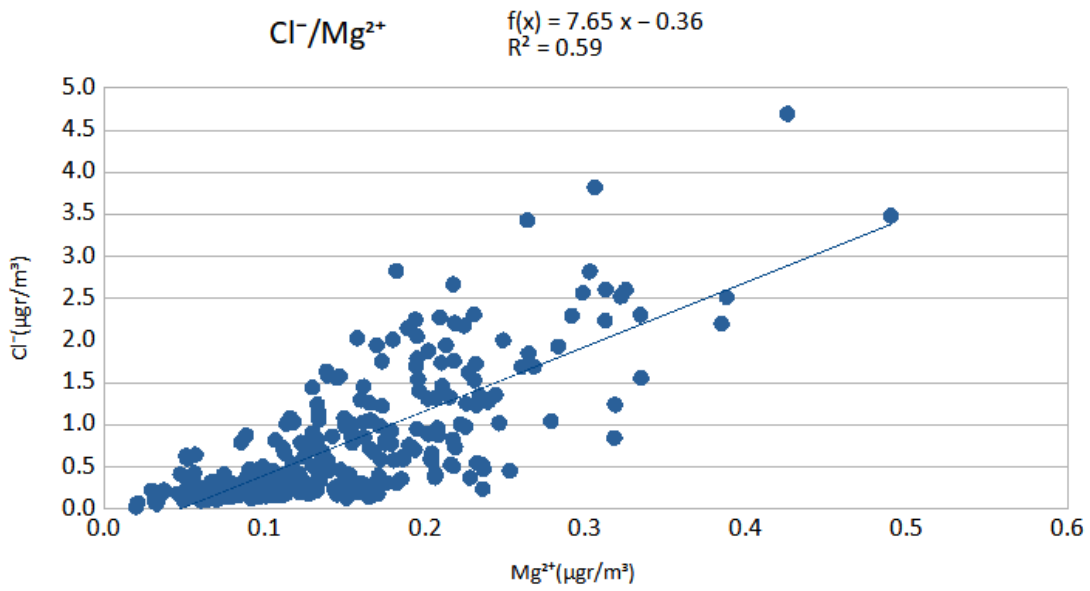
Τα κατιόντα μαγνησίου και νατρίου έχουν κοινή πηγή κυρίως τη θάλασσα και ο θαλάσσιος λόγος τους ισούται με 0.12. Σύμφωνα με το συγκριτικό διάγραμμα ο πειραματικός λόγος είναι ίσος με 0.11, τιμή ελαφρώς μικρότερη από την αναμενόμενη. Αυτή η μικρή διαφορά στον λόγο των δύο κατιόντων οφείλεται στις δύο πηγές προέλευσης των κατιόντων μαγνησίου, τα οποία προέρχονται σε μικρή ποσότητα και από το έδαφος. Ειδικότερα, τα σημεία του διαγράμματος που βρίσκονται μακριά από την ευθεία, αναφέρονται σε δείγματα των οποίων τα κατιόντα μαγνησίου προήλθαν από τη σκόνη του εδάφους. Από το R^2 της ευθείας, που ισούται με 0.73, παρατηρείται ότι αυτά τα ιόντα έχουν πολύ καλή συσχέτιση εξαιτίας της κοινής τους προέλευσης.



***Εικόνα 23**: Συγκριτικό διάγραμμα συγκέντρωσης κατιόντων μαγνησίου (άξονας y) και κατιόντων νατρίου (άξονας x) (μg/m³)*

- **Λόγος Cl^{-}/Mg^{2+}**

Στην περιοχή του Φινοκαλιά τα ιόντα χλωρίου και μαγνησίου έχουν σαν πηγή προέλευσης σχεδόν αποκλειστικά τη θάλασσα. Στο θαλασσινό νερό ο λόγος αυτών των δύο ιόντων είναι 15, ωστόσο ο πειραματικός λόγος προέκυψε ίσος με 7.65. Η διαφορά ανάμεσα στην αναμενόμενη και την πειραματική τιμή ενδεχομένως οφείλεται στο έλλειμμα χλωρίου στην ατμόσφαιρα, όπως περιγράφηκε για τη σύγκριση Cl^{-}/Na^{+}. Η τιμή του R^2 του γραφήματος ισούται με 0.59, δείχνοντας μία καλή συσχέτιση μεταξύ των ιόντων.



***Εικόνα 24**: Συγκριτικό διάγραμμα συγκέντρωσης ανιόντων χλωρίου (άξονας y) και κατιόντων μαγνησίου (άξονας x) (μg/m³)*

- **Λόγος SO_4^{2-}/NH_4^+**

Τα θειικά και τα αμμωνιακά ιόντα παρουσίασαν μία αρκετά καλή συσχέτιση, όπως φαίνεται από την τιμή του R^2 που ισούται με 0.47, η οποία οφείλεται στην κοινή τους προέλευση. Αυτά τα ιόντα προέρχονται από ανθρωπογενή δραστηριότητα και εμπλουτίζουν την ατμόσφαιρα της απομακρυσμένης περιοχής του Φινοκαλιά, μέσω της εναέριας μεταφοράς τους. Στην περίπτωση που υπήρχε πλήρης εξουδετέρωση των θειικών ανιόντων από το αμμώνιο με ταυτόχρονο σχηματισμό $(NH_4)_2SO_4$ ο γραμμομοριακός λόγος SO_4^{2-}/NH_4^+ θα ήταν ίσος με 0.5. Ωστόσο, η τιμή του πειραματικού λόγου προέκυψε ίση με 0.58. Επομένως, πιθανολογείται ότι η ποσότητα του αμμωνίου στην ατμόσφαιρα δεν ήταν επαρκής για να εξουδετερώσει όλα τα θειικά ιόντα, δηλαδή βρισκόταν σε έλλειμμα. Επιπλέον, η ημερήσια διακύμανση των θειικών και αμμωνιακών ιόντων επιβεβαιώνει την παρόμοια τάση τους.

Στην ατμόσφαιρα λαμβάνουν χώρα οι εξής αντιδράσεις:

<u>Διάλυση του αέριου θειικού οξέος προς υδατικό αερόλυμα:</u>

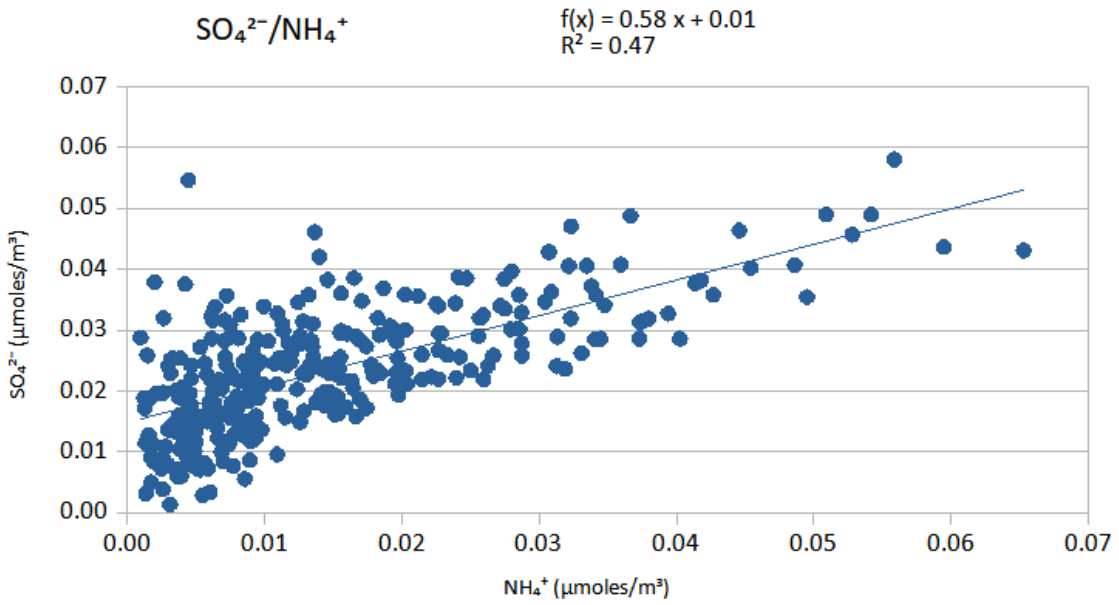
$$H_2SO_{4(g)} \rightleftarrows SO_4^{2-}{}_{(aq)} + 2H^+$$

<u>Διάλυση της αέριας αμμωνίας προς υδατικό αερόλυμα:</u>

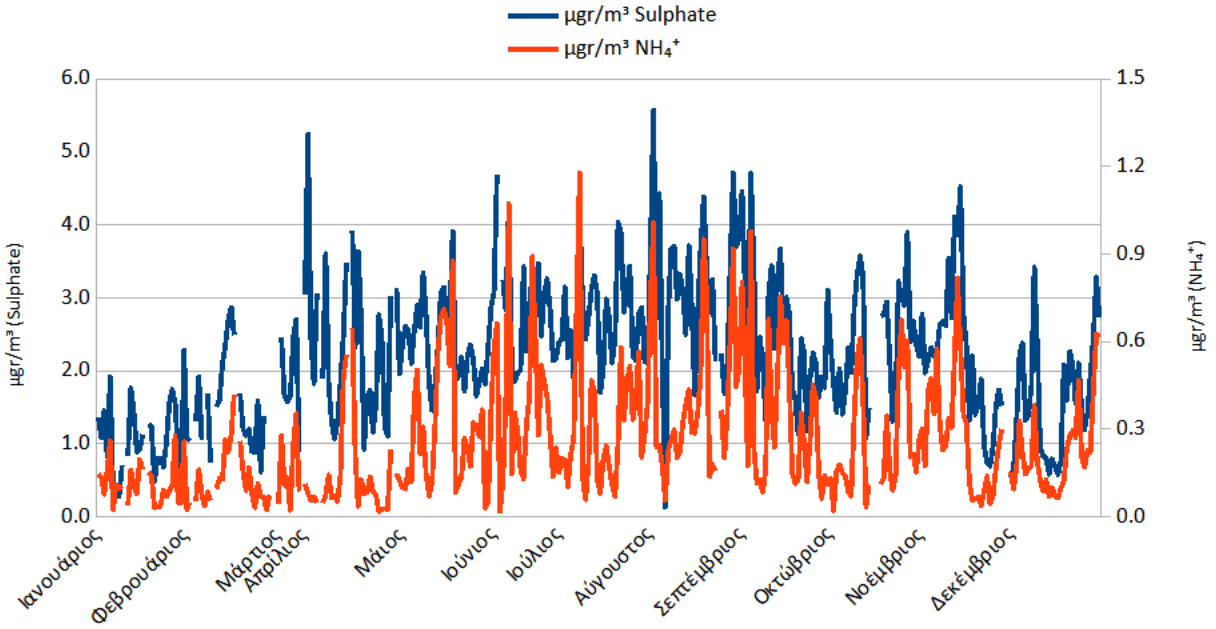
$$NH_{3(g)} \rightleftarrows NH_4^+{}_{(aq)} + HO^-$$

Αυτή η διάλυση συνεχίζεται μέχρι να τελειώσει η αμμωνία ή μέχρι να εξουδετερωθούν όλα τα SO_4^{2-} από το NH_4^+.

$$SO_4^{2-} + 2NH_4^+ \longrightarrow (NH_4)_2SO_4$$



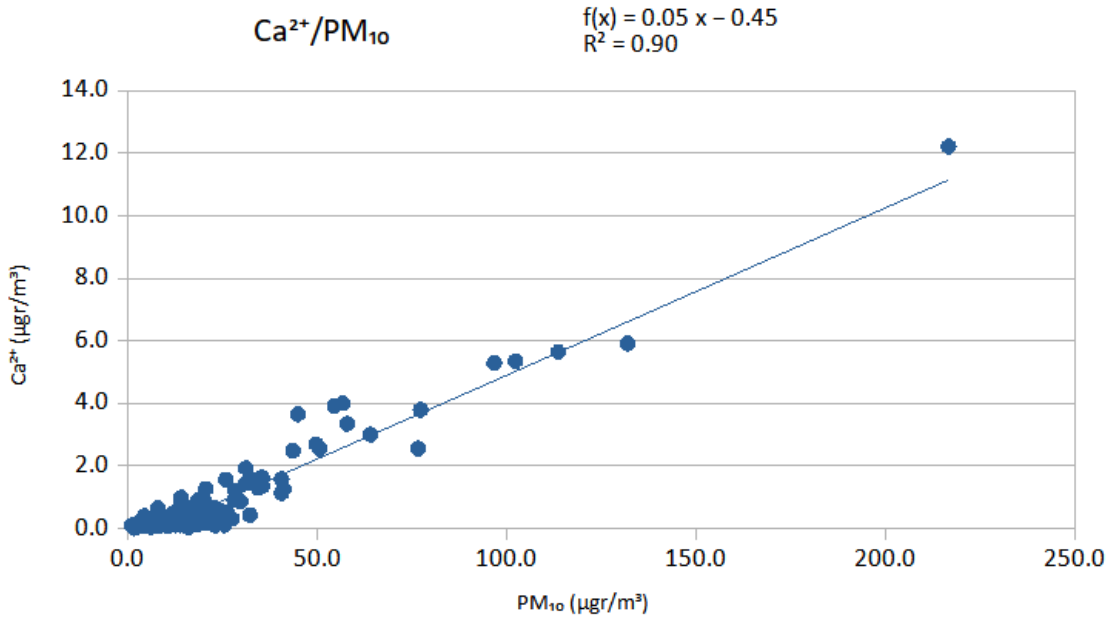
***Εικόνα 25**: Συγκριτικό διάγραμμα θειικών ανιόντων (άξονας y) και κατιόντων αμμωνίου (άξονας x) (μmoles/m³)*



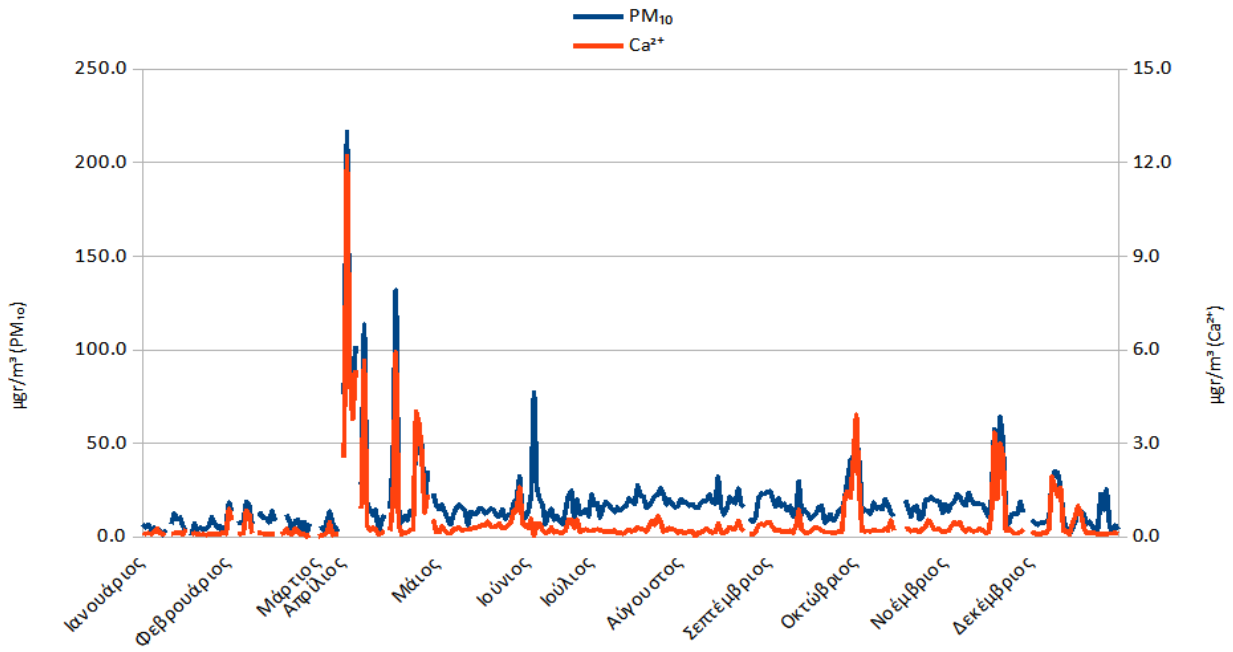
***Εικόνα 26**: Ημερήσια διακύμανση συγκέντρωσης θειικών ανιόντων (μπλε χρώμα) και κατιόντων αμμωνίου (κόκκινο χρώμα) (μg/m³)*

- **Λόγος Ca^{2+}/PM_{10}**

Το συγκριτικό διάγραμμα της συγκέντρωσης κατιόντων ασβεστίου και PM_{10} σωματιδίων παρουσιάζει καλή συσχέτιση, καθώς η τιμή του R^2 ισούται με 0.90. Η καλή συσχέτιση οφείλεται στην κοινή τους προέλευση, καθώς έχουν σαν πηγή προέλευσης τη σκόνη, λόγω της οποίας παρουσιάζονται και οι υπερβάσεις στην συγκέντρωσή τους. Παρατίθεται συμπληρωματικά και το γράφημα της ημερήσιας διακύμανσής τους.



***Εικόνα 27**: Συγκριτικό διάγραμμα συγκέντρωσης κατιόντων ασβεστίου και PM_{10} σωματιδίων (μg/m³)*

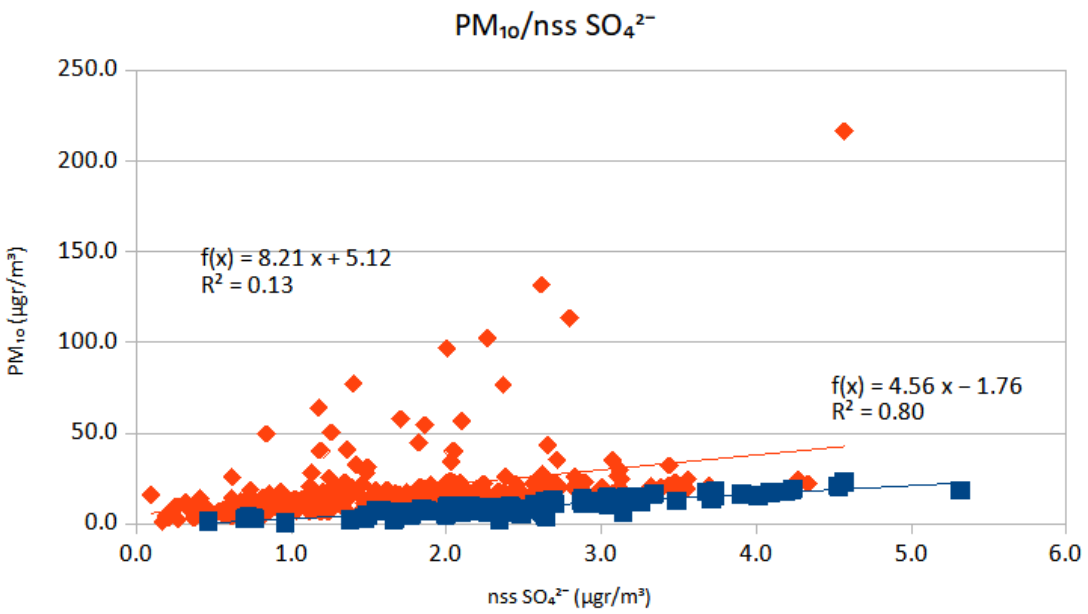


***Εικόνα 28**: Ημερήσια διακύμανση συγκέντρωσης PM_{10} σωματιδίων (μπλε χρώμα) και κατιόντων ασβεστίου (κόκκινο χρώμα) (μg/m³)*

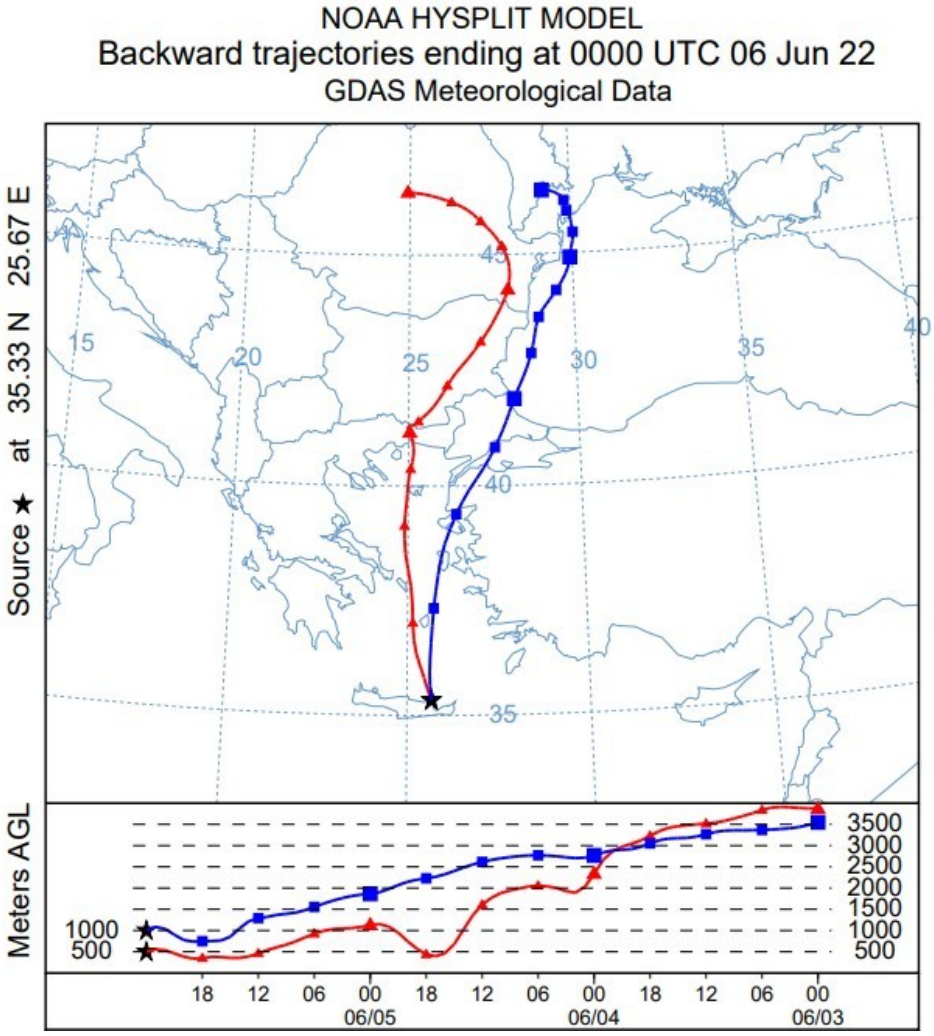
- **Λόγος PM_{10}/nss SO_4^{2-}**

Η σχέση των σωματιδίων PM_{10} με τα θειικά ανιόντα είναι εξαρτώμενη δύο τάσεων, το οποίο δείχνει μία αντιστρόφως ανάλογη σχέση μεταξύ των δύο αυτών ειδών. Δηλαδή, όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των PM_{10} σωματιδίων, τόσο μειώνεται η συγκέντρωση των θειικών ανιόντων και αντίστροφα. Αυτό σημαίνει ότι σε ακραία υψηλές συγκεντρώσεις των PM_{10} τα θειικά δεν παίζουν πρωταρχικό ρόλο.

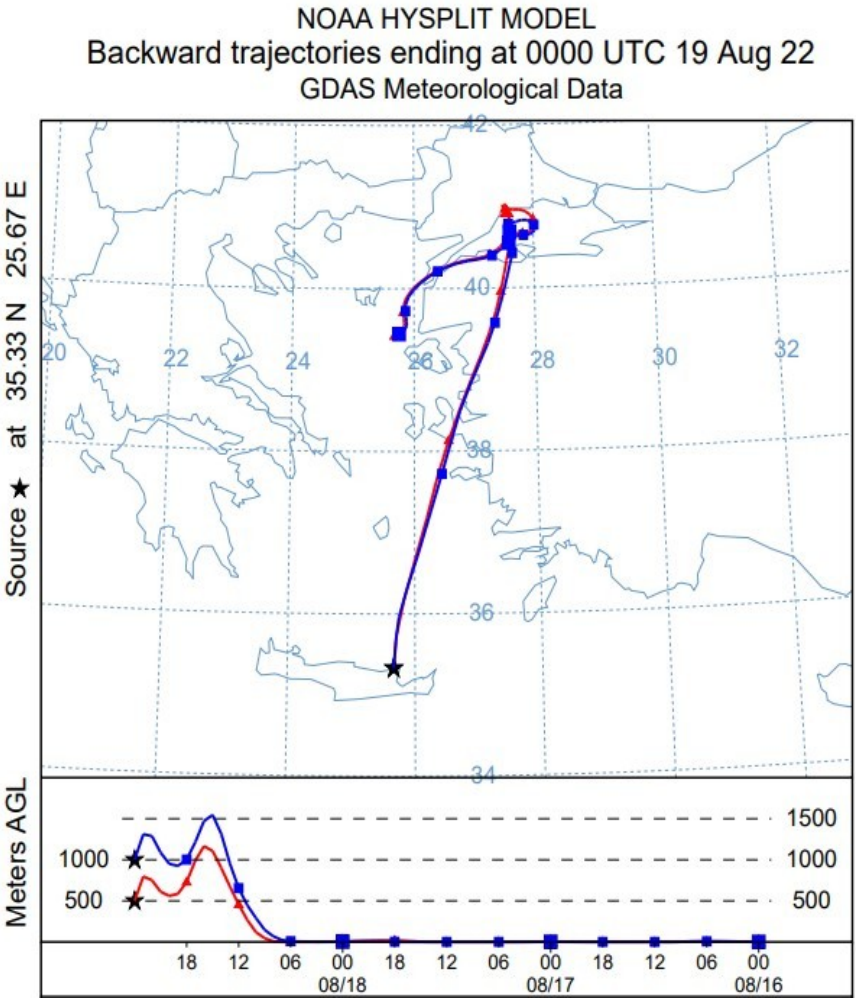
Στην τάση που απεικονίζεται με μπλε χρώμα παρατηρείται πολύ καλή συσχέτιση (R^2 = 0.80). Όπως φαίνεται από τις Εικόνες 30 και 31, τα σωματίδια ανθρωπογενούς προέλευσης προέρχονται από ανέμους που κατευθύνονται από τον βορρά και περιέχουν θειικά ιόντα. Αυτά τα σωματίδια κατευθύνονται στην περιοχή δειγματοληψίας και προέρχονται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως η βιομηχανία και η κίνηση των αυτοκινήτων. Όσον αφορά στα δείγματα που απεικονίζονται με κόκκινο χρώμα προέρχονται από τη σκόνη του εδάφους. Σε αυτή την τάση η συσχέτιση των PM_{10} σωματιδίων με τα nss SO_4^{2-} δεν είναι καλή (R^2 = 0.13), καθώς τα θειικά ιόντα προέρχονται κυρίως από ανθρωπογενείς δραστηριότητες.



***Εικόνα 29**: Συγκριτικό διάγραμμα PM_{10} σωματιδίων (άξονας y) και nss SO_4^{2-} (άξονας x) (μg/m³). Παρατηρούνται δύο διαφορετικές τάσεις στο γράφημα. Στην πρώτη τάση (κόκκινο χρώμα) το R^2 ισούται με 0.13, ενώ στη δεύτερη τάση (μπλε χρώμα) το R^2 ισούται με 0.80.*



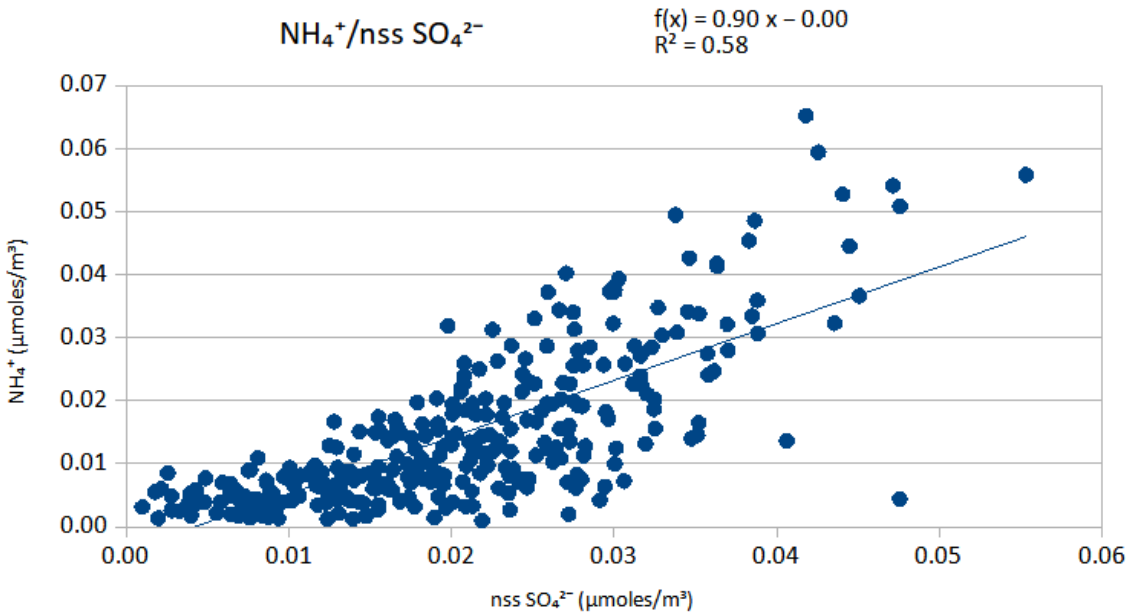
Εικόνα 30*: Απεικόνιση των μετεωρολογικών φαινομένων, στα οποία οφείλεται η μεταφορά των σωματιδίων από τον βορρά (06/06/2022)*



***Εικόνα 31**: Απεικόνιση των μετεωρολογικών φαινομένων, στα οποία οφείλεται η μεταφορά των σωματιδίων από τον βορρά (19/08/2022)*

- **Λόγος NH_4^+/nss SO_4^{2-}**

Η συσχέτιση της συγκέντρωσης των μη θαλάσσιας προέλευσης θειικών ανιόντων με τα κατιόντα αμμωνίου είναι αρκετά καλή, καθώς η τιμή του R^2 ισούται με 0.58. Ο λόγος NH_4^+/nss SO_4^{2-}, δηλαδή η κλίση της ευθείας, έχει τιμή 0.90. Αναλυτικότερα, η τιμή του λόγου είναι μικρότερη της μονάδας, υποδεικνύοντας μερική εξουδετέρωση των nss SO_4^{2-} από το NH_4^+. Αυτό υποδηλώνει τη δημιουργία του NH_4HSO_4 και του $(NH_4)_2SO_4$ στην περιοχή που πραγματοποιήθηκε η μελέτη.



***Εικόνα 32**: Συγκριτικό διάγραμμα κατιόντων αμμωνίου (άξονας y) και nss SO_4^{2-} (άξονας x) (μmoles/m^3)*

- Υπολογισμός της συγκέντρωσης των μη θαλάσσιας προέλευσης (nss) κατιόντων καλίου, ασβεστίου και των θειικών ανιόντων:

***Πίνακας 5**: Εξισώσεις υπολογισμού συγκέντρωσης των nss K^+, nss Ca^{2+} και nss SO_4^{2-} (μg/L)*

Εξισώσεις υπολογισμού συγκέντρωσης των nss		
μg/L	nss K^+	$K^+ - 0.3082 \times Mg^{2+}$
	nss Ca^{2+}	$Ca^{2+} - 0.3184 \times Mg^{2+}$
	nss SO_4^{2-}	$SO_4^{2-} - 2.0958 \times Mg^{2+}$

***Πίνακας 6**: Μέσες τιμές συγκέντρωσης των nss K^+, nss Ca^{2+} και nss SO_4^{2-} (μg/m^3)*

Μήνας	nss K^+	nss Ca^{2+}	nss SO_4^{2-}
Ιανουάριος	0.32 ± 0.69	0.09 ± 0.05	0.86 ± 0.50
Φεβρουάριος	0.12 ± 0.08	0.17 ± 0.24	1.21 ± 0.65
Μάρτιος	0.10 ± 0.03	0.10 ± 0.14	1.69 ± 0.65
Απρίλιος	0.07 ± 0.04	1.90 ± 2.73	1.89 ± 0.95
Μάιος	0.12 ± 0.09	0.34 ± 0.28	2.06 ± 0.59
Ιούνιος	0.11 ± 0.05	0.25 ± 0.16	2.61 ± 0.73
Ιούλιος	0.10 ± 0.08	0.20 ± 0.12	2.38 ± 0.63
Αύγουστος	0.11 ± 0.06	0.19 ± 0.12	2.87 ± 1.02
Σεπτέμβριος	0.11 ± 0.05	0.38 ± 0.53	2.22 ± 0.94
Οκτώβριος	0.16 ± 0.07	0.38 ± 0.73	2.04 ± 0.81
Νοέμβριος	0.21 ± 0.10	0.54 ± 0.87	1.89 ± 0.97
Δεκέμβριος	0.19 ± 0.07	0.37 ± 0.52	1.37 ± 0.81

Μήνας	% nss K^+	% nss Ca^{2+}	% nss SO_4^{2-}
Ιανουάριος	76.94	74.07	80.45
Φεβρουάριος	72.78	79.46	79.95
Μάρτιος	76.25	75.55	88.18
Απρίλιος	52.63	96.64	81.23
Μάιος	71.89	87.53	86.71
Ιούνιος	76.04	86.85	91.10
Ιούλιος	65.71	78.91	87.22
Αύγουστος	75.74	84.67	92.56
Σεπτέμβριος	73.87	90.22	89.07
Οκτώβριος	75.75	87.95	85.58
Νοέμβριος	81.55	91.57	85.31
Δεκέμβριος	84.16	91.05	85.11

Για το έτος 2022 τα ποσοστά επί τοις εκατό των nss K^+, nss Ca^{2+} και nss SO_4^{2-} είναι τα εξής:

% nss K^+: 74.55%
% nss Ca^{2+}: 90.69%
% nss SO_4^{2-}: 86.70%

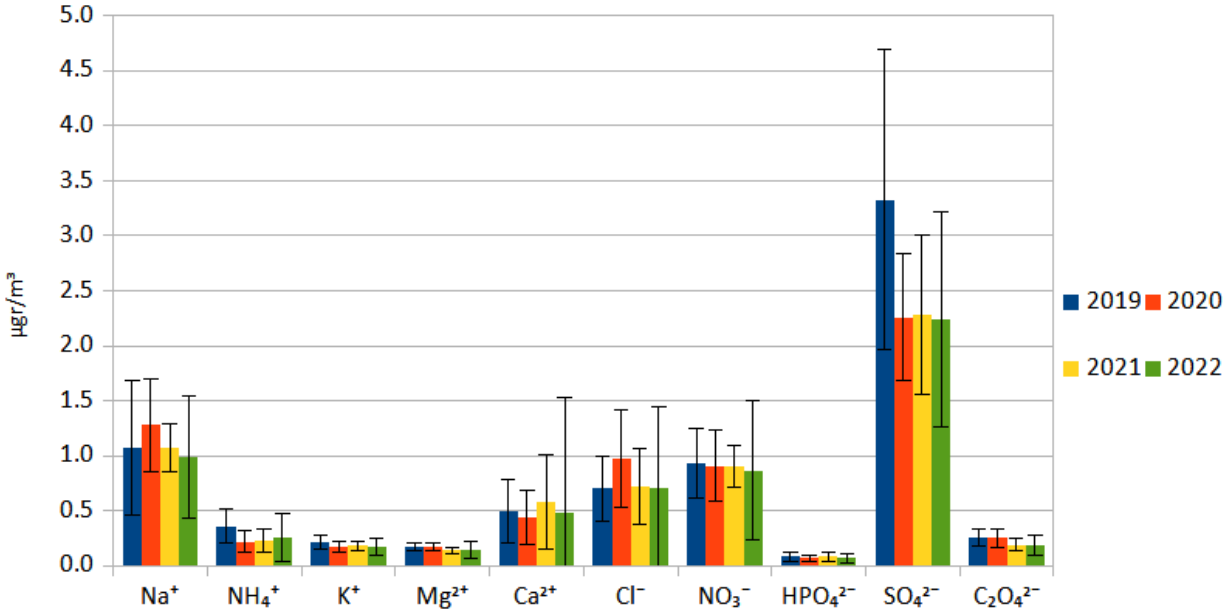
4.3 Σύγκριση ιοντικής σύστασης ετών 2019, 2020, 2021 και 2022

Με βάση τα αποτελέσματα της μελέτης της ιοντικής σύστασης των ατμοσφαιρικών δειγμάτων από τον σταθμό του Φινοκαλιά, θα ακολουθήσει η σύγκριση των αποτελεσμάτων για το έτος 2022 με αυτά για τα έτη 2019, 2020 και 2021. Από τα δεδομένα που παρατίθενται στον Πίνακα 7, παρατηρείται ότι υπάρχει ομοιότητα μεταξύ των τιμών της συγκέντρωσης των ιόντων για όλα τα έτη που πραγματοποιήθηκε η μελέτη. Αυτή η ομοιότητα είναι αναμενόμενη, καθώς η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε στην ίδια περιοχή, υπό τις ίδιες συνθήκες.

Πίνακας 7*: Μέσες ετήσιες τιμές συγκέντρωσης των ιόντων που αναλύθηκαν για τα έτη 2019, 2020, 2021 και 2022 (μg/m³)*

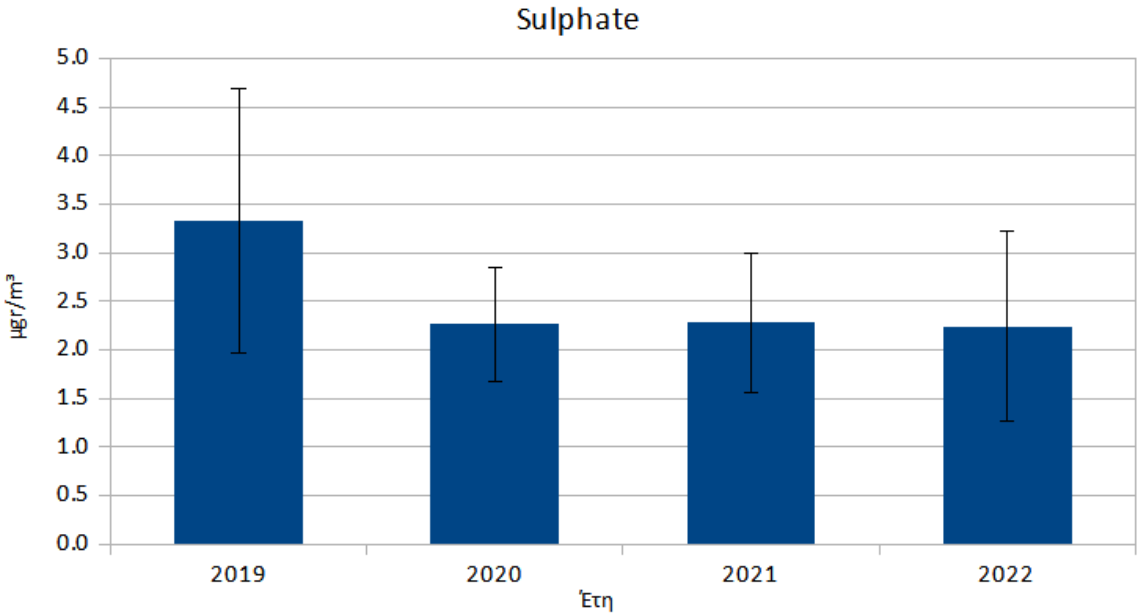
Μέση ετήσια συγκέντρωση ιόντων (μg/m³)	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	NO_3^-	HPO_4^{2-}	SO_4^{2-}	$C_2O_4^{2-}$
2019	1.07 ± 0.61	0.36 ± 0.16	0.21 ± 0.06	0.17 ± 0.04	0.50 ± 0.29	0.70 ± 0.30	0.93 ± 0.32	0.08 ± 0.04	3.33 ± 1.36	0.26 ± 0.08
2020	1.28 ± 0.42	0.22 ± 0.10	0.17 ± 0.05	0.17 ± 0.04	0.44 ± 0.25	0.97 ± 0.44	0.91 ± 0.33	0.07 ± 0.03	2.26 ± 0.58	0.25 ± 0.08
2021	1.07 ± 0.22	0.23 ± 0.11	0.18 ± 0.04	0.14 ± 0.03	0.58 ± 0.43	0.72 ± 0.34	0.90 ± 0.19	0.08 ± 0.04	2.28 ± 0.72	0.19 ± 0.06
2022	0.99 ± 0.56	0.26 ± 0.22	0.17 ± 0.08	0.14 ± 0.07	0.48 ± 1.05	0.71 ± 0.73	0.87 ± 0.63	0.07 ± 0.04	2.24 ± 0.98	0.18 ± 0.09

Παρατηρώντας το γράφημα στην Εικόνα 33, είναι εμφανής η ομοιότητα των δεδομένων για τις συγκεντρώσεις των ιόντων τα έτη 2019, 2020, 2021 και 2022. Οι συγκεντρώσεις των ιόντων είναι σχετικά σταθερές για όλα τα έτη, ωστόσο, στα θειικά ιόντα παρατηρείται ότι έχουν υψηλότερη τιμή το έτος 2019, ενώ για τα υπόλοιπα έτη η συγκέντρωσή τους παραμένει σχετικά σταθερή.



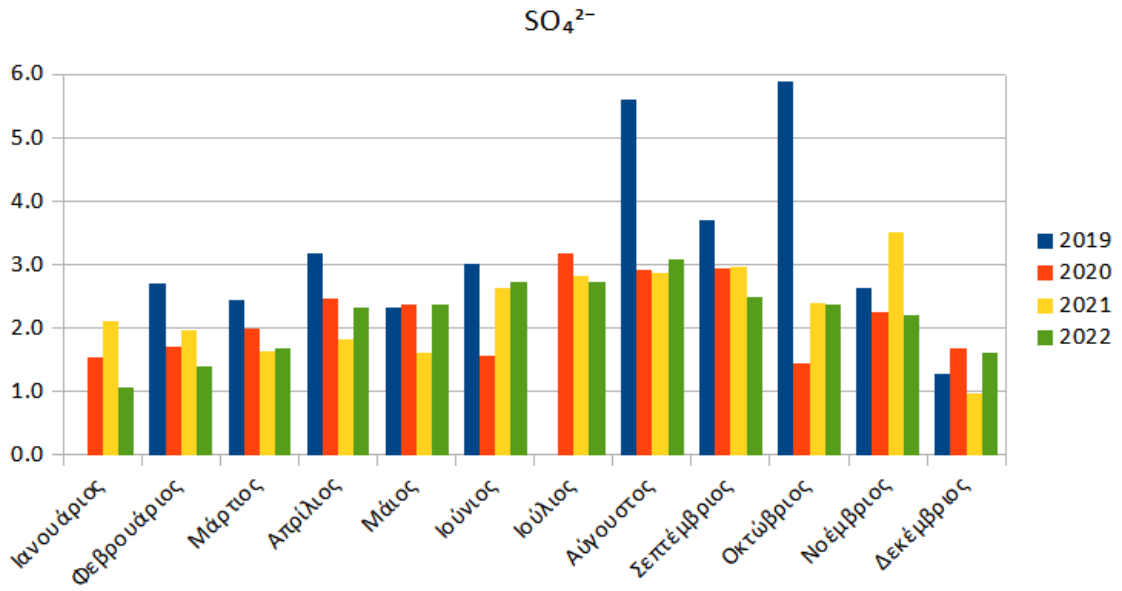
***Εικόνα 33**: Μέση ετήσια συγκέντρωση όλων των ιόντων για τα έτη 2019, 2020, 2021 και 2022 (μg/m³)*

Η διακύμανση των θειικών ανιόντων είναι πιο εμφανής στο γράφημα της Εικόνας 34.



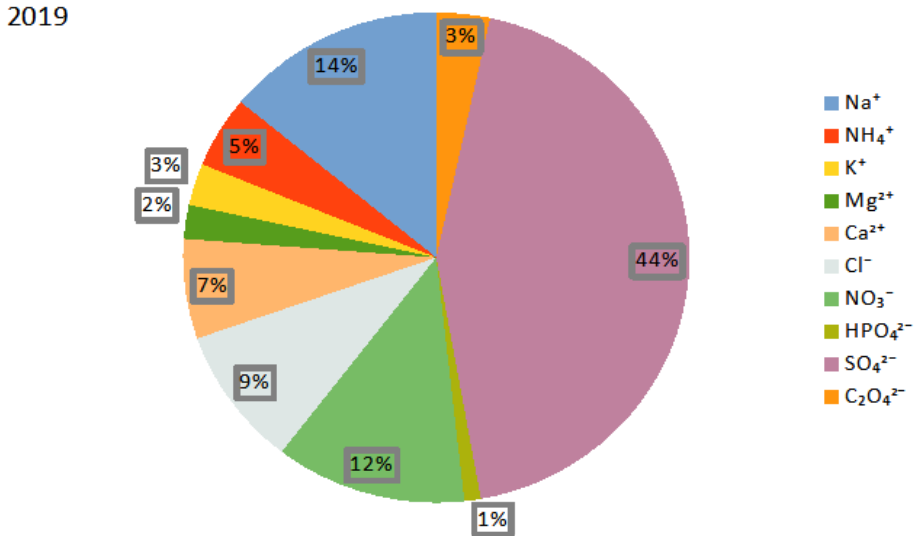
***Εικόνα 34**: Μέση ετήσια συγκέντρωση των θειικών ανιόντων για τα έτη 2019-2022 (μg/m³)*

Στην Εικόνα 35 απεικονίζεται το γράφημα, όπου φαίνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης των θειικών ανιόντων ανά μήνα για τα έτη 2019, 2020, 2021 και 2022. Παρατηρείται ότι σε γενικές γραμμές το έτος 2019 η συγκέντρωση είναι υψηλότερη, ενώ τους μήνες Οκτώβριο και Αύγουστο είναι εμφανής η μεγαλύτερη διαφορά στη συγκέντρωση για το έτος 2019 σε σύγκριση με τα υπόλοιπα έτη.

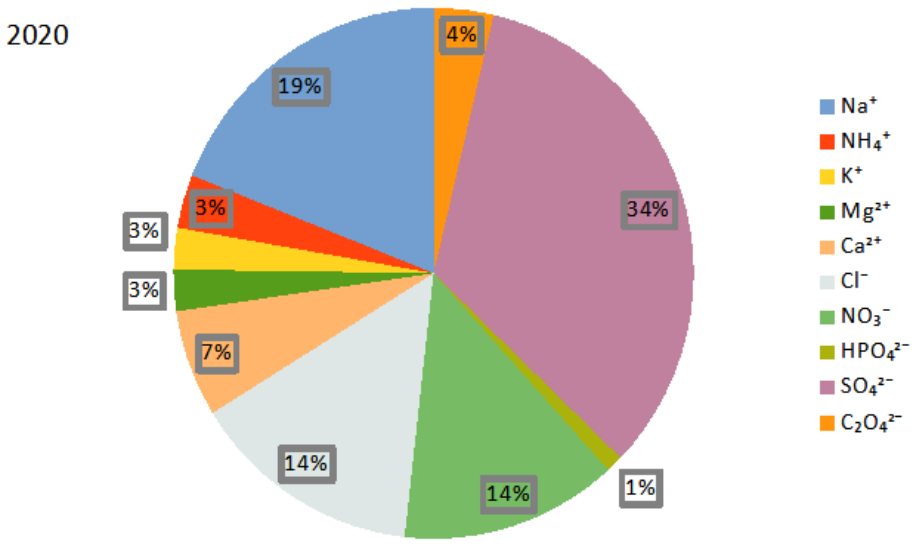


***Εικόνα 35**: Διαχρονική μεταβολή της συγκέντρωσης των θειικών ιόντων για τα έτη 2019, 2020, 2021 και 2022 ανά μήνα*

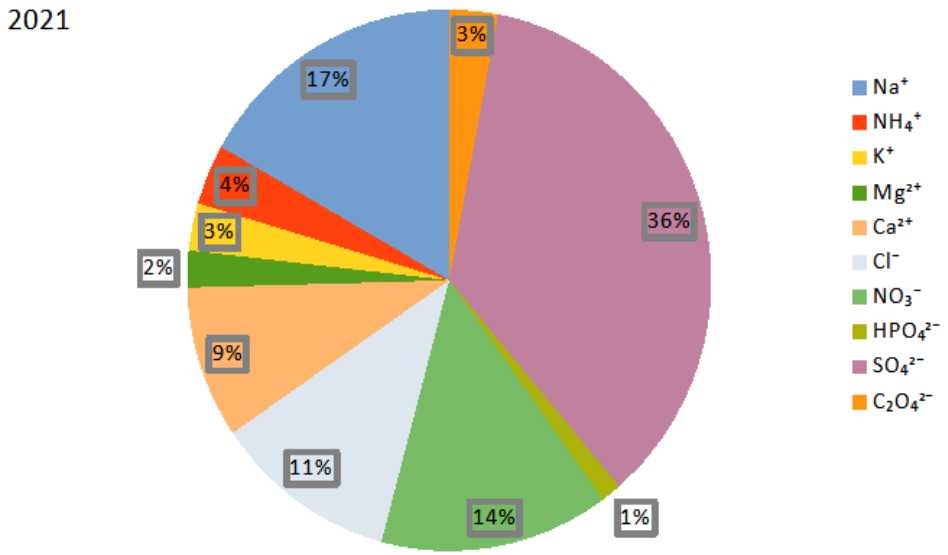
Στις Εικόνες 36, 37, 38 και 39, φαίνεται η ποσοστιαία συνεισφορά κάθε ιόντος στα σωματίδια PM_{10}. Είναι εμφανές ότι από τα ιόντα ανθρωπογενούς προέλευσης τα θειικά ιόντα συνεισφέρουν κατά το μεγαλύτερο ποσοστό, ενώ από τα ιόντα φυσικής προέλευσης συνεισφέρει περισσότερο το νάτριο. Επίσης, από τα ιόντα μικτής προέλευσης τα νιτρικά συνεισφέρουν στο μεγαλύτερο βαθμό.



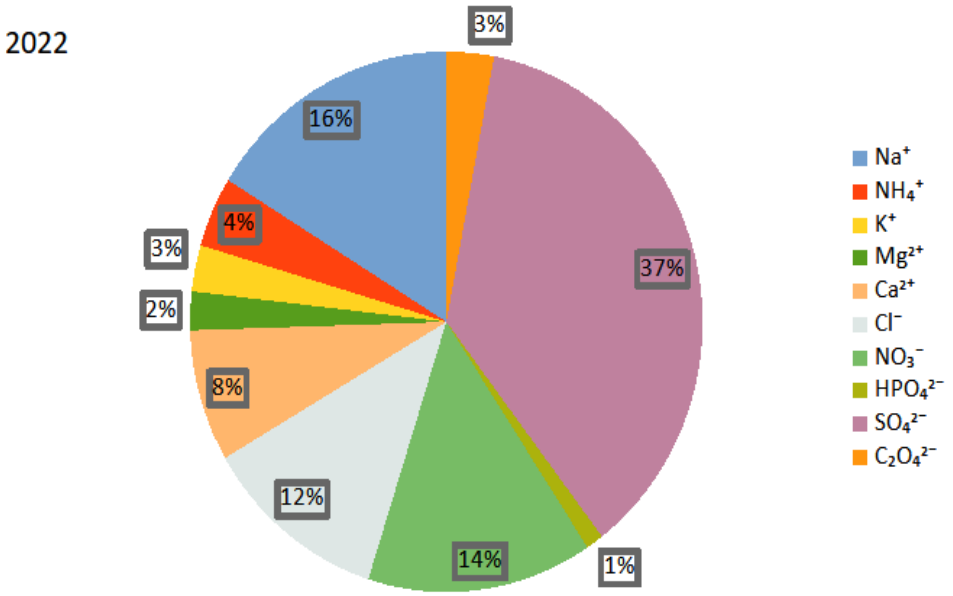
***Εικόνα 36**: Ποσοστιαία συνεισφορά κάθε ιόντος στα σωματίδια PM_{10} για το έτος 2019*



***Εικόνα 37**: Ποσοστιαία συνεισφορά κάθε ιόντος στα σωματίδια PM_{10} για το έτος 2020*



***Εικόνα 38**: Ποσοστιαία συνεισφορά κάθε ιόντος στα σωματίδια PM_{10} για το έτος 2021*



***Εικόνα 39**: Ποσοστιαία συνεισφορά κάθε ιόντος στα σωματίδια PM_{10} για το έτος 2022*

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ο σκοπός της συγκεκριμένης εργασίας ήταν η ανάλυση της ιοντικής σύστασης ατμοσφαιρικών δειγμάτων από το σταθμό στο Φινοκαλιά Λασιθίου για το έτος 2022. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε ποιοτικός και ποσοστικός προσδιορισμός ανιόντων και κατιόντων στα σωματίδια PM_{10}, με τα ιόντα που αναλύθηκαν να είναι τα: Na^+, NH_4^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cl^-, Br^-, NO_3^-, HPO_4^{2-}, SO_4^{2-} και $C_2O_4^{2-}$. Διαπιστώθηκε ότι η συγκέντρωση των ανιόντων βρωμίου βρισκόταν κατά κύριο λόγο κάτω από το όριο ανίχνευσης. Έπειτα από την ανάλυση των 342 δειγμάτων προέκυψε ότι τα ιόντα ανθρωπογενούς προέλευσης με τη μεγαλύτερη συνεισφορά ήταν τα θειικά ανιόντα σε ποσοστό 37%, ενώ από τα ιόντα φυσικής προέλευσης τα κατιόντα νατρίου συνεισφέρουν στο μεγαλύτερο βαθμό σε ποσοστό 16%. Από τα ιόντα μικτής προέλευσης, τα νιτρικά ανιόντα έχουν τη μεγαλύτερη συνεισφορά σε ποσοστό 14%.

Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων παρατηρήθηκε η υψηλή συγκέντρωση ιόντων ανθρωπογενούς προέλευσης, ιδιαίτερα θειικών ανιόντων, η οποία εξηγείται λόγω της εναέριας μεταφοράς τους, καθώς ο σταθμός στο Φινοκαλιά είναι απομακρυσμένος από τα αστικά κέντρα. Η περιοχή δειγματοληψίας βρίσκεται κοντά στη θάλασσα, για αυτό το λόγο οι συγκεντρώσεις ιόντων νατρίου και χλωρίου είναι αρκετά υψηλές, καθώς μεταφέρονται από τη θάλασσα στην αέρια φάση. Επιπλέον, διαπιστώθηκε η σχετικά υψηλή συγκέντρωση ιόντων ασβεστίου, λόγω της μεταφοράς σκόνης από την Αφρική και ιδιαίτερα από την έρημο της Σαχάρα.

Επιπρόσθετα συμπεράσματα εξήχθησαν από τους λόγους των συγκεντρώσεων των ιόντων. Ειδικότερα, από τη σύγκριση Cl^-/Na^+ και τον λόγο Cl^-/Mg^{2+} διαπιστώθηκε το έλλειμμα ιόντων χλωρίου. Επίσης, από το λόγο Mg^{2+}/Na^+ έγινε εμφανής η αυξημένη συγκέντρωση κατιόντων μαγνησίου λόγω της μεταφοράς αφρικανικής σκόνης. Τέλος, από το λόγο SO_4^{2-}/NH_4^+, παρατηρήθηκε η ύπαρξη του NH_4HSO_4 και του $(NH_4)_2SO_4$.

Τέλος, από τη σύγκριση της συγκέντρωσης των ιόντων για τα έτη 2019, 2020, 2021 και 2022, προκύπτει ότι βρίσκεται σε παρόμοια επίπεδα, με εξαίρεση τα θειικά ανιόντα, των οποίων η συγκέντρωση είναι εμφανώς μειωμένη από το 2019, ενώ για τα υπόλοιπα έτη παρέμεινε σχετικά σταθερή. Η μείωση της συγκέντρωση των θειικών ιόντων και κατ’ επέκταση του θειικού οξέος στην ατμόσφαιρα ενδεχομένως οφείλεται στην αποθείωση των καυσίμων και επιφέρει αύξηση του pH. Με την αύξηση του pH μειώνεται το φαινόμενο της όξινης βροχής και μετριάζονται οι επιπτώσεις του στην ανθρώπινη υγεία. Ορισμένες από τις επιπτώσεις της όξινης βροχής είναι προβλήματα στην καρδιά και τους πνεύμονες.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Ζάρμπας, Π. (**2015**), Ο ρόλος των μεγαλουπόλεων της ανατολικής μεσογείου στη χημική σύσταση του αερολύματος στην ατμόσφαιρα, Διδακτορική Διατριβή.

- Μιχαλόπουλος, Ν., Κανακίδου Μ. (**2019**), Ατμοσφαιρική Χημεία, Σημειώσεις Μαθήματος Ατμοσφαιρικής Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας, Ηράκλειο

- Nasa Earth Observatory – Aerosols and Clouds (Indirect Effects), (2022).
  Διαθέσιμο στο: Aerosols: Tiny Particles, Big Impact (nasa.gov)

- EPA - Health and Environmental Effects of Particulate Matter (PM), (2023).
  Διαθέσιμο στο: Health and Environmental Effects of Particulate Matter (PM) | US EPA

- Κουβαράκης, Γ., Σαριδάκης, Γ., Χανιωτάκης, Ν., Περγαντής, Σ. (**2023**) Εργαστήρια Αναλυτικής Χημείας Ι & ΙΙ Εργαστηριακές Σημειώσεις & Πειραματικές ασκήσεις, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο

- Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών- Σταθμός Φινοκαλιάς (2022). Διαθέσιμο στο: Finokalia Station (uoc.gr)

- European Commission – Environment – Air Quality Standards, (2022).
  Διαθέσιμο στο: Air (europa.eu)

- Καλυβίτης, Ν. (**2008**), Φυσικές ιδιότητες αιωρούμενων σωματιδίων με κλιματικό ενδιαφέρον στην ατμόσφαιρα της ανατολικής Μεσογείου, Διδακτορική Διατριβή.

- Κουβαράκης, Γ. (**2002**), Όζον και αιωρούμενα σωματίδια στην ανατολική Μεσόγειο, Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας, Ηράκλειο

- Theodosi, C., Tsagkaraki, M., Zarmpas, P., Grivas, G., Liakakou, E., Paraskevopoulou, D., Lianou, M., Gerasopoulos, E., & Mihalopoulos, N. (**2018**). Multi-year chemical composition of the fine-aerosol fraction in Athens, Greece, with emphasis on the contribution of residential heating in wintertime. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *18*(19), 14371–14391

- Diapouli, E., Manousakas, M., Vratolis, S., Vasilatou, V., Maggos, T., Saraga, D., Grigoratos, T., Argyropoulos, G., Voutsa, D., Samara, C., &Eleftheriadis, K. (**2017**), Evolution of air pollution source contributions over one decade, derived by PM10 and PM2.5 source apportionment in two metropolitan urban areas in Greece. *Atmospheric Environment*, *164*, 416–430

- EPA – Effects of Acid Rain, (2023).
  Διαθέσιμο στο: Health and Environmental Effects of Particulate Matter (PM) | US EPA

- Kerminen, V., Teinila, K., Hillamo, R., Pakkanen, T. (**1998**), Substitution of chloride in sea-salt particles by inorganic and organic anions. *Journal of Aerosol Science*, Volume 29, Issue 8

- Chow, J., Fujita, E., Watson, J., Lu Z., Lawson, D., Ashbaugh, L. (**1994**), Evaluation of filter-based aerosol measurements during the 1987 Southern California Air Quality Study. *Environmental Monitoring and Assessment* 30, 49-80
- Charlson, R., Langner, J., Rodhe, H., Leovy, C., Warren, S. (**1991**), Perturbation of the northern hemisphere radiative balance by backscattering from anthropogenic sulfate aerosols. *Tellus A: Dynamic Meteorology and Oceanography,* Volume 43, 1991 - Issue 4
- Twomey, S. (**1974**), Pollution and the Planetary Albedo. *Atmospheric Environment,* Volume 41, Supplement
- Zhang, B. (**2020**), The Effect of Aerosols to Climate Change and Society. *Journal of Geoscience and Environment Protection,* 08(08):55-78