



**ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**



**ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΔΙΑΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΟ ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ – ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ»**

**ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΤΩΝ
ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΤΩΝ PM₁₀ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΤΗΝ
ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ**

ΕΙΡΗΝΗ ΓΟΥΝΑΡΗ

ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2013



**ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΕΘΝΙΚΗΣ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΕΠΕΑΕΚ
ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ
ΣΥΓΧΡΗΜΑΤΟΔΟΤΗΣΗ
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΤΑΜΕΙΟ ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ**



Η ΠΑΙΔΕΙΑ ΣΤΗΝ ΚΟΡΥΦΗ
Επιχειρησιακό Πρόγραμμα
Εκπαίδευσης και Αρχικής
Επαγγελματικής Κατάρτισης

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΛΕΓΧΟΥ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

**Μελέτη προσδιορισμού συγκεντρώσεων των ιοντικών
συστατικών των PM₁₀ σωματιδίων στην περιοχή της
Θεσσαλονίκης**

ΕΙΡΗΝΗ ΓΟΥΝΑΡΗ
ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ

Επιβλέπουσα: Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Βουτσά Δήμητρα

Μέλη Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:

- 1. Καθ. Ι.Ν. Παπαδογιάννης**
- 2. Καθ. Κ. Σαμαρά**
- 3. Αναπλ. Καθηγήτρια Δ. Βουτσά**

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η εργασία αυτή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ελέγχου Ρύπανσης Περιβάλλοντος του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης το ακαδημαϊκό έτος 2011 – 2012 στο πλαίσιο της εκπόνησης μεταπτυχιακής εργασίας του Διαπανεπιστημιακού Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών << Χημική Ανάλυση – Έλεγχος Ποιότητας>>.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η συγκέντρωση των ιοντικών συστατικών των αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας με αεροδυναμική διάμετρο $\leq 10 \mu\text{m}$, γνωστά και ως PM_{10} με τη τεχνική της ιοντικής χρωματογραφίας (IC).

Η δειγματοληψία των ατμοσφαιρικών PM_{10} πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το πρότυπο EN-12341 με χρήση δειγματοληπτών αέρα όγκου LVS σε δύο θέσεις: μία θέση στο κέντρο της Θεσσαλονίκης που επηρεάζεται από την κυκλοφορία (Ι. Δραγούμη) και μία θέση αστικού υποβάθρου (Επταπύργιο). Οι δειγματοληψίες των PM_{10} πραγματοποιήθηκαν σε δύο περιόδους (Ιούνιος-Σεπτέμβριος 2011 και Φεβρουάριος- Απρίλιος 2012).

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κ. Βουτσά Δήμητρα για την υπόδειξη του θέματος της εργασίας, για το αμείωτο ενδιαφέρον καθ'όλη τη διάρκεια της και για τη μύηση στην ορθή επιστημονική σκέψη.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή Ι.Παπαδογιάννη και καθηγήτρια Κ. Σαμαρά, μέλη της εξεταστικής επιτροπής για τις επικοδομητικές υποδείξεις τους και τη βοήθειά τους. Επίσης τα μέλη του Εργαστηρίου Ελέγχου Ρύπανσης Περιβάλλοντος για την άψογη συνεργασία καθ'όλη τη διάρκεια της διατριβής μου.

Τέλος ευχαριστώ ιδιαίτερα τους γονείς μου Κωνσταντίνο και Εύα για την αμέριστη υποστήριξή τους και την ολόψυχη αγάπη τους.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Α. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ.....	1
1.1. ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ.....	1
1.2. ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ.....	2
1.3. ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ.....	4
1.4. ΠΗΓΕΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ.....	5
1.4.1. Φυσικές Πηγές.....	6
1.4.2. Ανθρωπογενείς Πηγές.....	7
1.4.3. Βιολογικά Αερολύματα.....	8
1.5. ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ.....	8
1.6. ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΚΑΤΑ ΜΕΓΕΘΟΣ.....	10
1.7. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ.....	11
1.7.1. Χημική Σύσταση.....	12
1.7.2. Μέγεθος αιωρούμενων σωματιδίων.....	19
1.7.3. Ταχύτητα πτώσης.....	20
1.7.4. Προσρόφηση.....	22
1.7.5. Σκεδασμός και απορρόφηση του φωτός.....	22
1.8. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ.....	24
2. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ.....	25
2.1. ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΤΗ ΒΛΑΣΤΗΣΗ ΚΑΙ ΣΤΑ ΟΙΚΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ....	26
2.2. ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΝΕΡΑ ΚΑΙ ΤΟ ΕΔΑΦΟΣ....	27
2.3. ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ.....	27
2.4. ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ – ΌΡΙΑ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ.....	29
3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ.....	32
3.1. ΣΥΛΛΟΓΗ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ.....	32
3.2. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ.....	33
4. ΙΟΝΤΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ.....	35
4.1. ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΑΝΙΟΝΤΑ.....	35

4.2.	ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΑΝΙΟΝΤΩΝ.....	36
4.3.	ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΑΝΙΟΝΤΩΝ.....	38
5.	ΙΟΝΤΙΚΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ (IC).....	39
5.1.	ΣΥΣΤΗΜΑ ΙΟΝΤΙΚΗΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ.....	41
6.	ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	47

Β. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

7.	ΟΡΓΑΝΑ-ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ.....	49
7.1.	ΟΡΓΑΝΑ.....	49
7.2.	ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ.....	49
8.	ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ-ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ.....	51
8.1.	ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ.....	51
8.2.	ΖΥΓΙΣΗ.....	53
8.3.	ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ – ΕΚΧΥΛΙΣΗ.....	53
9.	ΔΙΑΤΑΞΗ ΚΑΙ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ.....	54
9.1.	ΠΟΛΥΠΡΟΤΥΠΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.....	58
9.2.	ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ - ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ.....	60

Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

10.	ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ.....	63
10.1.	ΟΡΙΑ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΗΣ ΑΠΟΤΙΜΗΣΗΣ.....	63
10.2.	ΑΚΡΙΒΕΙΑ ΚΑΙ ΠΙΣΤΟΤΗΤΑ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ.....	64
10.3.	ΑΝΑΛΥΣΗ ΛΕΥΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ.....	66
11.	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ.....	67
12.	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΤΩΝ PM ₁₀	69
12.1.	ΣΥΝΕΙΣΦΟΡΑ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΣΤΑ PM ₁₀	73
12.2.	ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΑ.....	77
12.3.	ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΗ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΑ.....	80
12.4.	ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗΣ.....	83

13. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	84
14. ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	86
15. ABSTRACT.....	87
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	88

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

1.1. ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ

Ρύπανση είναι η παρουσία στο περιβάλλον οποιασδήποτε ουσίας ή μορφής ενέργειας, η οποία προκαλεί οποιαδήποτε μορφή ενόχλησης στον άνθρωπο, τα ζώα, τα φυτά ή τα πράγματα. Με την αύξηση του ανθρώπινου πληθυσμού και της παραγωγικής δραστηριότητας κατά τη διάρκεια των ετών αυξήθηκαν και οι αρνητικές επιπτώσεις αυτών στο άμεσο περιβάλλον. Είναι κοινά αποδεκτό ότι η αέρια ρύπανση επιτείνει τη νοσηρότητα (ειδικά σε καρδιαγγειακές και αναπνευστικές παθήσεις) και είναι δυνατό να οδηγήσει σε μείωση του προσδόκιμου βίου. Μια σειρά από μεγάλα επεισόδια σχετιζόμενα με την ατμοσφαιρική ρύπανση τις τελευταίες δεκαετίες υπενθυμίζουν το μέγεθος του προβλήματος και την ανάγκη ελέγχου της ποιότητας του αέρα. Χαρακτηριστικά αναφέρεται το επεισόδιο που συνέβη στο Λονδίνο το 1952 όταν μια εβδομάδα υψηλών επιπέδων ρύπανσης είχε ως αποτέλεσμα να συμβούν 4000 «πλεονάζοντες» θάνατοι, οι οποίοι αποδόθηκαν στην ρύπανση.

Ένας από τους πιο σημαντικούς ρύπους στην ατμόσφαιρα είναι τα αιωρούμενα σωματίδια. Είναι ο μόνος ρύπος που δε βρίσκεται σε αέρια κατάσταση και συναντάται σε στερεή ή υγρή μορφή. Τα σωματίδια είτε εκπέμπονται απευθείας στην ατμόσφαιρα είτε σχηματίζονται μέσα σε αυτή. Λόγω της μεγάλης ανομοιομορφίας των αιωρούμενων σωματιδίων αλλά και των μηχανισμών με τους οποίους εισέρχονται ή απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα είναι δύσκολο να εκτιμηθούν οι επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου.

Για να γίνει μία ποσοτική εκτίμηση των επιπτώσεων των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα πρέπει να είναι γνωστή η χρονική και χωρική διακύμανση του ρύπου και έτσι να γίνει γνωστή η έκθεση του πληθυσμού στον ρύπο. Πηγαίνοντας ένα βήμα πιο πίσω, γίνεται αντιληπτό ότι είναι αναγκαία η εύρεση σχέσεων ανάμεσα στα σωματίδια και σε δεδομένα που τα επηρεάζουν αφού βρεθούν στην ατμόσφαιρα όπως οι μετεωρολογικοί παράγοντες [1-4].

1.2. ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ

Η ατμόσφαιρα είναι το αεριώδες περίβλημα της γης, ο προστατευτικός μανδύας της ζωής, και αποτελεί ένα σώμα με τη γη μετέχοντας σε όλες τις κινήσεις της. Η ατμόσφαιρα είναι αόρατη, άοσμη και παρουσιάζει ένα πλήθος ιδιοτήτων που αποτελούν τις συνθήκες επιβίωσης των ζωικών και φυτικών οργανισμών.

Η ατμόσφαιρα είναι το αεριώδες περίβλημα της γης, ο προστατευτικός μανδύας της ζωής, και αποτελεί ένα σώμα με τη γη μετέχοντας σε όλες τις κινήσεις της. Η ατμόσφαιρα είναι αόρατη, άοσμη και παρουσιάζει ένα πλήθος ιδιοτήτων που αποτελούν τις συνθήκες επιβίωσης των ζωικών και φυτικών οργανισμών [5].

Αποτελείται από ένα μίγμα αερίων, γνωστό ως ατμοσφαιρικός αέρας, τα οποία συγκρατούνται κοντά στην επιφάνεια της γης λόγω της βαρύτητας. Η σύσταση, η δομή και τα φυσικοχημικά φαινόμενα που συμβαίνουν στην ατμόσφαιρα, επηρεάζουν άμεσα ή έμμεσα τους βιογαιοχημικούς κύκλους και τα οικοσυστήματα. Η δυναμική της έχει άμεση επίδραση στις καιρικές συνθήκες οι οποίες επηρεάζουν το κλίμα και τη διαβίωση των ανθρώπων [6].

Η ατμοσφαιρική ρύπανση και οι επιπτώσεις της στην ποιότητα του αέρα και στο περιβάλλον αποτελούν ένα από σημαντικότερα προβλήματα στην Ελλάδα και παγκοσμίως. Ως **Ατμοσφαιρική Ρύπανση** ονομάζεται η παρουσία στην ατμόσφαιρα ρύπων δηλαδή κάθε είδους ουσιών, θορύβου, ακτινοβολίας ή άλλων μορφών ενέργειας σε ποσότητα, συγκέντρωση ή διάρκεια που μπορούν να προκαλέσουν αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία, στους ζωντανούς οργανισμούς και στα οικοσυστήματα και γενικά να καταστήσουν το περιβάλλον ακατάλληλο για τις επιθυμητές χρήσεις του. Κάτω από ορισμένες συνθήκες, η ατμοσφαιρική ρύπανση μπορεί να φτάσει σε επίπεδα που μπορεί να δημιουργήσουν ανεπιθύμητες συνθήκες διαβίωσης [7].

Οι κυριότεροι ατμοσφαιρικοί ρύποι είναι το διοξείδιο και το μονοξείδιο του άνθρακα (CO_2 , CO), οι μη μεθανικές πτητικές οργανικές ενώσεις (NMVOCs), το μεθάνιο (CH_4), τα οξείδια και το υποξείδιο του αζώτου (NO_x , N_2O), η αμμωνία (NH_3), το διοξείδιο του θείου (SO_2), τα αιωρούμενα σωματίδια

(Particulate Matter, PM), τα βαρέα μέταλλα, οι έμμονοι οργανικοί ρύποι (Persistent Organic Pollutants), οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) και τα παράγωγά τους, οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες (Aliphatic Hydrocarbons) [5].

Οι πηγές της ατμοσφαιρικής ρύπανσης είναι τόσες πολλές όσοι και οι άνθρωποι πάνω στην Γη και ακόμα περισσότερες. Στην πραγματικότητα, κάθε άνθρωπος πάνω στην Γη είναι εν δυνάμει μια πηγή ρύπανσης, μέσω των καθημερινών του δραστηριοτήτων. Οι πηγές αυτές διαχωρίζονται σε φυσικές και ανθρωπογενείς. Ως φυσικές πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης ορίζονται εκείνες που δεν προκαλούνται από ανθρώπινες δραστηριότητες.

Οι σημαντικότερες φυσικές πηγές είναι [7]:

1. Τα ηφαίστεια (κυρίως PM, SO₂, CH₄, H₂S)
2. Οι πυρκαγιές δασών (κυρίως PM, CO₂, CO)
3. Οι ωκεανοί και οι θαλάσσιες εκτάσεις (κυρίως NaCl, SO₄⁼)
4. Βιολογική αποσύνθεση των φυτών και των ζώων (κυρίως υδρογονάνθρακες, NH₃, H₂S)
5. Η αποσάθρωση του εδάφους (PM)
6. Τα φυτά και τα δέντρα (κυρίως υδρογονάνθρακες)

Οι κυριότερες ανθρωπογενείς πηγές είναι:

1. Βιομηχανικές πηγές (καύσεις, επεξεργασία)
2. Παραγωγή και μεταφορά ενέργειας
3. Μεταφορές
4. Κεντρική θέρμανση

Αντίθετα με την κοινή αντίληψη, σε παγκόσμια κλίμακα οι εκπομπές ορισμένων αέριων ρύπων από τη φύση είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες που προέρχονται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Παρ' όλα αυτά οι ανθρωπογενείς εκπομπές είναι κυρίως υπεύθυνες για τα μεγάλα περιβαλλοντικά προβλήματα που εμφανίσθηκαν και αυτό διότι οι ανθρωπογενείς εκπομπές ρύπων συγκεντρώνονται κυρίως στις αστικές και

βιομηχανικές περιοχές, με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις των ρύπων σε αυτές τις περιοχές, να είναι μεγαλύτερες από τα επιτρεπτά όρια. Αντίθετα, η διασπορά των φυσικών πηγών ανά την υφήλιο προσφέρει τη δυνατότητα καλύτερης ανάμιξης των παραγόμενων ρύπων από αυτές με τον καθαρό αέρα. Κατά συνέπεια, με κάποιες μικρές εξαιρέσεις, οι εκπομπές αερίων ρύπων από φυσικές πηγές από μόνες τους δεν οδηγούν σε υψηλές συγκεντρώσεις [6].

1.3 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

Ως αιωρούμενα σωματίδια ορίζονται τα στερεά σωματίδια και σταγονίδια με διάμετρο 0,001 έως 200 μm που βρίσκονται σε διασπορά στην αέρια φάση της ατμόσφαιρας. Η ποικιλία σωματιδίων είναι μεγάλη, τόσο από την άποψη της προέλευσης όσο και από την άποψη των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών, με κυριότερους εκπροσώπους τη σύσταση και το μέγεθος. Κατηγορίες αιωρούμενων σωματιδίων είναι η σκόνη του εδάφους, τα σταγονίδια της θάλασσας, ο καπνός, η κάπνα, η ιπτάμενη τέφρα κ.ά. Η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων σε καθαρή ατμόσφαιρα είναι της τάξεως των 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [8].

Τα αιωρούμενα σωματίδια (PM) χωρίζονται σε κατηγορίες σύμφωνα με το μέγεθός τους:

- Μεγάλα σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο 2,5 έως 40 μm
- PM₁₀ με αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη των 10 μm
- PM_{2.5} με αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη των 2,5 μm
- Πολύ λεπτά σωματίδια αεροδυναμικής διαμέτρου μικρότερης του 0,1 μm (PM_{0,1} - ultrafine particles)

Η αεροδυναμική διάμετρος ενός σωματιδίου είναι αυτή που αντιστοιχεί σε σφαιρικό σωματίδιο μοναδιαίας πυκνότητας του οποίου η τελική ταχύτητα κατακρήμνισης έχει την ίδια τιμή με αυτή της ταχύτητας του πραγματικού σωματιδίου. Είναι πολύ χρήσιμη παράμετρος επειδή σχετίζεται με το χρόνο παραμονής των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα καθώς και με την απόθεσή τους στο αναπνευστικό σύστημα. Έχει παρατηρηθεί ότι για μικρά σωματίδια

με αεροδυναμική διάμετρο η οποία κυμαίνεται μεταξύ 0,01 και 1 μm , ο χρόνος παραμονής τους είναι περίπου ίσος με μία εβδομάδα στην κατώτερη ατμόσφαιρα και φθάνει τα δύο χρόνια στη στρατόσφαιρα. Είναι σημαντικό επίσης να αναφερθεί ότι τα σωματίδια μπορούν να μεταφέρονται μέσω της ατμόσφαιρας σε μεγάλες αποστάσεις από τις πηγές εκπομπής τους. Για τα σωματίδια διαμέτρου 2 με 3 μm οι μέρες παραμονής στην ατμόσφαιρα είναι περίπου 2 με 4 [9,10].

Προκειμένου να μελετηθούν τα ατμοσφαιρικά σωματίδια, είναι απαραίτητο να ταξινομηθούν σε κατηγορίες. Δημιουργήθηκαν έτσι διάφοροι τρόποι ταξινόμησης των σωματιδίων οι κυριότεροι από τους οποίους βασίζονται:

- Στην προέλευση
- Στον τρόπο σχηματισμού τους
- Ως προς την κατανομή μεγέθους τους

1.4. ΠΗΓΕΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ

Τα ατμοσφαιρικά αιωρήματα προέρχονται από διάφορες πηγές τόσο φυσικές (σκόνες από το έδαφος, ηφαιστειακή ύλη, σωματίδια χλωριούχου νατρίου (NaCl) από τις κορυφές των κυμάτων της θάλασσας κ.α.) όσο και ανθρωπογενείς (εκπομπές από τα αυτοκίνητα, σωματίδια αιθάλης και στάχτης από βιομηχανίες). Σε παγκόσμια κλίμακα υπερτερούν οι εκπομπές από φυσικές πηγές. Αντίθετα, σε τοπική κλίμακα υπερτερούν οι ανθρωπογενείς εκπομπές [8,11].

1.4.1. Φυσικές Πηγές

Ένα ηφαίστειο που εκρήγνυται εκλύει σωματίδια ύλης. Οι εκλύσεις μιας έκρηξης μπορούν να είναι τέτοιου μεγέθους που να δημιουργήσουν διαταραχή στο περιβάλλον σε μεγάλη απόσταση από την ηφαιστειακή πηγή. Νέφη ηφαιστειακής σωματιδιακής ύλης μεταφέρονται μέσω του αέρα για πολύ μεγάλα χρονικά διαστήματα [12].

Ανεξέλεγκτες φωτιές στα δάση και σε μεγάλες εκτάσεις κατατάσσονται συνήθως στις φυσικές πηγές, παρότι μπορεί να πυροδοτήθηκαν αρχικά από ανθρώπινη αμέλεια και ασυνειδησία. Τέτοιες φωτιές εκλύουν μεγάλες

ποσότητες ρύπων με μορφή καπνού, άκαυστων υδρογονανθράκων και ιπτάμενης τέφρας. Οι εκτεταμένες πυρκαγιές μπορούν να δημιουργήσουν νέφος το οποίο να προκαλέσει μείωση της ορατότητας και επίδραση στο ηλιακό φως σε πολύ μεγάλες αποστάσεις από το σημείο της φωτιάς.

Δυνατοί άνεμοι που συχνά συμβαίνουν σε πολλά μέρη του κόσμου, οι οποίοι μετακινούν μεγάλες ποσότητες σωματιδιακής ύλης, είναι μια συνηθισμένη πηγή ατμοσφαιρικής ρύπανσης με φυσικό τρόπο. Ακόμα και μια σχετικά μικρή καταιγίδα μπορεί να προκαλέσει τον διασκορπισμό σωματιδίων ύλης σε επίπεδα αρκετά υψηλά. Η σωματιδιακή ύλη που μεταφέρεται μέσω ανέμων από τις ερήμους προκαλεί σοβαρά προβλήματα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα για την Ελλάδα είναι ο άνεμος με την επωνυμία Σορόκος που προκαλεί συχνά έντονη μείωση της ορατότητας λόγω της σκόνης που μεταφέρει από την έρημο της Σαχάρας.

Οι ωκεανοί και οι θάλασσες είναι μία τεράστια πηγή φυσικών ρύπων. Ο ωκεανός εκλύει συνεχώς σωματίδια στην ατμόσφαιρα με την μορφή σωματιδίων άλατος, τα οποία είναι διαβρωτικά για τα μέταλλα και τις κατασκευές.

Τέλος μια εκτεταμένη πηγή φυσικών ρύπων είναι τα φυτά και τα δέντρα. Είναι η κύρια πηγή υδρογονανθράκων για τον πλανήτη [12]. Τα πρωτογενή βιογενή σωματίδια αποτελούνται από θραύσματα φυτών, χουμικά υλικά και μικροβιακά σωματίδια. Λίγες πληροφορίες είναι διαθέσιμες που θα επέτρεπαν έναν αξιόπιστο υπολογισμό των κατανομών των πρωτογενών βιογενών σωματιδίων στα ατμοσφαιρικά αερολύματα. Η παρουσία πάντως χουμικών συστατικών κάνει τα αερολύματα αυτά απορροφητικά, ειδικά στην περιοχή UV-B και υπάρχουν αποδείξεις ότι μπορούν να δράσουν και σαν πυρήνες σταγονιδίων νεφών. Έτσι μπορούν να είναι σημαντικά και στην άμεση και στην έμμεση επίδραση στην ακτινοβολία [13]. Επίσης, ένας ρύπος ο οποίος οφείλεται στην πανίδα, είναι η γύρη η οποία προκαλεί δύσπνοια και αλλεργία στους ανθρώπους [12].

1.4.2. Ανθρωπογενείς Πηγές

Η εξάρτηση του σύγχρονου ανθρώπου από την βιομηχανία έχει ως αποτέλεσμα την κατάταξη της βιομηχανίας σε έναν από τους κυριότερους παράγοντες ανθρωπογενούς ρύπανσης. Ένα μεγάλο ποσοστό της

βιομηχανικής ρύπανσης προέρχεται από την επεξεργασία πρώτων υλών π.χ. ορυκτά, ξυλεία, αργό πετρέλαιο για παραγωγή εξειδικευμένων προϊόντων και ενέργειας. Κάθε μια από αυτές τις διαδικασίες επεξεργασίας και χημικών μετατροπών παράγει το επιθυμητό προϊόν αλλά και μια πληθώρα παραπροϊόντων, που προέρχονται από ανεπιθύμητες παράλληλες αντιδράσεις, τα περισσότερα εκ των οποίων είναι έμμεσα ή άμεσα ρυπογόνοι παράγοντες για το περιβάλλον. Η βιομηχανική ρύπανση προκαλείται επίσης και από μεταποιητικές βιομηχανίες. Οι βιομηχανικές πηγές είναι στατικές και κάθε μια από αυτές εκλύει σχετικά σταθερή ποσότητα και ποιότητα (με την έννοια της γνωστής σύστασης) ρύπων [12]. Οι μεταφορές, η καύση γαιανθράκων, η παρασκευή τσιμέντου, η μεταλλουργία και η καύση στερεών αποβλήτων είναι ανάμεσα στις βιομηχανικές και τεχνικές δραστηριότητες που παράγουν πρωτογενή σωματίδια αεροζόλ. Πρόσφατοι υπολογισμοί για τις εκπομπές αυτών των αεροζόλ έδειξαν ότι βρίσκονται ανάμεσα στους 100 έως 200 Tg/χρόνο. Αυτές οι πηγές αεροζόλ είναι υπεύθυνες για την πιο αισθητή επίδραση των ανθρωπογενών σωματιδίων στην ποιότητα του περιβάλλοντος και έχουν παρατηρηθεί ευρέως. Σαν αποτέλεσμα αυτού, οι εκπομπές των βιομηχανικών αεροζόλ σκόνης έχουν μειωθεί σημαντικά, ειδικά στις ανεπτυγμένες χώρες. Πάντως η αυξανόμενη βιομηχανοποίηση χωρίς αυστηρό έλεγχο των εκπομπών, ειδικά στην Ασία, μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση αυτής της πηγής σε τιμές άνω των 300 Tg/χρόνο μέχρι το 2040 [13]. Οι βιομηχανικές εκπομπές διαφυγούσας σκόνης είναι αποτέλεσμα της αποσάθρωσης από τον αέρα στις αποθηκευτικές στοίβες και στους δρόμους χωρίς τελική επίστρωση και από τις μετακινήσεις οχημάτων στους δρόμους των εγκαταστάσεων των βιομηχανιών. Τρεις μεγάλες κατηγορίες ευθύνονται για σχεδόν όλες τις διαδικασίες που είναι υπεύθυνες για τις διαφυγόντες εκπομπές – παραγωγή ορυκτών, τρόφιμα και γεωργία και η εξόρυξη μετάλλων. Η μη βιομηχανικές εκπομπές διαφυγόντων σωματιδίων, συχνά αναφέρονται σαν διαφυγούσα σκόνη, προκαλούνται από σκόνη που παρασύρεται από τα οχήματα, αγροτικές δραστηριότητες, κατασκευές και φωτιές. Ενώ υπολογίζεται ότι οι εκπομπές διαφυγούσας σκόνης ξεπερνούν τις εκπομπές από σταθερές πηγές στις περισσότερες περιοχές, η επίπτωση τους είναι περιορισμένη γιατί τα εκπεμπόμενα σωματίδια είναι μεγάλου μεγέθους και καθιζάνουν σε μικρή απόσταση από την πηγή [14].

1.4.3. Βιολογικά Αερολύματα

Ως βιολογικά αερολύματα χαρακτηρίζονται τα αέρια σωματίδια βιολογικής προέλευσης (φυτά, σπόροι, τρίχες), τα οποία μπορούν να ασκούν βιολογική δράση σε ανθρώπους, ζώα και φυτά προκαλώντας μερικές φορές παθογένειες ή αλλεργίες. Τα βιολογικά αερολύματα προέρχονται από πλήθος φυσικών και ανθρωπογενών δραστηριοτήτων. Φυσικές πηγές αυτής της κατηγορίας σωματιδίων είναι οι κήποι, τα πάρκα και τα δάση [15]. Ανθρώπινες δραστηριότητες που μπορούν επίσης να προκαλέσουν το σχηματισμό βιολογικών αερολυμάτων είναι οι γεωργικές πρακτικές, οι διαδικασίες μεταχείρισης βοθρολυμάτων και οι φαρμακευτικές βιομηχανίες κ.α [15].

1.5. ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Τρεις είναι οι βασικές διεργασίες σχηματισμού των αιωρούμενων σωματιδίων: η ομογενής συμπύκνωση, η ετερογενής συμπύκνωση και οι χημικές αντιδράσεις που έχουν σαν αποτέλεσμα την άμεση εκροή σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Η ομογενής πυρηνοποίηση αναφέρεται στην συμπύκνωση αερίων ουσιών με χαμηλή τάση ατμών με αποτέλεσμα τον σχηματισμό σωματιδίων. Η ετερογενής πυρηνοποίηση αναφέρεται στον σχηματισμό σωματιδίων λόγω σύλληψης (scavenging) ουσιών με χαμηλή τάση ατμών από προϋπάρχοντα σωματίδια. Επίσης, πολλές φορές, μέσα στο ίδιο το αερόλυμα λαμβάνουν χώρα χημικές μετατροπές, με αποτέλεσμα τη δημιουργία στερεού προϊόντος (π.χ. οξείδωση $\text{SO}_2 \Rightarrow \text{SO}_4^{2-}$) [16].

Η ανάπτυξη των σωματιδίων συμβαίνει μέσα από αλληλεπιδράσεις σωματιδίων με άλλα σωματίδια ή με αλληλεπιδράσεις αερίων – σωματιδίων. Η πρώτη κατηγορία αλληλεπιδράσεων συνεπάγεται την συσσωμάτωση δύο σωματιδίων και τον σχηματισμό ενός νέου μεγαλύτερου, ενώ η δεύτερη περιλαμβάνει την ανάπτυξη υγροσκοπικών σωματιδίων όπως είναι τα σουλφίδια και τα νιτρικά μέσα από την απορρόφηση νερού σε μορφή ατμού. Αυτή η διαδικασία ανάπτυξης λειτουργεί σε σωματίδια με διάμετρο μικρότερη του $1 \mu\text{m}$ (PM_{10}) [17].

PM₁ ή μικρότερα από αυτά σωματίδια προσκολλούν πολύ ισχυρά σε οποιαδήποτε επιφάνεια έρθουν σε επαφή με αυτήν. Επακόλουθο αυτού του φαινομένου μαζί με την κίνηση Brown είναι τα αιωρούμενα σωματίδια να συγκρούονται και να προσκολλούνται το ένα με το άλλο λόγω της διαδικασίας που ονομάζεται θερμική πήξη (thermal coagulation). Αποτέλεσμα αυτών υψηλών συνθηκών συγκέντρωσης είναι η αύξηση του μέσου σωματιδιακού σχήματος και η μείωση της συγκέντρωσης με τον χρόνο [17].

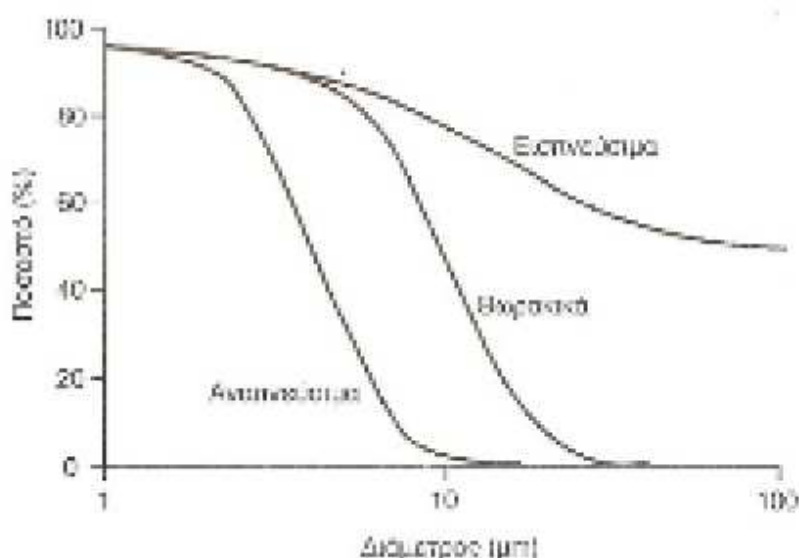
Η συμπύκνωση είναι άλλος ένας πολύ σημαντικός μηχανισμός για την παραγωγή αιωρούμενων σωματιδίων στην φύση. Ο σχηματισμός και η ανάπτυξη των αιωρούμενων σωματιδίων με αυτόν τον μηχανισμό γίνεται λόγω της συμπύκνωσης ατμών νερού. Συνήθως, αυτός ο μηχανισμός λαμβάνει χώρα όταν μικρά αιωρούμενα σωματίδια (πυρήνες) βρίσκονται σε ένα ελαφρώς υπερκορεσμένο από ατμούς περιβάλλον. Οι πυρήνες λειτουργούν σαν περιοχές συμπύκνωσης. Αδιάλυτοι πυρήνες συμμετέχουν παθητικά σε αυτόν τον μηχανισμό παρέχοντας μια επιφάνεια επαρκούς μεγέθους πάνω στην οποία η συμπύκνωση και ο σχηματισμός νέων, μεγαλύτερων σωματιδίων μπορεί να προχωρήσει. Από την άλλη μεριά τα σωματίδια που μπορούν να διαλυθούν, διευκολύνουν την συμπύκνωση και την ανάπτυξη [17].

1.6. ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΚΑΤΑ ΜΕΓΕΘΟΣ

Το μέγεθος των αιωρούμενων σωματιδίων εκφράζεται, κατά κανόνα, από τη διάμετρό τους. Επειδή, όμως, τα σωματίδια διαφέρουν μεταξύ τους και ως προς το σχήμα και ως προς την πυκνότητά τους, για την ομοιόμορφη έκφραση του μεγέθους τους χρησιμοποιείται, συνήθως, ο όρος ισοδύναμη αεροδυναμική διάμετρος. Ισοδύναμη αεροδυναμική διάμετρος ενός μη σφαιρικού σωματιδίου με πυκνότητα διαφορετική από 1 g/cm³ είναι η διάμετρος μιας σφαίρας με πυκνότητα ίση με την μονάδα που έχει την ίδια ταχύτητα πτώσης στον αέρα με το εν λόγω σωματίδιο. Η αεροδυναμική είναι πολύ χρήσιμη παράμετρος, επειδή σχετίζεται με τον χρόνο παραμονής των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα, καθώς και με την απόθεσή τους στο αναπνευστικό σύστημα.

Το μέγεθος των αιωρούμενων σωματιδίων καθορίζει την κατανομή τόσο του αριθμού, όσο και της επιφάνειας καθώς και της μάζας τους. Γενικά, ο μεγαλύτερος αριθμός σωματιδίων βρίσκεται σε μικρά μεγέθη ($d < 0,1 \mu\text{m}$) και μειώνεται σημαντικά σε μεγαλύτερες διαμέτρους. Αντίθετα, το μεγαλύτερο μέρος της μάζας των σωματιδίων βρίσκεται στην περιοχή $0,1 - 1 \mu\text{m}$. Η κατά μέγεθος κατανομή της επιφάνειας των σωματιδίων διακρίνονται σε τρεις περιοχές κατανομής [8]:

- Περιοχή πυρήνωσης: αποτελείται από σωματίδια με διάμετρο μικρότερη του $0,1 \mu\text{m}$ που σχηματίζονται από συμπύκνωση θερμών ατμών ή διάχυση ατμών σε προϋπάρχοντα σωματίδια.
- Περιοχή συσσώρευσης: αποτελείται από σωματίδια με διάμετρο $0,1$ έως $2,5 \mu\text{m}$ που σχηματίζονται από τα σωματίδια πυρήνωσης με συσσώρευση ή συμπύκνωση ατμών.
- Περιοχή μεγάλων σωματιδίων: αποτελείται από σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη των $2,5 \mu\text{m}$ και σχηματίζονται από μηχανικές δράσεις.



Σχήμα 1.6.1. Κατανομή των αιωρούμενων σωματιδίων σε εισπνεύσιμα, θωρακικά και αναπνεύσιμα ανάλογα με το μέγεθός τους [8].

Τα σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη των $10 \mu\text{m}$ καθιζάνουν γρήγορα λόγω βαρύτητας (πίπτουσα σκόνη), με αποτέλεσμα ο χρόνος παραμονής τους στην

ατμόσφαιρα να είναι σχετικά μικρός. Έτσι, το περιβαλλοντικό ενδιαφέρον επικεντρώνεται κυρίως στα εισπνεύσιμα σωματίδια (PM₁₀), τα οποία είναι σε μεγάλο ποσοστό ανθρωπογενούς προέλευσης, έχουν μεγάλο χρόνο παραμονής στην ατμόσφαιρα και είναι δυνατή η μεταφορά και η διασπορά τους σε μεγάλες αποστάσεις από την πηγή εκπομπής [8].

1.7. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Τα αιωρούμενα σωματίδια, ανάλογα με τον τρόπο σχηματισμού τους παρουσιάζουν διαφορετικές ιδιότητες. Κάποια σωματίδια είναι υγροσκοπικά που περιέχουν σε μεγάλο ποσοστό και ορισμένα στερεά, ενώ άλλα μπορούν να περιέχουν στερεό πυρήνα επικαλυμμένο με υγρό στρώμα. Τα σωματίδια της ατμόσφαιρας περιέχουν ανόργανα ιόντα, μεταλλικές ενώσεις, στοιχειακό και οργανικό άνθρακα καθώς και κρυσταλλικές ενώσεις [18,19].

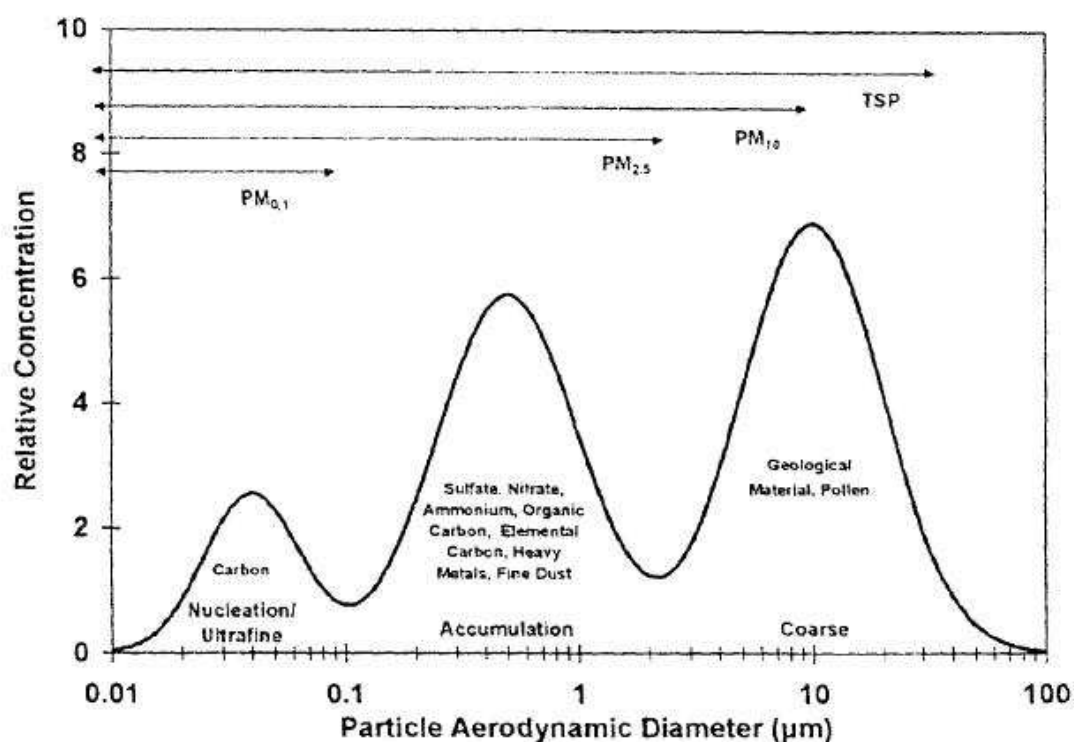
Οι κύριες φυσικοχημικές ιδιότητες των αιωρούμενων σωματιδίων που μας ενδιαφέρουν είναι το μέγεθος και η σχετική αφθονία κάθε είδους σωματιδίου συναρτήσει του μεγέθους, οι αεροδυναμικές τους ιδιότητες, η προσροφητική τους ικανότητα, η χημική τους σύσταση και οι οπτικές τους ιδιότητες.

1.7.1. Χημική Σύσταση

Τα αιωρούμενα σωματίδια περιέχουν χημικά άλατα, νιτρικά άλατα, αμμωνιακά, οργανικά συστατικά, κρυσταλλικά συστατικά, θαλάσσιο άλας, ιόντα υδρογόνου και νερό. Από αυτά τα είδη τα θειικά, τα αμμωνιακά, τα οργανικά και ο οργανικός και στοιχειακός άνθρακας και κάποια μεταβατικά μέταλλα βρίσκονται κυρίως στα λεπτόκοκκα σωματίδια. Κρυσταλλικά υλικά, συμπεριλαμβανομένου του πυριτίου, του ασβεστίου, του μαγνησίου, του αλουμινίου, του σιδήρου και βιογενή οργανικά σωματίδια (γύρη, σπόροι, θραύσματα φυτών) είναι συνήθως στην ομάδα των χονδρόκοκκων σωματιδίων. Η χημική σύσταση των σωματιδίων η μάζα τους αποτελείται από τις παρακάτω βασικές κατηγορίες συστατικών [14,8]:

- Θειικά
- Νιτρικά

- Αμμωνιακά
- Χλωριόντα
- Γεωλογικά υλικά
- Στοιχειακό άνθρακα
- Οργανικό άνθρακα
- Βιολογικά υλικά
- Μέταλλα
- Ισχυρά οξέα



Σχήμα 1.7.1.1. Κατανομή αιωρούμενων σωματιδίων κατά μάζα και κυριότερα συστατικά [8].

Επιπλέον το υγρό H_2O είναι ένα ακόμα βασικό συστατικό στα διαλυτοποιήσιμα σωματίδια. Προσροφάται σε αυτά όταν η σχετική υγρασία υπερβαίνει περίπου το 70%. Ωστόσο το μεγαλύτερο ποσοστό αυτού του νερού εξατμίζεται στα φίλτρα πριν τη μέτρηση [8].

Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικότερα οι χημικές ενώσεις και ομάδες που συνθέτουν την μάζα των αιωρουμένων σωματιδίων.

ΘΕΙΙΚΑ

Ο κυριότερος μηχανισμός σχηματισμού θειικών ανιόντων στη σωματιδιακή φάση είναι δευτερογενής και συντελείται μέσω της οξειδωσης του αερίου SO₂ προς σχηματισμό σταγονιδίων θειικού οξέος. Για το λόγο αυτόν το SO₂ αποτελεί κύρια παράμετρο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και εξετάζονται οι πηγές του. Επιπλέον, οι θειούχες ενώσεις (π.χ. υδρόθειο ή οργανικές θειούχες ενώσεις) οξειδώνονται κι αυτές στην ατμόσφαιρα προς SO₂ [6].

Τα θειικά άλατα είναι αποτέλεσμα του διοξειδίου του θείου (SO₂) που παράγεται κατά την καύση καυσίμων με θείο (κάρβουνο, πετρέλαιο). Το διοξείδιο οξειδώνεται εύκολα από το όζον (O₃), τα υπεροξείδια (R-O-O-) ή τις ρίζες υδροξυλίου (HO·) σε θειικά ανιόντα (SO₄²⁻), τα οποία με νερό μετατρέπονται σε θειικό οξύ (H₂SO₄).

Από τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες: η καύση ορυκτών καυσίμων συνεισφέρει το 65 % του διοξειδίου του θείου και η βιομηχανία το 15 %. Οι αναπτυσσόμενες βιομηχανικές χώρες παράγουν το 43 % των ανθρωπογενών συνεισφορών σε διοξείδιο του θείου σε παγκόσμια κλίμακα [20].

ΝΙΤΡΙΚΑ

τα νιτρικά σωματιδιακά ιόντα σχηματίζονται μέσω οξειδωσης των οξειδίων του αζώτου προς αέριο νιτρικό οξύ. Με τον όρο “οξείδια του αζώτου” εννοούνται μόνο το μονοξείδιο του αζώτου (NO) και το διοξείδιο του αζώτου (NO₂) τα οποία συμμετέχουν στους ίδιους φωτοχημικούς κύκλους αντιδράσεων.

Η καύση ορυκτών καυσίμων κυρίως σε αυτοκίνητα, σε ηλεκτροπαραγωγούς σταθμούς και κεντρικές θερμάνσεις παράγουν μεταξύ άλλων και μονοξείδιο του αζώτου (NO). Η καύση ορυκτών καυσίμων και τα αυτοκίνητα συμβάλουν από 50% στις ανθρωπογενείς πηγές του NO. Αυτό με διάφορες χημικές αντιδράσεις που ενισχύονται με την παρουσία της ηλιακής ακτινοβολίας και του όζοντος, μετατρέπεται σε διοξείδιο του αζώτου (NO₂).

Παρόλο που η συμμετοχή των ανθρωπογενών πηγών στο σχηματισμό των NO_x είναι πολύ μικρή σε σχέση με τις φυσικές θα πρέπει να σημειωθεί ότι αυτά με ανθρωπογενή προέλευση συγκεντρώνονται στις περιοχές εκπομπής

τους και γι' αυτό το λόγο παρατηρούνται υψηλές συγκεντρώσεις στις μεγαλουπόλεις [21].

ΑΜΜΩΝΙΑΚΑ

Κατά τον αρχικό σχηματισμό των θειικών και νιτρικών ιόντων στην ατμόσφαιρα, αυτά βρίσκονται υπό την μορφή των αντίστοιχων οξέων. Σταδιακά, τα οξέα αυτά εξουδετερώνονται από την ατμοσφαιρική αμμωνία, σχηματίζοντας αμμωνιακά άλατα. Στις περισσότερες αστικές περιοχές, το αμμωνιακό ιόν (NH_4^+) υπερέχει σημαντικά του ιόντος του υδρογόνου (H^+), το οποίο και αντικαθιστά στη διαδικασία εξουδετέρωσης. Η συντριπτική πλειοψηφία των αμμωνιακών ενώσεων εντάσσεται στο λεπτόκοκκο κλάσμα των σωματιδίων. Αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς τα χονδρόκοκκα σωματίδια αποτελούνται κυρίως από ορυκτά υλικά, τα οποία είναι αλκαλικά και δεν αντιδρούν με την αέρια αμμωνία [22,23]

ΧΛΩΡΙΟΝΤΑ

Η κύρια πηγή των ιόντων χλωρίου είναι το υδρόλυμα θαλάσσης (sea spray), ακόμη και σε περιοχές που βρίσκονται εκατοντάδες χιλιόμετρα από την ακτή. Οι θαλάσσιες πηγές χλωριούχων σωματιδίων συνεισφέρουν κυρίως σε χλωριούχο νάτριο (NaCl). Η κατηγορία αυτή σωματιδίων εντάσσεται στο χονδρόκοκκο κλάσμα. [23].

Επίσης, η επαναιώρηση της σκόνης εδάφους μπορεί να αποτελέσει μία άλλη πηγή χλωριούχων, τα οποία στην περίπτωση αυτή βρίσκονται συνδεδεμένα με συστατικά του φλοιού της Γης. Έχει βρεθεί ότι και τα ανθρωπογενούς προέλευσης χλωριούχα, που προέρχονται από καύσεις και, κύρια, από την καύση απορριμμάτων, συνεισφέρουν σημαντικά στις συγκεντρώσεις τους στα σωματίδια [24].

Τέλος, οι χλωριούχες ενώσεις εισέρχονται στην αέρια σωματιδιακή μάζα και με δευτερογενείς διαδικασίες, όπως η εξουδετέρωση της ατμοσφαιρικής αμμωνίας από του ατμούς υδροχλωρικού οξέος (HCl), το οποίο εκπέμπεται

από πηγές όπως αποτεφρωτήρες και σταθμούς παραγωγής ενέργειας. Οι δευτερογενείς χλωριούχες ενώσεις ανήκουν στο λεπτόκοκκο κλάσμα και συνίστανται κυρίως σε χλωριούχο αμμώνιο [23].

ΟΡΓΑΝΙΚΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ

Ο οργανικός άνθρακας είναι δυνατόν να εκπέμπεται από πρωτογενείς πηγές εκπομπής. Σημαντική όμως ποσότητα παράγεται δευτερογενώς, μέσω ατμοσφαιρικών φωτοχημικών διεργασιών μεταξύ πρωτογενών αέριων οργανικών χημικών ειδών, οι οποίες παράγουν χαμηλής πιητικότητας οργανικές ενώσεις. Σύμφωνα με ερευνητικές εργασίες, ο σχηματισμός δευτερογενών σωματιδίων συσχετίζεται με τον λόγο οργανικού προς στοιχειακό άνθρακα. Συγκεκριμένα, τιμές του λόγου άνω του 2 υποδεικνύουν δευτερογενή παραγωγή οργανικού άνθρακα [25].

Οι οργανικές ενώσεις που απαντώνται στα αιωρούμενα σωματίδια είναι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, είτε αρωματικές ενώσεις, είτε οξυγονωμένα παράγωγα των υδρογονανθράκων. Οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες που ανιχνεύονται στα αιωρούμενα σωματίδια αποτελούνται σε μεγάλο ποσοστό από κανονικά αλκάνια, 16 – 36 ατόμων άνθρακα, ενώ σημαντική είναι και η περιεκτικότητα σε διακλαδισμένες και ακόρεστες ενώσεις. Είναι αδρανείς ενώσεις, σχετικά μη τοξικές και δεν συμμετέχουν σε χημικές αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα [5]. Τα n-αλκάνια που αποτελούνται μέχρι και από 25 άτομα άνθρακα χαρακτηρίζονται ως πετρογενή (petrogenic) και η παρουσία τους στην ατμόσφαιρα σχετίζεται με εκπομπές και καύση ορυκτών καυσίμων. Αντίθετα, τα C₂₅ – C₃₆ αλκάνια χαρακτηρίζονται ως βιογενή και προέρχονται από φυσικές πηγές.

Εκτός από τους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες, στις οργανικές ενώσεις των αιωρουμένων σωματιδίων περιέχονται και πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, PAHs), οι οποίοι συγκεντρώνουν μεγάλο ενδιαφέρον λόγω της αποδεδειγμένης καρκινογόνου και μεταλλαξιογόνου δράσης τους [25-27]. Κύρια διαδικασία σχηματισμού των PAHs είναι η πυροσύνθεση. Κατά την πυροσύνθεση, σε θερμοκρασίες περίπου 500 °C, διαρρηγνύονται οι δεσμοί C-C και C-H των υδρογονανθράκων χαμηλού μοριακού βάρους, προς σχηματισμό ελεύθερων

ριζών. Κατόπιν, οι ελεύθερες ρίζες αφυδρογονώνονται και συνδυάζονται χημικά, για να σχηματίσουν δομές αποτελούμενες από αρωματικούς δακτύλιους, ανθεκτικές στις υψηλές θερμοκρασίες. Η ευχέρεια των υδρογονανθράκων να σχηματίσουν PAHs με πυροσύνθεση δίνεται από την ακολουθία [5]:

Αρωματικοί > κυκλολεφίνες > ολεφίνες > παραφίνες

Οι PAHs εντάσσονται στην κατηγορία των τοξικών οργανικών μικρο-ρύπων (Toxic Organic Micro Pollutants, TOMPs), όπου ανήκουν και οι πολυχλωριωμένες διοξίνες και φουράνια, καθώς και τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs), ομάδες ενώσεων που πρόσφατα γνώρισαν μεγάλη δημοσιότητα, και επίσης σχετίζονται με τα αιωρούμενα σωματίδια [23].

Τέλος, στο οργανικό κλάσμα των αιωρούμενων σωματιδίων εντάσσονται ουδέτερα οξυγονωμένα παράγωγα των υδρογονανθράκων (αλδεΐδες, κετόνες, εποξειδία, εστέρες, λακτόνες, κινόνες), οργανικά οξέα (μυριστικό, ελαϊκό, λινολεϊκό, στεατικό, παλμιτικό) και αλκαλικές ενώσεις όπως η ακριδίνη.

ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ

Κατά τις διαδικασίες καύσης, και ιδίως εξαιτίας της κυκλοφορίας οχημάτων, εκπέμπονται σωματίδια αιθάλης, τα οποία περιέχουν άνθρακα υπό μορφή ενός πυρήνα από στερεό μαύρο στοιχειακό άνθρακα (είτε καθαρό γραφίτη ή υψηλού μοριακού βάρους μη πτητική ύλη, όπως πίσσα ή κωκ). Στην επιφάνεια του πυρήνα συχνά υπάρχει επικάλυψη από ημι-πτητικές οργανικές ενώσεις, οι οποίες συμπυκνώνονται από τα αέρια καύσης. Περιέχονται επίσης και κάποιες χαρακτηριστικές ομάδες (υδροξυλικές, φαινολικές, καρβονυλικές, καρβοξυλικές κ.α.).

Ο στοιχειακός άνθρακας θεωρείται καλός δείκτης της πρωτογενούς ανθρωπογενούς αέριας ρύπανσης, καθώς οι χημικές μεταβολές του (χημικές αντιδράσεις ή εναλλαγές φάσεων) είναι περιορισμένες γενικά [28,29]

ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Στην κατηγορία των γεωλογικών υλικών περιλαμβάνεται επιφανειακή σκόνη και αερομεταφερόμενα αποσαθρωμένα πετρογενή ορυκτά υλικά. Η σύστασή τους δεν είναι σταθερή, αλλά αντικατοπτρίζει τα εκάστοτε τοπικά γεωλογικά χαρακτηριστικά και τις επιφανειακές συνθήκες. Η συγκέντρωσή τους εξαρτάται από τις μετεωρολογικές συνθήκες και τις διαδικασίες οι οποίες οδηγούν στην επαναιώρησή τους από το έδαφος [22].

Ορισμένα από τα φυσικά ορυκτά που έχουν αναγνωρισθεί στην σωματιδιακή μάζα είναι: χαλαζίας (SiO_2), ασβεστίτης (CaCO_3), γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), αστρίοι (feldspar, KAlSi_3O_8), εψωμίτης ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), χλωρίτης, καολινίτης, μοντμοριλλονίτης, αιμανίτης κ.α. [23].

ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Ορισμένες μελέτες έχουν διαχωρίσει την σωματιδιακή ύλη βιολογικής προέλευσης (Biological Aerosol Particles, BAP), η οποία είναι δυνατόν να περιλαμβάνει μικροοργανισμούς, όπως βακτήρια, αλλά και σπόρια, γύρη και τεμαχίδια κυτταρινούχου φυτικού υλικού. Με εξαίρεση κάποιους ιούς, και άλλα σωματίδια που εκπέμπονται είτε από το ανθρώπινο σώμα ή από βιομηχανικές και αστικές δραστηριότητες (για παράδειγμα αποχετευτικό σύστημα), τα σωματίδια αυτά είναι στην πλειοψηφία τους χονδρόκοκκα. Στις περισσότερες μελέτες χαρακτηρίζονται ως οργανικός άνθρακας παρά ως βιολογικά υλικά [22,30].

ΜΕΤΑΛΛΑ ΚΑΙ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ

Τα μέταλλα που απαντώνται σε μεγάλη αναλογία στην μάζα των αιωρούμενων σωματιδίων είναι τα: νάτριο, ασβέστιο, μαγνήσιο και κάλιο, υπό την μορφή των ιόντων τους. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αναλύσεων, τα ποσοστά τους επί των συνολικών ιόντων της αέριας σωματιδιακής μάζας είναι κατά προσέγγιση ίσα με 5,6 % για το νάτριο, 1,8 % για το ασβέστιο, 0,8 % για το κάλιο και 0,6 % για το μαγνήσιο [23].

Σε αντίθεση με τα υπόλοιπα ιοντικά είδη, τα παραπάνω μέταλλα εμφανίζονται κυρίως στο χονδρόκοκκο σωματιδιακό κλάσμα, γεγονός αναμενόμενο λόγω της προέλευσής τους από τα θαλάσσια αερολύματα και την επιφανειακή σκόνη. Το νάτριο είναι κυρίως παρόν ως NaCl και Na_2SO_4 [22].

Είναι ευρέως αναγνωρισμένο ότι ορισμένα μεταλλικά ιχνοστοιχεία, όπως ο μόλυβδος, ο υδράργυρος, το βηρύλλιο (το οποίο έχει και το χαμηλότερο επιτρεπτό όριο στην ατμόσφαιρα), το βανάδιο, το κάδμιο, το νικέλιο και το αρσενικό (μεταλλοειδές), είναι ιδιαίτερα τοξικά σε συγκεκριμένες δόσεις.

Ο μόλυβδος βρίσκεται στην ατμόσφαιρα υπό την μορφή αλογονιδίων του (PbCl_2 , PbClBr , PbBr_2), τα οποία σχηματίζονται κατά την αντίδραση των αντικροτικών ουσιών του καυσίμου (τετρααιθυλιούχος μόλυβδος) με το διχλωροαιθάνιο ή το διβρωμοαιθάνιο που προστίθενται για να αποτρέψουν την συσσώρευση των οξειδίων του μολύβδου μέσα στους κινητήρες. Τα αλογονίδια του μολύβδου είναι αρκετά πτητικά ώστε να εξέλθουν από την εξάτμιση, αλλά συμπυκνώνονται σε σωματίδια στην ατμόσφαιρα. Ο υδράργυρος είναι παρών στην ατμόσφαιρα με την μορφή οργανομεταλλικών ενώσεων του, όπως οι: $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ και $(\text{CH}_3)\text{HgBr}$. Άλλα μέταλλα απαντώνται με την μορφή των οξειδίων τους, όπως Fe_3O_4 , V_2O_5 , CaO [5].

Σε αστικές περιοχές, θεωρείται ότι η έκθεση σε μεταλλικά ιχνοστοιχεία μέσω της εισπνοής αιωρουμένων σωματιδίων είναι ανεπαρκής ώστε να έχει τοξική επίδραση στον άνθρωπο. Εντούτοις, έχει αποδειχθεί ότι κάποια στοιχεία μετάπτωσης, και συγκεκριμένα ο σίδηρος, είναι δυνατόν να παρουσιάσουν αρνητικά αποτελέσματα μέσω μη-συνήθων μηχανισμών, όπως η συμβολή στην παραγωγή ριζών υδροξυλίου μέσω της αντίδρασης Fenton [22,31].

Με εξαίρεση μέταλλα όπως ο μόλυβδος, του οποίου η κύρια πηγή είναι η κυκλοφορία οχημάτων που οδηγεί στην ευρεία διασπορά του στην αστική ατμόσφαιρα, τα άλλα μεταλλικά ιχνοστοιχεία προέρχονται κυρίως από βιομηχανικές διαδικασίες, και συνεπώς η κατανομή τους στο χώρο είναι ανομοιόμορφη [22].

ΙΣΧΥΡΑ ΟΞΕΑ

Ο σχηματισμός θειικών και νιτρικών στην ατμόσφαιρα, μέσω της οξείδωσης των SO_2 και NO_2 , αρχικά γίνεται υπό την μορφή των ισχυρών τους οξέων

H₂SO₄ και HNO₃. Το νιτρικό οξύ, λόγω της μεγάλης του πτητικότητας, είναι δυνατόν να ενσωματωθεί στα αιωρούμενα σωματίδια μόνο μέσω απώλειας της οξύτητάς του (μέσω είτε αντίδρασης με υδροχλωρικό οξύ ή εξουδετέρωσης από την αμμωνία). Αντιθέτως, το θειικό οξύ είναι μη πτητικό και, μόλις σχηματιστεί, ενσωματώνεται κατευθείαν στα σωματίδια, όπου κατόπιν είναι δυνατόν να εξουδετερωθεί από την αμμωνία της ατμόσφαιρας. Συνεπώς, σε περιβάλλοντα με χαμηλές συγκεντρώσεις ατμοσφαιρικής αμμωνίας, τα αιωρούμενα σωματίδια έχουν ένα σημαντικό ποσοστό ισχυρού οξέος, το οποίο αντικατοπτρίζει το μη εξουδετερωμένο ή μερικά εξουδετερωμένο θειικό οξύ. Ορισμένες παλαιότερες μελέτες υποστηρίζουν ότι η παρουσία ισχυρού οξέος είναι υπαίτια για την τοξική δράση των σωματιδίων [22].

1.7.2. Μέγεθος αιωρούμενων σωματιδίων

Το μέγεθος των αιωρούμενων σωματιδίων εκφράζεται με τη διάμετρο τους. Κατά τη μελέτη των ατμοσφαιρικών αεροζόλ, συχνά θεωρείται ότι όλα τα σωματίδια έχουν σχήμα σφαίρας, διαμέτρου D_p . Ενώ τα υγρά σωματίδια ικανοποιούν σχεδόν πάντοτε την υπόθεση αυτή, τα στερεά σωματίδια έχουν συνήθως ακανόνιστα σχήματα και δε μπορούν να περιγραφούν μέσω της γεωμετρικής διαμέτρου D_p . Επειδή, όμως, οι περισσότερες ιδιότητες των ατμοσφαιρικών σωματιδίων (π.χ. όγκος, εμβαδό επιφάνειας, ταχύτητα καθίζησης, διάχυση Brown κ.λ.π.) εξαρτώνται από το μέγεθός τους, είναι αναγκαίος ο ορισμός της ισοδύναμης διαμέτρου.

Ως **ισοδύναμη διάμετρος** (equivalent diameter) ορίζεται η διάμετρος της σφαίρας που έχει την ίδια τιμή μίας συγκεκριμένης ιδιότητας με αυτή ενός σωματιδίου ακανόνιστου σχήματος. Επομένως, για τα μη σφαιρικά σωματίδια μπορούν να οριστούν διάφοροι τύποι ισοδύναμης διαμέτρου, ορισμένοι από τους οποίους δίνονται παρακάτω [19]:

- Η διάμετρος ισοδύναμης μάζας (mass equivalent diameter), D_m , είναι η διάμετρος μίας στερεάς σφαίρας που έχει την ίδια μάζα και πυκνότητα με το ακανόνιστου σχήματος σωματίδιο. Δίνεται από τον τύπο $D_m = (6m_p / \pi \rho_p)^{1/3}$, όπου m_p και ρ_p είναι η μάζα και η πυκνότητα του σωματιδίου, αντίστοιχα.

- Η κλασική αεροδυναμική διάμετρος (classical aerodynamic diameter), D_a ορίζεται ως η διάμετρος μίας σφαιρικής σταγόνας νερού (ως εκ τούτου πυκνότητας 1 g/cm^3) που έχει την ίδια τελική ταχύτητα πτώσης (οριακή ταχύτητα) στον αέρα με το εξεταζόμενο σωματίδιο. Για ένα σφαιρικό σωματίδιο η αεροδυναμική διάμετρος συνδέεται με τη γεωμετρική διάμετρο D_p , σύμφωνα με τον τύπο $D_a = D_p (\rho_p / \rho_o)^{1/2}$, όπου ρ_o είναι η πυκνότητα αναφοράς 1 g/cm^3 , ρ_p η πυκνότητα του σωματιδίου, αντίστοιχα.

- Η αεροδυναμική διάμετρος του Stokes (Stokes aerodynamic diameter), D_s είναι η διάμετρος μίας σφαίρας που έχει την ίδια πυκνότητα και ταχύτητα καθίζησης με το σωματίδιο. Η διάμετρος του Stokes επιτρέπει την τυποποίηση σωματιδίων διαφόρων σχημάτων μέσω σφαιρών που εμφανίζουν την ίδια αεροδυναμική ιδιότητα (ταχύτητα καθίζησης).

- Η διάμετρος ισοδύναμης ηλεκτρικής κινητικότητας (electrical mobility equivalent diameter), D_b είναι η διάμετρος μίας σφαίρας που έχει την ίδια ηλεκτρική κινητικότητα με το εξεταζόμενο σωματίδιο. Η ηλεκτρική κινητικότητα Z , εκφράζει την ικανότητα ενός σωματιδίου να κινείται σε ένα ηλεκτρικό πεδίο και για ένα σφαιρικό σωματίδιο, δίνεται από τον τύπο: $Z = (neC_c / 4\pi\eta D_g)$, όπου n ο αριθμός φορτίων του σωματιδίου, e το φορτίο του ηλεκτρονίου, $C_c = 1 + 2,52\lambda/d$ ο συντελεστής διόρθωσης Cunningham (λ είναι η μέση ελεύθερη διαδρομή στον αέρα), η ο συντελεστής ιξώδους του αέρα, D_g η γεωμετρική διάμετρος του σωματιδίου.

- Η θερμοδυναμικά ισοδύναμη διάμετρος (thermodynamically equivalent diameter), D_{th} , ή διάμετρος διάχυσης, ορίζεται ως η διάμετρος ενός σφαιρικού σωματιδίου που έχει τον ίδιο συντελεστή διάχυσης με το σωματίδιο που ενδιαφέρει [32].

1.7.3. Ταχύτητα πτώσης

Η ταχύτητα πτώσης των αιωρούμενων σωματιδίων περιγράφεται από το νόμο του Stokes, ο οποίος ισχύει για σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη από την ελεύθερη διαδρομή των αερίων. Σύμφωνα με το νόμο του Stokes, η οριακή

ταχύτητα πτώσης των σωματιδίων στον αέρα είναι ανάλογη του τετραγώνου της ακτίνας τους:

$$U_{\text{wp}} = \frac{2g}{9} \frac{(d - d')r^2}{n} \quad (1.7.3.1.)$$

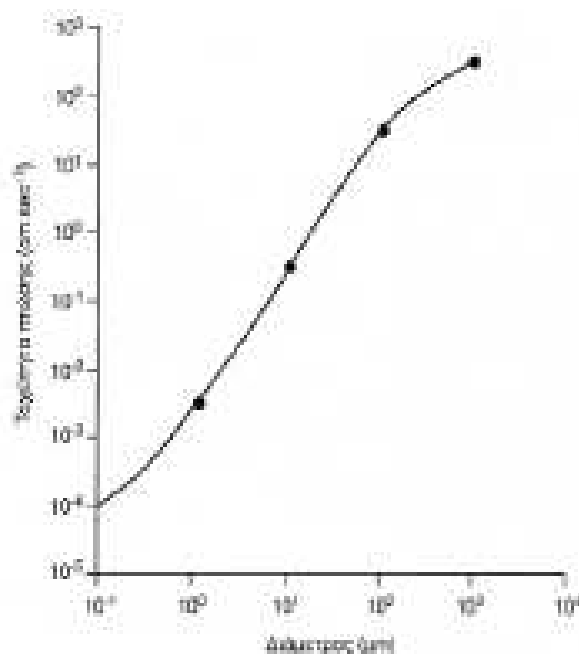
όπου g = επιτάχυνση της βαρύτητας

d = πυκνότητα του σωματιδίου

d' = πυκνότητα του μέσου πτώσης (ατμόσφαιρα)

n = συντελεστής ιξώδους του μέσου πτώσης

r = ισοδύναμη αεροδυναμική ακτίνα του σωματιδίου



Σχήμα 1.7.3.1. Ταχύτητα πτώσης αιωρούμενων σωματιδίων σε σχέση με τη διάμετρό τους (Αιωρούμενα σωματίδια σφαιρικά πυκνότητας 1g/cm^3 . Ατμόσφαιρα ήρεμη, θερμοκρασία 0°C , πίεση 760 mmHg [33].

Στο σχήμα 1.7.3.1. δίνεται η ταχύτητα πτώσης των σωματιδίων διαφόρων διαμέτρων σε σταθερές ατμοσφαιρικές συνθήκες. Παρατηρούμε ότι τα αιωρούμενα σωματίδια με διάμετρο $\geq 10\text{ }\mu\text{m}$ έχουν σημαντική ταχύτητα πτώσης σε σταθερές ατμοσφαιρικές συνθήκες (ξηρή απόθεση, dry deposition). Τα σωματίδια με διάμετρο $< 10\text{ }\mu\text{m}$ έχουν πολύ μικρή ταχύτητα

πτώσης με αποτέλεσμα να παραμένουν εν αιωρήσει στην ατμόσφαιρα για μεγάλο χρονικό διάστημα [33].

1.7.4. Προσρόφηση

Η σωματιδιακή ύλη που αιωρείται στην ατμόσφαιρα έχει πολύ μεγάλη ενεργό επιφάνεια ανά μονάδα μάζας, εξαιτίας του μικρού μεγέθους της πλειονότητας των σωματιδίων. Η επιφάνεια αυτή υπολογίζεται σε $106 \text{ m}^2/\text{g}$ σε σύγκριση με $500\text{-}2000 \text{ m}^2/\text{g}$ που έχει ο ενεργός άνθρακας. Τόσο μεγάλη επιφάνεια ευνοεί την προσρόφηση μορίων από την αέρια φάση, ιδιαίτερα για συστατικά με χαμηλή πτητικότητα. Γενικά, μία ουσία με τάση ατμών $< 0,1 \text{ mmHg}$ στους 25°C προσροφάται ισχυρά στα ατμοσφαιρικά σωματίδια. Αυτό σημαίνει ότι και τα μέταλλα που εξατμίζονται από ηφαιστειακές ή βιολογικές διεργασίες καταλήγουν στα αερολύματα. Επίσης, ημιπτητικές οργανικές ενώσεις (πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, οργανοχλωριωμένες ενώσεις, κ.ά.) προσροφώνται σε μεγάλο βαθμό στα αιωρούμενα σωματίδια. Η προσρόφηση τοξικών ουσιών στα αιωρούμενα σωματίδια αυξάνει την επικινδυνότητά τους [33].

1.7.5. Σκεδασμός και απορρόφηση του φωτός

Η ορατότητα αναφέρεται στην μέγιστη απόσταση από την οποία ένα μαύρο αντικείμενο με κατάλληλες διαστάσεις το οποίο βρίσκεται κοντά στο έδαφος, μπορεί να παρατηρηθεί και αναγνωριστεί κόντρα σε ένα σκεδαστικό φόντο, όπως ο ουρανός [34].

Η μείωση της ορατότητας μπορεί εύκολα να παρατηρηθεί από το ανθρώπινο μάτι και είναι η πιο απλή ένδειξη που υποδηλώνει την παρουσία αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Η ορατότητα είναι απαραίτητη για την πτήση των αεροπλάνων καθώς και άλλων μέσων που κινούνται με μεγάλη ταχύτητα, για παρατηρήσεις της Γης μέσω δορυφόρων, την παρακολούθηση και τις αστρονομικές μετρήσεις. Παράλληλα, η ορατότητα θεωρείται ένας σημαντικός παράγοντας για την ποιότητα της ανθρώπινης ζωής [35]. Για τους λόγους αυτούς έχουν θεσπιστεί νόμοι, όπως το US Clean Air Act, οι οποίοι απαγορεύουν την μείωση της ορατότητας.

Η ορατότητα δέχεται ένα πλατύ εύρος τιμών το οποίο ξεκινά από λίγα μέτρα και φτάνει τα 260 χιλιόμετρα [36]. Πολλοί είναι οι παράγοντες που καθορίζουν το πόσο μακριά μπορεί να δει κάποιος μέσα από την ατμόσφαιρα (ορατότητα), συμπεριλαμβανομένου των οπτικών ιδιοτήτων της ατμόσφαιρας, της ποσότητας και της κατανομής του φωτός, των χαρακτηριστικών του παρατηρούμενου αντικειμένου και των ιδιοτήτων του ανθρώπινου ματιού. Η ικανότητα του ανθρώπινου ματιού να βλέπει μέσα από την ατμόσφαιρα εξαρτάται από τη συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων και των αερίων, που έχουν την ικανότητα να ανακλούν και να απορροφούν το φως, προκαλώντας την εμφάνιση καταχνιάς, τη μείωση της αντίθεσης και την αλλαγή του χρώματος που το μάτι αντιλαμβάνεται για ένα αντικείμενο σε απόσταση [14].

Η κατανόηση των μηχανισμών που προκαλούν μείωση της ορατότητας έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη ερευνητικών πεδίων σχετικά με την οπτική της ατμόσφαιρας, τα οποία επιτρέπουν τον προσδιορισμό της σκέδασης, μεταφοράς και απορρόφησης του φωτός, περιλαμβάνοντας απλή και πολλαπλή σκέδαση καθώς και κάθε είδους μορφολογία, μέγεθος και σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων [35].

Η ικανότητα των σωματιδίων της ατμόσφαιρας να προσροφούν νερό, μπορεί να αυξήσει σημαντικά την συνολική μάζα του αερολύματος και την εξασθένηση της ηλιακής ακτινοβολίας, με αποτέλεσμα να επηρεάζεται άμεσα η ορατότητα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι ότι για περιβάλλον με σχετική υγρασία 90% η ικανότητα σκέδασης της ηλιακής ακτινοβολίας του θειικού αμμωνίου αυξάνει κατά 5 φορές σε σχέση με την σκεδαστικότητα του ίδιου σε ξηρό περιβάλλον [37].

Αναλύσεις του Τμήματος Περιβαλλοντικής Προστασίας του Hong Kong, που βασίζονται σε δεδομένα τα οποία καλύπτουν την περίοδο 1986-1993, δείχνουν ότι ενώ δεν υπάρχει αξιοσημείωτη αύξηση εσπνεύσιμων αιωρούμενων σωματιδίων, υπάρχει ωστόσο μια ποσοτικοποιημένη σχέση μεταξύ της παρατηρούμενης ορατότητας και κάποιων περιβαλλοντικών παραμέτρων. Τέτοιοι παράμετροι είναι η σχετική υγρασία της ατμόσφαιρας και κυρίως η παρουσία σωματιδίων άνθρακα και διαλυτών θειικών και νιτρικών σωματιδίων. Οι Lee και Sequeira, κατέληξαν μετά από ανάλογη μελέτη για την ίδια περιοχή, ότι το θειικό αμμώνιο είναι το πιο σημαντικό υδατοδιαλυτό μη

οργανικό συστατικό που ευθύνεται για την υποβάθμιση της ορατότητας, μέσω της σκέδασης [38].

Επιπρόσθετα, η ορατότητα εξαρτάται από την κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων καθώς και το οπτικό βάθος. Μετά από πείραμα για την περιοχή της Γερμανίας οι Baumer et al., κατέληξαν ότι η τιμή της ορατότητας μειώθηκε σχεδόν στο μισό όταν η συγκέντρωση των σωματιδίων PM₁₀ αυξήθηκε στο διπλάσιο, ενώ σημαντική αύξηση παρατηρήθηκε και στο οπτικό βάθος. Πάντως, το σημαντικότερο εύρημα του πειράματος αναφέρουν ότι είναι το γεγονός ότι η μείωση της ορατότητας σχετίζεται με την συνεχή αύξηση της κατανομής μεγέθους σωματιδίων με διάμετρο μεγαλύτερη από 300nm [36].

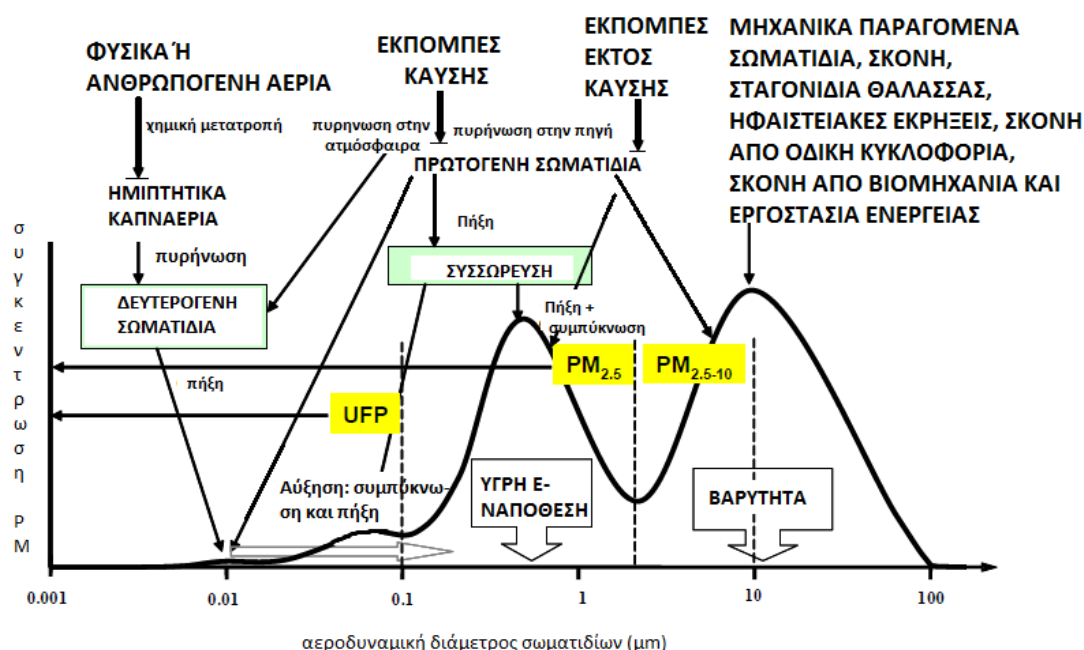
1.8. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ

Οι τρόποι με τους οποίους απομακρύνονται τα σωματίδια από την ατμόσφαιρα είναι οι εξής:

- Με καθίζηση δηλαδή με πτώση λόγω βαρύτητας των σχετικά μεγάλων και βαρέων σωματιδίων.
- Με ξηρή απόθεση όπου τα μικρά σωματίδια ακολουθούν αδρανώς τις κινήσεις του αέρα και τα οποία κατακρατούνται, όταν έρθουν σε επαφή, από την υποκείμενη επιφάνεια.
- Με υγρή απόθεση σε περίπτωση υετού οπότε μπορεί να συμβεί κάποιο από τα παρακάτω ενδεχόμενα. Είτε σάρωση των ρύπων οι οποίοι βρίσκονται στην ατμόσφαιρα από τη βροχή ή το χιόνι (απόπλυση) είτε πρόσληψη από τα μικρά σταγονίδια του νέφους, τα οποία αργότερα ενώνονται μεταξύ τους φτιάχνοντας σταγόνες βροχής [7,8].

Στην εικόνα 1.8.1. περιγράφονται οι πηγές εκπομπής σωματιδίων, οι τρόποι μετασχηματισμού τους στην ατμόσφαιρα και οι μηχανισμοί απομάκρυνσης είτε με υγρή εναπόθεση είτε με καθίζηση λόγω βαρύτητας. Παράλληλα, στην

εικόνα γίνεται και ο διαχωρισμός των σωματιδίων ανάλογα με το μέγεθός τους.



Σχήμα 1.8.1. Η πολυπλοκότητα του μίγματος των αστικών σωματιδίων σε διάφορα εύρη μεγεθών[439].

2. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Σήμερα δίνεται ιδιαίτερη σημασία στα αερολύματα της ατμόσφαιρας αφού αυτά επηρεάζουν την ανθρώπινη υγεία και παίζουν σημαντικό ρόλο στην κλιματική αλλαγή του πλανήτη. Επιπρόσθετα, τα αεροζόλ καθορίζουν τα επίπεδα της ορατότητας και επιδρούν αρνητικά στα υλικά και την αισθητική των μνημείων [40]. Παράλληλα, η δράση των αεροζόλ οδηγεί σε έναν πιο ασθενή υδρολογικό κύκλο, πράγμα που συνδέεται άμεσα με την διαθεσιμότητα και ποιότητα των υδατικών πόρων, το οποίο αποτελεί ένα κρίσιμο περιβαλλοντικό θέμα του 21^{ου} αιώνα [41]. Σημαντικός είναι και ο ρόλος των αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας στο κλιματικό σύστημα της Γης. Έτσι, επεμβαίνουν στο ισοζύγιο ακτινοβολίας τόσο άμεσα με την σκέδαση της ηλιακής ακτινοβολίας και την απορρόφηση της θερμικής ακτινοβολίας που στέλνει η Γη στο Διάστημα, όσο και έμμεσα μεταβάλλοντας τις ιδιότητες και την ανακλαστικότητα των νεφών [42].

Τα αιωρούμενα σωματίδια σε σύγκριση με τα αέρια του θερμοκηπίου, έχουν πολύπλοκα χαρακτηριστικά και σύνθετη χημική σύσταση, αφού μπορούν και κινούνται μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης κάτω από την επίδραση παραγόντων όπως η θερμοκρασία και η σχετική υγρασία της ατμόσφαιρας, ενώ παρέχουν επιφάνειες για ετερογενείς χημικές αντιδράσεις που μπορεί να επηρεάσουν την χημεία της τροπόσφαιρας [43].

2.1. ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΤΗ ΒΛΑΣΤΗΣΗ ΚΑΙ ΣΤΑ ΟΙΚΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Οι επιδράσεις των αιωρούμενων σωματιδίων στην βλάστηση, οι οποίες είναι αποτέλεσμα των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των σωματιδίων, προκαλούνται είτε άμεσα με την εναπόθεση τους στα φυτά είτε έμμεσα μέσω της εναπόθεσης τους στο έδαφος και το νερό επηρεάζοντας τα οικοσυστήματα.

Τα σωματίδια που αποτίθενται απευθείας από την ατμόσφαιρα στις επιφάνειες των φυτών που βρίσκονται πάνω από το έδαφος μπορούν να αποτεθούν στα φύλλα ή σε άλλα μέρη του φυτού για μεγάλες περιόδους ή να απομακρυνθούν από αυτό ξανά στην ατμόσφαιρα (επαναιώρηση). Πιο σημαντική φαίνεται να είναι η όξινη εναπόθεση κυρίως σωματιδίων που περιέχουν νιτρικά και θειικά. Ανάλογα με την ποσότητα και την σύνθεση της εναπόθεσης οι επιπτώσεις μπορεί να είναι φυσικές, χημικές ή και τα δύο. Οι φυσικές επιπτώσεις υφίστανται κυρίως σε περιοχές όπου ο ρυθμός εναπόθεσης χονδρόκοκκων σωματιδίων είναι υψηλός, όπως κοντά σε δρόμους, καλλιεργούμενες περιοχές ή βιομηχανικές περιοχές. Φυσικές επιπτώσεις που έχουν παρατηρηθεί σε τέτοιες περιοχές είναι η μείωση της φωτοσύνθεσης, πτώση φύλων και μειωμένη ανάπτυξη των φυτών. Ενώ σε περιοχές που δεν υπάρχει υψηλός ρυθμός απόθεσης επηρεάζει κυρίως η χημική σύνθεση των σωματιδίων και πιο πολύ η ομάδα των λεπτόκοκκων με συστατικά όπως νιτρικά, θειικά, μέταλλα και οργανικά [44].

Σε επίπεδο οικοσυστήματος επιπτώσεις θεωρείται ότι υπάρχουν όταν η εναπόθεση σωματιδίων σε βιολογικά και φυσικά συστατικά των οικοσυστημάτων γίνει αρκετά μεγάλη ώστε να έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή των κύκλων των θρεπτικών συστατικών αλλά και άλλων στοιχείων. Μακροχρόνιες αλλαγές στην δομή και στην σύνθεση των κοινωνιών των

φυτών που εκτίθενται σε σωματίδια έχουν παρατηρηθεί, δείχνοντας ότι αυτή η έκθεση ευνοούσε την ανάπτυξη κάποιων φυτών ενώ εμποδίζει την ανάπτυξη άλλων. Επίσης και τα χημικά συστατικά των αιωρούμενων σωματιδίων επηρεάζουν τα οικοσυστήματα είτε αλλάζοντας την χημική σύσταση του εδάφους είτε αλλάζοντας τους πληθυσμούς των βακτηρίων που συμμετέχουν στους κύκλους των θρεπτικών στοιχείων είτε τέλος επηρεάζοντας τους πληθυσμούς των μυκήτων που συνήθως είναι χρήσιμοι στην πρόσληψη των θρεπτικών από τα φυτά [44].

2.2. ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΝΕΡΑ ΚΑΙ ΤΟ ΕΔΑΦΟΣ

Η σωματιδιακή ρύπανση συσχετίζεται επίσης με την όξινη βροχή. Η αύξηση των NO_3^- και SO_4^{2-} ιόντων στα αιωρούμενα σωματίδια έχουν συσχετιστεί με την όξινη βροχή, διότι μειώνουν το pH της βροχής, των νεφών και της ομίχλης [45]. Έτσι, με την πτώση της όξινης βροχής τα νερά των λιμνών και των ποταμών γίνονται πιο όξινα και αλλάζει η χημική ισορροπία σε αυτά και στο έδαφος, γεγονός που επιφέρει αλλαγές στην βιοποικιλότητα του οικοσυστήματος [46].

2.3. ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ

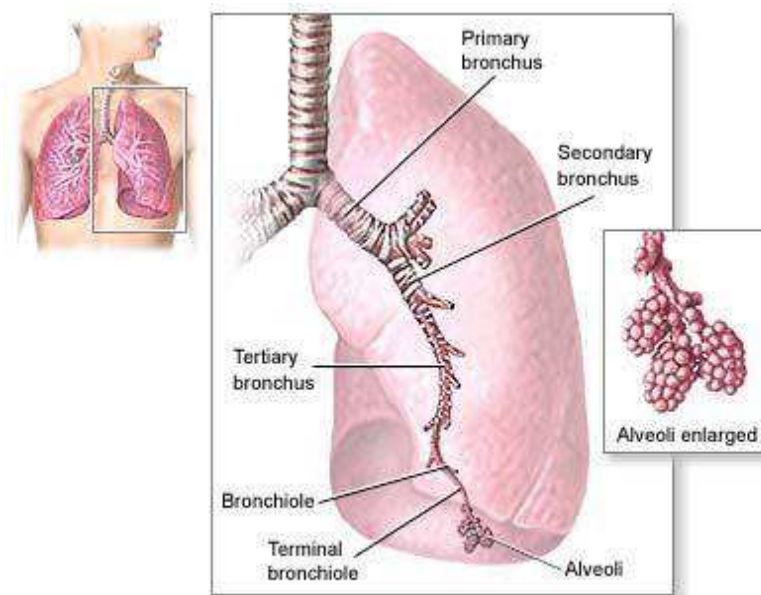
Ένας ενήλικας αναπνέει περίπου 10.000 λίτρα αέρα κάθε μέρα. Η ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην υγεία και στην ποιότητα της ζωής. Η ατμοσφαιρική ρύπανση στις πόλεις διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην υγεία των ανθρώπων, ειδικά για αυτούς που ζουν στα αστικά κέντρα.

Τα αιωρούμενα σωματίδια εισέρχονται στον ανθρώπινο οργανισμό με την αναπνοή. Η διαπερατότητα των σωματιδίων στο αναπνευστικό σύστημα είναι συνάρτηση της αεροδυναμικής τους διαμέτρου. Διακρίνονται τρεις κατηγορίες σωματιδίων:

- **Αναπνεύσιμα:** $10 < D < 200 \mu\text{m}$, Διαπερνούν τον ρινοφάρυγγα και την τραχεία.
- **Θωρακικά:** $4 < D < 10 \mu\text{m}$, Διαπερνούν τον θώρακα.

- **Εισπνεύσιμα:** $D < 4 \mu\text{m}$, Φτάνουν μέχρι τις κυψελίδες των πνευμόνων.

Όσο πιο μικρά είναι τα σωματίδια, τόσο πιο πολύ αυξάνει η πιθανότητα εισχώρησή τους στην αναπνευστική περιοχή των πνευμόνων, όπου εναποτίθενται κυρίως στις κυψελίδες των πνευμόνων (Σχήμα 2.3.1.) και με την πάροδο του χρόνου επιφέρουν σοβαρές βλάβες στην υγεία των ανθρώπων [47].



Σχήμα 2.3.1. Το ανθρώπινο αναπνευστικό σύστημα [48].

Η χημική σύσταση είναι εκείνη που καθορίζει κατά κύριο λόγο το πως θα αντιδράσει ο ανθρώπινος οργανισμός όταν έρθει σε επαφή με τα σωματίδια. Αυτά είναι υπεύθυνα για την εμφάνιση άσματος, αναπνευστικών και πνευμονικών προβλημάτων, αλλεργικών αντιδράσεων, ερεθισμό των ματιών, μεταλλάξεων ή καρκινογένεσεων. Οι πνεύμονες που εμφανίζουν φλεγμονή εξαιτίας της σωματιδιακής ρύπανσης εκκρίνουν ιντερλευκίνη-6, μία ουσία του ανοσοποιητικού συστήματος, η οποία έχει αποδειχθεί ότι οδηγεί σε θρόμβωση του αίματος. Τα αιωρούμενα σωματίδια μέσω των πνευμόνων μπορούν να φτάσουν μέσα στο κυκλοφορικό σύστημα, όπου καταστρέφουν τα μακροφάγα. Τα μακροφάγα αποτελούν το βασικό δομικό υλικό των αθηρωματικών πλακών στα τοιχώματα των αρτηριών. Η συγκέντρωση τέτοιων στρωμάτων παρεμποδίζει τη φυσιολογική ροή του αίματος, ενώ η

ρήξη τους προκαλεί τη δημιουργία θρόμβων, που μπορεί να πυροδοτήσουν καρδιακή προσβολή ή εγκεφαλικό επεισόδιο.

Το χρονικό όριο των 24 ωρών είναι ιδιαίτερα σημαντικό, διότι κλινικές μελέτες σε ανθρώπους έχουν δείξει ότι σε μέρες που η ρύπανση ξεπερνάει τα όρια ασφαλείας παρατηρείται κατακόρυφη αύξηση των εμφραγμάτων. Πρόσφατες επιδημιολογικές μελέτες δείχνουν ότι μια πιθανή αύξηση στη συγκέντρωση των εισπνεύσιμων σωματιδίων κατά $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ θα προκαλέσει 1% αύξηση στην πρόωρη παιδική θνησιμότητα [47].

2.4. ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ – ΌΡΙΑ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ

Κατά την προσπάθεια ελέγχου και βελτίωσης της ποιότητας του αέρα, η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει εκδώσει σημαντικό αριθμό κανονισμών και Οδηγιών προς τα κράτη-μέλη, τις οποίες είναι υποχρεωμένη να ακολουθήσει και η Ελλάδα. Η πρώτη οδηγία για τις οριακές τιμές των αιωρούμενων σωματιδίων εκδόθηκε τον Απρίλιο του 1999. Στην οδηγία αυτή θεσπίζονται διάφορων ειδών όρια για την προστασία της ανθρώπινης υγείας και των οικοσυστημάτων [49].

- **Οριακή τιμή:** Είναι ένα επίπεδο που καθορίζεται βάσει επιστημονικών γνώσεων, με σκοπό να αποφεύγονται, να προλαμβάνονται, ή να μειώνονται οι επιβλαβείς επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία ή/και στο σύνολο του περιβάλλοντος και θα πρέπει να επιτευχτεί εντός δεδομένης προθεσμίας χωρίς στη συνέχεια να παρατηρούνται υπερβάσεις.
- **Περιθώριο ανοχής:** Είναι το ποσοστό της οριακής τιμής κατά το οποίο επιτρέπεται να γίνει υπέρβασή της, σύμφωνα με τους όρους της οδηγίας 96/62/ΕΚ.
- **Όριο προειδοποίησης:** Είναι το επίπεδο πέραν του οποίου η βραχύχρονη έκθεση εγκυμονεί κινδύνους για την υγεία των ιδιαίτερα ευαίσθητων ομάδων του πληθυσμού, όπως οι ηλικιωμένοι και τα μικρά

παιδιά. Σε περίπτωση υπέρβασής του απαιτείται η παροχή στο κοινό κατάλληλων πληροφοριών.

- **Όριο συναγερμού:** Είναι το επίπεδο πέραν του οποίου υπάρχει κίνδυνος για την ανθρώπινη υγεία ακόμα κι αν η έκθεση είναι βραχύχρονη. Όταν η συγκέντρωση του ρύπου φτάσει αυτό το επίπεδο, η αρμόδια αρχή λαμβάνει άμεσα τα μέτρα που προβλέπει η οδηγία 96/62/EK [50].

Η ευρωπαϊκή νομοθεσία σχετικά με τα αιωρούμενα σωματίδια του ατμοσφαιρικού αέρα αναθεωρήθηκε το Μάιο του 2008 με την οδηγία 2008/50/EC, όπου για πρώτη φορά θεσμοθετήθηκαν όρια και για τα μικρά σωματίδια (PM_{2.5}). Στους πίνακες 2.4.1. και 2.4.2. δίνονται τα όρια ποιότητας της ατμόσφαιρας για τα σωματιδιακά κλάσματα PM₁₀ και PM_{2.5} σύμφωνα με την παραπάνω οδηγία [51].

Πίνακας 2.4.1. Οριακές τιμές της Ευρωπαϊκής νομοθεσίας για τα PM_{2.5} (Οδηγία 2008/50/EK)[51].

ΕΤΗΣΙΟ ΟΡΙΟ	ΤΙΜΗ ΟΡΙΟΥ	ΠΕΡΙΘΩΡΙΟ ΑΝΟΧΗΣ	ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΣΥΜΜΟΡΦΩΣΗΣ
Στάδιο 1			
Οριακή τιμή ^α	25 µg/m ³	20% στις 11/6/2008, μειούμενο έως την 1/1/2009. Μετά ανά εφεξής 12μηνο κατά ίσα ποσοστά ώστε να καταλήξει σε 0% την 1/1/2015	1η Ιανουαρίου 2015
Ανώτερο όριο εκτίμησης ^{β,δ}	70% του ορίου (17 µg/m ³)		
Κατώτερο όριο εκτίμησης ^{γ,δ}	50% του ορίου (12 µg/m ³)		
Στάδιο 2 ^ε			
Ημερολογιακό έτος	20 µg/m ³		1η Ιανουαρίου 2020

α: Προκύπτει μόνον από μετρήσεις

β: Το επίπεδο συγκεντρώσεων, κάτω από το οποίο, για την εκτίμηση της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα, μπορούν να εφαρμόζονται συνδυασμένα μετρήσεις και υπολογισμοί βάσει μοντέλων

γ: Το επίπεδο συγκεντρώσεων, κάτω από το οποίο, για την εκτίμηση της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα, μπορούν να εφαρμόζονται μόνο υπολογισμοί βάσει μοντέλων ή τεχνικές αντικειμενικής εκτίμησης

δ: Το ανώτερο όριο εκτίμησης και το κατώτερο όριο εκτίμησης για τα $PM_{2.5}$ δεν ισχύουν για τις μετρήσεις για την εκτίμηση της συμμόρφωσης προς το στόχο μείωσης της έκθεσης σε σωματίδια $PM_{2.5}$ που αποσκοπεί στην προστασία της ανθρώπινης υγείας

ε: Ενδεικτική τιμή που θα επανεξετασθεί το 2013 υπό το φως περαιτέρω πληροφοριών σχετικά με τις επιδράσεις στην υγεία και το περιβάλλον, του τεχνικώς εφικτού και της εμπειρίας από την τιμή-στόχο στα κράτη μέλη

Ως ανώτατη επιτρεπτή 24ωρη τιμή για τα PM_{10} καθορίστηκαν τα $50 \mu g/m^3$, με δυνατότητα παραβίασης 35 ημέρες ετησίως, ενώ η ετήσια οριακή τιμή ορίστηκε στα $40 \mu g/m^3$. Το όριο για τον ατμοσφαιρικό μόλυβδο παρέμεινε στα $500 \text{ ng}/m^3$. Παράλληλα, εισήχθη για πρώτη φορά ετήσια οριακή τιμή για τα $PM_{2.5}$ ($25 \mu g/m^3$) με έναρξη ισχύος το 2015. Προηγουμένως, με την οδηγία 2004/107/EC καθορίστηκαν ετήσια όρια και για άλλα επικίνδυνα συστατικά των PM_{10} όπως το κάδμιο ($5 \text{ ng}/m^3$), το νικέλιο ($20 \text{ ng}/m^3$), το αρσενικό ($6 \text{ ng}/m^3$) και το βενζο[α]πυρένιο ($1 \text{ ng}/m^3$) [51].

Πίνακας 2.4.2. Οριακές τιμές της Ευρωπαϊκής νομοθεσίας για τα PM_{10} (Οδηγία 2008/50/ΕΚ)
[51].

	ΤΙΜΗ ΟΡΙΟΥ	ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΙ	ΠΕΡΙΘΩΡΙΟ ΑΝΟΧΗΣ	ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΣΥΜΜΟΡΦΩΣΗΣ
Ημερήσιο όριο (Περίοδος αναφοράς: 24 ώρες)				
Οριακή τιμή ^a	$50 \mu g/m^3$	Δεν πρέπει να υπερβαίνεται περισσότερο από 35 φορές ανά ημερολογιακό έτος	50%	1η Ιανουαρίου 2005
Ανώτερο όριο εκτίμησης ^b	70% της οριακής τιμής ($35 \mu g/m^3$)	Δεν πρέπει να υπερβαίνεται περισσότερο από 35 φορές σε ένα ημερολογιακό έτος		
Κατώτερο όριο εκτίμησης ^c	50% της οριακής τιμής ($25 \mu g/m^3$)	Δεν πρέπει να υπερβαίνεται περισσότερο από 35 φορές σε ένα ημερολογιακό έτος		
Ετήσιο όριο (Περίοδος αναφοράς: 1 Ημερολογιακό έτος)				
Οριακή τιμή ^a	$40 \mu g/m^3$		20%	1η Ιανουαρίου 2005
Ανώτερο όριο εκτίμησης ^b	70% της οριακής τιμής ($28 \mu g/m^3$)			
Κατώτερο όριο εκτίμησης ^c	50% της οριακής τιμής ($20 \mu g/m^3$)			

α: Προκύπτει μόνον από μετρήσεις

β: Το επίπεδο συγκεντρώσεων, κάτω από το οποίο, για την εκτίμηση της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα, μπορούν να εφαρμόζονται συνδυασμένα μετρήσεις και υπολογισμοί βάσει μοντέλων

γ: Το επίπεδο συγκεντρώσεων, κάτω από το οποίο, για την εκτίμηση της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα, μπορούν να εφαρμόζονται μόνο υπολογισμοί βάσει μοντέλων ή τεχνικές αντικειμενικής εκτίμησης

3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

3.1. ΣΥΛΛΟΓΗ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Προκειμένου να εκτιμηθούν τα επίπεδα της σωματιδιακής ρύπανσης, έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές που στοχεύουν στην ορθή ταυτοποίηση και ποσοτικό προσδιορισμό των σωματιδιακών ρύπων. Μια ποικιλία τεχνολογικών οργάνων, εγγυάται την αποτελεσματική μέτρηση των αιωρούμενων σωματιδίων. Οι μετρήσεις γίνονται:

- ✓ Με δειγματοληπτικό τρόπο και ανάλυση στο εργαστήριο
- ✓ Με συνεχή επιτόπου μέτρηση και καταγραφή
- ✓ Με παρατήρηση από μακριά (τηλεπαρατήρηση)

Με τις δύο πρώτες μεθόδους συλλέγεται ποσότητα αέρα σε κάποιο φίλτρο. Η απλούστερη συσκευή λειτουργεί με τη μέθοδο της διήθησης. Με τη βοήθεια μίας αντλίας μεγάλης ισχύος, ο ατμοσφαιρικός αέρας αναγκάζεται να περάσει μέσα από ένα σύστημα μικροσκοπικών οπών (φίλτρα). Οι σωματιδιακοί ρύποι κατακρατούνται και υποβάλλονται σε περαιτέρω ανάλυση. Το φίλτρο μπορεί να αποτελείται από επικαλυπτόμενες ίνες (φίλτρα ινών υάλου ή κυτταρίνης), από οργανικές μεμβράνες με καθορισμένο μέγεθος πόρων, από κόκκους ή πορώδες γυαλί. Μία λίγο διαφορετική συσκευή που λειτουργεί με τη μέθοδο της πρόσκρουσης φαίνεται στο σχήμα 3.1.1. Αρχικά, το δείγμα διαχωρίζεται σε δύο κατηγορίες μεγεθών. Τα σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο μεγαλύτερη των 10μm, εξαναγκάζονται να περάσουν μέσα από ένα

κωνικό ακροφύσιο. Εκεί κατακρατούνται με διαδοχικές προσκρούσεις σε ειδικές για τον σκοπό αυτό κυψελίδες. Τα μεγαλύτερα σωματίδια συλλέγονται στην πρώτη επιφάνεια πρόσκρουσης, ενώ στις επόμενες συλλέγονται σωματίδια με διαδοχικά μικρότερο μέγεθος. Τα σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο μικρότερης των 10 μ m συλλέγονται από φίλτρο υαλονυμάτων [52,53].



Σχήμα 3.1.1. Δειγματολήπτης αιωρούμενων σωματιδίων με κεφαλή PM_{10} [53].

3.2. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Οι σωματιδιακοί ρύποι του περιβάλλοντος χαρακτηρίζονται από τη συυγκέντρωσή τους, την κατανομή μεγέθους τους και τη χημική τους σύσταση. Για κάθε μια από αυτές τις παραμέτρους έχει αναπτυχθεί αντίστοιχη μέθοδος προσδιορισμού. Τα βασικά χαρακτηριστικά αυτών των μεθόδων παρουσιάζονται στον πίνακα 3.2.1..

Πίνακας 3.2.1. Βασικά χαρακτηριστικά μεθόδων προσδιορισμού σωματιδιακής μάζας, κατανομής μεγέθους και χημικής σύστασης [54].

1) Τεχνικές προσδιορισμού της σωματιδιακής μάζας

Σταθμικός προσδιορισμός	Στηρίζεται στη ζύγιση του φίλτρου πριν και μετά τη δειγματοληψία.
Μέθοδος απορρόφησης β-ακτινοβολίας	Στηρίζεται στη μέτρηση της απορρόφησης της β-ακτινοβολίας, που εκπέμπεται από μία ραδιενεργό πηγή, κατά τη διέλευσή της μέσα από τη σωματιδιακή ύλη.
Μέθοδος Ταλάντωσης Χορδής TEOM (Tapering Element Oscillating Microbalance)	Βασίζεται στη μεταβολή της συχνότητας ταλάντωσης μιας γυάλινης μεμβράνης. Η συχνότητα ταλάντωσης εξαρτάται από την μάζα των σωματιδίων που παραβρέθηκαν εντός της συσκευής.
Πιεζοηλεκτρική ταλάντωση	Βασίζεται στην μεταβολή της συχνότητας ταλάντωσης ενός πιεζοηλεκτρικού κρυστάλλου, λόγω της εναπόθεσης αιωρούμενων σωματιδίων πάνω σε αυτόν.

2) Τεχνικές προσδιορισμού κατανομής μεγέθους

Πολλαπλά κόσκινα	Τα πολλαπλά κόσκινα αποτελούνται από πολλά επίπεδα, το κάθε επίπεδο των οποίων αφαιρεί σωματίδια με σταδιακά μικρότερη διάμετρο.
Μέθοδος σκεδασμού του φωτός	Μεμονωμένα σωματίδια αλληλεπιδρούν με μια ακτίνα φωτός και σκεδάζουν το φως υπό γωνία. Η ένταση του σκεδαζόμενου φωτός, είναι ανάλογη με το μέγεθος των σωματιδίων.
Μέθοδος Ηλεκτροκίνητου διαχωρισμού	Η μέθοδος απαιτεί μονοπολική φόρτιση των σωματιδίων. Ο διαχωρισμός τους γίνεται με το πέρασμα δια μέσου ενός ηλεκτρικού πεδίου. Αυξάνοντας την ισχύ του ηλεκτρικού πεδίου, εκτρέπονται μεγαλύτερα φορτισμένα σωματίδια από το ρεύμα αέρα.

3) Τηλεπισκόπηση

Μέθοδος της ενεργούς τηλεπισκόπησης Lidar	Βασίζεται στην αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας λέιζερ και της ατμόσφαιρας, και έπειτα στην ακόλουθη λήψη και ανάλυση της οπισθοσκεδαζόμενης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.
--	--

Οι μέθοδοι αναφοράς που έχουν αναπτυχθεί στηρίζονται στο σταθμικό προσδιορισμό των αιωρούμενων σωματιδίων. Εκτός όμως από το σταθμικό προσδιορισμό έχουν αναπτυχθεί και μέθοδοι συνεχούς καταγραφής της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων, οι οποίες έχουν το πλεονέκτημα ότι δίνουν τη συγκέντρωση των PM σε συνάρτηση με το χρόνο.

Η χρήση αυτών των αυτόματων μεθόδων καταγραφής διευρύνεται συνεχώς, όμως δεν είναι τόσο ακριβείς όσο οι μέθοδοι σταθμικής ανάλυσης.

Το κυριότερο πλεονέκτημα των αυτόματων μεθόδων συνεχούς καταγραφής και προσδιορισμού των PM είναι ότι μπορούν να δώσουν τη συγκέντρωση των PM σε συνάρτηση με το χρόνο. Επιπλέον δίνουν τα αποτελέσματα σε συντομότερο χρονικό διάστημα με αποτέλεσμα την άμεση ενημέρωση του κοινού και την άμεση λήψη μέτρων – όταν αυτό είναι αναγκαίο -, δεν χρειάζονται συνεχή ενασχόληση του προσωπικού και έχουν χαμηλότερο λειτουργικό κόστος [54].

4. ΙΟΝΤΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ

4.1. ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΑΝΙΟΝΤΑ

Τα θειικά και νιτρικά ιόντα μαζί με τα αμμωνιακά αποτελούν κυρίαρχα συστατικά των αιωρούμενων σωματιδίων ρυπασμένων περιοχών και για το λόγο αυτό έχουν μελετηθεί εκτενώς. Τόσο οι πηγές και όσο και οι μηχανισμοί σχηματισμού τους, έχουν κατανοηθεί σε μεγάλο βαθμό [24].

Εκτός της επίδρασης που έχουν στην αλλαγή του κλίματος, μπορούν να μεταφέρονται σε μακρινές αποστάσεις προκαλώντας έτσι πολλές φορές ρύπανση σε περιοχές που απέχουν πολύ από τα σημεία εκπομπής των πρόδρομων ρύπων.

Τα θειικά και νιτρικά ιόντα, καθώς και τα χλωριούχα ιόντα προέρχονται κατά κύριο λόγο από τα θαλάσσια αερολύματα και την επαναιώρηση σκόνης. Τα πρώτα ονομάζονται και δευτερογενή ανόργανα αερολύματα (SIA) για το λόγο ότι σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα από τα πρόδρομα αέρια SO₂ και NO_x.

Οι συγκεντρώσεις των θειικών και νιτρικών ιόντων διαφέρουν σημαντικά ανάλογα με την περιοχή μελέτης. Έτσι, έχει βρεθεί ότι σε αστικές και έντονα βιομηχανοποιημένες περιοχές ανιχνεύονται σε πολύ υψηλά επίπεδα, ενώ σε αγροτικές και περιοχές υποβάθρου οι συγκεντρώσεις τους είναι σημαντικά ελαττωμένες [55]. Οι πηγές των ανόργανων ανιόντων αναφέρθηκαν στο κεφάλαιο 1.7.1.

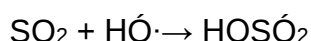
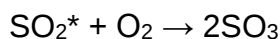
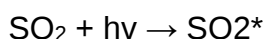
4.2. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΑΝΙΟΝΤΩΝ

Ι. Θειικά ανιόντα

Η οξείδωση του SO₂ προς θειικό οξύ λαμβάνει χώρα είτε μέσω ομογενών αντιδράσεων στην αέρια φάση είτε μέσω ετερογενών στην υγρή και σωματιδιακή φάση.

Ομογενής οξείδωση

Οι ομογενείς αντιδράσεις εξηγούν ένα μικρό ποσοστό της απομάκρυνσης του SO₂ (<10%/h). . Οι αντιδράσεις αυτές είναι σχετικά αργές σε καθαρή ατμόσφαιρα, αλλά είναι ταχύτερες σε συνθήκες φωτοχημικού νέφους. Στην αέρια φάση η ομογενής οξείδωση μπορεί να συμβεί με διάφορες φωτοχημικές, σκοτεινές ή ελευθέρων ριζών αντιδράσεις όπως [6]:



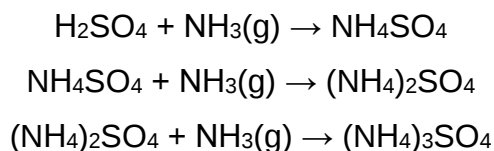
Ετερογενής οξείδωση

Από τις ετερογενείς αντιδράσεις συντελείται κυρίως η απομάκρυνση του SO₂. Το SO₂ διαλύεται εύκολα στα σταγονίδια της ατμόσφαιρας (είτε της υγρασίας είτε της βροχής) σχηματίζοντας θειώδες οξύ, όπως φαίνεται στις αντιδράσεις:



Επίσης το SO₂ προσροφάται σημαντικά στην επιφάνεια των αιωρούμενων σωματιδίων, κοντά σε πηγές εκπομπής όπου η μεγάλη συγκέντρωση σωματιδίων παρέχει ικανοποιητικά ενεργό επιφάνεια. Εκεί το SO₂ οξειδώνεται καταλυτικά προς θειικό οξύ ,δρώντας ως καταλύτες κατιόντα του Fe, Mn,κ.ά..

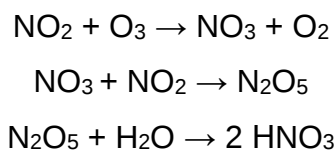
Σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις το σχηματιζόμενο H_2SO_4 είτε στην υγρή είτε στη σωματιδιακή φάση αντιδρά με την ατμοσφαιρική αμμωνία προς σχηματισμό μερικώς ή πλήρως εξουδετερωμένων θειικών αλάτων [6].



ii. Νιτρικά ανιόντα

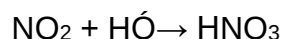
Το διοξείδιο του αζώτου που παράγεται με τους παραπάνω τρόπους αντιδρά κάτω από φωτοχημικές συνθήκες σχηματίζοντας νιτρικό οξύ και διάφορα νιτρικά άλατα.

Η οξειδωση του NO_2 προς HNO_3 είναι σημαντική σε φωτοχημικές συνθήκες. Οι αντιδράσεις φαίνονται παρακάτω:

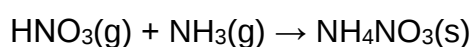


Η υδρόλυσης N_2O_5 είναι ταχύτατη σε σταγονίδια ομίχλης και σε υγρές επιφάνειες. Το HNO_3 που σχηματίζεται απομακρύνεται ως όξινη βροχή.

Μία άλλη πολύ σημαντική αντίδραση είναι αυτή του NO_2 και των ριζών OH που λαμβάνει χώρα στην αέρια φάση κατά τη διάρκεια της ημέρας [6]:



Αν υπάρχει αρκετή αμμωνία στην ατμόσφαιρα, τότε το HNO_3 θα σχηματίσει δευτερογενή σωματίδια NH_4NO_3 :

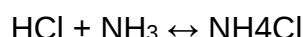


Το HNO_3 επίσης, μπορεί να εξουδετερωθεί από την αέρια NH_3 οπότε παράγεται νιτρικό αμμώνιο (NH_4NO_3). Η αμμωνία εμφανίζει μεγάλη μερική

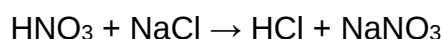
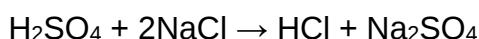
πίεση πάνω από τα σωματίδια NH_4NO_3 ενώ, αντίθετα, στα όξινα θειικά αερολύματα προσροφάται μέχρι να επιτευχθεί πλήρης εξουδετέρωση [6].

iii. Χλωριούχα ανιόντα

Όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 1.7.1. τα χλωριούχα εισέρχονται στην ατμόσφαιρα φυσικά με τη μορφή θαλάσσιων υδρολυμάτων που αποτελούνται από χλωριούχα άλατα (NaCl ή MgCl) και συμβάλλουν κι αυτά στην οξύτητα των αποθέσεων. Επιπλέον, το εν λόγω ανιόν μπορεί να παραχθεί και δευτερογενώς από την αντίδραση του υδροχλωρικού οξέος και της αμμωνίας προς σχηματισμό χλωριούχου αμμωνίου. Το άλας αυτό είναι λιγότερο σταθερό από το NH_4NO_3 και η σταθερότητα του αυξάνεται με την σχετική υγρασία και μειώνεται με τη θερμοκρασία [24].



Επίσης, η αντίδραση του NaCl με θειικό και νιτρικό οξύ έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή θειικών και νιτρικών αλάτων και παραγωγή αέριου υδροχλωρικού οξέος, σύμφωνα με τις αντιδράσεις που φαίνονται παρακάτω [24].



4.3. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΑΝΙΟΝΤΩΝ

Η κατάσταση των ιόντων στην ατμόσφαιρα μπορεί να είναι ιδιαίτερα πολύπλοκη. Γενικά η φυσική κατάσταση των ιόντων αυτών είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας της ατμόσφαιρας. Συνεπώς σε συνθήκες υψηλής υγρασίας τα παραπάνω συστατικά δημιουργούν υδατικά διαλύματα, ενώ σε συνθήκες χαμηλής υγρασίας παρατηρούνται με τη μορφή στερεών αλάτων.

Τα εξεταζόμενα ανόργανα ιόντα τα θειικά (μαζί με το νάτριο) παρουσιάζουν πολύ χαμηλή τάση ατμών και χαρακτηρίζονται ως μη πτητικά, ενώ τα νιτρικά,

τα χλωριούχα αλλά και τα αμμωνιακά χαρακτηρίζονται ως ιδιαίτερος πτητικά. Μάλιστα, αναφέρεται ότι το NH_4NO_3 είναι ιδιαίτερα πτητικό και διασπάται εύκολα στις υψηλές θερμοκρασίες που επικρατούν κατά τις καλοκαιρινές περιόδους [56].

5. ΙΟΝΤΙΚΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ (IC)

ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ

Η ιοντική χρωματογραφία είναι ένας ιδιαίτερος τύπος υγρής χρωματογραφίας, που εισήχθη το 1975 από τους Small, Stevens και Baumann και εφαρμόζεται ευρύτατα στον προσδιορισμό ιόντων. Το 1984, για πρώτη φορά μέθοδος προσδιορισμού βασισμένη στην τεχνική της ιοντικής χρωματογραφίας γίνεται επισήμως αποδεκτή (ASTM προσδιορισμός ανιόντων στο νερό). Ανάλογα με την τεχνική διαχωρισμού που εφαρμόζεται, η ιοντική χρωματογραφία διακρίνεται στις εξής υποκατηγορίες:

- Χρωματογραφία Ιονανταλλαγής ή Ιοντική Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης
- Χρωματογραφία Ιοντικού Αποκλεισμού ή Ιοντική Χρωματογραφία Αποκλεισμού Υψηλής Απόδοσης
- Χρωματογραφία Ζεύγους Ιόντων ή Ιοντική Χρωματογραφία Κινητής Φάσης

Για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας εφαρμόστηκε χρωματογραφία ιονανταλλαγής. Με αυτήν είναι δυνατός ο προσδιορισμός κυρίως ανόργανων ανιόντων και κατιόντων σε όλους τους τύπους υδατικής φάσης (φυσικό επιφανειακό νερό, νερό βρύσης, απόβλητα) [56].

ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΙΟΝΤΩΝ

Η χρωματογραφία ανταλλαγής ιόντων είναι ένα είδος χρωματογραφίας στήλης όπου ως πληρωτικό υλικό χρησιμοποιούνται ιονανταλλακτικές ρητίνες. Διαφέρει όμως από την κλασσική χρωματογραφία στήλης στον τρόπο

εισαγωγής του δείγματος στη στήλη, στο υλικό που χρησιμοποιείται και στο σύστημα ανίχνευσης.

Η κατακράτηση και ο διαχωρισμός των ιόντων με τη μέθοδο ιονανταλλαγής στηρίζεται στην αλληλεπίδραση των ιόντων του δείγματος με την κινητή και τη στατική φάση. Τα ιόντα κατακρατούνται λόγω ιονανταλλαγής πάνω σε αντίθετα φορτισμένες ομάδες της στατικής φάσης. Αυτό σχηματικά αναπαρίσταται στο σχήμα 4.1. Η κινητή φάση πρέπει επίσης να περιέχει ιόντα, έτσι ώστε τα ιόντα του δείγματος να μη συζεύγνυνται μόνο με τη στατική φάση, αλλά να ελευθερώνονται και πάλι εξαιτίας ανταγωνισμού με τα ιόντα της κινητής φάσης [57].



Σχήμα 5.1. Γράφημα μηχανισμού ιονανταλλαγής [56].

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΗΣ ΙΟΝΤΙΚΗΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ

Ο προσδιορισμός ιοντικών ενώσεων σε διάλυμα είναι ένα κλασσικό αναλυτικό πρόβλημα, και έχουν εφαρμοστεί πολλές τεχνικές. Παρόλο που για τα κατιόντα υπάρχουν πολλές αποδοτικές τεχνικές ανάλυσης (π.χ. AAS, AES, ICP) η ανάλυση των ανιόντων έπασχε από αδυναμία μεγάλης ευαισθησίας. Εν συγκρίσει με τις συμβατικές υγροχημικές τεχνικές (π.χ. φωτομετρία, χρωματομετρία, θολερομετρία) που απαιτούν χρόνο, κόπο και είναι επιρρεπείς σε σφάλματα, η ιοντική χρωματογραφία προσφέρει τα εξής πλεονεκτήματα:

- Ταχύτητα
- Ευαισθησία

- Εκλεκτικότητα
- Ταυτόχρονη ανάλυση

Ο χρόνος που χρειάζεται για να ολοκληρωθεί μια ανάλυση με IC είναι κάτω από 15 min για τα περισσότερα ιόντα, γεγονός πολύ σημαντικό αφού σήμερα υπάρχει ενδιαφέρον για υψηλής ποιότητας προϊόντα με χαμηλό κόστος και για περιβαλλοντική προστασία.

Υπάρχει επίσης η δυνατότητα ταυτοποίησης ιόντων της τάξης των ppm χωρίς προσυγκέντρωση των δειγμάτων. Το όριο ανίχνευσης ενός δείγματος με απευθείας έγχυση μπορεί να φτάσει και τα 10 µg/L (απόλυτη ποσότητα της τάξεως των νανογραμµαρίων). Η εκλεκτικότητα εξάλλου εξασφαλίζεται από την επιλογή του κατάλληλου συστήματος διαχωρισμού και ανίχνευσης. Όμως, το μεγαλύτερο πλεονέκτημα της ιοντικής χρωματογραφίας έναντι των άλλων μεθόδων ανάλυσης είναι η δυνατότητα ταυτόχρονου προσδιορισμού διαφορετικών συστατικών στο ίδιο δείγμα. Έτσι, σε μικρό χρονικό διάστημα κανείς μπορεί να αποκτήσει το προφίλ των ανιόντων και κατιόντων. Τέλος, η σταθερότητα της στατικής φάσης είναι ένα μοναδικό πλεονέκτημα της IC, που οφείλεται στη φύση των υλικών που την αποτελούν [57].

4.1. ΣΥΣΤΗΜΑ ΙΟΝΤΙΚΗΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ

Ένα τυπικό σύστημα ιοντικής χρωματογραφίας (Σχήμα 5.1.1) αποτελείται από επτά κυρίως τμήματα:

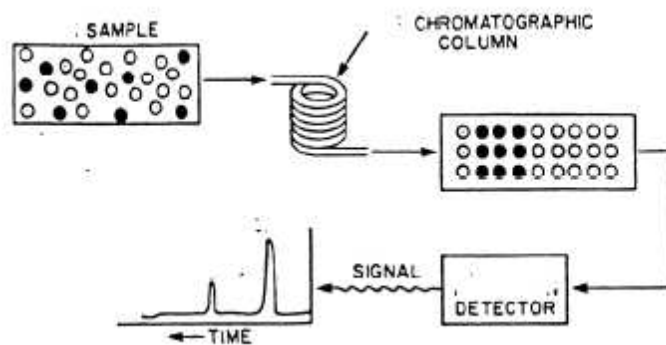
- 1) Τα δοχεία παροχής κινητής φάσης, η σύσταση της οποίας μπορεί να είναι σταθερή (ισοκρατική έκλυση) ή μεταβαλλόμενη (βαθμιδωτή έκλυση) κατά τη διάρκεια του χρωματογραφικού διαχωρισμού.
- 2) Την αντλία, η οποία καθορίζει τη ροή της κινητής φάσης με την παλινδρομική κίνηση ενός ή δύο πιστονιών, τα οποία τοποθετούνται σε σειρά ή παράλληλα.
- 3) Το σύστημα εισαγωγής δείγματος, το οποίο αποτελείται από βρόχο καθορισμένου όγκου και μπορεί να συνοδεύεται από σύστημα αυτόματης δειγματοληψίας.

- 4) 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.
- 5) 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 .
- 6) Τον ανιχνευτή.
- 7) Το σύστημα ελέγχου, το λογισμικό επεξεργασίας και τη μονάδα αποθήκευσης των δεδομένων.

Με εξαίρεση το θάλαμο της αντλίας, το υλικό κατασκευής των τμημάτων της ιοντικής χρωματογραφίας είναι το οργανικό πολυμερές PEEK (PolyEtherEtherKetone), το οποίο είναι ανθεκτικό σε όλη την περιοχή του pH.

Το δείγμα εισάγεται στο σύστημα της ιοντικής χρωματογραφίας με σύριγγα η οποία έχει στο κατώτερο άκρο της κατάλληλο φίλτρο ώστε, κατά τη διάρκεια της εισαγωγής του δείγματος στο σύστημα, να γίνεται ταυτόχρονη διήθηση του δείγματος. Το φίλτρο στην άκρη της σύριγγας έχει πόρους 0,2 μm. Η διήθηση του δείγματος προφυλάσσει τη χρωματογραφική στήλη από φράξιμο από την παρουσία σωματιδίων στο δείγμα.

Το δείγμα διέρχεται στη συνέχεια από κατάλληλα κατασκευασμένη στήλη χρωματογραφίας η οποία διαχωρίζει τα ιόντα του δείγματος κατά τη διάρκεια του περάσματός του μέσα από αυτήν. Στο Σχήμα 4.1.1. φαίνεται η γενική αρχή λειτουργίας κάθε συστήματος χρωματογραφίας [57].



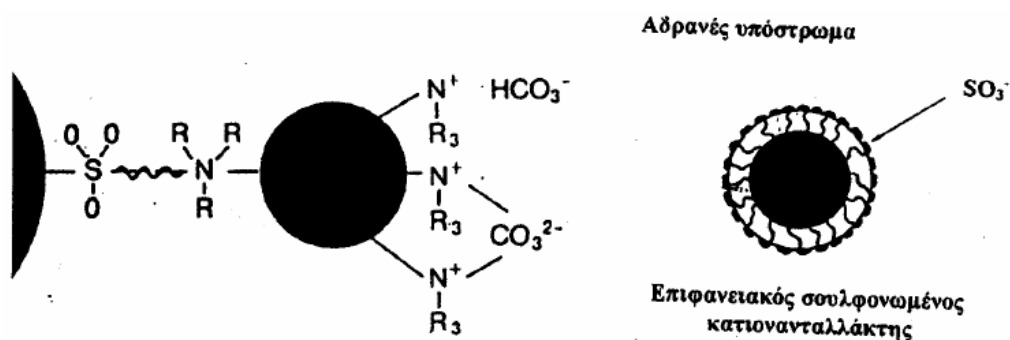
Σχήμα 5.1.1. Γενική αρχή λειτουργίας συστήματος χρωματογραφίας [58].

ΣΤΑΤΙΚΗ ΦΑΣΗ

Ο προσδιορισμός των ανιόντων απαιτεί τη χρήση ενός ανταλλάκτη ανιόντων ως στατική φάση ενώ για τα κατιόντα χρησιμοποιείται κατιονικός ανταλλάκτης. Η “ραχοκοκαλιά” της σταθερής φάσης είναι ένα συνθετικό πολυμερές, το οποίο είναι σταθερό για μεγάλη περιοχή τιμών pH, έχει όμως μεγάλο κόστος. Στον προσδιορισμό ανιόντων, η ρητίνη αυτή είναι πολυμερές πολυστυρολίου/διβινυλοβενζολίου, που επικαλύπτεται εξωτερικά από ένα στρώμα σουλφονικού οξέος. Η σουλφονιωμένη ρητίνη (HSO_3^-) μετατρέπεται σε ανιονανταλλάκτη με νέα επικάλυψή της από σωματίδια μιας βάσης του τεταρτοταγούς αμμωνίου (R_3N^+). Τα σωματίδια αυτά έχουν μέγεθος 0,05 μm και συνδέονται με το υπόστρωμα με δυνάμεις ηλεκτροστατικές και Van der Waals. Στο σχήμα 4.1.2. απεικονίζεται η δομή της ανιονανταλλακτικής ρητίνης. Διακρίνονται οι εξής χημικά διαφορετικές περιοχές [57]:

- Ένας αδρανής, μηχανικά σταθερός πυρήνας
- Μια στιβάδα ομάδων σουλφονικού οξέος που καλύπτουν πλήρως τον πυρήνα
- Μια εξωτερική στιβάδα σωματιδίων που φέρουν τις ανταλλάξιμες ομάδες

Παρόμοιας δομής είναι και οι κατιονανταλλακτικές ρητίνες στο διαχωρισμό κατιόντων (Σχήμα 4.1.3.). Ομάδα ανταλλαγής είναι η σουλφονική [57].



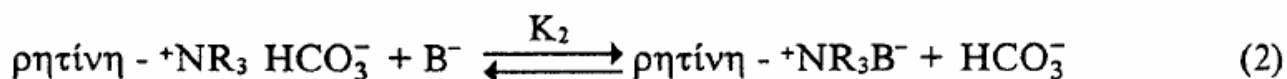
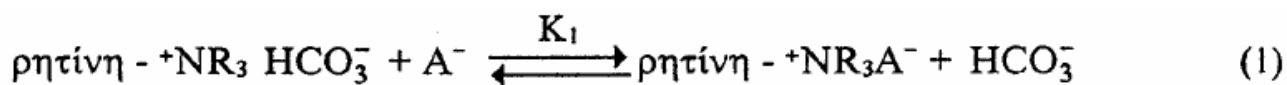
Σχήμα 5.1.2.

Δομή ιονανταλλακτικής ρητίνης [57].

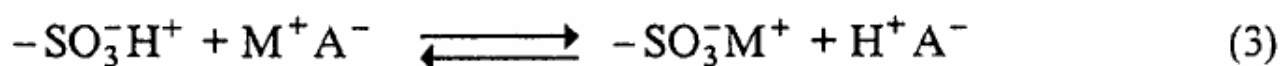
Σχήμα 5.1.3.

Κατιονανταλλακτική ρητίνη [57].

Εάν μια ανιονανταλλακτική ρητίνη κατεργάζεται με ένα διάλυμα που περιέχει π.χ το ανιόν HCO_3^- , τότε οι προσαρτημένες ομάδες R_3N^+ μετατρέπονται πλήρως στη μορφή των όξινων ανθρακικών. Εάν ένα διάλυμα που περιέχει τα ανιόντα A^- και B^- εγχυθεί στο διαχωριστή, αυτά τα ιόντα θα ανταλλαχθούν με μια διαδικασία ισορροπίας για τα όξινα ανθρακικά ανιόντα (σχέση 1 και 2).



Η διαδικασία ανταλλαγής για τα κατιόντα που λαμβάνει χώρα πάνω στις σουλφονωμένες ρητίνες έχει ως εξής [57]:



ΚΙΝΗΤΗ ΦΑΣΗ

Η επιλογή και σύνθεση της κινητής φάσης εξαρτάται από τη φύση των ιόντων που πρόκειται να διαχωριστούν. Γενικά, το εκλουστικό θα πρέπει να εμφανίζει παρόμοια συγγένεια για τη στατική φάση με τα ιόντα που αναλύονται [57].

ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ

Η λειτουργία του αγωγιμομετρικού ανιχνευτή στηρίζεται στην αρχή λειτουργίας του ηλεκτρολυτικού στοιχείου. Με την εφαρμογή τάσης στα δύο ηλεκτρόδια που είναι βυθισμένα στο διάλυμα (Σχήμα 5.1.4.), τα ανιόντα του διαλύματος κινούνται προς το θετικό ηλεκτρόδιο και τα κατιόντα προς το αρνητικό.



Σχήμα 5.1.4. Δομή κυψελίδας του αγωγιμομετρικού ανιχνευτή [57].

Η αγωγιμότητα Λ ενός διαλύματος προκύπτει μετρώντας την ένταση του ρεύματος I που παράγεται με την κίνηση των ιόντων στα αντίθετα ηλεκτρόδια, όταν εφαρμόζεται τάση E στα άκρα των ηλεκτροδίων αυτών:

$$\Lambda [S] = \frac{I [A]}{E [V]} \quad (5.1.1.)$$

Η αγωγιμότητα εκφράζεται σε Siemens [S] ή Ohm^{-1} (mho). Είναι ανάλογη του εμβαδού των ηλεκτροδίων (A) και αντιστρόφως ανάλογη της απόστασης μεταξύ των ηλεκτροδίων (L):

$$\Lambda [S] = \frac{A [\text{cm}^2]}{L [\text{cm}]} \cdot K \quad (5.1.2.)$$

Καθώς η αγωγιμότητα του διαλύματος εξαρτάται από το σχήμα της κυψελίδας που χρησιμοποιείται στις μετρήσεις, γενικά αναφέρεται στη μετρούμενη αγωγιμότητα K για την οποία $A = 1$ και $L = 1$ στην παραπάνω εξίσωση και η οποία ονομάζεται ειδική αγωγιμότητα:

$$K = \frac{L}{A} \frac{[\text{cm}]}{[\text{cm}^2]} \cdot \Lambda [\text{S}] \quad (5.1.3.)$$

Μονάδα ειδικής αγωγιμότητας=[S/cm]

Η σταθερά αναλογίας L/A (cm^{-1}) στην παραπάνω σχέση καθορίζεται από το σχήμα της κυψελίδας και ονομάζεται σταθερά της κυψελίδας.

Εφαρμογή σταθερής τάσης στα ηλεκτρόδια επιτρέπει τον προσδιορισμό της αγωγιμότητας του διαλύματος. Το σήμα που εξέρχεται από τον ανιχνευτή, ενισχύεται και μετατρέπεται σε αγωγιμότητα με τη βοήθεια μικροεπεξεργαστή. Η αγωγιμότητα δίνεται ψηφιακά στην οθόνη του οργάνου, αλλά και στην οθόνη του PC όπου εκτυλίσσεται το χρωματογράφημα. Ωστόσο, το όργανο μπορεί να μετρήσει με ακρίβεια χαμηλότερες τιμές, εξαιτίας της δυνατότητας του επεξεργαστή να αφαιρεί (auto offset) την αγωγιμότητα του υποστρώματος. Το όργανο χρησιμοποιήθηκε στην κλίμακα των 0,1 -5120 $\mu\text{S/cm}$.

Η αγωγιμότητα ενός ηλεκτρολυτικού διαλύματος αυξάνεται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση, το σθένος του κάθε ιόντος, η κινητικότητα των ιόντων και η θερμοκρασία [57].

ΑΠΟΤΙΜΗΣΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑΤΟΣ

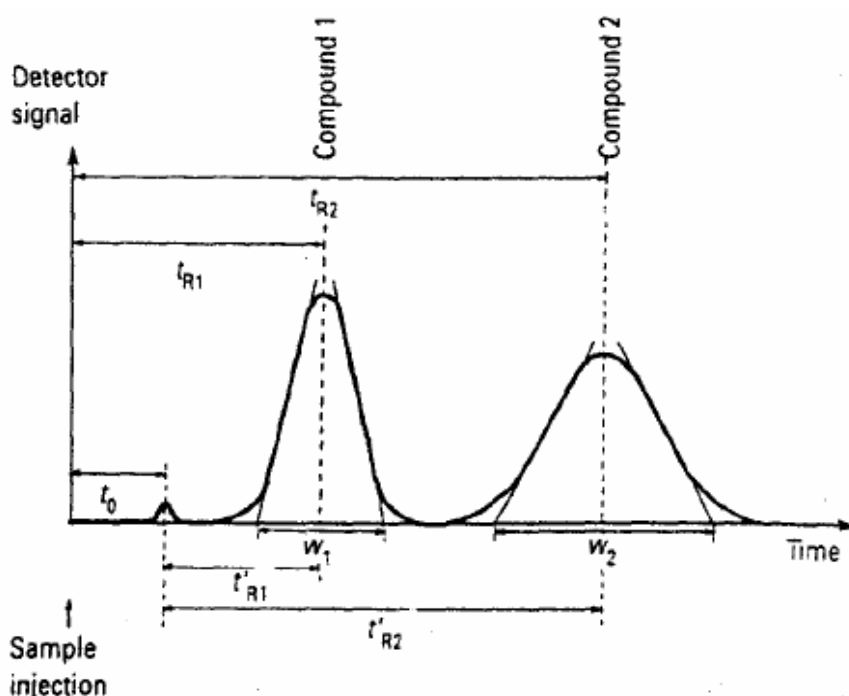
Καθώς εκλούνται οι ενώσεις από τη χρωματογραφική στήλη οι ζώνες έκλουσης παρίστανται γραφικά με τη βοήθεια του ανιχνευτή ο οποίος είναι συζευγμένος στην έξοδο της στήλης. Οι ζώνες αυτές ονομάζονται κορυφές και έχουν μορφή κατανομής Gauss. Στο σχήμα 5.1.5. δίνεται ένα χρωματογράφημα από την έκλυση δύο ενώσεων. Ακολουθεί η επεξήγηση του σχήματος.

t_0 : Νεκρός χρόνος είναι ο χρόνος που απαιτείται για να κινηθεί η κινητή φάση μέσω της χρωματογραφικής στήλης.

t_R : Χρόνος κατακράτησης, ο χρόνος που παρέρχεται από την έγχυση του δείγματος μέχρι το μέγιστο μιας συγκεκριμένης κορυφής

t'_R : Καθαρός χρόνος κατακράτησης, $t'_R = t_R - t_0$. Για οποιοδήποτε διαλύτη, το t_0 αντιπροσωπεύει το χρόνο που περνά στην κινητή φάση και t'_R το χρόνο που περνά στη στατική φάση. Για να επιτευχθεί ένας διαχωρισμός κάθε ένωση πρέπει να έχει διαφορετικό καθαρό χρόνο κατακράτησης, σε ένα δεδομένο χρωματογραφικό σύστημα.

W: Εύρος κορυφής στη βασική γραμμή. Το W είναι τετραπλάσιο της τυπικής απόκλισης σ της κορυφής Gauss , $W = 4\sigma$ [57].



Σχήμα 5.1.5. Σχηματικό χρωματογράφημα έκλουσης [56].

Detector signal: σήμα ανιχνευτή

Sample injection: έγχυση του δείγματος

Compound 1: ένωση 1

Compound 2: ένωση 2

6. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Προηγούμενες μελέτες έδειξαν ότι παρατηρούνται αυξημένες συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα της Θεσσαλονίκης ενώ συχνά

παρατηρούνται υπερβάσεις από τα προτεινόμενα όρια. Ωστόσο πέρα από τη μάζα των αιωρούμενων σωματιδίων ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει και η μελέτη της χημικής σύστασης των σωματιδίων. Η χημική σύσταση μπορεί να δώσει πληροφορίες για την προέλευση των σωματιδίων, τις πιθανές πηγές εκπομπής και τις ατμοσφαιρικές διεργασίες. Επιπλέον, η χημική σύσταση συνδέεται και με τις πιθανές επιπτώσεις στο περιβάλλον και στην ανθρώπινη υγεία.

Σκοπός της εργασίας ήταν η μελέτη των ιοντικών συστατικών σε PM_{10} σωματίδια στην περιοχή της Θεσσαλονίκης. Οι δειγματοληψίες έγιναν σε δύο θέσεις: μία στο κέντρο της πόλης που χαρακτηρίζεται από υψηλή κυκλοφοριακή πυκνότητα και μία σε θέση αστικού υποβάθρου. Ο προσδιορισμός των κυριότερων ιόντων (Cl^- , NO_3^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ , SO_4^{2-}) έγινε με τη μέθοδο της ιοντικής χρωματογραφίας.

Στην εργασία παρουσιάζονται τα ποιοτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου. Στη συνέχεια αξιολογούνται οι συγκεντρώσεις των ιοντικών συστατικών, γίνεται σύγκριση μεταξύ των δύο περιοχών, σύγκριση με αντίστοιχες μελέτες από άλλες περιοχές στην Ελλάδα και στη Ευρώπη. Αξιολογείται η συνεισφορά των θαλάσσιων αερολυμάτων και ο σχηματισμός δευτερογενών ανόργανων αερολυμάτων.

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

7. ΟΡΓΑΝΑ-ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

7.1. ΟΡΓΑΝΑ

Οι συσκευές και τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία είναι:

- Ηλεκτρονικός αναλυτικός ζυγός του οίκου Kern με ακρίβεια πέμπτου δεκαδικού ψηφίου.
- Λουτρό υπερήχων, μοντέλο FS-28 (62 KHz), του οίκου fisher-Scientific.
- Ιοντικός χρωματογράφος του οίκου Shimadzu, αποτελούμενος από:
 - Αγωγιμομετρικό ανιχνευτή (CDD-6A)
 - Φούρνο χρωματογραφικής στήλης του οίκου Shimadzu, μοντέλο CTO-10Avp
 - Ηλεκτρονικό υπολογιστή συνδεδεμένο με τον ιοντικό χρωματογράφο εφοδιασμένο με πρόγραμμα χρωματογραφικής ανάλυσης (του οίκου Shimadzu)
 - Χρωματογραφική στήλη ανιόντων Allsep Anion του οίκου Alltech
 - Χρωματογραφική στήλη κατιόντων Allsep Universal Cation του οίκου Alltech
- Πεχάμετρο HI 931401 Microprocessor του οίκου Hanna.
- Συσκευή παραγωγής υπερκάθαρου νερού, του οίκου Jeckons Scientific.
- Γυάλινη συσκευή διήθησης υπό κενό, του οίκου Millipore.
- Υάλινα σκεύη, (σιφώνια, ογκομετρικές φιάλες κτλ.).

7.2. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Για την παρασκευή των εκλουστικών διαλυμάτων για την ιοντική χρωματογραφία, των προτύπων διαλυμάτων των ιόντων και την εκχύλιση των φίλτρων χρησιμοποιήθηκε υπέρκαθαρο νερό, τύπου Millipore. Ενώ στο στάδιο της προκατεργασίας του φίλτρου χρησιμοποιήθηκε ισοπροπυλική αλκοόλη για να μειωθεί η υδροφοβικότητα του φίλτρου.

Διαλύματα Έκλουσης

Για την παρασκευή των εκλουστικών διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα εξής αντιδραστήρια:

- Φθαλικό οξύ ($C_{48}H_{6}O_4$) αναλυτικώς καθαρό, του οίκου Riedel de Haen.
- Ένυδρο οξειδίο του λιθίου ($LiOH \cdot H_2O$) αναλυτικώς καθαρό, του οίκου Riedel de Haen.
- Πυκνό διάλυμα (15,091 M) μεθανοσουλφονικού **οξέος** (CH_3SO_3H) αναλυτικώς καθαρό, του οίκου Riedel de Haen.

Το εκλουστικό διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των κατιόντων είναι διάλυμα μεθανοσουλφονικού οξέος, 3 mM και το αντίστοιχο εκλουστικό για τον προσδιορισμό των ανιόντων είναι ένα μίγμα φθαλικού οξέος με ένυδρο οξειδίο του λιθίου, 4 mM. Τα συγκεκριμένα εκλουστικά διαλύματα προτείνονται για τη χρήση από την ίδια την κατασκευάστρια εταιρία των χρωματογραφικών στηλών.

Πρότυπα Διαλύματα Ιόντων

Για την παρασκευή των Προτύπων διαλυμάτων ιόντων, χρησιμοποιήθηκαν εξής αντιδραστήρια:

- Χλωριούχο νάτριο ($NaCl$), αναλυτικώς καθαρό, του οίκου Riedel de Haen
- Χλωριούχο κάλιο (KCl), αναλυτικώς καθαρό, του οίκου Riedel de Haen
- Χλωριούχο αμμώνιο (NH_4Cl) αναλυτικώς καθαρό, του οίκου Riedel de Haen
- Νιτρικό Νάτριο ($NaNO_3$) αναλυτικώς καθαρό, του οίκου Riedel de Haen
- Θειικό Νάτριο (Na_2SO_4) αναλυτικώς καθαρό, του οίκου Riedel de Haen
- Χλωριούχο ασβέστιο ($CaCl_2 \cdot H_2O$) αναλυτικώς καθαρό, του οίκου Riedel de Haen
- Επταένυδρο θειικό μαγνήσιο ($MgSO_4 \cdot 7 H_2O$) αναλυτικώς καθαρό, του οίκου Riedel de Haen

Αρχικά παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα συγκέντρωσης 1000 mg/L με διάλυση της καθορισμένης ποσότητας του ευδιάλυτου άλατος σε 100 ml υπερκάθολου νερού. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν αρχικά ογκομετρικές φιάλες των 100 ml. Στον παρακάτω πίνακα 7.2.1. αναφέρονται οι ποσότητες των αλάτων που ζυγίστηκαν για την παρασκευή των πρότυπων διαλυμάτων των ιόντων.

Πίνακας 7.2.1. Ποσότητες αλάτων που ζυγίστηκαν για την παρασκευή των πρότυπων διαλυμάτων ιόντων συγκέντρωσης 1000 mg/L.

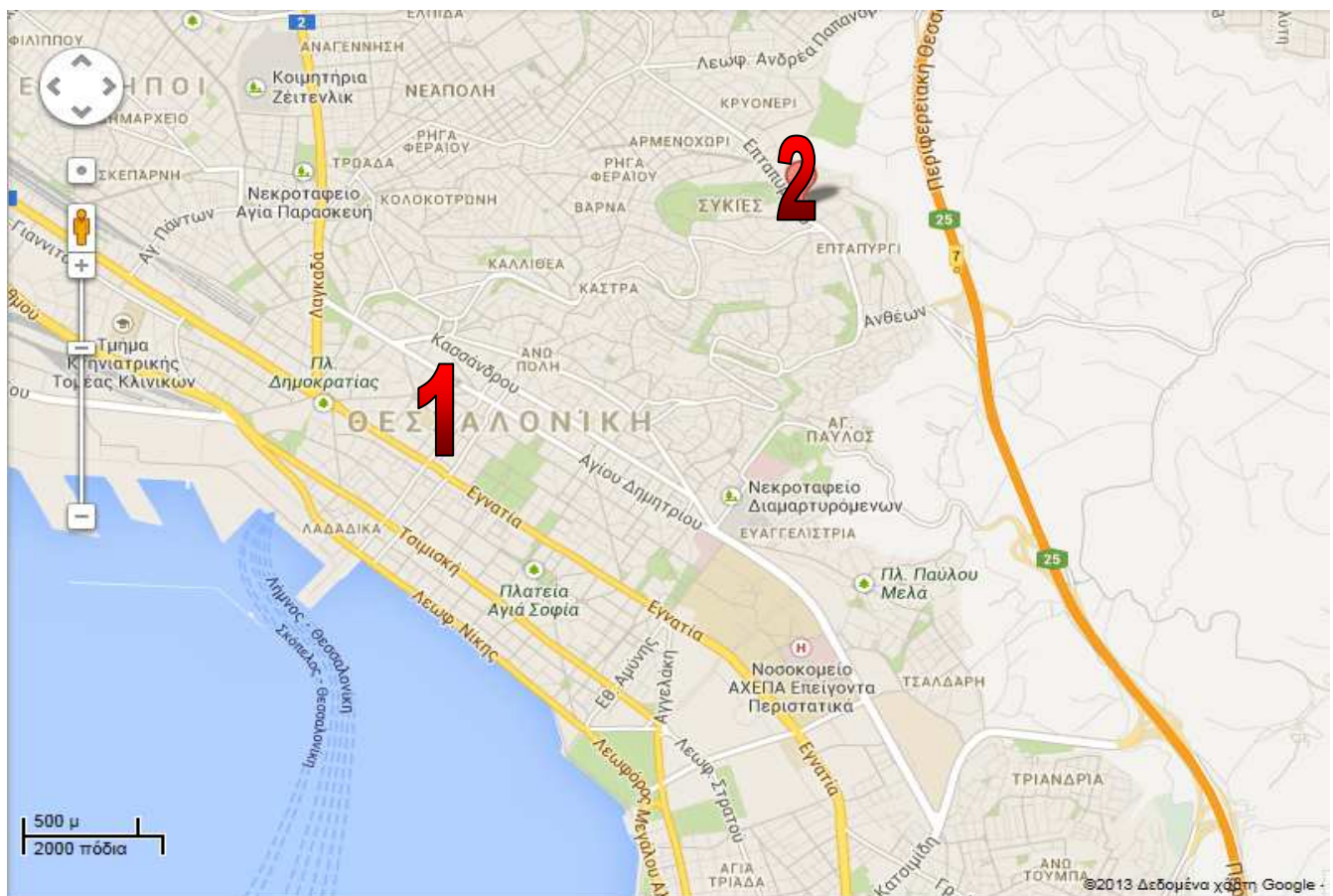
Μ.Τ. Άλατος	Ποσότητα σε (g)	Πρότυπο διάλυμα ιόντων (mg/L)
NaCl	0,17	Na ⁺ , Cl ⁻
KCl	0,21	K ⁺
NH ₄ Cl	0,19	NH ₄ ⁺
NaNO ₃	0,14	NO ₃ ⁻
Na ₂ SO ₄	0,15	SO ₄ ²⁻
CaCl ₂ · H ₂ O	0,32	Ca ²⁺
MgSO ₄ · 7 H ₂ O	0,60	Mg ²⁺

8. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ-ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ

8.1. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

Για τον προσδιορισμό του ιοντικού περιεχομένου στα αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας της πόλης της Θεσσαλονίκης στο επίπεδο της κυκλοφορίας των αυτοκινήτων και των ανθρώπων πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες σε δύο θέσεις, εκ των οποίων η μία έλαβε μέρος στο κέντρο της πόλης, σε δρόμο αυξημένης κυκλοφορίας (Ι.Δραγούμη-ΑΚ), και η άλλη σε περιοχή αστικού υποβάθρου μακριά από σημαντικές πηγές εκπομπής (Επταπύργιο-ΑΥ). Τα δύο διαφορετικά σημεία δειγματοληψίας φαίνονται στο Σχήμα 8.1.1 και αναφέρονται ως ακολούθως στην συνέχεια : 1) Ι.Δραγούμη 2) Επταπύργιο. Οι δειγματολήπτες βρισκόταν σε ύψος 2 m από το επίπεδο του δρόμου για να αποφευχθεί η άμεση γειτνίαση του με το έδαφος.





Σχήμα 8.1.1. Σημεία δειγματοληψίας (1: Ι. Δραγούμη, 2: Επταπύργιο).

Η δειγματοληψία των ατμοσφαιρικών PM_{10} πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το πρότυπο EN-12341 με χρήση δειγματοληπτών αέρα μικρού όγκου LVS (Ingenieur Derenda, Berlin) με κεφαλές συλλογής σωματιδίων PM_{10} και παροχή $2,3 \text{ m}^3/\text{h}$ (Σχήμα 8.1.2.) . Σε κάθε αποδέκτη, χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα Teflon (Zefluor, Pall $2\mu\text{m}$) τα οποία σύμφωνα με τις αρχές του προτύπου EN εγκλιματίζονται πρίν και μετά τη δειγματοληψία σε συνθήκες θερμοκρασίας $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ και σχετικής υγρασίας $50 \pm 5 \text{ \%}$. Όλες οι δειγματοληψίες είχαν διάρκεια 24 ώρες με έναρξη στις 0:00 ώρα. Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν τη θερινή περίοδο (Ιούνιο-Σεπτέμβριο 2011) και τη χειμερινή περίοδο (Φεβρουάριο-Απρίλιο 2012).

Τα βασικά τμήματα από τα οποία αποτελείται ο LVS δειγματολήπτης είναι τα εξής:

- Υποδοχέα του φίλτρου
- Προστατευτικό κάλυμμα οροφής

- Αντλία ικανή να αναρροφά αέρα με παροχή $2,3 \text{ m}^3/\text{h}$
- Ψηφιακό χρονόμετρο

Όλα τα μέρη του δειγματολήπτη είναι από ανοξείδωτο υλικό.



Σχήμα 8.1.2. Δειγματολήπτης μικρού όγκου αέρα με κεφαλή PM_{10} (LOW VOLUME AIR SAMPLERS). (1. Είσοδος αέρα (κεφαλή PM_{10}), 2. Φίλτρο, 3. Αισθητήρες, 4. Μοτέρ)

8.2. ΖΥΓΙΣΗ

Τα φίλτρα ζυγίστηκαν πριν και μετά τη δειγματοληψία σε αναλυτικό ζυγό ακριβείας $\pm 0.00001 \text{ mg}$. Πριν από κάθε ζύγιση, γινόταν τουλάχιστον 24ωρη εξισορρόπηση των φίλτρων σε θερμοκρασία $20 \pm 1^\circ \text{C}$ και σχετική υγρασία $50 \pm 5\%$.

8.3. ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ – ΕΚΧΥΛΙΣΗ

Τα επιβαρημένα πλέον φίλτρα προετοιμάστηκαν προς εκχύλιση έτσι ώστε να παραληφθεί το υδατοδιαλυτό κλάσμα των PM_{10} . Σε πρώτη φάση κόπηκε το φίλτρο σε μορφή δακτυλίου (εμβαδό επιφάνειας εκχύλισης $367,38 \text{ mm}^2$) και τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως των 50 ml . Κατόπιν, προστέθηκαν, με μικροσύριγγα, $0,5 \text{ ml}$ ισοπροπυλικής αλκοόλης έτσι ώστε να μειωθεί η υδροφοβικότητα του φίλτρου. Στη συνέχεια προστέθηκε $4,5 \text{ ml}$ υπέρκαθαρου νερού. Το ποτήρι με το φίλτρο τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων για 20 min

όπου γινόταν η εκχύλιση και τα ιοντικά συστατικά μεταφέρθηκαν στην υγρή φάση. Μετά το πέρας της εκχύλισης τα δείγματα μεταφέρθηκαν σε ογκομετρικές φιάλες των 10ml όπου συμπληρώνονταν τυχόν απώλειες όγκου με υπέρκαθαρο νερό μέχρι τη χαραγή της φιάλης και ακολούθησε διήθηση του εκχυλίσματος από ηθμό 0,45 μm με μικροσύριγγα. Τέλος τα τελικά εκχυλίσματα συλλέχθηκαν σε φιαλίδια πολυαιθυλενίου των 50 ml όπου και αποθηκεύθηκαν σε θερμοκρασίας 4 °C μέχρι την ανάλυσή τους.

9. ΔΙΑΤΑΞΗ ΚΑΙ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΙΟΝΤΙΚΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ

Για τον προσδιορισμό των ιόντων χρησιμοποιήθηκε διάταξη ιοντικής χρωματογραφίας του οίκου Shimadzu, όπου αποτελούνταν από μία αντλία LC-10AD, ένα θάλαμο υποδοχής στήλης CTO-10A και από έναν αγωγιμομετρικό ανιχνευτή CDD-6A (Σχήμα 9.1.).

Ο ανιχνευτής που χρησιμοποιήθηκε (CDD-6A) είναι σχεδιασμένος για να ανιχνεύει την ειδική αγωγιμότητα και να την μετατρέπει σε δυναμικό εξόδου. Επειδή η θερμοκρασία επηρεάζει δραστικά την αγωγιμότητα (2% μεταβολή στην αγωγιμότητα ανά βαθμό μεταβολής της θερμοκρασίας), το πρόβλημα ξεπερνιέται με θερμοστάτηση της κυψελίδας σε μια σταθερή θερμοκρασία (40°C). Μάλιστα, επιτυγχάνεται διπλή θερμοστάτηση, με τοποθέτηση της θερμοστατούμενης κυψελίδας του ανιχνευτή μέσα σε ένα θερμοστατούμενο φούρνο (40° C) (column oven). Ο μεγάλος φούρνος είναι σταθερός κατά 0,1 °C και η μικρή κυψελίδα θερμοστατείται εύκολα με απόκλιση 0,01°C.

Η στήλη που χρησιμοποιήθηκε για τον διαχωρισμό των ανιόντων είναι η χρωματογραφική στήλη Allsep Anion του οίκου Alltech. Το υλικό πλήρωσης είναι ανιοανταλλακτική ρητίνη μεθυλακρυλικής βάσης με τεταρτοταγείς αμινοομάδες. Το υλικό αυτό είναι υδρόφιλο και σταθερό σε τιμές pH από 2 έως 10. Η θερμοκρασία της στήλης ρυθμίζεται καθ'όλη τη διάρκεια των αναλύσεων στους 35 °C.

Αντίστοιχα για τον προσδιορισμό των κατιόντων χρησιμοποιήθηκε η χρωματογραφική στήλη Universal Cation, επίσης του οίκου Alltech. Το υλικό πλήρωσης είναι κατιονανταλλακτική ρητίνη πολυστυρενοδιβινυλοβενζολίου με

λειτουργική ομάδα βάσης του σουλφονικού οξέος. Το υλικό αυτό είναι υδρόφιλο και σταθερό σε τιμές pH από 2 έως 7. Ομοίως με τη στήλη ανιόντων, η θερμοκρασία της στήλης ρυθμίζεται καθ'όλη τη διάρκεια των αναλύσεων στους 40 °C.

Πριν από κάθε στήλη στο σύστημα προστέθηκε και μια προστήλη η οποία προστατεύει τη στήλη από προσμίξεις που προέρχονται από ανεπιθύμητα συστατικά της κινητής φάσης ή του δείγματος. Η προστήλη αποτελείται από το ίδιο πληρωτικό υλικό με τη στήλη αλλά είναι μικρότερη από αυτή.

Η εισαγωγή του δείγματος στη στήλη γινόταν μέσω μικροσύριγγας που προσαρμόζεται στον εισαγωγέα δείγματος του χρωματογράφου. Ο όγκος έγχυσης ήταν 0,25ml. Αφού κλείσει η βαλβίδα το δείγμα μεταφέρεται στην στήλη με τη βοήθεια της κινητής φάσης όπου και πραγματοποιείται ο διαχωρισμός των ιόντων. Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε το Ήλιο (He) σε πίεση 8 psi.



Σχήμα 9.1. Διάταξη ιοντικής χρωματογραφίας του οίκου Shimadzu). (1. Αντλία LC-10AD, 2. Θάλαμο υποδοχής στήλης CTO-10A, 3. Αγωγιμομετρικό ανιχνευτή CDD-6A, 4. Εισαγωγή δείγματος)

ΣΤΑΤΙΚΗ ΦΑΣΗ

Όπως αναφέρθηκε, για τον προσδιορισμό των κατιόντων χρησιμοποιήθηκε η στήλη Alltech Universal Cation, ενώ για των ανιόντων η Alltech Allsep Anion του οίκου Alltech. Στον πίνακα 9.1. δίνονται συγκεντρωτικά τα χαρακτηριστικά των στηλών που χρησιμοποιήθηκαν.

Ο διαχωρισμός και στις δύο περιπτώσεις ιόντων επιτυγχάνεται χάριν διαφορετικής αγωγιμότητας προς τη στατική φάση της στήλης.

Πίνακας 9.1. Χαρακτηριστικά των στηλών ιοντικής χρωματογραφίας, που χρησιμοποιήθηκαν.

1.Στήλη ανιόντων (Alltech Allsep Anion του οίκου Alltech)

Πληρωτικό υλικό	Ανιοανταλλακτική ρητίνη μεθυλακρυλικής βάσης με τεταρτοταγείς αμινοομάδες
Μέγεθος σωματιδίων	7μm
Όρια σταθερότητας στατικής φάσης	2-10 pH
Θερμοκρασία λειτουργία στήλης	35 °C
Ιόντα που προσδιορίστηκαν	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻

2.Στήλη κατιόντων (Universal Cation του οίκου Alltech)

Πληρωτικό υλικό	Κατιονανταλλακτική ρητίνη πολυστυρενοδιβινυλοβενζολίου με λειτουργική ομάδα βάσης του σουλφονικού οξέος
Μέγεθος σωματιδίων	3 μm
Όρια σταθερότητας στατικής φάσης	2-7 pH
Θερμοκρασία λειτουργία στήλης	40 °C
Ιόντα που προσδιορίστηκαν	Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , NH ₄ ⁺

ΚΙΝΗΤΗ ΦΑΣΗ

Τα εκλουστικά διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν είναι αυτά που προτείνει ο οίκος Shimadzu για το συγκεκριμένο ιοντικό χρωματογράφο. Στον Πίνακα 9.2. φαίνονται τα εκλουστικά.

Πίνακας 9.2. Εκλουστικά διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν.

Εκλουστικό	Συγκέντρωση	Ρυθμός ροής	Προσδιορισμός ιόντων	Ανιχνευτής
Μεθυλενοσουλφονικό οξύ	3mM	1,5 ml/min	Κατιόντων	Αγωγιμομετρικός
Μίγμα φθαλικού οξέος με ένυδρο οξείδιο του λιθίου	4mM	1 ml/min	Ανιόντων	Αγωγιμομετρικός

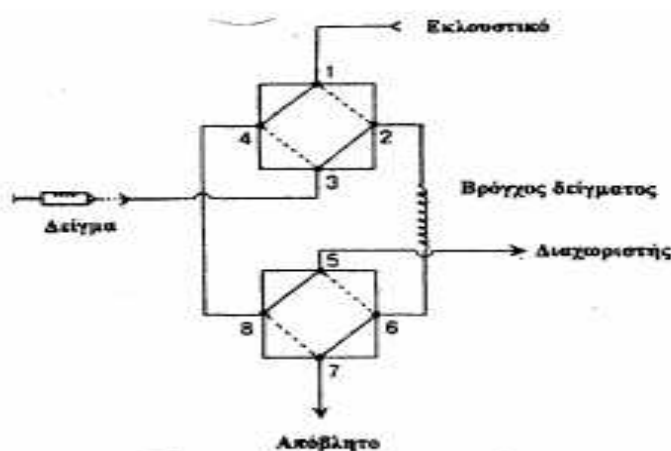
Η πορεία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή των εκλουστικών περιγράφηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Σημειωτέον ότι μετά από κάθε παρασκευή ακολουθούσε διήθηση με φίλτρο κυτταρίνης (διάμετρος πόρων 0,45 μm), προκειμένου να απομακρυνθούν τυχόν αιωρούμενα σωματίδια. Η διαδικασία αυτή είναι απαραίτητη διότι εάν σωματίδια περάσουν στη στήλη είναι δυνατό να τη φράξουν, προκαλώντας προβλήματα στη ροή του εκλουστικού ή ακόμα και στην αντλία.

Πριν από κάθε χρωματογραφική ανάλυση το εκλουστικό μεταφερόταν σε κατάλληλο δοχείο (ανθεκτικό στην πίεση), όπου γινόταν απαέρωση

διαβιβάζοντας ήλιο για 2 min. Η απαέρωση γινόταν με το αέριο αυτό διότι εκτός από αδρανές είναι και αδιάλυτο στο νερό. Μετά την πάροδο των 2 min αναστηκωνόταν μια ειδική βαλβίδα ασφαλείας που διαθέτει το δοχείο στο άνω άκρο του και γέμιζε το εσωτερικό του δοχείου σε ήλιο. Με τον τρόπο αυτό, δεν υπήρχε περίπτωση επαναδιάλυσης αερίων (O_2 , CO_2) στο εκλουστικό διάλυμα.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Η εισαγωγή του δείγματος στη στήλη γινόταν μέσω εξάπορτης βαλβίδας. Ο βρόγχος (loop) των 0,25 ml που περιέχει, γεμίζονταν με δείγμα μέσω μικροσύριγγας που προσαρμόζεται στον εισαγωγέα δείγματος του χρωματογράφου (injector). Αφού κλίσει η βαλβίδα, το δείγμα μεταφερόταν στη στήλη με τη βοήθεια της κινητής φάσης. Στο σχήμα 9.2. φαίνεται διαγραμματικά το σύστημα έγχυσης του δείγματος (injector loop). Σημειωτέον ότι το εικονιζόμενο σύστημα αποτελείται από τρίπορτη βαλβίδα [58].



Σχήμα 9.2. Σύστημα έγχυσης του δείγματος (injector loop) [45].

ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ

Ο ανιχνευτής CDD-6A που χρησιμοποιήθηκε είναι σχεδιασμένος να ανιχνεύει την ειδική αγωγιμότητα και να την μετατρέπει σε ένα δυναμικό εξόδου. Στον πίνακα 9.3. φαίνονται ορισμένα ειδικά χαρακτηριστικά του αγωγιμομετρικού ανιχνευτή.

Πίνακας 9.3. Ειδικά χαρακτηριστικά του αγωγιμομετρικού ανιχνευτή

Όγκος κυψελίδας	0,25 ml
Σταθερά κυψελίδας	25 cm ⁻¹
Μετρούμενη ευαισθησία	0,1-5120 μS/cm
Gain	0,1, 1, 10 μS/cm (επιλογή 3 βημάτων)
Ρύθμιση μηδενός	Αυτόματη
Εύρος ρύθμισης μηδενός	4000 μS/cm (gain στα 0,1 ή 1 μS/cm)
Απόκριση	FAST, STD, SLOW
Θόρυβος	0,004 μS/cm (max)
Παρέκκλιση (Drift)	0,025 μS/cm (max)
Εύρος βέλτιστης λειτουργικής θερμοκρασίας	10 – 35 °C

9.1. ΠΟΛΥΠΡΟΤΥΠΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

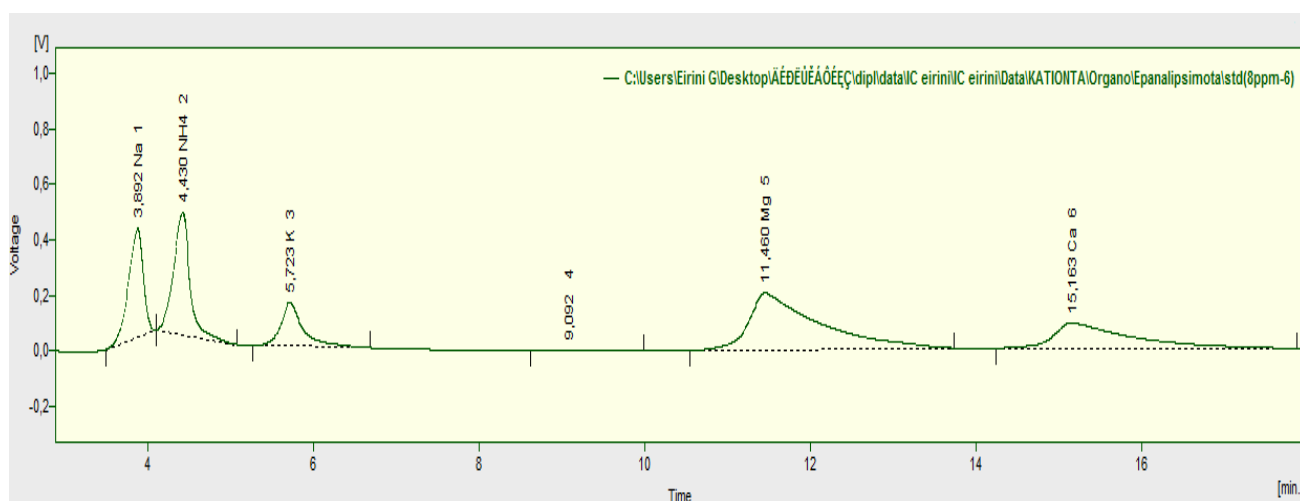
Παρακάτω στον πίνακα 9.1.1. και 9.1.2. παρουσιάζονται οι συνθήκες που έγιναν οι μετρήσεις και τα χρωματογραφήματα 9.1.1. και 9.1.2. των πολυπρότυπων διαλυμάτων. Οι χρόνοι έκλουσης των ιόντων παρατηρούνται στα αντίστοιχα χρωματογραφήματα.

Πίνακας 9.1.1. Συνθήκες για χρωματογραφική ανάλυση κατιόντων.

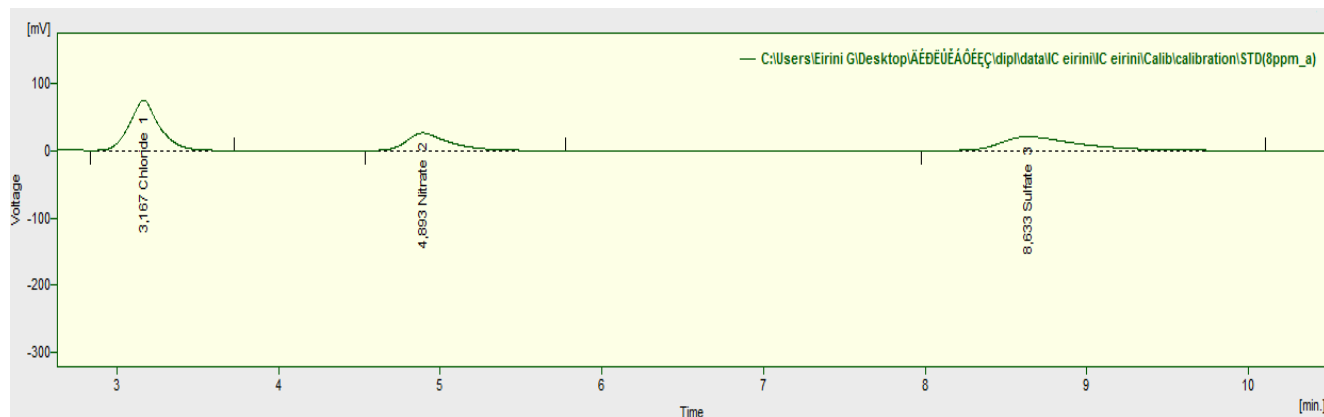
Παράμετροι	
Στήλη	Alltech Universal Cation 7μm silica Polybutadiene/maleic acid copolymer
Κινητή φάση	3 mM methane sulfonic acid
Ροή	1,5 ml/min
Χρόνος έκλουσης ιόντων	20 min
Εισαγόμενος όγκος δείγματος	0,25 ml
Ανίχνευση	Αγωγιμότητα
Gain	0,1
Απόκριση	slow
Εύρος	1 bipolar 1250mV
Πίεση	550 psi
Θερμοκρασία	40 °C (column)

Πίνακας 9.1.2. Συνθήκες για χρωματογραφική ανάλυση ανιόντων.

Παράμετροι	
Στήλη	Alltech Allsep Anion polymer-based anion exchanger, 7 μ m
Κινητή φάση	4 mM C ₄₈ H ₆ O ₄ + LiOH-H ₂ O
Ροή	1 ml/min
Χρόνος έκλουσης ιόντων	22 min
Εισαγόμενος όγκος δείγματος	0,25 ml
Ανίχνευση	Αγωγιμότητα
Gain	0,1
Απόκριση	slow
Εύρος	1 bipolar 1250mV
Πίεση	840 psi
Θερμοκρασία	35°C (column)



Σχήμα 9.1.1. Χρωματογράφημα πολυπρότυπου διαλύματος Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ συγκέντρωσης 8 mg/L (για κάθε ιόν).



Σχήμα 9.1.2. Χρωματογράφημα πολυπρότυπου διαλύματος Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ συγκέντρωσης 8 mg/L (για κάθε ιόν).

9.2. ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ - ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ

Η βαθμονόμηση του οργάνου έγινε ξεχωριστά για κάθε ιόν και σε εβδομαδιαία βάση, κατά την περίοδο ανάλυσης των δειγμάτων. Αρχικά έγινε εισαγωγή διαλυμάτων για κάθε ιόν ξεχωριστά ώστε να εντοπιστεί ο χρόνος συγκράτησης για κάθε ιόν. Στη συνέχεια παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα μιγμάτων ανιόντων (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) ή κατιόντων (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+) συγκέντρωσης 1.000 mg/L (οι ακριβείς ποσότητες αναφέρονται στον πίνακα 7.2.3.1.) για να δημιουργηθούν πρότυπες καμπύλες αναφοράς για κάθε ιόν. Με διαδοχικές αραιώσεις από τα παραπάνω διαλύματα, παρασκευάστηκαν διαλύματα χαμηλών συγκεντρώσεων της τάξεως 2 - 25 mg/L ή ppm. Σε αυτήν την κλίμακα συγκεντρώσεων αναμένονταν οι τιμές των αγνώστων δειγμάτων και σ' αυτήν εξασφαλίζεται η γραμμικότητα της απόκρισης του ανιχνευτή. Τα αραιά πρότυπα διαλύματα, που συνήθως ήταν πέντε και αναλύθηκαν αμέσως μετά την παρασκευή τους. Σημειωτέον ότι το εύρος των συγκεντρώσεων για την καμπύλη αναφοράς των κατιόντων ήταν από 2 έως 50 mg/L.

Με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού υπολογιστή, που είναι εφοδιασμένος με πρόγραμμα βαθμονόμησης του ιοντικού χρωματογράφου, προέκυψαν οι γραφικές παραστάσεις της απόκρισης του ανιχνευτή ως προς τη συγκέντρωση του κάθε ιόντος.

Η μέθοδος ήταν γραμμική σε εύρος από 2 έως 50 mg/L ιόντων. Σε όλα τα χρωματογραφήματα που πάρθηκαν για κάθε συγκέντρωση, ολοκληρώθηκε η κορυφή του κάθε ιόντος με σκοπό τον υπολογισμό του εμβαδού της. Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν υπολογίσθηκε η εξίσωση παλινδρόμησης (καμπύλη αναφοράς), λαμβάνοντας υπόψη:

- Την κλίση της ευθείας, b.
- Την τεταγμένη επί της αρχής, a.
- Τον συντελεστή γραμμικής συσχέτισης.

Η εξίσωση παλινδρόμησης των κατιόντων και των ανιόντων αντίστοιχα δίνεται παρακάτω:

$$Co = a \times c(\text{ion}) + b \quad \text{Κατιόντων (1)}$$

$$Co = a \times c(\text{ion}) \quad \text{Ανιόντων (2)}$$

Όπου Co η αγωγιμότητα (εμβαδό) και $c(\text{ion})$ η συγκέντρωση ποσότητας του ιόντος σε ppm.

Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

10. ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

10.1. ΟΡΙΑ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΗΣ ΑΠΟΤΙΜΗΣΗΣ

Ως Όριο Ανίχνευσης (Limit of Detection, LOD) ορίζεται η ελάχιστη συγκέντρωση της προσδιοριζόμενης ένωσης που μπορεί να ανιχνευτεί με βεβαιότητα 95 ή 99%.

Ως Όριο Αποτίμησης (Limit of Quantitation, LOQ) ορίζεται η ελάχιστη ποσότητα συγκέντρωσης της προσδιοριζόμενης ουσίας που μπορεί να προσδιοριστεί ποσοτικά με βεβαιότητα 95 ή 99%.

Το όριο ανίχνευσης εκφράζει τη συγκέντρωση της ένωσης που δίνει τιμή μέτρησης x_L ίση με τη μέση τιμή $\bar{x}_b$ των μετρήσεων μιας σειράς λευκών προσδιορισμών αυξημένη κατά το τριπλάσιο της τυπικής απόκλισης S_d των μετρήσεων αυτών. Επομένως το όριο ανίχνευσης δίνεται από τη σχέση 10.1.1.:

$$LOD = \frac{x_L - \bar{x}_b}{\text{κλίση}} \quad (10.1.1.)$$

Όπου η κλίση αντιστοιχεί στην ευαισθησία S μιας μεθόδου.

Επιπλέον ισχύει ότι:

$$x_L = \bar{x}_b + 3,3S_b \quad (10.1.2.)$$

Λαμβάνοντας υπόψη τις δύο παραπάνω σχέσεις, προκύπτει ότι:

$$LOD = 3,3 \frac{S_b}{\text{κλίση}} \quad (10.1.3.)$$

Το όριο ποσοτική αποτίμησης ορίζεται ως το τριπλάσιο του ορίου ανίχνευσης και δίνεται από τη σχέση 10.1.4.:

$$LOQ = 10 \frac{S_b}{\text{κλίση}} \quad (10.1.4.)$$

Σύμφωνα με τις δύο τελευταίες σχέσεις υπολογίσθηκαν τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικής αποτίμησης των πολυπρότυπων διαλυμάτων ιόντων. Το LOD και το LOQ, καθώς και οι συντελεστές γραμμικής συσχέτισης για κάθε ιόν παρουσιάζονται στον πίνακα 10.1.1.

Πίνακας 10.1.1. Εύρος γραμμικότητας, όριο ανίχνευσης, ποσοτικής αποτίμησης και συντελεστής συσχέτισης σε πολυπρότυπα διαλύματα ιόντων.

Ιόν	Εύρος γραμμικότητας (mg/L)	Συντελεστής συσχέτισης (R)	LOD (μg/m ³)	LOQ (μg/m ³)
Cl ⁻	2-45	0,9996	0,010	0,033
NO ₃ ⁻	2-45	0,9995	0,039	0,131
SO ₄ ²⁻	2-45	0,9996	0,003	0,009
Na ⁺	2-50	0,9976	0,002	0,007
NH ₄ ⁺	2-50	0,9974	0,001	0,002
K ⁺	2-50	0,9990	0,005	0,018
Ca ²⁺	2-50	0,9983	0,002	0,006
Mg ²⁺	2-50	0,9990	0,002	0,006

10.2. ΑΚΡΙΒΕΙΑ ΚΑΙ ΠΙΣΤΟΤΗΤΑ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Ακρίβεια αναλυτικής μεθόδου ορίζεται ως το ποσοστό συμφωνίας μεταξύ του αποτελέσματος μιας δοκιμής και της αποδεκτής τιμής μιας αναφοράς. Ποσοτικά η ακρίβεια από το σχετικό σφάλμα μέτρησης κι υπολογίζεται από τη σχέση 9.2.1.:

$$\text{Σχετικό σφάλμα (\%)} = \frac{(\text{Μέση ευαθρόεια τιμή} - \text{Θεωρητική τιμή})}{\text{Θεωρητική τιμή}} \times 100 \quad (10.2.1.)$$

Καθώς και την ανάκτηση που ορίζεται από τη σχέση 10.3.2.:

$$\text{Ανάκτηση (\%)} = \frac{\text{Μέση ευαθρόεια τιμή}}{\text{Θεωρητική τιμή}} \times 100 \quad (10.2.2.)$$

Η ακρίβεια της μεθόδου εκφράστηκε μέσω της ανάκτησης και του σχετικού σφάλματος στα πολυπρότυπα δείγματα ιόντων (έξι μετρήσεις στις ίδιες

συγκεντρώσεις).Ως πιστότητα της μεθόδου ορίζεται ο βαθμός συμφωνίας μεταξύ των αποτελεσμάτων, όταν εφαρμόζεται κατ' επανάληψη σε πολλά δείγματα. Η πιστότητα χωρίζεται σε τρεις κατηγορίες:

Επαναληψιμότητα, η οποία εκφράζεται από τη σχετική τυπική απόκλιση RSD (Relative Standard Deviation) ή το συντελεστή διακύμανσης CV (Coefficient of Variance), σύμφωνα με τη σχέση 10.2.3.:

$$RSD (\%CV) = \frac{SD \cdot 100}{\bar{x}} \quad (10.2.3.)$$

Όπου $\bar{x}$: η μέση τιμή

SD: η τυπική απόκλιση

Η τυπική απόκλιση υπολογίζεται με βάση των σχέσεων 10.3.4. και 10.2.5.:

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad , \text{ όταν } n < 10 \quad (10.2.4)$$

και $SD = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n}} \quad , \text{ όταν } n > 10 \quad (10.2.5.)$

Όπου n ο αριθμός των μετρήσεων για κάθε συγκέντρωση.

- Ενδιάμεση πιστότητα
- Αναπαραγωγικότητα

Η επαναληψιμότητα (intra-day precision ή repeatability) είναι η συμφωνία των αποτελεσμάτων ανεξαρτήτων δοκιμών που έχουν ληφθεί κάτω από τις ίδιες συνθήκες και υπολογίζεται εντός μιας μέρας. Η ενδιάμεση πιστότητα (inter-day precision) είναι ο βαθμός συμφωνίας μεταξύ των αποτελεσμάτων, όταν η διαδικασία εφαρμόζεται επαναληπτικά σε πολλαπλά δείγματα και υπολογίζεται σε μια περίοδο διαδοχικών ημερών.

Πίνακας 10.2.1. Ανάκτηση και επαναληψιμότητα της μεθόδου κατά τη διάρκεια έξι ημερών σε πολυπρότυπα δείγματα ιόντων για μία μέτρηση κάθε συγκέντρωσης ($n=6 \times 1$).

Ιόν	Ανάκτηση (%)	RSD
Cl ⁻	95,9	6,8
NO ₃ ⁻	96,8	1,9
SO ₄ ²⁻	92,4	6,0
Na ⁺	89,8	12,9
NH ₄ ⁺	93,8	15,5
K ⁺	86,3	9,6
Ca ²⁺	83,2	11,7
Mg ²⁺	88,2	9,8

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του πίνακα τόσο η πιστότητα, όσο και η ακρίβεια της μεθόδου κατά τη διάρκεια των έξι διαδοχικών ημερών ήταν ικανοποιητικές.

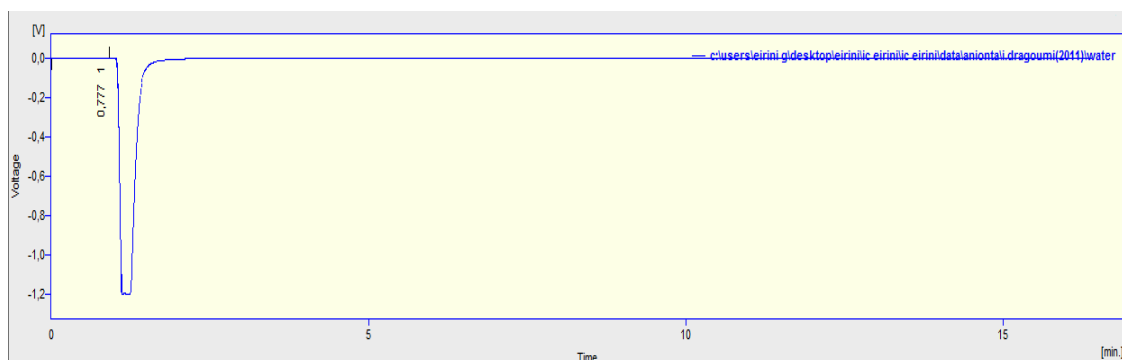
10.3. ΑΝΑΛΥΣΗ ΛΕΥΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Παράλληλα με την ανάλυση των δειγμάτων στο εργαστήριο αναλύθηκαν και λευκά δείγματα (blank). Με την ανάλυση αυτών των δειγμάτων εξακριβώνονται τυχόν επιμολύνσεις που υπάρχουν στα φίλτρα εξαιτίας της σύνθεσης τους [59].

Τα τυφλά φίλτρα που έχουν εγκλιματισθεί, ζυγίζονται πριν και μετά τη μεταφορά τους στη θέση που έχει τοποθετηθεί ο δειγματολήπτης μαζί με τα φίλτρα που χρησιμοποιούνται για τη δειγματοληψία. Τυφλά φίλτρα πεδίου χρησιμοποιούνται με συχνότητα ένα ανά δέκα συνεχόμενες 24ωρες δειγματοληψίες, εκτός εάν υπάρχει αλλαγή των κλιματολογικών συνθηκών (θερμοκρασία, υγρασία) οπότε αυτή η συχνότητα αυξάνει. Το τυφλό φίλτρο κάθε φορά τοποθετείται σε κεφαλή PM που τοποθετείται δίπλα στον δειγματολήπτη. Αν τα βάρη του λευκού φίλτρου πεδίου διαφέρουν κατά μάζα περισσότερο από 40 μg η αιτία πρέπει να διερευνηθεί.

Η ανάλυση του λευκού δείγμα τους έδειξε χαμηλές συγκεντρώσεις των ιόντων. Τα αποτελέσματα των λευκών προσδιορισμών έδειξαν χαμηλή συγκέντρωση ιόντων αμμωνίου και ασβεστίου και αμελητέα συγκέντρωση ιόντων μαγνησίου οι οποίες οφείλονται στη σύσταση του φίλτρου. Στο χρωματογράφημα 10.3.1. η σύσταση του υπέρκαθαρου ύδατος έχει αμελητέα συνεισφορά στον

προσδιορισμό των ιόντων Na^+ και για το λόγο αυτό δεν λαμβάνει χώρα καμία διόρθωση στα αποτελέσματα που προκύπτουν.



Σχήμα 10.3.1. Χρωματογράφημα υπέρκαθαρου ύδατος.

11. ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Οι συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων (PM_{10}) στο Επταπύργιο (Αστική Υποβάθρου περιοχή-ΑΥ) και στην Ι.Δραγούμη (Αστικής κυκλοφορίας περιοχή-ΑΚ) δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 11.1. Συγκεντρώσεις PM_{10} στην περιοχή Θεσσαλονίκης.

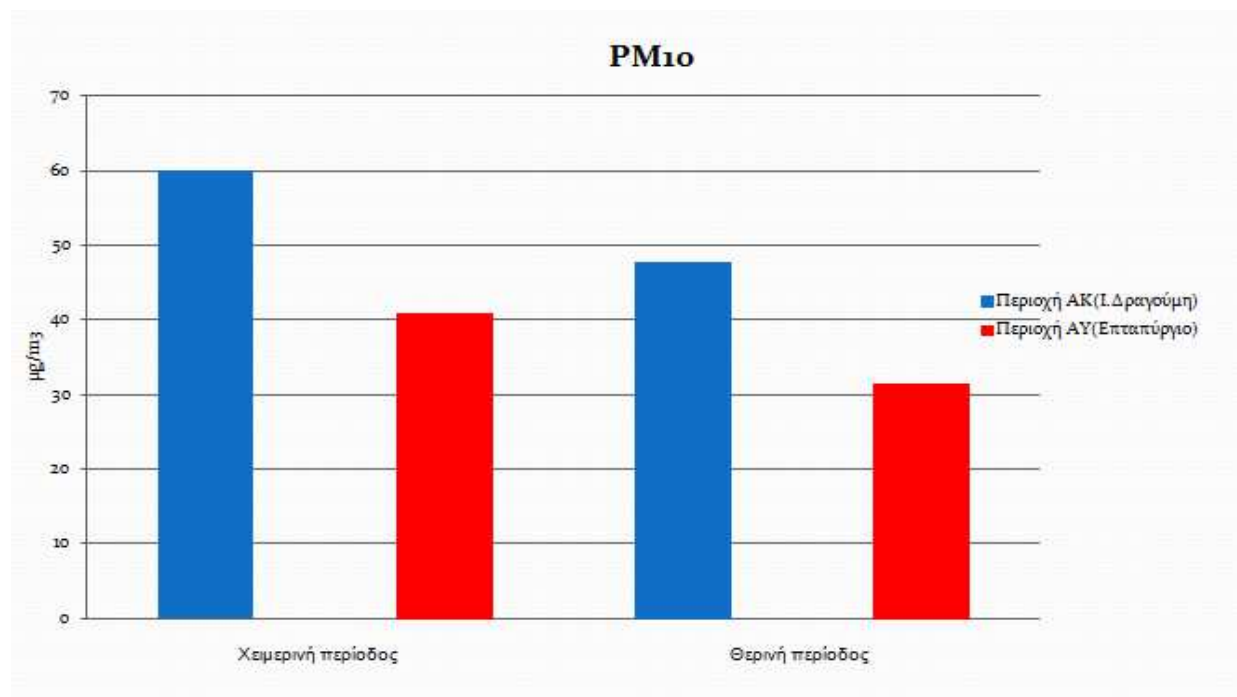
	Αστικής κυκλοφορίας περιοχή (ΑΚ)		Αστικού υποβάθρου περιοχή (ΑΥ)	
	Χειμώνας	Καλοκαίρι	Χειμώνας	Καλοκαίρι
Αριθμός δειγμάτων	24	24	21	26
Ελάχιστη τιμή	33	27,6	15,9	18,4
Μέγιστη τιμή	107	76	74	48
Μέση τιμή	60	47,8	40,9	31,5
Τυπική απόκλιση	19,2	12,4	16,5	8,6

Η συγκέντρωση των PM_{10} στην περιοχή αστικού υποβάθρου (ΑΥ) βρέθηκε να κυμαίνεται από 15,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ έως 74 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Η μέση τιμή στην περιοχή ΑΥ υπολογίστηκε στα 35,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ η οποία είναι κάτω από το επιτρεπτό ετήσιο όριο 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Αυτό παρατηρείται και από το γεγονός ότι από το σύνολο των 47 μετρήσεων, οι 35 από αυτές είναι κάτω από το ημερήσιο επιτρεπόμενο όριο των 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, που αντιστοιχεί σε ποσοστό 74 % των μετρήσεων.

Αντίστοιχα η συγκέντρωση των PM_{10} στην περιοχή ΑΚ βρέθηκε να κυμαίνεται από $27,6 \mu g/m^3$ έως $107 \mu g/m^3$. Η μέση τιμή στην περιοχή ΑΚ υπολογίστηκε στα $54,1 \mu g/m^3$ η οποία είναι πάνω από το επιτρεπτό ετήσιο όριο $40 \mu g/m^3$. Αυτό παρατηρείται και από το γεγονός ότι από το σύνολο των 47 μετρήσεων, οι 40 από αυτές είναι πάνω από το ημερήσιο επιτρεπόμενο όριο των $50 \mu g/m^3$, που αντιστοιχεί σε ποσοστό 85 % των μετρήσεων.

Συνεπώς η μέση συγκέντρωση των PM_{10} στην περιοχή ΑΚ ξεπερνά την ετήσια οριακή τιμή για την προστασία της ανθρώπινης υγείας των $40 \mu g/m^3$, ενώ στην περιοχή ΑΥ δε την ξεπερνά. Αυτό οφείλεται στον χαρακτήρα της περιοχής, καθώς η περιοχή της Ι.Δραγούμη είναι μια περιοχή στο κέντρο της Θεσσαλονίκης (αστικής κυκλοφορίας), ενώ το Επταπύργιο χαρακτηρίζεται ως περιοχή αστικού υποβάθρου.

Σύμφωνα με το σχήμα παρατηρείται ότι και στις δύο περιοχές οι συγκεντρώσεις των PM_{10} είναι μικρότερες κατά την καλοκαιρινή περίοδο σε αντίθεση με τη χειμερινή. Αυτό προφανώς θα οφείλεται σε μείωση των αστικών δραστηριοτήτων κατά την καλοκαιρινή περίοδο όπως π.χ. θέρμανση, βιομηχανικές δραστηριότητες, κυκλοφοριακή δραστηριότητα κλπ.

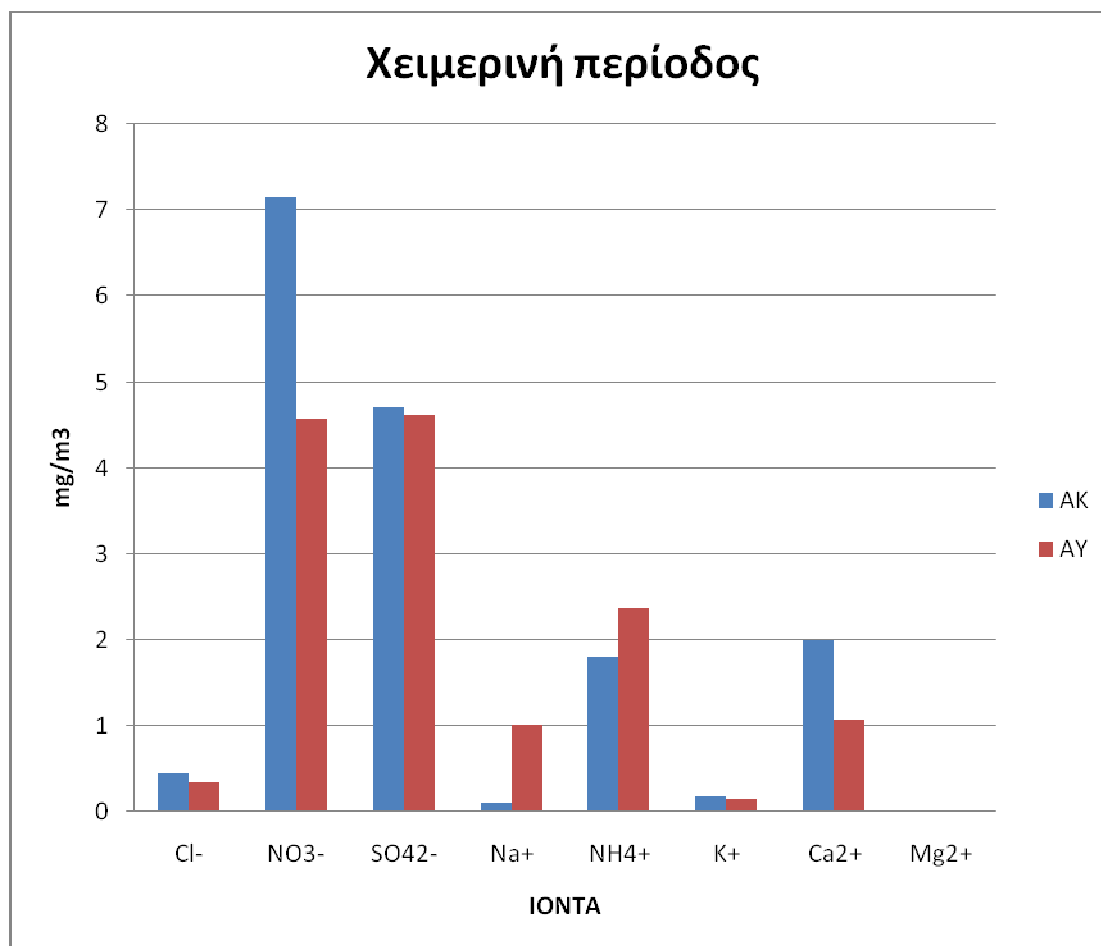


Σχήμα 11.1. Συγκεντρώσεις PM_{10} στην περιοχή Θεσσαλονίκης.

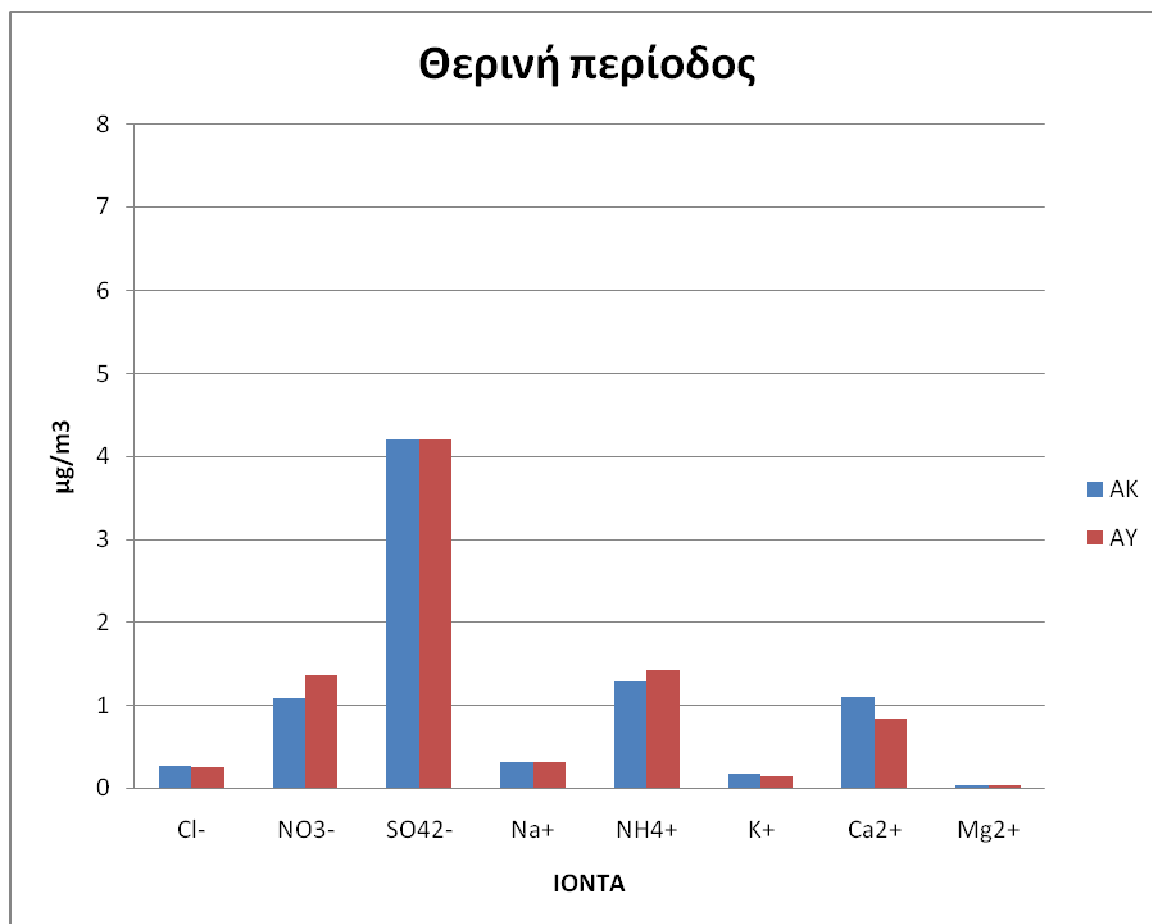
12. ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΤΩΝ PM_{10}

Οι συγκεντρώσεις των αιρούμενων σωματιδίων (PM_{10}) σε ιοντικά συστατικά όπως μετρήθηκαν στην παρούσα εργασία δίνονται στους παρακάτω πίνακες για τις περιοχές ΑΥ και ΑΚ αντίστοιχα:

Στα παρακάτω διαγράμματα δίνονται οι συγκεντρώσεις των ιόντων τα οποία προσδιορίστηκαν στα κλάσματα των PM_{10} (Cl^- , NO_3^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ , SO_4^{2-}) από τις περιοχές του Επταπυργίου (ΑΥ) και της Ι.Δραγούμη (ΑΚ).



Σχήμα 12.1. Μέση συγκέντρωση των ιόντων για τη χειμερινή περίοδο στις περιοχές ΑΥ και ΑΚ.



Σχήμα 12.2. Μέση συγκέντρωση των ιόντων για τη θερινή περίοδο στις περιοχές AY και AK.

Από τα ιόντα που προσδιορίστηκαν, αυτά με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ήταν τα θειικά και στις δύο περιοχές. Έπειτα ήταν τα νιτρικά και στις δύο περιοχές ενώ ακολουθούν τα ιόντα αμμωνίου και τα ιόντα ασβεστίου και για τις δύο περιοχές. Τα υπόλοιπα ιόντα που προσδιορίστηκαν και για τις δύο περιοχές είναι τα χλωριούχα, τα ιόντα νατρίου, καλίου και μαγνησίου, κατά σειρά μεγαλύτερης προς μικρότερης μέσης συγκέντρωσης, όπου οι μέσες συγκεντρώσεις τους, όπως και των υπολοίπων προαναφερθέντων ιόντων παρατίθενται στους πίνακες 12.1. και 12.2..

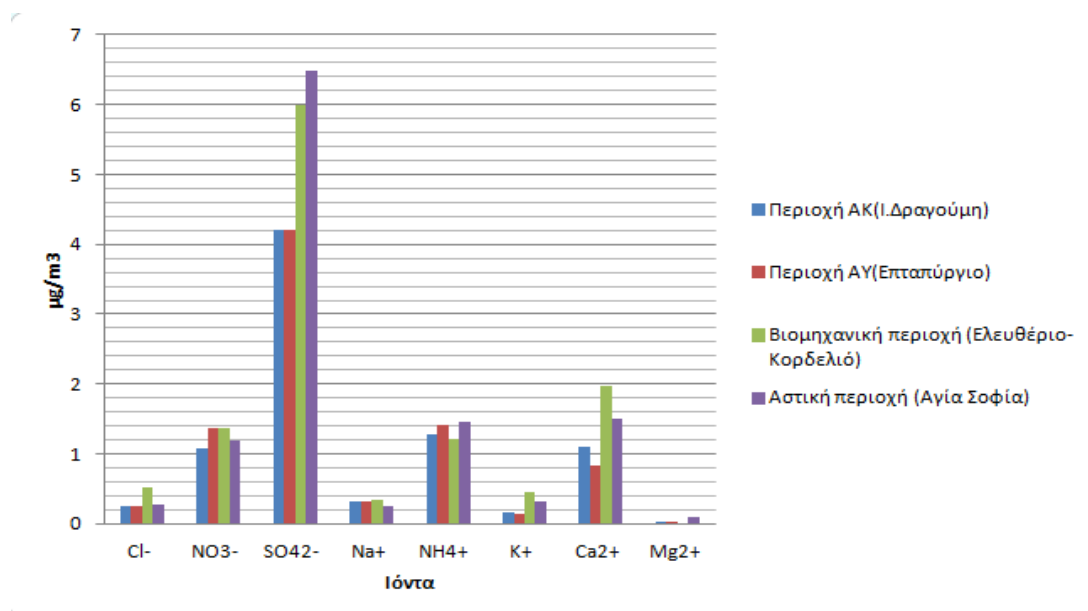
Υψηλότερες συγκεντρώσεις είχαμε τη χειμερινή περίοδο και στις δύο περιοχές. Αυτό οφείλεται όπως προαναφέρθηκε στο ότι το χειμώνα έχουμε πιο έντονη ανθρωπογενή δραστηριότητα [20,21]. Επίσης παρατηρήθηκε ότι στην AK περιοχή είχαμε υψηλότερες συγκεντρώσεις ανιόντων ενώ στην περιοχή AY κατιόντων. Αυτό εξαρτάται από την τοποθεσία των δύο περιοχών. Η AK περιοχή χαρακτηρίζεται από

έντονη κυκλοφοριακή δραστηριότητα γι' αυτό το λόγο έχει υψηλότερα ανιόντα (καύσεις) ενώ η περιοχή Επταπυργίου έχει χαμηλότερες συγκεντρώσεις ανιόντων και υψηλότερες κατιόντων τα οποία οφείλονται στο θαλάσσιο αερόλυμα [20-23].

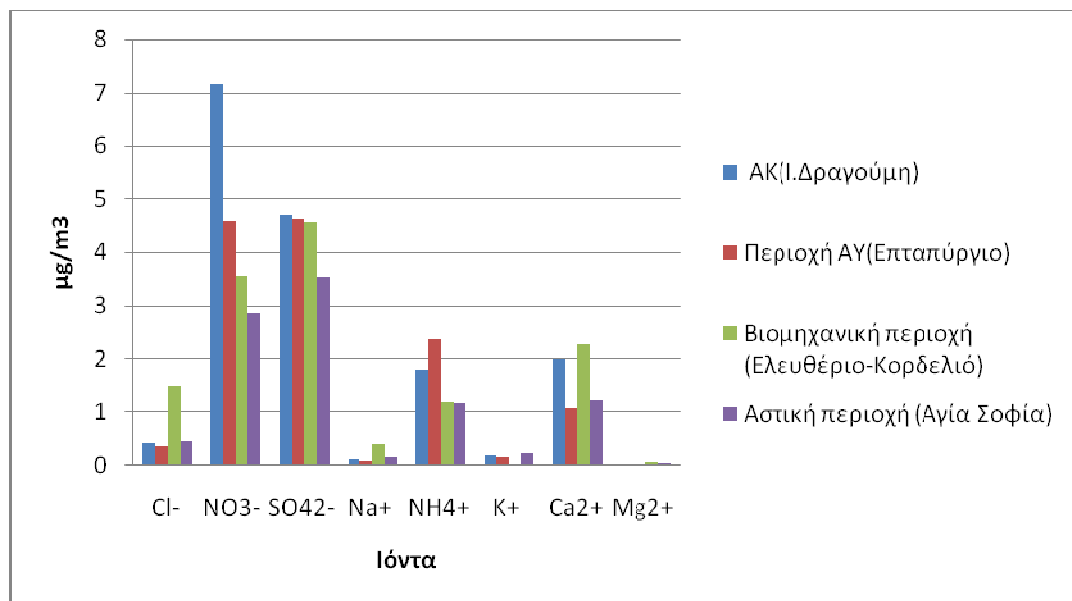
Επίσης στην περιοχή ΑΚ σημειώνεται έντονη κατασκευαστική δραστηριότητα (έργα μετρό) τα οποία είναι υπαίτια για τις υψηλές συγκεντρώσεις των ιόντων ασβεστίου .

Συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις των ιοντικών συστατικών που βρέθηκαν σε αντίστοιχη έρευνα από τη Σαμαρά Κ. et al, που πραγματοποιήθηκε κατά την περίοδο 2006 - 2007 στην περιοχή της Αγίας Σοφίας ως αστική περιοχή και στην περιοχή του Ελευθερίου –Κορδελιού ως βιομηχανική περιοχή παρατηρούμε ότι ο μέσος όρος των συγκεντρώσεων των θεϊκών ιόντων κατά την έρευνά μας είναι χαμηλότερες από αυτές της αναφοράς κατά τη χειμερινή περίοδο. Αντίθετα οι συγκεντρώσεις των νιτρικών ιόντων είναι υψηλότερες στη δική μας μελέτη κατά τη θερινή περίοδο [61].

Σημαντικές διαφορές στις συγκεντρώσεις των υπόλοιπων ιόντων δεν παρατηρούνται μεταξύ των δύο μελετών [61].



Σχήμα 12.3. Συγκεντρωτικό διάγραμμα των μέσων συγκεντρώσεων ιόντων των PM_{10} για τη χειμερινή περίοδο ανάμεσα στην έρευνα της αναφοράς από τη Σαμαρά Κ. et al και της παρούσας μελέτης [61].

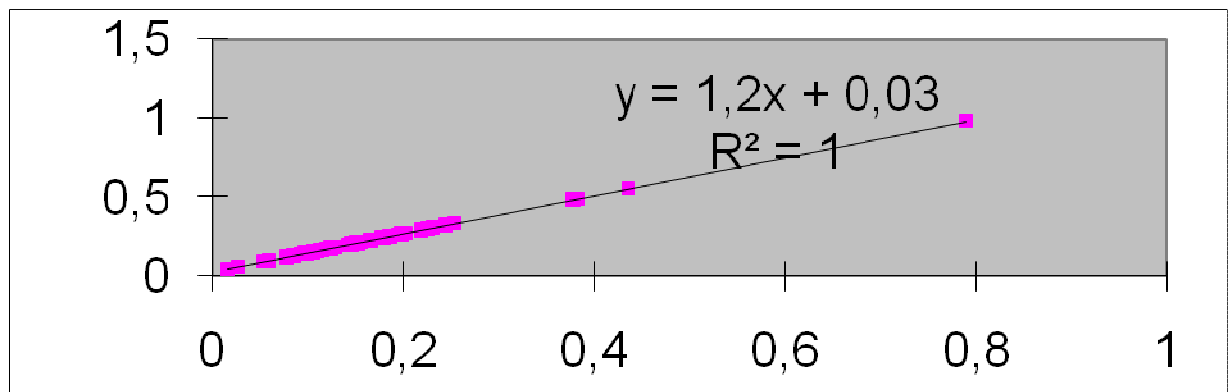


Σχήμα 12.4. Συγκεντρωτικό διάγραμμα των μέσων συγκεντρώσεων ιόντων των PM_{10} για τη θερινή περίοδο ανάμεσα στην έρευνα της αναφοράς από τη Σαμαρά Κ. et al και της παρούσας μελέτης [61].

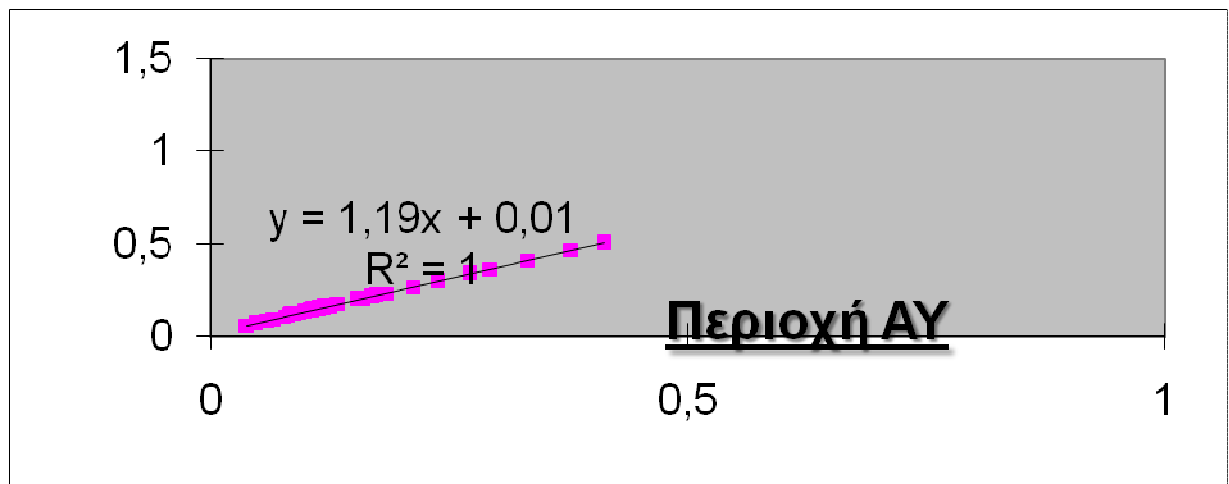
ΙΟΝΤΙΚΟ ΙΣΟΖΥΓΙΟ

Το ιοντικό ισοζύγιο χρησιμοποιείται για να εντοπίσει πιθανά ιοντικά είδη που λείπουν ή δε λήφθηκαν υπόψη. Όταν το σύνολο των κατιόντων είναι ίσο με το σύνολο των ανιόντων τότε έχουν μετρηθεί το σύνολο των ιόντων στο δείγμα. Για το σκοπό αυτό υπολογίστηκε το ιοντικό ισοζύγιο και τα αποτελέσματα που λήφθηκαν παρουσιάζονται στο σχήμα 12.5.

Υπολογίζοντας τόσο το πηλίκο όσο και τη διαφορά των ιόντων, παρατηρούμε ότι τα ιοντικά ισοζύγια “κλείνουν” πολύ ικανοποιητικά πράγμα που φανερώνει ότι το πηλίκο πλησιάζει τη μονάδα, κάτι το οποίο οφείλεται στο ότι δεν υπολογίστηκε η ανθρακική οργανική αξία, και η διαφορά δεν ξεπερνά το 0,12. Το πρόσημο στη διαφορά φανερώνει αν το έλλειμμα των ιόντων προέρχεται από θετικά ή αρνητικά ιόντα.



(a)



(b)

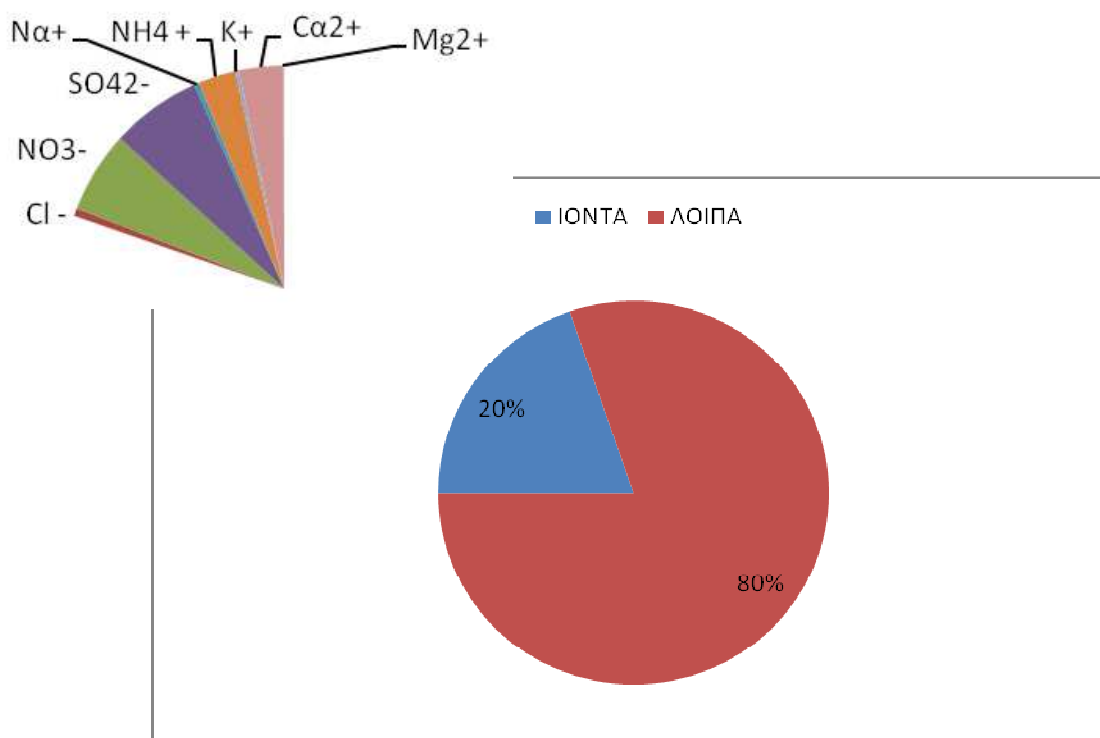
Σχήμα 12.5. Ιοντικό ισοζύγιο μεταξύ των κύριων ανόργανων ιοντικών ειδών για την περιοχή ΑΚ (a) και ΑΥ (b) αντίστοιχα.

Η κλίση της ευθείας είναι και στις δύο περιοχές είναι ίση 1,2 που σημαίνει ότι το ιοντικό ισοζύγιο είναι πολύ ικανοποιητικό με μικρό έλλειμμα ανιόντων. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο ότι δεν μετρήθηκαν τα ανθρακικά/όξινα ανθρακικά ανιόντα ή τα οργανικά οξέα. Οι δύο περίοδοι (χειμερινή και θερινή) διαφοροποιούνται κύρια σε δύο σημεία:

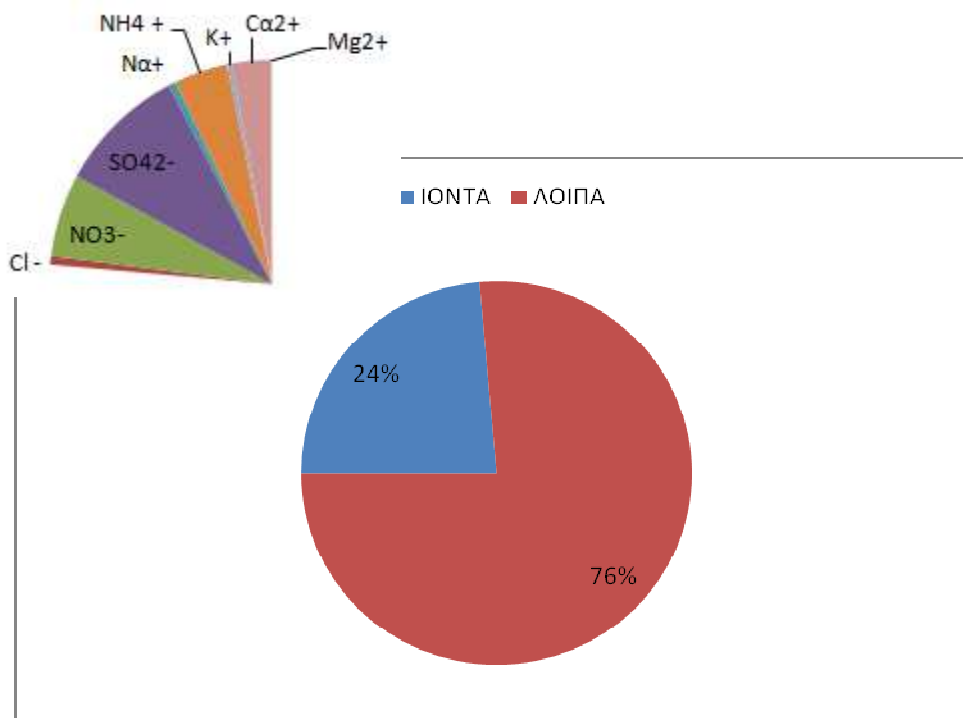
12.1. ΣΥΝΕΙΣΦΟΡΑ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΣΤΑ PM₁₀

Το ποσοστό της συνεισφοράς των υδατοδιαλυτών ιόντων στη συνολική μάζα των PM₁₀ ανέρχεται κατά μέσο όρο στο 20 % και 24 % για τις περιοχές ΑΚ και ΑΥ, αντίστοιχα. Το μεγαλύτερο ποσοστό συνεισφοράς έχουν τα θειικά (7 % και 9 % για την περιοχή ΑΚ και ΑΥ, αντίστοιχα), κοντά στο μισό του συνόλου των

υδατοδιαλυτών ιόντων, ακολουθούν με πολύ μικρότερο ποσοστό τα νιτρικά (6 % και στις δύο περιοχές), τα αμμωνιακά με ποσοστό 4% για την περιοχή ΑΚ και 3% για την περιοχή ΑΥ, τα ιόντα ασβεστίου με ποσοστό 3%, τα ιόντα χλωρίου με 1% και ιδιαίτερα χαμηλό ποσοστό (< 1 %) τα ιόντα καλίου, νατρίου και μαγνησίου και για τις δύο περιοχές. Το υπόλοιπο 80 % και 77 %, για τις περιοχές ΑΚ και ΑΥ αντίστοιχα, της μάζας των PM_{10} πιθανόν αποτελείται από ορυκτογενή συστατικά, ανθρακούχο υλικό και ιχνοστοιχεία [22,23,25,31].



Σχήμα 12.1.1. Συνεισφορά (%) των υδατοδιαλυτών ιόντων στη συνολική μάζα των PM_{10} για την περιοχή ΑΚ.



Σχήμα 12.1.2. Συνεισφορά (%) των υδατοδιαλυτών ιόντων στην συνολική μάζα των PM_{10} για την περιοχή ΑΥ.

12.2. ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία υπολογίστηκε η συνεισφορά του θαλάσσιου αερολύματος από τις συγκεντρώσεις του νατρίου που προσδιορίστηκαν στα δείγματα, υποθέτοντας ότι τα ιόντα νατρίου στα αερολύματα προέρχονται από τα θαλάσσια αερολύματα τα οποία εμφανίζονται σαν ένα μέρος των συγκεντρώσεων των ιόντων Cl^- , NO_3^- , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ , SO_4^{2-} . Επομένως η συνεισφορά του θαλάσσιου αερολύματος είναι ίση:

$$\text{Sea salt} = [Na^+] + [ss-Cl^-] + [ss-K^+] + [ss-Mg^{2+}] + [ss-Ca^{2+}] + [ss-SO_4^{2-}] \quad (12.2.1.)$$

όπου $[ss-Cl^-]$ υπολογίζεται ως συγκέντρωση του νατρίου επί 1.8, $[ss-K^+]$ υπολογίζεται ως συγκέντρωση του νατρίου επί 0.036, $[ss-Mg^{2+}]$ υπολογίζεται ως συγκέντρωση του νατρίου επί 0.12, $[ss-Ca^{2+}]$ υπολογίζεται ως συγκέντρωση του νατρίου επί 0.038 και $[ss-SO_4^{2-}]$ υπολογίζεται ως συγκέντρωση του νατρίου επί 0.252 [61].

Τα αποτελέσματα των ποσοστών συνεισφοράς φαίνονται στα σχήματα 12.2.1. και 12.2.2..



Σχήμα 12.2.1. Συνεισφορά (%) του θαλάσσιου αερολύματος στην συνολική μάζα των PM_{10} για την περιοχή ΑΚ για τη θερινή και χειμερινή εποχή αντίστοιχα.



Σχήμα 12.2.2. Συνεισφορά (%) του θαλάσσιου αερολύματος στην συνολική μάζα των PM_{10} για την περιοχή ΑΥ για τη θερινή και χειμερινή εποχή αντίστοιχα.

Το ποσοστό της συνεισφοράς του θαλάσσιου αερολύματος στην Ι.Δραγούμη (ΑΚ) ανέρχεται κατά μέσο όρο στο 2,1 % και 0,8 % τη θερινή και χειμερινή εποχή αντίστοιχα. Ομοίως στην θέση Επταπύργιο (ΑΥ) το ποσοστό της συνεισφοράς του θαλάσσιου αερολύματος κυμαίνεται κατά μέσο όρο στο 4,2 % και 1,1 τη θερινή και χειμερινή εποχή αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα δείχνουν μικρή συμμετοχή των θαλάσσιων αερολυμάτων στα PM_{10} παρόλο που η Θεσσαλονίκη βρίσκεται σε παράκτια περιοχή και είναι σε συμφωνία με προηγούμενες μετρήσεις που έχουν ήδη δημοσιευτεί σε παρόμοιο σημείο

δειγματοληψίας και για το έτος 2006-2007. Αυτό οφείλεται σε ασθενείς νότιους ανέμους που παρουσιάζονται στην περιοχή [61].

12.3. ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΗ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΑ

Το δευτερογενές ανόργανο αερόλυμα (SIA) αντιπροσωπεύεται από το άθροισμα των θειϊκών και μάλιστα της ανθρωπογενούς και μόνο συνιστώσας τους (nss-SO_4^{2-} , nss=non sea salt), των αμμωνιακών NH_4^+ και των νιτρικών NO_3 .

Τα αποτελέσματα των ποσοστών συνεισφοράς φαίνονται στα σχήματα 12.3.1. και 12.3.2..

Το ποσοστό της συνεισφοράς του δευτερογενούς αερολύματος στην Ι.Δραγούμη (ΑΚ) ανέρχεται κατά μέσο όρο στο 23 % και 30 % τη θερινή και χειμερινή εποχή αντίστοιχα. Ομοίως στην θέση Επταπύργιο (ΑΥ) το ποσοστό της συνεισφοράς του δευτερογενούς αερολύματος είναι 14 % και 22 % τη θερινή και χειμερινή εποχή αντίστοιχα. Τα παραπάνω αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με αυτά που έχουν ήδη δημοσιευτεί σε παρόμοιο σημείο δειγματοληψίας και για το έτος 2006-2007 [61].



Σχήμα 12.3.1. Συνεισφορά του δευτερογενούς ανόργανου αερολύματος στην συνολική μάζα των PM_{10} για την περιοχή ΑΚ για τη θερινή και χειμερινή εποχή αντίστοιχα.



Σχήμα 12.3.2. Συνεισφορά του δευτερογενούς ανόργανου αερολύματος στην συνολική μάζα των PM_{10} για την περιοχή ΑΥ για τη θερινή και χειμερινή εποχή αντίστοιχα.

Τα δευτερογενή αερολύματα βρέθηκαν να συμμετέχουν σημαντικά στα PM_{10} και των δύο περιοχών με υψηλότερες συγκεντρώσεις κατά τη χειμερινή περίοδο. Και στις δύο περιοχές, η συμμετοχή των δευτερογενών θεϊκών δεν παρουσίασε μεγάλη διαφορά λόγω της μεγάλης ηλιοφάνειας που επικράτησε και κατά τη χειμερινή περίοδο, η οποία ευνοεί τη φωτοχημική οξείδωση του SO_2 . Η συνεισφορά των δευτερογενών νιτρικών στην περιοχή ΑΚ ήταν αρκετά

μεγαλύτερη από ότι στην περιοχή ΑΥ. Η συνεισφορά της πηγής αυτής ήταν πολύ μεγαλύτερη κατά τη χειμερινή περίοδο εξαιτίας των υψηλών συγκεντρώσεων πρόδρομων ενώσεων την περίοδο αυτή. Επιπλέον είναι πιθανή η διάσπαση του νιτρικού αμμωνίου σε υψηλές θερμοκρασίες όπως σημειώνονται κατά τη θερινή περίοδο. Υπεύθυνες για τα δευτερογενή αερολύματα είναι οι πηγές που εκπέμπουν SO₂ (πετρελαιοκίνητα οχήματα, θέρμανση και βιομηχανική δραστηριότητα) και NO_x (κυκλοφορία οχημάτων, αλλά και θέρμανση και βιομηχανική δραστηριότητα) στην ευρύτερη περιοχή Θεσσαλονίκης.

12.4. ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗΣ

Πίνακας 12.4.1. Συντελεστές συσχέτισης μεταξύ (α) των ιόντων για την περιοχή ΑΚ (b) και των ιόντων για την περιοχή ΑΥ.

(a)

	Cl -	NO3-	SO42-	Na+	NH4 +	K+	Ca2+	Mg2+
Cl -	1,000							
NO3-	0,207	1,000						
SO42-	0,308	0,104	1,000					
Na+	0,364	-0,220	0,093	1,000				
NH4 +	0,073	0,869	0,195	-0,222	1,000			
K+	0,220	0,070	0,506	0,085	-0,085	1,000		
Ca2+	0,423	0,203	0,558	-0,111	-0,070	0,696	1,000	
Mg2+	-0,041	-0,034	0,098	0,190	0,056	0,102	-0,020	1,000

(b)

	Cl -	NO3-	SO42-	Na+	NH4 +	K+	Ca2+	Mg2+
Cl -	1,000							
NO3-	0,441	1,000						
SO42-	-0,012	0,482	1,000					
Na+	0,649	0,004	-0,276	1,000				
NH4 +	0,194	0,841	0,770	-0,218	1,000			
K+	0,131	0,195	0,316	0,099	0,089	1,000		
Ca2+	0,048	0,295	0,476	-0,121	0,206	0,644	1,000	
Mg2+	0,010	0,015	-0,086	-0,002	0,009	-0,012	-0,248	1,000

Στους παραπάνω πίνακες παρουσιάζονται οι συντελεστές συσχέτισης μεταξύ των ιόντων για κάθε περιοχή. Παρατηρείται ότι οι συσχετίσεις με τα νιτρικά, θειικά, και τα αμμωνιακά είναι αρκετά υψηλές. Αυτή η υψηλή συσχέτιση οφείλεται τόσο σε κοινή προέλευση όσο και σε κοινούς τρόπους σχηματισμού (καύσεις-φωτοχημεία).

Στα επίπεδα των αμμωνιακών. Από τον πίνακα 12.4.1.(b) όπου παρουσιάζονται οι συντελεστές συσχέτισης μεταξύ των ιοντικών ειδών, ο υψηλός συντελεστής συσχέτισης μεταξύ αμμωνιακών και θεικών φανερώνει ότι τα αμμωνιακά είναι ένας σημαντικός παράγοντας εξουδετέρωσης των θειικών.

Η συσχέτιση μεταξύ αμμωνιακών και νιτρικών (πίνακας 12.4.1.) είναι χαμηλότερη από αυτή των θειικών αλλά σημαντική φανερώνοντας ότι ο σχηματισμός νιτρικού αμμωνίου είναι επίσης σημαντικός. Επί πλέον, οι συσχετίσεις είναι ενδεικτικές σχηματισμού νιτρικού καλίου και δευτερευόντως νιτρικού ασβεστίου.

13. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στόχος της εργασίας ήταν η μελέτη των ιοντικών στα PM_{10} αιωρούμενα σωματίδια στην περιοχή της Θεσσαλονίκης. Για το σκοπό κατά την περίοδο 2011-2012 πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες PM_{10} σε δύο θέσεις στο κέντρο της πόλης (ΑΚ) όπου χαρακτηρίζεται από έντονη κυκλοφορία και περιφερειακά (ΑΥ) που χαρακτηρίζεται ως περιοχή αστικού υποβάθρου.

Η παρούσα εργασία αποτελεί μέρος του προγράμματος LIFE κατά το οποίο πραγματοποιήθηκε η δειγματοληψία, όπως είχε οριστεί στην αναλυτική περιγραφή του έργου κατά την υποβολή του. Στη συγκεκριμένη εργασία έλαβε μέρος μόνο ο προσδιορισμός των ιοντικών συγκεντρώσεων των PM_{10} για 95 δείγματα.

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν κατά την ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων συνοψίζονται ως εξής :

1. Η μέση συγκέντρωση των PM_{10} στην περιοχή ΑΚ ξεπερνά την ετήσια οριακή τιμή για την προστασία της ανθρώπινης υγείας των $40 \mu g/m^3$, ενώ στην περιοχή ΑΥ δε την ξεπερνά.
2. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις των PM_{10} καθώς όλων σχεδόν των ιόντων παρατηρήθηκαν τους κατά τη χειμερινή περίοδο.
3. Συγκριτικά με μετρήσεις προηγούμενων ετών, τόσο οι συγκεντρώσεις των ιοντικών συστατικών των PM_{10} όσο και οι συγκεντρώσεις των PM_{10} δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές.
4. Τα θεϊκά ιόντα βρίσκονται σε πολύ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από τα υπόλοιπα ιόντα και στις δύο περιοχές, τα οποία μόνα τους αποτελούν 7% των συστατικών των PM_{10} , ενώ για την περιοχή το 9% δηλαδή κοντά στο 50% της συνολικής συγκέντρωσης των υδατοδιαλυτών ιόντων.
5. Τα κυρίαρχα ανιόντα που προσδιορίστηκαν στα PM_{10} της ΑΚ περιοχής και της ΑΥ ήταν τα SO_4^{2-} και NO_3^- ενώ τα κυρίαρχα κατιόντα ήταν τα Ca^{2+} και NH_4^+ .
6. Τα υδατοδιαλυτά ιοντικά συστατικά των PM_{10} αποτελούν το 20% της συνολικής μάζας για την περιοχή ΑΚ, ενώ για την περιοχή ΑΥ το 24%.
7. Η συνεισφορά του θαλασσινού αερολύματος Sea Salt (SS) έδειξε ότι αποτελεί μία πηγή με μικρή συμμετοχή τόσο για την περιοχή ΑΚ όσο και για την περιοχή ΑΥ (1-4%).
8. Η συνεισφορά του δευτερογενούς ανόργανου αερολύματος περιέχεται στα PM_{10} είναι σημαντική με ποσοστό 14-30 %.

14. ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το αντικείμενο της παρούσας διατριβής ειδίκευσης είναι η μελέτη των ιοντικών συστατικών στα σωματίδια PM_{10} στην περιοχή της της Θεσσαλονίκης. Η παρούσα εργασία χωρίζεται σε τρία μέρη. Το πρώτο αφορά το θεωρητικό σκέλος και απαρτίζεται από τα κεφάλαια 1 έως 5, ενώ τα κεφάλαια 6 έως 11 περιλαμβάνουν το πειραματικό μέρος, την παρουσίαση και συζήτηση των αποτελεσμάτων.

Στο 1^ο , 2^ο και 4^ο κεφάλαιο, παρατίθενται κάποιες βασικές έννοιες των αιωρούμενων σωματιδίων. Αυτές περιλαμβάνουν την κατανομή του μεγέθους τους, τις μορφές των αερολυμάτων, τη χημική τους σύσταση, τις πηγές παραγωγής τους και τους μηχανισμούς απομάκρυνής τους. Αναφέρονται επίσης ο χρόνος παραμονής των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα και οι επιπτώσεις τους στο κλίμα, στο περιβάλλον και στην υγεία του ανθρώπου. Επίσης παρουσιάζεται το θεσμικό πλαίσιο που έχει θεσπιστεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση για τη διαχείριση της ποιότητας του αέρα.

Στο 3^ο και 5^ο κεφάλαιο περιγράφονται τα όργανα και οι μέθοδοι μέτρησης των αιωρούμενων σωματιδίων.

Στο 6^ο έως και στο 11^ο κεφάλαιο, παρουσιάζεται αναλυτικά η δειγματοληψία και η αναλυτική τεχνική που εφαρμόστηκε στην παρούσα εργασία. Παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των PM_{10} και των ιοντικών συστατικών σε δύο περιοχές της Θεσσαλονίκης για διαφορετικές χρονικές περιόδους (θερινή –χειμερινή). Επίσης πραγματοποιείται εκτίμηση της συνεισφοράς του θαλάσσιου και δευτερογενούς ανόργανου αερολύματος στα PM_{10} .

15. ABSTRACT

The aim of this Master's Thesis is to study the ionic components in PM_{10} particles in the greater region of Thessaloniki.. This paper is divided into three sections. In the first section (chapters 1-5), we describe the theory concerning the PM_{10} particulates and major ionic constituent while In section 2 and 3 (chapters 6-11) we include the processing of the measurements, results, discussion and the conclusions.

In the first second chapter we present some basic concepts of particulate matter. These include the distribution of their size, types of aerosols, their chemical composition, emission sources and mechanisms of formation and removal. We also present the residence time of aerosols in the atmosphere and their impact on climate, environment and human health. Finally we present the framework established by the European Union to manage airborne particulate matter.

In the third and fourth chapter we describe the instruments and methods of measurements of airborne particulates.

In the sixth until eleventh chapter are analytically presented the sampling and the analytic technique that was applied in the present work. Also are presented the concentrations of PM_{10} and ionic components in two regions of Thessaloniki for different time periods (winter - summer). In the end is realized estimate the contribution of marine and secondary inorganic aerosol in the PM_{10} .

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Künzli N., Kaiser R., Medina S., Studnicka M., Chanel O., Filliger P., Herry M., F. Texier V. Quénel P., Schneider J., R., Vergnaud J.C. and Sommer H., Health impact of outdoor and trafficrelated air pollution: a European assessment, The Lancet, 2000.
2. Katsouyanni K., Touloumi G., Samoli E., Gryparis A., Le Tertre A., Monopoli Y., Rossi G., Zmirou D., Ballester F., Boumghar A., Anderson H.R, Wojtyniak B., Paldy A., Braunstein R., Pekkanen J., Schindler C., Schwartz J., Epidemiology, 2001, **12(5)**, 521.
3. Hurley F., Hunt A., Cowie H., Holland M., Miller B., Pye S., Watkiss P., Methodology for the Cost Benefit Analysis for CAFE: Volume 2: Health Impact Assessment, EA Technology, Didcot, UK, 2005.
4. Dockery D. W., Pope C. A., Critical review: Air Waste Manage, 2006, **56**, 709.
5. Manahan, S.E., Environmental Chemistry, 8th Edition. CRC Lewis Publishers, 2005.
6. Κουϊμτζής Θ., Σαμαρά-Κωνσταντίνου Κ., Φυτιάνος Κ., Βουτσά Δ., Έλεγχος Ρύπανσης Περιβάλλοντος, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, 2004.
7. Μελάς Δημήτριος, Διασπορά Αερίων Ρύπων, Τμήμα Φυσικής, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 1997.
8. Σαμαρά-Κωνσταντίνου Κ., Φυτιάνος Κ., Βουτσά Δ., Έλεγχος Ρύπανσης Περιβάλλοντος. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, 2009.
9. Ρεμουντάκη Εμμανουέλλα, Η ατμόσφαιρα ως αποδέκτης αποβλήτων, Τόμος Γ, Εκδότης ΕΑΠ, Πάτρα, 2004.
10. CAFÉ working group on particulate matter, Second position paper on particulate matter, 2004.
11. Λαζαρίδης Μ., Ατμοσφαιρική ρύπανση με στοιχεία μετεωρολογίας, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, 2005.
12. Γεντεκάκης Ι. Β., Ατμοσφαιρική Ρύπανση : Επιπτώσεις, Έλεγχος και Εναλλακτικές Τεχνολογίες, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, 2003.

13. IPCC, Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2001.
14. Seinfeld J. H., Pandis S. N., Atmospheric Chemistry and Physics : From Air Pollution to Climate Change, New York, Wiley Interscience, 1998.
15. Κατσιβελα Ε., Μαρουκλή Δ. και Παντίδου Α., Εργαστήριο Τεχνολογιών Ελέγχου Ποιότητας Αέρα, Εργαστηριακές Σημειώσεις, Τμήμα Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος του Τ.Ε.Ι. Κρήτης -Παράρτημα Χανίων, 2005.
16. Department of Oceanography, 2005. Διαθέσιμο από : < <http://oceanworld.tamu.edu/resources/oceanography-book/atmosphere.html> > [προσβάσιμο 5 Μαΐου 2010]
17. Ruzer S. L., Harley H. N., Aerosols Handbook, Measurement, Dosimetry and Health Effects, CRC Press, Florida, 2005.
18. Pacyna, Sources, particle size distribution and transport of aerosols. *Airborne particulate matter-The Handbook of Environmental Chemistry, Springer, 1995.*
19. US EPA, Air Quality Criteria for Particulate Matter, **Vol a**, 2004.
20. Irwin JG. Acid rain: emissions and deposition. Arch Environ Contam Toxicol, 1989, **18**, 95-102.
21. Ζάνης, Π., Σημειώσεις για τη ρύπανση και τη χημεία της ατμόσφαιρας, Εκδόσεις University Studio Press, Θεσσαλονίκη, 2008.
22. Harrison R.M., Yin J., “Particulate Matter in the Atmosphere: Which Particles Properties are Responsible for its Effects on Health”, Science of the Total Environment, 2000, **249**, 85-101.
23. Harrison R.M., Jones M., “The Chemical Composition of Airborne Particles in the U.K. Atmosphere”, Science of the Total Environment, 1995, **168**, 195-214.
24. Xiu, G., Zhang, D., Chen, J., Huang, X., Chen, Z., Guo, H., Pan, J., Characterization of major water-soluble inorganic ions in size-fractionated particulate matters in Shanghai campus ambient air, Atmospheric Environment, 2004, **38**, pp.227-236.

25. Kavouras I.G., Joy L., Koutrakis P., Stephanou E.G., Oyola P.,
“Measurement of Particulate Aliphatic and Polynuclear Aromatic
Hydrocarbons in Santiago de Chile: Source Reconciliation and
Evaluation of Sampling Artifacts”, *Atmospheric Environment*, 1999, **33**,
4977-4986.
26. Menichini E., Monfredini F., Merli F., “The Temporal Variability of the
Profile of Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Air:
A Study in a Medium Traffic Area in Rome”, *Atmospheric Environment*,
1999, **33**, 3739-3750.
27. Junker M., Kasper M., Roosli M., Camenzind M., Kunzli N., Monn C.,
Theis G., Braun-Fahrlander C., “Airborne Particle Number Profiles,
Particle Mass, Distributions and Particle – Bound PAH Concentrations
within the City Environment of Basel”, *Atmospheric Environment*, 2000,
34, 3171-3181.
28. Offenberg J.H., Baker J.E., “Aerosol Size Distributions of Elemental
and Organic Carbon in Urban and Over Water Atmospheres”,
Atmospheric Environment, 2000, **34**, 1509-1517.
29. Molnar A., Meszaros E., Hansson H.C., Karlsson H., Gelenscer A.,
Kiss G., Krivacsy Z., “The Importance of Organic and Elemental
Carbon in the Fine Atmospheric Aerosol Particles”, *Atmospheric
Environment*, 1999, **33**, 2745-2750.
30. Mattias-Maser S., Obolkin V., Khodzer T., Jaeniche R., “Seasonal
Variation of Primary Biological Aerosol Particles in the Remote
Continental Region of Lake Baikal / Siberia”, *Atmospheric
Environment*, 2000, **34**, 3805-3811.
31. Valavanidis A., Salica A., Theodoropoulou A., “Generation of Hydroxy
Radicals by Urban Suspended Particulate Matter. The Role of Iron
Ions”, *Atmospheric Environment*, 2000, **34**, 2379-2386.
32. Pillinis C., Pandis S.N., Physical, chemical and optical properties of
atmospheric aerosols. *Airborne particulate matter-The Handbook of
Environmental Chemistry, Springer, 1995.*
33. Κουϊμτζής Θ., Σαμαρά-Κωνσταντίνου Κ., Φυτιάνος Κ., Χημεία
Περιβάλλοντος, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, 1998.

34. WMO (World Meteorological Organization), Guide to meteorological instruments and methods of observation, Secretariat of the World Meteorological Organization, Geneva, 1983.
35. Horvath H., Conference on visibility, aerosols, and atmospheric optics, Atmospheric Environment, Vienna, September 3–6, 2006, **42**, 2569–2570.
36. Baumer D., Vogel B., Versick R., Mohler O., Schnaiter M., Relationship of visibility, aerosol optical thickness and aerosol size distribution in an ageing air mass over South-West Germany, Atmospheric Environment, 2008, **42**, 989-998.
37. Malm W. and Day D., Estimates of aerosol species scattering characteristics as a function of relative humidity, Atmospheric Environment, 2001, **35**, 2845-2860.
38. Lee Y.L. and Sequeira R., Water-soluble aerosol and visibility degradation in Hong Kong during autumn and early winter, 1998, Environmental Pollution, 2002, **116**, 225-233.
39. Salonen Raino O., Kreyling Wolfgang, Cassee Flemming R. and Riediker Michael, Heterogeneities of PM associated to health effects: sources and PM characteristics, 2008.
40. Dingenen R., Raes F., Putaud Jean-P., Baltensperger U., Charron A., Facchini M. C., Decesari S., Fuzzi S., Gehrig R., Hansson H. C., Harrison R. M., Hüglin C., Jones A. M., Laj P., Lorbeer G., Maenhaut W., Palmgren F., Querol X., Rodriguez S., Schneider J., Brink H., Tunved P., Tørseth K., Wehner B., Weingartner E., Wiedensohler A., Wahlin P., A European aerosol phenomenology- 1: physical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. Atmospheric Environment, 2004, **38**, 2561-2577.
41. Ramanathan V., Crutzen P.J., Kiehl J.T., Rosenfeld D., Atmosphere: Aerosols, Climate, and the Hydrological Cycle, Science, 2001, **294**, 2119-2124.
42. Lau W., Aerosol-Hydrologic Cycle Interaction : A new challenge in Monsoon Climate Research, WCRP GEWEX Newsletter, 2005, **15**, 7-9.

43. Raes F., Dingenen R.V., Vignati E., Wilson J., Putaud J-P., Seinfeld J.H., Adams P., Formation and cycling of aerosols in the global troposphere, *Atmospheric Environment*, 2000, **34**, 4215-4240.
44. EPA, Review of the National Ambient Air Quality Standards for Particulate Matter: Policy Assessment of Scientific and Technical Information, 2001.
45. Charlson, R.J and Rodhe, H. Factors controlling the acidity of natural rain water. *Nature*, 1982, **295**, 683-685.
46. Canadian Environmental Protection Act. Διαθέσιμο από: < www.hcsc.gc.ca/ehp/ehd/catalogue/bch_pubs/98ehd220.pdf.
47. Σαχινίδης Σ., Ζεμπεκάκης Π. και Κεμετζή Α., Ο ρόλος των αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας και του όζοντος στη διαμόρφωση του κλίματος. Οι επιπτώσεις τους στην υγεία του ανθρώπου. Συνέδριο - Ηράκλειο Κρήτης, 29/3/2009.
48. <http://www.beltina.org/health-dictionar>
49. Οδηγία (1999/30/ΕΚ) του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης, 22 Απριλίου 1999.
50. Οδηγία (96/62/ΕΚ) του Συμβουλίου για την εκτίμηση και τη διαχείριση της ποιότητας του αέρα του περιβάλλοντος, 27 Σεπτεμβρίου 1996.
51. Οδηγία (2008/50/ΕΚ) του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης για την ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα για την Ευρώπη, 21 Μαΐου 2008.
52. Μπάης Α., Μελάς Δ., και Μπαλής Δ., *Ατμοσφαιρική τεχνολογία*. Διδακτικές Σημειώσεις, Εργαστήριο Φυσικής της Ατμόσφαιρας, Τμήμα Φυσικής, Α.Π.Θ., 2005, 131.
53. Μπάης Α., *Φυσική της ατμόσφαιρας, μέρος II, ατμοσφαιρική σύσταση, παγκόσμιοι κύκλοι, χρόνοι ζωής και αιωρούμενα σωματίδια*. Διδακτικές Σημειώσεις, Εργαστήριο Φυσικής της Ατμόσφαιρας, Τμήμα Φυσικής, Α.Π.Θ., 2005, 188.
54. US-EPA., chapter 5: Methodologies and instrumentation for Particulate Matter Sampling. *Atmospheric sampling course*, U.S.A.: Air Pollution Training Institute, 1983, **435**, 1-75.
55. Raymond, H.A., Yi, S.M., Moumen, N., Han, Y., Holsen, T.M., Quantifying the dry deposition of reactive nitrogen and sulfur containing

- species in remote areas using a surrogate surface analysis approach, *Atmospheric Environment*, 2004, **38**, pp.2687-2697.
56. Seinfeld, J.H., (2004) Air Pollution: A Half Century of Progress, *Environmental and Energy Engineering*, 2004, **50**, pp.1096-1108.
- 57.Ι. Παπαδογιάννης, Β.Φ. Σαμανίδου: Ενόργανη χημική ανάλυση, Εκδόσεις Πήγασος, Θεσσαλονίκη, 2001.
58. Jackson ,P.E., Ion Chromatography in Environmental Analysis. *Encyclopedia of analytical chemistry*, Meyers, R.A., 2000, 2779-2801.
59. Κοπανάκης Η., Μελέτη του επιπέδου των συγκεντρώσεων των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων και των αλκαλίων στην αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη PM_{2,5} στην ατμόσφαιρα της Αθήνας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, 2005.
60. C. Theodosi, U. Imb, A. Bougiatioti, P. Zampas, O. Yenigun, N. Mihalopoulos, Aerosol chemical composition over Istanbul *Science of the Total Environment*, 2010, **408**, 2482-2491.
61. Eleni Terzi, George Argyropoulos, Aikaterini Bougiatioti, Nikolaos Mihalopoulos, Kostas Nikolaou, Constantini Samara, Chemical composition and mass closure of ambient PM₁₀ at urban sites, *Atmospheric Environment*, 2010, **44(18)**, 2231-2239.

«Το έργο συγχρηματοδοτείται στα πλαίσια του ΕΠΕΑΕΚ από το Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο και Εθνικούς πόρους»
«The project is co-financed within Op. Education by the ESF (European Social Fund) and National Resources»



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΕΘΝΙΚΗΣ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΕΠΕΑΕΚ
ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ
ΣΥΓΧΡΗΜΑΤΟΔΟΤΗΣΗ
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΤΑΜΕΙΟ ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ



Η ΠΑΙΔΕΙΑ ΣΤΗΝ ΚΟΡΥΦΗ
Επιχειρησιακό Πρόγραμμα
Εκπαίδευσης και Αρχικής
Επαγγελματικής Κατάρτισης