

Πανεπιστήμιο Κρήτης

Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών

Τμήμα Χημείας



Προσδιορισμός της χημικής σύστασης αερολυμάτων μεγέθους PM_{2.5} στον σταθμό αστικού υποβάθρου του Θησείου-Αθήνα

Νικολάου Μαρία¹

Επιβλέπων Καθηγητής: Νικόλαος Μιχαλόπουλος

Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών

Ηράκλειο 2019

¹ Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, 71003, Ελλάδα, Α.Μ. 2166 , email: chem2166@edu.chemistry.uoc.gr

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ - ΣΚΟΠΟΣ.....	2
-------------------------------	----------

ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	3
----------------------	----------

1. ΑΕΡΟΛΥΜΑ

1.1 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΚΑΤΑ ΜΕΓΕΘΟΣ

1.1.1 ΛΕΠΤΟΚΟΚΚΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

1.1.2 ΧΟΝΔΡΟΚΟΚΚΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

1.2. ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

1.2.1 ΞΗΡΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ

1.2.2 ΥΓΡΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ

1.3. ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

1.3.1 ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

1.3.2 ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΚΑΙ ΥΓΕΙΑ

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	8
------------------------------------	----------

2. ΜΕΘΟΔΟΣ: ΙΟΝΤΙΚΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ

2.1 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

2.2 ΔΙΑΤΑΞΗ ΙΟΝΤΙΚΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ

2.3 ΣΕΙΡΑ ΕΚΚΛΟΥΣΗΣ ΙΟΝΤΩΝ

3. ΠΕΡΙΟΧΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ

4. ΑΝΑΛΥΣΗ ΦΙΛΤΡΩΝ PM_{2.5}

4.1 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

4.2 ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΙΟΝΤΩΝ

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	12
--	-----------

5. ΙΟΝΤΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΕΠΟΧΙΚΟΤΗΤΑ

5.1 ΙΟΝΤΑ ΦΥΣΙΚΗΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ

5.2 ΙΟΝΤΑ ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΟΥΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ

6. ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΚΥΡΙΟΤΕΡΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΚΑΙ ΛΟΓΟΙ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ

7. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΦΙΛΤΡΩΝ ΜΕ ΤΑ ΠΡΟΤΥΠΑ ΤΟΥ ΔΙΕΘΝΟΥΣ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΥ ΥΓΕΙΑΣ

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΓΙΑ ΦΙΛΤΡΑ ΧΙΛΗΣ	27
--	-----------

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΓΙΑ ΒΡΟΧΗ ΓΑΛΛΙΑΣ	28
---	-----------

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	29
--------------------------	-----------

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ	30
--------------------------------------	-----------

Περίληψη-Σκοπός

Στην ατμόσφαιρα πάντα υπάρχουν δεκάδες εκατομμύρια στερεά ή υγρά σωματίδια σε μορφή εναιωρήματος γνωστό ως αερόλυμα. Παρά το μικρό τους μέγεθος, έχουν σημαντικές επιπτώσεις τόσο στην υγεία και στο κλίμα όσο και στη φθορά του φυσικού και οικοδομημένου περιβάλλοντος. Πολλές αστικές περιοχές της Ελλάδας υποφέρουν από κακή ποιότητα αέρα εξαιτίας της ποικιλίας των πηγών εκπομπών των αιωρούμενων σωματιδίων, της τοπογραφίας των πόλεων και του κλίματος (μειωμένες βροχοπτώσεις και έκθεση σε μεγάλα ποσά ηλιακής ακτινοβολίας) (Diariouli et al. 2017).

Η σωματιδιακή ύλη αποτελεί τον κύριο ατμοσφαιρικό ρύπο για τοπικά και περιφερειακά στρώματα αέρα. Τα αιωρούμενα σωματίδια προκύπτουν τόσο από φυσικές πηγές όσο και από ανθρωπογενείς. Συγκεκριμένα, στην Αθήνα παρουσιάζεται διαχρονικά μεγάλο πρόβλημα ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Η αστικοποίηση οδήγησε στην μετακίνηση πληθυσμών από την επαρχία στην Αθήνα, με αποτέλεσμα τη δημιουργία προβλήματος υπερπληθυσμού. Επομένως, υπάρχει αύξηση των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων και κατ'επέκταση των ανθρωπογενών πηγών των αιωρούμενων σωματιδίων. Επιπλέον, μεγάλη επίδραση στην ατμόσφαιρα της Αθήνας έχουν και φαινόμενα μεταφοράς αερίων μαζών από περιοχές της Αφρικής και της Κεντρικής Ευρώπης. Αξιοσημείωτη είναι η συνεισφορά των επεισοδίων μεταφοράς σκόνης της Σαχάρας στη ετήσια συγκέντρωση των $PM_{2.5}$ (14% της μέσης συγκέντρωσης οφείλεται σε ρύπους που σχετίζονται με σκόνη) (Vasilatou et al. 2017).

Η ατμοσφαιρική ρύπανση είναι ένα φαινόμενο το οποίο υπήρχε εδώ και πάρα πολλά χρόνια. Ωστόσο, σοβαρά επεισόδια ατμοσφαιρικής ρύπανσης του 20^{ου} αιώνα—όπως η εβδομάδα έντονης ομίχλης στο Λονδίνο το 1952 που επέφερε 4000 θανάτους—ήταν αυτά που υπέδειξαν τη ανάγκη για έλεγχο της ποιότητας του αέρα. Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θεσπίσει ετήσιο όριο συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων με διάμετρο μικρότερη των 10 μm (PM_{10}) τα $40 \mu g/m^3$ και για τα αιωρούμενα σωματίδια με διάμετρο μικρότερο των 2,5 μm ($PM_{2.5}$) τα $25 \mu g/m^3$ ².

Σκοπός: Η παρούσα διπλωματική εργασία αποσκοπεί στον προσδιορισμό της υδατοδιαλυτής ιοντικής σύστασης, Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , Br^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , $C_2O_4^{2-}$, στο κλάσμα αιωρούμενων σωματιδίων $PM_{2.5}$. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε στην περιοχή του Θησείου, όπου ο σταθμός θεωρείται σταθμός αστικού υποβάθρου. Τα φίλτρα που αναλύθηκαν αφορούν την περίοδο 26/02/2018–27/09/2018 (=218 φίλτρα). Η λήψη δειγμάτων από δύο μέρες του Φεβρουαρίου καθιστά δύσκολη την εξαγωγή συμπερασμάτων αναφορικά με την ρύπανση κατά το χειμώνα. Τα φίλτρα εκχυλίστηκαν και αναλύθηκαν με ιοντική χρωματογραφία με αγωγιμομετρικό ανιχνευτή και έγινε ποσοτικοποίηση των συγκεντρώσεων των ιόντων σε κάθε δείγμα. Σύμφωνα με την

² Εξαιτίας του ότι η Ευρωπαϊκή Ένωση δεν έχει θεσπίσει όρια στην ημερήσια συγκέντρωση των $PM_{2.5}$, στην μελέτη θα χρησιμοποιηθούν τα ημερήσια όρια για τα $PM_{2.5}$, όπως έχουν θεσπιστεί από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (World Health Organization – WHO) – $25 \mu g/m^3$.

ανάλυση των αποτελεσμάτων, τα ιόντα που υπάρχουν σε μεγαλύτερη αφθονία στα PM_{2.5}, είναι τα θεϊκά ανιόντα με ποσοστό 16,41% της συνολική μάζας των φίλτρων και στη συνέχεια ακολουθούν τα χλωριόντα (4,80%), τα αμμωνιακά (4,08%) και τα ιόντα ασβεστίου (3,71%). Επιπλέον, στην παρούσα μελέτη παρουσιάζονται οι κυριότερες πηγές των ιόντων στην Αθήνα και οι ισχυρές συσχετίσεις των συγκεντρώσεων των ιόντων. Να σημειωθεί ότι δε γίνεται κάποια αναφορά στα ιόντα βρωμίου αφού οι συγκεντρώσεις τους ήταν κατά κύριο λόγο κάτω από το όριο ανίχνευσης των αναλύσεων.

Εκτός από τα δείγματα Θησείου τα οποία αποτελούν τον κύριο σκοπό της μελέτης, έχουν αναλυθεί φίλτρα PM₁₀ από την Χιλή και δείγματα βροχής από την Γαλλία.

Εισαγωγή

1. Αερόλυμα

Το αερόλυμα (aerosol) είναι ένα σταθερό εναιώρημα στερεών ή υγρών σωματιδίων στον αέρα. Η χημική σύσταση του αερολύματος και συγκεκριμένα των αιωρούμενων σωματιδίων που το αποτελούν, καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την επίδραση του στο κλίμα, την ατμόσφαιρα αλλά και την υγεία. Τα σωματίδια έχουν ανόργανη φάση (όπως οξειδία μετάλλων), οργανική φάση (όπως οργανικός και στοιχειακός άνθρακας) και μεγάλες ποσότητες νερού. Επομένως, η χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων (σχετική συνεισφορά ανόργανης και οργανικής φάσης στη συνολική μάζα) ποικίλλει σημαντικά, αφού μπορεί να αντανακλά σε μεγάλο βαθμό την πηγή προέλευσης τους, ωστόσο δέχεται αλλοιώσεις εξαιτίας των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται ανάμεσα στα ίδια τα σωματίδια και με άλλους αέριους ρύπους της ατμόσφαιρας.

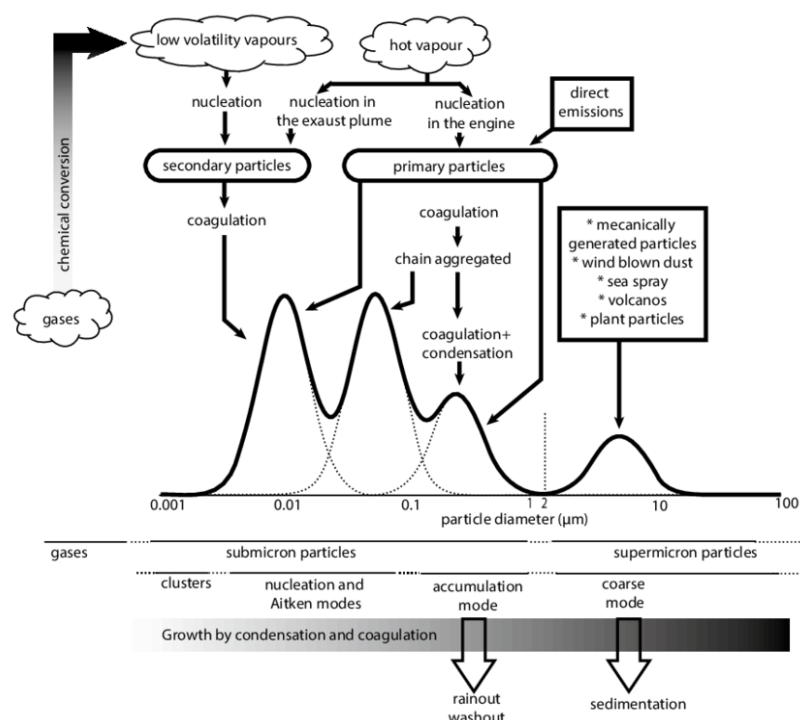
Οι χημικές ιδιότητες και ο χρόνος ζωής των αιωρούμενων σωματιδίων είναι οι παράγοντες που καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό την επίδραση τους. Ανάλογα με τον τρόπο σχηματισμού τους, διακρίνονται σε πρωτογενή, τα οποία εκπέμπονται απευθείας στην ατμόσφαιρα, και σε δευτερογενή, αυτά δηλαδή που προκύπτουν από χημικές αντιδράσεις και διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην ατμόσφαιρα. Αξίζει να σημειωθεί ότι μπορεί να προέρχονται τόσο από φυσικές (θάλασσα, ηφαίστεια, πυρκαγιές κτλ), όσο και από ανθρωπογενείς πηγές (καύση ορυκτών καυσίμων, βιομηχανικές διεργασίες, μεταφορικά μέσα κλπ). Επιπλέον, διακρίνονται σε ποικίλα μεγέθη τα οποία κυμαίνονται από 0,002μm – 100μm, και σχήματα, τα οποία κυμαίνονται από 0,002μm – 100μm, με τα μικρότερης διαμέτρου αιωρούμενα σωματίδια να χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερους χρόνους ζωής. Συμπερασματικά, οι φυσικές και χημικές τους ιδιότητες σχετίζονται σε μεγάλο βαθμό με την προέλευση, τις ατμοσφαιρικές συνθήκες και το μέγεθος τους.

1.1) Ταξινόμηση κατά μέγεθος:

Τα αιωρούμενα σωματίδια, ανάλογα με το μηχανισμό παραγωγής τους, αποκτούν διαφορετικό σχήμα, μέγεθος και παράλληλα χημικές και φυσικές ιδιότητες. Διαχωρίζονται

σε δύο κύριες κατηγορίες: (α) τα χονδρόκοκκα (coarse), τα οποία είναι τα σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη των 2,5μm και (β) τα λεπτόκοκκα (fine) σωματίδια, τα οποία είναι τα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των 2,5μm.

- 1.1.1) Λεπτόκοκκα σωματίδια: Διαχωρίζονται σε τρεις περαιτέρω κατηγορίες ανάλογα με τη διάμετρό τους. Αρχικά, τα αιωρούμενα σωματίδια στην περιοχή πυρήνωσης, γνωστά και ως υπέρλεπτα (ultrafine) σωματίδια, είναι αυτά που έχουν την μικρότερη διάμετρο (<0,01μm). Παράγονται κυρίως από τη συμπύκνωση ουσιών με χαμηλή τάση ατμών (ομογενής πυρήνωση). Διαχέονται στην ατμόσφαιρα μέσω διάχυσης Brown και συχνά συγκρούονται με άλλα μόρια αερίων. Στη συνέχεια ακολουθούν τα σωματίδια με διάμετρο <0,08μm, γνωστά ως πυρήνες Aitken, τα οποία προκύπτουν από μετατροπές αερίων σε σωματίδια ή από συμπύκνωση ζεστών υπερσυμπυκνωμένων ατμών (καύση). Σημαντικό να αναφερθεί ότι οι πυρήνες Aitken, δρουν συχνά σαν πυρήνες για τη συμπύκνωση αερίων με χαμηλή τάση ατμών ή συσσωματώνονται για τη δημιουργία σωματιδίων συσσώρευσης. Τα σωματίδια στην περιοχή συσσώρευσης (accumulation) αποτελούν την τελευταία κατηγορία των λεπτόκοκκων σωματιδίων, με τη διάμετρο τους να κυμαίνεται από 0,08μm – 2,5μm. Προκύπτουν όπως προαναφέρθηκε, είτε από συσσωμάτωση πυρήνων Aitken, είτε από συσσωμάτωση πολλών σωματιδίων συσσώρευσης, είτε με τη συμπύκνωση ατμών χαμηλής πτητικότητας.
- 1.1.2) Χονδρόκοκκα σωματίδια: Είναι συνήθως βιογενούς προέλευσης, αφού προέρχονται κυρίως από μηχανικές διεργασίες.



Εικόνα 1: Σχηματική αναπαράσταση της κατανομής αιωρούμενων σωματιδίων με βάση τη διάμετρο τους. Υποδεικνύονται οι πηγές, οι βασικές διεργασίες και μηχανισμοί σχηματισμού και απομάκρυνσης των σωματιδίων.

1.2) Διεργασίες απομάκρυνσης αιωρούμενων σωματιδίων από την ατμόσφαιρα

Ανάλογα με τη σύσταση και το μέγεθος του αιωρούμενου σωματιδίου, ο χρόνος ζωής του και κατ'επέκταση η διεργασία απομάκρυνσης του από την ατμόσφαιρα διαφέρουν. Η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων στην τροπόσφαιρα μειώνεται με την εναπόθεση τους στο έδαφος. Υπάρχουν τρία είδη εναπόθεσης. Αρχικά, τα σωματίδια μεγάλης διαμέτρου παρουσιάζουν μεγάλες πιθανότητες κατακρήμνισης/καθίζησης στην επιφάνεια της γης λόγω βαρύτητας και επομένως χαρακτηρίζονται από πολύ μικρούς ζωής. Τα υπόλοιπα σωματίδια εναποτίθενται είτε μέσω ξηρής είτε μέσω υγρής εναπόθεσης.

1.2.1) Ξηρή εναπόθεση: Η απευθείας μεταφορά ενός ρύπου στο έδαφος ή στους ωκεανούς, η οποία οφείλεται σε προσρόφηση ή απορρόφηση του σε μια στερεή ή υγρή επιφάνεια αντίστοιχα.

1.2.2) Υγρή Εναπόθεση: Η έμμεση μεταφορά ενός ρύπου στο έδαφος ή στους ωκεανούς μετά από βροχώπτωση, χιονόπτωση και μέσω σταγονιδίων ομίχλης και νεφών. Οι σταγόνες βροχής κατά τη πτώση τους στο έδαφος παρασύρουν σημαντικές ποσότητες σωματιδίων κυρίως μικρής διαμέτρου. Τα 70 – 80% των αιωρούμενων σωματιδίων που βρίσκονται κάτω από το νέφος, απομακρύνονται κατά κύριο λόγο με τη βροχή[21]. Επομένως, βροχώπτωση μεγάλης έντασης και διάρκειας συνεισφέρει σε μεγάλο βαθμό στην απομάκρυνση ρύπων από την ατμόσφαιρα. Αξίζει να σημειωθεί ότι απομάκρυνση ρύπων πραγματοποιείται και κατά το σχηματισμό του νέφους, μέσα και κάτω από αυτό, εξαιτίας διεργασιών που συμβαίνουν μεταξύ των αιωρούμενων σωματιδίων και άλλων αέριων ρύπων.

1.3) Επιδράσεις σωματιδίων

Οι ιδιότητες των αιωρούμενων σωματιδίων, όπως είναι το σχήμα, το μέγεθος και η χημική σύσταση καθορίζουν κατά κύριο λόγο τις οπτικές τους ιδιότητες, τις επιπτώσεις τους στο περιβάλλον αλλά και στην ανθρώπινη υγεία.

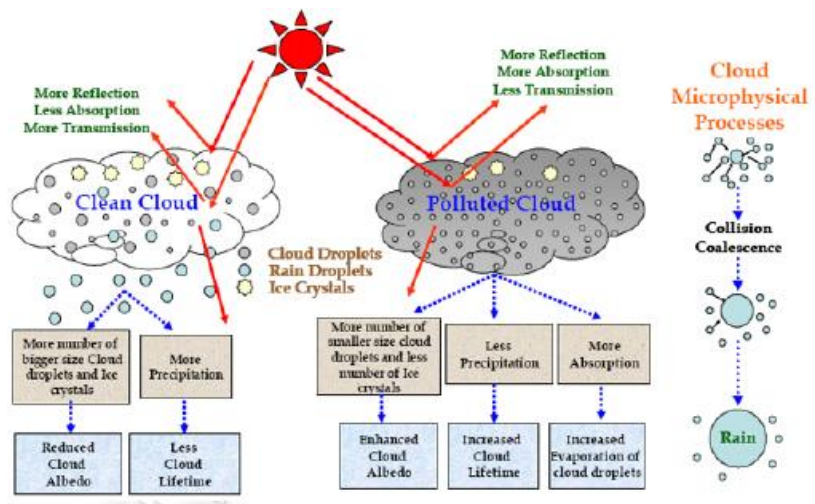
1.3.1) Αιωρούμενα σωματίδια και περιβάλλον:

Τα αιωρούμενα σωματίδια που υπάρχουν στο αερόλυμα αποτελούν την κύρια αιτία μείωσης της ορατότητας σε πολλές περιοχές. Αυτό συμβαίνει αφού τα σωματίδια έχουν τη δυνατότητα να απορροφούν ή να ανακλούν την εισερχόμενη ακτινοβολία ανάλογα με τη σύσταση τους, τη συγκέντρωσή τους στην ατμόσφαιρα και το μέγεθός τους. Δρουν δηλαδή ως φίλτρο της ηλιακής ακτινοβολίας, με αποτέλεσμα η μειωμένη και αλλοιωμένη ακτινοβολία που διέρχεται από την σωματιδιακή ύλη να οδηγεί σε ελαττωμένη ορατότητα.

Τα αιωρούμενα σωματίδια έχουν ενεργή συμμετοχή στις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην ατμόσφαιρα, επηρεάζοντας τόσο άμεσα, όσο και έμμεσα το κλίμα. Η ικανότητα που έχει η σωματιδιακή ύλη να απορροφά ή να σκεδάζει την ηλιακή ακτινοβολία, αποτελεί την άμεση επίδραση που έχει το αερόλυμα στο κλίμα, επηρεάζοντας

το ενεργειακό ισοζύγιο της Γης. Με την απορρόφηση, η θερμοκρασία της Γης αυξάνεται ενώ με την σκέδαση, παρατηρείται μείωση. Επιπλέον, υδρόφιλα αιωρούμενα σωματίδια με διάμετρο κοντά στα 0,2μm δρουν ως πυρήνες συμπύκνωσης συννέφων³ (Cloud Condensation Nuclei – CCN), επηρεάζοντας τις μικροφυσικές ιδιότητες των συννέφων. Η επιρροή των αιωρούμενων σωματιδίων στο χρόνο ζωής και στις οπτικές ιδιότητες των συννέφων έχει ως αποτέλεσμα την έμμεση επίδραση τους στο κλίμα. Αυξημένες συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων, αυξάνουν κατά κύριο λόγο το φαινόμενο ανακλαστικότητας των νεφών (albedo). Ακόμα, αύξηση της σωματιδιακής ύλης που εμπεριέχεται σε ένα σύννεφο και επομένως αύξηση των CCN, μειώνει τη βροχόπτωση αφού μειώνεται η ποσότητα διαθέσιμου νερού ανά σταγονίδιο. Αυτό οδηγεί στο σχηματισμό νεφών με μεγαλύτερους χρόνους ζωής στην ατμόσφαιρα και με μεγαλύτερο περιεχόμενο νερού, οδηγώντας σε μεγαλύτερα ποσοστά ανακλώμενης ακτινοβολίας. Αξίζει να σημειωθεί ότι στο σύνολο τους τα αιωρούμενα σωματίδια προκαλούν ψύξη της ατμόσφαιρας, αφού τα περισσότερα σκεδάζουν την ακτινοβολία..

Πέρα από την επίδραση των αιωρούμενων σωματιδίων στο ενεργειακό ισοζύγιο του πλανήτη, αποτελούν βάση για την πραγματοποίηση σύνθετων αντιδράσεων (ετερογενής χημεία), όπως είναι οι αντιδράσεις που οδηγούν στην καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος. Τέλος, η παρουσία αιωρούμενων σωματιδίων οδηγεί στη δημιουργία όξινης βροχής.



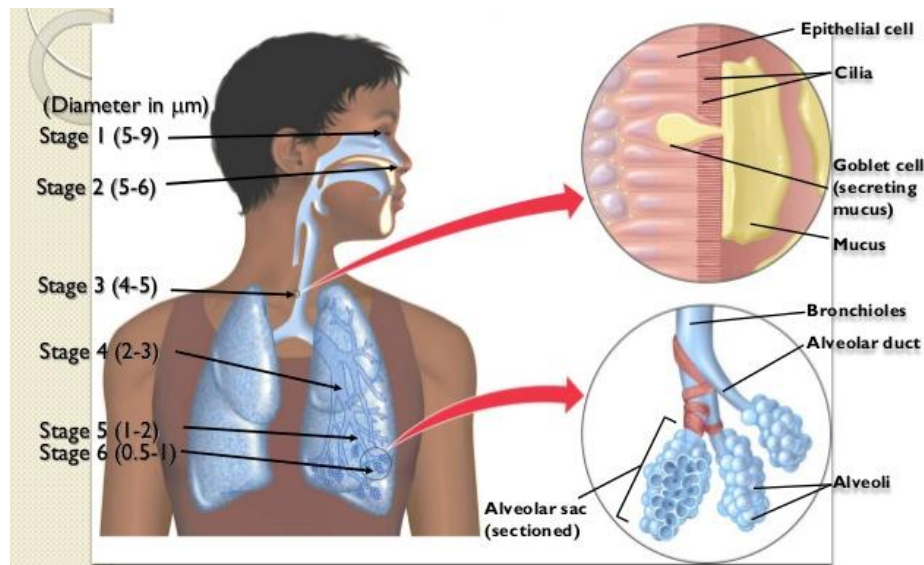
Εικόνα 2: Σχηματική απεικόνιση της επίδρασης των αιωρούμενων σωματιδίων στο κλίμα.

1.3.2) Αιωρούμενα σωματίδια και υγεία:

Τα αιωρούμενα σωματίδια στο αερόλυμα επηρεάζουν την ανθρώπινη υγεία διαφορετικά ανάλογα με το σχήμα, τη διάμετρο τους, τη χημική τους σύσταση και κυρίως τη συγκέντρωση στην οποία βρίσκονται στην ατμόσφαιρα. Τα σημαντικότερα σωματίδια για την υγεία είναι τα σωματίδια με διάμετρο ίση ή μικρότερη των 10μm (PM₁₀), αφού σωματίδια μεγαλύτερης διαμέτρου κατακρατώνται στη βλεννογόνο της τραχείας και στη ρινική κοιλότητα και απομακρύνονται τελικά με την κατάποση, το φτέρνισμα ή τον βήχα. Όσο μικρότερη είναι η διαμέτρος των σωματιδίων, τόσο πιο τοξικά είναι για τον οργανισμό

³ Δρουν δηλαδή ως πυρήνες στους οποίους υδρατμοί μπορούν να συμπυκνωθούν για το σχηματισμό σταγονιδίων νερού (D=20μm), τα οποία στη συνέχεια θα δημιουργήσουν νέφη.

αφού μπορούν να εισχωρήσουν σε μέρη του σώματος τα οποία δεν καλύπτονται με βλέννα και επομένως η απομάκρυνση τους είναι δύσκολη έως απίθανη.



Εικόνα 3: Σχηματική απεικόνιση των επιπτώσεων της σωματιδιακής ύλης σε σημεία του ανθρώπινου σώματος ανάλογα με τη διάμετρο των σωματιδίων (μm).

Η παρατεταμένη έκθεση του ανθρώπινου οργανισμού υψηλά επίπεδα ατμοσφαιρικής ρύπανσης, μπορεί να επιφέρει πολλά προβλήματα υγείας ιδιαίτερα σε ευπαθείς πληθυσμούς (π.χ. ηλικιωμένοι, παιδιά). Μερικά από τα προβλήματα που προκύπτουν είναι ερεθισμοί στα μάτια, μύτη και λαιμό (αλλεργίες), αναπνευστικά, πνευμονικά και καρδιαγγειακά νοσήματα, ακόμα και καρκίνος. Τα κυριότερα προβλήματα αφορούν το αναπνευστικό σύστημα αφού τα $\text{PM}_{2.5}$, μπορούν να περάσουν από την ρινική κοιλότητα και να εισχωρήσουν μέχρι το μέσο των βρόγχων ενώ τα σωματίδια με διάμετρο μικρότερου του $1\mu\text{m}$ (PM_1) μπορούν να φτάσουν μέχρι και τις κυψελίδες των πνευμόνων.

Εξαιτίας της επίδρασης των αιωρούμενων σωματιδίων στο περιβάλλον και στην ανθρώπινη υγεία, κρίθηκε απαραίτητο να θεσπιστούν όρια στην ετήσια συγκέντρωσή τους στην ατμόσφαιρα, με το όριο για τα PM_{10} να είναι στα $40 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$, ενώ για τα $\text{PM}_{2.5}$ είναι $25 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$.

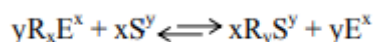
Αναλυτική Μεθοδολογία

2. Μέθοδος: Ιοντική Χρωματογραφία

2.1) Αρχή λειτουργίας:

Η ιοντική χρωματογραφία είναι μια μέθοδος υγρής χρωματογραφίας που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό ιοντικών διαλυμάτων όπως είναι ανιόντα, κατιόντα, μέταλλα μετάπτωσης και οργανικά οξέα ή βάσεις χαμηλού μοριακού βάρους. Ο διαχωρισμός βασίζεται στην έλξη των ιόντων της προς ανάλυση ουσίας και της στατικής φάσης, την οποία αποτελεί μια ιονανταλλακτική ρητίνη με χημικά προσδεδεμένες δραστικές ομάδες στο υπόστρωμα. Δεσμεύονται δηλαδή ιόντα της κινητής φάσης από τις δραστικές ομάδες της ρητίνης. Σημαντική είναι η ύπαρξη δραστικών ομάδων αντισταθμιστικών ιόντων (counter ions) οι οποίες συγκρατώνται στη ρητίνη μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων με τις δραστικές ομάδες, διατηρώντας έτσι την ηλεκτρική ουδετερότητα του ιονανταλλάκτη. Με τη δέσμευση ιόντων της κινητής φάσης, απελευθερώνονται τα counter ions, αποκαθιστώντας την ισορροπία. Ανάλογα με τα ιόντα που επιθυμεί να διαχωρίσει ο αναλυτής, χρησιμοποιείται κατιοντική ή ανιοντική χρωματογραφία. Τα δύο είδη ιοντικής χρωματογραφίας που χρησιμοποιήθηκαν στην συγκεκριμένη μελέτη, διαφέρουν ως προς την στατική φάση και το υλικό πλήρωσης της και επομένως απαιτείται διαφορετική κινητή φάση. Για παράδειγμα, στην κατιοντική χρωματογραφία, η ιονανταλλακτική ρητίνη έχει αρνητικά φορτισμένες ομάδες, με αποτέλεσμα να αλληλεπιδρά ισχυρά με τα θετικά φορτία του αναλύτη.

Θεμελιώδης σχέση του χρωματογραφικού διαχωρισμού με μηχανισμό ιονανταλλαγής:

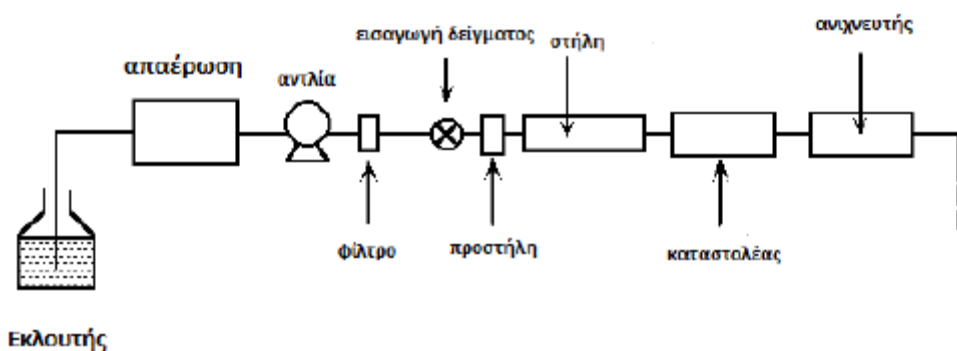


Όπου, το S^y είναι η δέσμευση των εκκλουόμενων ιόντων που βρίσκονται στη κινητή φάση, από τις δραστικές ομάδες (R) του ιονανταλλάκτη, οδηγεί στην απελευθέρωση αντισταθμιστικών ιόντων (E^x) από τον ιονανταλλάκτη ίσου φορτίου προς την κινητή φάση.

Στην κατιοντική χρωματογραφία οι πιο συχνές αρνητικά φορτισμένες ομάδες της ιονανταλλακτικής ρητίνης, είναι η σουλφονική ομάδα ($-SO_3^-H^+$)—**ισχυρή** και η καρβοξυλική ομάδα ($-COO^-H^+$)—**ασθενής**. Στις αναλύσεις της μελέτης, χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης έκλουσης μεθανοσουλφονικό οξύ (MSA) 20mM.

Στην ανιοντική χρωματογραφία οι πιο συχνές θετικά φορτισμένες ομάδες της ιονανταλλακτικής ρητίνης, είναι τριτοταγείς αμινομάδες ($-N(CH_3)_3^+OH^-$)—**ισχυρή** και πρωτοταγείς αμινομάδες ($-NH_3^+OH^-$)—**ασθενής**. Στις αναλύσεις της μελέτης, χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης έκλουσης όξινο ανθρακικό νάτριο ($NaHCO_3$)/ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3) 3.4/3.6mM.

2.2) Διάταξη ιοντικής χρωματογραφίας:



Εικόνα 4: Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης ενός συστήματος ιοντικής χρωματογραφίας με αγωγιμομετρικό ανιχνευτή.

Μια βασική πειραματική διάταξη ενός χρωματογραφικού συστήματος, αποτελείται από την κινητή φάση, τη αναλυτική στήλη και τον ανιχνευτή. Συγκεκριμένα, στην εικόνα 4 απεικονίζεται η πειραματική διάταξη όπως χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη. Αφού παρασκευαστεί ο εκλουτής⁴–κινητή φάση καθορισμένης συγκέντρωσης, πραγματοποιείται απαέρωση του διαλύματος είτε με αέριο ήλιο για περίπου 10 λεπτά, είτε με χρήση υπερύχων για 30 λεπτά. Η απαέρωση είναι απαραίτητη διαδικασία για την απομάκρυνση φυσαλίδων αέρα από την κινητή φάση, οι οποίες αν δεν απομακρυνθούν μπορούν να προκαλέσουν βλάβη στη αναλυτική στήλη και να εμπλακούν στην καταγραφή του σήματος στον ανιχνευτή. Έπειτα, ο εκλουτής εισέρχεται στο σύστημα με τη βοήθεια της αντλίας, περνώντας από φίλτρο προκειμένου να κατακρατηθούν πιθανά σωματίδια που θα μπλόκαραν το σύστημα. Για την έναρξη της διαδικασίας ανάλυσης γίνεται εισαγωγή του δείγματος (βρόγχος–loop καθορισμένου όγκου συνοδευόμενος από έναν αυτόματο δειγματολήπτη–sampler), το οποίο προχωράει μαζί με τον εκλουτή⁵ στην προστήλη. Η προστήλη είναι και αυτή μια στήλη διαχωρισμού ίδια με την κύρια στήλη, αλλά μικρότερου μεγέθους, η οποία προστατεύει την κύρια στήλη από τυχόν επιμολύνσεις. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται ο διαχωρισμός των ιόντων στην κύρια αναλυτική στήλη με τον τρόπο που αναλύθηκε παραπάνω. Πριν προχωρήσουν τα διαχωρισμένα ιόντα στον αγωγιμομετρικό ανιχνευτή, εισέρχονται στον καταστολέα ο οποίος ευθύνεται για την αδρανοποίηση της αγωγιμότητας του εκλουτή. Όταν πραγματοποιηθεί η καταστολή, τα διαχωρισμένα ιόντα καταλήγουν στον ανιχνευτή όπου γίνεται μέτρηση της αγωγιμότητας τους. Τέλος, το δείγμα με τον εκλουτή περνάει στα απόβλητα και τα δεδομένα του ανιχνευτή αποθηκεύονται για επεξεργασία με ειδικό λογισμικό σε έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή συνδεδεμένο με το όλο σύστημα.

⁴ Απαραίτητο ο εκλουτής να αποτελείται από συστατικά τα οποία μπορούν να απομακρυνθούν ή να μετατραπούν σε ασθενώς αγωγίμες ενώσεις από τον καταστολέα (συνήθως άλατα νατρίου ασθενών οξέων) → Απόκλιση παρεμποδίσεων στην αγωγιμότητα του δείγματος προς ανάλυση.

⁵ Να σημειωθεί ότι η έκλυση μπορεί να είναι τόσο ισοκρατική όσο και βαθμιδωτή

2.3) Σειρά έκλυσης ιόντων

Τα ιόντα δεσμεύονται με διαφορετική συγγένεια στην ιοναταλλακτική ρητίνη. Επομένως, δεν αποδεσμεύονται κατά την ίδια χρονική στιγμή και έτσι εμφανίζουν διακριτές κορυφές στο χρωματογράφημα. Η σειρά με την οποία εμφανίζονται στο χρωματογράφημα τα διαχωρισμένα ιόντα, σχετίζεται με το μέγεθος και το φορτίο τους. Όσο μεγαλύτερο το μέγεθος ενός ιόντος και όσο μεγαλύτερο είναι το φορτίο του, τόσο ισχυρότερα προσδένεται στην ιοναταλλακτική ρητίνη, με αποτέλεσμα να χρειάζεται περισσότερο χρόνο να διαχωριστεί. Ο χρόνος έκλυσης κάθε ιόντος για τη συγκεκριμένη αναλυτική στήλη που χρησιμοποιείται είναι χαρακτηριστικός, επιτυγχάνοντας την ταυτοποίηση του. Επιπρόσθετα, το εμβαδόν της κορυφής στο χρωματογράφημα προσδιορίζει τη συγκέντρωση του ιόντος στο δείγμα. Στην παρούσα μελέτη, τα προς ανάλυση ιόντα εκκλύονται με την ακόλουθη σειρά: Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} για τα κατιόντα και Cl^- , Br^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ για τα ανιόντα.

3. Περιοχή δειγματοληψίας

Η δειγματοληψία διεξήχθη στις κεντρικές εγκαταστάσεις του Εθνικού Αστεροσκοπείου Αθηνών που βρίσκεται σε έναν μικρό λόφο στο κέντρο της Αθήνας–στην περιοχή του Θησείου (37 ° 58 'N, 23 ° 43 'B). Η περιοχή δεν είναι άμεσα επηρεασμένη από τοπικές ανθρώπινες δραστηριότητες, αφού περιβάλλεται από έναν πεζόδρομο και από μερικές πυκνοκατοικημένες γειτονιές. Επομένως, θεωρείται σταθμός αστικού υποβάθρου (urban background station) (Paraskevoroulou et al. 2015). Επίσης, η συγκεκριμένη τοποθεσία αναμένεται να επηρεάζεται κυρίως από εκπομπές καυσαερίων και από την οικιακή θέρμανση (Gratsea et al. 2017).

4. Ανάλυση φίλτρων $\text{PM}_{2.5}$

Τα σωματίδια $\text{PM}_{2.5}$ συλλέχθηκαν σε προζυγισμένα φίλτρα χαλαζία–quartz (Pallflex membrane tissuquartz filter, 2500 QAT–UP). Έπειτα τα φίλτρα ζυγίστηκαν και στάλθηκαν από το Εθνικό Αστεροσκοπείο Αθηνών, στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών του Πανεπιστημίου Κρήτης, όπου και αναλύθηκε η υδατοδιαλυτή ιοντική σύσταση των σωματιδίων.

Κομμάτι $1,5\text{cm}^2$ κόβεται από το φίλτρο και τοποθετείται σε πλαστικό vial πολυαιθυλενίου των 25mL, το οποίο έχει προηγουμένως πλυθεί με υπερκάθαρο νερό ειδικής αντίστασης (R) $>18,2\text{M}\Omega\text{cm}$ (ultra–pure, Milli–Q). Στη συνέχεια προστίθενται 7,5mL υπερκάθαρου νερού με τη χρήση πιπέτας ακριβείας των 5mL. Τα δείγματα εκχυλίζονται με τη χρήση υπερύχων για 45 λεπτά. Με το πέρας της εκχύλισης και αφού κρυώσουν τα δείγματα, μεταφέρονται στον απαγωγό και προστίθενται 5–6 σταγόνες χλωροφορμίου (CH_3Cl) σε κάθε δείγμα. Η παρουσία CH_3Cl είναι σημαντική για την παρεμπόδιση της ανάπτυξης βακτηρίων τα οποία μπορούν δυνητικά να αλλάξουν τις συγκεντρώσεις των υδατοδιαλυτών ιόντων. Συγκεκριμένα, τόσο τα αμμωνιακά όσο και τα όξινα φωσφορικά ιόντα είναι ευάλωτα στη δράση βακτηρίων. Η αποθήκευση των δειγμάτων γίνεται σε ψυγεία ή στην κατάψυξη.

Για την ανάλυση των δειγμάτων, γίνεται φιλτράρισμα του εκχυλίσματος προκειμένου να απομακρυνθούν σωματίδια ή θραύσματα φίλτρου (πιθανή διάλυση φίλτρου κατά την εκχύλιση). Ποσότητα του φιλτραρισμένου εκχυλίσματος μεταφέρεται σε γυάλινο vial, το οποίο είναι αυτό που εισάγεται στον sampler του ιοντικού χρωματογράφου για την ανάλυση.

Σημαντική σημείωση: Στην αναλυτική χημεία παίζει μεγάλο ρόλο η καθαρότητα, τόσο των αντιδραστηρίων όσο και των σκευών που χρησιμοποιούνται. Επομένως, όλα τα σκέυη και όργανα πλένονται τουλάχιστον τρεις φορές με υπερκάρθαρο νερό και αφήνονται να στεγνώσουν καλά πριν τη χρήση. Να σημειωθεί ότι τα γυάλινα vials τοποθετούνται στον φούρνο $T > 100^{\circ}\text{C}$, για την απομάκρυνση κάθε ίχνους υγρασίας.

4.1) Διαδικασία Ανάλυσης

Παρασκευάζεται αρχικά διάλυμα έκλουσης όγκου 2L. Έπειτα, γίνεται απαέρωση του εκλουτή με αέριο ήλιον. Για την πλήρη απομάκρυνση τυχόν φυσαλίδων από το σύστημα, ακολουθεί η απομόνωση του συστήματος—prime/purge⁶. Όταν απομακρυνθούν όλες οι φυσαλίδες, γίνεται ρύθμιση του αυτόματου δειγματολήπτη και τέλος, εκκινείται μαζί με την αντλία και ο καταστολέας. Όταν το σύστημα έρθει σε ισορροπία, είναι έτοιμο για να ξεκινήσει η ανάλυση.

Τα στοιχεία του οργάνου για την κατιοντική και ανιοντική χρωματογραφία παρουσιάζονται στον πίνακα 1.

Πίνακας 1: Απεικονίζονται τα στοιχεία του χρωματογραφικού συστήματος για την ανάλυση των κατιόντων και ανιόντων.

	<i>Ανάλυση Κατιόντων</i>	<i>Ανάλυση Ανιόντων</i>
Εκλουτής	MSA 20mM	NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃ 3.4/3.6mM
Αντλία	Marathon IV HPLC pump	Dionex GP50 gradient pump
Βρόγχος-Loop	20μL	200μL
Ροή	1.0mL/min	1.5mL/min
Προστήλη/Στήλη	Dionex CG12A 4x50mm/Dionex CS12A 4x250mm	Dionex AG4A-SC 4mm/ Dionex AS4A-SC 4mm
Καταστολέας	Dionex CERS 500 4mm	Dionex AERS 500 4mm
Χρόνος Ανάλυσης	15 λεπτά	14 λεπτά

4.2) Ποσοτικός Προσδιορισμός Ιόντων

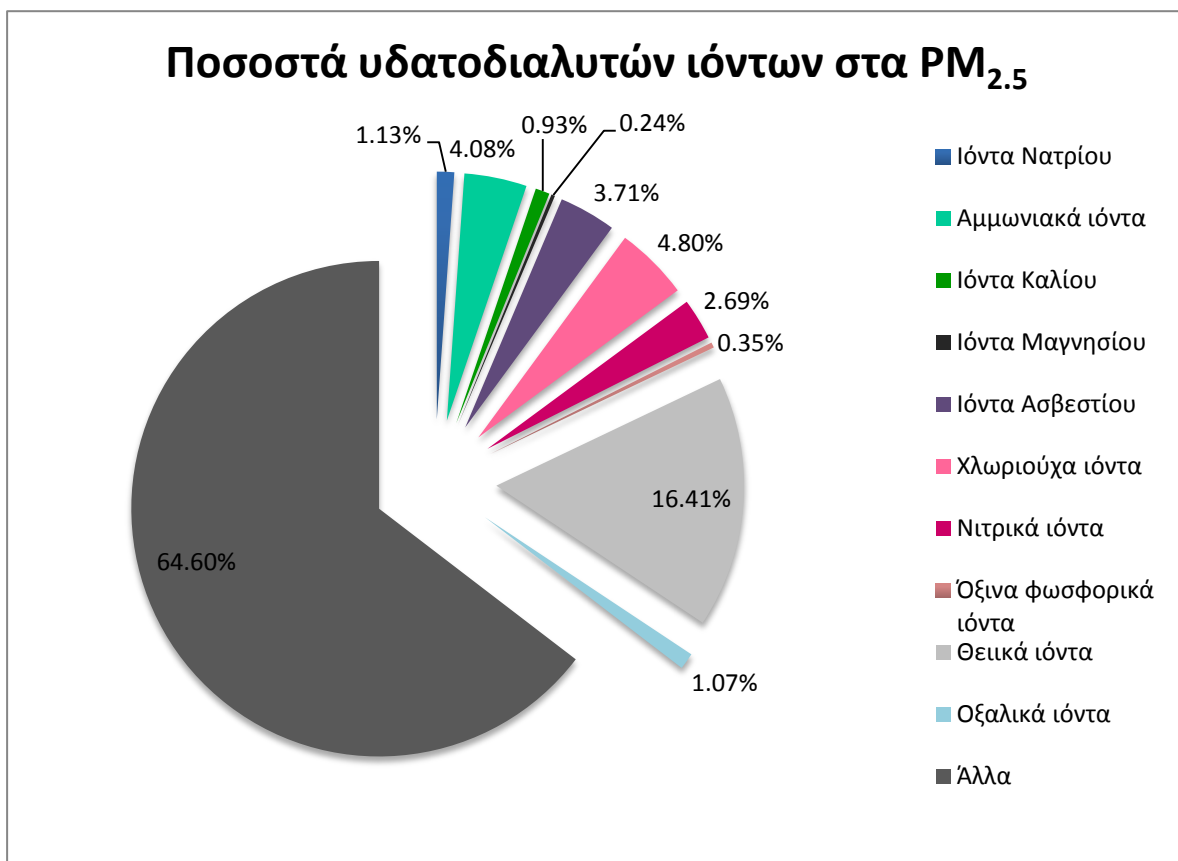
Απαραίτητη για τον ποσοτικό προσδιορισμό των ιόντων προς ανάλυση, είναι η κατασκευή πρότυπης καμπύλης αναφοράς, η οποία πρέπει να καλύπτει το εύρος των αναμενόμενων συγκεντρώσεων ιόντων στα δείγματα. Η καμπύλη αναφοράς κατασκευάζεται με την παρασκευή και την ανάλυση πρότυπων διαλυμάτων τα οποία περιέχουν γνωστή

⁶ Κατά την εντολή prime/purge, ο εκλουτής συνεχίζει να έχει συνεχή ροή, αλλά δεν περνάει μέσα από την στήλη, αφού παρακάμπτει τη στήλη και καταλήγει στα απόβλητα (έχει γίνει απομόνωση του συστήματος).

συγκέντρωση για το κάθε ιόν. Απαραίτητο είναι τα πρότυπα διαλύματα να αναλυθούν με τις ίδιες συνθήκες με τις οποίες αναλύονται και τα άγνωστα δείγματα. Με την ποσοτικοποίηση των χρωματογραφημάτων των πρότυπων διαλυμάτων, προκύπτει καμπύλη αναφοράς για το κάθε ιόν.

Αποτελέσματα και Συζήτηση

Στο ακόλουθο τμήμα της μελέτης, παρουσιάζεται η ιοντική σύσταση των φίλτρων που αναλύθηκαν. Για την επεξήγηση των αποτελεσμάτων που προκύπτουν, γίνεται αναφορά στην πηγή προέλευσης των ιόντων. Η συσχέτιση των κυριότερων ιόντων είναι σημαντικό εργαλείο για έναν αναλυτικό χημικό. Υπολογίζοντας το λόγο των εμπειρικών συγκεντρώσεων και στη συνέχεια συγκρίνοντας τον με τον αντίστοιχο λόγο όπως παρατίθεται στη βιβλιογραφία, είναι δυνατή η επεξήγηση των εμπειρικών αποτελεσμάτων και επομένως η κατανόηση των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στην ατμόσφαιρα.



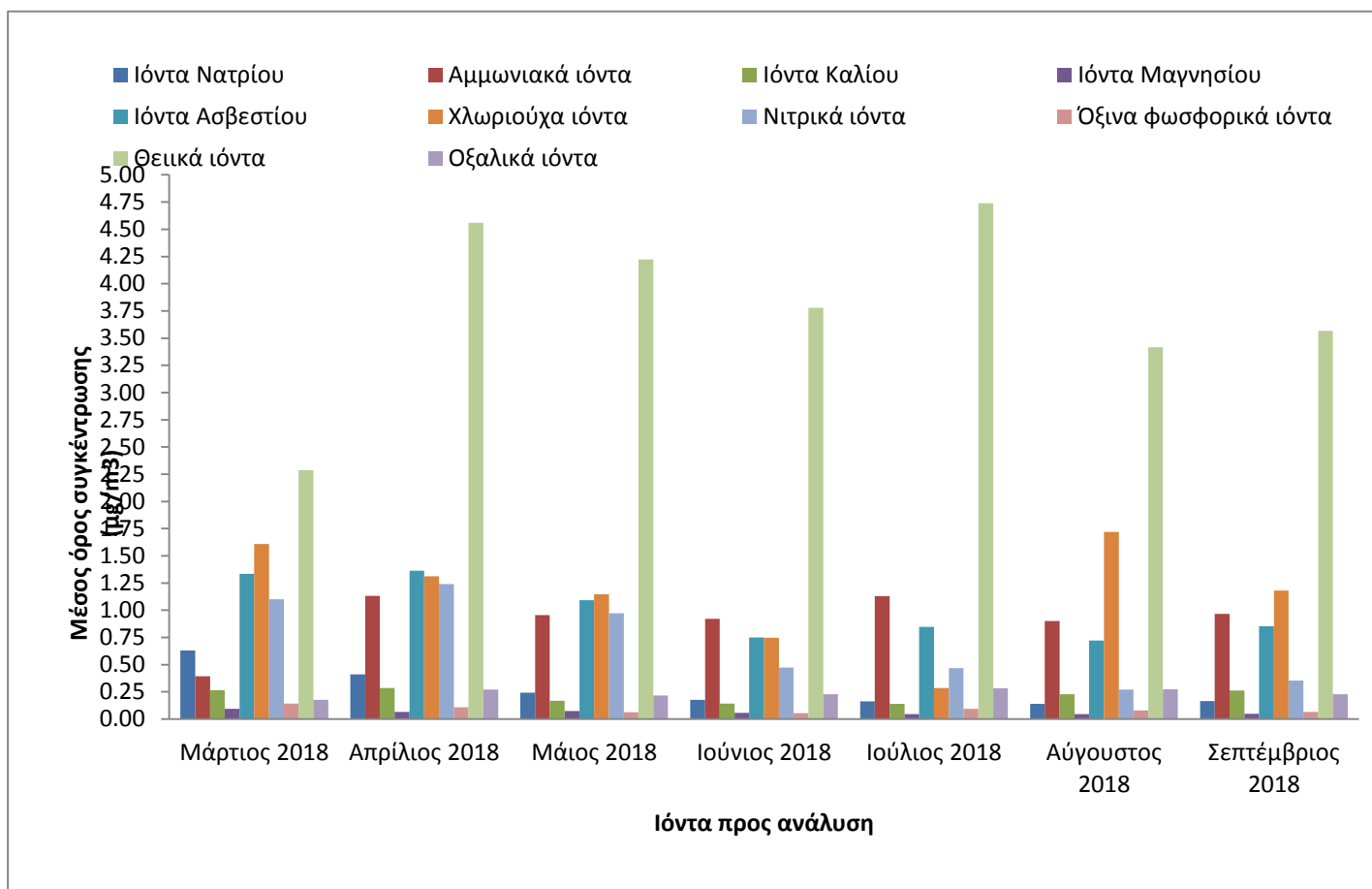
Διάγραμμα 1: Γραφική παράσταση των μέσων επί τοις εκατό ποσοστών των υδατοδιαλυτών ιόντων προς τη μέση μάζα των φίλτρων που αναλύθηκαν. Τα υδατοδιαλυτά ιόντα αποτελούν το 35,40% της συνολικής μάζας των φίλτρων PM_{2.5} της περιοχής του Θησείου.

Η υδατοδιαλυτή ιοντική σύσταση των φίλτρων PM_{2.5} που αναλύθηκαν, αποτελεί το 35,40% της συνολική μάζας του φίλτρου. Το μεγαλύτερο ποσοστό υδατοδιαλυτών ιόντων κατέχουν τα θειικά ιόντα με 16,41% και στη συνέχεια ακολουθούν τα χλωριούχα (4,80%), τα αμμωνιακά (4,08%) και τα ιόντα ασβεστίου (3,71%).

Πίνακας 2: Απεικονίζεται η μέση συγκέντρωση που παρουσιάζουν τα προς ανάλυση ιόντα για τους μήνες Μάρτιο – Σεπτέμβριο 2018.

Μέση συγκέντρωση ιόντων ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Μάρτιος 2018	Απρίλιος 2018	Μάιος 2018	Ιούνιος 2018	Ιούλιος 2018	Αύγουστος 2018	Σεπτέμβριος 2018	Μέσος όρος συγκεντρώσεων όπως προκύπτει από όλα τα φίλτρα
Na^+	0.63	0.41	0.24	0.18	0.16	0.14	0.17	0.29±0.28
NH_4^+	0.39	1.13	0.96	0.92	1.13	0.90	0.97	0.91±0.50
K^+	0.27	0.28	0.17	0.14	0.14	0.23	0.26	0.21±0.13
Mg^{2+}	0.09	0.07	0.08	0.06	0.05	0.05	0.05	0.06±0.04
Ca^{2+}	1.34	1.36	1.09	0.75	0.85	0.72	0.85	0.97±0.83
Cl^-	1.61	1.31	1.15	0.75	0.29	1.72	1.18	1.12±1.46
NO_3^-	1.10	1.24	0.97	0.47	0.47	0.27	0.35	0.71±0.63
HPO_4^{2-}	0.14	0.11	0.06	0.05	0.09	0.08	0.07	0.09±0.07
SO_4^{2-}	2.29	4.56	4.22	3.78	4.74	3.42	0.27	3.76±1.62
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0.18	0.27	0.22	0.23	0.28	0.27	0.23	0.24±0.08

Στο παρακάτω διάγραμμα απεικονίζονται οι μέσες συγκεντρώσεις των ιόντων που αναλυθήκαν για τους μήνες Μάρτιο – Σεπτέμβριο 2018. Όπως φαίνεται και στον πίνακα, είναι φανερά μεγαλύτερη η ποσότητα θειικών ιόντων στα δείγματα, αφού κάθε μήνα παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες μέσες συγκεντρώσεις.



Διάγραμμα 2: Γραφική παράσταση των μέσων συγκεντρώσεων των υδατοδιαλυτών ιόντων που αναλύθηκαν για τους μήνες Μάρτιο – Σεπτέμβριο 2018.

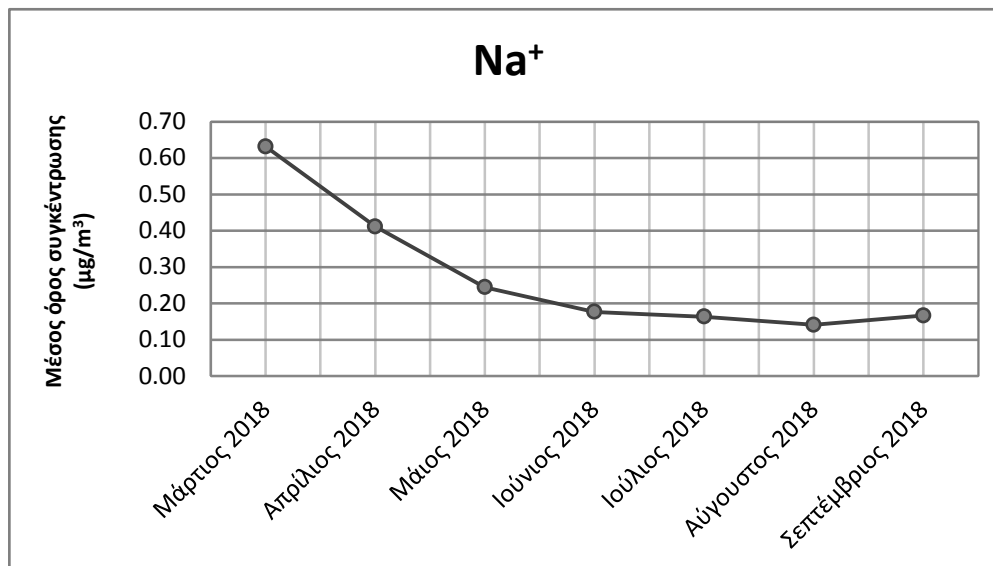
5. Ιοντική Σύσταση και Εποχικότητα

5.1) Ιόντα φυσικής προέλευσης:

Νάτριο (Na^+) και Χλώριο (Cl^-)

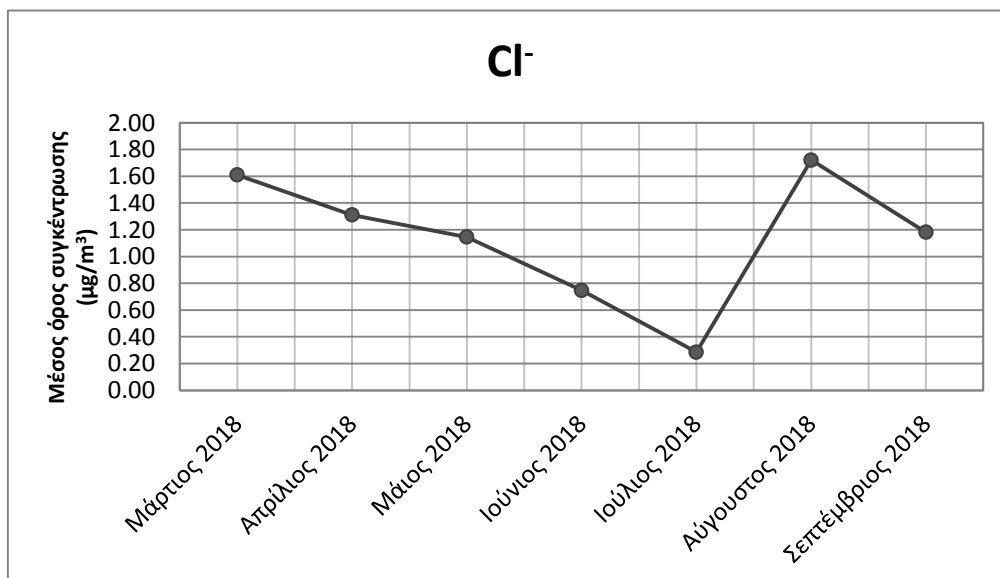
Τα ιόντα νατρίου που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα έχουν κατά κύριο λόγο φυσική προέλευση. Συγκεκριμένα, προέρχονται από τη θάλασσα (marine aerosol) και σε μερικές περιπτώσεις από το έδαφος (Eleftheriadis et al. 1998, Karavoltzos et al. 2013, Eleftheriadis et al. 2014). Η συγκέντρωση του νατρίου στη σωματιδιακή ύλη επηρεάζεται από τις μετεωρολογικές συνθήκες, όπως είναι η ένταση και η κατεύθυνση των ανέμων (Terzi et al. 2010). Στη παρούσα μελέτη παρατηρήθηκε αυξημένη συγκέντρωση των ιόντων νατρίου κατά τους μήνες της άνοιξης και συγκεκριμένα κατά τη διάρκεια του Μαρτίου με τα κατιόντα νατρίου να παρουσιάζουν μέση συγκέντρωση ίση με $0,63\mu\text{g}/\text{m}^3$. Κατά τη θερινή περίοδο και συγκεκριμένα τον Αύγουστο τα φίλτρα συγκέντρωσαν την μικρότερη ποσότητα

ιόντων νατρίου, αφού παρουσίασαν μέση συγκέντρωση ίση με $0,14\mu\text{g}/\text{m}^3$. Το γεγονός αυτό σχετίζεται άμεσα με τους ανέμους μεγαλύτερης έντασης που παρατηρούνται κατά τη χειμερινή περίοδο οι οποίοι επηρεάζουν ακόμα και το Μάρτιο και τον Απρίλιο (σε μικρότερο βαθμό), εντείνοντας τη μεταφορά των σωματιδίων θαλάσσιας και εδαφικής προέλευσης στην περιοχή της δειγματοληψίας.



Διάγραμμα 3: Γραφική παράσταση των μέσων συγκεντρώσεων των ιόντων νατρίου που αναλύθηκαν για τους μήνες Μάρτιο – Σεπτέμβριο 2018.

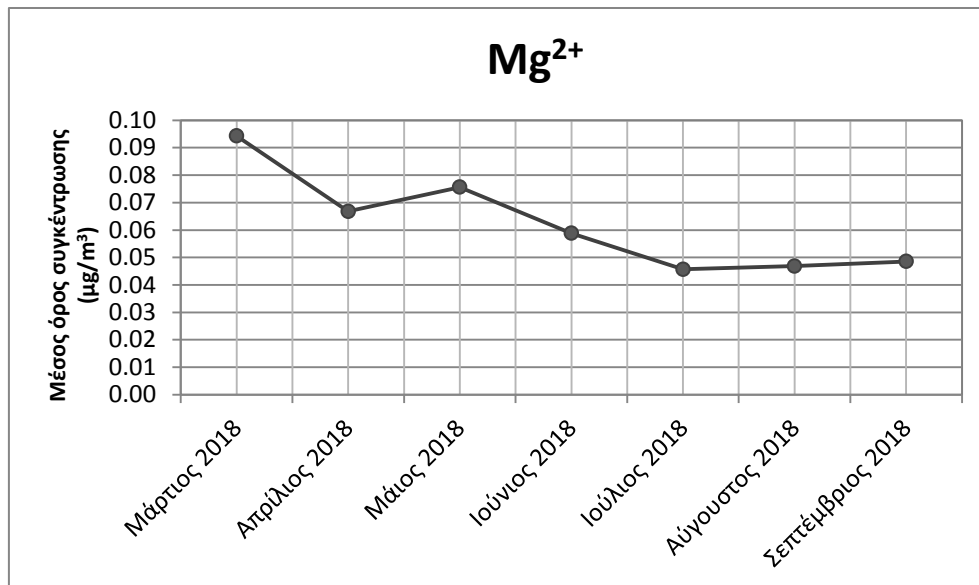
Σε αντίθεση με τα ιόντα νατρίου, τα ιόντα χλωρίου προέρχονται τόσο από φυσικές πηγές, όπως το θαλάσσιο αερόλυμα, όσο και από ανθρωπογενείς πηγές. Τα ιόντα χλωρίου εμφανίζουν την ίδια τάση με τα ιόντα νατρίου, με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις να παρουσιάζονται τους μήνες της άνοιξης και τη χαμηλότερη τιμή μέσης συγκέντρωσης τον Ιούλιο, εξαιτίας των μετεωρολογικών συνθηκών. Ωστόσο, εξαιτίας των ανθρωπογενών εκπομπών χλωρίου, όπως είναι η βιομηχανίες, είναι πιθανόν να παρατηρηθούν συγκεντρώσεις οι οποίες δε συμφωνούν με την παραπάνω διατύπωση. Συγκεκριμένα, στο διάγραμμα 2, φαίνεται πως η υψηλότερη μέση συγκέντρωση ιόντων χλωρίου παρουσιάζεται κατά τον Αύγουστο.



Διάγραμμα 4: Γραφική παράσταση των μέσων συγκεντρώσεων των ιόντων χλωρίου που αναλύθηκαν για τους μήνες Μάρτιο – Σεπτέμβριο 2018.

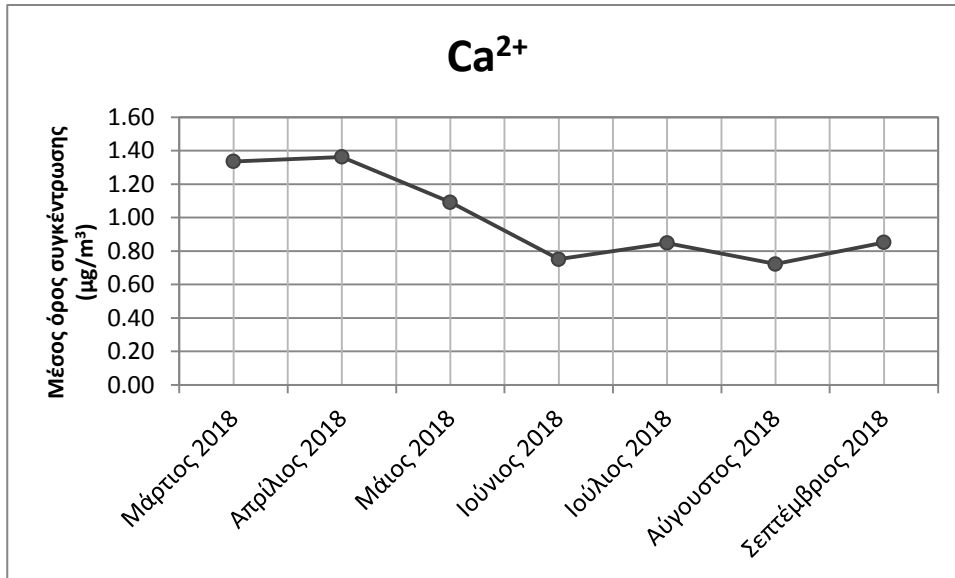
Μαγνήσιο (Mg^{2+}) και Ασβέστιο (Ca^{2+})

Όπως τα ιόντα νατρίου, τα ιόντα μαγνησίου στην ατμόσφαιρα προέρχονται κατά κύριο λόγο από φυσικές πηγές, όπως είναι το έδαφος (dust) και η θάλασσα (marine aerosol). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία δεν παρουσιάζεται κάποια εποχική διακύμανση στις συγκεντρώσεις των ιόντων μαγνησίου, αφού κατά τη διάρκεια επεισοδίων μεταφοράς σκόνης από την Σαχάρα, τα επίπεδα μαγνησίου αυξάνονται. Στην παρούσα μελέτη, η υψηλότερη μέση συγκέντρωση ιόντων εμφανίζεται στα φίλτρα του Μαρτίου, ενώ η χαμηλότερη στα φίλτρα του Ιουλίου.



Διάγραμμα 5: Γραφική παράσταση των μέσων συγκεντρώσεων των ιόντων μαγνησίου που αναλύθηκαν για τους μήνες Μάρτιο – Σεπτέμβριο 2018.

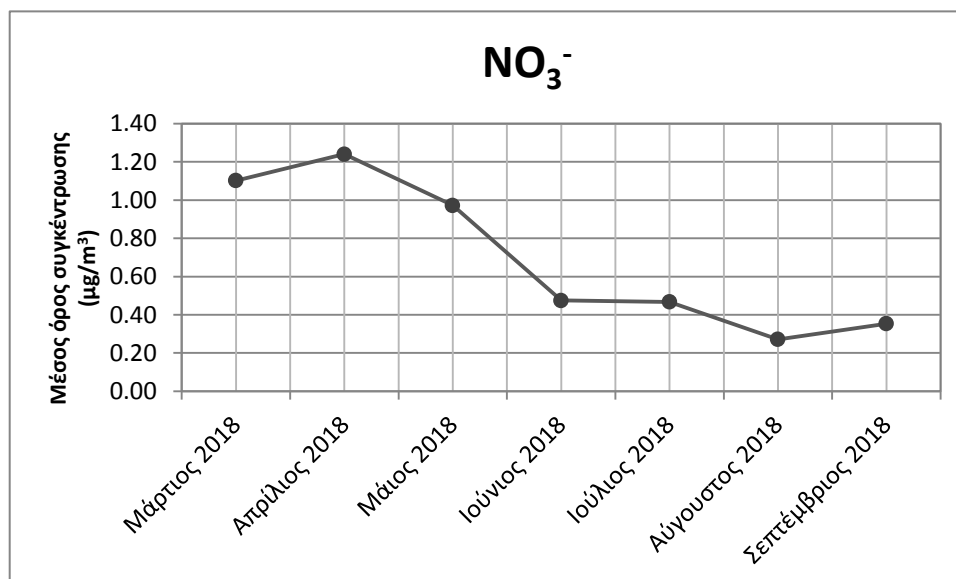
Η προέλευση των ιόντων ασβεστίου είναι κυρίως φυσική, με κύρια πηγή εκπομπής το έδαφος. Ωστόσο, η πιθανότητα να περάσουν τα ιόντα ασβεστίου στην αέρια φάση σχετίζεται τόσο με τις μετεωρολογικές συνθήκες (άνεμος) και άλλες φυσικές διεργασίες, όσο και με πολλές ανθρώπινες δραστηριότητες (π.χ. μεταφορά σκόνης εδάφους στην αέρια φάση από οχήματα) (Theodosi et al. 2011). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, αναμένονται υψηλότερες συγκεντρώσεις των ιόντων ασβεστίου στην ατμόσφαιρα κατά την άνοιξη και το καλοκαίρι. Κατά τη χειμερινή περίοδο, το ασβέστιο απομακρύνεται μέσω υγρής κατακρήμνισης (αυξημένα ποσοστά βροχοπτώσεων), ενώ το καλοκαίρι παραμένει στην ατμόσφαιρα μέχρι να κατακρημνισθεί εξαιτίας της βαρύτητας. Επιπλέον, μεγάλα ποσοστά ιόντων ασβεστίου προέρχονται από φαινόμενα μεταφοράς σκόνης από την Σαχάρα, τα οποία παρατηρούνται κυρίως κατά την άνοιξη και νωρίς το φθινόπωρο (Paraskevourouli et al. 2015). Στην παρούσα μελέτη, τα υψηλότερα ποσοστά ιόντων ασβεστίου παρατηρήθηκαν τους τρεις μήνες της άνοιξης και συγκεκριμένα τον Απρίλιο. Αξίζει να σημειωθεί ότι το Μάρτιο και τον Απρίλιο παρατηρήθηκε έντονο φαινόμενο μεταφοράς σκόνης από της Σαχάρα, το οποίο είναι εμφανές στα πειραματικά δεδομένα.



Διάγραμμα 6: Γραφική παράσταση των μέσων συγκεντρώσεων των ιόντων ασβεστίου που αναλύθηκαν για τους μήνες Μάρτιο – Σεπτέμβριο 2018.

**5.2) Ιόντα ανθρωπογενούς προέλευσης:
Νιτρικά (NO_3^-)**

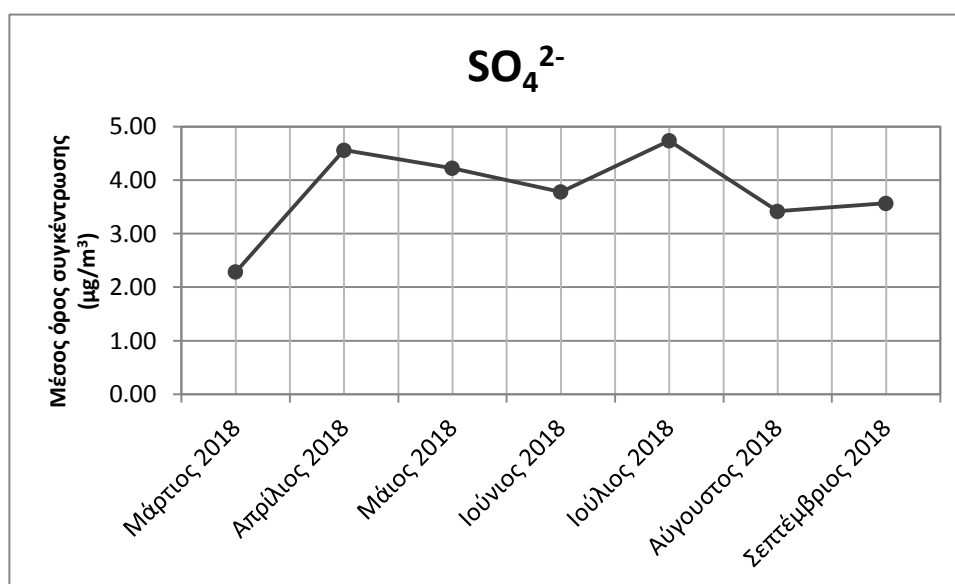
Οι κυριότερες πηγές νιτρικών ανιόντων στην ατμόσφαιρα είναι ανθρωπογενείς. Παρουσία των ιόντων, υποδηλώνει τοπική ρύπανση αφού τα οξείδια του αζώτου (NO_x), τα οποία αποτελούν τις πρόδρομες τους ενώσεις, εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα από τις βιομηχανίες και από κινητήρες εσωτερικής καύσης (Theodosi et al. 2011). Ωστόσο, η οξείδωση του ατμοσφαιρικού αζώτου μέσω φυσικών διεργασιών, όπως είναι οι κεραυνοί, οδηγούν στον σχηματισμό νιτρικών ανιόντων. Η μέση συγκεντρωση των νιτρικών εμφανίζει μέγιστο κατά τους ανοιξιάτικους μήνες. Η αυξημένη φωτοχημεία των καλοκαιρινών μηνών ευνοεί την παραγωγή νιτρικών ριζών. Παρόλα αυτά, παρατηρείται απώλεια των νιτρικών της σωματιδιακής ύλης στην αέρια φάση κατά τους θερμότερους μήνες, εξαιτίας της πτητικότητας τους (Diarouli et al. 2017).



Διάγραμμα 7: Γραφική παράσταση των μέσων συγκεντρώσεων των νιτρικών ιόντων που αναλύθηκαν για τους μήνες Μάρτιο – Σεπτέμβριο 2018.

Θειικά (SO_4^{2-})

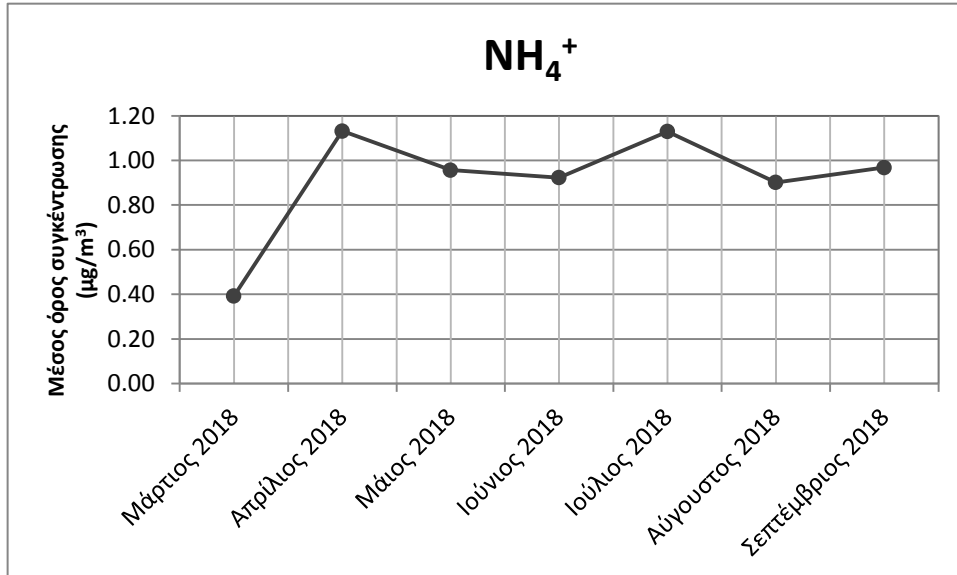
Όμοια με τα νιτρικά ανιόντα έτσι και τα θειικά αποτελούν, ως επί των πλείστον, δευτερογενές αερόλυμα που προέρχεται από χημικές διεργασίες πρωτογενών αέριων ρύπων, όπως είναι το διοξείδιο του θείου(SO_2) και το διμεθυλοσουλφίδιο(DMS). Οι παραπάνω πρόδρομες ενώσεις, έχουν τόσο ανθρωπογενή όσο και φυσική προέλευση, αφού το διοξείδιο του θείου προκύπτει από εκρήξεις ηφαιστειών και από ανθρωπογενείς δραστηριότητες (καυσαέρια), ενώ το διμεθυλοσουλφίδιο προέρχεται κατά κύριο λόγο από βιογενείς πηγές. Τα θειικά ανιόντα παρουσιάζουν διαχρονικά αυξημένες συγκεντρώσεις κατά τους θερμούς μήνες. Στην παρούσα μελέτη, η υψηλότερη μέση συγκέντρωση παρατηρήθηκε στα φίλτρα του Ιουλίου. Το γεγονός αυτό οφείλεται κατά κύριο λόγο στην ενισχυμένη φωτοχημεία και στην μειωμένη βροχόπτωση. Επιπλέον, κατά τους καλοκαιρινούς μήνες, έρχονται ρεύματα αέρα από την Κεντρική και Ανατολική Ευρώπη, τα οποία εμπλουτίζουν την ατμόσφαιρα της Ελλάδας με περισσότερα θειικά ανιόντα (Kouvarakis et al. 2002a). Η προηγούμενη παρατήρηση σε συνδυασμό με το βαθύτερο στρώμα ανάμιξης της ατμόσφαιρας, ευνοεί την ανάμιξη μολυσμένων αέριων μαζών (Mihalopoulos et al.2007). Ένα άλλο φαινόμενο που εντείνει την αυξημένη συγκέντρωση των θεικών κατά τους καλοκαιρινούς μήνες, είναι η ενισχυμένη οξείδωση του διμεθυλοσουλφιδίου προς θειικά ανιόντα (Kouvarakis & Mihalopoulos et al. 2002).



Διάγραμμα 8: Γραφική παράσταση των μέσων συγκεντρώσεων των θειικών ιόντων που αναλύθηκαν για τους μήνες Μάρτιο – Σεπτέμβριο 2018.

Αμμώνιο (NH_4^+)

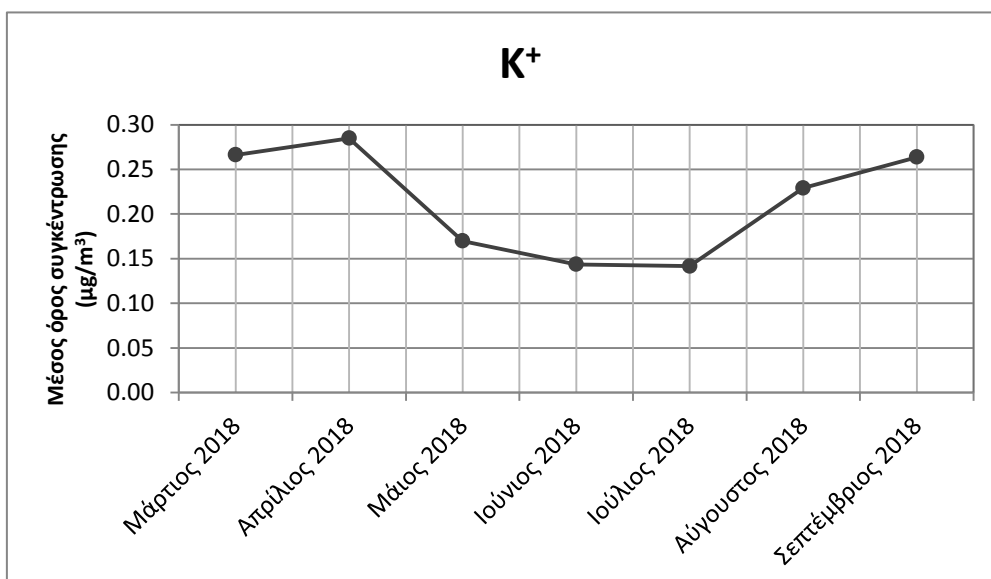
Τα ιόντα αμμωνίου στην ατμόσφαιρα προέρχονται κατά κύριο λόγο από ανθρωπογενείς πηγές, όπως είναι οι κτηνοτροφικές και οι γεωργικές δραστηριότητες (κύριο συστατικό σε λιπάσματα είναι η αμμωνία), αλλά και οι κινητήρες εσωτερική καύσης. Στην παρούσα μελέτη, τα ιόντα αμμωνίου εμφανίζουν αυξημένες συγκεντρώσεις κατά την θερινή περίοδο. Η παρατήρηση αυτή αναμένεται εξαιτίας της αυξημένης γεωργικής δραστηριότητας αλλά και της καύσης βιομάζας (πιθανές πυρκαγιές).



Διάγραμμα 9: Γραφική παράσταση των μέσων συγκεντρώσεων των ιόντων αμμωνίου που αναλύθηκαν για τους μήνες Μάρτιο – Σεπτέμβριο 2018.

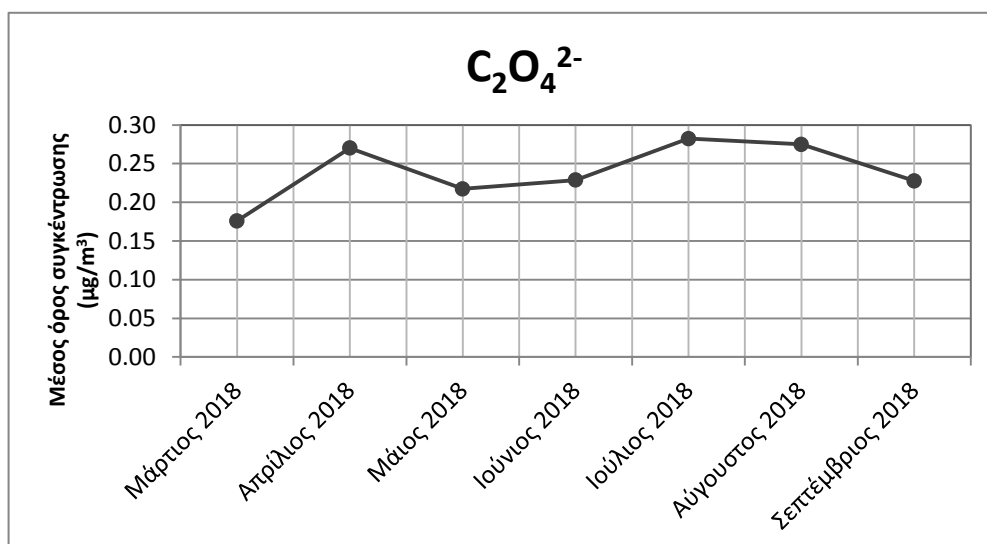
Κάλιο (K^+) και Οξαλικά ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)

Τα ιόντα καλίου προέρχονται από ανθρωπογενείς πηγές και συγκεκριμένα από καύση βιομάζας (Theodosi et al. 2011). Στην παρούσα μελέτη τα ιόντα καλίου παρουσιάζουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις το Μάρτιο και τον Απρίλιο. Αυτή η παρατήρηση σχετίζεται με τα τζάκια τα οποία πιθανόν να χρησιμοποιούνται μέχρι και τον Απρίλιο στην Αθήνα.



Διάγραμμα 10: Γραφική παράσταση των μέσων συγκεντρώσεων των ιόντων καλίου που αναλύθηκαν για τους μήνες Μάρτιο – Σεπτέμβριο 2018.

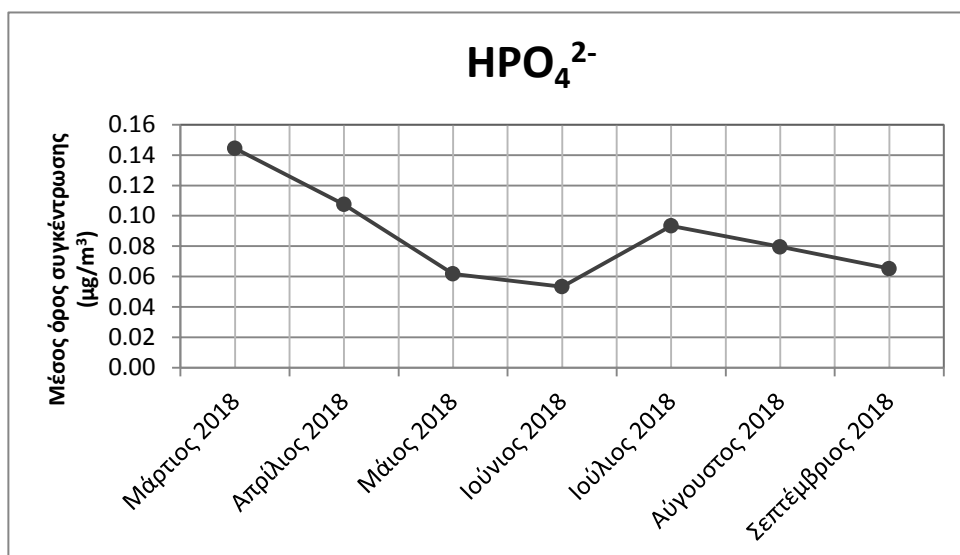
Τα οξαλικά ανιόντα προέρχονται τόσο από πρωτογενείς βιογενείς πηγές (οξείδωση των πτητικών οργανικών ενώσεων προς οξαλικά ιόντα) όσο και από ανθρωπογενείς πηγές, όπως η καύση βιομάζας (Theodosi et al. 2011, Paraskevoulou et al. 2015). Δεν παρατηρείται κάποια συγκεκριμένη τάση στις συγκεντρώσεις των ιόντων, γεγονός το οποίο συνδέεται με τη φύση των πηγών τους.



Διάγραμμα 11: Γραφική παράσταση των μέσων συγκεντρώσεων των οξαλικών ιόντων που αναλύθηκαν για τους μήνες Μάρτιο – Σεπτέμβριο 2018.

Όξινα Φωσφορικά (HPO_4^{2-})

Οι πηγές των όξινων φωσφορικών ανιόντων είναι τόσο φυσικές όσο και ανθρωπογενείς. Τα φωσφορικά απαντώνται σε μεγάλο βαθμό στον φλοιό της γης (ορυκτά – mineral dust), ωστόσο η βιοδιαθεσιμότητα του φωσφόρου στην ατμόσφαιρα οφείλεται κατά κύριο λόγο σε ανθρωπογενείς παράγοντες (Anderson et al. 2010). Μερικές από τις κυριότερες πηγές εκπομπής όξινων φωσφορικών ανιόντων είναι η καύση βιομάζας, τα καυσαέρια, τα λιπάσματα, τα οικιακά απόβλητα, αλλά και η επεξεργασία λυμάτων. Στην παρούσα μελέτη, η μέση συγκέντρωση όξινων φωσφορικών ανιόντων φαίνεται να είναι υψηλότερη κατά την περίοδο Μάρτιου και Απριλίου. Το γεγονός αυτό πιθανόν να οφείλεται σε επεισόδια μεταφοράς σκόνης, είτε σε καύση βιομάζας.

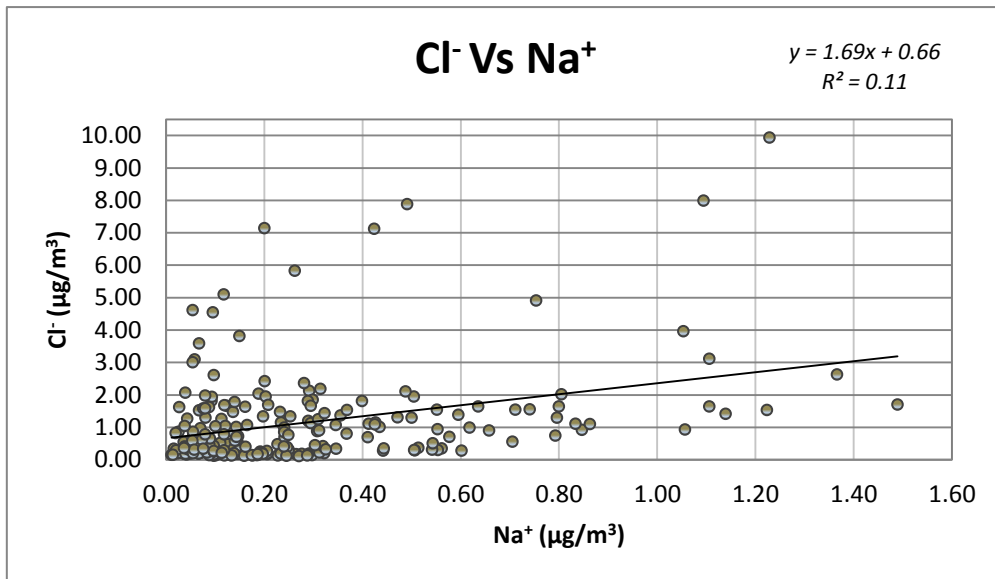


Διάγραμμα 12: Γραφική παράσταση των μέσων συγκεντρώσεων των όξινων φωσφορικών ιόντων που αναλύθηκαν για τους μήνες Μάρτιο – Σεπτέμβριο 2018.

6. Συσχέτιση κυριότερων ιόντων και λόγοι συγκεντρώσεων

Λόγος Cl/Na⁺

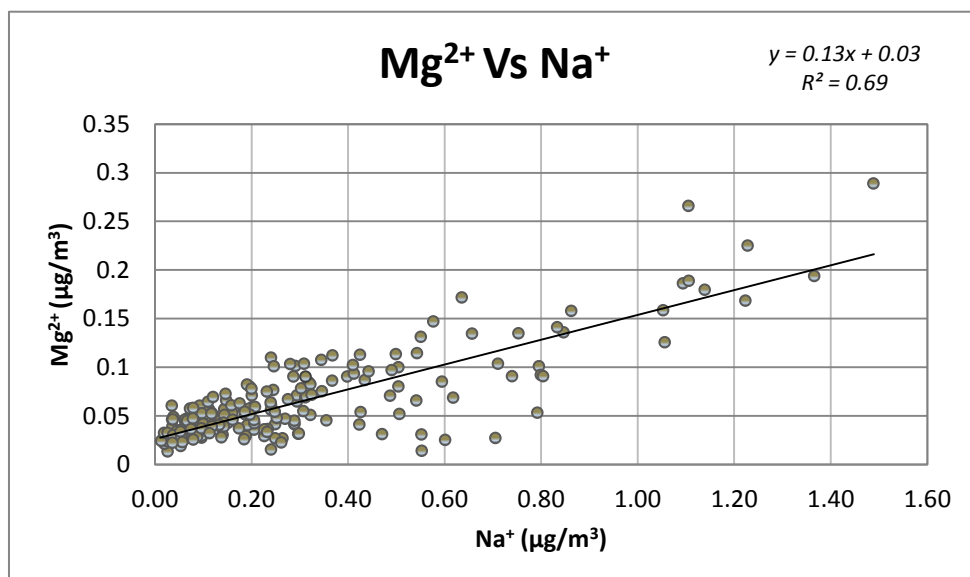
Παρατηρώντας το διάγραμμα της συγκέντρωσης των ιόντων χλωρίου προς τη συγκέντρωση των ιόντων νατρίου, φαίνεται πως τα δύο ιόντα δεν παρουσιάζουν πολύ καλή συσχέτιση. Παρόλα αυτά, ο λόγος των συγκεντρώσεων (1,69) είναι πολύ κοντά στο λόγο που δίνει η βιβλιογραφία για το θαλασσινό νερό (1,80). Οι πηγές του νατρίου στην ατμόσφαιρα είναι κυρίως από το θαλάσσιο αερόλυμα. Αυτό δεν ισχύει για το χλώριο και λόγω της χαμηλής τους συσχέτισης, δεν είναι ασφαλές να θεωρηθεί ότι το χλώριο στην ατμόσφαιρα του Θησείου προέρχεται κυρίως από το θαλάσσιο αερόλυμα. Το μικρό έλλειμμα χλωρίου (chloride depletion) είναι ένα συνηθισμένο φαινόμενο όταν υπάρχουν στην ατμόσφαιρα ισχυρά όξινες ενώσεις, όπως τα θειικά και νιτρικά ανιόντα, οι οποίες αντιδρούν με τα ιόντα χλωρίου που βρίσκονται στη σωματιδιακή φάση σχηματίζοντας υδροχλώριο ή άλλες πτητικές ενώσεις του χλωρίου. Συμπερασματικά, ύπαρξη αέριων ρυπών οδηγούν στη μετάβαση των ανιόντων χλωρίων από τη σωματιδιακή ύλη στην αέρια φάση.



Διάγραμμα 13: Γραφική παράσταση της συγκέντρωσης των ιόντων χλωρίου προς τη συγκέντρωση των ιόντων νατρίου.

Λόγος Mg^{2+}/Na^+

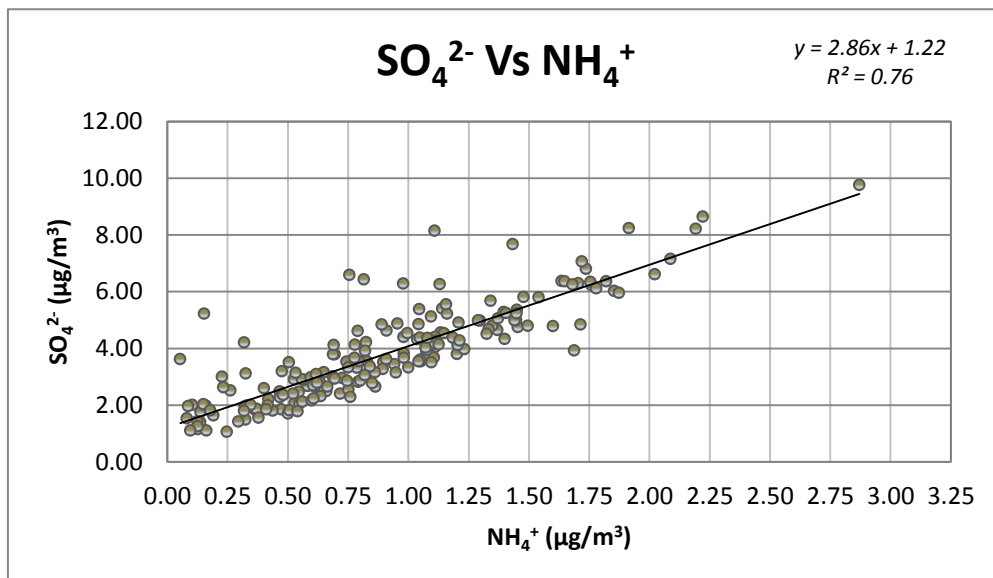
Η συσχέτιση της συγκέντρωσης των κατιόντων μαγνησίου προς τα κατιόντα νατρίου στα φίλτρα $PM_{2.5}$ που αναλύθηκαν, $R^2=0.69$, είναι πολύ ισχυρή. Είναι αναμενόμενα για τα δύο ιόντα να παρουσιάζουν καλή συσχέτιση εξαιτίας της κοινής τους προέλευσης (marine aerosol). Ο λόγος των συγκεντρώσεων στο θαλασσινό νερό είναι ίσος με $0,12\mu\text{g}/\text{m}^3$. Από το διάγραμμα φαίνεται ο λόγος των συγκεντρώσεων, είναι ίσος με $0,13$. Ο εμπειρικός λόγος των συγκεντρώσεων είναι ελαφρώς μεγαλύτερος από τον λόγο που δίνεται στη βιβλιογραφία, γεγονός που συνδέεται με την ύπαρξη κατιόντων μαγνησίου στην ατμόσφαιρα τα οποία προέρχονται από το έδαφος (επεισόδια μεταφοράς σκόνης από τη Σαχάρα) και όχι από το θαλασσινό νερό. Ωστόσο, τα κατιόντα μαγνησίου έχουν κατά κύριο λόγο κοινή προέλευση με τα κατιόντα νατρίου.



Διάγραμμα 14: Γραφική παράσταση της συγκέντρωσης των ιόντων μαγνησίου προς τη συγκέντρωση των ιόντων νατρίου.

Λόγος SO_4^{2-}/NH_4^+

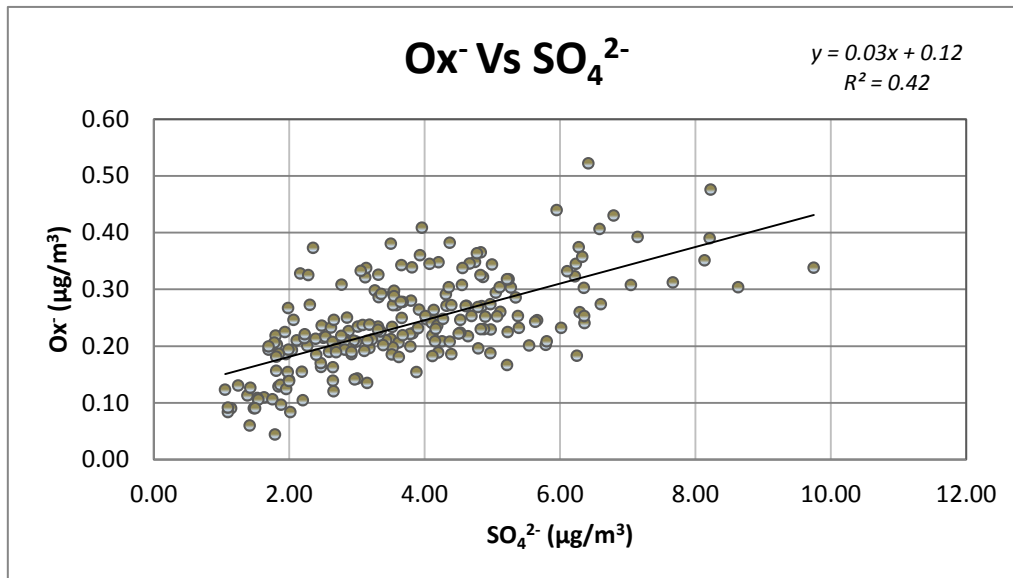
Η συσχέτιση της συγκέντρωσης των θειικών ανόντων προς τα κατιόντα αμμωνίου στα φίλτρα $PM_{2.5}$ που αναλύθηκαν, $R^2=0.76$, είναι πάρα πολύ ισχυρή. Η ισχυρή συσχέτιση των δύο ιόντων είναι αναμενόμενη αφού οι κύριες πηγές εκπομπών τους είναι ανθρωπογενείς. Επίσης, σύμφωνα με το προηγούμενο τμήμα της μελέτης, τόσο τα θειικά όσο και τα αμμώνια, παρουσιάζουν μέγιστες συγκεντρώσεις κατά τη θερινή περίοδο. Συμπερασματικά, τα ιόντα αμμωνίου αποτελούν τον κύριο παράγοντα εξουδετέρωσης του θειικού οξέος της ατμόσφαιρας, οδηγώντας στον σχηματισμό θειικών αλάτων, όπως είναι το θειικό και διθειικό αμμώνιο ($(NH_4)_2SO_4$ και NH_4HSO_4 αντίστοιχα). Ο λόγος των συγκεντρώσεων, όπως προκύπτει από το διάγραμμα, είναι ίσος με 2,86 και υποδεικνύει εξουδετέρωση των θειικών ιόντων προς το σχηματισμό θειικού αμμωνίου (θεωρητικός λόγος για το θειικό αμμώνιο από την στοιχειομετρία = 2,7)(Perrone et al. 2013, Diarouli et al. 2017). Ωστόσο, η συγκέντρωση των κατιόντων αμμωνίου δεν είναι επαρκής για την πλήρη εξουδετέρωση των θειικών ανιόντων.



Διάγραμμα 15: Γραφική παράσταση της συγκέντρωσης των θειικών ιόντων προς τη συγκέντρωση των ιόντων αμμωνίου.

Λόγος $C_2O_4^{2-}/SO_4^{2-}$

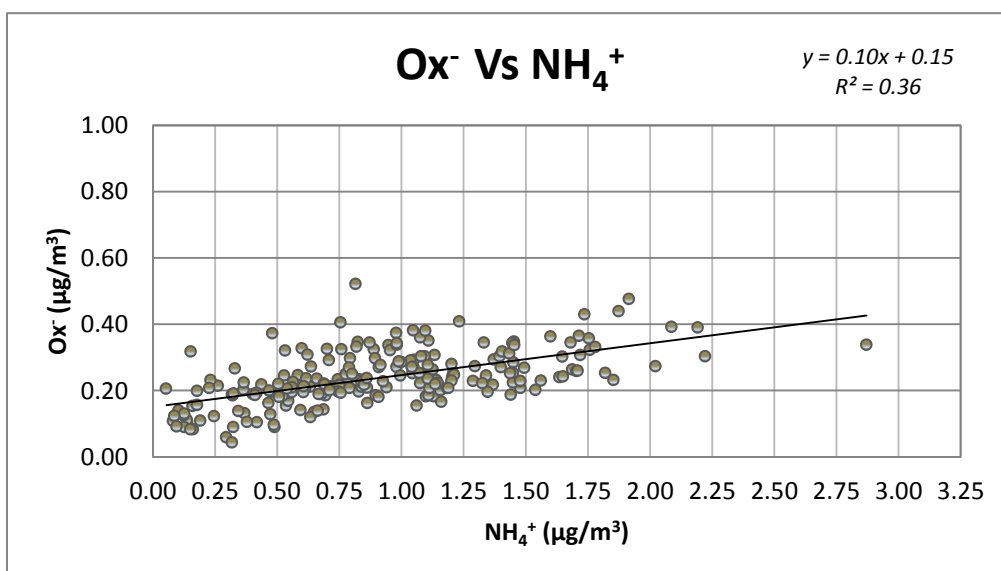
Η συσχέτιση των οξαλικών ανιόντων με τα θειικά φαίνεται να είναι σημαντική. Προκειμένου να εξηγηθεί η συσχέτιση των ιόντων ($R^2=0.42$), είναι σημαντικό να αναλογιστεί κανείς τις πηγές τους. Φαίνεται οι πρόδρομες ενώσεις των οξαλικών και των θειικών ιόντων να έχουν κοινή πορεία σχηματισμού (οξειδωση πρόδρομων ενώσεων στην υδατική φάση) (Yu et al. 2005, Jiang et al. 2013). Επιπλέον, τόσο τα θειικά όσο και τα οξαλικά ιόντα είναι αρκετά υδατοδιαλυτά, παρόμοιου μεγέθους και κατακρημνίζονται κατά κύριο λόγο με υγρή εναπόθεση (Jiang et al. 2013). Συμπερασματικά, είναι αναμενόμενη η συσχέτιση των δύο ιόντων στα φίλτρα $PM_{2.5}$.



Διάγραμμα 16: Γραφική παράσταση της συγκέντρωσης των οξαλικών ιόντων προς τη συγκέντρωση των θειικών ιόντων.

Λόγος $C_2O_4^{2-} / NH_4^+$

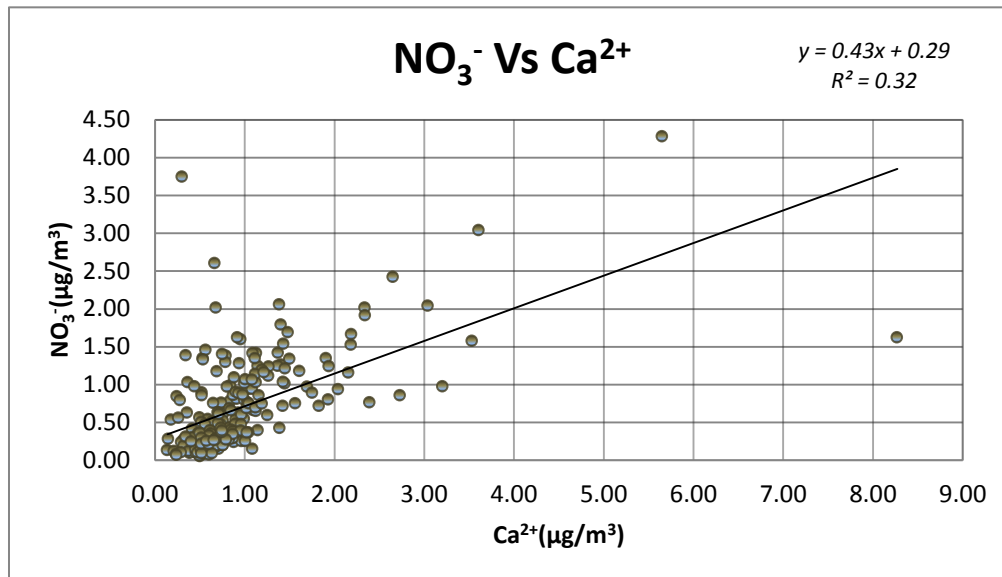
Εξαιτίας της ισχυρής συσχέτισης των κατιόντων αμμωνίου με τα θειικά ανιόντα, αλλά και των θειικών ανιόντων με τα οξαλικά ανιόντα, είναι αναμενόμενη η συσχέτιση των οξαλικών και των κατιόντων αμμωνίου. Επιπρόσθετα, παράγονται και τα δύο από καύση βιομάζας και έχει παρατηρηθεί πανομοιότυπη μηνιαία διακύμανση των συγκεντρώσεών τους. Επομένως, όπως προβάλλεται στο διάγραμμα, τα δύο ιόντα παρουσιάζουν αρκετά καλή συσχέτιση, με $R^2=0.36$.



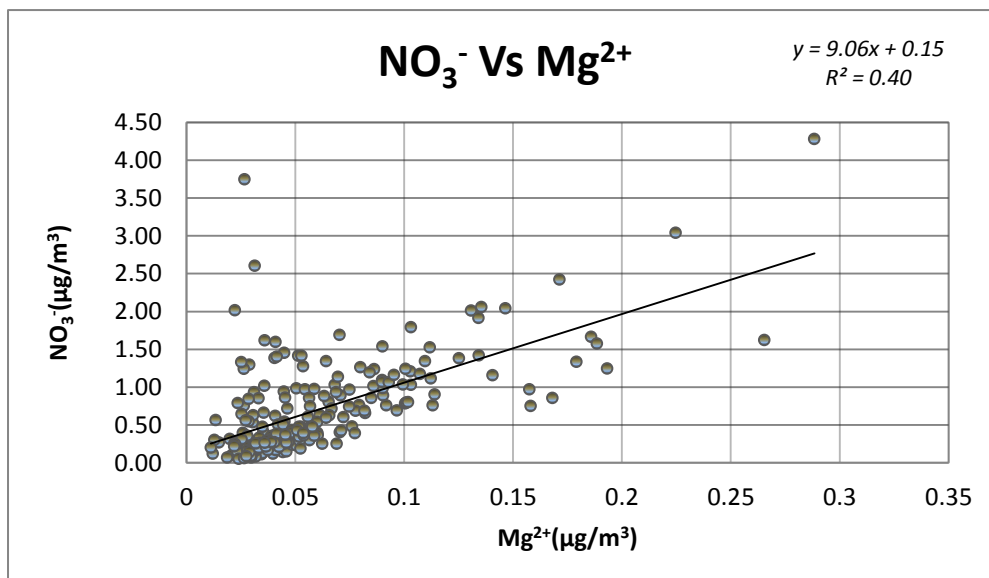
Διάγραμμα 17: Γραφική παράσταση της συγκέντρωσης των οξαλικών ιόντων προς τη συγκέντρωση των αμμωνιακών ιόντων.

Λόγος $\text{NO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$ και $\text{NO}_3^-/\text{Mg}^{2+}$

Η καλή συσχέτιση των συγκεντρώσεων των νιτρικών ιόντων προς τη συγκέντρωση των κατιόντων ασβεστίου στο πρώτο διάγραμμα και προς τη συγκέντρωση των κατιόντων μαγνησίου στο δεύτερο διάγραμμα είναι μία ένδειξη σχηματισμού νιτρικών αλάτων στην ατμόσφαιρα, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ και $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (Karageorgos et al. 2007, Remoundaki et al. 2013).

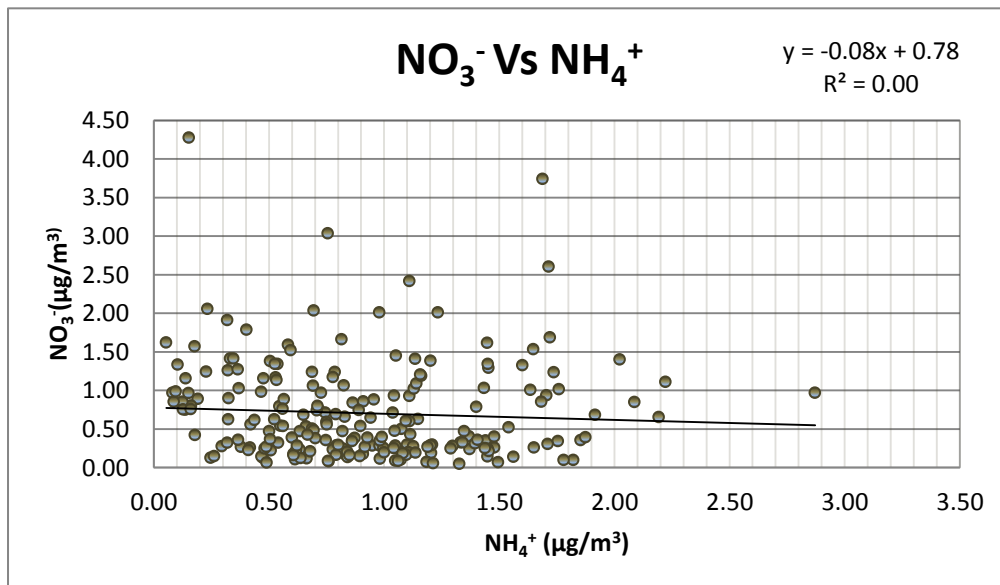


Διάγραμμα 18: Γραφική παράσταση της συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων προς τη συγκέντρωση των ιόντων ασβεστίου.



Διάγραμμα 19: Γραφική παράσταση της συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων προς τη συγκέντρωση των ιόντων μαγνησίου

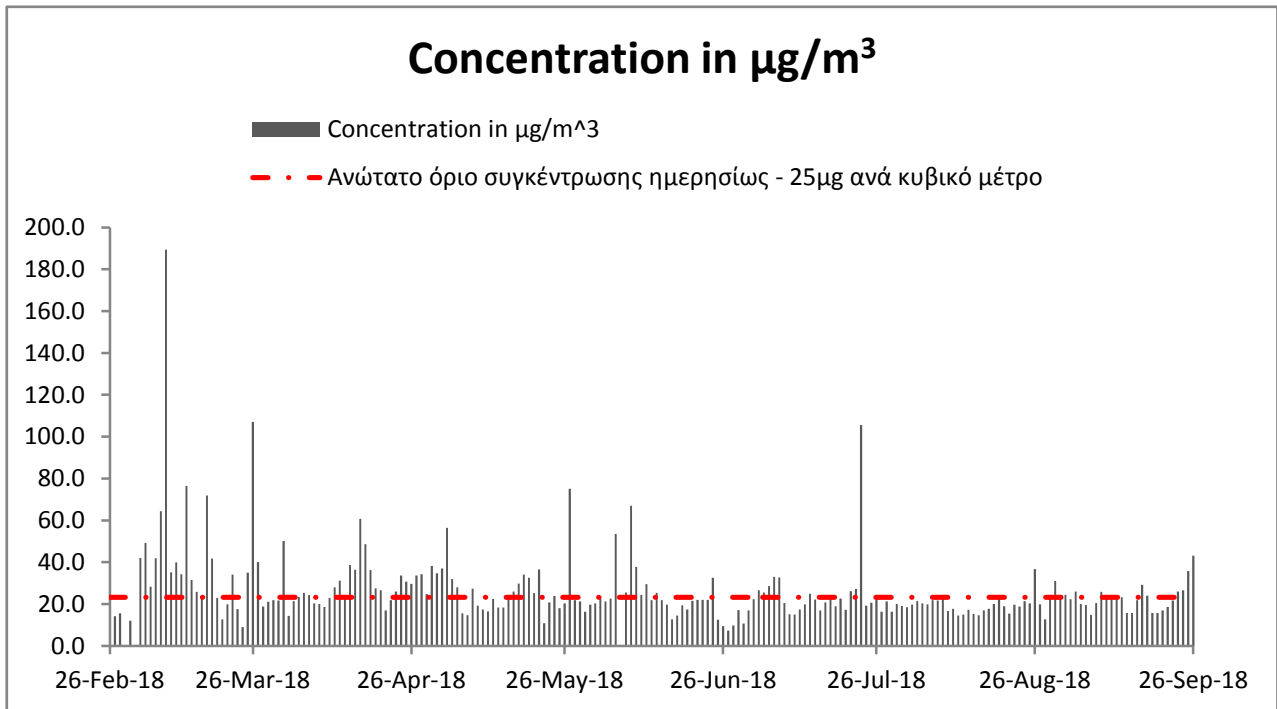
Αντιθέτως, ο σχηματισμός νιτρικού αμμωνίου (NH_4NO_3) δεν πραγματοποιείται, όπως και αναμένεται. Το NH_4NO_3 είναι θερμικά ασταθές, αλλά και αρκετά πτητικό και επομένως λόγω των υψηλών θερμοκρασιών και του θερμότερου κλίματος που επικρατεί στην Αθήνα τους μήνες που ληφθήκαν τα περισσότερα δείγματα, δεν ευνοείται ο σχηματισμός του. Για αυτό το λόγο, η συσχέτιση των δύο ιόντων είναι ουσιαστικά ανύπαρκτη.



Διάγραμμα 20: Γραφική παράσταση της συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων προς τη συγκέντρωση των αμμωνιακών ιόντων.

7. Σύγκριση συγκέντρωσης φίλτρων με τα πρότυπα του Διεθνούς Οργανισμού Υγείας

Παρατηρώντας το διάγραμμα 21, είναι εμφανές ότι στα δείγματα που αναλύθηκαν ξεπεράστηκε σε αρκετές περιπτώσεις το ανώτατο ημερήσιο όριο συγκέντρωσης των σωματιδίων $\text{PM}_{2.5}$. Συγκεκριμένα, το όριο ξεπεράστηκε 69 μέρες μέσα στο διάστημα 6 μηνών και επομένως ο μέσος όρος της συγκέντρωσης των $\text{PM}_{2.5}$ στα φίλτρα είναι πάνω από το θεσμοθετημένο όριο από τον WHO, αφού είναι ίσος με $26.27 \pm 17,75$.



Διάγραμμα 21: Γραφική παράσταση της συγκέντρωσης των φίλτρων. Με την κόκκινη γραμμή υποδεικνύεται το ανώτατο ημερήσιο όριο όπως ορίστηκε από το Διεθνή Οργανισμό Υγείας.

Αποτελέσματα για φίλτρα Χιλής

Κατά την εκπόνηση της πτυχιακής εργασίας, αναλύθηκαν 60 φίλτρα PM_{10} από την περιοχή της Χιλής για την περίοδο Αυγούστου 2012 (9–17/08/2012), Δεκεμβρίου 2012 (6–14/12/2012), Απριλίου – Μαΐου 2013 και Ιουνίου 2013 (3–7/6/2013). Η διαδικασία της ανάλυσης έγινε με τον ίδιο τρόπο όπως στα δείγματα του Θησείου. Ωστόσο, η εκχύλιση του φίλτρου έγινε σε 10mL υπερκάθαρου νερού. Τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις παρουσίασαν τα νιτρικά ιόντα, τα θειικά και τα ιόντα ασβεστίου.

Πίνακας 3: Απεικονίζεται η μέση συγκέντρωση που παρουσιάζουν τα προς ανάλυση ιόντα στα φίλτρα PM₁₀.

Μέση συγκέντρωση ιόντων όπως προκύπτει από όλα τα φίλτρα (μg/m ³)	
Na ⁺	1.39±0.55
NH ₄ ⁺	1.18±1.05
K ⁺	0.58±0.32
Mg ²⁺	0.20±0.09
Ca ²⁺	2.52±1.13
Cl ⁻	1.37±0.72
Br ⁻	0.07±0.07
NO ₃ ⁻	9.35±6.17
HPO ₄ ²⁻	1.17±0.58
SO ₄ ²⁻	4.50±2.34
C ₂ O ₄ ²⁻	0.77±0.34

Αποτελέσματα για βροχή Γαλλίας

Κατά την εκπόνηση της πτυχιακής εργασίας, αναλύθηκαν 24 δείγματα βροχής τα οποία στάληκαν στο εργαστήριο από την Γαλλία. Τα δείγματα βροχής αντιστοιχούν στην περίοδο Ιανουαρίου–Δεκέμβριος 2018. Συγκεκριμένα, αναλυθήκαν δύο διαφορετικά δείγματα βροχής για κάθε μήνα. Έγινε λήψη 1mL του δείγματος βροχής, αραιώθηκε σε 5mL υπερκάθαρου νερού και τέλος αναλύθηκε ακριβώς όπως και τα φίλτρα. Τα υδατοδιαλυτά ιόντα με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα δείγματα ήταν τα ανιόντα χλωρίου και τα κατιόντα νατρίου, ενώ τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις παρουσιάζουν τα ιόντα βρωμίου.

Πίνακας 4: Απεικονίζεται η μέση συγκέντρωση που παρουσιάζουν τα προς ανάλυση ιόντα στα δείγματα βροχής.

Μέση συγκέντρωση ιόντων όπως προκύπτει από τα δείγματα βροχής(μg/m ³)	
Na ⁺	3.96±2.46
NH ₄ ⁺	0.71±0.22
K ⁺	0.47±0.23
Mg ²⁺	0.57±0.28
Ca ²⁺	1.78±1.09
Cl ⁻	7.48±4.46
Br ⁻	0.07±0.04
NO ₃ ⁻	2.01±1.09
HPO ₄ ²⁻	0.30±0.34
SO ₄ ²⁻	1.72±0.62
C ₂ O ₄ ²⁻	0.23±0.16

Συμπεράσματα

Κύριος στόχος της διπλωματικής εργασίας ήταν η ανάλυση της υδατοδιαλυτής ιοντικής σύστασης των $PM_{2.5}$ που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα της Αθήνας. Επιπλέον στη μελέτη έγινε η ανάλυση φίλτρων PM_{10} από τη Χιλή και δειγμάτων βροχής από τη Γαλλία για τη χρονιά του 2018.

Το μεγαλύτερο ποσοστό της υδατοδιαλυτής ιοντικής σύστασης των σωματιδίων $PM_{2.5}$ καταλαμβάνουν ιόντα που προέρχονται από διεργασίες παραγωγής δευτερογενούς αερολύματος όπως τα θειικά. Ωστόσο, μεγάλο είναι το ποσοστό των ιόντων χλωρίου, των αμμωνιακών ιόντων, αλλά και των ιόντων ασβεστίου. Τα ιόντα που βρίσκονται στη μεγαλύτερη αφθονία προέρχονται σε μεγάλο βαθμό από ανθρωπογενείς πηγές, γεγονός που σχετίζεται με την περιοχή δειγματοληψίας των δειγμάτων. Αναμενόμενη είναι και η ισχυρή συσχέτιση μερικών ιόντων που έχουν ως κύρια πηγή εκπομπής τους τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Επιπλέον, οι μεγάλες ποσότητες ασβεστίου συνδέονται με την εποχή της δειγματοληψίας (Μάρτιος–Σεπτέμβριο), όπου είναι πιθανή η παρουσία φαινομένων μεταφοράς σκόνης από την Σαχάρα. Τέλος, η μέση συγκέντρωση $PM_{2.5}$ στα φίλτρα βρέθηκε ίση με 26.27 ± 17.75 , γεγονός που ενισχύεται από το γεγονός ότι πολλές μέρες της δειγματοληψίας ξεπεράστηκαν τα θεσμοθετημένα όρια για την ημερήσια συγκέντρωση των σωματιδίων.

Στα φίλτρα της Χιλής παρατηρήθηκε ότι τα ιόντα που παρουσίασαν τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ήταν τα νιτρικά, τα θειικά και τα ιόντα ασβεστίου. Παρόλα αυτά, δε μπορεί να γίνει κάποια σύγκριση μεταξύ των φίλτρων του Θησείου και των φίλτρων της Χιλής, αφού δεν αφορούν σωματίδια της ίδιας διαμέτρου και οι πηγές εκπομπής των ιόντων στις δύο περιοχές διαφέρουν.

Στα δείγματα βροχής, τα υδατοδιαλυτά ιόντα με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα δείγματα ήταν τα ανιόντα χλωρίου και τα κατιόντα νατρίου, ενώ τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις παρουσιάζουν τα ιόντα βρωμίου.

Λόγω της επίδρασης των αερολυμάτων στην υγεία, στο κλίμα αλλά και γενικότερα στο περιβάλλον, τα παραπάνω αποτελέσματα καθιστούν επιτακτική την ανάγκη ελέγχου των ανθρωπίνων διεργασιών που οδηγούν στην εκπομπή του μεγαλύτερου μέρους των ατμοσφαιρικών ρυπών στην περιοχή της Αθήνας. Απώτερος σκοπός είναι η μείωση της συγκεντρώσεως της σωματιδιακής ύλης προκειμένου να εμπίπτει στα θεσμοθετημένα όρια τόσο της Ευρωπαϊκής Ένωσης όσο και του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας.

Βιβλιογραφικές Αναφορές

1. Anderson, L. D., Faul, K. L., & Paytan, A. (2010). Phosphorus associations in aerosols: What can they tell us about P bioavailability? *Marine Chemistry*, 120(1-4), 44–56
2. Diapouli, E., Manousakas, M., Vratolis, S., Vasilatou, V., Maggos, T., Saraga, D., Grigoratos, T., Argyropoulos, G., Voutsas, D., Samara, C., & Eleftheriadis, K. (2017). Evolution of air pollution source contributions over one decade, derived by PM10 and PM2.5 source apportionment in two metropolitan urban areas in Greece. *Atmospheric Environment*, 164, 416–430
3. Gratsea, M., Liakakou, E., Mihalopoulos, N., Adamopoulos, A., Tsilibari, E., & Gerasopoulos, E. (2017). The combined effect of reduced fossil fuel consumption and increasing biomass combustion on Athens' air quality, as inferred from long term CO measurements. *Science of The Total Environment*, 592, 115–123
4. Haywood, J. (2016). *Atmospheric Aerosols and Their Role in Climate Change*. *Climate Change*, 449–463
5. Jiang, Y., Zhuang, G., Wang, Q., Liu, T., Huang, K., Fu, J.S., Li, J., Lin, Y., Zhang, R., Deng, C (2013). Aerosol oxalate and its implication to haze pollution in Shanghai, China. *Chinese Science Bulletin*, 59(2), 227–238.
6. Karageorgos, E. T., & Rapsomanikis, S. (2007). Chemical characterization of the inorganic fraction of aerosols and mechanisms of the neutralization of atmospheric acidity in Athens, Greece. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(11), 3015–3033
7. Laongsri, B., Harrison, R. M. (2013). Atmospheric behaviour of particulate oxalate at UK urban background and rural sites. *Atmospheric Environment*, 71, 319–326.
8. Paraskevopoulou, D., Liakakou, E., Gerasopoulos, E., & Mihalopoulos, N. (2015). Sources of atmospheric aerosol from long-term measurements (5years) of chemical composition in Athens, Greece. *Science of The Total Environment*, 527-528, 165–178.
9. Perrone, M. R., Dinoi, A., Becagli, S., & Udisti, R. (2013). Chemical composition of PM1 and PM2.5 at a suburban site in southern Italy. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 94(2), 127–150.
10. Pöschl, U. (2005). *Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects*. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(46), 7520–7540
11. Remoundaki, E., Kassomenos, P.A., Mantas, E., Mihalopoulos, N., & Tsezos, M. (2013). Composition and Mass Closure of PM2.5 in Urban Environment (Athens, Greece). *Aerosol and Air Quality Research*, 13(1), 72–82
12. Ren-Jian, Z., Kin-Fai, H., & Zhen-Xing, S. (2012). *The Role of Aerosol in Climate Change, the Environment, and Human Health*. *Atmospheric and Oceanic Science Letters*, 5(2), 156–161.
13. Theodosi, C.N., Grivas, G., Zarmas, P., Chaloulakou, A., & Mihalopoulos, N. (2011). Mass and chemical composition of size-segregated aerosols (PM 1 , PM 2 . 5 , PM 10) over Athens , Greece : local versus regional sources. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(22), 11895–11911

14. Theodosi, C.N., Tsagkaraki, M., Zampas, P., Grivas, G., Liakakou, E.T., Paraskevopoulou, D., Lianou, M.A., Gerasopoulos, E., & Mihalopoulos, N. (2018). Multi-year chemical composition of the fine-aerosol fraction in Athens , Greece , with emphasis on the contribution of residential heating in wintertime. *Atmos. Chem. Phys.*, *18*, 14371–14391
15. Vasilatou, V., Diapouli, E., Abatzoglou, D., Bakeas, E.B., Scoullou, M.J., & Eleftheriadis, K. (2017). Characterization of PM_{2.5} chemical composition at the Demokritos suburban station, in Athens Greece. The influence of Saharan dust. *Environmental science and pollution research international*, *24* (12), 11836-11846
16. Yu, J. Z., Huang, X.-F., Xu, J., Hu, M. (2005). When Aerosol Sulfate Goes Up, So Does Oxalate: Implication for the Formation Mechanisms of Oxalate. *Environmental Science & Technology*, *39*(1), 128–133.
17. Zhang, R.-J., K. F. Ho, and Z.-X. Shen, (2012). The role of aerosol in climate change, the environment and human health, *Atmos. Oceanic Sci. Lett.*, *5*(2), 156–161
18. Skoog, D. A. (2007). *Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης*. Αθήνα: Κωσταράκης
19. Harris, D. C. (2009-2010). *Ποσοτική Χημική Ανάλυση*. Ηράκλειο: Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.
20. Ζάρμπας, Π (2015), Ο ρόλος των μεγαλουπόλεων της ανατολικής μεσογείου στη χημική σύσταση του αερολύματος στην ατμόσφαιρα, Διδακτορική διατριβή.
21. Κανελλοπούλου Π. Μ. (2011), Εκτίμηση της έκθεσης πεζών σε αέρια σωματιδιακή ρύπανση (PM₁₀, PM_{2.5}, PM₁) σε οδούς πυκνής κυκλοφορίας σε περιοχή κατοικιών της Αθήνας, Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Εκπαίδευσης
22. European Environment Agency (2019), Air quality in Europe – 2018. doi: 10.2800/777411
23. European Commission website, “Air Quality Standards” (<http://ec.europa.eu/environment/air/quality/standards.htm>, τελευταία ενημέρωση: 18/04/2019)