ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

# ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

## ΘΕΜΑ: ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΙΟΝΤΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΥΠΕΡΛΕΠΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΤΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΑΥΤΟΜΑΤΟΠΟΙΗΜΕΝΗΣ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΥΨΗΛΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ PILS-IC

**ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ ΦΟΙΤΗΤΡΙΑΣ:** ΔΗΜΟΓΕΡΟΝΤΑ ΘΕΟΔΩΡΑ (Α.Μ. 2116)
chem2116@edu.chemistry.uoc.gr

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:** ΜΙΧΑΛΟΠΟΥΛΟΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΚΡΗΤΗΣ & ΔΙΕΥΘΥΝΤΗΣ ΙΕΠΒΑ/ΕΑΑ

**ΣΥΝΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ:** ΛΙΑΚΑΚΟΥ ΕΛΕΝΗ

ΕΝΤΕΤΑΛΜΕΝΗ ΕΡΕΥΝΗΤΡΙΑ ΙΕΠΒΑ/ΕΑΑ

**ΑΘΗΝΑ 2019-2020**

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με το πέρας της πτυχιακής μου εργασίας θα ήθελα πρώτα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, τον Κυριάκο και όλους τους ανθρώπους που βρίσκονται στη ζωή μου και με στηρίζουν σε κάθε μου επιλογή. Οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στους υπεύθυνούς μου, οι οποίοι μου έδωσαν την ευκαιρία να πραγματοποιήσω την εργασία μου μαζί τους.

*Η εργασία αυτή είναι αφιερωμένη στον παππού μου, Παναγιώτη Ντρέ.*

# Πίνακας περιεχομένων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ ....4
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ....5
1.1 ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ/ΑΕΡΟΛΥΜΑ ....5
1.2 ΠΗΓΕΣ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ....5
1.3 ΜΕΓΕΘΟΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΚΑΙ ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΟΥΣ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ....7
1.4 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ....8
1.5 ΣΚΟΠΟΣ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ ....9
2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ....10
2.1 ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ ....10
2.2 ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ (PARTICLE INTO LIQUID SAMPLER-ION CHROMATOGRAPHY; PILS-IC) - ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ....11
2.2.1 PARTICLE INTO LIQUID SAMPLER (PILS) ....12
2.2.2 ΙΟΝΤΙΚΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ( IC) ....13
2.2.3 ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ....14
2.3 ΈΛΕΓΧΟΣ ΚΑΙ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ ΙΟΝΤΙΚΟΥ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΟΥ (IC)....16
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ....17
3.1 ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΙΟΝΤΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ....17
3.1.1 ΝΑΤΡΙΟ ($Na^+$)....18
3.1.2 ΑΜΜΩΝΙΟ (NH4+) ....20
3.1.3 ΚΑΛΙΟ ($K^+$) ....22
3.1.4 ΜΑΓΝΗΣΙΟ ($Mg^{2+}$)....24
3.1.5 ΑΣΒΕΣΤΙΟ ($Ca^{2+}$) ....26
3.2 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΚΑΙ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΜΕΤΑΞΥ ΙΟΝΤΩΝ ....28
3.2.1 ΝΑΤΡΙΟ ($Na^+$)-ΜΑΓΝΗΣΙΟ ( $Mg^{2+}$)....28
3.2.2 ΝΑΤΡΙΟ ($Na^+$)-ΚΑΛΙΟ ( $K^+$) ....29
3.2.3 ΚΑΛΙΟ ($K^+$)- ΜΑΓΝΗΣΙΟ ($Mg^{2+}$) ....29
3.2.4 ΑΜΜΩΝΙΟ ($NH_4^+$)-ΚΑΛΙΟ ($K^+$) ....30
3.2.5 ΑΣΒΕΣΤΙΟ ($Ca^{2+}$)-ΜΑΓΝΗΣΙΟ ($Mg^{2+}$)....30
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ....32
5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ....33

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα τελευταία χρόνια, το έντονο ενδιαφέρον της περιβαλλοντικής έρευνας έχει προκαλέσει η αναπτυσσόμενη ατμοσφαιρική ρύπανση από τα αιωρούμενα σωματίδια (ΑΣ). Στην ατμόσφαιρα υπάρχουν πολλά είδη υγρών και στερεών σωματιδίων με διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες, τα οποία προέρχονται από μία μεγάλη ποικιλία ανθρωπογενών και φυσικών πηγών. Αυτά διακρίνονται σε κατηγορίες ανάλογα με το σχήμα, τη σύσταση, την προέλευση και τη διάμετρό τους. Οι επιπτώσεις που προκαλούν στην υγεία και στο περιβάλλον είναι σημαντικές και αρκετές φορές μη αναστρέψιμες. Πολλές περιοχές του πλανήτη, ιδιαίτερα οι αστικές χαρακτηρίζονται εξαιτίας τους από χαμηλή ποιότητα αέρα.

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία αερολυμάτων για τον προσδιορισμό της ιοντικής σύστασής τους σε $Na^+$, $NH_4^+$, $K^+$, $Mg^{2+}$ και $Ca^{2+}$ στην περιοχή του Θησείου της πόλης των Αθηνών. Οι μετρήσεις των αιωρούμενων σωματιδίων ελήφθησαν με τη χρήση του συστήματος PILS-IC (Particle Into Liquid Sampler – Ion Chromatography) κατά τη διάρκεια της χειμερινής περιόδου (Νοέμβριος 2019-Φεβρουάριος 2020), στο Εθνικό Αστεροσκοπείο Αθηνών, το οποίο βρίσκεται στο κέντρο της Αθήνας στο Θησείο και χρησιμεύει ως σημείο συγκέντρωσης, διασποράς και κυκλοφορίας, αερολυμάτων από διαφορετικές πιθανές πηγές. Όλα τα αποτελέσματα των μετρήσεων αναλύθηκαν, ερμηνεύτηκαν και συσχετίστηκαν με τις πιθανότερες αιτίες που δικαιολογούν τις διακυμάνσεις στις συγκεντρώσεις των υπό μελέτη υδατοδιαλυτών κατιόντων κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας.

## ABSTRACT

In recent years, the air pollution induced by the particulate matter (PM) triggers the interest of environmental research. Atmosphere contains various types of liquid and solid particles with different physicochemical properties, distinguished into categories according to their shape, composition, origin and diameter which come from a wide variety of anthropogenic and natural sources. The effects they cause both on health and environment are significant and often irreversible. Due to these particles, many regions of the planet, especially urban ones are characterized by low air quality.

In this graduate work, aerosol sampling was carried out to determine their ionic composition in Na+, $NH4^+$, $K^+$, $Mg^{2+}$ and $Ca^{2+}$ in the area of Thissio, Athens. Measurements of suspended particles were taken using the PILS-IC (Particle Into Liquid Sampler – Ion Chromatography) system during the winter season (November 2019-February 2020), at the National Observatory of Athens, which is located in the center of Athens in Thissio and serves as a receptor point, through dispersion and circulation, of aerosols from different possible sources. All results of the measurements were analyzed, interpreted and correlated with the most likely causes justifying variations in concentrations of water-soluble cations under study during sampling.

# 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## 1.1 ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ/ΑΕΡΟΛΥΜΑ

Η ρύπανση της ατμόσφαιρας, δηλαδή του αεριώδους στρώματος που περιβάλλει, προστατεύει και συντηρεί τη ζωή στη Γή, αποτελεί μείζον πρόβλημα της παγκόσμιας κοινότητας. Τα αιωρούμενα σωματίδια (ΑΣ) ή σωματιδιακή ύλη (particulate matter,PM) αποτελούν έναν από τους σημαντικότερους ρύπους της ατμόσφαιρας. Ως αιωρούμενο σωματίδιο (ΑΣ) χαρακτηρίζεται κάθε σώμα, σε στερεή ή υγρή μορφή, που βρίσκεται σε διασπορά στον αέρα. Ορισμένα σωματίδια είναι αρκετά μεγάλα ,ενώ άλλα είναι τόσο μικρά που μπορούν να γίνουν ορατά μόνο με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Στην ατμόσφαιρα υπάρχει τεράστια ποικιλία, τόσο από την άποψη της προέλευσης όσο και από την άποψη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων, όπως η σύσταση και το μέγεθος. Ένας όρος που συχνά ταυτίζεται με τα αιωρούμενα σωματίδια είναι το αερόλυμα (aerosol), το οποίο είναι λεπτότατα σωματίδια υγρού ή στερεού διεσπαρμένα σε αέριο.

Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις τους είναι ορατές και ποικιλόμορφες, γι’ αυτό η μελέτη τους παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Ειδικότερα, τα σωματίδια στην ατμόσφαιρα επηρεάζουν με άμεσο ή έμμεσο τρόπο τη χημική σύσταση του αέρα και της βροχής (όξινη βροχή), το κλίμα και τον τρόπο διάδοσης της ηλιακής ακτινοβολίας (UV) (φαινόμενο του θερμοκηπίου). Τέλος, εξίσου σημαντική είναι και η επίδρασή τους στην υγεία του ανθρώπου, όπου ανάλογα με το μέγεθός τους εισχωρούν και κατανέμονται μέσα στον οργανισμό, μέσω του αναπνευστικού συστήματος, δημιουργώντας διάφορες αναπνευστικές και καρδιαγγειακές ασθένειες (Sachinidis et. al.).

## 1.2 ΠΗΓΕΣ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

Τα χαρακτηριστικά των αιωρουμένων σωματιδίων καθορίζονται σε μεγάλο βαθμό από τον τρόπο σχηματισμού και τις πηγές προέλευσή τους. Όταν βρεθούν στην ατμόσφαιρα, μετά την εκπομπή τους, υπόκεινται σε διεργασίες που μπορούν να μεταβάλλουν το σχήμα, το μέγεθος και τη χημική τους σύσταση. Εξίσου σημαντικό είναι ότι τα σωματίδια μπορούν να μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις από τη πηγή εκπομπής τους μέσω του αέρα, άρα να μολύνουν περισσότερες περιοχές της ατμόσφαιρας.

Τα αιωρούμενα σωματίδια κατηγοριοποιούνται σε πρωτογενή και δευτερογενή, ανάλογα με τις πηγές προέλευσή τους, οι οποίες διακρίνονται σε φυσικές και ανθρωπογενείς. Τα πρωτογενή σωματίδια εκπέμπονται απευθείας στην ατμόσφαιρα τόσο από φυσικές (ηφαίστεια, ωκεανοί, έδαφος, βιογενής ύλη κ.α.) όσο και από ανθρωπογενείς πηγές (βιομηχανικές διεργασίες, καύση βιομάζας κ.α.). Οι φυσικές πηγές σχηματίζουν μεγάλα σωματίδια, ενώ οι ανθρωπογενείς μικρότερα από 1μm μεγέθη. Σε αντίθεση, τα δευτερογενή προκύπτουν από χημικές αντιδράσεις και διεργασίες που πραγματοποιούνται στην ατμόσφαιρα και ανήκουν στην κατηγορία του μικρού μεγέθους σωματιδίων.

Η σωματιδιακή ύλη στην ατμόσφαιρα, ανάλογα με τον τρόπο σχηματισμού της, παρουσιάζει διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες. Τα στοιχεία από τα οποία αποτελείται είναι μεταλλικές και κρυσταλλικές ενώσεις, ανόργανα ιόντα, μεγάλες ποσότητες νερού, στοιχειακό και οργανικό άνθρακα. Τα αιωρούμενα σωματίδια έχουν ενεργό ρόλο στις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην ατμόσφαιρα, επηρεάζοντας άμεσα ή έμμεσα το κλίμα, την ποιότητα του αέρα και την υγεία. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες (αεροδυναμικές, προσροφητικές, οπτικές κ.α.) και ο χρόνος ζωής τους καθορίζουν σημαντικά τον τρόπο δράση τους.

Αναλυτικότερα, μερικές από τις σημαντικότερες πηγές και συστατικά των αερολυμάτων είναι οι ακόλουθες (Πίνακας 1):

- Έδαφος / Σκόνη ερήμων: Τα σωματίδια που προέρχονται από τέτοιου είδους πηγές μπορούν να δημιουργούν προβλήματα ορατότητας, τα οποία ενισχύονται από δυνατούς ανέμους. Τα στοιχεία που εντοπίζονται είναι το πυρίτιο, το αλουμίνιο, το ασβέστιο και ο σίδηρος.
- Ωκεανοί / Θάλασσες / Λίμνες / Ποτάμια: Τα αερολύματα αυτά προκύπτουν συνήθως από την επίδραση του ανέμου στην επιφάνεια των πηγών. Μερικά από τα στοιχεία που εντοπίζονται είναι το χλώριο, το νάτριο, το μαγνήσιο και το βρώμιο.
- Ηφαίστεια: Τα ηφαίστεια καθ' όλη τη διάρκεια της ενεργής ή ανενεργής τους κατάστασης εκπέμπουν αερολύματα (πρωτογενή και δευτερογενή). Τα κύρια συστατικά των εκπομπών είναι το διοξείδιο του άνθρακα, το διοξείδιο του θείου, το μεθάνιο και η τέφρα.
- Καύση Βιομάζας: Στην πηγή αυτή ανήκουν φυσικές και ανθρωπογενείς δραστηριότητες και οι κύριες ουσίες που εντοπίζονται είναι οργανικές, αζωτούχες και θειούχες ενώσεις, στοιχειακός και οργανικός άνθρακας .
- Ανθρωπογενείς: Η καύση αστικών απορριμμάτων, οι βιομηχανικές διεργασίες παραγωγής, η οικιακή θέρμανση, η καύση ορυκτών καυσίμων, η γεωργία, είναι μερικές από τις ανθρώπινες δραστηριότητες που συμβάλλουν στη δημιουργία και εκπομπή πρωτογενών και δευτερογενών σωματιδίων, όπως νιτρικά, θειικά, στοιχειακό και οργανικό άνθρακα και σκόνη (Kalivitis et al., 2011).

**Πίνακας 1:** Στοιχεία για λεπτόκοκκα και χονδρόκοκκα σωματίδια.

| | ΛΕΠΤΟΚΟΚΚΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ | ΧΟΝΔΡΟΚΟΚΚΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ |
|---|---|---|
| ΤΡΟΠΟΙ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑΣ | • Πυρηνοποίηση<br>• Συμπύκνωση<br>• Χημικές Αντιδράσεις<br>• Συσσωμάτωση<br>• Νέφη/Ομίχλη | • Αιώρηση Σκόνης<br>• Μηχανικές Διεργασίες |
| ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ | • Θειικά Άλατα<br>• Αμμωνιακά Άλατα<br>• Νερό<br>• Μέταλλα<br>• Στοιχειακός Άνθρακας<br>• Νιτρικά Άλατα<br>• Ιόντα Υδρογόνου<br>• Οργανικά Στοιχεία | • Θραύσματα Ελαστικών<br>• Σπόροι<br>• Γύρη<br>• Σκόνη<br>• Τέφρα (από γαιάνθρακες και πετρέλαιο)<br>• Οξείδια<br>• Κρυσταλλικά στοιχεία<br>• NaCl, $CaCO_3$ |
| ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ | • Υψηλή Διαλυτότητα<br>• Υγροσκοπικά | • Χαμηλή Διαλυτότητα<br>• Μη Υγροσκοπικά |
| ΠΗΓΕΣ | • Καύση Γαιάνθρακα, Πετρελαίου, Βενζίνης<br>• Καύση Βιομάζας<br>• Καύση Ξύλου<br>• Μετατροπή Αέριων Χημικών Ουσιών Σε Στερεά | • Βιομηχανίες<br>• Καλλιέργεια, Εξόρυξη (Αιώρηση Εδάφους)<br>• Βιολογικές Πηγές<br>• Κατασκευές<br>• Κατεδαφίσεις |
| ΧΡΟΝΟΣ ΖΩΗΣ | • Μέρες Έως Μερικές Εβδομάδες | • Λεπτά Έως Μέρες |
| ΑΠΟΣΤΑΣΗ ΠΟΥ ΔΙΑΝΥΟΥΝ | • Εκατοντάδες Έως Χιλιάδες Χιλιόμετρα | • Τοπικά Έως Κάποια Δεκάδες Χιλιόμετρα |

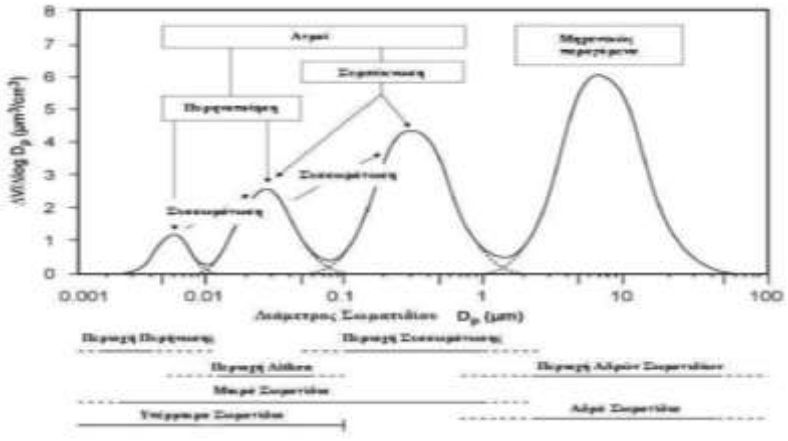
Πρέπει να επισημανθεί ότι σε όλα τα παραπάνω συμβάλλουν και οι μηχανισμοί απομάκρυνσης των αιωρούμενων σωματιδίων από την ατμόσφαιρα. Ορισμένοι από τους μηχανισμούς είναι η βαρυτική εναπόθεση στην επιφάνεια της Γής, η ξηρή εναπόθεση και η υγρή εναπόθεση (κατακρημνίσεις).

## 1.3 ΜΕΓΕΘΟΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΚΑΙ ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΟΥΣ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Τα αιωρούμενα σωματίδια επειδή προκύπτουν από διαφορετικές πηγές έχουν ποικίλα μεγέθη. Ανάλογα με το μέγεθος του κάθε σωματιδίου καθορίζεται και ο χρόνος παραμονής του στην ατμόσφαιρα. Συγκεκριμένα, τα μεγαλύτερα, δηλαδή τα βαρύτερα κατακάθονται γρηγορότερα, ενώ τα μικρότερα αργούν να φτάσουν στην επιφάνεια του εδάφους, με αποτέλεσμα τη διαρκή αιώρησή τους. Το μέγεθος των αιωρούμενων σωματιδίων κυμαίνεται από μερικές δεκάδες νανόμετρα έως μερικά μικρόμετρα. Ο όρος που χρησιμοποιείται συνήθως για την περιγραφή τους είναι η αεροδυναμική διάμετρος. Με τον όρο αυτό ορίζεται η διάμετρος που πρέπει να έχει ένα σφαιρικό σώμα πυκνότητας 1 $g/cm^3$, ώστε κάτω από τις ίδιες συνθήκες να έχει την ίδια ταχύτητα καθίζησης με το υπό εξέταση σωματίδιο (Anderson, (2010*);* Diapouli, (2017*)*).

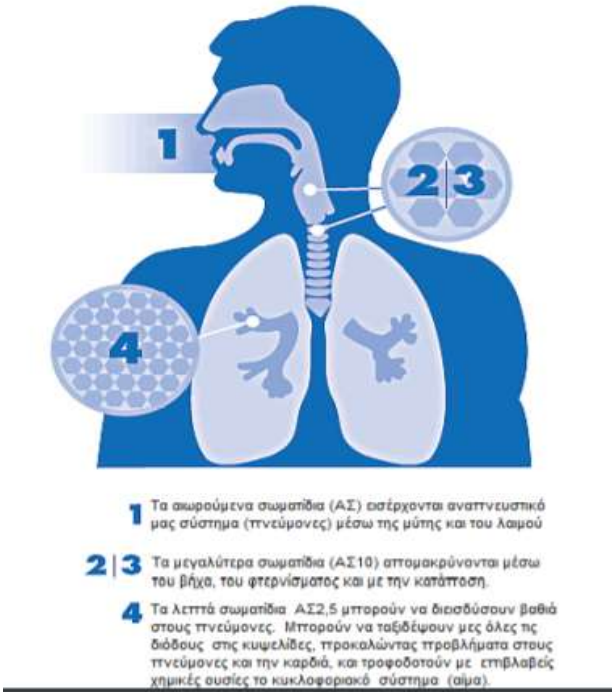
Το 1978 ταξινομήθηκαν τα σωματίδια σε κατηγορίες ανάλογα το μέγεθός τους από τον Whitby (Εικόνα 1). Οι δύο κύριες κατηγορίες είναι τα χονδρόκοκκα (coarse) και τα λεπτόκοκκα (fine) σωματίδια, οι οποίες διαθέτουν υποκατηγορίες (Πίνακας 1).

- Λεπτόκοκκα σωματίδια: Η κατηγορία αυτή διαθέτει τρείς υποκατηγορίες ανάλογα με τη διάμετρό τους. Αρχικά, τα σωματίδια διαμέτρου < 0,01 μm, τα οποία ανήκουν στην περιοχή πυρήνωσης (Nucleation mode) και παράγονται κυρίως από τη συμπύκνωση ουσιών με χαμηλή τάση ατμών (ομογενής πυρήνωση). Τα συγκεκριμένα σωματίδια χαρακτηρίζονται και ως υπέρλεπτα (ultrafine). Στη συνέχεια, υπάρχουν μεγαλύτερης διαμέτρου από 0,01 μm και μικρότερης από 0,1 μm, γνωστά ως πυρήνες Aitken, τα οποία προκύπτουν από την αύξηση μεγέθους μικρών σωματιδίων ή την πυρηνοποίηση. Τελευταία υποκατηγορία είναι τα σωματίδια της περιοχής συσσωμάτωσης (Accumulation mode), τα οποία έχουν διάμετρο από 0,1 μm μέχρι 2,5 μm και προκύπτουν από συσσωμάτωση πολλών σωματιδίων συσσώρευσης ή συμπύκνωση ατμών χαμηλής πτητικότητας.
  Χονδρόκοκκα σωματίδια: Στην κατηγορία αυτή ανήκουν κυρίως σωματίδια που προέρχονται από βιογενείς πηγές. Τα χονδρόκοκκα ή αδρά σωματίδια έχουν διάμετρο μεγαλύτερη από 2,5 μm και αποβάλλονται γρήγορα από την ατμόσφαιρα λόγω βαρυτικής επίδρασης (καθίζηση) και λόγω των δυνάμεων αδράνειας (πρόσκρουση).




**Εικόνα 1:** Σχηματική απεικόνιση της επιφανειακής κατανομής των αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας. (Whitby, 1978, USEPA, 2004)

Μέτρο της προσροφητικής ικανότητας των σωματιδίων αποτελεί η ειδική επιφάνειά τους, η οποία αυξάνεται όσο μειώνεται η διάμετρός τους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, σύμφωνα με έρευνες, τα πιο επικίνδυνα για την υγεία σωματίδια να είναι αυτά με τη μικρότερη διάμετρο, λόγω της μεγαλύτερης διάρκειας αιώρησής τους και της ικανότητάς τους να διεισδύουν αρκετά στο αναπνευστικό σύστημα. Αναλυτικότερα, σωματίδια με διάμετρο 2,5 μm ($PM_{2.5}$) μπορούν να φτάσουν από τη ρινική κοιλότητα μέχρι το μέσο των βρόγχων, ενώ με διάμετρο μικρότερη του 1 μm ($PM_1$) μπορούν να φτάσουν μέχρι τις κυψελίδες των πνευμόνων (Εικόνα 2).




**Εικόνα 2:** Εισαγωγή και διάταξη των αιωρούμενων σωματιδίων στο αναπνευστικό σύστημα (Μουστρής).

## 1.4 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Οι κύριοι μηχανισμοί απομάκρυνσης των αιωρούμενων σωματιδίων από την ατμόσφαιρα είναι η ξηρή εναπόθεση στην επιφάνεια της γης και η υγρή εναπόθεση κατά την οποία ενσωματώνονται σε σταγονίδια των νεφών κατά το σχηματισμό ατμοσφαιρικών κατακρημνίσεων. Συγκεκριμένα, τα σωματίδια συμμετέχουν σε πολλές διεργασίες στην ατμόσφαιρα με αποτέλεσμα τη τροποποίηση της χημικής σύστασης και του μεγέθους τους. Οι κυριότερες διεργασίες στις οποίες συμμετέχουν, περιλαμβάνουν χημικές αντιδράσεις με αέρια, συμπύκνωση ατμών και υδρατμών στην επιφάνεια τους, συσσωμάτωση μικρότερων σε μεγαλύτερα, ενσωμάτωση σε σταγονίδια νερού, οδηγώντας σε κατακρήμνιση μέσω βαρύτητας ή μετά από ενσωμάτωση στις ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις (βροχή, χιόνια).

Αναλυτικότερα οι μηχανισμοί απομάκρυνσης:

- Ξηρή Εναπόθεση: είναι η μεταφορά σωματιδιακής ύλης από την ατμόσφαιρα στην επιφάνεια του εδάφους χωρίς να υπάρχει κατακρήμνιση. Μπορεί να περιέχει θειικά, νιτρικά, αμμωνιακά ιόντα και άλλα συστατικά που συνεισφέρουν στον ευτροφισμό και στην οξίνιση των οικοσυστημάτων, ραδιενεργά στοιχεία, κατιόντα όπως $Na^+$ , $K^+$ , $Ca^{2+}$ και $Mg^{2+}$ και τοξικά βαρέα μέταλλα όπως Pb, Cd και Zn. Αυτό το είδος της εναπόθεσης εξαρτάται από την τύρβη της ατμόσφαιρας, τις χημικές ιδιότητες των εναποτιθέμενων σωματιδίων και από την φύση της

επιφάνειας εναπόθεσης (Seinfeld and Pandis, 1998). Φυσικές επιφάνειες, όπως επιφάνειες με έντονη βλάστηση συνήθως ευνοούν την ξηρή εναπόθεση. Άλλου είδους επιφάνειες, όπως για παράδειγμα επιφάνειες κτιρίων σε αστικές περιοχές, λειτουργούν ως εμπόδια στη ροή των αερολυμάτων, με αποτέλεσμα τον εγκλωβισμό τους ανάμεσά τους.

- Υγρή εναπόθεση: είναι μια φυσική διαδικασία κατά την οποία σωματιδιακή ύλη μεταφέρεται από την ατμόσφαιρα στην επιφάνεια του εδάφους μέσω κατακρημνίσεων (βροχή, χιόνι, χαλάζι). Για να πραγματοποιηθεί η υγρή εναπόθεση τα σωματίδια έρχονται σε επαφή με συμπυκνωμένο νερό στην ατμόσφαιρα και στη συνέχεια πρέπει απομακρύνονται με τον υετό στην επιφάνεια της γης.

## 1.5 ΣΚΟΠΟΣ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η ατμόσφαιρα της Αθήνας επιβαρύνεται από τους αέριους ρύπους και τη σωματιδιακή ύλη, λόγω των αυξημένων εκπομπών από τοπικές ή μακρινές πηγές που μεταφέρονται λόγω της γεωμορφολογίας και των κλιματικών συνθηκών της περιοχής. Επομένως, η γνώση της ποιότητας και της ποσότητας της σωματιδιακής μάζας σε μία τοποθεσία, η αξιολόγηση της συνεισφοράς των φυσικών και ανθρωπογενών πηγών και η εκτίμηση των αρνητικών επιδράσεων στην υγεία και στο περιβάλλον χρήζουν μελέτης.

Σκοπός της παρούσας πτυχιακής εργασίας είναι ο προσδιορισμός και η μελέτη των υδατοδιαλυτών κατιόντων $Na^+$, $NH_4^+$, $K^+$, $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$ στην ατμόσφαιρα της Αττικής κατά τη διάρκεια του χειμώνα 2020. Συγχρόνως, θα παρουσιαστούν οι κυριότερες πηγές των κατιόντων και οι συσχετίσεις των συγκεντρώσεών τους ως ένδειξη των πηγών τους. Η επιλογή της χειμερινής περιόδου έχει ιδιαίτερη σημασία στην ανάλυση, διότι τους χειμερινούς μήνες εμφανίζονται έντονα καιρικά φαινόμενα και ανθρωπογενείς δραστηριότητες που συμβάλουν στη δημιουργία και στην εξάπλωση των αιωρούμενων σωματιδίων και συγκεκριμένα των κατιόντων που μελετώνται. Η συλλογή και η ανάλυση τους διεξήχθηκαν στο Εθνικό Αστεροσκοπείο Αθηνών στην περιοχή του Θησείου στο κέντρο της Αθήνας από ένα Particle Into Liquid Sampler (PILS AD2081) και τη χρήση Ιοντικού Χρωματογράφου (IC 1500).

# 2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

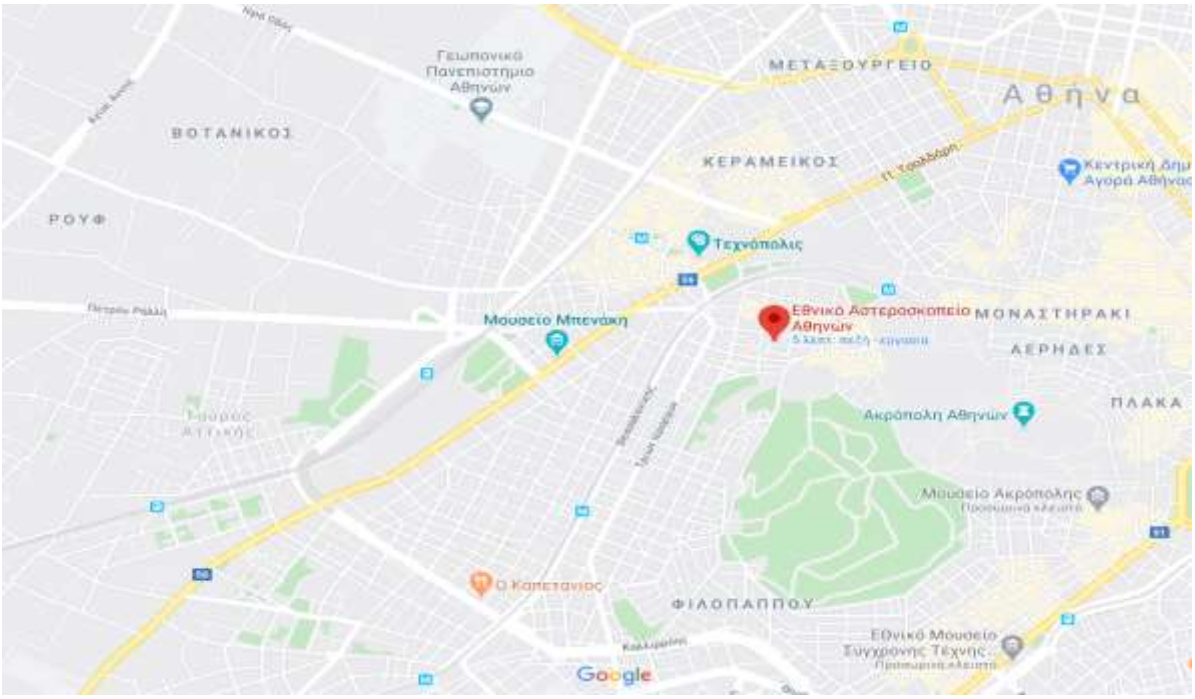
## 2.1 ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ

Σύμφωνα με έρευνες και μελέτες ετών στις μεγαλουπόλεις τα αιωρούμενα σωματίδια αποτελούν τον σοβαρότερο ρύπο. Η Αθήνα όντας η πρωτεύουσα και η πιο πυκνοκατοικημένη πόλη της Ελλάδας αντιμετωπίζει μεγάλο πρόβλημα με τα αιωρούμενα σωματίδια στην ευρύτερη περιοχή της. Η γεωμορφολογία της είναι αρκετά σύνθετη. Βρίσκεται στο Λεκανοπέδιο Αττικής, το βόρειο, ανατολικό, και δυτικό τμήμα της περικλείονται από βουνά, ενώ το νότιο από θάλασσα. Το κλίμα της είναι υποτροπικό Μεσογειακό, με κύριο χαρακτηριστικό την εναλλαγή παρατεταμένων ζεστών, ξηρών καλοκαιριών και ήπιων, υγρών χειμώνων.

Η Αθήνα διαθέτοντας τα παραπάνω γεωμορφολογικά χαρακτηριστικά αντιμετωπίζει διάφορα φαινόμενα που επιβαρύνουν τη ρύπανσή της. Η μορφή ‘λεκάνης’ που σχηματίζεται ευνοεί την ανάπτυξη θερμοκρασιακών αναστροφών, με αποτέλεσμα τον εγκλωβισμό των παραγόμενων αέριων ρύπων (Vassilakos et al., 2005; Grivas et al., 2008; Kanakidou et al., 2011). Κατά τη διάρκεια του φαινομένου της θερμοκρασιακής αναστροφής, η θερμοκρασία του αέρα αντί να μειώνεται με την αύξηση του ύψους, αυξάνεται, ψύχοντας έτσι το στρώμα του αέρα που βρίσκεται κοντά στο έδαφος. Τα θερμότερα αέρια στρώματα, τα οποία βρίσκονται πάνω από τα ψυχρότερα, δρουν ως ένα ‘καπάκι’, το οποίο δεν επιτρέπει την ανανέωση της ατμόσφαιρας. Συνεπώς, ενισχύεται ο εγκλωβισμός των αέριων ρύπων και η επιβάρυνση της ποιότητας του αέρα.

Τα παραπάνω προβλήματα εντείνονται σε περιοχές με μεγάλο αριθμό πηγών εκπομπής ρύπων, όπως είναι και το κέντρο της Αθήνας. Η κυκλοφορία πολλών οχημάτων, τα διάφορα συστήματα θέρμανσης, η έλλειψη βροχοπτώσεων και η μεταφορά σκόνης από ερήμους (Sahara dust event), φαινόμενο που εντοπίζεται σε πολλές Νότιες Ευρωπαϊκές πόλεις, λόγω της επιρροής των νότιων-νοτιοδυτικών αέριων μαζών (Mihalopoulos et al., 1997) είναι μερικά από τα αίτια, τα οποία έχουν αυξήσει τις συγκεντρώσεις σωματιδιακής μάζας στην Αθήνα.

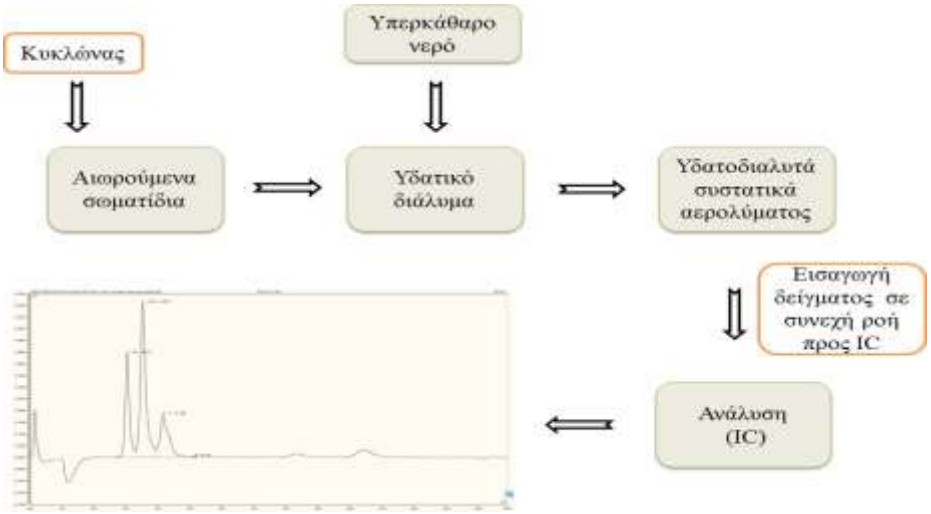
Ο σταθμός όπου πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις της ιοντικής σύστασης της ατμόσφαιρας βρίσκεται στο Θησείο, στο λόφο των Νυμφών στο κέντρο της Αθήνας (Εικόνα 3). Η θέση του σταθμού έχει ιδιαίτερη σημασία, βρίσκεται στο αστικό κέντρο του Νομού, περιβάλλεται από το ενεργότερο κυκλοφοριακό δίκτυο της πόλης και από πολυάριθμες κατοικίες, ενώ παράλληλα, λόγω της γεωμορφολογίας του συγκεντρώνει όλους τους αέριος ρύπους. Στην περίοδο της δειγματοληψίας (Νοέμβριος 2019-Φεβρουάριος 2020) εντείνεται το πρόβλημα συσσώρευσης ρύπων, γι αυτό και αποτελεί ιδανική περίοδο για τη μελέτη μας. Το διάστημα αυτό υπάρχει εντεταμένη εμφάνιση επεισοδίων ρύπανσης στην Αθήνα, τα οποία σε σημαντικό βαθμό, οφείλονται σε καύση βιομάζας και συγκεκριμένα σε χρήση διαφορετικών υλικών και ποιότητας ξύλου (Fourtziou et .al.,2017), αλλά και σε συνεχή χρήση ορυκτών καυσίμων σε οικιακά συστήματα θέρμανσης αλλά και στα οχήματα. Συγχρόνως, οι υψηλές ταχύτητες ανέμων που επικρατούν στην πλειονότητα του χειμώνα επηρεάζουν και δημιουργούν τη διασπορά των κατιόντων που μελετάμε.




**Εικόνα 3:** Τοποθεσία του σταθμού δειγματοληψίας στο Θησείο (Εθνικό Αστεροσκοπείο Αθηνών – 37°58′24″N 23°43′6″E) (Πηγή: https://www.google.gr/maps/)

## 2.2 ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ (PARTICLE INTO LIQUID SAMPLER-ION CHROMATOGRAPHY; PILS-IC) - ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των αερολυμάτων σε νάτριο ($Na^+$), αμμώνιο ($NH_4^+$), κάλιο ($K^+$), μαγνήσιο ($Mg^{2+}$) και ασβέστιο ($Ca^{2+}$) στη συγκεκριμένη μελέτη πραγματοποιήθηκε με ένα σύστημα Particle Into Liquid Sampler (PILS-IC) κατά τη διάρκεια της χειμερινής περιόδου (Νοέμβριος 2019 – Φεβρουάριος 2020). Το σύστημα επιτυγχάνει γρήγορη, αυτοματοποιημένη συνεχή μέτρηση της χημικής σύνθεσης και των συγκεντρώσεων των ιόντων που αποτελούν υδατοδιαλυτά συστατικά του περιβάλλοντος αερολύματος. Η βασική του λειτουργία στηρίζεται στην ανάμειξη σωματιδίων με κορεσμένους υδρατμούς για την παραγωγή σταγονιδίων, τα οποία συλλέγονται εύκολα έπειτα από την πρόσκρουσή τους σε μια ύαλο κρούσης και μαζί με την επίδραση σταθερής ροής υπερκάθαρου νερού δημιουργείται ροή υγρού (Weber et al.,2001). Η παραγόμενη ροή κατευθύνεται και αναλύεται σε έναν ιοντικό χρωματογράφο για την ποσοτική μέτρηση των ιοντικών συστατικών του (Εικόνα 4).



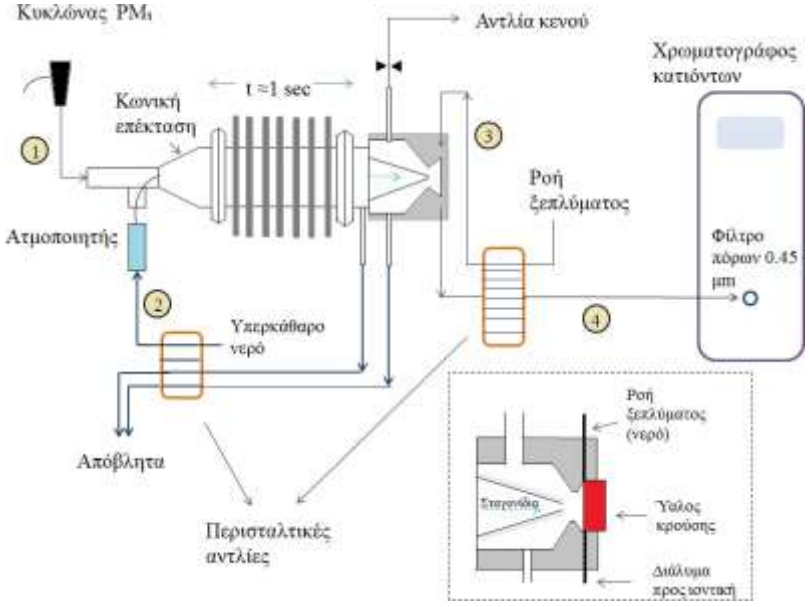

**Εικόνα 4:** Διάγραμμα ροής ενός συστήματος PILS-IC ( Fourtziou, 2014).

### 2.2.1 PARTICLE INTO LIQUID SAMPLER (PILS)

Η διαδικασία της ανάλυσης αρχίζει με την αυτοματοποιημένη συλλογή ατμοσφαιρικών αιωρούμενων σωματιδίων από ένα κυκλώνα, που επιτρέπει ορισμένου μεγέθους σωματίδια να εισέλθουν, συγκεκριμένα τα $PM_1$ (σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο < 1μm), με τη βοήθεια μιας αντλίας κενού σταθερής ροής (Εικόνα 5, (1)). Το δείγμα αναμειγνύεται στη συνέχεια με υδρατμούς, που προκύπτουν με την ατμοποίηση υπερκάθαρου νερού, το οποίο μέσω περισταλτικής αντλίας φτάνει στο PILS (Εικόνα 6). Η ταχεία αδιαβατική ψύξη του θερμότερου ατμού από το ψυχρότερο δείγμα περιβάλλοντος δίνει υψηλό υπερκορεσμό των υδρατμών. Λόγω του υπερκορεσμένου περιβάλλοντος του PILS τα αιωρούμενα σωματίδια που έχουν εισέλθει σε αυτό σταδιακά αναπτύσσονται (Fourtziou et al., 2017). Το τελικό μέγεθός τους εξαρτάται από τις αρχικές συνθήκες (θερμοκρασίας και υγρασίας) και το ποσοστό μάζας των δύο ροών (υδρατμών και δείγματος). Ο διαχωρισμός και το τελικό μέγεθος των σταγονιδίων ( Dp >1mm) πραγματοποιείται με την πρόσκρουσή τους σε μια ύαλο, επιφάνεια quartz, που διαβρέχεται συνεχώς. Στην πρόσκρουση τον σωματιδίων πάνω στην επιφάνεια συνεισφέρει η κωνική κοιλότητα του δειγματολήπτη (Εικόνα 5, (2)). Σε μια αυλάκωση στο εξωτερικό άκρο της επιφάνειας πρόσκρουσης είναι τοποθετημένο ένα σωληνάκι αποβλήτων. Ταυτόχρονα, εισάγεται απιονισμένο νερό υψηλής καθαρότητας στην κοιλότητα του PILS , το οποίο οδηγεί τα παραγόμενα σταγονίδια μέσω ροής στο σωληνάκι εξόδου (Εικόνα 5, (3)). Η τελική έξοδος είναι ένα διάλυμα που περιέχει τα διαλυτά ιόντα των συλλεγόμενων σωματιδίων αερολύματος και έχει ταχύτητα ροής 0,1 $ml*min^{-1}$. Ο σχεδιασμός και η αρχή λειτουργίας του περιγράφεται αναλυτικά από τον Orsini et al. 2003.

Πριν την εισαγωγή στον Ιοντικό Χρωματογράφο η ροή του δείγματος φιλτράρεται από ένα φίλτρο πόρων 0,45μm (Εικόνα 5, (4)). Όλες οι ροές του συστήματος ρυθμίζονται μέσω μιας περισταλτικής αντλίας.

Για το σωστό έλεγχο και την ομαλή λειτουργία του συστήματος PILS, πριν την έναρξη της δειγματοληψίας, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές, ώστε να διαπιστωθεί η ικανότητά του να παρακολουθεί σωστά τα κατιόντα ($Na^+$, $NH_4^+$, $K^+$, $Mg^{2+}$ και $Ca^{2+}$) στα δείγματα αέρα.




**Εικόνα 5:** Σχηματική απεικόνιση του Particle Into Liquid Sampler (Fourtziou, 2014). Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στη μελέτη μας διαθέτει μία περισταλτική αντλία που ρυθμίζει όλες τις ροές.

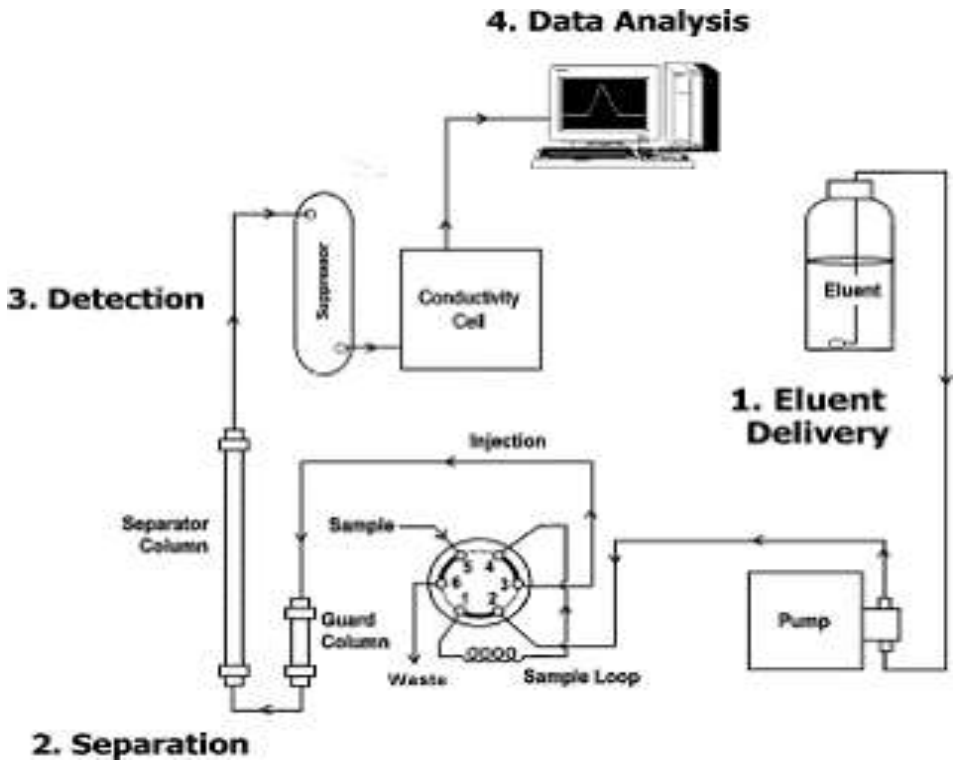
**Εικόνα 6:** Απεικόνιση του Particle Into Liquid Sampler και της περισταλτικής αντλίας.

### 2.2.2 ΙΟΝΤΙΚΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ( IC)

Η ανάλυση των δειγμάτων ολοκληρώνεται με την τεχνική της ιοντικής χρωματογραφίας (IC) (Εικόνα 7). Η τεχνική αυτή αναπτύχθηκε το 1975 από τους Small, Stevens και Baumann, για την ανίχνευση, τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό ανόργανων και οργανικών ιόντων. Αποτελεί υψηλής πίεσης υγρό χρωματογράφο με χημική καταστολή της αγωγιμότητας υποβάθρου και ανίχνευση των ιόντων μέσω ενός αγωγιμομετρικού ανιχνευτή. Παράλληλα, μετά τη στήλη διαχωρισμού (separator column) διαθέτει μια στήλη καταστολής (suppressor column).

Στην ανάλυση κατιόντων ο διαλύτης έκλουσης που χρησιμοποιείται είναι όξινος και διαχωρίζονται τα κατιόντα που παραμένουν ιονισμένα σε pH>9. Αντίθετα, στην ανάλυση ανιόντων ο διαλύτης έκλουσης είναι βασικός και διαχωρίζονται αποτελεσματικά όσα ανιόντα παραμένουν ιονισμένα σε pH<8. Επίσης, σημαντικό ρόλο στον διαχωρισμό των ιόντων έχει και η στήλη διαχωρισμού. Αποτελείται από ρητίνες στις οποίες γίνεται η ανταλλαγή των ιόντων του δείγματος με τα ιόντα της ρητίνης. Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται λόγω του διαφορετικού συντελεστή εκλεκτικότητας κάθε ιόντος από την κινητή φάση και του υλικού πληρώσεως της στήλης. Κάθε ιόν δεσμεύεται σε διαφορετικό χρόνο πάνω στην ρητίνη.

Η διάταξη του Ιοντικού Χρωματογράφου που χρησιμοποιήθηκε στην εφαρμογή μας αποτελείται από ένα δοχείο που περιέχει τον διαλύτη εκλούσεως, συγκεκριμένα MSA συγκέντρωσης 20 Mm, μία αντλία σταθερής παροχής $1ml*min^{-1}$ που ρυθμίζει τη ροή στο διαλύτη, μία περιστρεφόμενη βαλβίδα με βρόγχο συγκεκριμένης χωρητικότητας δείγματος, μέσω της οποίας πραγματοποιείται η εισαγωγή δείγματος, μία στήλη διαχωρισμού (προστήλη και κανονική), μία στήλη καταστολής (ή μεμβράνη καταστολής) για την εξουδετέρωση της υψηλής αγωγιμότητας που παρουσιάζει ο διαλύτης έκλουσης, η οποία επικαλύπτει το σήμα των αναλυόμενων ιόντων και τέλος έναν ανιχνευτή μέτρησης της αγωγιμότητας του διερχόμενου υγρού. Τα δεδομένα καταγράφονται και στέλνονται σε ένα σύστημα καταγραφής, ένα λογισμικό σε ηλεκτρονικό υπολογιστή με δυνατότητα ολοκλήρωσης και ποσοτικού προσδιορισμού.




**Εικόνα 7:** Τυπική σχηματική απεικόνιση του ιοντικού χρωματογράφου. (Πηγή: http://english.gyig.cas.cn/rs/fs/200908/t20090813_31642.html)

### 2.2.3 ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

Τα βήματα που ακολουθήθηκαν κάθε φορά πριν και κατά τη διάρκεια της αυτοματοποιημένης δειγματοληψίας-ανάλυσης είναι:

1)Έλεγχος της αντλίας κενού και της ροής του αέρα.

2)Έλεγχος και ρύθμιση της περισταλτικής αντλίας (Εικόνα 8, (α)).

3)Έλεγχος της ροής και προσθήκη υπερκάθαρου νερού και διαλύτη έκλουσης (eluent) στα αντίστοιχα δοχεία (Εικόνα 8, (β) και (γ)).

4)Απαέρωση (perge) ώστε να μην υπάρχουν φυσαλίδες στο σύστημα και δημιουργηθεί πρόβλημα στον Ιοντικό Χρωματογράφο.

5)Αλλαγή στα σωληνάκια που χρησιμοποιούνται για την τροφοδοσία του PILS με υπερκάθαρο νερό, για ξέπλυμα, για εισαγωγή δείγματος στην ιοντική χρωματογραφία και για τα απόβλητα όταν χρειάζεται (Εικόνα 8, (δ) και (ε)).

6)Καθαρισμός της επιφάνειας κρούσης (Εικόνα 8, (ζ)).

7)Έλεγχος θερμοκρασίας του ατμοποιητή (150 $^{o}$C).

8)Έλεγχος της ταχύτητας ροής του δείγματος (1ml*min$^{-1}$) που εισέρχεται στον Ιοντικό Χρωματογράφο (Εικόνα 8, (η)).

9)Αλλαγή φίλτρου στην είσοδο του Ιοντικού Χρωματογράφου.

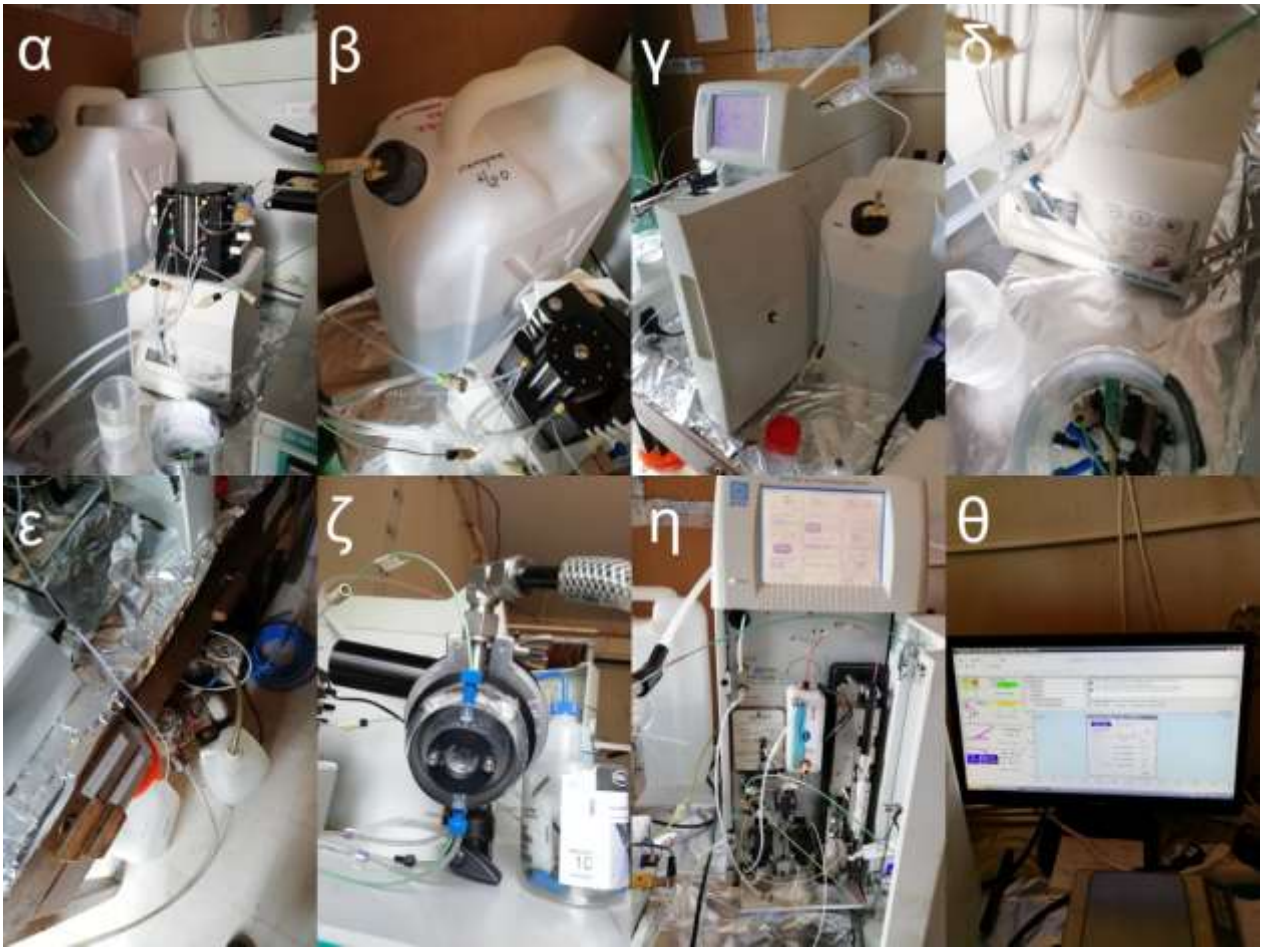
10)Κατασκευή sequences στο λογισμικό ‘Chromeleon’ και στη συνέχεια έναρξη της ανάλυσης (Εικόνα 8, (θ)).

11)Έλεγχος πρώτων χρωματογραφημάτων για τη σωστή ροή της ανάλυσης (Εικόνα 9).

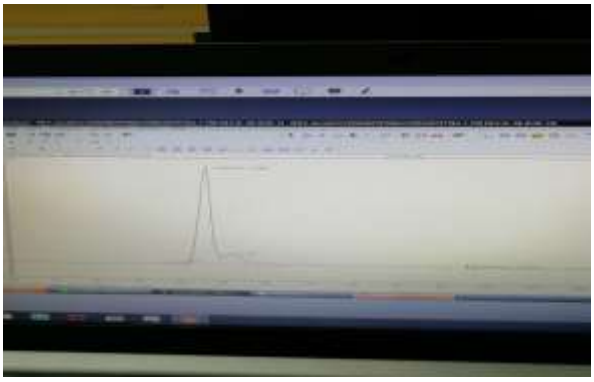
12) Πριν την έναρξη νέων sequences, παρασκευάζεται ο διαλύτης έκλουσης (eluent). Η παρασκευή του πραγματοποιείται σε δύο στάδια. Αρχικά, παρασκευάζεται ένα διάλυμα MSA ενδιάμεσης συγκέντρωσης (C=0,4M) με αραίωση του πυκνού MSA (99%) και στη συνέχεια το τελικό διάλυμα (C=20mM) με αραίωση του ενδιάμεσου διαλύματος. Το μεθανοσουλφονικό οξύ ή μεθυλοσουλφονικό οξύ (MSA, MethaneSulfonic Acid) είναι ένα ισχυρό οξύ (pKa = -2),άχρωμο υγρό με συντακτικό τύπο $CH_3SO_3H$.

Παρασκευή του ενδιάμεσου διαλύματος MSA: Σε ογκομετρική φιάλη των 500ml, προστέθηκαν αρχικά λίγα ml υπερκάθαρου νερού (περίπου 100ml), στη συνέχεια 60 ml πυκνό MSA (99%) και στο τέλος συμπληρώθηκε η φιάλη με υπερκάθαρο νερό λίγο πριν την χαραγή. Αφού σταθεροποιήθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (εξώθερμη αντίδραση) συμπληρώθηκε υπερκάθαρο νερό μέχρι τη χαραγή και ανακινήθηκε.

Παρασκευή τελικού διαλύματος έκλουσης: Σε δοχείο προστέθηκαν 10 lt υπερκάθαρου νερού και στη συνέχεια 100 ml από το ενδιάμεσο διάλυμα MSA.




**Εικόνα 8 :** Απεικόνιση Συστήματος Ανάλυσης. (α) Περισταλτική αντλία, (β) Δοχείο υπερκάθαρου νερού, (γ) Δοχείο διαλύτη έκλουσης, (δ) Σωληνάκια σύνδεσης του PILS με το δοχείο νερού, τα απόβλητα και τον ιοντικό χρωματογράφο, (ε) Δοχείο αποβλήτων, (ζ) Ύαλος κρούσης, (η) Ιοντικός Χρωματογράφος και (θ) Λογισμικό 'Chromeleon' για την καταγραφή των δεδομένων και τις ολοκληρώσεις των χρωματογραφημάτων.



**Εικόνα 9:** Χρωματογράφημα των ιόντων $Na^+$, $NH_4^+$, $K^+$, $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$.

## 2.3 ΈΛΕΓΧΟΣ ΚΑΙ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ ΙΟΝΤΙΚΟΥ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΟΥ (IC)

Πριν την έναρξη των αναλύσεων πραγματοποιήθηκε βαθμονόμηση του Ιοντικού Χρωματογράφου με πρότυπα διαλύματα (calibration standards), τα οποία είχαν εύρος συγκεντρώσεων 25 ppb, 50 ppb, 200ppb και 250ppb. Τα αρχικά διαλύματα και τα πρότυπα φυλάχθηκαν στο ψυγείο μετά την προσθήκη χλωροφορμίου ($CHCl_3$) ως συντηρητικό.

Η διαδικασία βαθμονόμησης ξεκίνησε με τη χειροκίνητη έγχυση των προαναφερόμενων προτύπων διαλυμάτων στον Ιοντικό Χρωματογράφο Dionex 1500. Τα αποτελέσματα αυτών των αναλύσεων έδωσαν μια εξίσωση που χρησιμοποιήθηκε ως καμπύλη βαθμονόμησης.

# 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

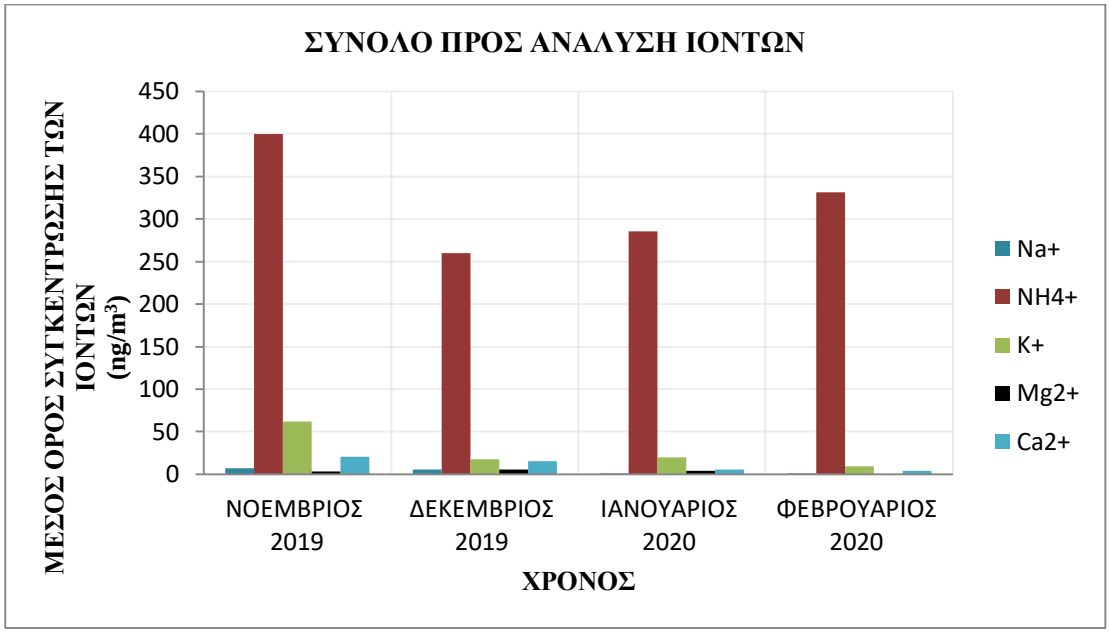
## 3.1 ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΙΟΝΤΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ

Στην ενότητα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι μεταβολές συγκεντρώσεων των υδατοδιαλυτών ιόντων $Na^+$, $NH_4^+$, $K^+$, $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$ που αναλύθηκαν, για τους μήνες Νοέμβριο 2019 – Φεβρουάριο 2020. Αρχικά παρουσιάζεται ο πίνακας και το αντίστοιχο γράφημα με τη μέση συγκέντρωση κάθε ιόντος ανά μήνα (Πίνακας 2) (Γράφημα 1). Στη συνέχεια, αναλύονται σε ξεχωριστές υποενότητες οι διακυμάνσεις της συγκέντρωσης κάθε ιόντος κατά τη διάρκεια της περιόδου μελέτης, και σε ωριαία βάση. Συγχρόνως, για την καλύτερη ερμηνεία των αποτελεσμάτων προσδιορίζονται οι πιθανές πηγές προέλευσή τους.

Στον παρακάτω πίνακα αναφέρονται οι μέσες συγκεντρώσεις των υδατοδιαλυτών ιόντων που μελετήθηκαν (Πίνακας 2). Όπως παρατηρείται, η συγκέντρωση του $NH_4^+$ είναι αισθητά υψηλότερη κάθε μήνα και ακολούθως εντοπίζεται η ποσότητα του $K^+$, του $Ca^{2+}$, του $Na^+$ και του $Mg^{2+}$ .

**Πίνακας 2:** Απεικόνιση της μέσης συγκέντρωσης των ιόντων $Na^+$, $NH_4^+$, $K^+$, $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$ για τους μήνες Νοέμβριο 2019 – Φεβρουάριο 2020 .

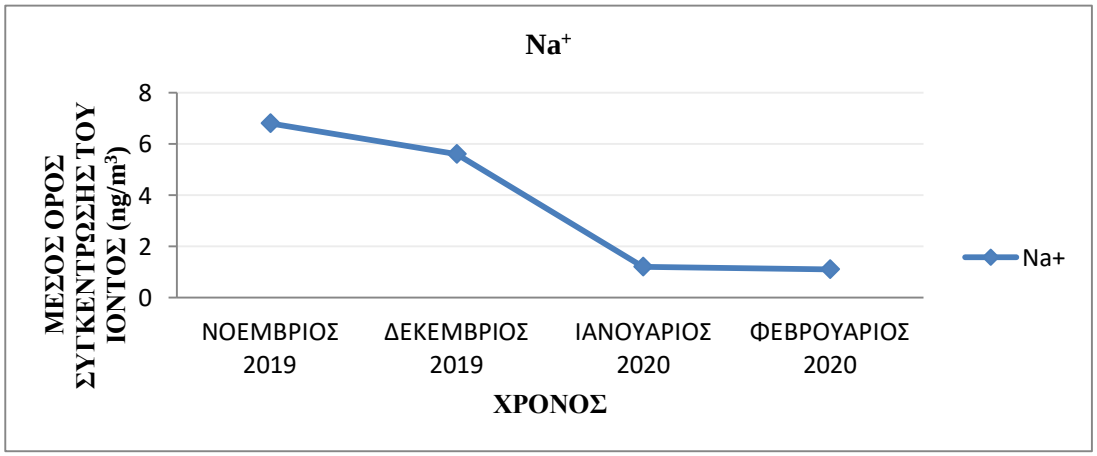
| ΧΡΟΝΟΣ / ΜΕΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΙΟΝΤΩΝ (ng/m³) | ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2019 | ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ 2019 | ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ 2020 | ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2020 | ΣΥΝΟΛΙΚΟΣ ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ |
|---|---|---|---|---|---|
| **$Na^+$** | 6,8 ± 10,6 | 5,6 ± 25,8 | 1,2± 0,8 | 1,1± 0,5 | 3,7± 17,5 |
| **$NH_4^+$** | 400 ± 207,9 | 259,8 ± 198,9 | 285,8 ± 207,4 | 331,3 ± 128,6 | 319,2 ± 205,3 |
| **$K^+$** | 61,9 ± 47,3 | 17,5 ± 19,6 | 20,2 ± 60,4 | 9,0 | 27,1± 44,6 |
| **$Mg^{2+}$** | 3,0 ± 6,5 | 5,2 ± 15 | 3,9 ± 6,4 | | 3,0 ± 10,4 |
| **$Ca^{2+}$** | 20,6 ± 44,3 | 15,1 ± 65,6 | 5,6 ± 11,6 | 4,4 ± 2,7 | 11,4 ± 53,5 |



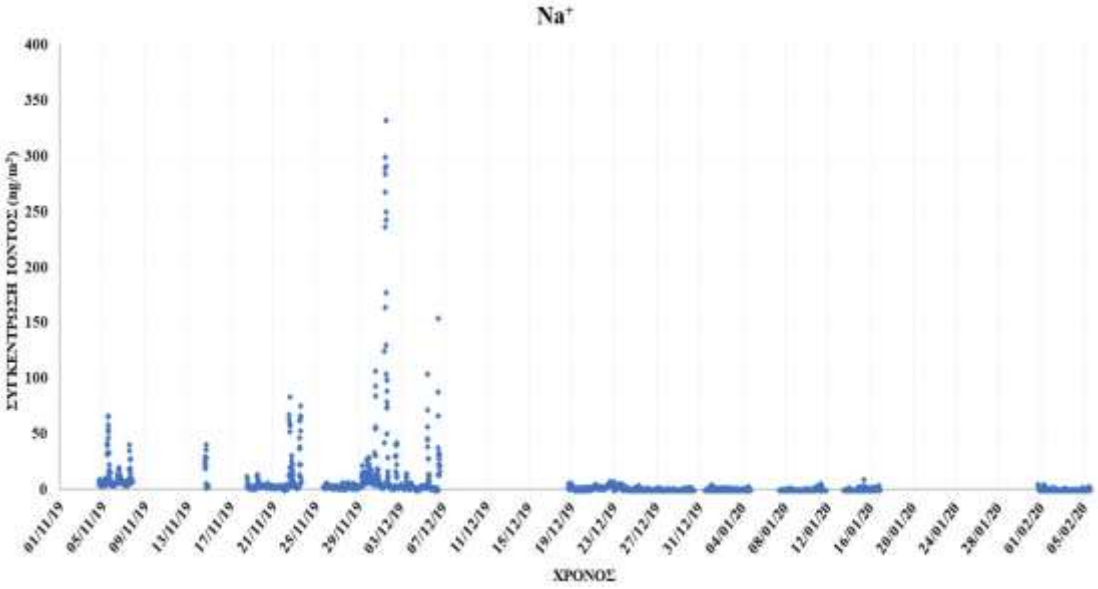

**Γράφημα 1:** Γραφική παράσταση των μέσων συγκεντρώσεων των υδατοδιαλυτών ιόντων $Na^+$, $NH_4^+$, $K^+$, $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$ για τους μήνες Νοέμβριο 2019 – Φεβρουάριο 2020.

### 3.1.1 ΝΑΤΡΙΟ ($Na^+$)

Το ιόν του $Na^+$ ανήκει στην κατηγορία των μετάλλων και αποτελεί ένα από τα κύρια και απαραίτητα συστατικά των ζώντων οργανισμών και των θαλασσίων υδάτων. Στην παρούσα εργασία βρέθηκε αυξημένη συγκέντρωση των κατιόντων νατρίου κατά τη διάρκεια του Νοεμβρίου και του Δεκεμβρίου με τιμές 6,8 ± 10,6 ng/m$^3$ και 5,6 ± 25,8 ng/m$^3$ αντίστοιχα (Γράφημα 2). Το γεγονός αυτό μπορεί να συνδέεται με περιόδους που χαρακτηρίζονται από μεγάλες ταχύτητες ανέμου και με προέλευση από θαλάσσιες περιοχές, διευκολύνοντας τη μεταφορά των σωματιδίων από την πηγή τους στην περιοχή της δειγματοληψίας (Fourtziou et al., 2017). Συγκεκριμένα, τα νότια και τα δυτικά προάστια της Αττικής περικλείονται από θάλασσα, γεγονός που μαζί με την επίδραση ανέμων θαλάσσιας προέλευσης μπορεί να επηρεάσει τις συγκεντρώσεις του κατιόντος νατρίου κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας.

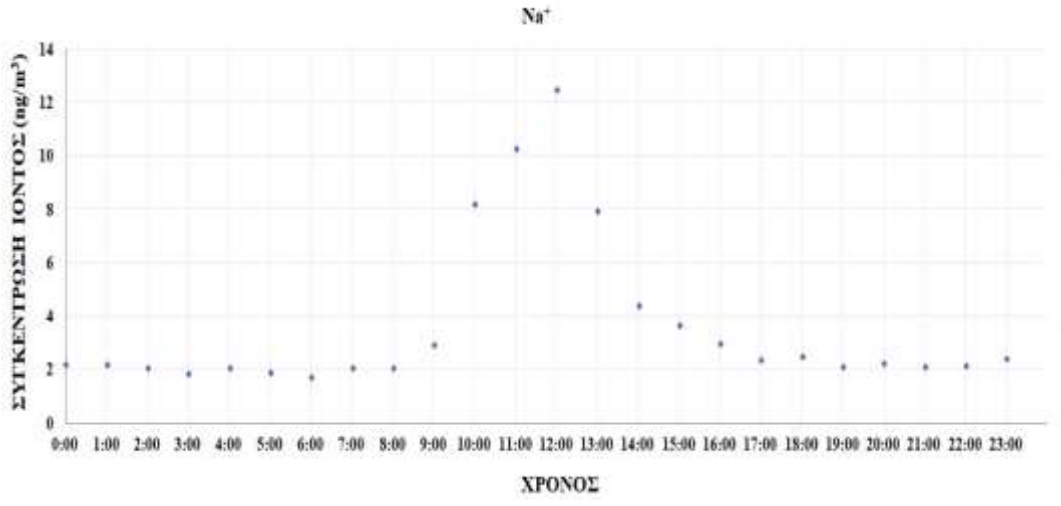



**Γράφημα 2:** Μεταβολή της μέσης συγκέντρωσης του $Na^+$ για τους μήνες Νοέμβριο 2019 – Φεβρουάριο 2020.




**Γράφημα 3:** Μεταβολή των συγκεντρώσεων του ιόντος Νατρίου (Sodium) $Na^+$ στα αερολύματα στην Αθήνα κατά την περίοδο Νοέμβριος 2019 - Φεβρουάριος 2020.

Στο παραπάνω γράφημα (Γράφημα 3) παρατηρείται αυξητική τάση της συγκέντρωσης του ιόντος νατρίου την περίοδο 04/11/2020 – 07/12/2020, με μέγιστη συγκέντρωση 333 ng/m$^3$ στις 01/12/2020. Αντίθετα, τον υπόλοιπο Δεκέμβριο παρατηρείται πτωτική τάση στις τιμές του ιόντος, όπου σταθεροποιούνται σχετικά τους μήνες Ιανουαρίου και Φεβρουαρίου. Η μεταβολή της συγκέντρωσης του ιόντος, ως κύριο συστατικό της θάλασσας, είναι ανάλογη με τις ταχύτητες του ανέμου και τη δημιουργία σταγονιδίων στην επιφάνεια της θάλασσας (Fourtziou et al., 2017). Συνεπώς, ισχυροί άνεμοι θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε υψηλές συγκεντρώσεις, μεταφέροντας σωματίδια που δημιουργούνται με αυτόν τον τρόπο, συνεισφέροντας στα υψηλά επίπεδα που παρατηρούνται.

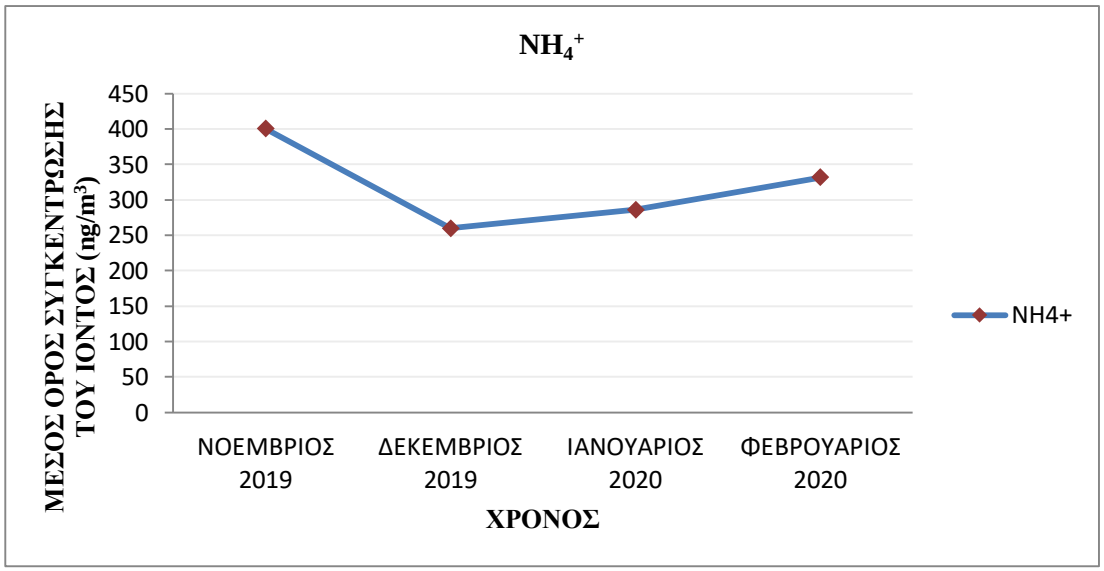



**Γράφημα 4:** Μέση ημερήσια μεταβολή των συγκεντρώσεων του ιόντος Νατρίου (Sodium) $Na^+$ σε ημερήσια βάση, στα αερολύματα στην Αθήνα την περίοδο Νοεμβρίου 2019 - Φεβρουαρίου 2020.

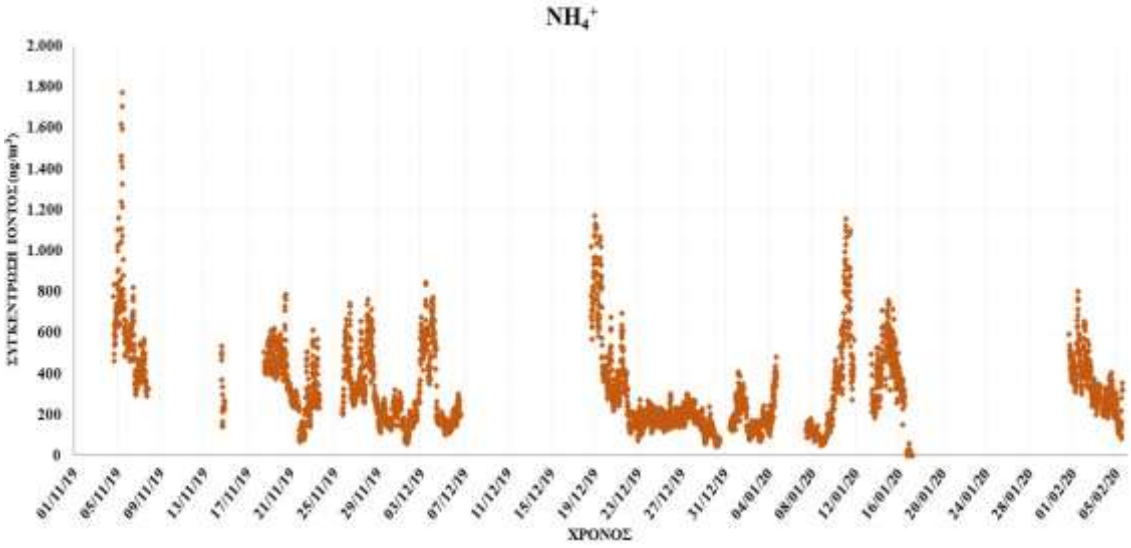
Παρατηρώντας τα αποτελέσματα της περιόδου δειγματοληψίας και υπολογίζοντας το μέσο όρο των συγκεντρώσεων του ιόντος νατρίου ανά ώρα μέσα στην ημέρα, προέκυψε το παραπάνω γράφημα (Γράφημα 4). Σε αυτό παρουσιάζεται σταθερή τιμή μέσης συγκέντρωσης, περίπου 2 ng/m$^3$, κατά τις ώρες 0:00–8:00 και 17:00-23:00, αυξητική τάση το διάστημα 9:00-12:00, όπου φτάνει στη μέση μέγιστη τιμή περίπου 12,5 ng/m$^3$ στις 12:00 και καθοδική τάση το διάστημα 12:00-17:00. Η αύξηση της συγκέντρωσης του ιόντος στο χρονικό διάστημα 9:00-12:00 θα μπορούσε να υποδηλώνει μία επιπλέον πηγή εκπομπής του νατρίου, πέρα από τα θαλάσσιας προέλευσης αιωρούμενα σωματίδια, όπου είναι σταθερά ενεργή τις συγκεκριμένες πρωινές ώρες, κατά τη διάρκεια της περιόδου μετρήσεων. Συγκεκριμένα, σε προηγούμενη έρευνα που είχε πραγματοποιηθεί στην ίδια θέση μελέτης, το νάτριο είχε εμφανίσει καλή συσχέτιση με δείκτες καύσης βιομάζας, όπως το $K^+$ (Fourtziou et al., 2017), επομένως πιθανή πηγή μπορεί να αποτελεί η συγκεκριμένη πηγή.

### 3.1.2 ΑΜΜΩΝΙΟ (NH4+)

Το ιόν αμμωνίου (ammonium) είναι ένα θετικά φορτισμένο πολυατομικό κατιόν με χημικό τύπο $NH_4^+$. Στην παρούσα εργασία σημειώθηκε αυξημένη συγκέντρωση των κατιόντων αμμωνίου, σε σύγκριση με τα υπόλοιπα προς μελέτη ιόντα, καθόλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας με μέση συγκέντρωση 319,2 ± 205,3 ng/m$^3$ (Γράφημα 5). Τα έντονα φαινόμενα καύσης βιομάζας και παραγωγής καυσαερίων, τα οποία λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια του χειμώνα, σε συνδυασμό με κατάλληλες ταχύτητες ανέμου στην περιοχή μελέτης, μπορούν να διευκολύνουν τη μεταφορά των κατιόντων από την πηγή τους στην περιοχή της δειγματοληψίας (Fourtziou et al., 2017).

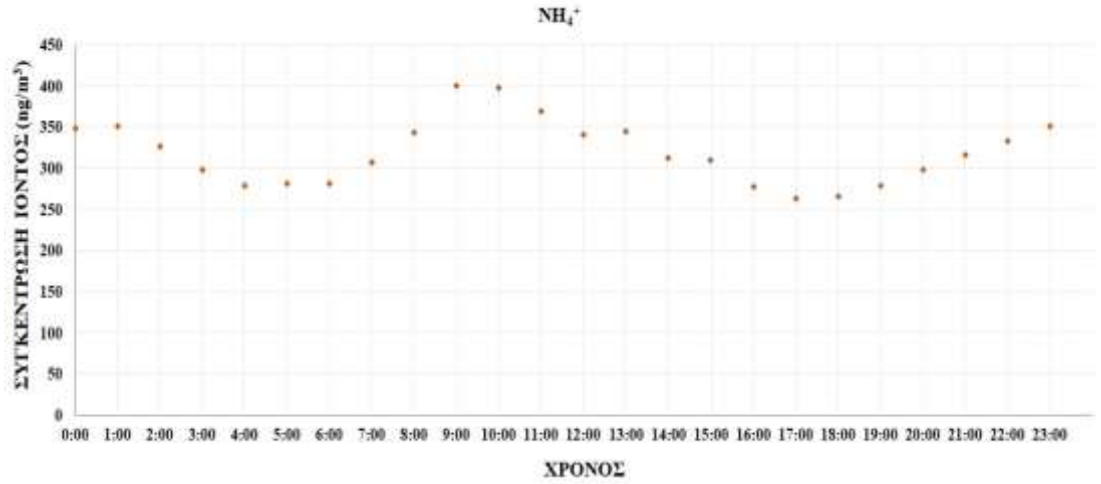



**Γράφημα 5:** Μεταβολή της μέσης συγκέντρωσης του $NH_4^+$ για τους μήνες Νοέμβριο 2019 – Φεβρουάριο 2020.




**Γράφημα 6:** Μεταβολή των συγκεντρώσεων του ιόντος Αμμωνίου (Ammonium) $NH_4^+$ στα αερολύματα στην Αθήνα κατά την περίοδο Νοέμβριος 2019 - Φεβρουάριος 2020.

Στο παραπάνω γράφημα (Γράφημα 6) παρατηρούνται υψηλές τιμές του ιόντος αμμωνίου σε σχέση με τα υπόλοιπα ιόντα, κατά τη διάρκεια της πειραματικής περιόδου, με μέγιστη συγκέντρωση 1775 ng/m$^3$ στις 05/11/2020. Η έντονη παρουσία του ιόντος στην ατμόσφαιρα τη χειμερινή περίοδο πιθανόν οφείλεται στη συνεχή εκπομπή των πηγών του, την εποχή αυτή. Η κύρια πηγή του $NH_4^+$ είναι τα καυσαέρια από τα αυτοκίνητα και τα εργοστάσια, η καύση βιομάζας και τα γεωργικά απόβλητα που περιέχουν αμμωνία. Η αυξητική τάση που χαρακτηρίζει τις συγκεντρώσεις του στο σταθμό του Θησείου θα μπορούσε να εντείνεται περισσότερο από τοπικές πηγές σε συνδυασμό με ευνοϊκές τοπικές μετεωρολογικές συνθήκες, δηλαδή έλλειψη βροχοπτώσεων και χαμηλής ταχύτητας ανέμους, όπου δεν ευνοούν τη διασπορά των ρύπων από την περιοχή.



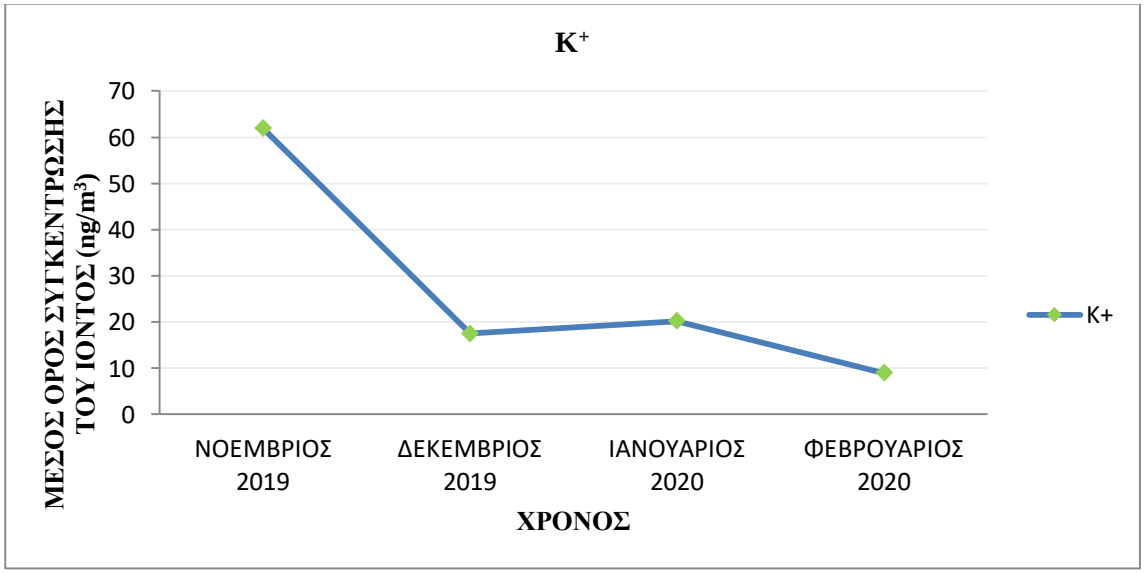

**Γράφημα 7:** Μέση ημερήσια μεταβολή των συγκεντρώσεων του ιόντος Αμμωνίου (Ammonium) $NH_4^+$ σε ημερήσια βάση, στα αερολύματα στην Αθήνα την περίοδο Νοεμβρίου 2019 - Φεβρουαρίου 2020.

Στο παραπάνω γράφημα (Γράφημα 7) παρουσιάζεται η μεταβολή των μέσων συγκεντρώσεων του ιόντος αμμωνίου σε ημερήσια βάση την περίοδο της δειγματοληψίας. Παρατηρείται έντονη αύξηση τις πρωινές ώρες, συγκεκριμένα 6:00-9:00, όπου φτάνει τη μέση μέγιστη τιμή 400,2 ng/m$^3$ στις 9:00 και σημαντική αύξηση στις 19:00, όπου φτάνει στην τιμή 350 ng/m$^3$ στις 23:00 μέχρι τη 1:00. Το αποτέλεσμα αυτό θα μπορούσε να ερμηνευθεί από τη σημαντική κινητικότητα των μέσων μεταφοράς, όπως τα αυτοκίνητα και τα λεωφορεία, τις πρωινές ώρες, αλλά και από την καύση βιομάζας για λόγους θέρμανσης κατά τη διάρκεια της νύχτας (Fourtziou et al., 2017). Επιπλέον, οι αυξημένες τιμές του ιόντος αμμωνίου κατά τη διάρκεια της ημέρας μπορεί να οφείλονται στη φωτοχημική παραγωγή αμμωνίου.

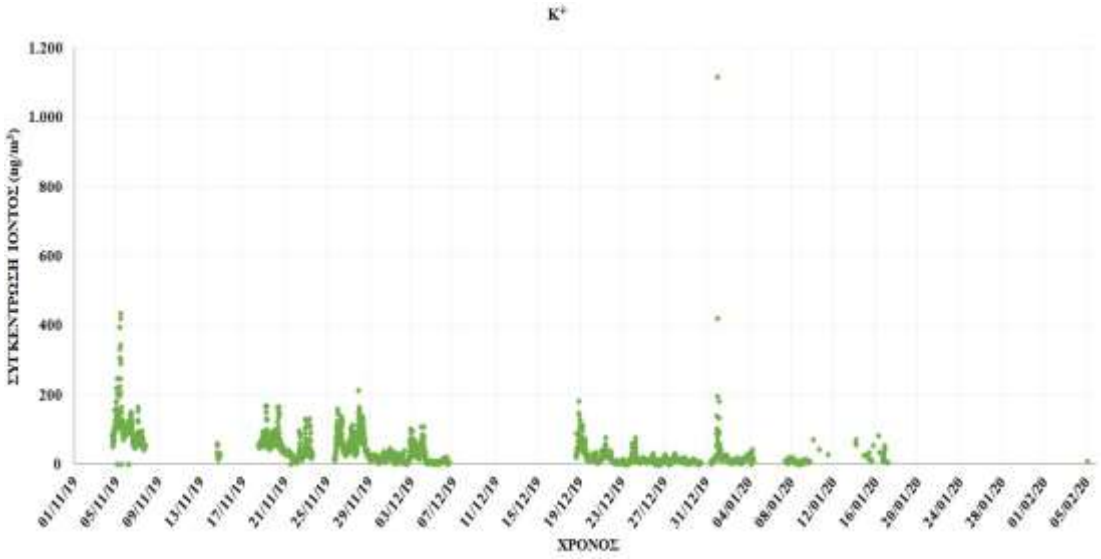
### 3.1.3 ΚΑΛΙΟ ($K^+$)

Το ιόν του καλίου έχει μικτή προέλευση, όπως θάλασσα, σκόνη και ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Από παλιότερη μελέτη, η οποία πραγματοποιήθηκε στο ίδιο σημείο, παρατηρήθηκε μεγαλύτερη συνεισφορά $K^+$ λόγω ανθρώπινων δραστηριοτήτων, όπως η καύση βιομάζας και σχεδόν μηδενική από τη θάλασσα και τη σκόνη (Fourtziou et al., 2017). Επομένως, σύμφωνα με την προηγούμενη έρευνα, το ιόν αυτό μπορεί να θεωρηθεί ότι έχει αποκλειστικά ανθρωπογενή προέλευση. Το υδατοδιαλυτό $K^+$ έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως ως δείκτης εκπομπών από καύσεις βιομάζας και εφαρμόζεται σε πολλές μελέτες για την ταξινόμηση των πηγών προέλευσης των σωματιδίων (Zhang et al., 2010).

Στην παρούσα εργασία καταγράφηκε έντονη αύξηση στη συγκέντρωση των κατιόντων καλίου κυρίως το Νοέμβριο με μέση συγκέντρωση 61,9 ± 47,3 ng/m$^3$, ενώ τους υπόλοιπους μήνες παρατηρούνται χαμηλές τιμές (Γράφημα 8). Η πτώση των συγκεντρώσεων το Δεκέμβριο, τον Ιανουάριο και το Φεβρουάριο, θα μπορούσε να αντανακλά την επίδραση της βροχόπτωσης που απομακρύνει τα αιωρούμενα σωματίδια από την ατμόσφαιρα μειώνοντας τα επίπεδά τους.

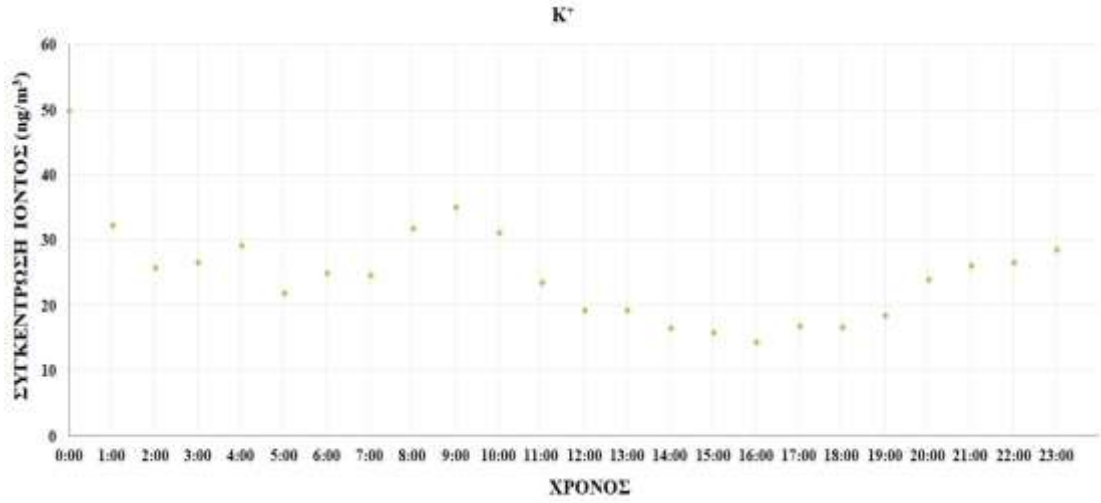



**Γράφημα 8:** Μεταβολή της μέσης συγκέντρωσης του $K^+$ για τους μήνες Νοέμβριο 2019 – Φεβρουάριο 2020.




**Γράφημα 9:** Μεταβολή των συγκεντρώσεων του ιόντος Καλίου (Potassium) $K^+$ στα αερολύματα στην Αθήνα κατά την περίοδο Νοέμβριος 2019 - Φεβρουάριος 2020.

Στο γράφημα μεταβολής των συγκεντρώσεων του ιόντος καλίου (Γράφημα 9) παρατηρείται ισχυρή παρουσία του την περίοδο της μελέτης με εμφάνιση μέγιστης συγκέντρωσης περίπου 1119 ng/m$^3$ στης 01/01/2020. Οι αυξητικές τάσεις που παρουσιάζει το κατιόν ενδεχομένως να οφείλονται κυρίως στα φαινόμενα αιθαλομίχλης, που εμφανίζονται στην ατμόσφαιρα της Αθήνας ιδιαίτερα τον χειμώνα από διάφορες εστίες, όπως για παράδειγμα η καύση βιομάζας για λόγους θέρμανσης στα σπίτια.



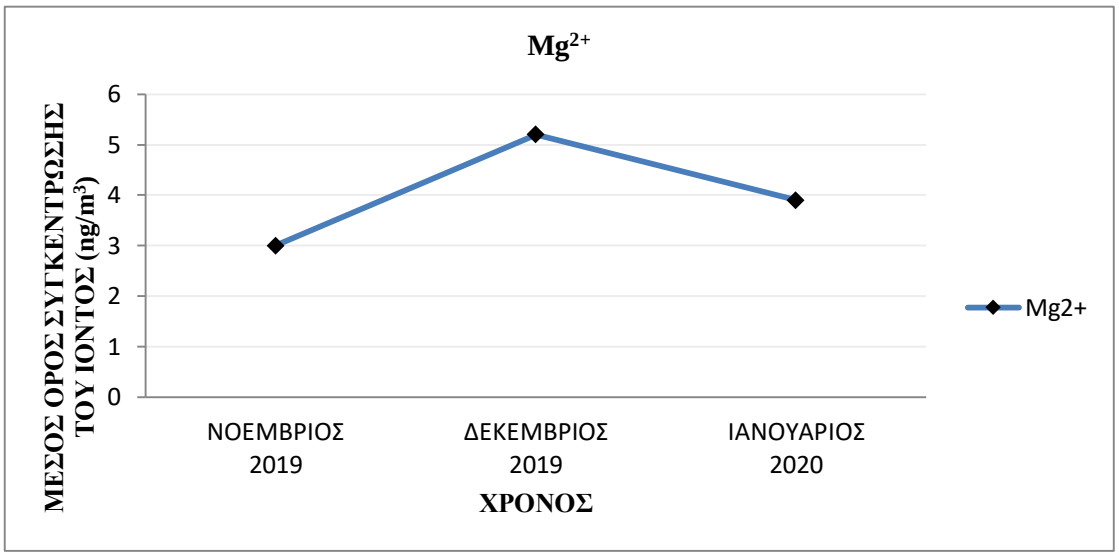

**Γράφημα 10:** Μέση ημερήσια μεταβολή των συγκεντρώσεων του ιόντος Καλίου (Potassium) $K^+$ σε ημερήσια βάση, στα αερολύματα στην Αθήνα την περίοδο Νοεμβρίου 2019 - Φεβρουαρίου 2020.

Στο παραπάνω γράφημα (Γράφημα 10) απεικονίζονται οι μεταβολές των μέσων συγκεντρώσεων του ιόντος καλίου σε ημερήσια βάση την περίοδο της δειγματοληψίας. Παρατηρείται μικρή αυξητική τάση τις πρωινές ώρες 7:00-9:00 με μέση μέγιστη τιμή 35,1

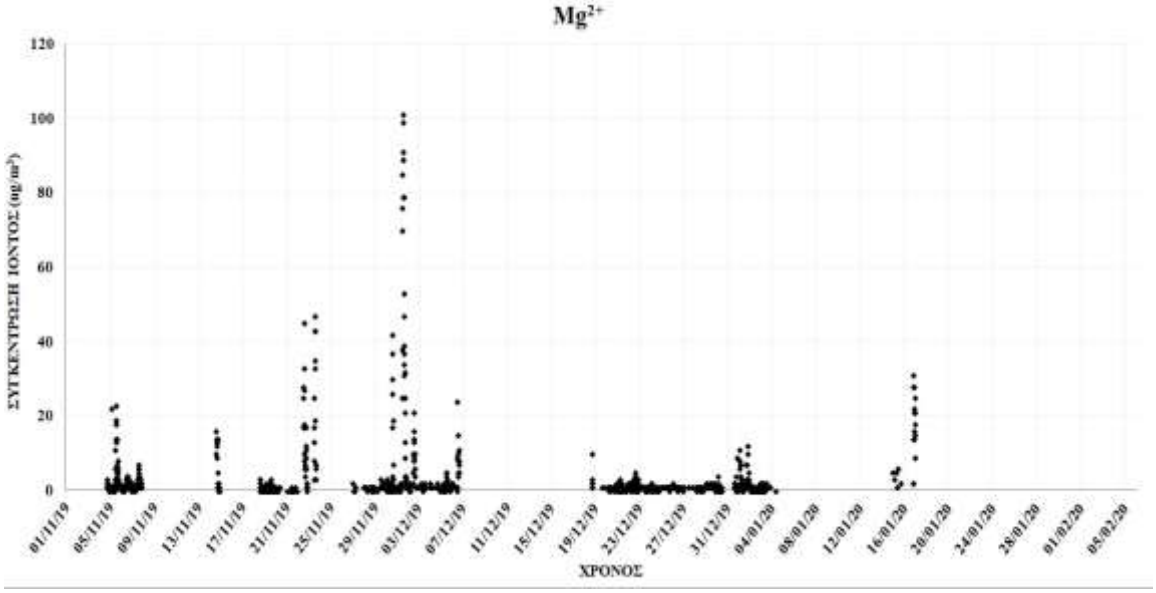
ng/m$^3$ στις 9:00, πτωτική τάση τις επόμενες ώρες και σταδιακή αύξηση από τις 18:00 και έπειτα. Τα μέγιστα του ημερήσιου κύκλου του καλίου θα μπορούσαν να αποδοθούν στην επίδραση των καύσεων κατά αυτές τις ώρες.

### 3.1.4 ΜΑΓΝΗΣΙΟ ($Mg^{2+}$)

Το $Mg^{+2}$ ανήκει στα μέταλλα αλκαλικών γαιών και αποτελεί χαρακτηριστικό ιόν θαλάσσιας προέλευσης, όπως και το $Na^+$. Επομένως, τα επίπεδά και των δύο ιόντων πιθανόν να ελέγχονται από τα θαλάσσια σταγονίδια και από την επακόλουθη μεταφορά υπό συνθήκες ισχυρών ταχυτήτων ανέμου (Fourtziou et al., 2017). Στη συγκεκριμένη μελέτη βρέθηκαν μικρές συγκεντρώσεις των κατιόντων μαγνησίου με μέγιστη μέση συγκέντρωση 5,2 ± 15 ng/m$^3$ τον Δεκέμβριο (Γράφημα 11). Η επίδραση φαινομένων υγρής εναπόθεσης (βροχή, χιόνι, χαλάζι) και η έλλειψη επιρροής θαλάσσιας προέλευσης ανέμων πιθανόν συνδέονται με την εμφάνιση των μικρών τιμών συγκέντρωσης.

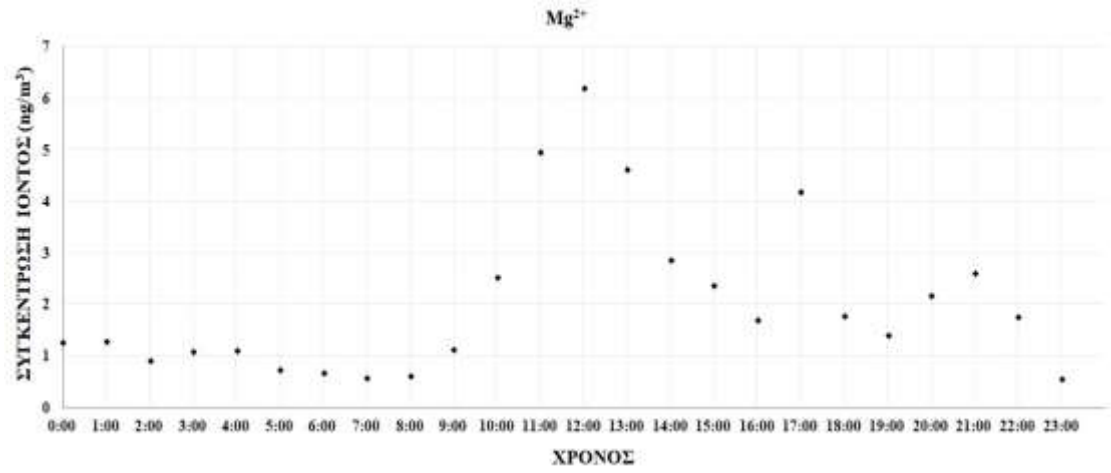



**Γράφημα 11:** Μεταβολή της μέσης συγκέντρωσης του $Mg^{2+}$ για τους μήνες Νοέμβριο 2019 – Ιανουάριο 2020.




**Γράφημα 12:** Μεταβολή των συγκεντρώσεων του ιόντος Μαγνησίου (Magnesium) $Mg^{2+}$ στα αερολύματα στην Αθήνα κατά την περίοδο Νοέμβριος 2019 - Φεβρουάριος 2020.

Στο παραπάνω γράφημα (Γράφημα 12) παρατηρείται αυξημένη συγκέντρωση του ιόντος μαγνησίου στις 05/11/2019, στις 14/11/2019, στις 23/11/2019, στις 01/12/2019-03/12/2019, στις 06/12/2019 και στις 17/01/2020, με μέγιστη συγκέντρωση 101 ng/m$^3$ στις 01/12/2019. Η μεταβολή της συγκέντρωσής του $Mg^{2+}$, ως συστατικό της θάλασσας όπως το $Na^+$, αναμένεται να είναι ανάλογη με τις υψηλές ταχύτητες ανέμων θαλάσσιας προέλευσης. Επίσης, το μαγνήσιο εντοπίζεται και στη σκόνη του εδάφους, το οποίο θα μπορούσε να ενισχύσει την παρουσία του στην ατμόσφαιρα σε περιόδους αιώρησης της, όπως ύστερα από έντονες γεωργικές διεργασίες ή φαινομένων μεταφοράς σκόνης από χώρες της Αφρικής. Οι χαμηλότερες τιμές του μαγνησίου, με εξαίρεση τον Δεκέμβριο, πιθανώς υποδηλώνουν ασθενή θαλάσσια επίδραση υπό συνθήκες χαμηλού ανέμου ή μείωση επιπέδων λόγω υγρή εναπόθεσης.

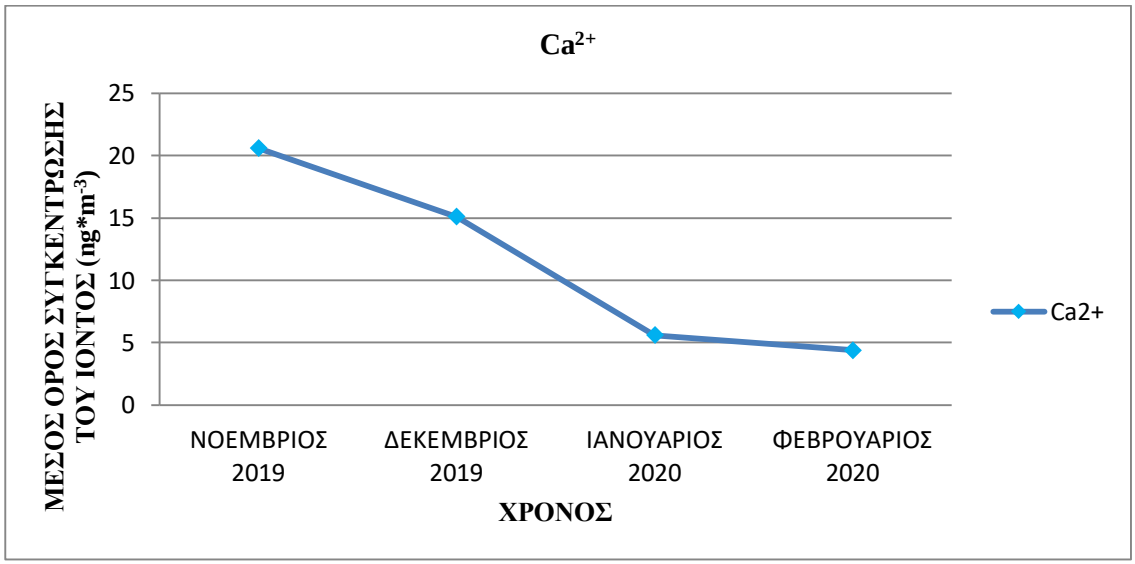



**Γράφημα 13:** Μέση ημερήσια μεταβολή των συγκεντρώσεων του ιόντος Μαγνησίου (Magnesium) $Mg^{2+}$ σε ημερήσια βάση, στα αερολύματα στην Αθήνα την περίοδο Νοεμβρίου 2019 - Φεβρουαρίου 2020.

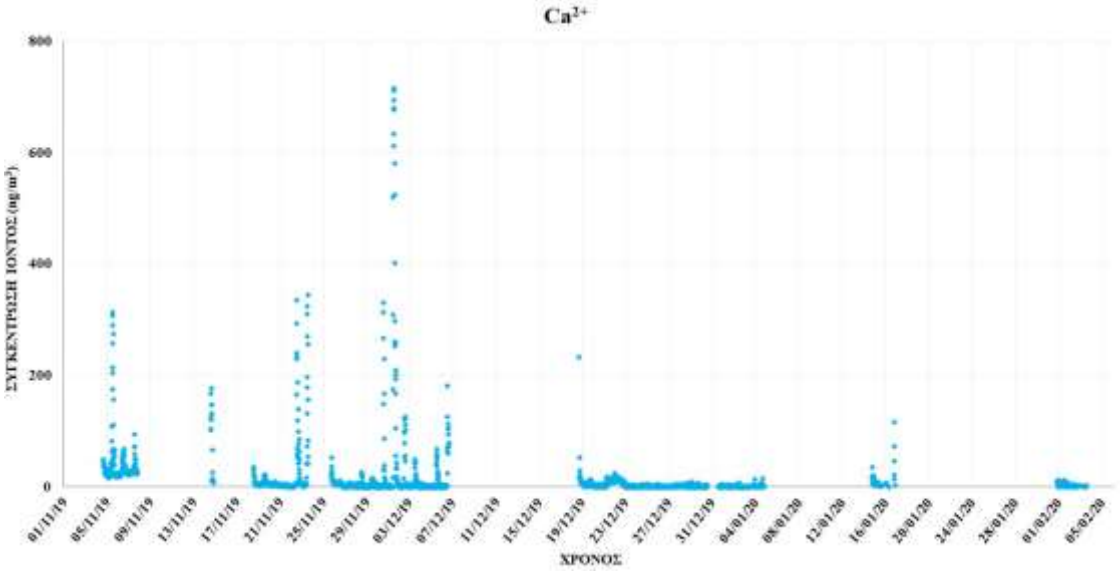
Στο γράφημα ημερήσιας μεταβολής των μέσων συγκεντρώσεων του ιόντος μαγνησίου (Γράφημα 13) παρατηρείται αύξηση στο χρονικό διάστημα 8:00-12:00, με μέγιστη τιμή 6,2 ng/m$^3$ στις 12:00, ενώ πολλές φορές κατά τη διάρκεια της ημέρας η συγκέντρωσή του φτάνει σε τιμές μικρότερες από 1 ng/m$^3$. Γενικότερα, οι τιμές των ιόντων μαγνησίου είναι πολύ μικρότερες σε σχέση με τις τιμές των υπόλοιπων ιόντων, που μελετήθηκαν την περίοδο Νοεμβρίου 2019 - Φεβρουαρίου 2020, το οποίο θα μπορούσε να υποδηλώσει ότι, την περίοδο της δειγματοληψίας έλαβαν χώρα κυρίως ήπιας ταχύτητας θαλάσσιοι άνεμοι ή φαινόμενα υγρής εναπόθεσης, που δεν ευνόησαν μεγάλη διασπορά θαλάσσιων σταγονιδίων.

### 3.1.5 ΑΣΒΕΣΤΙΟ ($Ca^{2+}$)

Το ιόν ασβεστίου ($Ca^{+2}$) ανήκει στην κατηγορία των μετάλλων και αποτελεί δείκτη εδαφολογικής σκόνης. Οι πηγές του είναι κυρίως το έδαφος, η σκόνη και η θάλασσα, αλλά εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα καιρικά φαινόμενα, τα θαλάσσιας προέλευσης αερολύματα και τις ανθρώπινες δραστηριότητες (όπως γεωργικές διεργασίες, ορυχεία κ.α.). Οι έντονες ανεμοθύελλες μεταφέρουν μεγάλες ποσότητες σκόνης, κυρίως από ερήμους, στην ατμόσφαιρα, οι οποίες κατακρημνίζονται είτε σταδιακά λόγω της βαρύτητας είτε με την επίδραση έντονων καιρικών φαινομένων (όπως τη βροχή, το χιόνι και το χαλάζι) (Fourtziou et al., 2017). Στην παρούσα εργασία σημειώθηκε υψηλή συγκέντρωση των κατιόντων ασβεστίου το Νοέμβριο με μέση τιμή 20,6 ± 44,3 ng/m$^3$ (Γράφημα 14).

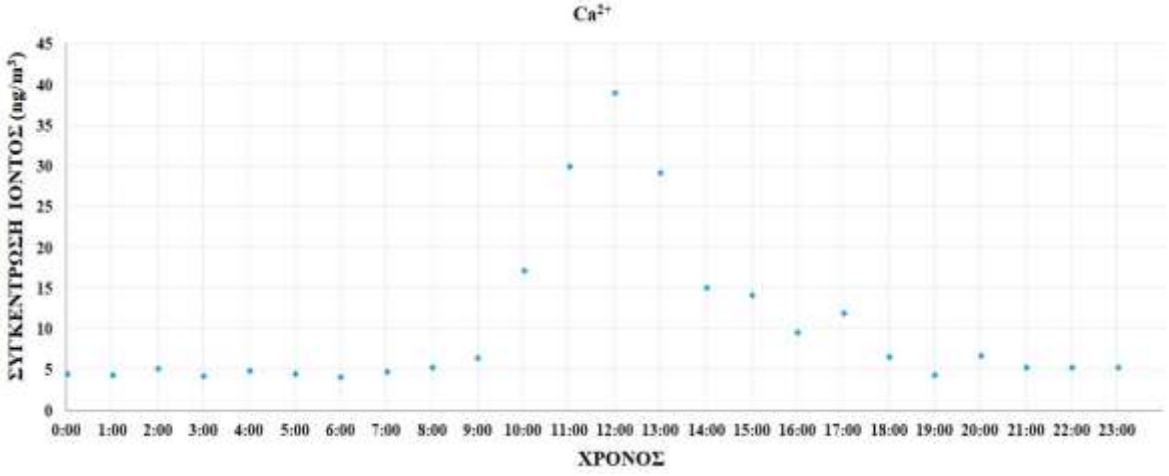



**Γράφημα 14:** Μεταβολή της μέσης συγκέντρωσης του $Ca^{2+}$ για τους μήνες Νοέμβριο 2019 – Φεβρουάριο 2020.




**Γράφημα 15:** Μεταβολή των συγκεντρώσεων του ιόντος Ασβεστίου (Calcium) $Ca^{2+}$ στα αερολύματα στην Αθήνα κατά την περίοδο Νοέμβριος 2019 - Φεβρουάριος 2020.

Στο παραπάνω γράφημα προβάλλεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του ιόντος ασβεστίου την περίοδο της δειγματοληψίας (Γράφημα 15). Σημαντικά υψηλές τιμές συγκεντρώσεων εντοπίζονται στις 05/11/2019, στις 14/11/2019, στις 23/11/2019, στις 01/12/2019, στις 02/12/2019, στις 19/12/2019 και στις 16/01/2020, με μέγιστη συγκέντρωση 0,716 μg/$m^3$ στις 01/12/2019. Η αυξητική τάση του ιόντος που παρατηρείται έντονα ορισμένα χρονικά διαστήματα, πιθανώς συνδέεται με τις ισχυρές ταχύτητες ανέμων θαλάσσιας προέλευσης, με το φαινόμενο μεταφοράς αφρικανικής σκόνης και τις έντονες ανθρώπινες δραστηριότητες, όπως έργα κοντά στην περιοχή μελέτης.



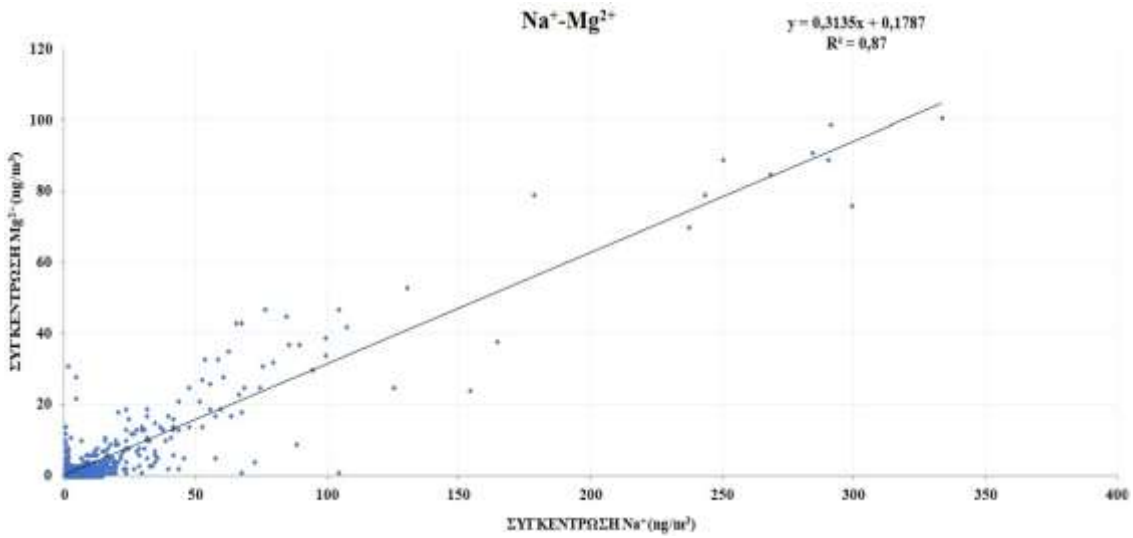

**Γράφημα 16:** Μέση ημερήσια μεταβολή των συγκεντρώσεων του ιόντος Ασβεστίου (Calcium) $Ca^{+2}$ σε ημερήσια βάση, στα αερολύματα στην Αθήνα την περίοδο Νοεμβρίου 2019 - Φεβρουαρίου 2020.

Στο παραπάνω γράφημα (Γράφημα 16), όπου απεικονίζεται η μεταβολή της μέσης τιμής των συγκεντρώσεων του ιόντος ασβεστίου, παρατηρείται σχετικά σταθερή και χαμηλή τιμή συγκέντρωσης τα χρονικά διαστήματα 0:00-7:00 και 21:00-23:00 με μέση τιμή 5 ng/$m^3$, ενώ

παρουσιάζεται σημαντική αυξητική τάση στις 8:00-12:00, με μέση μέγιστη τιμή στα 38,9 ng/m$^3$ στις 12:00. Το γεγονός αυτό θα μπορούσε να ερμηνευτεί από την επαναιώρηση σκόνης λόγω της αυξημένης κινητικότητας ανθρώπων και οχημάτων γύρω από την περιοχή δειγματοληψίας τις συγκεκριμένες πρωινές ώρες.

## 3.2 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΚΑΙ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΜΕΤΑΞΥ ΙΟΝΤΩΝ

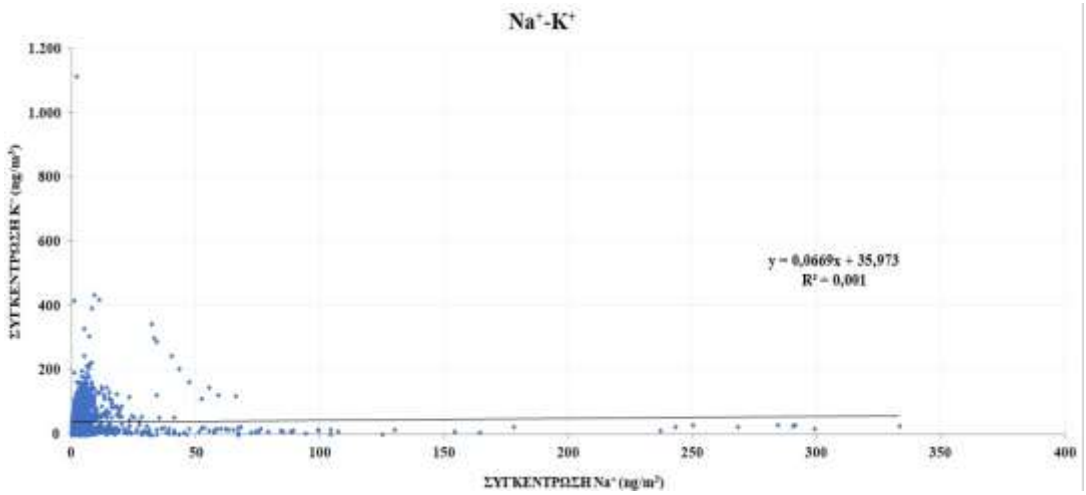
### 3.2.1 ΝΑΤΡΙΟ ($Na^+$)-ΜΑΓΝΗΣΙΟ ( $Mg^{2+}$)




**Γράφημα 17:** Γραφική παράσταση της συγκέντρωσης των ιόντων Μαγνησίου (Magnesium) $Mg^{+2}$ προς τη συγκέντρωση των ιόντων Νατρίου (Sodium) $Na^+$ την περίοδο Νοεμβρίου 2019 - Φεβρουαρίου 2020.

Στο γράφημα 17, συγκρίνονται οι συγκεντρώσεις του $Mg^{+2}$ και του $Na^+$ που μετρήθηκαν την περίοδο Νοεμβρίου 2019 - Φεβρουαρίου 2020. Η συσχέτισή τους είναι πολύ καλή όπως φαίνεται από την υψηλή τιμή του $R^2$ ($R^2$=0,87). Η καλή συσχέτιση των δύο ιόντων θα μπορούσε να αποδοθεί στη θαλάσσια προέλευσής τους. Ο λόγος των συγκεντρώσεων των ιόντων στο θαλασσινό νερό είναι $Mg^{+2}$/ $Na^+$ =0,12, ενώ ο πειραματικός λόγος είναι 0,31. Η διαφορά που παρατηρείται πιθανόν οφείλεται στην παρουσία ιόντων μαγνησίου από διαφορετική πηγή, όπως η εδαφολογική σκόνη.

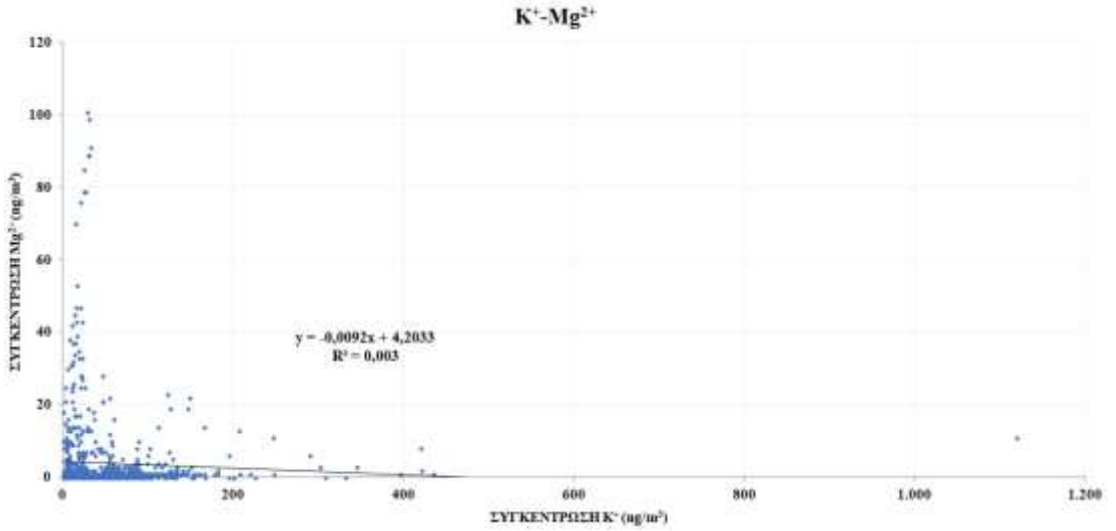
### 3.2.2 ΝΑΤΡΙΟ ($Na^+$)-ΚΑΛΙΟ ( $K^+$)




**Γράφημα 18:** Γραφική παράσταση της συγκέντρωσης των ιόντων Καλίου (Potassium) $K^+$ προς τη συγκέντρωση των ιόντων Νατρίου (Sodium) $Na^+$ την περίοδο Νοεμβρίου 2019 - Φεβρουαρίου 2020.

Στο γράφημα 18, συγκρίνονται οι συγκεντρώσεις του $K^+$ και του $Na^+$ που μετρήθηκαν την περίοδο της δειγματοληψίας. Η τιμή του $R^2$ είναι πολύ χαμηλή συγκεκριμένα 0,001, συνεπώς δεν υπάρχει καλή συσχέτιση μεταξύ τους. Το γεγονός αυτό, ίσως να αποδίδεται στο ότι η συγκέντρωση του ιόντος καλίου στην ατμόσφαιρα της Αθήνας την περίοδο που πραγματοποιήθηκε η μελέτη, μπορεί να προέρχεται κυρίως από δραστηριότητες καύσης βιομάζας.

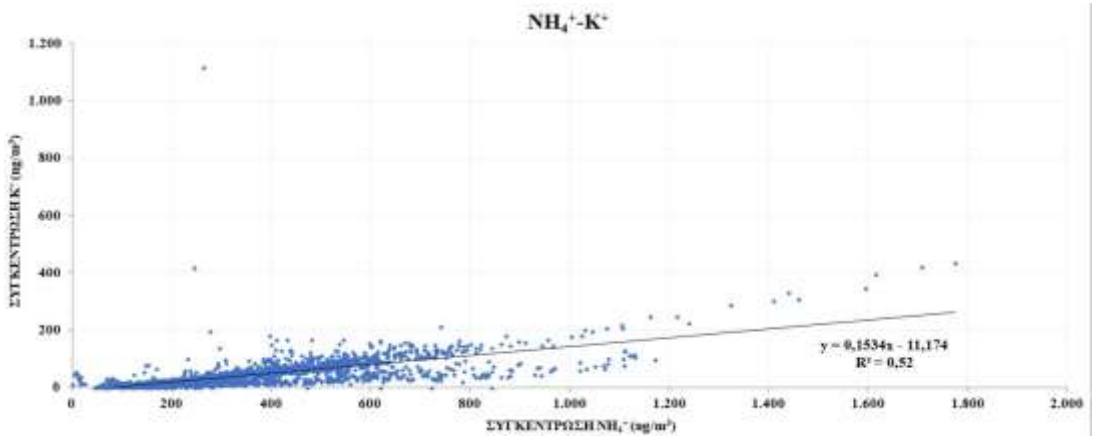
### 3.2.3 ΚΑΛΙΟ ($K^+$)- ΜΑΓΝΗΣΙΟ ($Mg^{2+}$)




**Γράφημα 19:** Γραφική παράσταση της συγκέντρωσης των ιόντων Μαγνησίου (Magnesium) $Mg^{2+}$ προς τη συγκέντρωση των ιόντων Καλίου (Potassium) $K^+$ την περίοδο Νοεμβρίου 2019 - Φεβρουαρίου 2020.

Στο γράφημα 19, συγκρίνονται οι συγκεντρώσεις του $K^+$ και του $Mg^{2+}$ που μελετήθηκαν την περίοδο Νοεμβρίου 2019 - Φεβρουαρίου 2020. Η τιμή της συσχέτισή τους $R^2$ είναι αρκετά μικρή, συγκεκριμένα 0,003. Το αποτέλεσμα αυτό ενισχύεται από τις διαφορετικές μεταβολές που παρουσιάζουν στη διάρκεια της δειγματοληψίας και υποδεικνύει τη διαφορετική πηγή προέλευσης των δύο ιόντων στην περιοχή μελέτης, δηλαδή τη θάλασσα και το έδαφος για το ιόν μαγνησίου και την καύση βιομάζας για το ιόν καλίου.

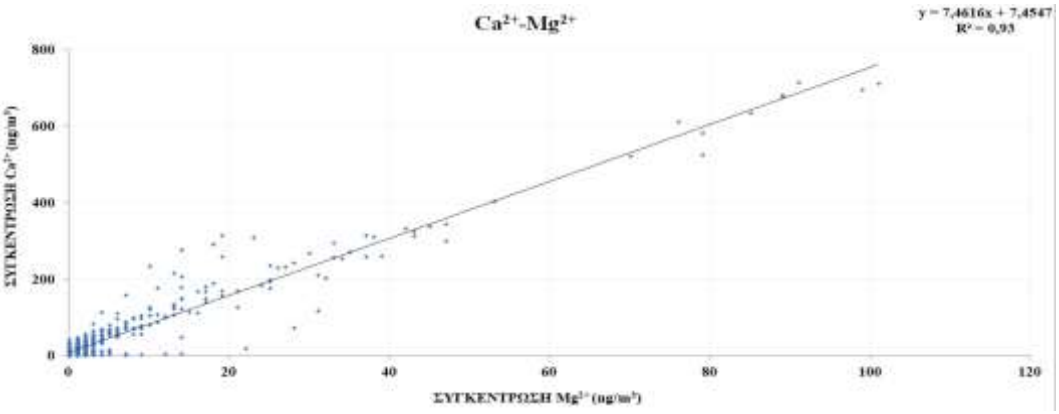
### 3.2.4 ΑΜΜΩΝΙΟ ($NH_4^+$)-ΚΑΛΙΟ ($K^+$)




**Γράφημα 20:** Γραφική παράσταση της συγκέντρωσης των ιόντων Αμμωνίου (Ammonium) $NH_4^+$ προς τη συγκέντρωση των ιόντων Καλίου (Potassium) $K^+$ την περίοδο Νοεμβρίου 2019 - Φεβρουαρίου 2020.

Στο γράφημα 20, συγκρίνονται οι συγκεντρώσεις του $NH_4^+$ και του $K^+$, που μετρήθηκαν την περίοδο Νοεμβρίου 2019 - Φεβρουαρίου 2020. Η σχετικά καλή τιμή του $R^2$ ( $R^2$=0,52) υποδηλώνει την μέτρια συσχέτιση των δύο ιόντων. Το $K^+$ και το $NH_4^+$ έχουν κοινή πηγή προέλευσης, τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες και γι αυτό μπορεί να εμφανίζουν αυξητική τάση τη χειμερινή περίοδο, όπου ενισχύεται η καύση βιομάζας για λόγους θέρμανσης.

### 3.2.5 ΑΣΒΕΣΤΙΟ ($Ca^{2+}$)-ΜΑΓΝΗΣΙΟ ($Mg^{2+}$)




**Γράφημα 20:** Γραφική παράσταση της συγκέντρωσης των ιόντων Ασβεστίου (Calcium) $Ca^{2+}$ προς τη συγκέντρωση των ιόντων Μαγνησίου (Magnesium) $Mg^{+2}$ την περίοδο Νοεμβρίου 2019 - Φεβρουαρίου 2020.

Στο γράφημα 20 συγκρίνονται οι συγκεντρώσεις των ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου που μετρήθηκαν κατά την περίοδο της δειγματοληψίας. Η τιμή $R^2$ ($R^2$=0,93) είναι αρκετά υψηλή, το οποίο υποδηλώνει πολύ καλή συσχέτιση μεταξύ τους. Το γεγονός αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί σε κοινές πηγές εκπομπής των παραπάνω ιόντων, για παράδειγμα στα θαλάσσια νέφη και στην εδαφολογική σκόνη.

# 4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σήμερα η προστασία του περιβάλλοντος αποτελεί κύριο μέλημα όλης της ανθρωπότητας και για το λόγο αυτό πραγματοποιούνται διαρκείς έρευνες για την επίτευξή του. Τα τελευταία χρόνια έχουν αυξηθεί ραγδαία οι αλλεργίες, τα εγκεφαλικά, τα αναπνευστικά προβλήματα, αλλά έχουν εμφανιστεί και μοναδικά περιβαλλοντικά φαινόμενα, που ευνοούν την καταστροφή του πλανήτη, με αποτέλεσμα να είναι αναγκαία η διερεύνηση των λόγων πρόκλησής τους. Τα αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα έχουν ενοχοποιηθεί ως μία από τις πιθανότερες πηγές των συγκεκριμένων προβλημάτων υγείας, αλλά και της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Κύριος στόχος, λοιπόν, της πτυχιακής εργασίας ήταν η μελέτη και η ανάλυση της ιοντικής σύστασης υπέρλεπτων σωματιδίων ($Na^+$, $NH_4^+$, $K^+$, $Mg^{2+}$ και $Ca^{2+}$) στην ατμόσφαιρα της Αττικής, τη χρονική περίοδο Νοεμβρίου 2019 – Φεβρουαρίου 2020. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση αυτοματοποιημένης τεχνικής υψηλής ανάλυσης PILS-IC, η οποία παρείχε ταχείες ποσοτικές μετρήσεις της σύνθεσης ιοντικών σωματιδίων αερολύματος.

Κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας, από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν, παρατηρήθηκαν φανερά υψηλότερες μέσες συγκεντρώσεις του ιόντος αμμωνίου στην ατμόσφαιρα, ακολούθως του ιόντος καλίου, του ιόντος ασβεστίου, του ιόντος νατρίου και του ιόντος μαγνησίου. Το αμμώνιο και το κάλιο, εμφάνισαν τις υψηλότερες τιμές καθόλη την πειραματική περίοδο, με μέγιστες μέσες μηνιαίες συγκεντρώσεις το Νοέμβριο και μέγιστες μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις στις 9:00. Τα ιόντα αυτά, παρουσίασαν μέτρια συσχέτιση, το οποίο θα μπορούσε να αποδοθεί στις ανθρωπογενείς δραστηριότητες, που γίνονται εντονότερες τους χειμερινούς μήνες, όπως η καύση βιομάζας για λόγους θέρμανσης. Αντίθετα, τα ιόντα που οφείλονται κυρίως σε φυσικές πηγές, δηλαδή το $Na^+$, το $Mg^{2+}$ και το $Ca^{2+}$ εμφανίζουν χαμηλότερες συγκεντρώσεις την ίδια περίοδο. Το δύο πρώτα ιόντα, σημείωσαν μέγιστες μέσες μηνιαίες συγκεντρώσεις το Νοέμβριο και το Δεκέμβριο αντίστοιχα και ημερήσιες στις 12:00. Πιο συγκεκριμένα, οι τιμές των ιόντων νατρίου και μαγνησίου εμφάνισαν υψηλή τιμή συσχέτισης ($R^2$=0,87), η οποία πιθανόν οφείλεται στην κοινή θαλάσσια προέλευσή τους. Παράλληλα, το ιόν ασβεστίου εμφάνισε μέγιστη μέση μηνιαία τιμή το Νοέμβριο και μέγιστη μέση ημερήσια συγκέντρωση στις 12:00. Το $Ca^{2+}$ αποτελεί δείκτη εδαφολογικής σκόνης, επομένως η παρουσία του στην ατμόσφαιρα θα μπορούσε να συσχετιστεί με φαινόμενα επαναιώρησης σκόνης. Επίσης, η συσχέτισή του με το $Mg^{2+}$ είναι ισχυρή και μπορεί να αποδοθεί στην κοινή πηγή προέλευσής τους, την εδαφολογική σκόνη. Για την καλύτερη ερμηνεία των πειραματικών μετρήσεων των αερολυμάτων είναι αναγκαία η γνώση των μετεωρολογικών συνθηκών (η ταχύτητα και η διεύθυνση του ανέμου, η μεταβολή της θερμοκρασίας και η βροχόπτωση) που επικρατούσαν την περίοδο της δειγματοληψίας.

Συνοψίζοντας, από τα παραπάνω πειραματικά αποτελέσματα καθίσταται αναγκαίος ο έλεγχος και η μείωση της συγκέντρωσης όλων των ατμοσφαιρικών ρύπων, λόγω της έντονης αρνητικής επίδρασής τους στην υγεία και στο περιβάλλον. Για μια καλύτερη και ολοκληρωμένη εικόνα της επίπτωσης των αιωρούμενων σωματιδίων χρειάζεται η μακροχρόνια παρατήρηση τους και η ταυτόχρονη εφαρμογή των μέτρων και των ορίων που συστήνονται από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας.

## 5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ


- 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.*

- Daniel Harris, Βιβλίο 'Ποσοτική Χημική Ανάλυση (Δεύτερος Τόμος) , Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.

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

- Fourtziou L.,Δείκτες καύσης βιομάζας στην Αθήνα κατά την διάρκεια του χειμώνα 2013-2014, (2014), Department Of Chemistry, University Of Crete .

- Fourtziou L., Liakakou E., Stavroulas I., Theodosi C., Zarmpas P., Psiloglou B.,Sciare J., Maggos T., Bairachtari K. , Bougiatioti A., Gerasopoulos E., Sarda-Estève R., Bonnaire N., Mihalopoulos N.,(2017), Multi-tracer approach to characterize domestic wood burning in Athens (Greece) during wintertime, Contents lists available at ScienceDirect, Atmospheric Environment, journal homepage: www.elsevier.com/locate/atmosenv

- Grivas G., Chaloulakou, A., & Kassomenos, P. (2008). An overview of the PM10 pollution problem, in the Metropolitan Area of Athens, Greece. Assessment of controlling factors and potential impact of long range transport. *Science of the Total Environment*, *389*(1), 165–177.

- Ibáñez Jorge G., Hernández-Esparza Margarita, Doria-Serrano Carmen, Fregoso-Infante Arturo, Mono Mohan Singh, Βιβλίο 'Περιβαλλοντική Χημεία', (Ενότητα 4: Η χημεία των διεργασιών στην ατμόσφαιρα), Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.

- Kanakidou, M., Mihalopoulos, N., Kindap, T., Im, U., Vrekoussis, M., Gerasopoulos, E., Dermitzaki, E., Unal, A., Koçak, M., Markakis, K., Melas, D., Kouvarakis, G., Youssef, A.F., Richter, A., Hatzianastassiou, N., Hilboll, A., Ebojie, F., Wittrock, F., Von Savigny, C., Burrows, J.P., Ladstaetter-Weissenmayer, A., & Moubasher, H. (2011). Megacities as hot spots of air pollution in the East Mediterranean. *Atmospheric Environment 45,* 1223- 1235.

- Mihalopoulos N., Stephanou E., Kanakidou M., Pilitsidis S., & Bousquet P., (1997), Tropospheric aerosol ionic composition in the Eastern Mediterranean region. *Tellus, Series B: Chemical and Physical Meteorology, 49(3), 314–326.*

- Orsini, D. A., Ma, Y., Sullivan, A., Sierau, B., Baumann, K., & Weber,

R. J. (2003).,Refinements to the particle-into-liquid sampler (PILS) for ground and airborn measurements of water soluble aerosol composition. *Atmospheric Environment, 37*(9-10), 1243–1259.

- Pratt K. A., Murphy S. M., Subramanian, R., Demott P. J., Kok, G. L., Campos T., Rogers D.C., Prenni A.J., Heymsfield, A.J., Seinfeld J.H., & Prather K. A. (2011). Flight-based chemical characterization of biomass burning aerosols within two prescribed burn smoke plumes. *Atmospheric Chemistry and Physics, 11(24), 12549–12565.*

- Sachinidis S., Zempekakis P., Kemetzi C., The role of atmosferic particulate matter and ozone in climate. The impacts on the Human Health. *To link to this article: http://scientific-journal-articles.org/greek/free-online-journals/medical/medical-articles/saxinidis/somatidia.htm*

- Seinfeld, J. and Pandis, S. (1998). Atmospheric *Chemistry and Physics, John Wiley & Sons Inc., New York*

- Simoneit B. R. T. (2002). *Biomass burning - A review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. Applied Geochemistry 17, 129-162.*

- Vardavas A., High resolution ionic composition measurements of fine mode aerosols in the Eastern Mediterranean,( 2012) ,Department Of Chemistry, University Of Crete .

- Vassilakos, C., Saraga, D., Maggos, T., Michopoulos, J., Pateraki, S., & Helmis, C. G. (2005).Temporal variations of PM2.5 in the ambient air of a suburban site in Athens, Greece, *Science of the Total Environment*, *349*(1-3), 223–231.

- Weber R. J., Orsini D., Daun Y., Lee Y.-N., Klotz P. J. & Brechtel F., (2001), A Particle-into Liquid Collector for Rapid Measurement of Aerosol Bulk Chemical Composition, *Aerosol Science and Technology, 35:3, 718-727, To link to this article: http://dx.doi.org/10.1080/02786820152546761*

- Whitby, 1978, USEPA, 2004

- Ζάνης Π. (2008), Σημειώσεις για τη ρύπανση και χημεία της ατμόσφαιρας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, τμήμα Γεωλογίας, τομέας Μετεωρολογίας, Κλιματολογίας και Ατμοσφαιρικού Περιβάλλοντος.

- Μουστρής Κ. Π., Τεχνολογία Περιβαλλοντικών Μετρήσεων: Οι βασικότεροι ρύποι-Στερεά Αιωρούμενα Σωματίδια, Τεχνολογικού Τομέα, Ανώτατο Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Πειραιά.

➢ Διαδικτυακή Βιβλιογραφία:

- https://www.eea.europa.eu/el/themes/air/intro

- http://invenio.lib.auth.gr/record/132095
- https://eclass.uoa.gr/modules/document/file.php/CHEM165/04-SAT_Ion%20Chromatography.pdf
- http://www.noa.gr/index.php?lang=el
- https://www.google.gr/maps/
- http://english.gyig.cas.cn/rs/fs/200908/t20090813_31642.html