

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ
ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

**ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΔΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ
ΣΤΗΝ ΚΥΠΡΟ**

ΝΙΚΟΛΑΟΥ ΠΑΝΑΓΙΩΤΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΜΙΧΑΛΟΠΟΥΛΟΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ**

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2012

UNIVERSITY OF CRETE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
M.Sc THESIS
GENERAL POSTGRADUATE PROGRAMME

**CHEMICAL COMPOSITION OF AEROSOLS IN
CYPRUS**

NICOLAOU PANAYIOTA

SUPERVISOR: Prof. MIHALOPOULOS NIKOLAOS

**ENVIRONMENTAL CHEMICAL PROCESSES LABORATORY
DIVISION OF ENVIRONMENTAL AND ANALYTICAL
CHEMISTRY**

HERAKLION 2012

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Μαρία Κανακίδου

Καθηγήτρια Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Νικόλαος Μιχαλόπουλος

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης (Επιβλέπων Καθηγητής)

Σπύρος Παργαντής

Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, στα πλαίσια του Γενικού Μεταπτυχιακού Προγράμματος, υπό την επιστημονική επίβλεψη του καθηγητή κ. Νικόλαου Μιχαλόπουλου.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω το Τμήμα Χημείας που με δέχτηκε στο μεταπτυχιακό πρόγραμμα και μου έδωσε την ευκαιρία να συνεχίσω τις σπουδές μου στο συγκεκριμένο κλάδο, ώστε να αποκτήσω περισσότερες γνώσεις και εμπειρίες. Παράλληλα, ευχαριστώ το Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών που με φιλοξένησε αυτά τα δύο χρόνια και μου παρείχε τα απαραίτητα υλικοτεχνικά μέσα για την πραγματοποίηση της έρευνάς μου.

Οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ, μέσα από τα βάθη της καρδιάς μου, στον κ. Μιχαλόπουλο που με δέχτηκε στο εργαστήριό του, από τον καιρό που ήμουν ακόμη προπτυχιακή φοιτήτρια για την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας και μου έδειξε εμπιστοσύνη ώστε να αναλάβω την παρούσα διατριβή και να συνεχίσω στο εργαστήριο. Η συνεχής επιστημονική καθοδήγηση και η υποστήριξη που μου παρείχε όλα αυτά τα χρόνια ήταν πολύ βοηθητικά και αποτέλεσαν γερά εφόδια ώστε να φτάσω στο τέλος αυτής της εργασίας με επιτυχία.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τους καθηγητές του Τμήματος Χημείας, του Πανεπιστημίου Κρήτης, κ. Μαρία Κανακίδου και κ. Σπύρο Περγαντή, που δέχτηκαν να διαθέσουν λίγο από τον πολύτιμο χρόνο τους, για να παρευρεθούν στην τριμελή επιτροπή της διατριβής μου. Ιδιαίτερες ευχαριστίες στον κ. Περγαντή και την επιστημονική του ομάδα, για την παραχώρηση του εργαστηρίου τους για την προετοιμασία των αναλύσεων και την πραγματοποίησή τους, αλλά και προσωπικά τον κ. Περγαντή, για τη βοήθεια και τις συμβουλές του κατά τη λειτουργία του ICP-MS.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Σάββα Κλεάνθους και τους συνεργάτες τους, από το Τμήμα Επιθεώρησης Εργασίας, του Υπουργείου Εργασίας και Κοινωνικών Ασφαλίσεων της Κύπρου, για την παραχώρηση των δειγμάτων από τις τρεις περιοχές

της Κύπρου και όλα τα δεδομένα που ήταν απαραίτητα κατά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων μας.

Δεν θα μπορούσα να παραλείψω τα μέλη του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών, που ήταν παρόντες κατά τη διάρκεια της μεταπτυχιακής μου διατριβής, και οι οποίοι μου έδειχναν τη βοήθεια τους, ο καθένας με το δικό τους τρόπο. Ένα μεγάλο ευχαριστώ στους Παύλο Ζάρμπα, Χριστίνα Θεοδόση, Καλλιόπη Βιολάκη, Κατερίνα Μπουγιατιώτη, Φωτεινή Κουλάκη, Μάνο Πουλάκη, Δημήτρη Σμουλιώτη και Δέσποινα Παρασκευοπούλου. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Παύλο Ζάρμπα και Χριστίνα Θεοδόση για την ξεχωριστή βοήθεια που μου προσέφεραν σχετικά με τις μεθόδους που χρησιμοποιούσα, κατά τη διάρκεια της διατριβής μου. Οι πολύτιμες επιστημονικές, και όχι μόνο, συμβουλές τους και η συνεχής συμπαράστασή τους, με βοήθησαν για την περάτωση αυτής της εργασίας. Παράλληλα, θέλω να ευχαριστήσω τους Δρ. Γιώργο Κουβαράκη και Μηνά Ιακωβίδη για τη βοήθεια τους σχετικά με τις ρетроπορείες των αέριων μαζών και τη στατιστική μέθοδο PCA, αντίστοιχα.

Αφήνω στο τέλος, τα πολύ ξεχωριστά άτομα της ζωής μου. Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους φίλους μου, που βρισκόntonτουσαν στο Ηράκλειο κατά τη διάρκεια των σπουδών μου και ήταν πάντα κοντά μου σε κάθε δυσκολία που συναντούσα. Περισσότερο όμως ευχαριστώ τα άτομα της παρέας μου, που αν και δεν βρισκόntonτουσαν κοντά μου, ήταν πνευματικά μαζί μου, περισσότερο από πολλούς. Μια κουβέντα τους μου έδινε δύναμη και ήταν ότι καλύτερο για να συνεχίζω και να αναμένω την επόμενη φορά που θα ξαναιδωθούμε από κοντά. Επιπλέον, αμέτρητα ευχαριστώ, σε ένα άτομο που βρίσκεται στη ζωή μου εδώ και μερικά χρόνια, είναι κοντά μου την κάθε στιγμή δείχνοντάς μου απεριόριστη κατανόηση πάνω απ' όλα, συμπαράσταση, αλλά και υπομονή.

Το μεγαλύτερο όμως ευχαριστώ, ανήκει στους γονείς μου και τα αδέρφια μου. Το ευχαριστώ είναι πολύ λίγο για να εκφράσω την ευγνωμοσύνη και την αγάπη μου σ' αυτά τα άτομα, που είναι δίπλα μου σε κάθε στιγμή της ζωής μου και που μου μετέφεραν τις βασικές αρχές για να φτάσω εδώ που είμαι σήμερα. Όλα αυτά τα χρόνια μου μετέδωσαν την απεριόριστη αγάπη τους, τη συμπαράσταση και τη στήριξη τους, όπως μόνο αυτοί ξέρουν, από τα οποία έπαιρνα δύναμη ώστε να συνεχίζω τον αγώνα μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή ασχολήθηκε με ατμοσφαιρικά δείγματα PM₁₀, από την περιοχή της Κύπρου, που συλλέχθηκαν από το Τμήμα Επιθεώρησης Εργασίας, του Υπουργείου Εργασίας και Κοινωνικών Ασφαλίσεων της Κύπρου και εστάληκαν στο Εργαστήριο Χημικών Διεργασιών του Πανεπιστημίου Κρήτης. Τα δείγματα προορίζονταν για αναλύσεις μεταλλικών στοιχείων, ιόντων, καθώς επίσης οργανικού και στοιχειακού άνθρακα, ώστε να προσδιοριστεί η χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων. Στην παρούσα διατριβή, θα γίνει η παρουσίαση μόνο των αποτελεσμάτων από τις αναλύσεις για τον προσδιορισμό των ιόντων. Στόχος αυτής της μελέτης, παράλληλα με τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων, είναι ο εντοπισμός των πηγών προέλευσης των σωματιδίων και των ιόντων ειδικότερα στην ατμόσφαιρα της Κύπρου, των διεργασιών που διέπουν την παρουσία τους, καθώς και η χωρική και χρονική κατανομή τους. Με βάση τα αποτελέσματα που προκύπτουν, είμαστε σε θέση να εξετάσουμε την αξιοπιστία και την ακριβεία των αποτελεσμάτων μας, μέσω του κλεισίματος μάζας, όπου συγκρίνει τα αποτελέσματα των αναλύσεων μας με τη σωματιδιακή μάζα.

Τα δείγματα συλλέχθηκαν σε φίλτρα quartz, επί 24-ώρου βάσεως κατά τη διάρκεια ενός χρόνου (Ιανουάριος 2011 – Δεκέμβριος 2011), από τρεις διαφορετικές περιοχές της Κύπρου και οι οποίες αντιπροσωπεύουν διαφορετικά περιβάλλοντα. Πρόκειται για την Αγία Μαρίνα Ξυλιάτου, η οποία αποτελεί περιοχή υποβάθρου, για τη Λευκωσία η οποία αποτελεί αστική περιοχή, με το σταθμό να βρίσκεται στο κέντρο της πόλης, με μεγάλη κυκλοφοριακή κίνηση και για τη Λεμεσό, μια προαστιακή κατοικημένη περιοχή στη νότια Κύπρο. Η επιλογή των περιοχών αυτών, έγινε με σκοπό να προσδιοριστούν όλοι οι παράγοντες που επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις των διάφορων χημικών ειδών. Η ιοντική ανάλυση των δειγμάτων, περιλαμβάνει την ανάλυση για Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, HPO₄⁻, SO₄²⁻ και C₂O₄²⁻ από τα ανιόντα και για Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺ και Ca²⁺ από τα κατιόντα.

Οι τιμές των συγκεντρώσεων της σωματιδιακής μάζας, όπως υπολογίστηκε με βάση τις ζυγίσεις των φίλτρων, πριν και μετά τη δειγματοληψία, ξεπερνούν κατά πολύ το όριο των 40μg m⁻³ που θεσπίστηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση, για τη Λευκωσία και μόνο, καθώς για τη Λεμεσό ξεπερνιέται το ημερήσιο όριο των 50μg m⁻³ μόνο τέσσερις φορές

το χρόνο, ενώ για την Αγία Μαρίνα οι συγκεντρώσεις της σωματιδιακής μάζας είναι κάτω από το επιτρεπόμενο όριο.

Όπως ήταν αναμενόμενο, οι συγκεντρώσεις των ιόντων που μετρήθηκαν για την περιοχή της Λευκωσίας, είναι μεγαλύτερες από τις άλλες δύο περιοχές λόγω της θέσης του σταθμού, που βρίσκεται σε ένα πολυσύχναστο κυκλοφοριακό δρόμο στην καρδιά της πόλης, ενώ ακολουθούν η Λεμεσός και η Αγία Μαρίνα, μια περιοχή υποβάθρου, ελευθερωμένη από τυχόν ανθρωπογενείς και βιομηχανικές επιδράσεις. Στη Λευκωσία, ο μέσος όρος των συγκεντρώσεων κυμαίνεται από 0,01 έως και $4.54 \mu\text{g m}^{-3}$, το ίδιο στη Λεμεσό ($0,01 - 4.54 \mu\text{g m}^{-3}$), ενώ στην περιοχή της Αγίας Μαρίνας ο μέσος όρος μειώνεται για όλα τα ιοντικά σωματίδια και κυμαίνεται μεταξύ 0,00 και $3,61 \mu\text{g m}^{-3}$. Τα SO_4^{2-} και τα ιόντα Ca^{2+} συνεισφέρουν το μεγαλύτερο ποσοστό στην ιοντική μάζα.

Η εποχική διακύμανση της ιοντικής μάζας, ταυτίζεται σχεδόν με τη διακύμανση της σωματιδιακής μάζας, αφού τα μέγιστα και για τις δύο μάζες παρουσιάζονται την ίδια χρονική περίοδο, και για τις τρεις περιοχές. Οι διακυμάνσεις των ιόντων, μπορούν να μας βοηθήσουν να καταλήξουμε στις πηγές που επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις τους τόσο σε τοπικό επίπεδο, όσο και σε παγκόσμιο επίπεδο. Δηλαδή, μας βοηθούν να κατανοήσουμε και τις επιδράσεις που φθάνουν στην ανατολική Μεσόγειο από άλλες περιοχές με τις ρετροπορείες των αέριων μαζών, βάση του προγράμματος Noaa Hysplit Model.

Έτσι λοιπόν, οι αυξημένες συγκεντρώσεις που παρατηρούνται την περίοδο της άνοιξης και λιγότερο τους φθινοπωρινούς μήνες και για τις τρεις περιοχές πιθανώς να οφείλονται στην επίδραση των αέριων μαζών από την Αφρική και τη Μέση Ανατολή, που συνδέονται με επεισόδια μεταφοράς σκόνης. Οι συγκεντρώσεις ωστόσο για Λευκωσία και Λεμεσό είναι μεγαλύτερες, αφού εμπλουτίζονται και με άλλες τοπικές, ανθρωπογενείς πηγές. Θεωρώντας ότι η σκόνη που φθάνει στην Αγία Μαρίνα είναι περιοχική σκόνη, η συμμετοχή της φθάνει σε ένα ποσοστό του 42% στη συνολική μάζα, ενώ για Λευκωσία και Λεμεσό, η περιοχική σκόνη, μαζί με τις επιδράσεις τη τοπικής σκόνης ανέρχεται στο 60% και στο 44%, αντίστοιχα.

Ιδιαίτερη θέση στη σωματιδιακή μάζα κατέχουν και τα σωματίδια θαλάσσιας προέλευσης που αποτελούνται από τα ιόντα Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , ss-K^+ , ss-Ca^{2+} και ss-SO_4^{2-} .

Η επίδραση είναι πιο σημαντική για το σταθμό στη Λεμεσό που είναι μια παραθαλάσσια περιοχή και η συνολική συνεισφορά στη σωματιδιακή μάζα φθάνει το 11%, ενώ για την Αγία Μαρίνα φθάνει το 10% και το 7% για τη Λευκωσία.

Διάφορες άλλες πηγές εκπομπής συζυτώνται στις ενότητες που ακολουθούν, καθώς και οι διεργασίες οι οποίες διέπουν αυτές τις εκπομπές. Για τη διακρίβωση αυτών των πηγών εκπομπής, πραγματοποιήθηκε συσχετισμός κατά Pearson μεταξύ των ιοντικών σωματιδίων, με επίπεδο σημαντικότητας 95%. Με βάση τα αποτελέσματα της μεθόδου αυτής, προέκυψαν κυρίως μέτριες συσχετίσεις μεταξύ των ιόντων και μερικές υψηλές συσχετίσεις κυρίως μεταξύ Cl^- και Na^+ , που αποτελούν σωματίδια της θάλασσας. Παράλληλα, για τον έλεγχο αυτών των πηγών, εφαρμόστηκε και μια πολυ-μεταβλητή στατιστική μέθοδος, που συσχετίζει τις συγκεντρώσεις των ιόντων με διάφορους παράγοντες. Αναφέρομαι στη «Ανάλυση σε κύριες Συνιστώσες (Principal Component Analysis – PCA)», που στηρίζεται στον καταμερισμό των μεταβλητών που αποτελούν τις συγκεντρώσεις των ιοντικών σωματιδίων. Βάση της μεθόδου αυτής, προσπαθήσαμε να καταλήξουμε στις στατιστικά σημαντικές συσχετίσεις μεταξύ των σωματιδίων και των παραγόντων και τελικά να προσδιορίσουμε τις πηγές αυτών. Κύριες πηγές στην ατμόσφαιρα της Κύπρου, αποτελούν οι καύσεις ορυκτών καυσίμων και βιομάζας (ανθρωπογενής επίδραση), η θαλάσσια επίδραση και το έδαφος.

Λέξεις Κλειδιά: Αιωρούμενα σωματίδια, Κύπρος, Μεσόγειος Θάλασσας, Πηγές, Σκόνη, Σωματίδια θαλάσσιας προέλευσης, Κλείσιμο μάζας

ABSTRACT

The present dissertation dealt with atmospheric samples PM_{10} , over the region of Cyprus, collected by the Department of Labour Inspection, of the Ministry of Labour and Social Insurance of Cyprus and shipped to Environmental Chemical Processes Laboratory of the University of Crete for analysis of organic and elemental carbon, metals, and ions in order to evaluate the chemical composition of aerosols. The present work, will only present the results of the analysis of ions' identification. The object of this study, parallel to the determination of concentrations, is the identification of the aerosols' origins particularly ions in the Cyprus atmosphere, the process governing their presence, as well their spatial and temporal distribution. Based on the results obtained, we are able to examine the reliability and accuracy of our results, via the mass closure, which compares the results of our analysis with particulate mass.

The samples were collected in quartz filters, for 24 hours on an annual basis (January 2011 – December 2011) from three different monitor areas of Cyprus, representing different environments. Agia Marina Xyliatou, a natural background site, Nicosia, an urban site where the station is in the center of the city, in close vicinity to traffic emissions and Limassol, a suburban site in southern Cyprus. These areas were selected in order to determine the factors that influence the concentrations of chemical species. Cl^- , Br^- , NO_3^- , HPO_4^- , SO_4^{2-} και $C_2O_4^{2-}$ were analyzed for anions and Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} και Ca^{2+} for cations.

For Nicosia the concentrations of particulate mass, as calculated by weighing the filters, before and after the sampling, exceed by far the limit of $40\mu g m^{-3}$ set by the European Union, while for Limassol, the daily limit of $50\mu g m^{-3}$ was only exceeded four times during the year and for Agia Marina, the concentrations of particulate mass are below the permitted limit.

As expected, the measurements revealed that the concentration of ions in Nicosia, are higher than in the other two areas, due to the location of the station, at a busy traffic street. In Limassol the concentration of ions were less and in Agia Marina, a background area, without any human and industrial impacts even lower. In Nicosia, the

average of concentrations varies from 0,01 to 4.54 $\mu\text{g m}^{-3}$, same as in Limassol (0,01 to 4.54 $\mu\text{g m}^{-3}$), while for Agia Marina, the average is reduced for all ionic species and varies between 0,00 και 3,61 $\mu\text{g m}^{-3}$. SO_4^{2-} and Ca^{2+} constitute the highest percentage of the ionic mass.

The seasonal variation of ionic mass, is almost the same with the variation of particulate mass, with the maximums for both masses to be presented at the same time, for the three areas. The variation of ions, can assist us to determine the sources that influence their concentrations, both locally and worldwide. Consequently, we can understand the impact of other regions to the eastern Mediterranean Sea with back-trajectories of air masses, based on Noaa Hysplit Model.

Therefore, the enhanced concentrations observed during Spring and to a lesser extent during Winter in the areas examined, are potentially caused because of the air masses from Africa and Middle East, that are associated with Saharan dust outbreaks. However, the concentrations in Nicosia and Limassol are higher, due to the enrichment of the same with other local, anthropogenic sources. Considering the fact that dust at Agia Marina is regional dust, its contribution accounts for 42% of total mass, while for Nicosia and Limassol, the regional dust being enhanced by the local dust accounts for 60% and 44%, respectively.

Sea salt particles consist of Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , ss-K^+ , ss-Ca^{2+} and ss-SO_4^{2-} and they have an important place in the particulate mass. Their influence is more significant in Limassol, being a seaside area and the total contributions amounts to 11% of particulate mass, while for Agia Marina 10% and 7% for Nicosia.

Many different emission sources of particles and the processes governing these emissions are presented in the following sections. Pearson correlation with significance level 95%, between ionic species, is applied for the verification of such sources. Based on the results of this method, mainly moderate correlations have been observed between ions and few high correlations between Cl^- and Na^+ , due to their sea salt origin. In addition to this, a statistical program "PCA" is applied, for the control of sources. Principal Component Analysis (PCA) correlates the concentrations of ions with different factors. It is based on distribution of variables which are the concentrations of ionic

particles. Using this method, we tried to conclude about statistical important correlations between particles and factors and finally to determine their emission sources. The results showed that fossil fuels combustions and biomass combustions as anthropogenic impacts, marine influence and crustal are the primary sources of atmosphere over Cyprus.

Keywords: Aerosols, Cyprus, Mediterranean Sea, Sources, Dust, Sea salt particles, Mass Closure

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	iii
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	vi
ABSTRACT.....	ix
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	xv
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	xx
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	xxii

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1) Η ατμόσφαιρα της Γης.....	1
2) Αιωρούμενα Σωματίδια.....	2
2.1) Πηγές αιωρούμενων σωματιδίων.....	3
2.2) Κατανομή σωματιδίων με βάση το μέγεθος και οι διεργασίες στις οποίες συμμετέχουν.....	4
2.3) Επιπτώσεις από την παρουσία των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα.....	5
2.4) Αιωρούμενα σωματίδια στη Μεσόγειο Θάλασσα.....	11
2.5) Ευρωπαϊκή Οδηγία και Συγκεντρώσεις Ατμοσφαιρικών Σωματιδίων.....	13
2.6) Παρουσία ιόντων σε ατμοσφαιρικά σωματίδια.....	14
2.6.1) Θεικά Ιόντα.....	14
2.6.2) Νιτρικά Ιόντα.....	18
2.6.3) Αμμωνιακά Ιόντα.....	19
2.6.4) Άλλα ανόργανα ιόντα στα σωματίδια.....	22
2.6.5) Οξαλικά Ιόντα.....	22
3) Στόχοι μεταπτυχιακής διατριβής.....	24

ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

4) Ιοντική Χρωματογραφία.....	26
4.1) Σύστημα ιοντικού χρωματογράφου.....	28
4.2) Διαδικασία ανάλυσης.....	33
5) Έλεγχος Ποιότητας Αποτελεσμάτων.....	36

5.1) Πρότυπα Διαλύματα.....	36
5.2) Καθορισμός ορίων ανίχνευσης.....	38
5.3) Διεργαστηριακές Συγκρίσεις.....	39
5.4) Μέθοδοι κατεργασίας των δειγμάτων και των σκευών.....	40

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

6) Λίγα λόγια για τη θέση και τις κλιματικές συνθήκες της Κύπρου.....	42
7) Περιοχές Δειγματοληψίας.....	45
7.1) Σταθμός «Αγία Μαρίνα Ευλιάτου».....	46
7.2) Σταθμός «Λεμεσός».....	47
7.3) Σταθμός «Λευκωσία».....	47
8) Προετοιμασία δειγμάτων πριν από την ανάλυση.....	47
8.1) Εκχύλιση φίλτρων.....	48

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

9) Εισαγωγή.....	49
9.1) Παρουσίαση και Στατιστική Επεξεργασία Αποτελεσμάτων.....	49
9.2) Εποχική Διακύμανση Σωματιδιακής Μάζας.....	51
9.3) Τοπική Διακύμανση Σωματιδιακής Μάζας.....	57
9.4) Διακύμανση ιοντικής μάζας.....	58
9.5) Πηγές Σωματιδίων.....	64
9.5.1) Σωματίδια Θαλάσσιας Προέλευσης.....	68
9.6) Συσχετισμός μεταξύ ιόντων.....	72
9.7) Προσδιορισμός των πηγών με PCA (Principal Component Analysis).....	74
9.7.1) Περιοχή υποβάθρου - Αγία Μαρίνα.....	76
9.7.2) Αστική Περιοχή – Λευκωσία.....	78
9.7.3) Προαστιακή περιοχή – Λεμεσός.....	79
9.8) Επίδραση της σκόνης στις συγκεντρώσεις των αερολυμάτων.....	80
9.9) Συγκρίσεις μεταξύ περιοχών της ανατολική Μεσογείου για την ιοντική σύσταση των αερολυμάτων.....	88
9.10) Κλείσιμο μάζας.....	91
9.10.1) Κλείσιμο μάζας υπό την επίδραση των τοπικών πηγών.....	95
10) Συμπεράσματα.....	99

11) Προοπτικές.....	104
12) Βιβλιογραφία.....	106

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

<u>Σχήμα 1.1</u> : Διαχωρισμός της ατμόσφαιρας στα επίπεδα διαστρωμάτωσης, ανάλογα με το ύψος.....	1
<u>Σχήμα 1.2</u> : Ποσοστά των κυριότερων αερίων της ατμόσφαιρας.....	2
<u>Σχήμα 2.1</u> : Κατανομή των αιωρούμενων σωματιδίων με βάση τις διαδικασίες από τις οποίες σχηματίζονται και στις οποίες εμπλέκονται.....	5
<u>Σχήμα 2.2</u> : Κατανομή των σωματιδίων ανάλογα με τη διάμετρο σε διαφορετικό μέρος του οργανισμού.....	6
<u>Σχήμα 2.3</u> : Προβλέψεις απόθεσης στα διάφορα μέρη του αναπνευστικού συστήματος που βασίζονται σε προσομοίωση που προτάθηκε (Spengler J., Wilson R., 1996).....	6
<u>Σχήμα 2.4</u> : Οι συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων στα σύννεφα και η επίδραση τους στην ακτινοβολία που φτάνει στη Γη.....	8
<u>Σχήμα 2.5</u> : Μηχανισμός καταστροφής του όζοντος από τους χλωροφθοράνθρακες (CFCs).....	9
<u>Σχήμα 2.6</u> : Κύριες δεξαμενές θείου, σε Tg(S) (Charlson et al. 1992).....	15
<u>Σχήμα 2.7</u> : (α) Ημερήσια μεταβολή της ταχύτητας ($m s^{-1}$) και της κατεύθυνσης ($^{\circ}$) του ανέμου και (β) Ημερήσια μεταβολή του ατμοσφαιρικού DMS ($nmol m^{-3}$) κατά το διάστημα 1-8 Σεπτεμβρίου του 1997 (G. Kouvarakis et al., 2002).....	17

<u>Σχήμα 2.8:</u> Αντιδράσεις ενώσεων του αζώτου στην αέρια φάση.....	19
<u>Σχήμα 2.9:</u> Συνολικές χρονιαίες εκπομπές αμμωνίας στην Αμερική (EPA National Air Pollution Emissions Trends Update, 1970-1997 (1998)).....	21
<u>Σχήμα 4.1:</u> Ο μηχανισμός αλληλεπίδραση της ιονανταλλακτικής ρητίνης με τα ιόντα του διαλύματος, κατά το διαχωρισμό.....	27
<u>Σχήμα 4.2:</u> Σύστημα αυτόματης εισαγωγής του δείγματος στη στήλη, μέσω της βαλβίδας εισαγωγής όταν (α) βρίσκεται στη θέση “load” και (β) στη θέση “injection”.....	31
<u>Σχήμα 4.3:</u> Σχηματική αναπαράσταση του συστήματος της ιοντικής χρωματογραφίας.....	33
<u>Σχήμα 4.4:</u> Χρωματογράφημα όπως προκύπτει από την ανάλυση των ατμοσφαιρικών δειγμάτων, για τα ανιόντα.....	35
<u>Σχήμα 4.5:</u> Χρωματογράφημα όπως προκύπτει από την ανάλυση των ατμοσφαιρικών δειγμάτων, για τα κατιόντα.....	35
<u>Σχήμα 5.1:</u> Καμπύλες βαθμονόμησης Na^+ και SO_4^{2-} , όπως προκύπτει από τα πρότυπα διαλύματα.....	36
<u>Σχήμα 5.2:</u> Σύγκριση των συγκεντρώσεων που προέκυψαν από τις αναλύσεις μας, με τις πραγματικές συγκεντρώσεις.....	40
<u>Σχήμα 6.1:</u> Εκπομπές ανθρωπογενών και φυσικών ρυπαντών από τις χώρες της Μεσογείου και την Αφρική (EMEP (16x16 km ²) and GEIA (1°x1°) database (online at http://www.geiacenter.org/)).....	43
<u>Σχήμα 7.1:</u> Οι θέσεις των τριών σταθμών της Κύπρου.....	45

<u>Σχήμα 9.1:</u> Μηνιαία διακύμανση της σωματιδιακής μάζας (σε $\mu\text{g m}^{-3}$) κατά το 2011 για τα τρία περιβάλλοντα.....	53
<u>Σχήμα 9.2:</u> 24-h συγκεντρώσεις σωματιδίων PM_{10} : (α) στη Λευκωσία, σε περιοχή με κυκλοφοριακή κίνηση και (β) στην Αγία Μαρίνα (περιοχή υποβάθρου), κατά την περίοδο 2002-2003 (Πηγή: Bari et al., 2009).....	55
<u>Σχήμα 9.3:</u> Εποχική διακύμανση της σωματιδιακής μάζας κατά το 2010 και για τις τρεις περιοχές.....	56
<u>Σχήμα 9.4:</u> Διακύμανση τοπικής σωματιδιακής μάζας για το 2011.....	58
<u>Σχήμα 9.5:</u> Εποχική διακύμανση της ιοντικής και της σωματιδιακής μάζας (αριστερά) και της ιοντικής μάζας (δεξιά) στην περιοχή υποβάθρου της Αγίας Μαρίνας.....	59
<u>Σχήμα 9.6:</u> (α) Εποχική διακύμανση της ιοντικής και της σωματιδιακής μάζας (αριστερά) και της ιοντικής μάζας (δεξιά) στην αστική περιοχή της Λευκωσίας. (β) Εποχική διακύμανση της ιοντικής και της σωματιδιακής μάζας (αριστερά) και της ιοντικής μάζας (δεξιά) στην αστική περιοχή της Λεμεσού.....	59
<u>Σχήμα 9.7:</u> Μηνιαίες διακυμάνσεις για τα κύρια ιόντα των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ και Ca^{2+}	61
<u>Σχήμα 9.8:</u> Συσχέτιση των συγκεντρώσεων των (α) θεικών και (β) νιτρικών ιόντων μεταξύ Λευκωσίας (NIC TRA)/Λεμεσού (LIM RES) και Αγίας Μαρίνας (EMEP)...	62
<u>Σχήμα 9.9:</u> Συσχέτιση των συγκεντρώσεων των ιόντων ασβεστίου μεταξύ Λευκωσίας (NIC TRA)/Λεμεσού (LIM RES) και Αγίας Μαρίνας (EMEP).....	63
<u>Σχήμα 9.10:</u> Συσχετισμός του ελλείματος των ανιόντων προς τα Ca^{2+} για Λευκωσία (πάνω) και Λεμεσο (κάτω).....	64

<u>Σχήμα 9.11</u> : (δεξιά) Άθροισμα τοπικών κύριων ιόντων και (αριστερά) το ποσοστό των τοπικών κύριων ιόντων στις συνολικές συγκεντρώσεις των ιόντων στην περιοχή υποβάθρου.....	66
<u>Σχήμα 9.12</u> : Μηνιαίες διακυμάνσεις των κύριων τοπικών ιόντων προς τη σωματιδιακή μάζα στην περιοχή υποβάθρου (Αγία Μαρίνα).....	67
<u>Σχήμα 9.13</u> : Μηνιαία διακύμανση τοπικού στοιχειακού άνθρακα κατά τη διάρκεια του 2011.....	68
<u>Σχήμα 9.14</u> : Εποχική και μηνιαία διακύμανση της θαλάσσιας συνεισφοράς για τις τρεις περιοχές.....	69
<u>Σχήμα 9.15</u> : Συνεισφορά (%) των χημικών ειδών θαλάσσιας προέλευσης ($ss-Ca^{2+}$, Mg^{2+} , $ss-K^+$, Na^+ , $ss-SO_4^{2-}$, Cl^-) στις συνολικές συγκεντρώσεις των θαλάσσιων σωματιδίων και για τις τρεις περιοχές.....	71
<u>Σχήμα 9.16</u> : Συνεισφορά των σωματιδίων θαλάσσιας επίδρασης στη συνολική μάζα PM_{10}	71
<u>Σχήμα 9.17</u> : Το διάγραμμα που προκύπτει από την ανάλυση σε συνιστώσες για την περιοχή της Αγίας Μαρίνας.....	75
<u>Σχήμα 9.18</u> : Συσχέτιση του $nss-Ca^{2+}$ με τη σκόνη όπως υπολογίζεται από την προσέγγιση της διαφοράς μεταξύ της σωματιδιακής μάζας και την ιοντικής μάζας, της σωματιδιακής οργανικής ύλης και του στοιχειακού άνθρακα.....	82
<u>Σχήμα 9.19</u> : Συσχέτιση της σκόνης που υπολογίζεται με βάση τις δύο προσεγγίσεις.....	83
<u>Σχήμα 9.20</u> : Εποχική διακύμανση της σωματιδιακής σκόνης που μεταφέρεται από τη Σαχάρα (αριστερά) και το ποσοστό της σκόνης αυτής, στη συνολική σωματιδιακή μάζα (δεξιά).....	84

<u>Σχήμα 9.21</u> : Εποχική διακύμανση της σκόνης για την αστική (NIC TRA) και προαστιακή (LIM RES) περιοχή.....	84
<u>Σχήμα 9.22</u> : Διαχωρισμός των αέριων μαζών σε 7 τομείς ανάλογα με την προέλευσή τους. Στα μικρότερα σχήματα, δίνονται οι ρετροπορείες των αέριων μαζών για τις ημέρες που παρουσιάζονται υψηλές συγκεντρώσεις σωματιδίων σκόνης, όπως καταγράφονται από το NOAA HYSPLIT MODEL.....	86
<u>Σχήμα 9.23</u> : Συσχέτιση αέριων μαζών με τη σωματιδιακή μάζα PM ₁₀	87
<u>Σχήμα 9.24</u> : Ρετροπορείες των αερίων μαζών που προσδιορίζονται με βάση το NOAA HYSPLIT MODEL (HYSPLIT 48-hour back-trajectories, 17 May 2011, 12:00 UTC, Nicosia, Cyprus (NOAA)).....	87
<u>Σχήμα 9.25</u> : Μηνιαία διακύμανση τοπικής σκόνης (αριστερά) και το ποσοστό της τοπικής σκόνης στη συνολική σωματιδιακή μάζα (δεξιά).....	88
<u>Σχήμα 9.26</u> : Κλείσιμο μάζας για την περιοχή υποβάθρου.....	92
<u>Σχήμα 9.27</u> : Ποσοστά των μέσων συγκεντρώσεων προς τη σωματιδιακή μάζα.....	93
<u>Σχήμα 9.28</u> : Κλείσιμο μάζας για την (α) αστική (NIC TRA) και (β) την προαστιακή περιοχή (LIM RES).....	94
<u>Σχήμα 9.29</u> : Ποσοστό συμμετοχής των διαφόρων χημικών ειδών στη σωματιδιακή μάζα για (α) την περιοχή της Λευκωσίας και (β) την περιοχή της Λεμεσού.....	95
<u>Σχήμα 9.30</u> : Κλεισίματα μάζας υπό την επίδραση των τοικών πηγών, συγκρινομένου με την τοπική σωματιδιακή μάζα για (α) Λευκωσία και (β) Λεμεσό, όπου φαίνεται με τη διαχωριστική γραμμή η μέση σωματιδιακή μάζα.....	96
<u>Σχήμα 9.31</u> : Τοπική συνεισφορά κάθε χημικού είδους στην τοπική σωματιδιακή μάζα.....	97

<u>Σχήμα 9.32</u> : Τοπική συνεισφορά κάθε χημικού είδους στην τοπική σωματιδιακή μάζα.....	98
---	----

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

<u>Πίνακας 2.1</u> : (α) Πρωτογενείς εκπομπές σωματιδίων (Tg/χρόνο). (β) Δευτερογενείς εκπομπές σωματιδίων σε (Tg/χρόνο) (Πηγή: “The Encyclopedia of Earth”)	3
<u>Πίνακας 2.2</u> : Ο περιοδικός πίνακας με τα στοιχεία τα οποία είναι απαραίτητα και αυτά που μπορεί να είναι τοξικά για τη χλωρίδα και την πανίδα.....	11
<u>Πίνακας 2.3</u> : Ανθρωπογενείς και βιογενείς πηγές εκπομπής θείου και η συνεισφορά του στην ατμόσφαιρα (σε Tg S/χρόνο).....	15
<u>Πίνακας 2.4</u> : Εκτιμήσεις για τις χρονιαίες παγκόσμιες εκπομπές αμμωνίας (Πηγή: Bouwman et al., 1997).....	20
<u>Πίνακας 4.1</u> : Χρωματογραφικές συνθήκες για την ανάλυση κατιόντων (αριστερά) και ανιόντων (δεξιά).....	34
<u>Πίνακας 5.1</u> : Οι συγκεντρώσεις των πρότυπων διαλυμάτων που φτιάχνονται για τα ανιόντα καθώς και η συγκέντρωση κάθε ιόντος στο πρότυπο των 1000ppb.....	37
<u>Πίνακας 5.2</u> : Οι συγκεντρώσεις των πρότυπων διαλυμάτων που φτιάχνονται για τα κατιόντα καθώς και η συγκέντρωση κάθε ιόντος στο πρότυπο των 250ppb.....	38
<u>Πίνακας 5.3</u> : Όρια ανίχνευσης ιοντικής χρωματογραφίας.....	39
<u>Πίνακας 9.1</u> : Στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων των ιόντων σε σωματίδια PM10, σε $\mu\text{g m}^{-3}$, στις τρεις διαφορετικές περιοχές για το 2011 (EMEP: Αγία Μαρίνα, NIC TRA: Λευκωσία, LIM RES: Λεμεσός).....	50

<u>Πίνακας 9.2:</u> Συγκεντρωτικά αποτελέσματα με το μέσο όρο και την τυπική απόκλιση της σωματιδιακής μάζας για τις τρεις περιοχές.....	53
<u>Πίνακας 9.3:</u> Συγκεντρωτικά αποτελέσματα της σωματιδιακής μάζας για το 2010....	57
<u>Πίνακας 9.4:</u> Συγκεντρωτικές μέσες τιμές που μετρήθηκαν για τα κύρια της ατμόσφαιρας και οι τυπικές τους αποκλίσεις καθώς και ο λόγος του αθροίσματος των κατιόντων προς το άθροισμα των ανιόντων (σε $\mu\text{eq m}^{-3}$).....	60
<u>Πίνακας 9.5:</u> Συγκεντρώσεις κύριων ιόντων για την ξηρή περίοδο (Μάιος – Οκτώβρης) και για την υγρή περίοδο (Νοέμβριος – Απρίλιος) του χρόνου, καθώς και ο λόγος των ιόντων της ξηρής προς την υγρή περίοδο.....	65
<u>Πίνακας 9.6:</u> Άθροισμα των τοπικών κύριων ιόντων και το ποσοστό της τοπικής ιοντικής συνεισφοράς.....	66
<u>Πίνακας 9.7:</u> Μέσες συγκεντρώσεις και τυπικές αποκλίσεις των σωματιδίων θαλάσσιας προέλευσης για τους καλοκαιρινούς και του χειμερινούς μήνες, αντίστοιχα.....	70
<u>Πίνακας 9.8:</u> Συγκεντρώσεις των ιόντων SO_4^{2-} , K^+ , Ca^{2+} θαλάσσιας και μη θαλάσσιας προέλευσης.....	72
<u>Πίνακας 9.9:</u> Συσχετισμός στοιχείων για την περιοχή υποβάθρου της Αγίας Μαρίνας.....	73
<u>Πίνακας 9.10:</u> Συσχετισμός στοιχείων για την αστική περιοχή της Λευκωσίας.....	74
<u>Πίνακας 9.11:</u> Συσχετισμός στοιχείων για την προαστιακή περιοχή της Λεμεσού.....	74
<u>Πίνακας 9.12:</u> Οι μεταβλητές και οι συσχετίσεις με τους παράγοντες για την περιοχή της Αγίας Μαρίνας.....	76

<u>Πίνακας 9.13</u> : Οι μεταβλητές και οι συσχετίσεις με τους παράγοντες για την περιοχή της Λευκωσίας.....	78
<u>Πίνακας 9.14</u> : Οι μεταβλητές και οι συσχετίσεις με τους παράγοντες για την περιοχή της Λεμεσού.....	79
<u>Πίνακας 9.15</u> : Συγκεντρώσεις ιόντων όπως δημοσιεύθηκαν σε διάφορες μελέτες για περιοχές της ανατολικής Μεσογείου.....	90
<u>Πίνακας 9.16</u> : Η τοπική συνεισφορά των χημικών ειδών σε αριθμούς για τη Λευκωσία.....	97
<u>Πίνακας 9.17</u> : Η τοπική συνεισφορά των χημικών ειδών σε αριθμούς για τη Λεμεσό.....	98

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

<u>Εικόνα 2.1</u> : Επεισόδιο σκόνης από τη Σαχάρα, πάνω από την ανατολική Μεσόγειο, στις 4 Απριλίου του 2003 (SeaWiFS Project, NASA/Goddard Space Flight Center and ORBIMAGE).....	12
<u>Εικόνα 7.1</u> : Ο σταθμός στην περιοχή υποβάθρου της Αγίας Μαρίνας Ευλιάτου.....	46
<u>Εικόνα 7.2</u> : Ο σταθμός στην περιοχή κυκλοφοριακής κίνησης στη Λευκωσία.....	47
<u>Εικόνα 9.1</u> : Επεισόδιο μεταφοράς σκόνης στις 17 του Μάη προς την ανατολική Μεσόγειο (Πηγή: MODIS-Aqua image, 17 May 2011 11:10 UTC, NASA – MODIS Rapid Response Team).....	54

Εικόνα 9.2: Γεωφυσικός χάρτης της Αφρικής, όπου διακρίνονται οι έρημοι της Αφρικής και η γεωγραφική θέση της Κύπρου σε σχέση με τις ερήμους αυτές.....81

Εικόνα 9.3: Μεταφορά σκόνης στην ανατολική Μεσόγειο κατά τις 17 του Μάη (MODIS-Aqua image, 17 May 2011 11:10 UTC) (NASA – MODIS Rapid Response Team).....87

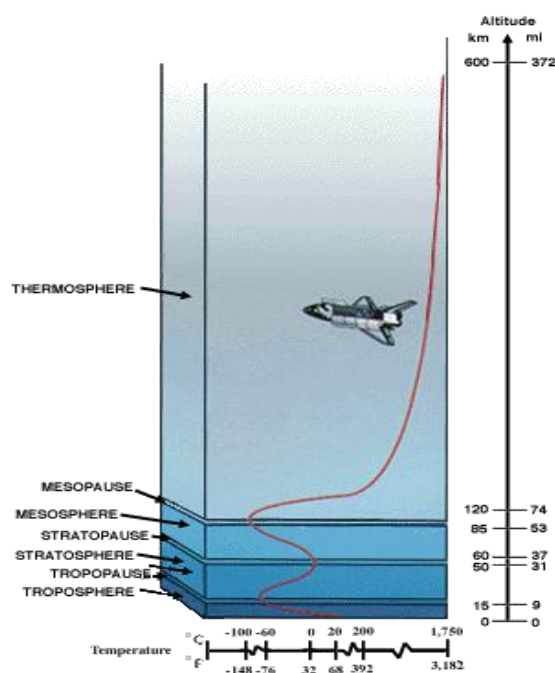
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1) Η ατμόσφαιρα της Γης

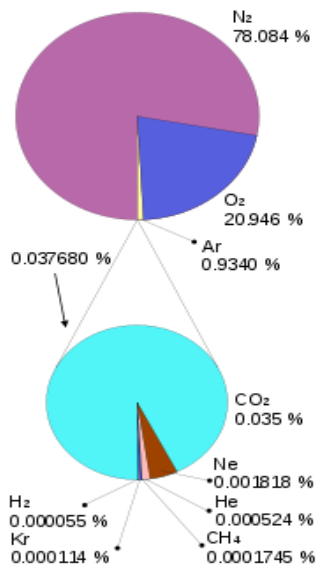
Η γη περιβάλεται από ένα στρώμα αερίων, που καλείται ως η ατμόσφαιρα της Γης και η οποία προστατεύει τη ζωή σ' αυτή. Απορροφά τις υπεριώδεις ακτίνες του ήλιου, μειώνει τη διαφορά των ακραίων θερμοκρασιών μεταξύ ημέρας και νύχτας και θερμαίνει την επιφάνεια μέσω διατήρησης της θερμότητας.

Η ατμόσφαιρα φτάνει σε ύψος περίπου **3500km** και η δόμη της περιγράφεται μέσω της διαστρωμάτωσης, το διαχωρισμό της δηλαδή, σε διακριτά στρώματα, το καθένα με διαφορετικά χαρακτηριστικά θερμοκρασίας και σύστασης. Τα κύρια στρώματα της ατμόσφαιρας που φαίνονται στο Σχήμα 1.1, από το χαμηλότερο στο υψηλότερο είναι:

- Τροπόσφαιρα
- Στρατόσφαιρα
- Μεσόσφαιρα
- Θερμόσφαιρα



Σχήμα 1.1: Διαχωρισμός της ατμόσφαιρας στα επίπεδα διαστρωμάτωσης, ανάλογα με το ύψος



Το άζωτο (N₂), το οξυγόνο (O₂) και το αργό (Ar) είναι τα κυριότερα αέρια της ατμόσφαιρας, ενώ κάποια άλλα αέρια υπάρχουν αλλά σε ίχνη συγκεντρώσεων όπως το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), το μεθάνιο CH₄, τα οξείδια του αζώτου (NO_x) και το όζον (O₃), τα οποία αποτελούν και τα θερμοκηπικά αέρια. Κάποια ποσοστά υδρατμών, επίσης υπάρχουν αλλά μεταβάλλονται ανάλογα με την εξάτμιση ή την εναπόθεση βροχής.

Σχήμα 1.2: Ποσοστά των κυριότερων αερίων της ατμόσφαιρας

2) Αιωρούμενα Σωματίδια

Τα αιωρούμενα σωματίδια, τα οποία αναφέρονται και ως particulate matter (PM), είναι ένα εναιώρημα στερεών σωματιδίων ή υγρών σταγονιδίων στην αέρια φάση. Ο όρος αυτός είναι ευρύς, αφού περιλαμβάνει διαφορετικά είδη σωματιδίων με διαφορετική σύσταση, μέγεθος, σχήμα και οπτικές ιδιότητες. Η παρουσία των σωματιδίων αυτών, οφείλεται τόσο σε φυσικές πηγές, όσο και ανθρωπογενείς. Ανάλογα με τις πηγές εκπομπής των σωματιδίων διαχωρίζονται σε πρωτογενή (primary) και σε δευτερογενή (secondary).

Πρωτογενή σωματίδια, είναι αυτά που εκπέμπονται απευθείας στην ατμόσφαιρα από εκρήξεις ηφαιστειών, τη σκόνη του εδάφους, και τα σωματίδια από τη θάλασσα ή τη βλάστηση, ενώ **δευτερογενή** σωματίδια είναι αυτά που σχηματίζονται μέσω φυσικών διεργασιών στην ατμόσφαιρα και ανεξαρτήτως της προέλευσής τους, έχουν διάμετρο στην περιοχή 0,002μm - 200μm.

(α)

Εκπομπές πρωτογενών σωματιδίων σε Tg ανά χρόνο, IPCC (2001) (d=diameter)					
	Ημισφαίριο				
	Βόρειο	Νότιο	Παγκόσμια	Χαμηλή	Υψηλή
Ανθρακούχα αερολύματα					
Οργανική ύλη					
Καύση Βιομάζας	28	26	54	45	80
Καύσεις ορυκτών καυσίμων	28	0.4	28	10	30
Βιογενείς	-	-	56	0	90
Μάυρος Ανθρακας					
Καύση βιομάζας	2.9	2.7	5.7	5	9
Καύση ορυκτών καυσίμων	6.5	0.1	6.6	6	8
Αεροσκάφη	0.005	0.0004	0.006	-	-
Βιομηχανική σκόνη (>1μm)	100	40	130	-	-
Σωματίδια της θάλασσας					
d<1μm	23	31	54	18	100
d=1-16μm	1,420	1,870	3,290	1,000	6,000
Ολικό	1,440	1,900	3,340	1,000	6,000
Σκόνη του εδάφους					
d<1μm	90	17	110	-	-
d=1-2μm	240	50	290	-	-
d=2-20μm	1,470	282	1,750	-	-
Ολικό	1,800	349	2,150	1,000	3,000

(β)

Εκτιμήσεις για δευτεροταγής εκπομπές αερολυμάτων (σε Tg = 10 ¹² g ουσίας/χρόνο)					
	Ημισφαίριο				
	Βόρειο	Νότιο	Παγκόσμια	Χαμηλή	Υψηλή
Θεικά (π.χ. NH₄H₂SO₄)					
Ανθρωπογενείς	145	55	200	107	374
Βιογενείς	106	15	122	69	214
Ηφαιστεια	25	32	57	28	118
Νιτρικά					
Ανθρωπογενείς	12.4	1.8	14.2	9.6	19.2
Φυσικές	2.2	1.7	3.9	1.9	7.6
Οργανικές Ενώσεις					
Ανθρωπογενείς	0.15	0.45	0.6	0.3	1.8
Πτητικές Οργανικές Ενώσεις (VOCs)					
Βιογενείς	8.2	7.4	16	8	40

Πίνακας 2.1: (α) Πρωτογενείς εκπομπές σωματιδίων (Tg/χρόνο). (β) Δευτερογενείς εκπομπές σωματιδίων (Tg/χρόνο) (Πηγή: “The Encyclopedia of Earth”)

2.1) Πηγές αιωρούμενων σωματιδίων

Με βάση τα παραπάνω, οι πηγές των αιωρούμενων σωματιδίων ποικίλλουν και αποτελούνται τόσο από φυσικές όσο και από ανθρωπογενείς πηγές. Στις φυσικές πηγές περιλαμβάνονται η σκόνη του εδάφους, ο καπνός, η ομίχλη ή τα σταγονίδια από τη θάλασσα, ενώ οι καύσεις των εργοστασίων ή των καυσίμων των αυτοκινήτων και οι εκρήξεις των ηφαιστειών περιλαμβάνονται στις ανθρωπογενείς πηγές. Σύμφωνα με το IPCC (2001), εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα, σε παγκόσμιο επίπεδο ανά χρόνο, 3400

εκατομμύρια τόνοι αιωρούμενων σωματιδίων, από τα οποία το 10% είναι ανθρωπογενούς προέλευσης και το 85% είναι φυσικής πρωτογενούς προέλευσης.

2.2) Κατανομή σωματιδίων με βάση το μέγεθος και τις διεργασίες στις οποίες συμμετέχουν

Οι κυριότερες διεργασίες στις οποίες συμμετέχουν τα σωματίδια στην ατμόσφαιρα περιλαμβάνουν αντιδράσεις με αέρια, συμπύκνωση ατμών και υδρατμών στην επιφάνεια τους, συσσωμάτωση μικρότερων σε μεγαλύτερα, ενσωμάτωση σε σταγονίδια νερού και τελικά κατακρήμνιση μέσω βαρύτητας ή μετά από ενσωμάτωση στις ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις (βροχές, χιόνια). Ανάλογα με τις διεργασίες που πραγματοποιούνται σχηματίζονται διαφορετικού μεγέθους σωματίδια.

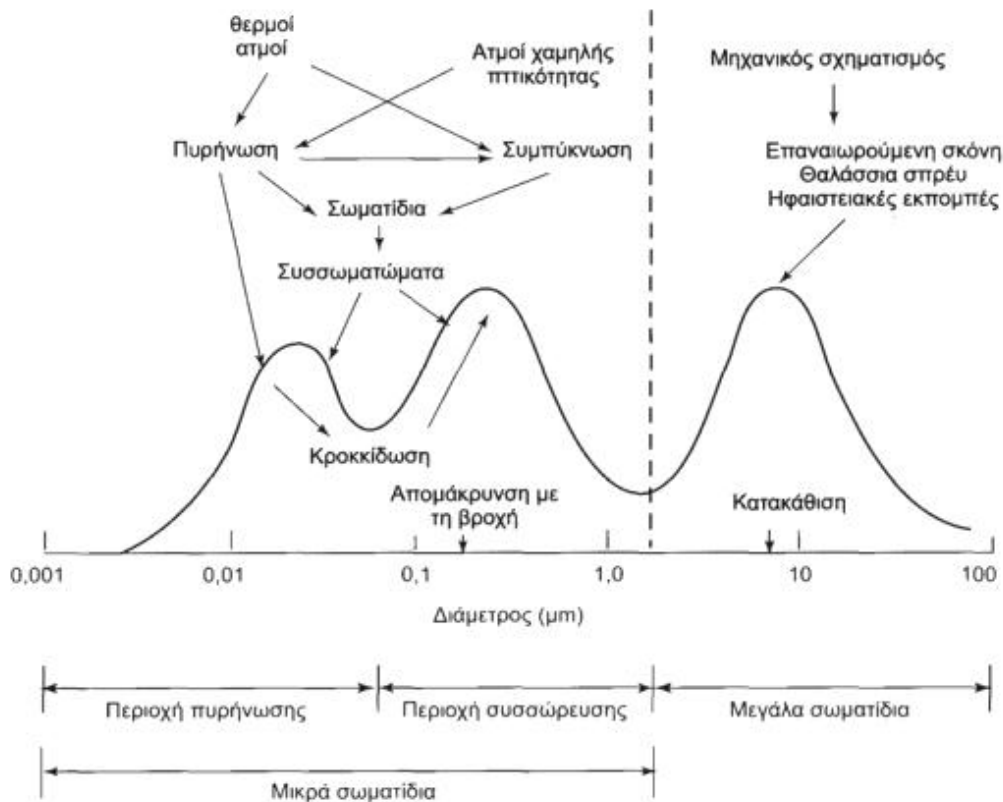
Τα μεγαλύτερα σωματίδια, τα λεγόμενα αδρά (coarse) σωματίδια, έχουν διάμετρο που ξεπερνά τα 2,5 μm και συνήθως σχηματίζονται από φυσικές διεργασίες. Λόγω του μεγέθους τους, καθιζάνουν ή ξεπλένονται από την βροχή. Χημικά η σύστασή τους αντανακλά την πηγή προέλευσής τους και έτσι στην κατηγορία αυτή, τα σωματίδια προέρχονται κυρίως από το έδαφος και τη θάλασσα.

Τα λεπτά (fine) σωματίδια, είναι τα μικρότερα, και σχηματίζονται τόσο από χημικές, όσο και από μηχανικές διεργασίες με αποτέλεσμα να διακρίνονται δύο κατηγορίες των σωματιδίων αυτών:

Περιοχή πυρήνωσης (nucleation mode): Στην περιοχή αυτή βρίσκονται τα σωματίδια Aitken με διάμετρο μικρότερη του 0,1 μm ($d < 0,1\mu\text{m}$). Τα σωματίδια αυτά σχηματίζονται από μετατροπή αερίου σε σωματίδιο μέσω οξειδωσης στην αέρια φάση, δημιουργώντας δευτερογενή σωματίδια καθώς και από καύσεις όπου ζεστοί ατμοί συμπυκνώνονται. Τέτοια σωματίδια, προέρχονται από θεικές ενώσεις και είναι αποτέλεσμα της οξειδωσης του θείου σε θειικό άλας (SO_4^{2-}), καθώς και από τη φωτοχημική οξειδωση πτητικών οργανικών ενώσεων, σχηματίζοντας οργανικά αερολύματα.

Περιοχή συσσώρευσης (accumulation mode): Το εύρος της περιοχής αυτής κυμαίνεται από 0,1 μm έως 2,5 μm ($0,1\mu\text{m} < d < 2,5\mu\text{m}$) και είναι μεγαλύτερα σωματίδια

που σχηματίζονται είτε από την ετερογενή συμπύκνωση ατμών με χαμηλή τάση ατμών, είτε από συσσωμάτωση μικρότερων σωματιδίων Aitken μεταξύ τους, ή με σωματίδια της τάξης συσσώρευσης.



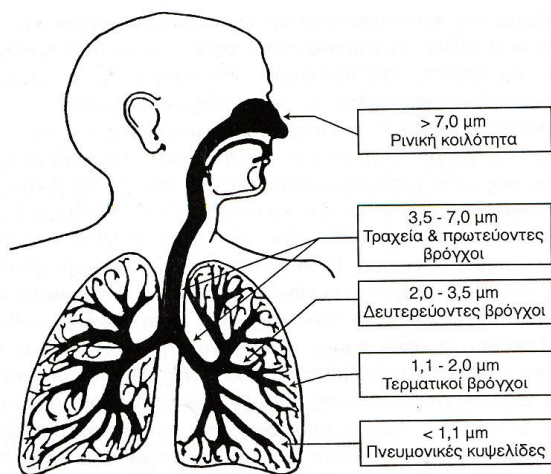
Σχήμα 2.1: Κατανομή των αιωρούμενων σωματιδίων με βάση τις διαδικασίες από τις οποίες σχηματίζονται και στις οποίες εμπλέκονται.

2.3) Επιπτώσεις από την παρουσία των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα

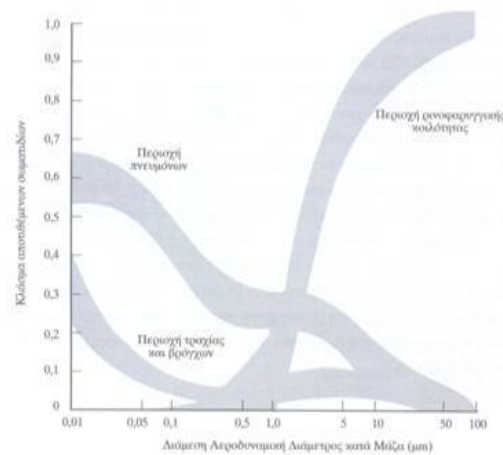
Η παρουσία των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα παίζει καθοριστικό ρόλο προκαλώντας τεράστια προβλήματα, τόσο σε μικρές περιοχές προκαλώντας τοπικά προβλήματα στο περιβάλλον και στην υγεία του ανθρώπου, όσο και σε παγκόσμιο επίπεδο με την όξινη εναπόθεση και τις παγκόσμιες κλιματικές αλλαγές. Το μέγεθος, οι συγκεντρώσεις, η χημική σύσταση, η συνολική εισπνεόμενη μάζα και η τοξικότητα των σωματιδίων, είναι οι καθοριστικοί παράγοντες για τις επιπτώσεις από τη παρουσία αυτών στην υγεία, την ατμόσφαιρα και τους βιογεωχημικούς κύκλους.

✓ Επιπτώσεις στην Υγεία

Τα αιωρούμενα σωματίδια, αρχικά, επιδρούν στην υγεία του ανθρώπου προκαλώντας σοβαρά αναπνευστικά και καρδιαγγειακά προβλήματα. Ανάλογα με τη διάμετρό τους εισέρχονται σε διαφορετικό μέρος του οργανισμού (Σχήμα 2.3), ενώ τα αναπνεύσιμα $PM_{2,5}$ είναι πιο βλαβερά, σε αντίθεση με τα εισπνεύσιμα PM_{10} .



Σχήμα 2.2: Κατανομή των σωματιδίων ανάλογα με τη διάμετρο σε διαφορετικό μέρος του οργανισμού



Σχήμα 2.3: Προβλέψεις απόθεσης σωματιδίων στα διάφορα μέρη του αναπνευστικού συστήματος που βασίζονται σε προσομοίωση που προτάθηκε (Spengler, Wilson, 1996)

Τα μεγαλύτερα σωματίδια, όπως φαίνεται, εισέρχονται στο αναπνευστικό σύστημα, παγιδεύονται με τη βοήθεια των τριχών και της βλεννογόνου της μύτης, όπου στη συνέχεια μπορούν να αποβληθούν εύκολα με το βήχα ή το φτάρνισμα. Άλλα μπορούν να παγιδευτούν από τη βλεννογόνο της τραχείας και να αποβληθούν από το λαιμό, επίσης με το βήχα. Τα μικρότερα σωματίδια, είναι πιο δύσκολο να αποβληθούν και εισέρχονται στους πνεύμονες, προκαλώντας σοβαρά προβλήματα.

Τέτοια προβλήματα είναι κυρίως τα καρδιαγγειακά προβλήματα, το άσθμα, η βρογχίτιδα, η αθηροσκλήρωση και μερικές αλλεργίες, ενώ μικρά τέτοια σωματίδια σχετίζονται με καρκίνους των πνευμόνων. Σύμφωνα με έρευνες, η αυξανόμενη

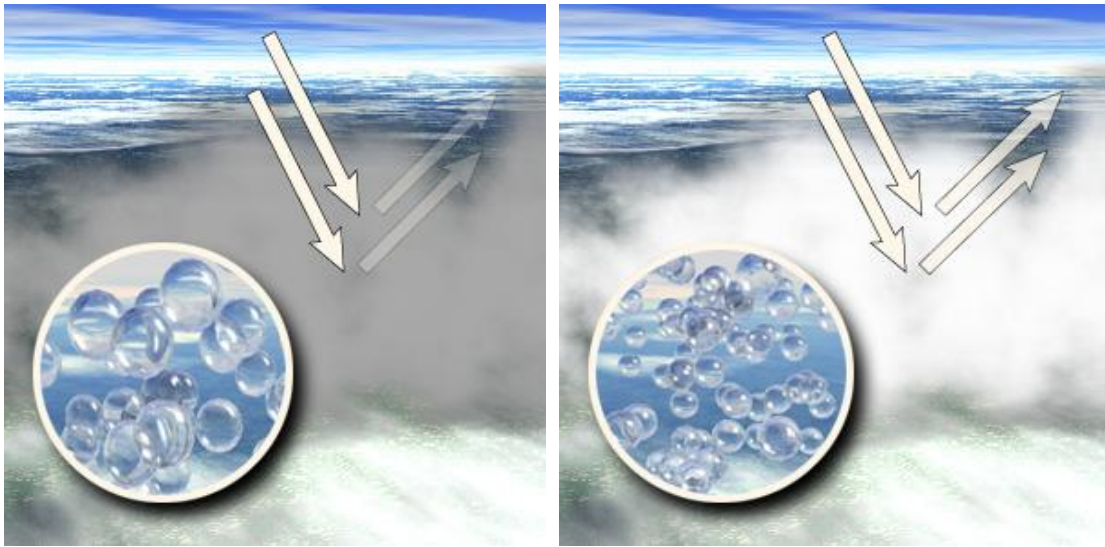
θνησιμότητα λόγω των αιωρούμενων σωματιδίων παρατηρείται σε όλες σχεδόν τις χώρες του κόσμου περισσότερο όμως σε βιομηχανικές περιοχές ή περιοχές με μεγαλύτερη γεωργική δραστηριότητα, ενώ τα μεγαλύτερα ποσοστά ανευρίσκονται στις ΗΠΑ, την Κίνα και τη δυτικοανατολική Ευρώπη.

✓ Επιπτώσεις στο κλίμα

Τα σωματίδια επιδρούν στο κλίμα με δύο διαφορετικούς τρόπους:

α) Άμεσα, προκαλώντας ψύξη της γης. Η ηλιακή ακτινοβολία καθώς πέφτει στη γη, σκεδάζεται από τα αιωρούμενα σωματίδια στην επιφάνεια της γης και επιστρέφει πίσω στο διάστημα, μειώνοντας έτσι το ποσό που θερμαίνει τη γη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη ψύξη αυτής, η οποία θεωρείται ότι αντισταθμίζει την αύξηση της θερμοκρασίας λόγω των αυξανόμενων ποσών του CO₂ από την ανθρώπινη δραστηριότητα που προκαλούν το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Η σκέδαση της ακτινοβολίας από τα σωματίδια εξαρτάται τόσο από το μέγεθος και τη χημική σύσταση των σωματιδίων, όσο και από τις ανακλαστικές ιδιότητες της επιφάνειας της γης.

β) Έμμεσα, τα σωματίδια μπορούν να επηρεάσουν το ισοζύγιο της ακτινοβολίας της γης, μέσω του σχηματισμού των συννέφων και της ανακλαστικότητας αυτών που εκφράζεται με τη σταθερά albedo, είτε μέσω των διαδικασιών κατακρήμνισης. Οι επιπτώσεις αυτές, εξαρτώνται από τη συγκέντρωση των σωματιδίων στα σύννεφα. Τα αιωρούμενα σωματίδια, δρουν σαν πυρήνες σχηματισμού συννέφων και ανάλογα με τη συγκέντρωσή τους στα σύννεφα, μεταβάλλεται το μέγεθος των σταγονιδίων σ' αυτά. Με την αύξηση των σωματιδίων στα σύννεφα, το νερό συμπυκνώνεται προς το σχηματισμό σωματιδίων, με αποτέλεσμα να έχουμε μικρότερα σταγονίδια στα σύννεφα, μέσω των οποίων αυξάνεται η ανακλαστικότητα της ακτινοβολίας, αυξάνεται το φαινόμενο albedo και η ατμόσφαιρα ψύχεται ως αποτέλεσμα μείωσης της θερμοκρασίας.



α) Χαμηλή συγκέντρωση αιωρούμενων σωματιδίων στα σύννεφα και μεγάλα σταγονίδια σε αυτά, δεν σκεδάζουν αρκετά και φτάνει στην επιφάνεια της γης.

β) Μεγάλη συγκέντρωση αιωρούμενων σωματιδίων και σχηματισμός μικρών σταγονιδίων στα σύννεφα. Πάνω από το 90% της ακτινοβολίας, σκεδάζεται από τα σύννεφα, χωρίς να φτάνει στην επιφάνεια της γης.

Σχήμα 2.4: Οι συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων στα σύννεφα και η επίδραση τους στην ακτινοβολία που φτάνει στη Γη

✓ Επιπτώσεις στην όξινη εναπόθεση

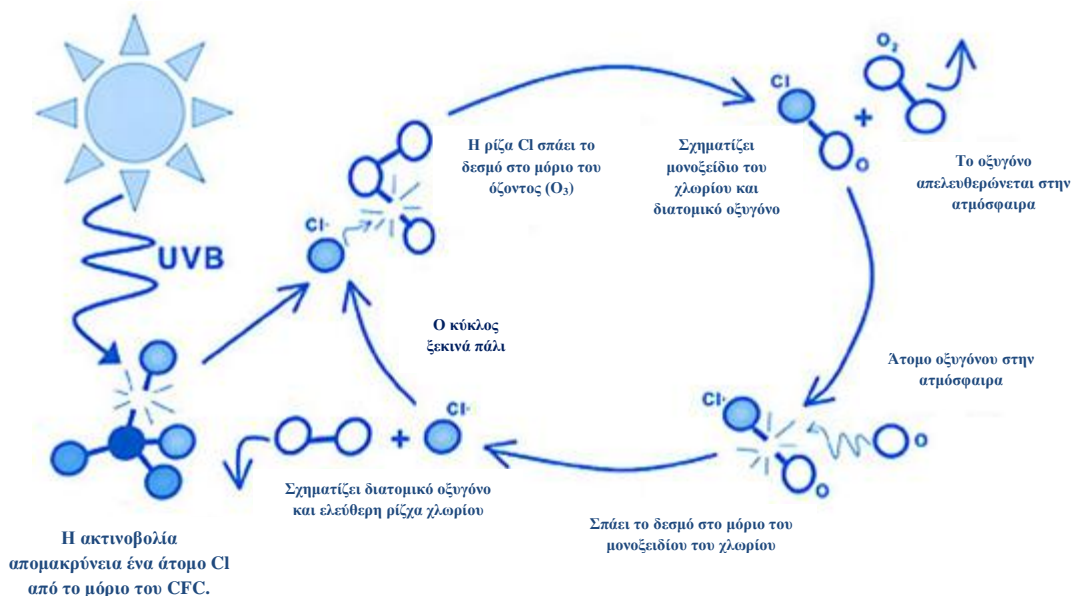
Τα αιωρούμενα σωματίδια περιέχουν όξινες ενώσεις που συμβάλλουν στην όξινη εναπόθεση, είτε πρόκειται για ξηρή εναπόθεση στην επιφάνεια της γης (dry deposition), είτε πρόκειται για ενσωμάτωση μέσα σε σταγονίδια συννέφων, που πέφτουν στη γη κατά τη διάρκεια κατακρημνίσεων (wet deposition). Έτσι, σε περιοχές όπου οι συγκεντρώσεις των σωματιδίων είναι μεγάλες, αυξάνεται και η εναπόθεση όξινων διαλυμένων ρύπων. Ωστόσο, από την άλλη μεριά, τα αιωρούμενα σωματίδια μπορεί να περιέχουν και βασικές ενώσεις όπως το ανθρακικό άλας, αντισταθμίζοντας έτσι την επίδραση από την εναπόθεση όξινων ενώσεων.

✓ Επιπτώσεις στην καταστροφή του όζοντος

Το όζον (O_3), είναι ένα αέριο που βρίσκεται στην στρατόσφαιρα και το οποίο καλύπτει τη γη σαν ένα στρώμα, προστατεύοντάς την από τις υπεριώδεις ακτίνες του ήλιου. Εάν

αυτό το στρώμα του όζοντος καταστραφεί, οι συνέπειες για τη γη θα είναι επίσης καταστροφικές.

Τα αιωρούμενα σωματίδια παίζουν σημαντικό ρόλο για την καταστροφή του όζοντος και κυρίως οι χλωροφθοράνθρακες (CFCs). Οι CFCs είναι χημικές ενώσεις που βρίσκονται κυρίως σε ψυκτικά μέσα και σε είδη ψεκασμού. Όταν οι CFCs φτάνουν στην ανώτερη ατμόσφαιρα, εκτίθενται στις υπεριώδεις ακτίνες του ήλιου, όπου διασπώνται και ελευθερώνονται ρίζες Cl, οι οποίες χτυπούν το μόριο του όζοντος διασπώντας το και σχηματίζοντας μονοξειδίο του χλωρίου και διατομικό οξυγόνο. Το μονοξειδίο του χλωρίου διασπάται από άτομα οξυγόνου στην ατμόσφαιρα, σχηματίζοντας και πάλι ρίζες Cl, που ξεκινούν τον καταλυτικό κύκλο του. Το τελικό αποτέλεσμα είναι η συνεχής καταστροφή του όζοντος από το σχηματισμό ριζών χλωρίου που είναι δραστικές και καρκινογόνες.



Σχήμα 2.5: Μηχανισμός καταστροφής του όζοντος από τους χλωροφθοράνθρακες (CFCs)

✓ Επιπτώσεις στους Βιογεωχημικούς Κύκλους

Πολλές μελέτες έδειξαν μέχρι τώρα, ότι η ατμοσφαιρική εναπόθεση, είναι η κύρια οδός σωματιδιακής ύλης στα θαλάσσια νερά. Η εναπόθεση οργανικών και μεταλλικών σωματιδίων και ιόντων επηρεάζει τους βιογεωχημικούς κύκλους στοιχείων (Patterson and Settle, 1987; Martin et al. 1989; Bergammeti et al. 1989; Duce et al. 1991; Jickells,

1995; Fitzwater et al. 1982; Duce and Tindale, 1991), παράλληλα με την επίδραση γεωργικών και βιομηχανικών διεργασιών, που μετέβαλαν το ισοζύγιο των εισερχόμενων και εξερχόμενων θρεπτικών συστατικών σε κάθε οικοσύστημα, θέμα που προκάλεσε το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών.

Τα ιχνοστοιχεία κατέχουν σημαντική θέση για τη βιοχημεία των δασικών και υδάτινων οικοσυστημάτων. Στοιχεία όπως ο άνθρακας (C), το άζωτο (N), ο φώσφορος (P) και το θείο (S) και φυσικά, το υδρογόνο (H) και το οξυγόνο (O), είναι καθοριστικής σημασίας για το σχηματισμό ενώσεων, απαραίτητων για τη ζωή στη Γη. Για παράδειγμα, το άζωτο (N) και ο φώσφορος (P) αποτελούν θρεπτικά στοιχεία για θαλάσσια ζώα και φυτά και αυξάνουν τη θαλάσσια παραγωγικότητα (Jickells et al., 1998). Τα στοιχεία αυτά, μεταφερόμενα μέσω των αιρούμενων σωματιδίων σε περιοχές μακριά από την πηγή εκπομπής τους, διαταράσσουν τους βιογεωχημικούς κύκλους διαφόρων περιοχών (Martin et al., 1994, Coale et al., 1996). Από την άλλη, άλλα στοιχεία, κυρίως ανθρωπογενούς προέλευσης, όπως ο μόλυβδος (Pb) και ο υδράργυρος (Hg), παρουσιάζουν επιβλαβείς επιπτώσεις στη θαλάσσια βιολογία.

Παρόλα αυτά, η ανθρώπινη δραστηριότητα (καύση ορυκτών καυσίμων, βιομηχανικές εκπομπές) έχει μεταβάλει τους βιογεωχημικούς κύκλους και τη διαθεσιμότητα των θρεπτικών στοιχείων (Garrels et al., 1975). Χαρακτηστικά, η απελευθέρωση διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) στην ατμόσφαιρα από την καύση ορυκτών καυσίμων, αποτελεί περίπου το 10% του ποσοστού που χρησιμοποιείται στην πρωτογενή παραγωγή της οργανικής ύλης από τα φυτά (Bolin et al., 1979). Οι βιογεωχημικές διεργασίες που πραγματοποιούνται, λόγω των σωματιδίων που εναποτίθενται επηρεάζουν όλα τα οικοσυστήματα, τόσο του χερσαίου, όσο και του υδάτινου περιβάλλοντος.

Η μεταφορά και η διασπορά των αιρούμενων σωματιδίων, όπως προανέφερα, πραγματοποιείται επιπλέον, μέσω της σκόνης από τις ερήμους, ενώ καταγράφηκε από διάφορους ερευνητές η σημασία της ερήμου της Σαχάρας στην εναπόθεση αιρούμενων σωματιδίων στους ωκεανούς (Swap et al., 1996). Η μεταφορά θρεπτικών και μη στοιχείων μέσω της σκόνης σε μακρινές περιοχές, επιδρά στους βιογεωχημικούς κύκλους των περιοχών. Μια από τις περιοχές, που υφίσταται μεγάλα επεισόδια μεταφοράς σκόνης είναι η Ανατολική Μεσόγειος (Herut et al., 2001), η οποία αν και ολιγοτροφική θάλασσα, με χαμηλές συγκεντρώσεις θρεπτικών συστατικών, δέχεται σημαντικά ποσά θρεπτικών αλάτων και παρουσιάζει εντυπωσιακή ανάπτυξη φυτοπλανκτόν (Kouvarakis et al., 2001, Herut et al., 2001).

Σε χαμηλές συγκεντρώσεις κάποιων μεταλλικών στοιχείων, οι οργανισμοί παρουσιάζουν έλλειψη αυτών (Simkiss and Taylor, 1989), ωστόσο σε υψηλές συγκεντρώσεις, οι επιπτώσεις τους μπορεί να είναι ιδιαίτερα τοξικές (π.χ Cr, Cu, Ni, Se) (Πίνακας 2.2).

The image shows a periodic table of elements. The elements are arranged in rows and columns. The columns are labeled with Roman numerals: IA, IIA, IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, and VIII. The rows are labeled with letters: H, Li, Na, K, Rb, Cs; Be, Mg, Ca, Sr, Ba; B, Al, Ga, In, Tl; C, Si, Ge, Sn, Pb; N, P, As, Sb, Bi; O, S, Se, Te, Po; F, Cl, Br, I, At; He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn. The table is divided into sections: 'Μέταλλα' (Metals) on the left, 'Αμέταλλα' (Non-metals) on the right, and 'Αδρανή αέρια' (Noble gases) on the far right. A legend at the bottom indicates that elements with diagonal hatching are 'Τοξικά' (Toxic) and elements with horizontal hatching are 'Θρεπτικά' (Nutritional). The toxic elements are Cr, Cu, Ni, and Se. The nutritional elements are V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Cs, Ba, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn.

Πίνακας 2.2: Ο περιοδικός πίνακας με τα στοιχεία τα οποία είναι απαραίτητα και αυτά που μπορεί να είναι τοξικά για τη χλωρίδα και την πανίδα.

2.4) Αιωρούμενα Σωματίδια στη Μεσόγειο Θάλασσα

Η μεταπτυχιακή μου διατριβή, ασχολείται με τη χημική σύσταση, και κυρίως την ιοντική σύσταση, των αιωρούμενων σωματιδίων στην Κύπρο. Η Κύπρος περιβάλλεται από τη Μεσόγειο Θάλασσα και βρίσκεται στην ανατολική πλευρά της Μεσογείου και στο σταυροδρόμι τριών ηπείρων (Ασία, Ευρώπη και Αφρική). Περισσότερα δεδομένα και σχόλια για τη γεωγραφική θέση της Κύπρου, αναφέρονται στην Ενότητα 5. Δεδομένου ότι η Μεσόγειος, είναι μια ημί-κλειστη θάλασσα, η εναπόθεση των ατμοσφαιρικών σωματιδίων, αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για τη χημική σύσταση των χερσαίων και υδάτινων συστημάτων της περιοχής, ενώ παίζει ρόλο στους χημικούς και βιογεωχημικούς κύκλους των στοιχείων (Martin et al., 1990; Quétel et al., 1993, Guerzioni et al.,1999).

Οι πηγές των αιωρούμενων σωματιδίων αναφέρθηκαν περιληπτικά πιο πάνω, ωστόσο θα αναφερθούν πιο συγκεκριμένα, για ορισμένα ιόντα, στην Ενότητα «Παρουσία των

ιόντων στα αιωρούμενα σωματίδια». Γενικότερα, σημαντική θέση στις εκπομπές σωματιδίων για τη Μεσόγειο Θάλασσα, κατέχουν τα σωματίδια της θάλασσας και του εδάφους, τα οποία μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις με τον άνεμο, καθώς και οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες.

Η Κύπρος, συνορεύει με τη Βόρεια Αφρική (έρημος της Σαχάρας) και τις ερήμους της Μέσης Ανατολής (Arabian Peninsula and Syria) και επομένως η επίδραση των επεισοδίων σκόνης είναι έντονη (p. 14 -78, Mustafa). Η Σαχάρα, είναι η μεγαλύτερη παγκόσμια πηγή σωματιδίων σκόνης στην ατμόσφαιρα. (Schutz et al., 1981; D'Almeida, 1987; Swap et al., 1996). Έχει βρεθεί, ότι για κάθε χρόνο, πολλές εκατοντάδες εκατομμύρια τόνοι έως και περίπου ένα δισεκατομμύριο, εκπέμπονται από την έρημο της Σαχάρας, στο βόρειο Ατλαντικό Ωκεανό και τη Μεσόγειο Θάλασσα (Prospero et al., 1996, Prospero, 1999, D'Almeida, 1986). Η παρουσία σωματιδίων σκόνης, που αποτελούν μια φυσική πηγή σωματιδίων εδαφικής προέλευσης, επηρεάζει πλήθος διεργασιών στην ατμόσφαιρα και τους ωκεανούς, οι οποίες με τη σειρά τους επιφέρουν ποικίλες κλιματικές αλλαγές και γι' αυτό έχει γίνει αντικείμενο έρευνας για πολλούς (Kubilay and Saydam, 1995; Kubilay et al., 1999; Guieu et al., 2001; Κοçak et al., 2004a) λόγω της επίδρασής της στους βιογεωχημικούς κύκλους και της συνεισφοράς σε χερσαία και υδάτινα συστήματα από θρεπτικά συστατικά και ιχνοστοιχεία όπως φώσφορο και σίδηρο.



Εικόνα 2.1: Επεισόδιο σκόνης από τη Σαχάρα, πάνω από την ανατολική Μεσόγειο, στις 4 Απριλίου του 2003 (SeaWiFS Project, NASA/Goddard Space Flight Center and ORBIMAGE)

Παράλληλα, τα σωματίδια της θάλασσας αποτελούν περίπου το 25% των αιωρούμενων σωματιδίων, αφού τα 2/3 σχεδόν της επιφάνειας της γης καλύπτονται από τους ωκεανούς. Τα σωματίδια αυτά, παράγονται από τη δημιουργία φυσαλίδων αέρα πάνω στη επιφάνεια της θάλασσας καθώς και από το σκάσιμο των κυμάτων μέσω της επίδρασης των ανέμων. Στα θαλάσσια σωματίδια, σημαντικό ρόλο κατέχουν τα Cl^- , Br^- , Na^+ και Mg^{2+} από τα ιόντα, ενώ το διμεθυλοσουλφίδιο (DMS) που εκπέμπεται από τις θάλασσες και τους ωκεανούς είναι το κύριο βιογενές αέριο θείου και το οποίο παράγεται από τη βιολογική θαλάσσια δραστηριότητα (Nguyen et al., 1990; Bates et al., 1992a).

Μεγάλες συγκεντρώσεις ενώσεων του θείου και του αζώτου, εμφανίζονται στην ατμόσφαιρα και από τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες, και πιο συγκεκριμένα από τις καύσεις καρβούνου και πετρελαίου. Η ανθρωπογενής επίδραση στις συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων, σχετίζεται σημαντικά με τις εκπομπές SO_x και NO_x . Οι καύσεις άνθρακα στις βιομηχανίες και σε σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, καθώς και οι καύσεις πετρελαίου για τη θέρμανση των κατοικιών αφορούν το μεγαλύτερο μέρος των εκπομπών των SO_x , ενώ τα οχήματα και οι καύσεις ορυκτών καυσίμων οφείλονται για τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των NO_x στην ατμόσφαιρα.

2.5) Ευρωπαϊκή Οδηγία και Συγκεντρώσεις Ατμοσφαιρικών Σωματιδίων

Οι προδιαγραφές για την ποιότητα του αέρα στη Μεσόγειο Θάλασσα, συχνά παραβιάζονται, από τη μια λόγω των ανθρωπογενών επιδράσεων, και από την άλλη λόγω των συχνών φαινομένων μεταφοράς σκόνης από τις ερήμους. Η επίδραση αυτών των φαινομένων στις συγκεντρώσεις των PM_{10} , σε διάφορους σταθμούς μέτρησης της ποιότητας του αέρα στη Νότια Ευρώπη έχει μελετηθεί από διάφορους ερευνητές (Kubilay and Saydam 1995, Querol et al. 1998, Rodriguez et al., 2001).

Σύμφωνα λοιπόν, με την Ευρωπαϊκή Οδηγία (European Union Directive 1999/30/CE) για τις επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα, ο αριθμός αυτός δεν πρέπει να ξεπερνά τα $40\mu\text{g m}^{-3}$ για τις μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις, καθώς η υπέρβαση των $50\mu\text{g m}^{-3}$ για τη μέση 24-ωρη συγκέντρωση των σωματιδίων επιτρέπεται μόνο για 35 μέρες το χρόνο.

2.6) Παρουσία ιόντων σε ατμοσφαιρικά σωματίδια

Ο προσδιορισμός των ιόντων κατά τη μελέτη της χημικής σύστασης της ατμόσφαιρας, αποτελεί ξεχωριστό και σημαντικό κομμάτι για μια ολοκληρωμένη σκοπιά. Κατά τη μελέτη αυτή όμως, δεν αρκεί ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των ιοντικών σωματιδίων και η χωρική και χρονική κατανομή τους, αλλά και μία περαιτέρω έρευνα για τον προσδιορισμό των πηγών εκπομπής των ιόντων και των διεργασιών που τις διέπουν και τις ελέγχουν.

Μεταξύ των διάφορων χημικών ειδών που βρίσκονται στα σωματίδια της ατμόσφαιρας, τα δευτερογενή ανόργανα αερολύματα (Secondary Inorganic Aerosols - SIA), τα σωματίδια σκόνης (dust), η οργανική ύλη και τα σωματίδια θάλασσας προέλευσης (sea salt), αποτελούν το κύριο ποσοστό της χημικής σύστασης της ατμόσφαιρας, συνεισφέροντας το μέγιστο στη συνολική σωματιδιακή ύλη (Putaud et. al, 2000, 2002, Maenhaut et al., 2002a, 2008, Sellegri et al., 2003).

Πολλές μελέτες έχουν εστιάσει στις κύριες ανόργανες ενώσεις των σωματιδίων, όπως τα θειικά, τα νιτρικά και τα αμμωνιακά ιόντα (Metzger, et al., 2002), τα οποία ανήκουν στα δευτερογενή ανόργανα αερολύματα (SIA), τόσο σε σωματίδια PM₁₀, όσο και σε PM_{2,5}. Αυτές οι ενώσεις κατανέμονται μεταξύ της υγρής ή στερεάς σωματιδιακής φάσης και των αερολυμάτων των πρόδρομων ενώσεων, όπως το HNO₃, το H₂SO₄ και η NH₃.

2.6.1) Θειικά Ιόντα

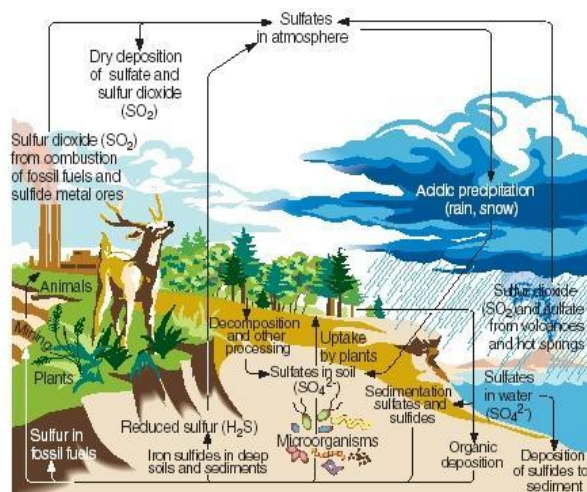
Τα θειικά ιόντα (SO₄²⁻) σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα μέσω ποικίλων διεργασιών. Το S μπορεί να βρεθεί στην ατμόσφαιρα σε διάφορες βαθμίδες οξείδωσης και διάφορες μορφές, όπως το διοξείδιο του θείου (SO₂), το υδρόθειο (H₂S) και τα διθειοϋλφίδια στην αέρια φάση και οι πηγές του ποικίλουν όπως φαίνεται και στον Πίνακα 2.3.

Το S εισέρχεται στην ατμόσφαιρα μέσω σουλφιδίων, κυρίως με τη μορφή υδρόθειου (H₂S) από τους βάλτους, την ανταλλαγή αερίων στην επιφάνεια των ωκεανών, τις εκρήξεις ηφαιστείων και σε μικρότερες συγκεντρώσεις μέσω των βιογενών πηγών θείου, του καρβονυλοσουλφιδίου (COS), του διθειάνθρακα (CS₂) και του διμεθυλοσουλφιδίου (DMS).

Πηγές	Ανθρωπογενείς	79 Tg S/χρόνο
	Καύση άνθρακα	43,5
	Καύση πετρελαιοειδών	20
	Καύση ξύλου	1
	Μεταλλουργικές δραστηριότητες	9
	Παραγωγή H ₂ SO ₄	1
	Διυλιστήρια	4,5
	Κύριες μορφές S	SO ₂ , SO ₄ ²⁻ , COS, CS ₂
	Βιογενείς	30 Tg S/χρόνο (±30)
	θάλασσα	18
	Εδαφος	0,1
	Βλάστηση	0,2
	Ηφάιστεια	11,7
	Κύριες μορφές S	DMS(CH ₃ SCH ₃), SO ₂ , COS, CS ₂

Πίνακας 2.3: Ανθρωπογενείς και βιογενείς πηγές εκπομπής θείου και η συνεισφορά τους στην ατμόσφαιρα (σε Tg S/χρόνο)

Το H₂S όταν εισέρχεται στην ατμόσφαιρα οξειδώνεται προς SO₂, το οποίο μέσω του βιογεωχημικού κύκλου του S, δημιουργεί θειικά ιόντα. Ο μηχανισμός οξείδωσης μπορεί να πραγματοποιηθεί σε αέρια φάση ή υγρή φάση (σταγόνες νερού) ή ακόμα στην επιφάνεια των σωματιδίων και με πολλά οξειδωτικά μέσα, ανάλογα με τη φάση στην οποία πραγματοποιείται. Τα SO₄²⁻ που σχηματίζονται, απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα μέσω της υγρής εναπόθεσης, όπου δεσμεύονται από τα φυτά, χρησιμοποιούνται για το σχηματισμό αμινοξέων και εισέρχονται στην τροφική αλυσίδα, ενώ ελευθερώνονται πάλι στην ατμόσφαιρα με την αποσύνθεση. Διάφορες διεργασίες των ενώσεων του θείου που πραγματοποιούνται στην ατμόσφαιρα φαίνονται στο Σχήμα 2.7.

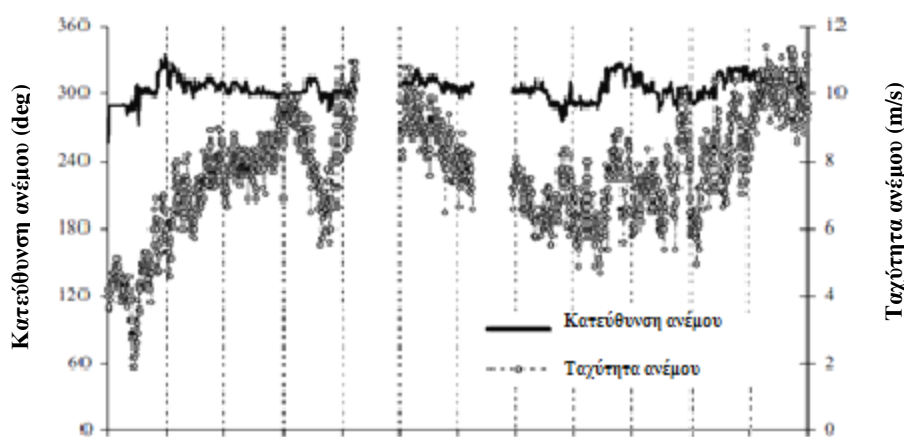


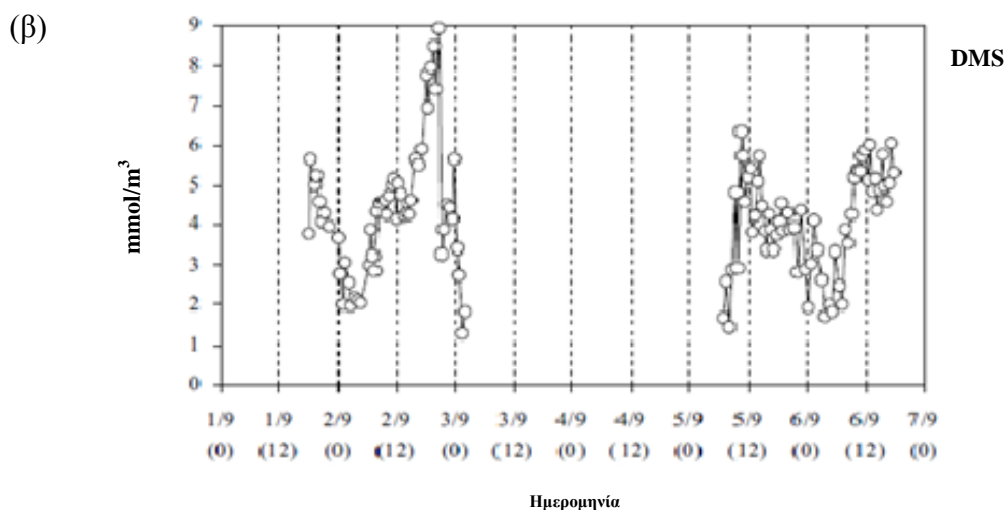
Σχήμα 2.6: Κύριες δεξαμενές θείου, σε Tg(S) (Charlson et al. 1992)

Οι προαναφερθέντες ενώσεις του καρβονυλοσουλφιδίου (COS), του διθειάνθρακα (CS₂) και του διμεθυλοσουλφιδίου (DMS), προέρχονται από τις θάλασσες και τους ωκεανούς προς την ατμόσφαιρα, μέσω βιολογικών θαλάσσιων διεργασιών, όπου το DMS αποτελεί περίπου το 90% του βιογενούς θείου. Η αφθονία των προαναφερθέντων βιογενών ενώσεων στο θαλάσσιο περιβάλλον οφείλεται στην έντονη παρουσία του φυτοπλανκτόν στην επιφάνεια των ωκεανών, το οποίο παράγει το DMS και το οποίο οξειδώνεται σε SO₂, με αποτέλεσμα το σχηματισμό επίσης, θεικών ιόντων.

Πολλές έρευνες πραγματοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων του βιογενούς θείου, τις εκπομπές του και την εποχικότητά του, από παλαιότερων χρόνων μέχρι σήμερα (Aneja, 1975, Steudler et al., 1985, Kouvarakis et al., 2002). Σύμφωνα με διάφορες δημοσιεύσεις, διατυπώθηκε ότι η επίδραση της ταχύτητας του ανέμου είναι ο κύριος παράγοντας που ελέγχει τα επίπεδα του DMS στην ατμόσφαιρα. Πρόσφατα, οι Kouvarakis et al., (2002), επισήμαναν ότι υπάρχουν και άλλοι παράγοντες, πέρα από την ταχύτητα του ανέμου, που ελέγχουν την μεταβολή του DMS στην ανατολική Μεσόγειο, εξετάζοντας τις συσχετίσεις μεταξύ της ταχύτητας του ανέμου και των συγκεντρώσεων του διμεθυλοσουλφιδίου (Σχήμα 2.8). Τέτοιοι παράγοντες μπορεί να είναι οι ροές DMS μεταξύ νερού και αέρα, οι μεταβολές στις θερμοκρασίες της επιφάνειας της θάλασσας, καθώς και η παρουσία νιτρικών ριζών (NO₃⁻), οι οποίες είναι ισχυρά δραστικές προς το DMS (Kouvarakis et al., 2002).

(α)





Σχήμα 2.7: (α) Ημερήσια μεταβολή της ταχύτητας (m s^{-1}) και της κατεύθυνσης ($^{\circ}$) του ανέμου και (β) Ημερήσια μεταβολή του ατμοσφαιρικού DMS (nmol m^{-3}) κατά το διάστημα 1-8 Σεπτεμβρίου του 1997 (Kouvarakis et al., 2002)

Εκτός από το δευτεροταγή σχηματισμό των SO_4^{2-} από το διοξείδιο του θείου, παράγονται και με πρωτοταγή σχηματισμό μέσω της ανθρώπινης δραστηριότητας. Οι κάυσεις ορυκτών καυσίμων και τα ηφαίστεια αποτελούν πρωτοταγή σχηματισμό θεικών ιόντων. Σε απομακρυσμένες θαλάσσιες περιοχές, τα σωματίδια της θάλασσας αποτελούν σημαντική πρωτοταγή πηγή, λόγω των μεγάλων συγκεντρώσεων θεικών που περιέχουν. Επιπλέον, το θείο είναι απαραίτητο για την ανάπτυξη των φυτών και χρησιμοποιείται για την παραγωγή των αμινοξέων και άλλων βιοχημικών ενώσεων που χρειάζονται τα φυτά. Τα φυτά στη σύστασή τους, περιέχουν θείο σε ένα ποσοστό του 0,25%, το οποίο ελευθερώνεται απευθείας στην ατμόσφαιρα μέσω της βλάστησης ή της αποσύνθεσης οργανικών ενώσεων.

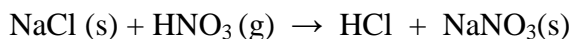
Τα θειικά ιόντα παράγονται σε σημαντικές συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα τόσο από ανθρωπογενείς πηγές, όσο και από φυσικές, αναλογα με την περιοχή και το βιοτικό επίπεδο των κατοίκων. Περισσότερο από το 90% των ανθρωπογενών εκπομπών προέρχονται από την Ευρώπη, τη Βόρεια Αμερική, την Ινδία και την Άπω Ανατολή. Οι εκπομπές αυτές, πήραν μια σημαντική ανοδική τάση από την εποχή της βιομηχανικής επανάστασης και έφθαναν σε υψηλές συγκεντρώσεις μέχρι τα τέλη του 1970, όταν άρχισε να παρατηρείται μια μείωση λόγω των ελέγχων που εφαρμόστηκαν για τις εκπομπές τέτοιων ρύπων και τη βελτίωση των καυσίμων (Wellburn, 1994).

2.6.2) Νιτρικά Ιόντα (NO₃⁻)

Πρόσφατα, η φύση των νιτρικών ιόντων έτυχε μεγάλης προσοχής, λόγω του καθοριστικού ρόλου τους στη χημεία των ατμοσφαιρικών σωματιδίων. Οι νιτρικές ενώσεις υφίστανται στην ατμόσφαιρα με τη μορφή οξειδίων (N₂O, NO), διοξειδίων (NO₂), νιτρικού οξέος (HNO₃) και αμμωνίας (NH₃). Τα νιτρικά ιόντα, εντοπίζονται τόσο στα λεπτά, όσο και στα αδρά σωματίδια, ενώ η προέλευσή τους, σχετίζεται με τη χημεία της ατμόσφαιρας, αλλά και με τις ανθρωπογενείς ή φυσικές εκπομπές.

Οι βιομηχανικές εκπομπές και η καύση ορυκτών καυσίμων είναι οι κύριες ανθρωπογενείς πηγές νιτρικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα, ενώ πολλές φορές η πηγή εμπομπής τους μπορεί να εστιάζεται χιλιόμετρα μακριά από την τοποθεσία όπου εντοπίζονται. Το χώμα, αποτελεί φυσική εκπομπή ενώσεων του αζώτου, οι οποίες εναποτίθενται στην ατμόσφαιρα τόσο με την υγρή εναπόθεση ως διαλυμένες ενώσεις, όσο και με την ξηρή εναπόθεση, απορροφούμενες από σωματίδια σκόνης.

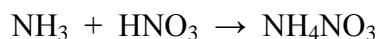
Οι πηγές των νιτρικών ιόντων στα λεπτά και στα χονδρά σωματίδια διαφέρουν. Στα λεπτά σωματίδια η αντίδραση νιτρικού οξέος αέριας φάσης με αέρια αμμωνία δίνει νιτρικό αμμώνιο, ενώ στα χονδρά σωματίδια προέρχεται από την αντίδραση αέριου νιτρικού οξέος με άλλα χονδρά σωματίδια. Σε παράκτιες περιοχές, κύρια αντίδραση θεωρείται αυτή του νιτρικού οξέος με χλωριούχο νάτριο:



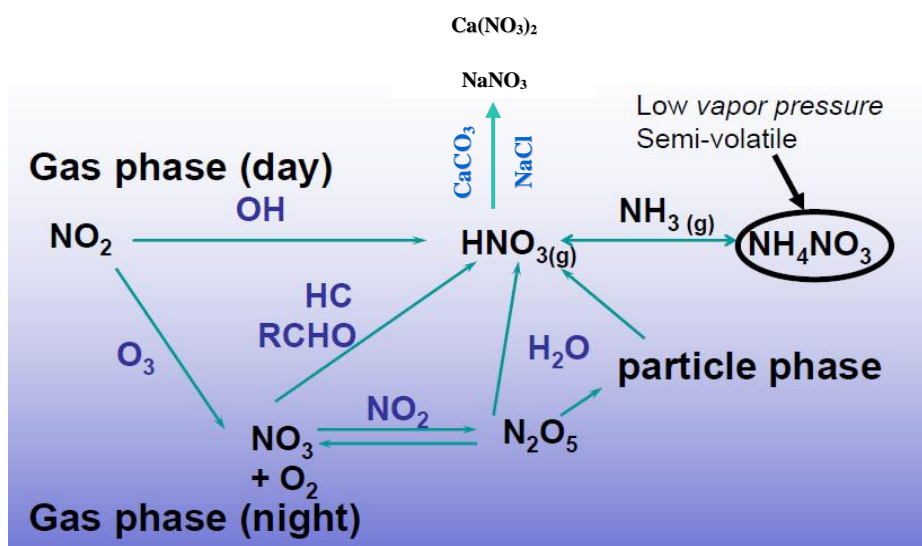
Πολλές έρευνες που μελέτησαν τη φύση, τις συγκεντρώσεις και την κατανομή των νιτρικών σωματιδίων στα χονδρά σωματίδια, επισήμαναν ότι τα νιτρικά ιόντα σε αυτού του μεγέθους σωματίδια, σχετίζονται με σωματίδια αλάτων της θάλασσας (sea-salt particles) σε παράκτιες αστικές περιοχές υποστηρίζοντας τον ετερογενή σχηματισμό των νιτρικών σε σωματίδια της θάλασσας (Lundgren, 1970; Kadowaki, 1977; Appel et al., 1978; Hara et al., 1983, 1989). Από την άλλη, βρέθηκε ότι τα σωματίδια των νιτρικών σχετίζονται με στοιχεία του φλοιού της γης και συνεπώς ο σχηματισμός τους οφείλεται στην αντίδραση HNO₃ με αερομεταφερόμενα στοιχεία του φλοιού της γης (Wolf, 1984).

Το νιτρικό οξύ (HNO₃) στη αέρια φάση, σχηματίζεται από την οξειδωση των οξειδίων του αζώτου NO_x (NO + NO₂) και είναι το κύριο προϊόν οξειδωσης τους στην ατμόσφαιρα. Λόγω της μεγάλης του διαλυτότητας στο νερό εναποτίθεται γρήγορα στις

σταγόνες της βροχής, ενώ παρουσία NH_3 σχηματίζει αερολύματα νιτρικού αμμωνίου σε χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλή σχετική υγρασία:



Συνεπώς, η αντίδραση αυτή ευνοείται και οι συγκεντρώσεις των αλάτων είναι υψηλότερες κατά τη διάρκεια της νύχτας ή σε περιόδους χαμηλών θερμοκρασιών. Ο σχηματισμός και η παρουσία των νιτρικών αερολυμάτων επηρεάζει τη χημεία της τροπόσφαιρας, σύμφωνα με διάφορες έρευνες (Lammel et al., 1996, Bauer et al., 2007). Η αντίδραση αυτή, γίνεται ακόμα πιο σημαντική με τη μείωση των εκπομπών ενώσεων του θείου. Τα νιτρικά αερολύματα σχηματίζονται μέσω ετερογενών αντιδράσεων διάφορων ριζών του αζώτου όπως το N_2O_5 , NO_3 , HNO_3 στις επιφάνειες των σωματιδίων (Dentener et al. 1996; Bauer et al. 2004, 2007). Αυτές οι ρίζες, μπορούν να αντιδράσουν με σωματίδια ορυκτής σκόνης, μέσω ετερογενών αντιδράσεων και να μειώσουν τη μάζα του παγκόσμιου τροποσφαιρικού όζοντος, μέχρι και 5%.



Σχήμα 2.8: Αντιδράσεις ενώσεων του αζώτου στην αέρια φάση

2.6.3) Αμμωνιακά Ιόντα (NH_4^+)

Η αμμωνία, αποτελεί την πιο άφθονη αζωτούχα ένωση στην ατμόσφαιρα και εκπέμπεται απευθείας στην ατμόσφαιρα μέσω ανθρωπογενών και φυσικών πηγών. Οι βιομηχανικές εκπομπές, τα λύματα, τα λιπάσματα και η καύση της βιομάζας και απο την άλλη τα

απόβλητα των ζώων, το έδαφος, οι θάλασσες και οι ωκεανοί αντανακλούν τις ανθρωπογενείς και φυσικές πηγές αντίστοιχα.

Η αμμωνία (NH₃) αποτελεί την πρόδρομη ένωση για τα αμμωνιακά ιόντα, τα οποία σχηματίζονται από την αντίδραση αυτής με το νερό. Συνεπώς η αμμωνία παίζει καθοριστικό ρόλο στις χημικές διεργασίες που συμβαίνουν στην ατμόσφαιρα, καθώς και στις βιογεωχημικές διεργασίες που συμβαίνουν σε κάθε οικοσύστημα.

Πηγή	Συγκεντρώσεις (Tg N yr ⁻¹)
Γεωργία (κατοικίδια ζώα, συνθετικά λιπάσματα, καλλιέργειες)	37.4
Φυσικές Πηγές (ωκεανοί, έδαφος, άγρια ζώα)	10.7
Καύση βιομάζας	6.4
Άλλα (βιομηχανικές διεργασίες, ορυκτά καύσιμα)	3.1
Σύνολο	57.6

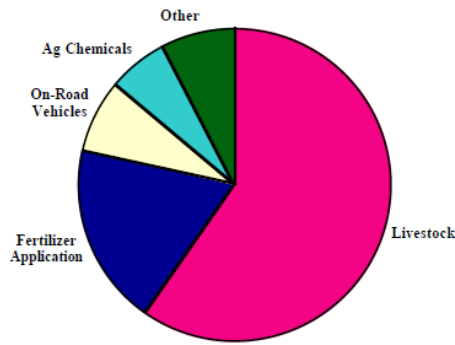
Πίνακας 2.4: Εκτιμήσεις για τις χρονιαίες παγκόσμιες εκπομπές αμμωνίας (Πηγή: Bouwman et al., 1997)

Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 2.4, η γεωργία, αποτελεί την κύρια πηγή αμμωνίας, ενώ τα αυτοκίνητα ή άλλα οχήματα εκπέμπουν επίσης μεγάλες συγκεντρώσεις. Τα αυτοκίνητα, διαθέτουν καταλύτες για τον έλεγχο των οξειδίων του αζώτου, ταυτόχρονα με τον έλεγχο των υδρογονανθράκων και του μονοξειδίου του άνθρακα που παράγονται. Ωστόσο, υπό αναγωγικές συνθήκες, ο καταλύτης μπορεί να παράγει ποσά αμμωνίας. Εκτός από τα παραπάνω, η κτηνοτροφία, η καύση της βιομάζας και τα συνθετικά λιπάσματα παράγουν επίσης σημαντικά ποσά αμμωνίας, παράλληλα με τις φυσικές πηγές όπως οι ωκεανοί και το έδαφος.

Ο Οργανισμός Προστασίας του Περιβάλλοντος στην Αμερική (US EPA)¹, πριν μερικά χρόνια έδωσε μια εκτίμηση των πηγών της αμμωνίας, για το διάστημα 1970-1997 (Σχήμα 2.9). Με βάση την εκτίμηση αυτή, η γεωργία αποτελεί περίπου το 85% των συνολικών εκπομπών αμμωνίας.

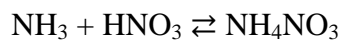
Ο χρόνος παραμονής της NH₃ στην ατμόσφαιρα είναι μικρός, της τάξης περίπου των 10 ημερών, λόγω του ότι απορροφάται γρήγορα από την επιφάνεια του νερού και το έδαφος, ενώ απομακρύνεται από την ατμόσφαιρα μέσω των διεργασιών της ξηρής και υγρής εναπόθεσης (Seinfeld and Pandis, 1998).

¹ EPA National Air Pollution Emissions Trends Update, 1970-1997(1998) (<http://www.epa.gov/ttnchie1/trends97/infochief.html>)



Σχήμα 2.9: Συνολικές χρονιαίες εκπομπές αμμωνίας στην Αμερική (EPA National Air Pollution Emissions Trends Update, 1970-1997 (1998))

Όπως προανέφερα, η αμμωνία είναι πρόδρομη ένωση για το σχηματισμό αμμωνιακών αλάτων ή το σχηματισμό λεπτών σωματιδίων μέσω της αντίδρασή της με θειικά και νιτρικά οξέα.



Η αντίδραση της αμμωνίας με το θειικό οξύ ή το όξινο θειικό αμμώνιο ευνοείται σε σχέση με το νιτρικό οξύ και ο σχηματισμός των αμμωνιακών ιόντων σχετίζεται με τα επίπεδα των θειικών και των νιτρικών σε μια περιοχή. Η αντίδραση με το νιτρικό οξύ, είναι μια αμφίδρομη αντίδραση, η οποία εξαρτάται από τη θερμοκρασία και τη σχετική υγρασία (Seinfeld and Pandis, 1998). Ο σχηματισμός σωματιδίων νιτρικού αμμωνίου ευνοείται από τις χαμηλές θερμοκρασίες και την υψηλή υγρασία.

Στις συγκεκριμένες αντιδράσεις, έρχεται να μπει και η θερμοδυναμική, η οποία διέπει την εξουδετέρωση νιτρικού και θειικού οξέος από την NH_3 και η οποία καθορίζεται από τη θερμοκρασία, τη σχετική υγρασία και τις ολικές συγκεντρώσεις των θειικών, των νιτρικών ($\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$) και της αμμωνίας ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$). Σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών, ο σχηματισμός του νιτρικού αμμωνίου δεν ευνοείται, ενώ ευνοείται περισσότερο ο σχηματισμός θειικού αμμωνίου. Σε χαμηλές θερμοκρασίες και σε επαρκής συγκεντρώσεις αμμωνίας για την εξουδετέρωση τόσο του θειικού, όσο και του νιτρικού οξέος, υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικού αμμωνίου (NH_4NO_3) σχηματίζονται στα αερολύματα (Blanchard et al., 2000).

2.6.4) Άλλα ανόργανα ιόντα στα σωματίδια

Σ' αυτή την κατηγορία περιλαμβάνονται τα κατιόντα Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} και τα ανιόντα Cl^- και σε μικρότερες συγκεντρώσεις τα Br^- , PO_4^{2-} και $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Παρόλο που η αναλογία τους στη συνολική σωματιδιακή ύλη (PM) είναι ελάχιστη, η συνεισφορά τους στον υπολογισμό για το κλείσιμο της μάζας είναι σημαντική. Τα σωματίδια της θάλασσας αποτελούν πηγή για το Cl^- , Na^+ και Mg^{2+} , καθώς και για το Ca^{2+} , το K^+ και το Br^- των χονδρών σωματιδίων. Το K^+ στα χονδρά σωματίδια επίσης, μαζί με το Ca^{2+} σε ηπειρωτικά σωματίδια προέρχονται από τη σκόνη ορυκτών, ενώ το K^+ στα λεπτά σωματίδια είναι ένας καλός δείκτης για την καύση της βιομάζας.

2.6.5) Οξαλικά Ιόντα

Το οξαλικό οξύ, τυγχάνει ιδιαίτερης προσοχής από ερευνητές, λόγω της αφθονίας του στην ατμόσφαιρα, την επίδρασή του στη χημεία αυτής και την κλιματολογία καθώς και τη συμβολή του στη συνολική σωματιδιακή οργανική μάζα (Facchini et al., 1999; Mader et al., 2004). Το οξαλικό οξύ έχει ανιχνευθεί ως το πιο άφθονο από τα δικαρβοξυλικά οξέα, ακολουθούμενο από το μαλονικό (malonate) και το σαξυνικό (succinate), και το πιο σημαντικό κλάσμα των υδατοδιαλυτών οργανικών ενώσεων σε αστικές, αγροτικές, ακόμα και σε απομακρυσμένες περιοχές υποβάθρου. Σύμφωνα με τους Graham et al. (2002), το οξαλικό αποτελεί περίπου το 70% της συνολικής μάζας των δικαρβοξυλικών οξέων στην ατμόσφαιρα των περισσότερων περιοχών.

Οι πηγές και οδοί σχηματισμού των οξαλικών ιόντων στα σωματίδια μελετήθηκαν από διάφορους ερευνητές, ωστόσο ακόμη βρίσκονται υπο διερεύνηση. Η αποικοδόμηση πτητικών οργανικών ενώσεων, ανθρωπογενούς ή βιογενούς προέλευσης, από τροποσφαιρικά οξειδωτικά μέσα έχουν προταθεί ως πηγή, γενικότερα, των δικαρβοξυλικών οξέων (Kawamura et al., 1996; Warneck, 2003). Τα οξαλικά ιόντα, συγκεκριμένα, εκπέμπονται απευθείας από την καύση ορυκτών καυσίμων, την καύση της βιομάζας, από το μαγείρεμα και άλλες βιογενείς δραστηριότητες, ενώ παράλληλα, έχει προταθεί και η παρουσία αυτών μέσω δευτερογενούς παραγωγής. Έτσι, η φωτοχημική οξείδωση πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs) όπως το βενζένιο, το τολουόλιο και το ισοπρένιο (Kawamura and Ikushima, 1993; Warneck, 1999, 2003; Carlton et al., 2007a) αποτελεί ένα τρόπο σχηματισμού οξαλικών ιόντων. Επιπλέον, διάφορες διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στα σύννεφα και η οξείδωση πρόδρομων

αερίων, ακολουθούμενη από συμπύκνωση, είναι δύο κύριοι τρόποι σχηματισμού οξαλικών αερολυμάτων στα λεπτά σωματίδια (Seinfeld and Pandis, 1998; Yao et al., 2003; Crahan et al., 2004).

Τα οξαλικά ιόντα, λόγω της υψηλής διαλυτότητάς τους στο νερό, έχουν τη δυνατότητα να τροποποιούν την επιφανειακή τάση και τις υγροσκοπικές ιδιότητες των ατμοσφαιρικών σωματιδίων (Cruz and Pandis, 1998; Jacobson et al., 2000; Kumar et al., 2003). Λειτουργούν ως πυρήνες συμπύκνωσης συννέφων (CNN) (Facchini et al., 1999b), ενώ επιδρούν στη διαλυτότητα, τη φωτοχημεία και τη βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων μετάβασης στα αιωρούμενα σωματίδια (Jickells et al., 2005).

3) Στόχοι μεταπτυχιακής διατριβής

Η Κύπρος, που αποτελεί κομμάτι της ανατολικής Μεσογείου, διέπεται από ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω του ότι βρίσκεται σε μια ημί-κλειστη θάλασσα και δέχεται τις ανθρωπογενείς, αλλά και τις φυσικές επιδράσεις, κυρίως των επεισοδίων σκόνης από τις ερήμους που την περιβάλλουν. Όλες αυτές οι επιδράσεις, επηρεάζουν τη χημική σύσταση της Κύπρου, που μερικές φορές, ξεπερνά τα επιτρεπόμενα όρια που έχει θέσει η Ευρωπαϊκή Ένωση.

Σκοπός αυτής της διατριβής, είναι ο προσδιορισμός της ιοντικής σύστασης των αερολυμάτων της ατμόσφαιρας της Κύπρου. Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων, καθώς και της χωρικής και χρονικής κατανομής τους, ο εντοπισμός των πηγών που επηρεάζουν αυτές τις συγκεντρώσεις και οι διεργασίες που τις διέπουν, είναι πιο συγκεκριμένα οι στόχοι που καλούμαστε να φέρουμε εις πέρας. Σε τελικό στάδιο, το κλείσιμο μάζας, είναι ένα πολύ σημαντικό εργαλείο ώστε να εξετάσουμε εάν τα αποτελέσματά μας μπορούν να συγκριθούν με τη σωματιδιακή μάζα, η οποία προκύπτει από τις ζυγίσεις των φίλτρων, πριν και μετά τη δειγματοληψία. Παράλληλα, η συσχέτιση των αποτελεσμάτων με άλλες μελέτες στην ανατολική Μεσόγειο, συμπεριλαμβάνονται ανάμεσα στους στόχους της παρούσας μελέτης για να καταλήξουμε σε συμπεράσματα που αφορούν τις πηγές προέλευσης, την επίδραση των αέριων μαζών και τη θέση των περιοχών μελέτης.

Τα ατμοσφαιρικά δείγματα τα οποία αναλύονται, προέρχονται από τρεις περιοχές της Κύπρου, που αντιπροσωπεύουν τρία διαφορετικά περιβάλλοντα. Οι εκπομπές των ιοντικών σωματιδίων διαφέρουν από περιοχή σε περιοχή, ανάλογα με τη θέση της δειγματοληψίας και αυτός είναι ένας καλός τρόπος για να προσδιοριστούν οι πηγές των σωματιδίων, που βρίσκονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις σε κάθε περιοχή και να διαπιστωθεί η επίδραση της μεταφοράς μάζας από μεγάλες αποστάσεις (long range transport).

Η δειγματοληψία πραγματοποιείται από το Τμήμα Επιθεώρησης Εργασίας του Υπουργείου Εργασίας και Κοινωνικών Ασφαλίσεων της Κύπρου και τα δείγματα αποστέλλονται στο Εργαστήριο Χημικών Διεργασιών (Ε.ΠΕ.ΧΗ.ΔΙ), του Πανεπιστημίου Κρήτης, για αναλύσεις μεταλλικών στοιχείων, ιόντων, οργανικού και στοιχειακού άνθρακα. Στην παρούσα εργασία θα γίνει η παρουσίαση και η επεξεργασία

των αποτελεσμάτων από τις αναλύσεις των ιοντικών σωματιδίων κατά τη διάρκεια του 2011.

Αναλυτικές Μεθόδους

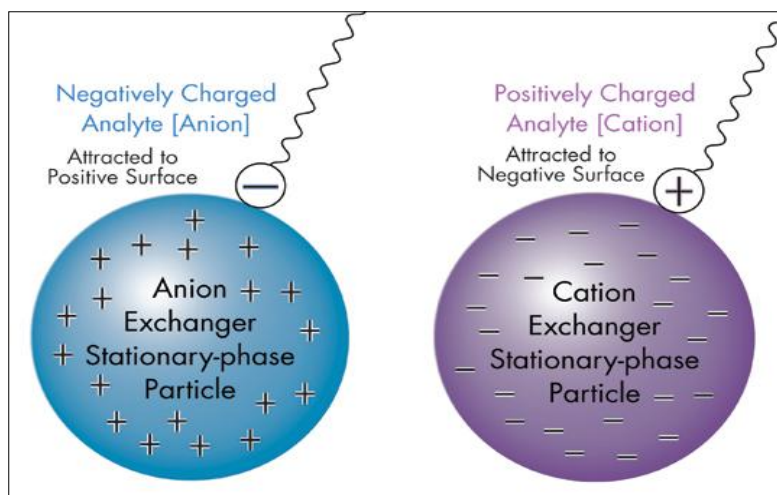
4) Ιοντική Χρωματογραφία (IC)

Η ιοντική χρωματογραφία είναι μια αναλυτική τεχνική, η οποία προέκυψε από το συνδιασμό των ιονανταλλακτικών ρητινών και της χρωματογραφίας. Η ανακάλυψη της χρωματογραφίας έγινε από ένα Ρώσο βοτανολόγο (M. Tswett) το 1906 και έπειτα πολλοί άλλοι ερευνητές συνέχισαν την ανάπτυξη της μεθόδου και την εξέλιξή της, παράλληλα με την ανακάλυψη των ιονανταλλακτικών ρητινών το 1935 (Adams and Holmes). Ο συνδιασμός και των δύο, όπως και η ανάγκη για βελτίωση των αποτελεσμάτων τους, συνεχίζεται μέχρι πρόσφατα, όταν το 1975 εισάγεται στη διεθνή βιβλιογραφία ο όρος της «Ιοντικής Χρωματογραφίας» από τον H. Small. Ωστόσο, η βελτίωση της μεθόδου δεν σταματά εκεί και αποτελεί μια εξελισσόμενη τεχνική μέχρι σήμερα.

Η αναλυτική αυτή τεχνική, χρησιμοποιείται ευρέως, για το διαχωρισμό και τον προσδιορισμό οργανικών και ανόργανων ιόντων σε ένα μεγάλο αριθμό φυσικών δειγμάτων, όπως της ατμόσφαιρας, των νερών και της βροχής, αλλά ακόμα και σε βιομηχανικά δείγματα όπως αναψυκτικών και χυμών.

Η βασική αρχή της ιοντικής χρωματογραφίας βασίζεται σε ένα μηχανισμό ιονανταλλαγής, όπου πραγματοποιείται ο καταμερισμός μεταξύ των ιόντων του αναλύτη που βρίσκονται στην κινητή φάση και της στατικής φάσης και στη στιγμιαία αποκατάσταση χημικής ισορροπίας. Η στατική φάση είναι μια ιονανταλλακτική ρητίνη με δραστικές ομάδες χημικώς προσδεδεμένες στο πολυμερές υπόστρωμα (ιονανταλλάκτη). Η ηλεκτρική ουδετερότητα του ιονανταλλάκτη επιτυγχάνεται με την ύπαρξη ίσου και αντίθετου φορτίου προς τις δραστικές ομάδες των αντισταθμιστικών ιόντων (counter ions), τα οποία συγκρατούνται στη ρητίνη εξαιτίας ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων με τις δραστικές ομάδες. Έτσι λοιπόν, κατά τη διέλευση του υγρού έκλουσης μαζί με τον αναλύτη μέσα από τη στήλη, αναπτύσσονται ιοντικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων του υλικού πλήρωσης της στήλης και των αντίθετα φορτισμένων ιόντων της κινητής φάσης. Γίνεται δέσμευση δηλαδή, των ιόντων της κινητής φάσης από τις δραστικές ομάδες του ιονανταλλάκτη, με αποτέλεσμα την απελευθέρωση αντισταθμιστικών ιόντων, αποκαθιστώντας την ισορροπία στο σύστημα.

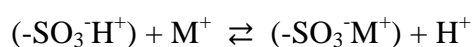
Αυτή ο μηχανισμός ιονταλλαγής και αποκατάστασης ισορροπίας πραγματοποιείται συνέχεια με την διέλευση του υγρού εκλούσεως από τη στήλη.



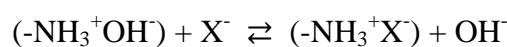
Σχήμα 4.1: Ο μηχανισμός αλληλεπίδραση της ιονανταλλακτικής ρητίνης με τα ιόντα του διαλύματος, κατά το διαχωρισμό

Ανάλογα με τα ιόντα που θέλουμε να διαχωρίσουμε, μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε κατιοντική, είτε ανιοντική χρωματογραφία. Αυτό έχει να κάνει με τη στατική φάση και το υλικό πλήρωσής της, ανάλογα με τα ιόντα που ανιχνεύονται.

Στην κατιοντική χρωματογραφία, το υλικό πλήρωσης της στατικής φάσης είναι αρνητικά φορτισμένο και επομένως σχηματίζει ισχυρές αλληλεπιδράσεις με τα θετικά φορτισμένα ιόντα του αναλύτη. Σαν ισχυρός κατιονανταλλακτικής χρησιμοποιείται το $-\text{SO}_3^-\text{H}^+$, ενώ σαν ασθενής κατιονανταλλάκτης το $-\text{COO}^-\text{H}^+$.



Στην ανιοντική χρωματογραφία, η επιφάνεια της στατικής φάσης είναι θετικά φορτισμένη και αναπτύσσει ισχυρές αλληλεπιδράσεις με τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα του αναλύτη. Τα $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{OH}^-$ και $-\text{NH}_3^+\text{OH}^-$ χρησιμοποιούνται σαν ισχυρός και σαν ασθενής ανιονανταλλάκτης, αντίστοιχα.



Έτσι λοιπόν, το υγρό δείγμα, οδηγούμενο από το υγρό έκλουσης, περνά μέσα από την προστήλη και έπειτα μέσα από τη στήλη όπου γίνεται ο διαχωρισμός και η έκλυση των

ιόντων. Η σειρά με την οποία εκλούνται τα ιόντα σχετίζεται κατά σειρά με το φορτίο και το μέγεθος αυτών. Τα πολυφορτισμένα συγκρατούνται ισχυρότερα και εκλούνται πιο αργά από τα μονοφορτισμένα, όπως και αυτά που είναι μεγαλύτερου μεγέθους. Γενικότερα, η έννοια της εκλεκτικότητας χρησιμοποιείται για να εξηγήσει την κατανομή του αναλύτη προς την κινητή και τη στατική φάση. Ο χρόνος έκλουσης του κάθε ιόντος είναι χαρακτηριστικός για την ταυτοποίησή του, ενώ το εμβαδόν κάτω από την καμπύλη στο χρωματογράφημα προδιορίζει τη συγκέντρωση του ιόντος.

Η διαφορά της μεθόδου αυτής σε σχέση με τις άλλες χρωματογραφικές μεθόδους, είναι ότι αποτελείται από δύο στήλες: την κύρια στήλη, η οποία αποτελεί και τη στήλη διαχωρισμού και μια δεύτερη προστατευτική στήλη, η οποία προηγείται της κύριας και όπως λέει και το όνομά της, την προστατεύει από ακαθαρσίες, αφού παγιδεύονται σ' αυτήν.

4.1) Σύστημα ιοντικού χρωματογράφου

Κάθε σύστημα ιοντικού χρωματογράφου, αποτελείται από κάποια βασικά μέρη και τα οποία θα εξηγηθούν στη συνέχεια: Ο διαλύτης της κινητής φάσης, η αντλία, το σύστημα εισαγωγής του δείγματος, η στήλη διαχωρισμού και η προστατευτική στήλη, ο καταστολέας, ο ανιχνευτής και το σύστημα παρουσίασης των δεδομένων, που είναι ο ηλεκτρονικός υπολογιστής.

- **Δοχεία παροχής κινητής φάσης:** Τα δοχεία αυτά περιέχουν το διάλυμα έκλουσης, που αποτελεί την κινητή φάση του συστήματος και το οποίο οδηγεί τον αναλύτη μέσα από τη στατική φάση ώστε να διαχωριστεί. Η σύσταση της κινητής φάσεως, μπορεί να είναι σταθερή, όπου η έκλυση ονομάζεται ισοκρατική έκλυση, μπορεί όμως και να μεταβάλλεται βαθμιαία ή κατά τακτά χρονικά διαστήματα, με την κατάλληλη μονάδα προγραμματισμού και ελέγχου του συστήματος παροχής. Σε αυτή την περίπτωση έχουμε τη βαθμιδωτή έκλυση.
- **Αντλία:** Καθορίζει τη ροή της κινητής φάσης μέσα στη στήλη.
- **Σύστημα εισαγωγή δείγματος:** Το δείγμα εισάγεται στο χρωματογράφο μέσω αυτού και το οποίο αποτελείται από βρόγχο καθορισμένου όγκου. Η εισαγωγή του δείγματος γίνεται είτε με το χέρι, είτε με σύστημα αυτόματης δειγματοληψίας.

- Στήλη διαχωρισμού (Κύρια στήλη): Η στήλη όπου γίνεται ο διαχωρισμός των ιόντων, ανάλογα με την εκλεκτικότητά τους προς τις δύο φάσεις.
- Προστατευτική στήλη (guard): Οποιαδήποτε ακαθαρσία μένει σ' αυτή τη στήλη και επομένως προφυλάσσει την κύρια στήλη.
- Καταστολέας: Καταστέλλει το σήμα του εκλουτή, ώστε ο ανιχνευτής να δίνει σήμα μόνο από τα ανιόντα/κατίοντα του δείγματος και όχι και του υγρού της κινητής φάσης. Μειώνει λοιπόν, με χημικό, ηλεκτροχημικό ή ηλεκτρονικό τρόπο την αγωγιμότητα υποβάθρου του εκλουτή.
- Ανιχνευτής. Ανιχνεύει τα ιόντα που διέρχονται από τη στήλη και δίνει την ποσότητα ή τη συγκέντρωσή τους στο υδατικό διάλυμα.
- Ηλεκτρονικός υπολογιστής: Με το λογισμικό επεξεργασίας γίνεται η παρουσίαση των αποτελεσμάτων, με τη μορφή κορυφών (χρωματογράφημα) και η αποθήκευσή τους με τη μονάδα αποθήκευσης των δεδομένων.

Διάλυμα Έκλουσης – Κινητή Φάση

Η κινητή φάση ή διαφορετικά, το υγρό εκλούσεως, παρέχει τη ροή του αναλύτη μας διαμέσου του συστήματος, καθώς παρέχει επίσης και τα αντισταθμιστικά ιόντα, που θα ανταγωνιστούν τις θέσεις στη στατική φάση. Γενικά, το υγρό έκλουσης για την ιοντική χρωματογραφία, πρέπει να αποτελείται από συστατικά που μπορούν να απομακρυνθούν ή να μετατραπούν σε ασθενώς αγωγίμες ενώσεις από τον καταστολέα, ώστε να μην εμφανίζονται κορυφές του εκλουτή στο χρωματογράφημά μας, ή να εμποδίζει την εμφάνιση των επιθυμητών κορυφών (βλ. Καταστολέας – Σύστημα Ιοντικού Χρωματογράφου). Για το λόγο αυτό, συνηθέστερα χρησιμοποιούνται άλατα νατρίου ασθενών οξέων, αφού ο καταστολέας τα μετατρέπει σε ουδέτερα ελεύθερα οξέα. Οι διαλύτες πρέπει να είναι καθαροί και να απαερώνονται πριν από κάθε ανάλυση, ώστε να απομακρυνθούν τυχόν φυσαλίδες, που μπορεί να προκαλέσουν ζημιά στο σύστημα του ιοντικού χρωματογράφου.

Στην ανιοντική χρωματογραφία, σαν υγρό εκλούσεως μπορεί να χρησιμοποιηθεί οποιαδήποτε ένωση που είναι ανιονική σε $\text{pH} > 8$ και ουδέτερο σε $\text{pH} 5 - 8$, επιτρέποντας το διαχωρισμό και τον προσδιορισμό ανιόντων που είναι ιονισμένα σε $\text{pH} < 8$ (Χατζηιωάννου, Κουμπάρη, 1990). Η πιο συνηθισμένη κινητή φάση για τον διαχωρισμό ανιόντων είναι το ρυθμιστικό διάλυμα ανθρακικών ιόντων.

Στην κατιοντική χρωματογραφία, χρησιμοποιούνται στα υγρά έκλουσης, ενώσεις που είναι κατιοντικές σε $\text{pH} < 5$ και ουδέτερα σε $\text{pH} 5 - 9$ και μπορούν να διαχωριστούν και να προσδιοριστούν κατιόντα που είναι ιονισμένα σε $\text{pH} < 9$. (Χατζηιωάννου, Κουμπάρη, 1990)

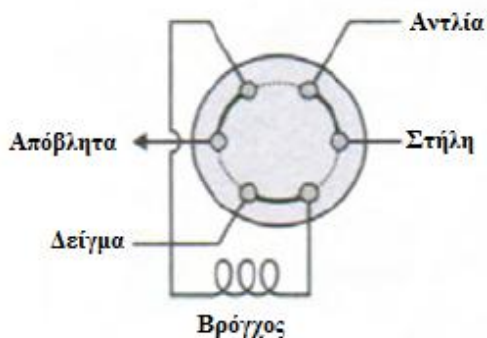
Αντλία

Όπως προείπα, η αντλία καθορίζει τη ροή της κινητής φάσης μαζί με τον αναλύτη διαμέσου του συστήματος, καθώς ο ρόλος της είναι σημαντικός, αφού τυχόν προβλήματα στη λειτουργία της αντλίας μπορεί να προκαλέσουν θόρυβο στη γραμμή αναφοράς (baseline), να αλλάξουν οι χρόνοι κατακράτησης ή να προκύψουν ακανόνιστα σχήματα κορυφής. Οι αντλίες, μπορεί να είναι μονού ή διπλού εμβόλου, ισοκρατικές ή βαθμιδωτές.

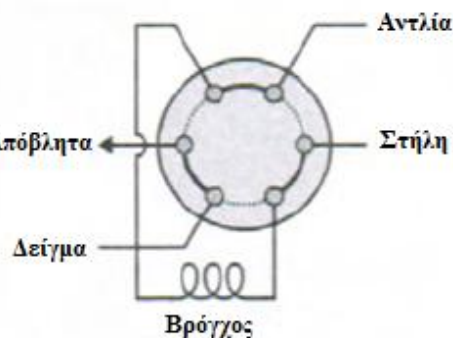
Σύστημα Εισαγωγής του δείγματος

Η εισαγωγή των δειγμάτων στη στήλη διαχωρισμού, πραγματοποιείται μέσω της βαλβίδας εισαγωγής και του βρόγχου, μέσα από τον οποίο διέρχεται το δείγμα. Η βαλβίδα εισαγωγής, διαθέτει δύο θέσεις κατά τις οποίες μπορεί να γίνει η εισαγωγή του δείγματος στη στήλη με διαφορετικούς τρόπους. Πρόκειται για τις θέσεις φόρτωσης (load) και ένεσης (inject). Όταν η βαλβίδα είναι γυρισμένη στη θέση “load”, το διάλυμα του δείγματος γεμίζει το βρόγχο και περνάει στη συνέχεια στη στήλη, ενώ το διάλυμα έκλουσης περνάει κατευθείαν στη στήλη χωρίς παράκαμψη. Από την άλλη, όταν η βαλβίδα βρίσκεται στη θέση φόρτωσης “inject”, το διάλυμα έκλουσης, μαζί με τον αναλύτη περνάνε από το βρόγχο και έπειτα στη στήλη. Όπως ανέφερα και πιο πάνω, πέρα από την αυτόματη εισαγωγή του δείγματος για ανάλυση, η εισαγωγή μπορεί να γίνει και με το χέρι (manual). Ένα σύστημα αυτόματης δειγματοληψίας φαίνεται στο Σχήμα 4.2.

(α)



(β)



Σχήμα 4.2: Σύστημα αυτόματης εισαγωγής του δείγματος στη στήλη, μέσω της βαλβίδας εισαγωγής όταν (α) βρίσκεται στη θέση “load” και (β) στη θέση “injection”

Στατική Φάση

Η στατική φάση που βρίσκεται μέσα στη στήλη διαχωρισμού, αποτελείται από το υλικό πλήρωσης αυτής, και συνήθως είναι ρητίνες ιοντανταλλαγής. Οι ρητίνες ιοντανταλλαγής αποτελούνται από ένα μη διαλυτό οργανικό ή ανόργανο υπόστρωμα, τις δραστικές ιοντανταλλακτικές ομάδες (functional groups) και τα αντισταθμιστικά ιόντα αντιθέτου φορτίου προς τις ιοντανταλλακτικές ομάδες (counter ions) που κινούνται ελεύθερα μέσα στον ιοντανταλλάκτη.

Σαν υπόστρωμα στατικών φάσεων στις στήλες ιοντανταλλαγής, χρησιμοποιούνται πολυμερή, τα οποία μπορεί να είναι είτε πολυμερή τύπου πηκτής, ή αλλιώς μικροπορώδη, είτε μακροπορώδη πολυμερή. Τα πολυμερή αυτά, σχηματίζονται με το συμπολυμερισμό στυρενίου και διβινυλοβενζολίου, διαφέρουν όμως στη δομή μεταξύ τους. Το συμπολυμερές αυτό, παρουσιάζεται σταθερό σε pH 0-14, επιτρέποντας τη μετατροπή μη ιοντικών ενώσεων σε ουδέτερο pH, σε ιοντικές, ώστε να μπορούν να αναλυθούν στην ιοντική χρωματογραφία. Λιγότερο χρησιμοποιούμενες, είναι και οι στήλες με υπόστρωμα πηκτής διοξειδίου του πυριτίου, ενώ οι δραστικές ομάδες συνδέονται με το υπόστρωμα, μέσω ολιγομερών που δρουν ως γέφυρες και ενώνουν τις δραστικές ομάδες με τις ομάδες υδροξειδίου του πυριτίου. Η προσθήκη των δραστικών ιοντανταλλακτικών ομάδων πραγματοποιείται με χημική τροποποίηση του υποστρώματος

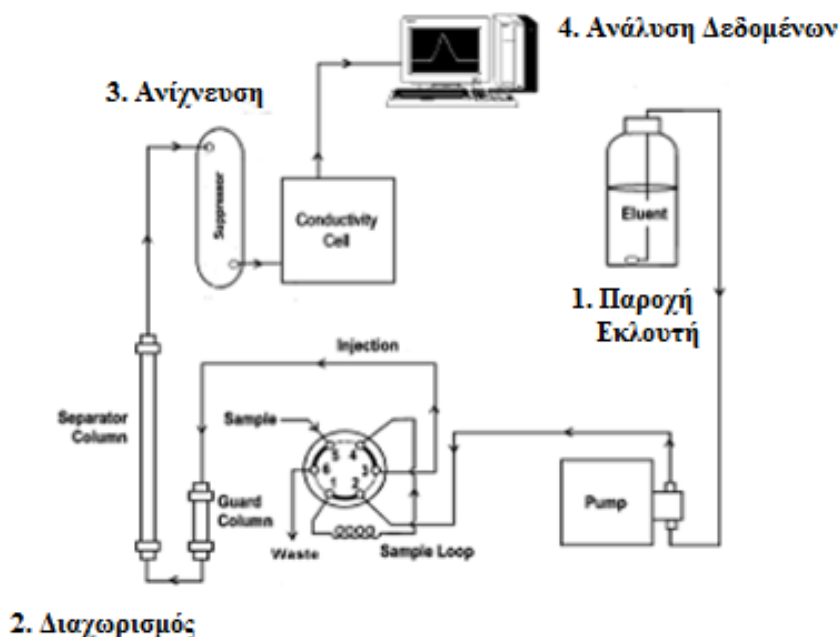
από πολυμερές και είναι διαφορετική για ανιοντική ή κατιοντική χρωματογραφία. Σαν δραστικές ομάδες, χρησιμοποιούνται η σουλφονική ομάδα $-\text{SO}_3^-$ ή το τεταρτοταγές αμμώνιο $-\text{N}(\text{R})_3$, για τις κατιονανταλλακτικές και ανιονανταλλακτικές ρητίνες, αντίστοιχα.

Ανιχνευτής

Ο προσδιορισμός των ιόντων που διέρχονται από τη στήλη, γίνεται με τον ανιχνευτή, οποίος μετρά τη συγκέντρωση ή την ποσότητά τους μέσα στο διάλυμα. Τα κυριότερα χαρακτηριστικά του ανιχνευτή είναι:

- Ευαισθησία
- Σταθερότητα
- Περιοχή γραμμικότητας
- Χρόνος αποκρίσεως
- Χημική δραστικότητα

Ο περισσότερος χρησιμοποιούμενος ανιχνευτής στην ιοντική χρωματογραφία είναι ο αγωγιμομετρικός ανιχνευτής, που αποκρίνεται στη συγκέντρωση του προσδιοριζόμενου ιόντος, ενώ η περιοχή γραμμικότητάς του καλύπτει πέντε τάξεις μεγέθους συγκεντρώσεων, γι' αυτό και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ποσοτική ανάλυση. Ένας τυπικός αγωγιμομετρικός ανιχνευτής, αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια, κατασκευασμένα από ένα αγωγίμο υλικό, όπως ανοξείδωτο χάλυβα ή λευκόχρυσο και είναι τοποθετημένα σε μια κυψελίδα, κατασκευασμένη από ένα μη αγωγίμο υλικό. Η αντίσταση της κυψελίδας μετριέται με κύκλωμα γέφυρας Wheatstone, με την εφαρμογή εναλλασσόμενου ρεύματος. Όταν μεταβάλλεται η σύσταση του δείγματος, η ισορροπία της γέφυρας διαταράσσεται, ενώ το ρεύμα που απαιτείται για να επανέλθει η ισορροπία στη γέφυρα, μετριέται από τον καταγραφέα. Σημαντικός παράγοντας στον έλεγχο ποιότητας που θα συζητηθεί παρακάτω, είναι τα όρια ανίχνευσης του οργάνου, τα οποία περιορίζονται με συστήματα διόρθωσης του σήματος υποβάθρου. Όταν το σύστημα υποβάθρου δεν έχει σημαντική επίδραση, τα όρια ανίχνευσης κυμαίνονται μεταξύ 1×10^{-8} και 1×10^{-9} g/ml.



Σχήμα 4.3: Σχηματική αναπαράσταση του συστήματος της ιοντικής χρωματογραφίας

4.2) Διαδικασία ανάλυσης

Από τα κατιόντα, προσδιορίστηκαν τα Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} και χρησιμοποιήθηκε ιοντικός χρωματογράφος με στήλη CS12-SC 4x250mm και καταστολέα CSRS-300 4mm, της εταιρείας Dionex και τα δύο. Αντίστοιχα, για τα ανιόντα προσδιορίστηκαν τα Cl^- , Br^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} και $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ και χρησιμοποιήθηκε η ανιονανταλλακτική στήλη, επίσης της εταιρείας Dionex, AS4A-SC 4mm και ο καταστολέας ASRS-300 4mm.

Για την ανάλυση των ιόντων, απαραίτητη είναι η ακριβής σύσταση του υγρού έκλουσης, που αποτελεί την κινητή φάση και το οποίο οδηγά τον αναλύτη μέσα από τη στήλη ώστε να διαχωριστεί. Ως διάλυμα έκλουσης χρησιμοποιήσαμε διμέθυλο-σουλφονικό οξύ (MSA) 10M για την ανάλυση των κατιόντων, και μίγμα όξινου ανθρακικού νατρίου/ανθρακικού νατρίου ($\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$) 20M, μαζί με νερό σε αναλογία 50% από το καθένα, για τα ανιόντα. Οι αναλύσεις πραγματοποιούνται με ισοκρατική έκλουση τόσο για τα κατιόντα, όσο και για τα ανιόντα και ροή του υγρού έκλουσης 1ml min^{-1} και 1.5ml min^{-1} , αντίστοιχα.

Οι χρωματογραφικές συνθήκες για την ανάλυση των ιόντων φαίνονται ξεχωριστά για τα κατιόντα και τα ανιόντα, στον Πίνακα 4.1.

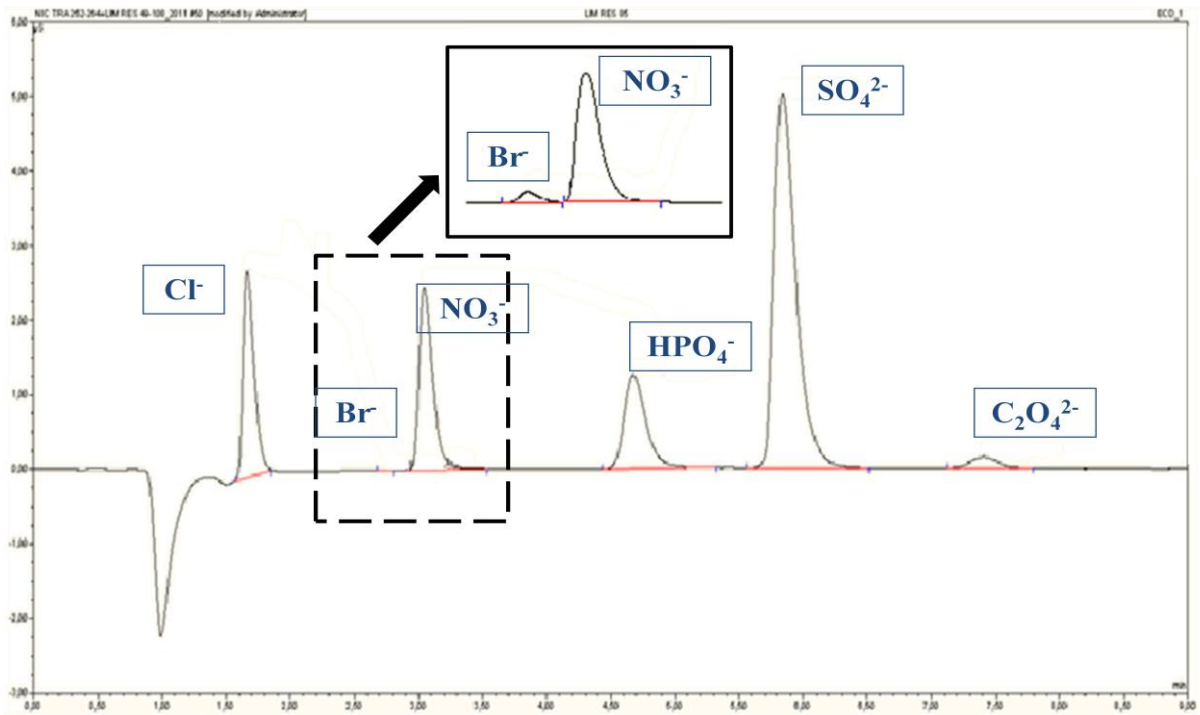
Αντλία	Marathon IV HPLC pump
Στήλη	Dionex CS12A 4x250MM
Προστήλη	Dionex CG12A 4x50mm
Ανιχνευτής	Dionex conductivity detector
Καταστολέας	Dionex CSRS ULTRA II 4mm
Εισαγωγή Δείγματος	Marathon Autosampler
Διάλυμα Έκλουσης	MSA 10M
Ροή	1 ml/min
Βρόγχος (Loop)	20μl

Αντλία	Dionex GP50 gradient pump
Στήλη	Dionex AS4A-SC 4mm
Προστήλη	Dionex AG4A-SC 4mm
Ανιχνευτής	Dionex CD20 conductivity detector
Καταστολέας	Dionex ASRS ULTRA II 4mm
Εισαγωγή Δείγματος	Marathon Autosampler
Διάλυμα Έκλουσης	NaHCO ₃ 0,0034M
	Na ₂ CO ₃ 0,0036M
Ροή	1,5 ml/min

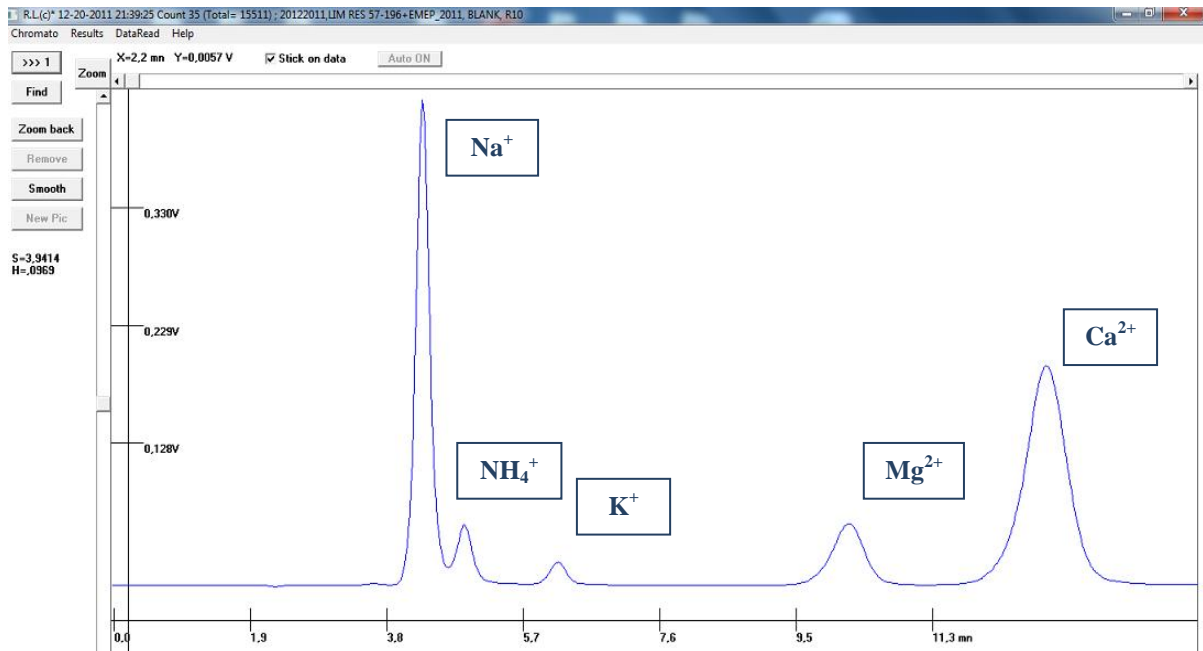
Πίνακας 4.1: Χρωματογραφικές συνθήκες για την ανάλυση κατιόντων (αριστερά) και ανιόντων (δεξιά).

Πριν ξεκινήσει η ανάλυση των δειγμάτων, πραγματοποιείται διαβίβαση He στο διάλυμα έκλουσης και γίνεται απαέρωση του συστήματος, ενώ έπειτα αφού σταματήσουμε τη διαβίβαση He, απομονώνουμε το σύστημα και αφήνουμε να τρέχει ο εκλουτής, χωρίς να περνάει από τη στήλη ώστε να απομακρυνθούν τυχόν φυσαλίδες. Κατά τη διάρκεια της ανάλυσης, δεν πρέπει να υπάρχουν καθόλου φυσαλίδες γιατί θα προκαλέσουν φραγή ή άλλη ζημιά στο όλο σύστημα.

Στα σχήματα που ακολουθούν, φαίνονται τα χρωματογραφήματα που προκύπτουν από τις αναλύσεις των ατμοσφαιρικών δειγμάτων για ανιόντα και κατιόντα. Η σειρά έκλουσης των ανιόντων έχει ως εξής, από το ανιόν που εκλούεται πρώτα προς αυτό που εκλούεται σε μεγαλύτερους χρόνους: Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, HPO₄⁻, SO₄²⁻, C₂O₄²⁻. Για την κατιοντική ανάλυση, τα κατιόντα εκλούνται με τη σειρά: Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺.



Σχήμα 4.4: Χρωματογράφημα όπως προκύπτει από την ανάλυση των ατμοσφαιρικών δειγμάτων, για τα ανιόντα



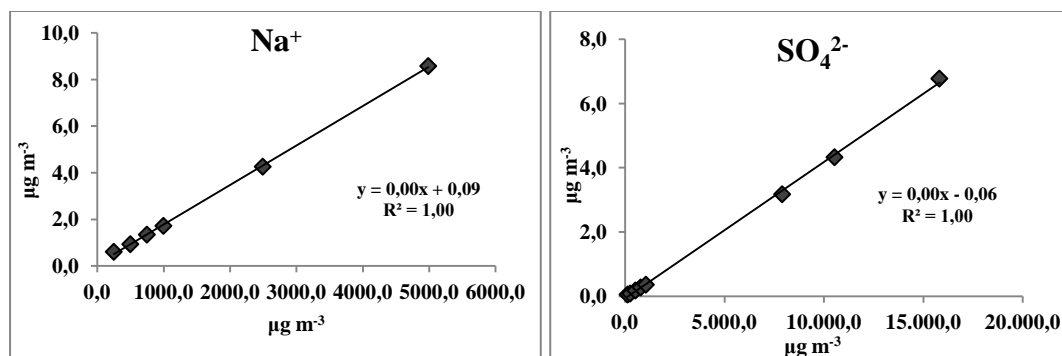
Σχήμα 4.5: Χρωματογράφημα όπως προκύπτει από την ανάλυση των ατμοσφαιρικών δειγμάτων, για τα κατιόντα

5) Έλεγχος Ποιότητας Αποτελεσμάτων

Παρόλο που η ιοντική χρωματογραφία είναι μια αξιόπιστη μέθοδος, με ιδιαίτερη επιλεκτικότητα και ευαισθησία, εντούτοις κάποιες διαδικασίες είναι απαραίτητες για τη διασφάλιση των παραπάνων πλεονεκτημάτων και των ακριβέστερων αποτελεσμάτων.

5.1) Πρότυπα Διαλύματα

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ιοντικών σωματιδίων στα δείγματα της ατμόσφαιρας, στηρίζεται σε καμπύλες βαθμονόμησης, με βάση πρότυπα διαλύματα. Οι καμπύλες βαθμονόμησης, προκύπτουν από την ανάλυση των πρότυπων διαλυμάτων και τις συγκεντρώσεις των ιόντων του διαλύματος ως συνάρτηση του χρόνου έκλουσης. Οι συγκεντρώσεις όχι μόνο των πρότυπων διαλυμάτων, αλλά και των ατμοσφαιρικών δειγμάτων που μελετάμε, ως συνάρτηση του χρόνου, λαμβάνονται ως χρωματογραφική κορυφή στον υπολογιστή, από το σήμα του ανιχνευτή. Η καμπύλη βαθμονόμησης για το Na^+ και τα SO_4^{2-} , όπως προκύπτει από την ανάλυση των πρότυπων διαλυμάτων, φαίνονται στο Σχήμα 5.1.



Σχήμα 5.1: Καμπύλη βαθμονόμησης Na^+ και SO_4^{2-} , όπως προκύπτει από τα πρότυπα διαλύματα

Τα πρότυπα διαλύματα φτιάχνονται από ένα αρχικό πρότυπο, που παρασκευάζεται στο εργαστήριο, από συγκεκριμένα άλατα. Από τη διάσταση των αλάτων στο υδατικό διάλυμα πρέπει να προκύπτουν τα ιόντα που προσδιορίζουμε κατά την ανάλυση, είτε στην κατιοντική είτε στην ανιοντική χρωματογραφία, γι' αυτό και τα άλατα που χρησιμοποιούμε για κάθε μία είναι συγκεκριμένα.

Έτσι λοιπόν, για την ανιοντική χρωματογραφία, κατά την παρασκευή του προτύπου διαλύματος, χρησιμοποιούνται το χλωριούχο νάτριο (NaCl), το χλωριούχο βρώμιο (NaBr), το νιτρικό νάτριο (NaNO₃), το υποφωσφορικό κάλιο (K₂HPO₄), το θειικό κάλιο (K₂SO₄) και το διένυδρο οξαλικό οξύ (H₂C₂O₄•2H₂O). Οι μάζες των αλάτων που ζυγίζονται είναι διαφορετικές και με ορισμένες πράξεις καταλήγουμε στη συγκέντρωση του ιόντος που πρέπει να υπολογίζουμε πάντα στο πρότυπο δείγμα μετά την ανάλυση του στην ιοντική χρωματογραφία, ώστε να διασφαλιστεί η ποιότητα των αποτελεσμάτων μας. Οι συγκεντρώσεις των πρότυπων διαλυμάτων μας για τα ανιόντα, παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1 και καλύπτουν ένα μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων που κυμαίνονται από 125ppb έως και 15 ppm. Στον Πίνακα 5.1 παρουσιάζονται επίσης οι συγκεντρώσεις του κάθε ιόντος στο πρότυπο διάλυμα των 1000ppb και στις οποίες πρέπει να είμαστε κοντά κατά τον προσδιορισμό της ευθείας μας.

Ιόν	Συγκεντρώσεις πρότυπων διαλυμάτων ανιόντων (ppb)	Συγκέντρωση στο πρότυπο διάλυμα των 1000ppb (ppb)
Cl ⁻	125, 250, 500, 750, 1000, 1500, 2500, 5000, 7500, 10000, 15000	1007,75
Br ⁻	125, 250, 500, 750, 1000, 1500, 2500, 5000, 7500, 10000, 15000	53,71
NO ₃ ⁻	125, 250, 500, 750, 1000, 1500, 2500, 5000, 7500, 10000, 15000	507,04
HPO ₄ ⁻	125, 250, 500, 750, 1000, 1500, 2500, 5000, 7500, 10000, 15000	107,64
SO ₄ ²⁻	125, 250, 500, 750, 1000, 1500, 2500, 5000, 7500, 10000, 15000	1054,38
C ₂ O ₄ ²⁻	125, 250, 500, 750, 1000, 1500, 2500, 5000, 7500, 10000, 15000	200,38

Πίνακας 5.1: Οι συγκεντρώσεις των πρότυπων διαλυμάτων για τα ανιόντα καθώς και η συγκέντρωση κάθε ιόντος στο πρότυπο των 1000ppb

Αντίστοιχα, για την κατιοντική χρωματογραφία χρησιμοποιούνται άλατα των οποίων προσδιορίζουμε τα κατιόντα, κατά την ανάλυση των ατμοσφαιρικών δειγμάτων. Πιο συγκεκριμένα, για την παρασκευή του αρχικού πρότυπου διαλύματος χρησιμοποιούνται χλωριούχο νάτριο (NaCl), χλωριούχο αμμώνιο (NH₄Cl), χλωριούχο κάλιο (KCl), θειικό μαγνήσιο (MgSO₄) και διένυδρο χλωριούχο ασβέστιο (CaCl₂*2H₂O) με τις ανάλογες συγκεντρώσεις. Τα πρότυπα που παρασκευάζουμε για την ανάλυση των κατιόντων κυμαίνονται σε συγκεντρώσεις μεταξύ 125ppb μέχρι 20 ppm.

Ιόν	Συγκεντρώσεις πρότυπων διαλυμάτων κατιόντων (ppb)	Συγκέντρωση στο πρότυπο διάλυμα των 250 ppb (ppb)
Na ⁺	125, 250, 500,750, 1000, 2500, 5000, 10000, 20000	247,64
NH ₄ ⁺	125, 250, 500,750, 1000, 2500, 5000, 10000, 20000	22,93
K ⁺	125, 250, 500,750, 1000, 2500, 5000, 10000, 20000	68,05
Mg ²⁺	125, 250, 500,750, 1000, 2500, 5000, 10000, 20000	63,31
Ca ²⁺	125, 250, 500,750, 1000, 2500, 5000, 10000, 20000	65,09

Πίνακας 5.2: Οι συγκεντρώσεις των πρότυπων διαλυμάτων που φτιάχνονται για τα κατιόντα καθώς και η συγκέντρωση κάθε ιόντος στο πρότυπο των 250ppb

5.2) Καθορισμός ορίων ανίχνευσης

Το όριο ανίχνευσης, όπως διατυπώνεται σύμφωνα με τους Χατζηιωάννου και Κουμπάρη (1990), είναι η ελάχιστη συγκέντρωση ή ποσότητα ενός συστατικού του δείγματος, που μπορεί να ανιχνευθεί «αξιόπιστα» με μια αναλυτική μέθοδο. Ο προσδιορισμός του ορίου ανίχνευσης του οργάνου, μπορεί να γίνει με την ανάλυση πολλαπλών τυφλών δειγμάτων (blanks). Τα τυφλά δείγματα υφίστανται την ίδια επεξεργασία, όπως και τα ατμοσφαιρικά δείγματα, με την εκχύλιση στους υπερήχους, το

φιλτράρισμα και την ανάλυση στον ιοντικό χρωματογράφο. Από τις συγκεντρώσεις που προσδιορίζονται για τα τυφλά, για κάθε συστατικό που μελετάται, υπολογίζεται ο μέσος όρος και η τυπική απόκλιση του μέσου όρου. Έπειτα, για να προσδιοριστεί το όριο ανίχνευσης υπολογίζουμε την τριπλάσια τιμή της τυπικής απόκλισης.

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_N}{N} = \frac{\sum x_i}{N}$$

Υπολογισμός μέσου όρου

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{N}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N(N-1)}}$$

Υπολογισμός τυπικής απόκλισης

Τελικά, μπορεί να οριστεί το όριο ανίχνευσης μίας μεθόδου, ως η ποσότητα ή η συγκέντρωση ενός συστατικού για την οποία η απόκριση της μεθόδου διαφέρει από την απόκριση του τυφλού με ένα παράγοντα που είναι ίσος με το τριπλάσιο της τυπικής απόκλισης, που προκύπτει από το μέσο όρο των τυφλών δειγμάτων. Τα όρια ανίχνευσης της ιοντικής χρωματογραφίας όπως υπολογίστηκαν για την ανάλυση τόσο των ανιόντων, όσο και των κατιόντων, δίνονται στον Πίνακα 5.3.

Στοιχείο	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	HPO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Όριο ανίχνευσης (μg m ⁻³)	20	20	20	20	20	20	40	20	12	12	40

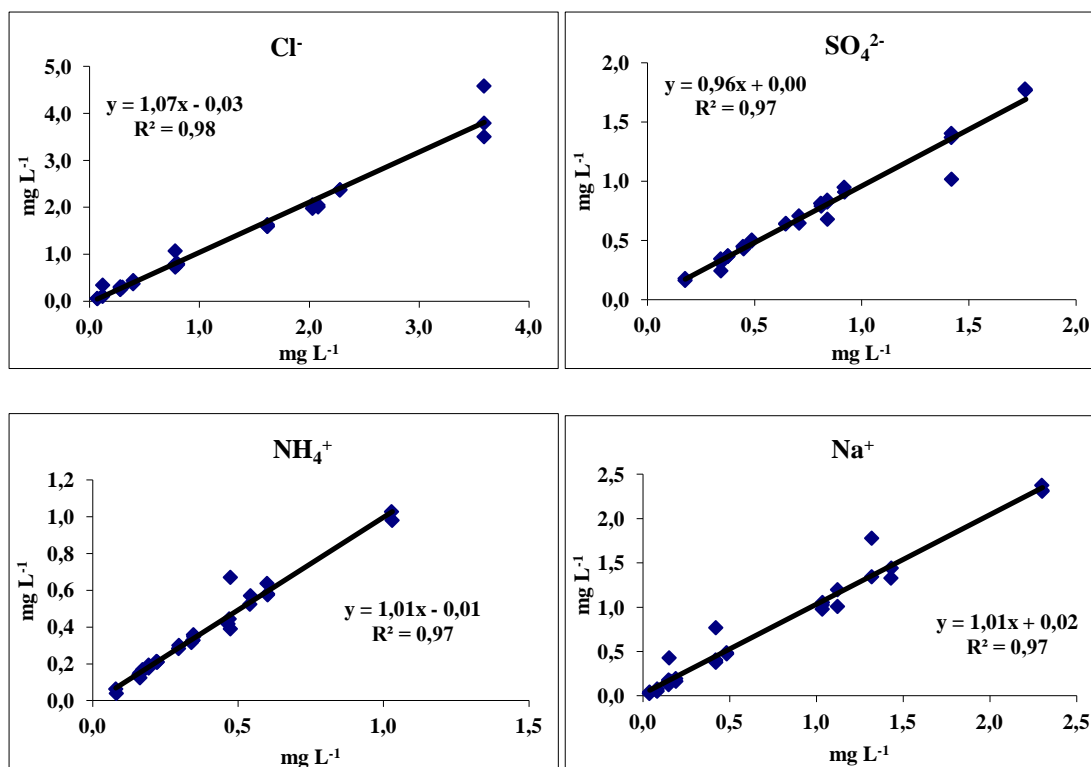
Πίνακας 5.3: Όρια ανίχνευσης ιοντικής χρωματογραφίας

5.3) Διεργαστηριακές Συγκρίσεις

Επιπλέον, πραγματοποιούνται διεργαστηριακές συγκρίσεις (intercomparisons), με σκοπό την επαλήθευση των μετρήσεών μας και τον έλεγχο της αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων που προκύπτουν από τον ιοντικό διαχωρισμό. Για το λόγο αυτό, λαμβάνουμε δείγματα από ένα οργανισμό της Αμερικής, που ονομάζεται “Quality Assurance/Science Activity Centre – Americas” (QA/SAC-Americas), δύο φορές το χρόνο. Τα δείγματα αυτά, υφίστανται την ίδια επεξεργασία και προετοιμασία, όπως τα προς ανάλυση

ατμοσφαιρικά δείγματα και αναλύονται για Cl^- , NO_3^- και SO_4^{2-} από τα ανιόντα και για Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} και Ca^{2+} από τα κατιόντα.

Τα αποτελέσματα των ιόντων, από τις αναλύσεις των δειγμάτων που αποστάληκαν, συγκρίνονται στο τέλος με τις πραγματικές συγκεντρώσεις των ιόντων. Οι συσχετίσεις που προκύπτουν είναι πολύ καλές, με κλίση πολύ κοντά στο 1, κάτι που δηλώνει την ορθότητα της μεθόδου μας και την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων. Στα σχήματα που ακολουθούν παρουσιάζονται ενδεικτικά οι συσχετίσεις για Cl^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ και Na^+ .



Σχήμα 5.2: Σύγκριση των συγκεντρώσεων που προέκυψαν από τις αναλύσεις μας, με τις πραγματικές συγκεντρώσεις

5.4) Μέθοδοι κατεργασίας των δειγμάτων και των σκευών

Για να είναι τα αποτελέσματά μας αξιόπιστα και επιτυχή, σημαντικό ρόλο παίζει και ο τρόπος κατεργασίας τόσο των δειγμάτων, όσο και των σκευών που χρησιμοποιούμε. Αρχικά, εφόσον τα δείγματα εκχυλισθούν, προστίθεται χλωροφόρμιο (CHCl_3), για την προστασία αυτών, και τοποθετούνται στο ψυγείο για να διατηρηθούν έως την ημέρα ανάλυσής τους σε μπουκαλάκια πολυαιθυλενίου. Η παραμονή του υδατικού διαλύματος

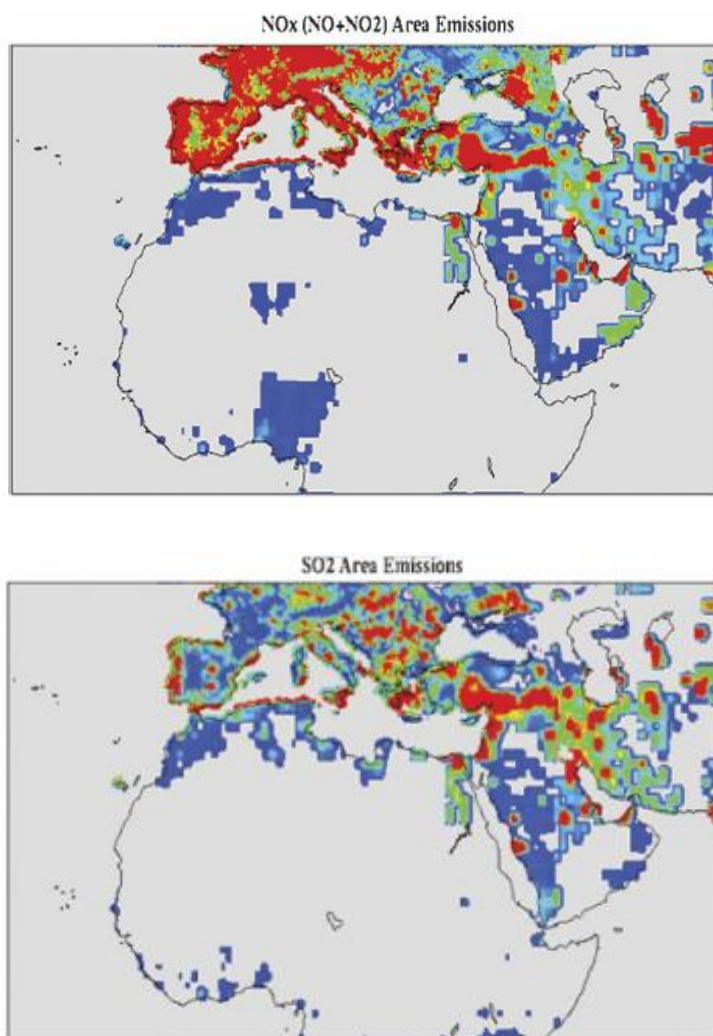
του δείγματος στα γυάλινα μπουκαλάκια που τοποθετούνται στο δειγματολήπτη της ιοντικής χρωματογραφίας, δεν πρέπει να διαρκεί για μεγάλο χρονικό διάστημα, λόγω της επιμόλυνσης του δείγματος από τα υλικά του γυαλιού. Αυτό η επιμόλυνση είναι περισσότερο σημαντική για τα κατιόντα.

Ταυτόχρονα, πέρα από την διατήρηση των δειγμάτων στις κατάλληλες συνθήκες, τα σκεύη μας επίσης, πρέπει να χρησιμοποιούνται με προσοχή. Τα μπουκαλάκια πολυαιθυλενίου, όπου φυλάγεται το διάλυμα, καθώς και τα γυάλινα μπουκαλάκια της ανάλυσης, πλένονται εις τριπλούν με υπερκάθαρο νερό και αφήνονται να στεγνώσουν καλά είτε μόνα τους, για τα πλαστικά, είτε στο φούρνο για τα γυάλινα μπουκαλάκια.

Πειραματικό Μέρος

6) Λίγα λόγια για τη θέση και τις κλιματικές συνθήκες της Κύπρου

Η Κύπρος, περιβάλλεται από τη Μεσόγειο Θάλασσα και βρίσκεται στο ανατολικό της τμήμα. Γενικότερα, η Μεσόγειος Θάλασσα, είναι μια ημι-κλειστή θάλασσα από όλες τις πλευρές και περιβάλλεται από ορεινές περιοχές με υψηλά βουνά για μεγάλες αποστάσεις. Η μεταφορά των αερίων μαζών, πραγματοποιείται μέσω των κενών που δημιουργούνται διαμέσου των ορεινών περιοχών. Λόγω της γεωγραφικής θέσης της Μεσογείου Θάλασσας, δέχεται τις κλιματικές επιδράσεις και τις αέριες μάζες από τις τρεις ηπείρους που την περιβάλλουν, καθώς και τα αποτελέσματα από την κυκλοφορία του Ατλαντικού Ωκεανού. Υπάρχουν αρκετές μελέτες που συσχετίζουν την θαλάσσια κυκλοφορία με τις κλιματικές αλλαγές στην επιφάνεια της Μεσογείου Θάλασσας (Bartzokas and Metaxas, 1991, Kozukowski et al., 1992). Πέρα από αυτό, η Μεσόγειος δέχεται τις επιδράσεις περιβαλλοντικών ρυπαντών, από οποιοσδήποτε ανθρωπογενείς και φυσικές εκπομπές από όλες τις πλευρές της. Η κύρια πηγή ανθρωπογενών εκπομπών σε ολόκληρη της Μεσόγειο Θάλασσα, είναι οι μεγάλες πόλεις που την περιβάλλουν (Κωνσταντινούπολη, Κάιρο, Ρώμη, Αθήνα) λόγω της έντονης βιομηχανικής δραστηριότητας, που έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή, σημαντικών, για την ατμόσφαιρα ρυπαντών (NO_x , SO_x , CO). Στα σχήματα που ακολουθούν φαίνονται αυτές οι εκπομπές από τις χώρες της Μεσογείου και την Αφρική, όπως καταγράφονται από τις βάσεις δεδομένων των προγραμμάτων EMEP (Cooperative Program for Monitoring and Evaluation of the Long-Range Transmission of Air Pollutants in Europe) και GEIA (Global Emissions Inventory Activity). Σημαντική είναι κυρίως η επίδραση ανθρωπογενών ρυπαντών από την κεντρική και τη νότια Ευρώπη, καθώς και σε μικρότερο βαθμό, από τη βόρεια Αφρική.



Σχήμα 6.1: Εκπομπές ανθρωπογενών και φυσικών ρυπαντών από τις χώρες της Μεσογείου και την Αφρική (EMEP (16x16 km²) and GEIA (1°x1°) database (online at <http://www.geiacenter.org/>))

Η Κύπρος, αποτελεί το τρίτο μεγαλύτερο νησί στη Μεσόγειο, μετά τη Σικελία και τη Σαρδηνία. Λόγω της επίδρασης της θάλασσας αυτής, η Κύπρος διαθέτει ένα μεσογειακό κλίμα, με μεγάλης διάρκειας ξηρά καλοκαίρια και ήπιους χειμώνες. Το τοπίο αυτό διαφοροποιείται από περιοχή σε περιοχή λόγω της επίδρασης της θάλασσας σε ορισμένες παράλιες περιοχές και λόγω της θερμοκρασίας που μειώνεται κατά 5°C περίπου κάθε 1,000m ύψος. Γενικά, η γεωγραφική θέση της Κύπρου, η μορφολογία του εδάφους και η γενική κυκλοφορία των αέριων μαζών επηρεάζουν το κλίμα του νησιού.

Το καλοκαίρι διαρκεί από τα μέσα του Μάη έως τα μέσα του Σεπτεμβρη, με πιο ζεστούς μήνες τον Ιούλιο και τον Αύγουστο και θερμοκρασίες που φθάνουν μέχρι και τους 40°C, ενώ ο μέσος όρος των θερμοκρασιών το καλοκαίρι είναι μεταξύ 25 και 30°C. Κατά τη

διάρκεια του καλοκαιριού, η Κύπρος και γενικά η περιοχή της ανατολικής Μεσογείου, βρίσκεται κάτω από την επίδραση του εποχικού χαμηλού βαρομετρικού, που έχει το κέντρο του στη νοτιοδυτική Ασία. Έτσι, ως αποτέλεσμα, εμφανίζονται ψηλές θερμοκρασίες και καθαρός ουρανός, ενώ η βροχόπτωση είναι πολύ χαμηλή με μέση τιμή που δεν ξεπερνά το 5% της μέσης ολικής βροχόπτωσης του χρόνου. Ο χειμώνας, όπως προαναφέρθηκε, είναι ήπιος, διαρκεί από τα μέσα του Νοεμβρίου έως τα μέσα του Μάρτη, με τους πιο κρύους μήνες το Δεκέμβρη, τον Ιανουάριο και το Φεβρουάριο με μέσες θερμοκρασίες μεταξύ 3 και 12 °C. Στη διάρκεια του χειμώνα, η Κύπρος επηρεάζεται από το συχνό πέρασμα μικρών υφέσεων και μετώπων που κινούνται στη Μεσόγειο με κατεύθυνση από τα δυτικά προς τα ανατολικά. Οι καιρικές αυτές διαταραχές διαρκούν συνήθως από μια μέχρι τρεις μέρες κάθε φορά και δίνουν τις μεγαλύτερες ποσότητες βροχής. Η συνολική μέση βροχόπτωση στους μήνες Δεκέμβριο - Φεβρουάριο αντιστοιχεί περίπου με το 60% της βροχόπτωσης ολόκληρου του χρόνου.

Η μεγαλύτερη βροχόπτωση στην Κύπρο, παρατηρείται τους μήνες από το Νοέμβριο έως το Μάρτη, που φθάνει κατά μέσο όρο τα 300mm, ωστόσο στο δυτικό τμήμα της Κύπρου μπορεί να φθάσει και τα 1100mm στην κορυφή του Τροόδους. Κατεβαίνοντας προς τα βόρεια και τα ανατολικά η βροχόπτωση ελαττώνεται σταθερά με τιμές μεταξύ 300 και 350mm στην κεντρική πεδιάδα και τις πεδινές νοτιοανατολικές περιοχές. Την άνοιξη και το φθινόπωρο οι βροχές είναι κυρίως τοπικές.

Οι άνεμοι που παρατηρούνται γενικά, στην περιοχή της ανατολικής Μεσογείου είναι κυρίως ελαφροί ως μέτριοι δυτικοί ή νοτιοδυτικοί το χειμώνα και βόρειοι ή βορειοδυτικοί το καλοκαίρι. Παράλληλα με τους προαναφερθέντες ανέμους, παρουσιάζονται και τοπικοί άνεμοι οι οποίοι είναι θαλάσσιες και απόγειες αύρες στις παράλιες περιοχές και οι αναβατικοί και καταβατικοί άνεμοι στις ορεινές περιοχές. Οι διαφορές στη θερμοκρασία μεταξύ της ξηράς και του νερού της θάλασσας, δημιουργεί διαφορές στην ατμοσφαιρική πίεση πάνω από την ξηρά και τη θάλασσα με αποτέλεσμα την εμφάνιση αυτών των τοπικών ανέμων.

7) Περιοχές Δειγματοληψίας

Τα δείγματα που αναλύονται για τη συγκεκριμένη διατριβή, συλλέγονται σε καθημερινή βάση επί ένα χρόνο κατά τη χρονική περίοδο από τον Ιανουάριο μέχρι και το Δεκέμβριο του 2011. Η δειγματοληψία πραγματοποιείται από το Τμήμα Επιθεώρησης Εργασίας του Υπουργείου Εργασίας και Κοινωνικών Ασφαλίσεων της Κύπρου και τα δείγματα συλλέγονται σε φίλτρα χαλαζία (quartz) που μαζεύουν σωματίδια PM₁₀, με το δειγματολήπτη Seq 47/50 Leckel GmbH. Υπάρχουν δύο συστήματα συλλογής τέτοιων δειγμάτων, τα οποία είναι τα συστήματα υψηλού όγκου (high volume) και χαμηλού όγκου (low volume). Τα φίλτρα ζυγίζονται πριν και μετά τη δειγματοληψία με ζυγό ακριβείας 5 ψηφίων και έπειτα αποστέλλονται στο Εργαστήριο Χημικών Διεργασιών (Ε.ΠΕ.ΧΗ.ΔΙ), του Πανεπιστημίου Κρήτης, για τις αναλύσεις αυτών. Η δειγματοληψία για τη συγκεκριμένη διατριβή προέρχεται από τρεις διαφορετικές περιοχές της Κύπρου, από τις οποίες η κάθε μια αντιπροσωπεύει διαφορετικό περιβάλλον. Έτσι λοιπόν, αναλύθηκαν δείγματα σωματιδίων PM₁₀ από μια περιοχή υποβάθρου, μια κατοικημένη περιοχή και μια περιοχή μεγάλης κυκλοφοριακής κίνησης. Σκοπός αυτού, ήταν να προσδιορισθούν οι πηγές ρύπανσης (ανθρωπογενούς προέλευσης ή όχι), σε διαφορετικές περιοχές της Κύπρου.



Σχήμα 7.1: Οι θέσεις των τριών σταθμών της Κύπρου

7.1) Σταθμός «Αγία Μαρίνα Ξυλιάτου»

Η Αγία Μαρίνα Ξυλιάτου (“EMEP”: 35 02’ 08’’ N 33 03’ 26’’ E), είναι ένα χωριό χτισμένο στους πρόποδες της οροσειράς του Τροόδου, σ’ ένα μέσο υψόμετρο 450 μέτρων, πάνω από την επιφάνεια της θάλασσας και απέχει 40km από την πρωτεύουσα της Κύπρου, τη Λευκωσία.

Ο σταθμός που βρίσκεται στο χωριό, λειτουργεί κανονικά από τον Οκτώβριο του 1996 και αποτελεί σταθμό επιπέδου συγκεντρώσεων υποβάθρου, αφού δεν επηρεάζεται από βιομηχανικές ή άλλες ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης. Συγκεκριμένα, ο σταθμός βρίσκεται περισσότερα από 20km μακριά από συσσωρευμένες πηγές ρύπανσης και περισσότερα από 5km μακριά από κατοικημένες και βιομηχανικές περιοχές, αυτοκινητόδρομους ή κύριους δρόμους που περνούν πάνω από 50,000 αυτοκίνητα. Συμπερασματικά, οι μετρήσεις που λαμβάνονται, είναι ενδεικτικές των αερομεταφερόμενων ρύπων στην Κύπρο από άλλες χώρες ή από επεισόδια σκόνης από τη γειτονική έρημο της Σαχάρας.



Εικόνα 7.1: Ο σταθμός στην περιοχή υποβάθρου της Αγίας Μαρίνας Ξυλιάτου

Η Κύπρος συμμετέχει σ’ ένα πρόγραμμα για την επίλυση προβλημάτων ρύπανσης του ατμοσφαιρικού αέρα, «Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe (EMEP)» με το σταθμό υποβάθρου της Αγίας Μαρίνας Ξυλιάτου. Λαμβάνονται δείγματα για αναλύσεις, τόσο σωματιδίων PM₁₀, όσο και PM_{2,5}, αλλά και διάφορους άλλους ρύπους όπως το όζον (O₃), το μονοξείδιο (NO) και το διοξείδιο (NO₂) του αζώτου.

7.2) Σταθμός «Λεμεσός»

Η Λεμεσός, μια προαστιακή περιοχή, στη νοτιοδυτική πλευρά της Κύπρου, αποτελεί τη δεύτερη μεγαλύτερη πόλη της. Ο σταθμός αυτός (LIM RES: 34 42' 08'' N 33 07' 15'' E), λειτουργεί κανονικά από τον Ιούλιο του 2006 και αντιπροσωπεύει επίπεδα συγκεντρώσεων κατοικημένης περιοχής, που τοποθετήθηκε με τέτοιο τρόπο, ώστε οι συγκεντρώσεις ρύπων στην ατμόσφαιρα να επηρεάζονται από όλες τις πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης, που έχουν αντίθετη φορά ανέμου από το σταθμό.

7.3) Σταθμός «Λευκωσία»

Ο σταθμός της Λευκωσίας ("NIC TRA": 35 09' 07'' N 33 20' 52'' E) είναι τοποθετημένος, από το Φεβρουάριο του 2009, στον περίβολο του αστυνομικού σταθμού Λευκωσίας, μια περιοχή με αυξημένη κυκλοφοριακή κίνηση. Γίνεται δειγματοληψία σωματιδίων PM₁₀ και PM_{2,5}, ενώ γίνονται αναλύσεις για διάφορους άλλους ρύπους.



Εικόνα 7.2: Ο σταθμός στην περιοχή κυκλοφοριακής κίνησης στη Λευκωσία

8) Προετοιμασία δειγμάτων πριν από την ανάλυση

Τα δείγματα που πρόκειται να αναλυθούν φθάνουν, όπως προείπα, στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών του τμήματος Χημείας (Πανεπιστήμιο Κρήτης), ομαδοποιημένα σε φίλτρα και ξεκινά η επεξεργασία τους για να είναι έτοιμα για τις αναλύσεις. Από το αρχικό φίλτρο που φθάνει στο εργαστήριο, ένα κομμάτι αυτού χρησιμοποιείται για την ανάλυση στην ιοντική χρωματογραφία, ώστε το υπόλοιπο

κομμάτι να χρησιμοποιηθεί για τις άλλες τεχνικές ανάλυσης. Το μέγεθος του φίλτρου που αναλύεται, διαφέρει από περιοχή σε περιοχή και αυτό εξαρτάται από το επίπεδο συγκεντρώσεων των ρύπων σε κάθε περιοχή, δηλαδή εάν προέρχονται τα φίλτρα από περιοχή υποβάθρου, κατοικημένη ή περιοχής υψηλής κυκλοφοριακής συμφόρησης και από τον όγκο αέρα που περνά από τον κάθε δειγματολήπτη (high or low volume). Έτσι λοιπόν, με τη χρήση ενός ειδικού εργαλείου (pat), κόβω κομμάτια από το φίλτρο μεγέθους 1cm² και 1.5cm² και φυλάσσονται.

Προσδιορισμός ιόντων

8.1) Εκχύλιση φίλτρων

Έτσι λοιπόν, το στερεό δείγμα που βρίσκεται στο φίλτρο, απαιτείται η παραλαβή του σε υδατικό διάλυμα, ώστε να μπορεί να αναλυθεί στον ιοντικό χρωματογράφο. Κατά το πρώτο στάδιο, λοιπόν, γίνεται η εκχύλιση των φίλτρων με νερό. Τοποθετούμε το φίλτρο (3cm² EMEP, 2cm² NIC TRA και LIM RES), σε πλαστικό μπουκαλάκι (vial) των 25ml και συμπληρώνουμε με 10ml υπερκαθαρού νερού (ultra-pure water). Για να ολοκληρωθεί η εκχύλιση τοποθετούμε το μπουκαλάκι στη συσκευή υπερήχων για 45 λεπτά και έπειτα αφότου κρυώσει προσθέτουμε 100-150μl χλωροφόρμιο (CHCl₃). Η απόδοση της εκχύλισης με αυτή τη μέθοδο, είναι υψηλότερη από το 98% για όλες τις ενώσεις που μελετάμε (Bardouki et al., 2003). Η προσθήκη του χλωροφορμίου πραγματοποιείται για την συντήρηση των δειγμάτων μας, αφού το χλωροφόρμιο δρα ως ανασταλτικός παράγοντας για τη δράση των βακτηρίων, έτσι ώστε να αποφευχθεί η αλλοίωση της χημικής σύστασης των δειγμάτων. Το εκχυλισμένο διάλυμα φυλάσσεται στο ψυγείο και πριν την ανάλυση το φιλτράρουμε σε ένα καθαρό γυάλινο μπουκαλάκι (vial), για την απομάκρυνση τυχόν ανεπιθύμητων σωματιδίων που μπορούν να αλλοιώσουν τα αποτελέσματά μας ή να προκαλέσουν ζημιά στο σύστημα του χρωματογράφου.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

9) Εισαγωγή

Η παρούσα διατριβή, μελετάει τη χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων στην Κύπρο, και ειδικότερα την ιοντική σύσταση αυτών, κατά τη διάρκεια του 2011. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε σε τρεις διαφορετικές περιοχές, επί 24-ώρου βάσεως, από τον Ιανουάριο μέχρι το Δεκέμβριο του 2011, στο διάστημα του οποίου, υπάρχει μια έλλειψη δεδομένων λόγω του ότι για μια τρίμηνη περίπου περίοδο (16/7/2011–04/11/2011) δεν γινόταν η δειγματοληψία στη Λεμεσό. Το διάστημα εκείνο, είχε προηγηθεί η μεγάλη έκρηξη στο Μαρί, περιοχή που βρίσκεται κοντά στη Λεμεσό και τότε ο δειγματολήπτης μεταφέρθηκε στην περιοχή για την εκεί δειγματοληψία. Τα σωματίδια που συλλέχθηκαν ήταν PM_{10} σωματίδια και τα οποία επεξεργάστηκαν για αναλύσεις ιόντων, μεταλλικών στοιχείων, οργανικού και στοιχειακού άνθρακα. Στην παρούσα μελέτη θα γίνει η παρουσίαση των αποτελεσμάτων από τις αναλύσεις για την παρουσία των ιόντων στα αερολύματα της Κύπρου.

9.1) Παρουσίαση και Στατιστική Επεξεργασία Αποτελεσμάτων

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και η στατιστική επεξεργασία για τα σωματίδια PM_{10} που αναλύθηκαν. Στον Πίνακα 9.1 φαίνονται οι μηνιαίες τιμές από τα ιόντα, κατιόντα (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) και ανιόντα (Cl^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{2-} , SO_4^{2-} , $C_2O_4^{2-}$), αντίστοιχα, καθώς επίσης ο μέσος όρος τους, η τυπική απόκλιση, και η ελάχιστη και μέγιστη τιμή για τις τρεις διαφορετικές περιοχές, όπου EMEP, NIC TRA και LIM RES είναι τα κωδικοποιημένα ονόματα για τις περιοχές Αγίας Μαρίνα, Λευκωσία και Λεμεσού, αντίστοιχα.

EMEP	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	HPO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	C ₂ O ₄ ⁻
Μέσος Όρος	-	0,61	0,11	0,12	0,77	0,44	0,00	1,31	-	3,61	0,23
Τυπική Απόκλιση	-	0,39	0,08	0,08	0,95	0,57	0,00	0,77	-	1,82	0,14
Ελάχιστη Τιμή	-	0,03	0,02	0,02	0,25	0,07	0,00	0,06	-	0,28	0,00
Μέγιστη Τιμή	-	1,87	0,47	0,44	5,90	4,51	0,01	5,46	-	9,54	0,69
NIC TRA											
Μέσος Όρος	0,75	0,60	0,14	0,25	4,54	0,72	0,01	2,04	0,04	4,42	0,34
Τυπική Απόκλιση	0,59	0,64	0,11	0,10	4,23	0,63	0,08	0,98	0,03	2,17	0,14
Ελάχιστη Τιμή	0,03	0,07	0,01	0,02	0,04	0,05	0,00	0,29	0,01	0,75	0,07
Μέγιστη Τιμή	2,65	4,14	1,39	0,62	27,66	4,07	1,59	6,46	0,27	13,51	0,77
LIM RES											
Μέσος Όρος	-	0,70	0,17	0,17	1,77	0,91	0,01	2,17	-	4,54	0,25
Τυπική Απόκλιση	-	0,53	0,17	0,12	1,31	1,01	0,01	1,35	-	2,19	0,10
Ελάχιστη Τιμή	-	0,06	0,03	0,02	0,16	0,04	0,01	0,36	-	0,66	0,07
Μέγιστη Τιμή	-	3,17	2,33	0,87	8,27	6,09	0,10	0,53	-	2,77	0,70

Πίνακας 9.1: Στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων των ιόντων σε σωματίδια PM₁₀, σε μg m⁻³, στις τρεις διαφορετικές περιοχές για το 2011 (EMEP: Αγία Μαρίνα, NIC TRA: Λευκωσία, LIM RES: Λεμεσός)

Όπως είναι αναμενόμενο, στην περιοχή υποβάθρου της Αγίας Μαρίνας παρατηρούμε τις χαμηλότερες γενικά τιμές, τόσο για τα κατιόντα, όσο και για τα ανιόντα, ενώ από την άλλη, στη Λευκωσία οι μετρήσεις υπερέχουν κατά πολύ, λόγω του σημείου δειγματοληψίας, που βρίσκεται στο κέντρο της πόλης, σε περιοχή υψηλής κυκλοφοριακής συμφόρησης.

Οι συγκεντρώσεις των ιόντων στα ατμοσφαιρικά σωματίδια, όπως είναι λογικό, παρουσιάζουν διαφορετικές τάσεις για την κάθε περιοχή, αφού πρόκειται για τρία διαφορετικά περιβάλλοντα. Για την περιοχή υποβάθρου της Αγίας Μαρίνας, η τάση των ανιόντων, με αυξανόμενες συγκεντρώσεις, ακολουθεί τη σειρά Br⁻ < C₂O₄²⁻ < Cl⁻ < NO₃⁻ < SO₄²⁻ και για τα κατιόντα τη σειρά K⁺ < Mg²⁺ < Ca²⁺ < NH₄⁺. Για την αστική περιοχή της Λευκωσίας τα ανιόντα κατατάγονται με τη σειρά Br⁻ < HPO₄⁻ < C₂O₄²⁻ < Cl⁻ < NO₃⁻ < SO₄²⁻ και τα κατιόντα με τη σειρά K⁺ < Mg²⁺ < NH₄⁺ < Na⁺ < Ca²⁺, ενώ στην υπεραστική περιοχή της Λεμεσού για τα ανιόντα έχουμε Br⁻ < C₂O₄²⁻ < Cl⁻ < NO₃⁻ < SO₄²⁻, ενώ για τα κατιόντα K⁺ < Mg²⁺ < NH₄⁺ < Ca²⁺. Οι χαμηλές συγκεντρώσεις που παρατηρούνται και στις τρεις περιοχές, για K⁺ και Mg²⁺, προϋποθέτουν την ύπαρξη αδιάλυτων σωματιδίων ανθρακικών και πυριτικών αλάτων.

Για την περιοχή της Αγίας Μαρίνας και της Λεμεσού, τα αποτελέσματα για Na^+ και HPO_4^- , δεν συμπεριλαμβάνονται. Αυτό οφείλεται στην παρουσία των υψηλών λευκών δειγμάτων (blanks) των φίλτρων quartz, στα δείγματα υψηλού όγκου, με αποτέλεσμα να μην μας δίνουν αξιόπιστα αποτελέσματα. Στη Λευκωσία, το σύστημα δειγματοληψίας είναι χαμηλού όγκου και τα λευκά δείγματα είναι πιο αξιόπιστα.

9.2) Εποχική Διακύμανση Σωματιδιακής Μάζας

Όπως προαναφέρθηκε, ανάμεσα στους σκοπούς της παρούσας μεταπτυχιακή εργασίας είναι ο προσδιορισμός της επίδρασης των πηγών στις συγκεντρώσεις των ιοντικών σωματιδίων PM_{10} στην ατμόσφαιρα της Κύπρου. Γενικότερα, έχουν γίνει έρευνες για την ατμόσφαιρα της Ανατολικής Μεσογείου (Gullu et al., 2000; Kocak et al., 2007, Koulouri et al., 2008, Kleanthous et al., 2009, Bari et al., 2009), στην οποία υπάγεται γεωγραφικά η Κύπρος και έχουν προσδιοριστεί διάφορες πηγές, μερικές από τις οποίες, προφανώς, επηρεάζουν και την ατμόσφαιρα της Κύπρου. Αυτές οι πηγές θα προσδιορισθούν σε επόμενη ενότητα, ωστόσο, οι πηγές και οι συγκεντρώσεις που προσδιορίζονται και μετρούνται, αντίστοιχα, σχετίζονται άμεσα με τις συγκεντρώσεις της σωματιδιακής μάζας στην Κύπρο.

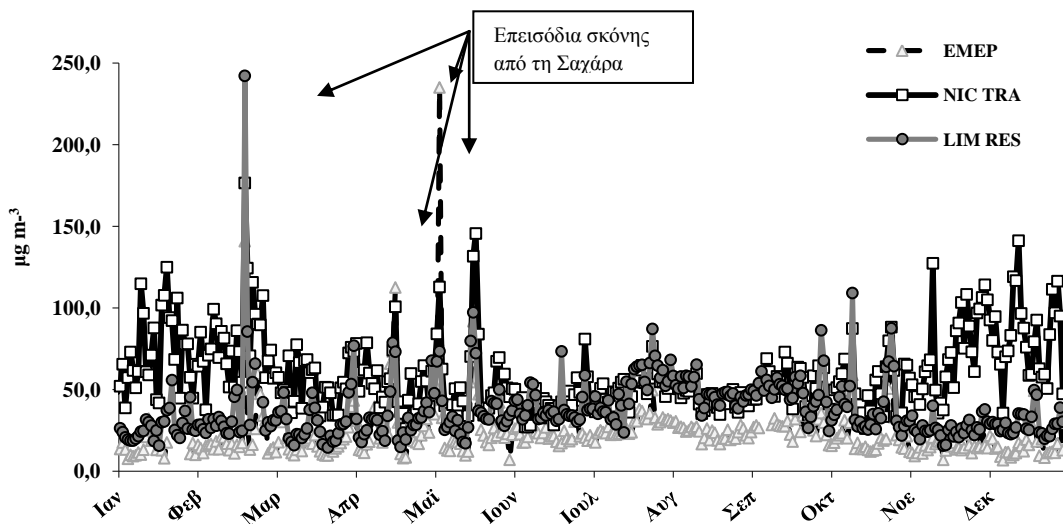
Η εποχικότητα, λοιπόν, της σωματιδιακής μάζας, όπως και οι συγκεντρώσεις των ιόντων αποτελούν αποτέλεσμα συνδιασμού μετεωρολογικών συνθηκών, μεταφοράς σκόνης και άλλων φαινομένων μακράς εμβέλειας (long range transport), όπως επίσης και των πηγών εκπομπής και της έντασης αυτών των εκπομπών. Δεδομένου ότι οι παράγοντες αυτοί, που επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις της σωματιδιακής μάζας, και κατ' επέκταση και τις συγκεντρώσεις των χημικών ειδών στην ατμόσφαιρα, μεταβάλλονται με το χρόνο, οι διακυμάνσεις που παρατηρούνται μπορεί να είναι βραχυπρόθεσμες, εάν οι μεταβολές συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της ημέρας, ή μακροπρόθεσμες, εάν οι μεταβολές υφίστανται για μεγάλα χρονικά διαστήματα της τάξης των εποχών ή των ετών. Οι πηγές εκπομπής μπορεί να είναι τόσο φυσικές, όσο και ανθρωπογενείς, η γεωγραφική όμως θέση όμως της Κύπρου, ευνοεί σε ένα μεγάλο βαθμό την επίδραση ανθρωπογενών πηγών. Αυτό οφείλεται στη βιομηχανική δραστηριότητα μεγάλων πόλεων που περιβάλλουν τη Μεσόγειο Θάλασσα, όπως η Κωνσταντινούπολη και το Κάιρο και άλλων μικρότερων όπως η Αθήνα και η Ρώμη (Kallos et al., 2007). Τέτοιες εκπομπές προάγουν τη μεταφορά ρυπαντών αζώτου, θείου, αμμωνίας και υδρογονανθράκων, ενώ

ταυτόχρονα σχηματίζονται δευτερογενή σωματίδια θεικών και νιτρικών ενώσεων. Οι φυσικές πηγές που επηρεάζουν τη σωματιδιακή μάζα, ταυτόχρονα με τις ανθρωπογενείς, είναι τα σωματίδια της θάλασσας (sea spray) και η παραγωγή διμεθυλσουλφιδίου από τη βιογενής δραστηριότητα της θάλασσας (Kouvarakis and Mihalopoulos, 2002).

Μια ξεχωριστή επίδραση στις συγκεντρώσεις της σωματιδιακής μάζας στην Κύπρο, κατέχει το έδαφος και η επαναιώρηση σωματιδίων από αυτό. Λόγω του ξηρού μεσογειακού κλίματος που επικρατεί στην περιοχή, σωματίδια σκόνης επανεωρούνται από το έδαφος, παράλληλα με εκπομπές σκόνης οι οποίες οφείλονται στη λειτουργία λατομείων και ορυχείων που υπάρχουν σε διάφορες περιοχές της Κύπρου. Επιπλέον, η θέση της Κύπρου είναι τέτοια, η οποία δέχεται τις σημαντικές επιδράσεις των επεισοδίων σκόνης από τη Σαχάρα. Τα επεισόδια μεταφοράς σκόνης από σωματίδια PM₁₀, μελετήθηκαν εκτενώς σε διάφορους σταθμούς στη Νότια Ευρώπη (Chester et al., 1993, Querol et al., 1998, Rodriguez et al., 2001).

Στο Σχήμα 9.1 παρουσιάζεται η εποχική διακύμανση της σωματιδιακής μάζας, όπως καταγράφεται κατά την περίοδο από τον Ιανουάριο μέχρι και το Δεκέμβριο του 2011. Κατά την περίοδο αυτή ο μέσος όρος της σωματιδιακής μάζας κυμαίνεται για περιοχή υποβάθρου στα $22,99 \pm 12,62 \mu\text{g m}^{-3}$, για την κατοικημένη περιοχή στα $33,60 \pm 14,16 \mu\text{g m}^{-3}$ και για την αστική περιοχή με κυκλοφοριακή συμφόρηση στα $59,80 \pm 17,64 \mu\text{g m}^{-3}$ (Πίνακας 9.2).

Κατά τη διάρκεια του χρόνου, διακρίνονται εμφανώς οι αυξητικές τάσεις κατά τους χειμερινούς μήνες μέχρι και την άνοιξη και αυτό εξηγείται λόγω των έντονων κατακρημνίσεων την περίοδο αυτή. Όπως διαπιστώνεται και από τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα στον Πίνακα 9.2, στη Λευκωσία, οι συγκεντρώσεις της σωματιδιακής μάζας λαμβάνουν τις μεγαλύτερες τιμές, αφού πρόκειται για τη μεγαλύτερη περιοχή μεταξύ των τριών, ενώ ο σταθμός δειγματοληψίας βρίσκεται στο κέντρο της πόλης, όπου λαμβάνει χώρα καθημερινά μεγάλη κυκλοφοριακή κίνηση. Έπειτα κατά σειρά μειωμένων μειωμένων συγκεντρώσεων ατμοσφαιρικών σωματιδίων, ακολουθεί η Λεμεσός και η Αγία Μαρίνα.



Σχήμα 9.1: Εποχική διακύμανση της σωματιδιακής μάζας (σε $\mu\text{g m}^{-3}$) κατά την περίοδο 2010-2011 για τα τρία περιβάλλοντα

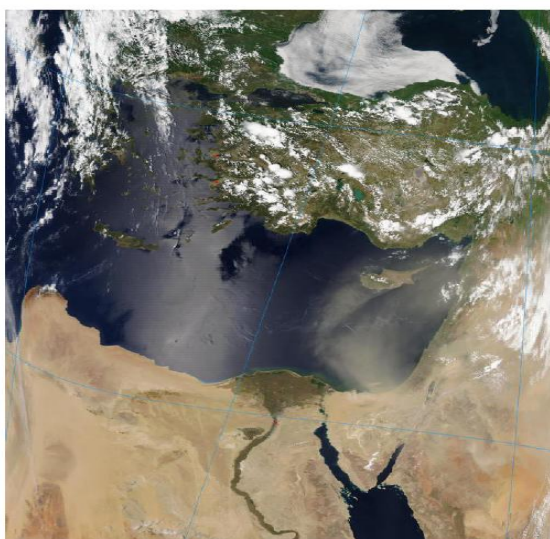
Η Αγία Μαρίνα, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, είναι περιοχή υποβάθρου και δεν υφίσταται τυχόν βιομηχανική ή αστική ρύπανση, παρά μόνο την επίδραση των αερομεταφερόμενων μαζών. Ωστόσο, στην Αγία Μαρίνα παρατηρούνται κάποια μέγιστα τους καλοκαιρινούς μήνες, τα οποία μπορεί να οφείλονται στην επανεώρηση σωματιδίων του εδάφους λόγω κακής ασφαλτόστρωσης αυτού, του ξηρού εδάφους και των έντονων ανέμων.

Σταθμός	Μέσος Όρος $\mu\text{g m}^{-3}$	Τυπική Απόκλιση $\mu\text{g m}^{-3}$	Χειμώνας $\mu\text{g m}^{-3}$	Καλοκαίρι $\mu\text{g m}^{-3}$
Αγία Μαρίνα (υποβάθρου)	22,99	12,62	$17,57 \pm 10,95$	$27,60 \pm 14,81$
Λευκωσία (αστική – κυκλοφοριακή κίνηση)	59,80	17,64	$76,76 \pm 24,90$	$49,76 \pm 13,96$
Λεμεσός (προαστιακή)	33,60	14,16	$30,46 \pm 15,97$	$39,17 \pm 11,86$

Πίνακας 9.2: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα με το μέσο όρο και την τυπική απόκλιση της σωματιδιακής μάζας για τις τρεις περιοχές

Όπως παρατηρούμε από την εποχική διακύμανση της μάζας (Σχήμα 9.1), οι τάσεις στη μεταβολή της μάζας είναι παρόμοιες και για τις τρεις περιοχές με κάποια μέγιστα που παρουσιάζονται και στις τρεις περιοχές μεταξύ Φεβρουαρίου και Ιουνίου. Τα μέγιστα αυτά, προκαλούνται από επεισόδια μεταφοράς σκόνης από τη Σαχάρα. Τα επεισόδια

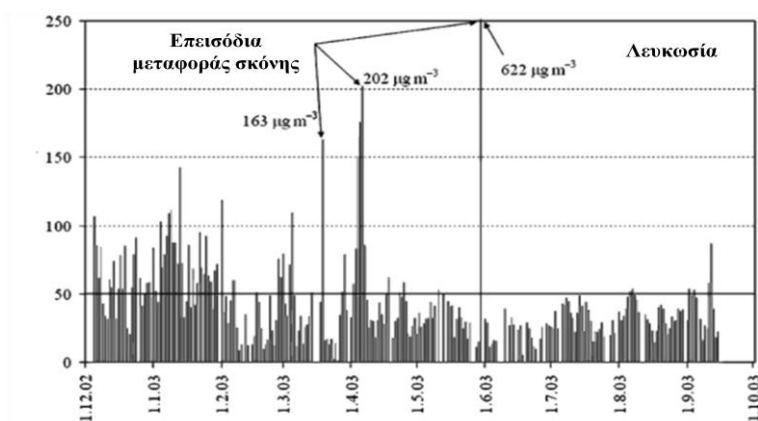
σκόνης από τη Σαχάρα προς την ανατολική Μεσόγειο παρατηρούνται κυρίως την άνοιξη (Dayan, 1986, 1991; Kubilay et al., 2000), όπως θα εξηγηθεί και στην Ενότητα 9.9. Η μεταφερόμενη σκόνη, επηρεάζει σχεδόν όλο το νησί και παρατηρείται και στους τρεις σταθμούς δειγματοληψίας, την ίδια χρονική στιγμή. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις που παρατηρούνται, στη σωματιδιακή μάζα, κατά τα επεισόδια μεταφοράς σκόνης ανέρχονται για την περιοχή υποβάθρου (EMEP) στα $235,2\mu\text{g m}^{-3}$, για την προαστιακή περιοχή (LIM RES) στα $242,3\mu\text{g m}^{-3}$ και για την αστική περιοχή (NIC TRA) στα $145,7\mu\text{g m}^{-3}$.

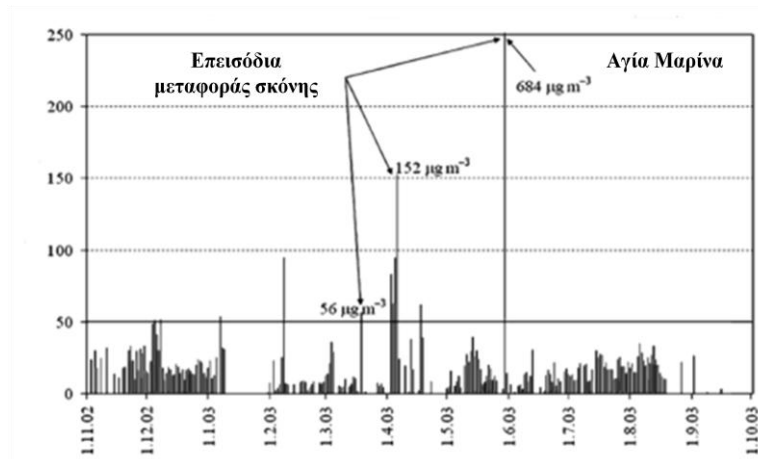


Εικόνα 9.1: Επεισόδιο μεταφοράς σκόνης στις 17 του Μάη προς την ανατολική Μεσόγειο

(Πηγή: MODIS-Aqua image, 17 May 2011 11:10 UTC, NASA – MODIS Rapid Response Team)

Τα ποσοστά αυτά που καταγράφηκαν για το 2011, είναι πολύ πιο χαμηλά, συγκριτικά με το 2002-2003 στην περιοχή. Οι Bari et al. (2009), που μέτρησαν τις μέγιστες συγκεντρώσεις το 2002-2003, κατά την παρουσία επεισοδίων σκόνης, ξεπερνούν τα $600\mu\text{g m}^{-3}$, το Μάιο, τόσο για την αστική περιοχή στο κέντρο μεγάλης κίνησης οχημάτων, όσο για την περιοχή υποβάθρου (Σχήμα 9.2).

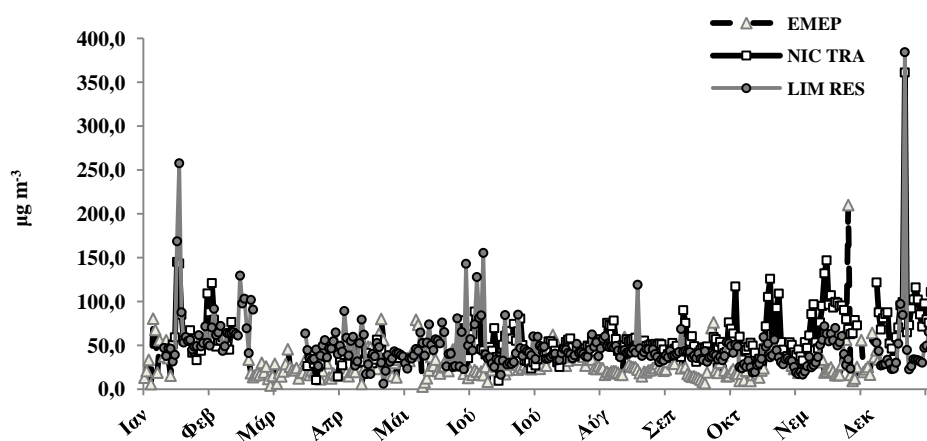




Σχήμα 9.2: 24-h συγκεντρώσεις σωματιδίων PM_{10} : (πάνω) στη Λευκωσία, σε περιοχή με κυκλοφοριακή κίνηση και (κάτω) στην Αγία Μαρίνα (περιοχή υποβάθρου), κατά την περίοδο 2002-2003 (Πηγή: Bari et al., 2009)

Εάν δούμε συγκριτικά τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την αστική περιοχή της Κύπρου με άλλες αστικές περιοχές της Μεσογείου, σε διαφορετικές χρονιές, οι συγκεντρώσεις στη Λευκωσία φθάνουν σε πολύ μεγαλύτερες τιμές ($59,80 \pm 17,64 \mu\text{g m}^{-3}$), απ' ό,τι στις περισσότερες πόλεις που μελετήθηκαν. Αν δεν πάμε πολύ μακριά, σε ένα άλλο νησί της Μεσογείου, την Κρήτη, οι μέσες συγκεντρώσεις που καταγράφηκαν για την αστική περιοχή του Ηρακλείου στο διάστημα μεταξύ 11/2000-09/2005 έφθαναν μέχρι τα $51 \pm 33 \mu\text{g m}^{-3}$ (Gerasopoulos et al., 2006), ενώ λίγο πιο μακριά, στην Αθήνα και τη Θεσσαλονίκη, οι συγκεντρώσεις, για μια 4-χρονη περίοδο, ξεπερνούν τα επίπεδα της Κύπρου και φθάνουν τα $65 \mu\text{g m}^{-3}$ και $85 \mu\text{g m}^{-3}$, αντίστοιχα (Kalabokas et al., 2010). Όσο απομακρυνόμαστε από τις περιοχές της βόρειας Αφρικής και της Μέσης Ανατολής, οι οποίες αποτελούν πηγές για σημαντικό ποσοστό αιωρούμενων σωματιδίων, οι συγκεντρώσεις των PM_{10} , ακόμα και σε αστικές περιοχές, είναι χαμηλότερες από αυτές της Κύπρου. Στην αστική περιοχή της Μπαρτσελόνα οι τιμές φθάνουν μέχρι τα $36,8 \mu\text{g m}^{-3}$ (Viana et al. 2006), ενώ στην Ταραγκόνα της Ισπανίας στα $37,4 \mu\text{g m}^{-3}$ (Querol et al. 2004). Από την άλλη, σε αστικές περιοχές ανατολικά της Κύπρου, όπως στην Κωνσταντινούπολη και το Τελ Αβίβ, οι συγκεντρώσεις αυτές αυξάνονται κατά πολύ, ωστόσο και πάλι είναι χαμηλότερες από αυτές της Κύπρου (Κωνσταντινούπολη: $47 \mu\text{g m}^{-3}$ (Karaca et al., 2005), Τελ Αβίβ: $57 \mu\text{g m}^{-3}$ (Dayan and Levy, 2005)).

Σύμφωνα με τις μέσες συγκεντρώσεις που καταγράφηκαν για τους τρεις σταθμούς, παρατηρούμε ότι για την περιοχή υποβάθρου και την προαστιακή περιοχή της Λεμεσού, τα επίπεδα της σωματιδιακής ύλης, είναι μέσα στα επιτρεπτά όρια της Ευρωπαϊκής Ένωσης, διαφέρουν σημαντικά δηλαδή, από τα $40\mu\text{g m}^{-3}$ για τα σωματίδια PM_{10} . Από την άλλη, στην αστική περιοχή της Λευκωσίας, η οποία υφίσταται τη μεγάλη κυκλοφοριακή κίνηση των οχημάτων, ξεπερνά κατά πολύ την οριακή τιμή, στο μεγαλύτερο μέρος του χρόνου. Επίσης, σύμφωνα με την ΕΕ, οι ημερήσιες τιμές σωματιδιακής μάζας, που ξεπερνούν τα $50\mu\text{g m}^{-3}$, δεν πρέπει να ξεπερνούν τις 35 μέρες το χρόνο. Στην αστική περιοχή της Λευκωσίας, η οριακή αυτή τιμή ξεπερνιέται, για περισσότερες από 35 μέρες. Σύμφωνα με τους Kleanthous et al., κατά την περίοδο 1999-2006, η επιτρεπόμενη 24-ωρη τιμή, ξεπεράστηκε για περίπου 140-200 φορές το χρόνο, δηλαδή πολύ περισσότερες μέρες από τις 35, στην περιοχή της Λευκωσίας.



Σχήμα 9.3: Εποχική διακύμανση της σωματιδιακής μάζας κατά το 2010 και για τις τρεις περιοχές

Εάν συγκρίνουμε τις τιμές αυτές, με τον προηγούμενο χρόνο, το 2010 (Πίνακας 9.3), παρατηρείται σημαντική μείωση στις μέσες συγκεντρώσεις για την Αγία Μαρίνα και τη Λεμεσό, οι οποίες κυμαίνονταν στα $29,76 \pm 16,68\mu\text{g m}^{-3}$ και τα $48,93 \pm 23,54\mu\text{g m}^{-3}$, αντίστοιχα. Ωστόσο, στη Λευκωσία η διαφορά είναι μηδαμινή, αφού το 2010, όπως και το 2011, οι συγκεντρώσεις ξεπέρασαν τα όρια που θεσπίθηκαν από την Ευρωπαϊκή Ένωση και έφτασαν τα $60,28 \pm 28,31\mu\text{g m}^{-3}$.

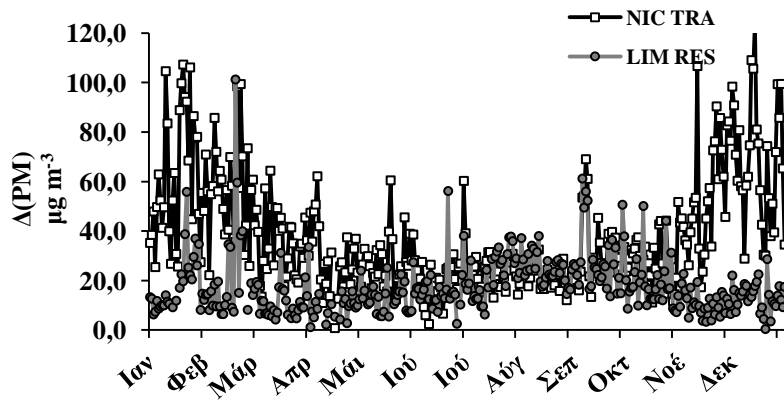
Σταθμός	Μέσος Όρος μg m ⁻³	Τυπική Απόκλιση μg m ⁻³
Αγία Μαρίνα (EMEP)	29,76	16,68
Λευκωσία (NIC TRA)	60,28	28,31
Λεμεσός (LIM RES)	48,93	23,54

Πίνακας 9.3: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα της σωματιδιακής μάζας για το 2010

9.3) Τοπική Διακύμανση Σωματιδιακής Μάζας

Παρατηρώντας το Σχήμα 9.4, βλέπουμε τη διακύμανση της τοπικής σωματιδιακής μάζας κατά τη διάρκεια του 2011. Η τοπική σωματιδιακή μάζα (Δ(PM)) προκύπτει από τη διαφορά των μετρημένων, από τις ζυγίσεις των φίλτρων, τιμών μάζας, μεταξύ των περιοχών της Λευκωσίας και της Λεμεσού με την Αγία Μαρίνα, που είναι περιοχή υποβάθρου και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν σημείο αναφοράς.

Σύμφωνα με τη διακύμανση των τοπικών συγκεντρώσεων της σωματιδιακής μάζας (Σχήμα 9.4), κατά τους καλοκαιρινούς μήνες παρατηρείται μια κάμψη, αφού οι τοπικές πηγές ρύπανσης που οφείλονται τόσο στις βιομηχανικές δραστηριότητες, όσο και στην κυκλοφορία των αυτοκινήτων, μειώνονται προφανώς λόγω των καλοκαιρινών διακοπών. Ο κόσμος απομακρύνεται από τις μεγάλες πόλεις με αποτέλεσμα να μειώνονται τα ποσοστά των ρυπαντών στοιχείων και κατ' επέκταση των ατμοσφαιρικών σωματιδίων. Η τοπική σωματιδιακή μάζα ανέρχεται μέχρι και το ποσοστό του 60% και 48% της ολικής μάζας για τη Λευκωσία και τη Λεμεσό αντίστοιχα. Η λογική αυτή διαφορά, στα ποσοστά της τοπικής μάζας, οφείλεται στην περιοχή που βρίσκεται ο κάθε δειγματολήπτης και στο μέγεθος της περιοχής δειγματοληψίας. Η υπέρβαση των επιτρεπόμενων ορίων από την Ευρωπαϊκή Ένωση παρατηρείται κυρίως για τη Λευκωσία για μεγάλο χρονικό διάστημα και κατά την περίοδο των χειμερινών μηνών λόγω της μεγάλης κυκλοφοριακής κίνησης και της βιομηχανικής δραστηριότητας. Στη Λεμεσό, υπέρβαση των οριακών τιμών από τις τοπικές πηγές, παρατηρείται μόνο σε τέσσερις ημέρες κατά τη διάρκεια του χρόνου.



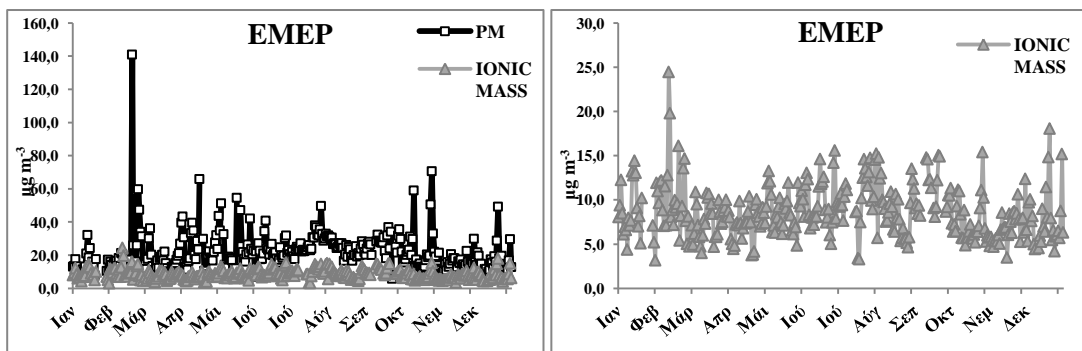
Σχήμα 9.4: Διακύμανση τοπικής σωματιδιακής μάζας για το 2011

Η Κύπρος συνήθως, δέχεται τα επεισόδια σκόνης από τη Σαχάρα, 6-8 φορές το χρόνο, ενώ αυτά τα φαινόμενα παρατηρούνται κυρίως την άνοιξη. Σύμφωνα με άλλες μελέτες για τη Μεσόγειο Θάλασσα, έχει βρεθεί ότι για περιοχές υποβάθρου, το 50% των υπερβάσεων που παρατηρούνται οφείλονται σε επεισόδια σκόνης, ενώ για αστικές και υπεραστικές περιοχές, το 20% οφείλονται σε τέτοια επεισόδια (Rodriguez et al., 2002). Με βάση τώρα τα δικά μας αποτελέσματα, τα επεισόδια σκόνης δεν φαίνεται να επηρέασαν τις συγκεντρώσεις για την περιοχή υποβάθρου και την προαστιακή περιοχή της Λεμεσού, στις οποίες δεν υπήρχαν υπερβάσεις των τιμών που θεσπίστηκαν από την ΕΕ, στις συγκεντρώσεις των PM_{10} . Ωστόσο, καταλήγουμε στο συμπέρασμα, ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις αερολυμάτων που καταγράφηκαν για τη Λευκωσία και οι υπερβάσεις, που ήταν αρκετές κατά τη διάρκεια του χρόνου, οφείλονται σε μεγαλύτερο ποσοστό στις τοπικές ανθρωπογενείς επιδράσεις, και σε μικρότερο ποσοστό στη μεταφορά σκόνης από την έρημο της Σαχάρας.

9.4) Διακύμανση Ιοντικής Μάζας

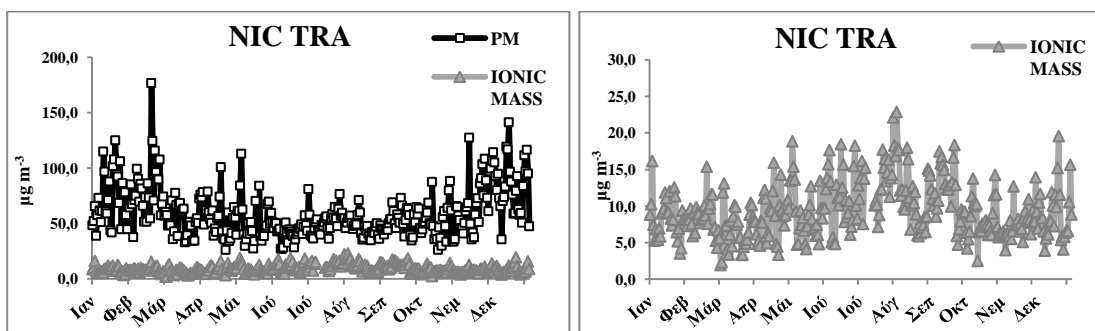
Οι συγκεντρώσεις της ιοντικής μάζας παρουσιάζουν παρόμοια εποχική διακύμανση με τη σωματιδιακή μάζα, σύμφωνα με τα Σχήματα 9.5 και 9.6 (α, β), όπου παρουσιάζονται οι διακυμάνσεις για την περιοχή υποβάθρου της Αγίας Μαρίνας και την περιοχή της Λευκωσίας και της Λεμεσού. Και στις δύο περιοχές παρουσιάζονται κάποια σημεία, για τις ίδιες χρονικές περιόδους, με πολύ υψηλές συγκεντρώσεις, τόσο για την ιοντική, όσο και για τη σωματιδιακή μάζα, σε σχέση με το υπόλοιπο χρονικό διάστημα, οι οποίες εντοπίζονται μεταξύ Φεβρουαρίου - Μαρτίου, και Οκτωβρίου - Νοεμβρίου, ενώ για τη

Λευκωσία εντοπίζονται και κάποιες αυξημένες συγκεντρώσεις κατά τους καλοκαιρινούς μήνες. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις που παρατηρούνται και στις τρεις περιοχές, πιθανώς να οφείλονται στη μεταφορά σκόνης από τη γειτονική έρημο Σαχάρα και τη Μέση Ανατολή, ενώ για τη Λευκωσία οι αυξήσεις οφείλονται σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες.

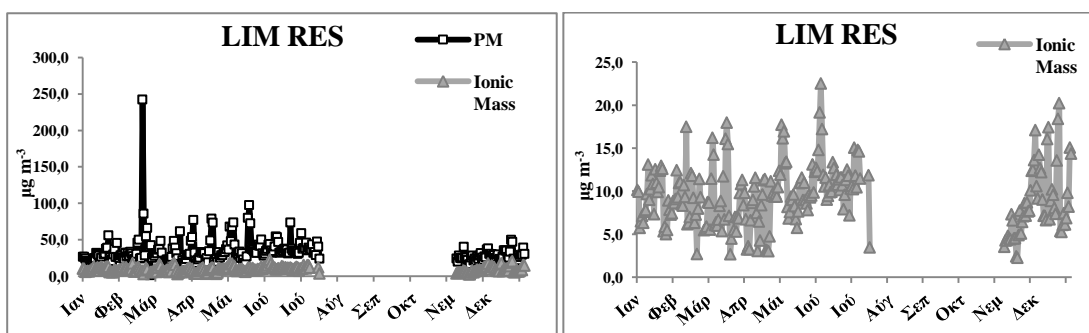


Σχήμα 9.5: Εποχική διακύμανση της ιοντικής και της σωματιδιακής μάζας (αριστερά) και της ιοντικής μάζας (δεξιά) στην περιοχή υποβάθρου της Αγίας Μαρίνας.

(α)



(β)



Σχήμα 9.6: (α) Εποχική διακύμανση της ιοντικής και της σωματιδιακής μάζας (αριστερά) και της ιοντικής μάζας (δεξιά) στην αστική περιοχή της Λευκωσίας. (β) Εποχική διακύμανση της ιοντικής και της σωματιδιακής μάζας (αριστερά) και της ιοντικής μάζας (δεξιά) στην αστική περιοχή της Λεμεσού.

Στον Πίνακα 9.4, παρουσιάζονται τα κύρια ανιόντα και κατιόντα στα PM₁₀ σωματίδια που μετρήθηκαν κατά το 2011 με τις μέσες συγκεντρώσεις και τις τυπικές αποκλίσεις (neq m⁻³), ενώ στο Σχήμα 9.7 παρουσιάζεται η μηνιαία διακύμανση αυτών. Όπως ήταν αναμενόμενο, στην περιοχή υποβάθρου (EMEP) οι τιμές των γραμμοισοδυνάμων είναι μικρότερες από τις άλλες δύο περιοχές, για τις οποίες οι τιμές είναι ανάλογες με την περιοχή της δειγματοληψίας και τις πηγές που τις επηρεάζουν ξεχωριστά.

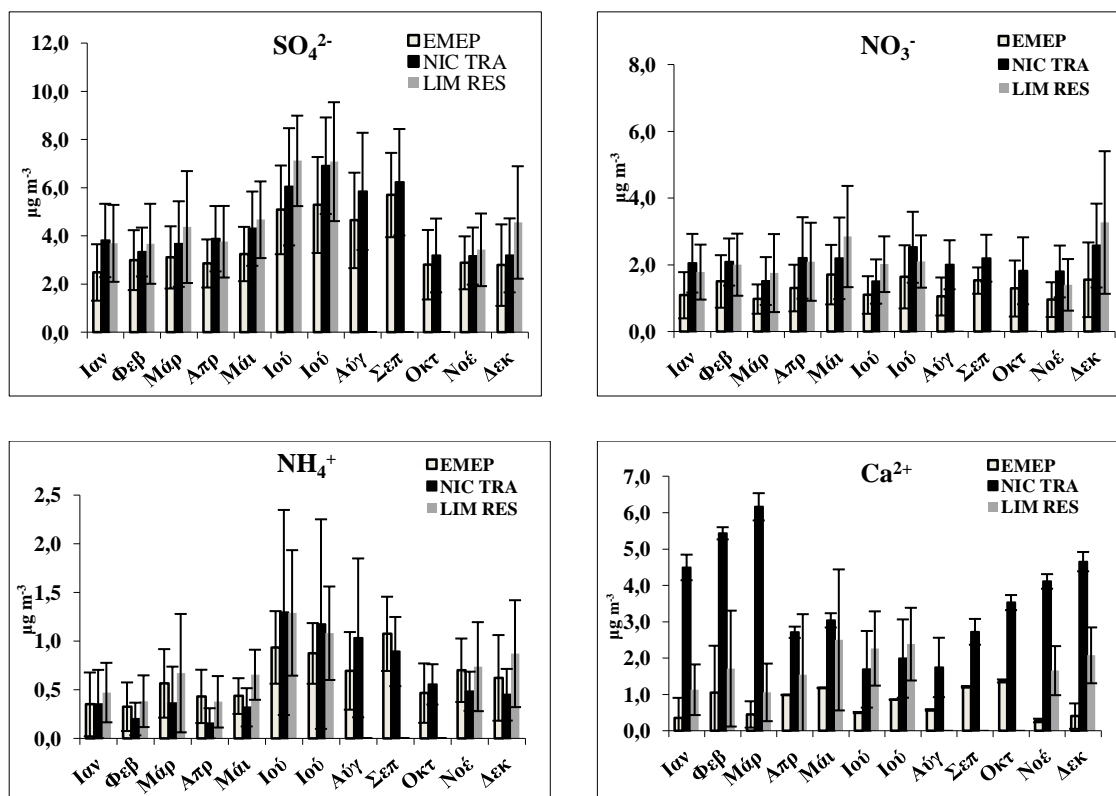
neq m ⁻³ Σταθμός	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Σ(ανιόντα)/ Σ(κατιόντα)
EMEP	21,01 ± 12,49	18,61 ± 9,46	33,75 ± 22,08	9,63 ± 11,86	0,61 ± 0,26
NIC TRA	32,87 ± 15,78	23,04 ± 11,31	33,24 ± 35,54	56,79 ± 52,83	0,70 ± 0,47
LIM RES	35,02 ± 21,85	23,62 ± 11,40	38,95 ± 29,32	22,13 ± 16,40	0,70 ± 0,30

Πίνακας 9.4: Συγκεντρωτικές μέσες τιμές που μετρήθηκαν για τα κύρια ιόντα της ατμόσφαιρας και οι τυπικές τους αποκλίσεις καθώς και ο λόγος του αθροίσματος των κατιόντων προς το άθροισμα των ανιόντων (σε neq m⁻³)

Αν παρατηρήσουμε τη μηνιαία διακύμανση των κύριων ανιόντων (NO₃⁻ και SO₄²⁻) και των κύριων κατιόντων (NH₄⁺ και Ca²⁺) (Σχήμα 9.7), οι μέγιστες τιμές για τα ανιόντα και για το αμμώνιο παρατηρούνται τους καλοκαιρινούς μήνες, λόγω της απουσίας υγρής εναπόθεσης και της παρουσίας υψηλής φωτοχημείας, συνθήκες οι οποίες ευνοούν το σχηματισμό δευτερογενών σωματιδίων στην περιοχή (Mihalopoulos et al., 2007). Το Ca²⁺ από την άλλη, παρουσιάζει διαφορετικές διακυμάνσεις για τις τρεις περιοχές και αυτό οφείλεται στην πηγή προέλευσής του.

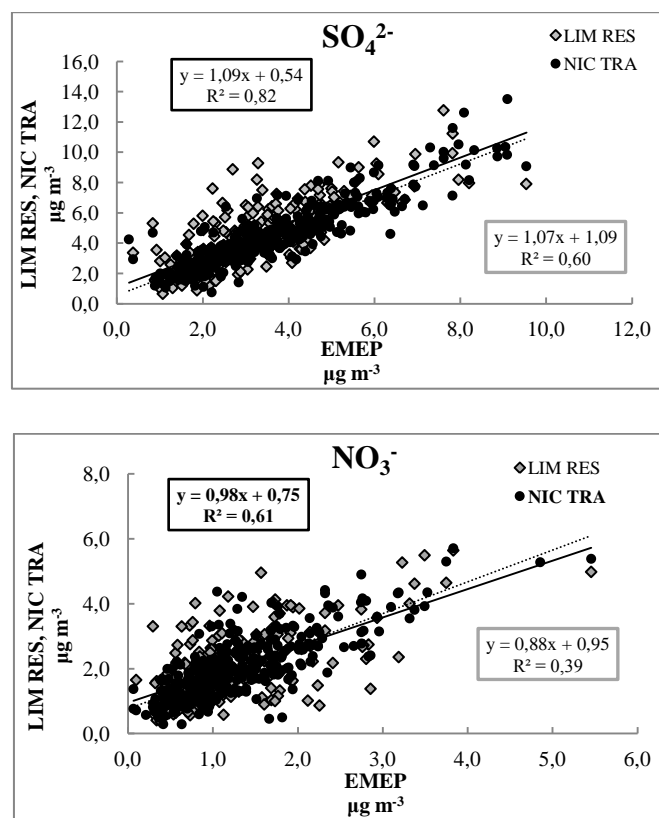
Τα ιόντα Ca²⁺ υφίστανται σε μεγάλες συγκεντρώσεις στο φλοιό της Γης, γι' αυτό και σαν κύρια πηγή εκπομπής τους έχουν το έδαφος. Έτσι λοιπόν, θα περιμέναμε, οι συγκεντρώσεις των ιόντων Ca²⁺, να αυξάνονται τους καλοκαιρινούς μήνες, λόγω του ότι τα σωματίδια από το έδαφος αιωρούνται πιο εύκολα, κατά τη ξηρή περίοδο του καλοκαιριού, όπου και οι ανέμοι είναι εντονότεροι. Επιπρόσθετα, στις περιοχές όπου υπάρχει κυκλοφοριακή κίνηση, περιμένουμε ακόμα μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, λόγω επαναώρησης των σωματιδίων από την κίνηση των αυτοκινήτων. Δηλαδή, τα σωματίδια Ca²⁺ που υπολογίζονται, δεν είναι απαραίτητα της συγκεκριμένης χρονικής περιόδου, αλλά μπορεί να υφίστανται και σωματίδια, από παλαιότερα, τα οποία

κάθονται στο έδαφος και επαναιωρούνται από το έδαφος λόγω της κίνησης των οχημάτων. Συμπερασματικά, οι συγκεντρώσεις αυτών των σωματιδίων είναι μεγαλύτερες στις μεγαλουπόλεις, έναντι της περιοχής υποβάθρου, όπου η διακύμανση είναι σταθερή, αφού το Ca^{2+} που υπολογίζεται για την περιοχή προέρχεται μόνο από το έδαφος. Από την άλλη, μεταξύ των δύο πόλεων, η Λευκωσία παρουσιάζει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ιόντων Ca^{2+} από τη Λεμεσό και αυτές οι συγκεντρώσεις παρουσιάζουν μια αυξημένη τάση τους χειμερινούς μήνες, η οποία αντριστρέφεται από τον Απρίλιο μέχρι και το Σεπτέμβριο (Σχήμα 9.7). Αυτό, παρατηρείται λόγω της μειωμένης κίνησης των οχημάτων κατά τους καλοκαιρινούς μήνες από την πόλη της Λευκωσίας. Στη Λεμεσό, παρατηρείται μια αντίστροφη τάση, σε σχέση με τη Λευκωσία. Οι συγκεντρώσεις αυξάνονται κατά τους καλοκαιρινούς μήνες, αφού οι ανέμοι στην περιοχή είναι εντονότεροι και τα σωματίδια ελευθερώνονται πιο εύκολα λόγω της ξηρότητας του καιρού. Η κίνηση των αυτοκινήτων δεν επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό, αφού διατηρείται στα ίδια επίπεδα ολόκληρο το χρόνο.

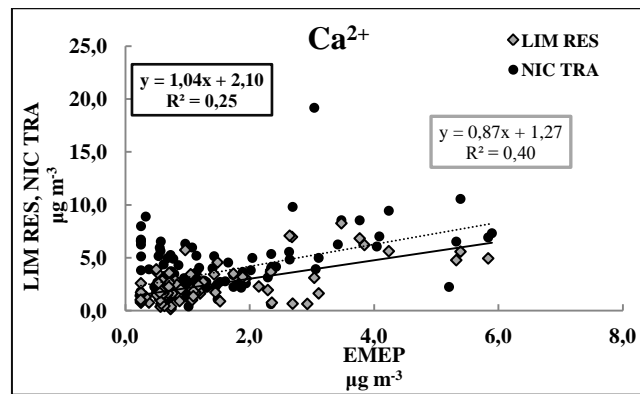


Σχήμα 9.7: Μηνιαίες διακυμάνσεις για τα κύρια ιόντα των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ και Ca^{2+}

Για τα νιτρικά και θειικά ιόντα, όσο και για αμμωνιακά, στα τρία διαφορετικά περιβάλλοντα, οι συγκεντρώσεις μεταξύ τους συσχετίζονται πολύ καλά και αυτό φαίνεται από τις συσχετίσεις των συγκεντρώσεων για Λευκωσία/Λεμεσό προς την περιοχή της Αγίας Μαρίνας για τα NO_3^- και τα SO_4^{2-} , με κλίση πολύ κοντά στο 1 (Σχήμα 9.8 α, β). Οι πολύ καλές συσχετίσεις μεταξύ των ιόντων αυτών, δείχνουν μια καλή συσχέτιση και μεταξύ των πηγών τους. Κύριες σημαντικές πηγές, αποτελούν οι δευτερογενείς πηγές και οι φωτοχημικές διεργασίες. Οι συσχετίσεις μεταξύ των περιοχών δειγματοληψίας για το Ca^{2+} (Σχήμα 9.9), δεν είναι πολύ καλές και αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα, ότι το Ca^{2+} δεν επηρεάζεται μόνο από τη σκόνη του εδάφους και τα επεισόδια σκόνης από τις ερήμους που επηρεάζουν και τις τρεις περιοχές, αλλά προέρχεται και από τοπικές πηγές στη Λευκωσία και τη Λεμεσό.



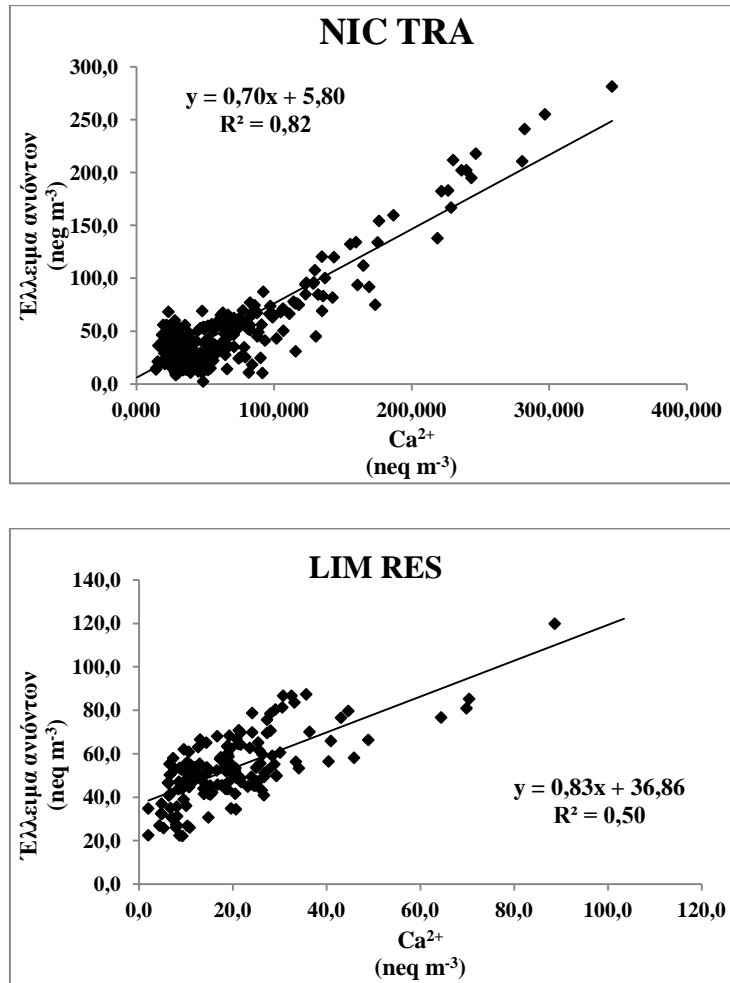
Σχήμα 9.8: Συσχέτιση των συγκεντρώσεων των (α) θεικών και (β) νιτρικών ιόντων μεταξύ Λευκωσίας (NIC TRA)/Λεμεσού (LIM RES) και Αγίας Μαρίνας (EMEP)



Σχήμα 9.9: Συσχέτιση των συγκεντρώσεων των ιόντων ασβεστίου μεταξύ Λευκωσίας (NIC TRA)/Λεμεσού (LIM RES) και Αγίας Μαρίνας (EMEP)

Το ιοντικό ισοζύγιο είναι ένα σημαντικό εργαλείο ώστε να εξεταστεί η πληρότητα των ιοντικών σωματιδίων. Για να προσδιοριστεί το ισοζύγιο, εξετάζονται οι λόγοι του αθροίσματος των ανιόντων προς το άθροισμα των κατιόντων ($\Sigma(\text{κατιόντα})/\Sigma(\text{ανιόντα})$ σε neq m^{-3}) και για τις τρεις περιοχές (Πίνακας 9.4). Εάν υφίσταται η παρουσία όλων των χημικών ειδών με τη μορφή ιόντων, ο λόγος πρέπει να είναι ίσος ή πολύ κοντά με τη μονάδα. Αποκλίσεις από τη μονάδα, σημαίνει ότι κάποια ιόντα δεν συμπεριλαμβάνονται.

Από τα αποτελέσματα, προκύπτει ότι, και για τις τρεις περιοχές, τα ανιόντα είναι συστηματικά χαμηλότερα σε γραμμοισοδύναμα από τα κατιόντα. Οι λόγοι $\Sigma(\text{ανιόντα})/\Sigma(\text{κατιόντα})$, είναι και για τις τρεις περιοχές, μικρότεροι από τη μονάδα κάτι που αρχικά υποδηλώνει ότι τα κατιόντα δεν εξουδετερώνονται επαρκώς από τα ανιόντα στην ατμόσφαιρα. Αυτό το έλλειμα στα ανιόντα πιθανώς οφείλεται στην παρουσία ιόντων CO_3^{2-} στα ατμοσφαιρικά δείγματα που σχετίζονται με τα ιόντα Ca^{2+} , σχηματίζοντας το CaCO_3 και τα οποία δεν υπολογίζονται κατά την ανάλυση με την ανιοντική χρωματογραφία. Για να διαπιστωθεί εάν όντως υφίσταται η παρουσία των CO_3^{2-} στα αερολύματα, γίνεται συσχετισμός του ελλείματος των ανιόντων με τα Ca^{2+} . Στα Σχήματα 9.10 α και β, παρουσιάζεται ο συσχετισμός του ελλείματος αυτού με τα SO_4^{2-} για την αστική περιοχή της Λευκωσίας (NIC TRA) και για την προαστιακή περιοχή της Λεμεσού (LIM RES). Η κλίση και για τις τρεις περιοχές κυμαίνεται μεταξύ 0,50 - 0,81 (η συσχέτιση για την Αγία Μαρίνα δεν παρουσιάζεται). Πρόκειται για καλές συσχετίσεις, κυρίως για την Λευκωσία, οπότε επιβεβαιώνεται η πιθανότητα ότι το έλλειμα το ανιόντων οφείλεται στα CO_3^{2-} , που συνεισφέρουν στη μάζα των αερολυμάτων.



Σχήμα 9.10: Συσχετισμός του ελλείματος των ανιόντων προς τα Ca²⁺ για Λευκωσία (πάνω) και Λεμεσό (κάτω)

9.5) Πηγές Σωματιδίων

Όπως προαναφέρθηκε στην Εισαγωγή, οι πηγές των σωματιδίων ποικίλουν και έχουν γίνει πολλές έρευνες στον προσδιορισμό των πηγών αυτών. Πάνω σ' αυτό βασίζεται και ο λόγος που χρησιμοποιούνται για τις αναλύσεις, τρία διαφορετικά περιβάλλοντα. Όπως είναι προφανές, οι πηγές των σωματιδίων σε μια περιοχή υποβάθρου χωρίς βιομηχανική επίδραση και κυκλοφοριακή κίνηση θα είναι πολύ διαφορετικές από τις περιοχές στις οποίες η δειγματοληψία πραγματοποιείται είτε στο κέντρο της πόλης, είτε σε μια κατοικημένη, προαστιακή περιοχή. Η γεωγραφική θέση της περιοχής που εξετάζεται, εάν δηλαδή βρίσκεται σε παράκτιο ή όχι τμήμα της Κύπρου, επίσης παίζει σημαντικό ρόλο.

Σταθμός μg m ⁻³	Summer (Dry)			Winter (Wet)			Summer/ Winter		
	EMEP	NIC TRA	LIM RES	EMEP	NIC TRA	LIM RES	EMEP	NIC TRA	LIM RES
SO ₄ ²⁻	4,18	5,12	5,96	2,69	3,33	3,74	1,55	1,54	1,60
NO ₃ ⁻	1,22	1,87	2,17	1,09	1,89	1,83	1,12	0,99	1,19
NH ₄ ⁺	0,69	0,74	1,01	0,48	0,26	0,53	1,44	2,80	1,90

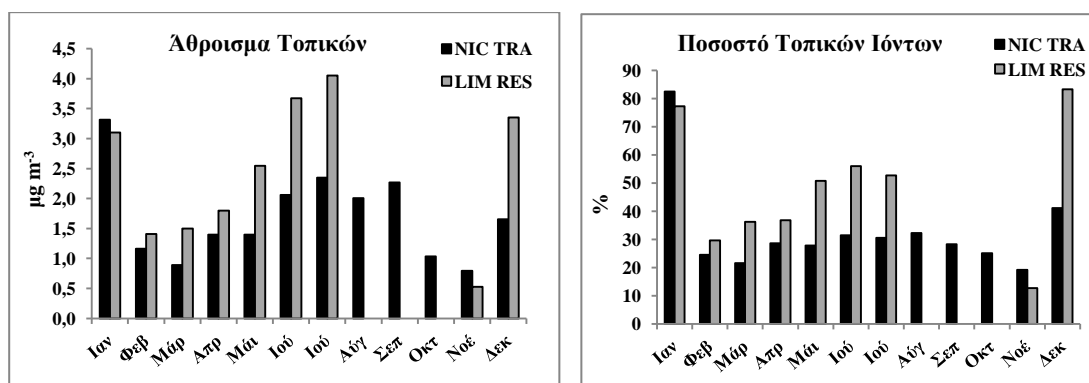
Πίνακας 9.5: Συγκεντρώσεις κύριων ιόντων για την ξηρή περίοδο (Μάιος – Οκτώβρης) και για την υγρή περίοδο (Νοέμβριος – Απρίλιος) του χρόνου, καθώς και ο λόγος των ιόντων της ξηρής προς την υγρή περίοδο.

Παρατηρώντας τις συγκεντρώσεις των κύριων ιόντων, γενικά, ο λόγος μεταξύ καλοκαιριού και χειμώνα που προκύπτει, δίνει τιμές σύμφωνα με τις οποίες οι συγκεντρώσεις κατά την ξηρή περίοδο του καλοκαιριού είναι μεγαλύτερες από αυτές για την υγρή περίοδο του χειμώνα, και μάλιστα, για συγκεκριμένα ιόντα και σταθμούς οι συγκεντρώσεις είναι πολύ μεγαλύτερες (π.χ SO₄²⁻).

Αρχικά, παρακολουθώντας τη διακύμανση των SO₄²⁻, οι συγκεντρώσεις και για τις δύο περιόδους του χρόνου είναι μεγαλύτερες για Λευκωσία και Λεμεσό, έναντι της Αγίας Μαρίνας, λόγω της παρουσίας και των ανθρωπογενών επιδράσεων, πέρα από τις φυσικοχημικές, αν και ο λόγος που προκύπτει μεταξύ των δύο εποχών είναι σχεδόν ο ίδιος και για τις τρεις περιοχές. Για Λευκωσία και Λεμεσό, οι συγκεντρώσεις των θεικών ιόντων είναι μεγαλύτερες για την ξηρή περίοδο σε σχέση με την υγρή, λόγω της αυξημένης φωτοχημικής οξείδωσης του SO₂ σε SO₄²⁻. Παρόμοια αύξηση των θεικών ιόντων έχουν δείξει και άλλες έρευνες στην Αττάλεια της Τουρκίας (Gullu et al., 2000) και στα βουνά Whiteface (Husain et al., 1982).

Καθώς αναμενόταν ότι ο λόγος των NO₃⁻ θα κυμαινόταν όπως και για τα SO₄²⁻, εντούτοις είναι μικρότερος, ενώ οι συγκεντρώσεις για τις δύο εποχές είναι πολύ κοντά μεταξύ τους και για τη Λευκωσία είναι σχεδόν ίδιες. Ωστόσο, η έστω και μερική αύξηση που παρατηρείται κατά τους καλοκαιρινούς μήνες οφείλεται στην οξείδωση πρόδρομων αερίων (NO_x) λόγω της αυξημένης έντασης της ακτινοβολίας κατά τους καλοκαιρινούς μήνες. Γενικότερα, οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις που παρατηρούνται κατά την υγρή περίοδο του χειμώνα, οφείλονται στην απομάκρυνση των ιόντων από την ατμόσφαιρα λόγω των βροχοπτώσεων.

Έτσι, έγινε μια προσπάθεια να προσδιοριστούν οι πηγές που επηρεάζουν ολόκληρο το νησί και προέρχονται από μεταφορές μακράς εμβέλειας (long range transport) και αυτές που οφείλονται σε τοπικές πηγές. Για να γίνει αυτό, από τις συγκεντρώσεις των ιόντων που μετρήθηκαν για κάθε περιοχή ξεχωριστά, αφαιρέθηκαν οι συγκεντρώσεις υποβάθρου, ώστε να προκύψουν οι τοπικές συγκεντρώσεις για Λευκωσία και Λεμεσό. Οι συγκεντρώσεις υποβάθρου, αυτές δηλαδή που μετρήθηκαν από τα δείγματα PM₁₀ για την Αγία Μαρίνα, είναι αυτές που δεν υφίστανται καμία επίδραση από βιομηχανικές δραστηριότητες, κυκλοφοριακή κίνηση ή άλλες ανθρωπογενείς πηγές, παρά μόνο τυχόν αέριες μάζες που επηρεάζουν ολόκληρο το νησί και για το λόγο αυτό θεωρούνται περιοχικές πηγές. Αν από τις άλλες δύο περιοχές αφαιρεθούν οι περιοχικές αυτές επιδράσεις, προκύπτουν τότε οι τοπικές επιδράσεις. Τα αποτελέσματα του μέσου όρου των τοπικών συγκεντρώσεων από τα κύρια ιόντα και οι τυπικές αποκλίσεις παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.6. Η μηνιαία διακύμανση και το ποσοστό των τοπικών συνολικών ιόντων προς τις συνολικές συγκεντρώσεις των ιόντων της Αγίας Μαρίνα παρουσιάζονται στα Σχήματα 9.11.



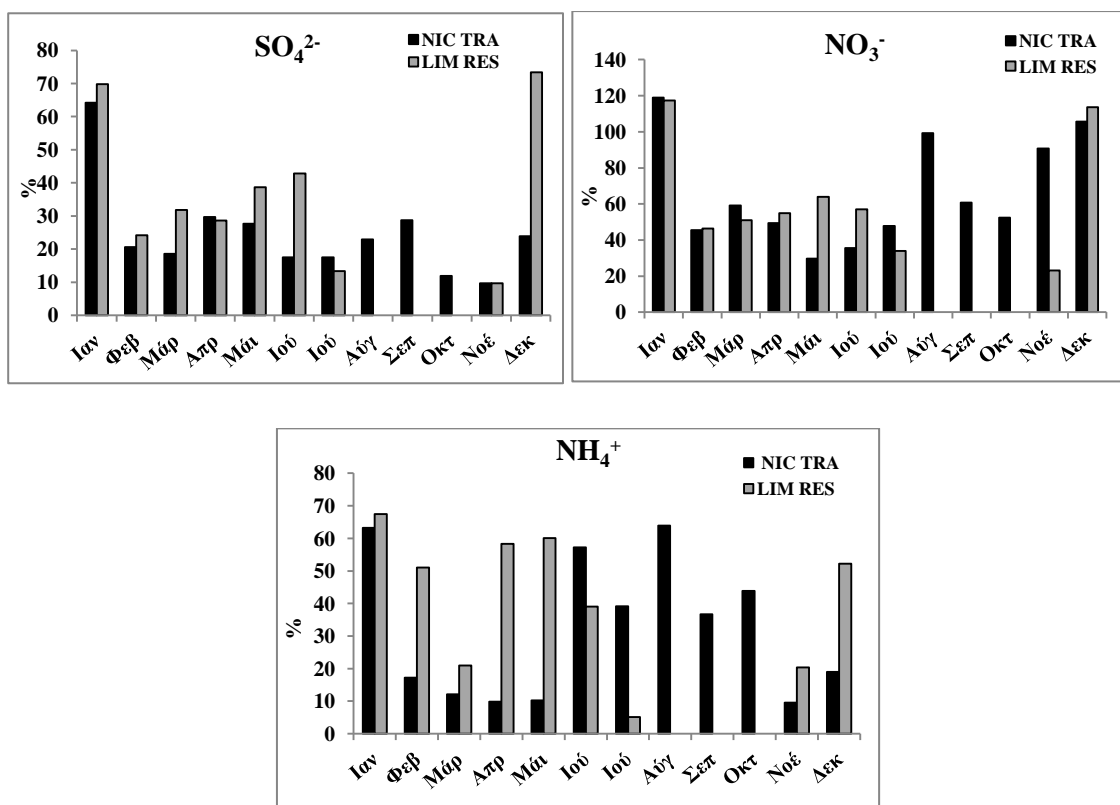
Σχήμα 9.11: (δεξιά) Αθροισμα τοπικών κύριων ιόντων και (αριστερά) το ποσοστό των τοπικών κύριων ιόντων στις συνολικές συγκεντρώσεις των ιόντων στην περιοχή υποβάθρου.

Σταθμός	Μέσος Όρος Τοπικών Ιόντων (µg m ⁻³)	Μέσο Ποσοστό Τοπικών Ιόντων (προς την περιοχή υποβάθρου)
NIC TRA	1,69	33%
LIM RES	2,44	48%

Πίνακας 9.6: Αθροισμα των τοπικών κύριων ιόντων και το ποσοστό της τοπικής ιοντικής συνεισφοράς

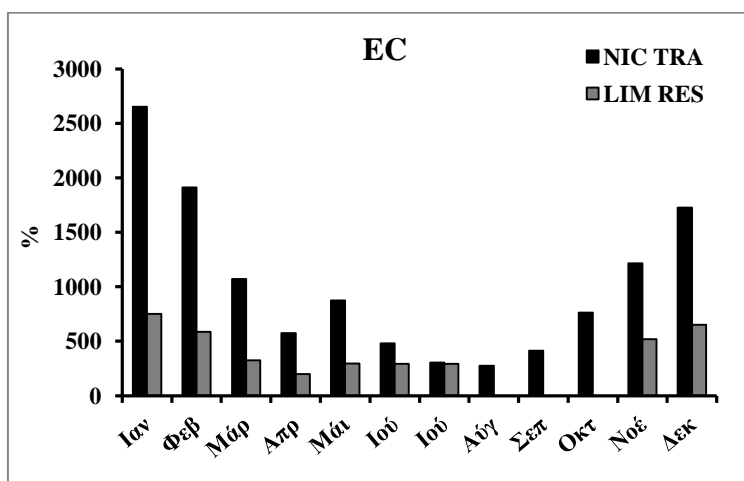
Όπως παρατηρούμε από τα Σχήματα 9.12, η συνεισφορά των τοπικών ιόντων είναι σημαντική για τον Ιανουάριο και το Δεκέμβριο, όπου τα ποσοστά των περιοχών της Λευκωσίας και της Λεμεσού προς την περιοχή της Αγίας Μαρίνας στο 82% με 78% αντίστοιχα για τον Ιανουάριο και στο 38% με 80% για το Δεκέμβριο. Τους μήνες αυτούς, σημαντικές είναι οι καύσεις ορυκτών καυσίμων, είτε από την κίνηση των οχημάτων, είτε από τη θέρμανση των σπιτιών, ως οι κύριες τοπικές πηγές. Κατά τους καλοκαιρινούς μήνες, η μεγάλη μείωση του ποσοστού των τοπικών πηγών, κυρίως για τη Λευκωσία, εξηγείται από το γεγονός της μαζικής εξόδου των κατοίκων από την πόλη, λόγω των διακοπών και των υψηλών θερμοκρασιών.

Πιο συγκεκριμένα, στα σχήματα που ακολουθούν παρουσιάζονται οι μηνιαίες διακυμάνσεις των ποσοστών των τοπικών SO_4^{2-} , NO_3^- και NH_4^+ ιόντων προς τις συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν για την Αγία Μαρίνα (Σχήμα 9.12).



Σχήμα 9.12: Μηνιαίες διακυμάνσεις των κύριων τοπικών ιόντων προς τη σωματιδιακή μάζα στην περιοχή υποβάθρου (Αγία Μαρίνα)

Τα ποσοστά που προκύπτουν, δείχνουν τις συγκεντρώσεις των τοπικών πηγών σε σύγκριση με τη σωματιδιακή μάζα στην Αγία Μαρίνα και πόσο υψηλές είναι οι αυτές οι συγκεντρώσεις σε σχέση με την περιοχή υποβάθρου. Για τα SO_4^{2-} και τα NH_4^+ ιόντα, οι συγκεντρώσεις στη Λευκωσία είναι χαμηλότερες απ' ό,τι στη Λεμεσό με 37% προς 24%, αντίστοιχα, για τα θειικά και 42% προς 32% για τα αμμωνιακά. Από την άλλη, στα NO_3^- , τα ποσοστά των τοπικών πηγών, είναι υψηλά και πολύ κοντά μεταξύ των δύο πόλεων, όπως είναι αναμενόμενο λόγω των τοπικών πηγών του NO_x , καθώς και λόγω θερμοδυναμικών συνθηκών που ευνοούν την παραγωγή νιτρικού αμμωνίου. Τα αυξημένα ποσοστά των τοπικών SO_4^{2-} και NO_3^- το χειμώνα, δείχνουν τη σημαντικότητα των πηγών τους αυτή την περίοδο, που είναι κυρίως οι καύσεις και συσχετίζονται πολύ καλά με τη μηνιαία διακύμανση του τοπικού στοιχειακού άνθρακα, που είναι κατ' εξοχήν ανθρωπογενούς προέλευσης και σαν τοπικές πηγές του είναι οι επίσης καύσεις (Σχήμα 9.13).



Σχήμα 9.13: Μηνιαία διακύμανση τοπικού στοιχειακού άνθρακα κατά τη διάρκεια του 2011

9.5.1) Σωματίδια Θαλάσσιας Προέλευσης

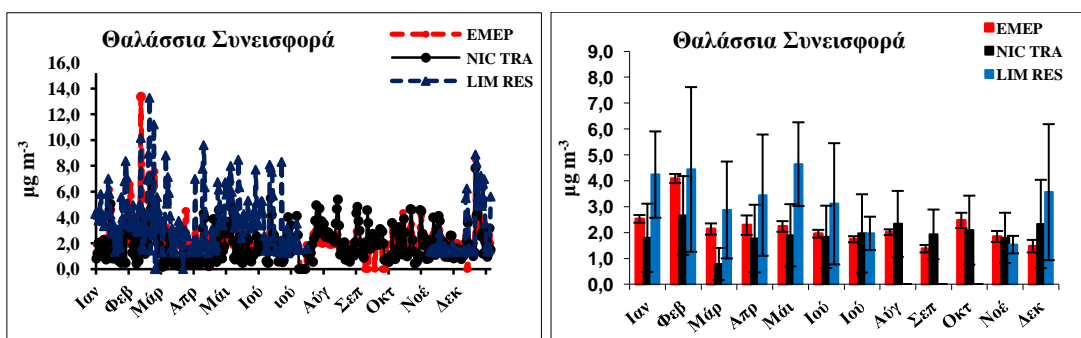
Όπως προαναφέρθηκε, η θάλασσα αποτελεί σημαντική πηγή αιωρούμενων σωματιδίων. Τα σωματίδια θαλάσσιας προέλευσης, που εκπέμπονται από τις θάλασσες και τους ωκεανούς, συνεισφέρουν σημαντικά στο παγκόσμιο ισοζύγιο μάζας της ατμόσφαιρας (Seinfeld and Pandis, 1998; Lewis and Schwartz, 2004). Τα σωματίδια αυτά, προέρχονται από τη δημιουργία φυσαλίδων πάνω από την επιφάνεια της θάλασσας ή μέσω της θραύσης των κυμάτων από την επίδραση του ανέμου. Οι εκπομπές των

σωματιδίων από τη θάλασσα, εξαρτώνται από την ταχύτητα του ανέμου στην επιφάνειά της. Τα σωματίδια θαλάσσιας προέλευσης κατέχουν σημαντικό ρόλο σε διάφορες διαδικασίες που πραγματοποιούνται στην ατμόσφαιρα και αποτελούν πυρήνες συμπύκνωσης συννέφων, περισσότερο αποτελεσματικά από άλλα είδη σωματιδίων. Επιπλέον, σκεδάζουν και αυτά με τη σειρά τους την ηλιακή ακτινοβολία και επομένως επηρεάζουν το ατμοσφαιρικό ισοζύγιο της ακτινοβολίας (Satheesh and Lubin, 2003).

Το NaCl αποτελεί το 85% των αλάτων της θάλασσας και αντιπροσωπεύει πολύ καλά τη χημική σύσταση των σωματιδίων θαλάσσιας προέλευσης (Sellegri et al., 2001; Moldanová and Ljungström, 2001). Τα θειικά άλατα (CaSO_4 και MgSO_4) και τα χλωρίδια (MgCl_2 και KCl), συμπληρώνουν επίσης τη σύσταση των αερολυμάτων της θάλασσας (Tang et al., 1997).

Τα κύρια ιόντα θαλάσσιας προέλευσης είναι το Na^+ , το Cl^- , το Mg^{2+} , το ss-K^+ , το ss-Ca^{2+} και το ss-SO_4^{2-} , από τα οποία το Na^+ , θεωρείται ότι είναι αποκλειστικά θαλάσσιας προέλευσης. Το Cl^- και το Mg^{2+} , έχουν σαν κύρια πηγή τους, την επίδραση της θάλασσας και για το λόγο αυτό για τον υπολογισμό της θαλάσσιας συνεισφοράς τους χρησιμοποιούνται όπως μετρήθηκαν. Για τα ιόντα K^+ , Ca^{2+} και SO_4^{2-} , υπολογίζονται με βάση το Na^+ που αποτελεί στοιχείο αναφοράς θαλάσσιας προέλευσης.

Η εποχική και η μηνιαία διακύμανση των θαλάσσιας συνεισφοράς φαίνεται στο Σχήμα 9.14, καθώς και οι μέσες συγκεντρώσεις με τις τυπικές αποκλίσεις για κάθε περιοχή στον Πίνακα 9.7 και για τους χειμερινούς και καλοκαιρινούς μήνες ξεχωριστά.



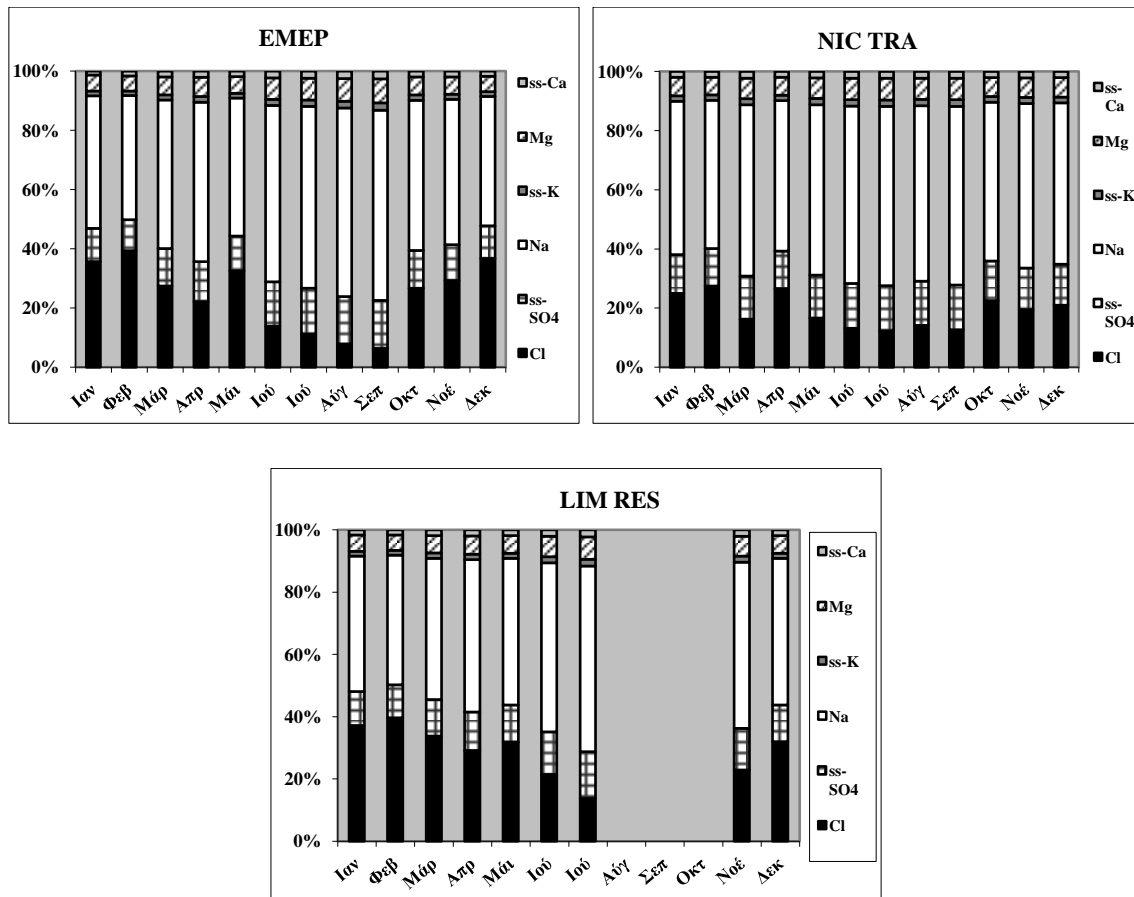
Σχήμα 9.14: Εποχική και μηνιαία διακύμανση της θαλάσσιας συνεισφοράς για τις τρεις περιοχές

Από τα παραπάνω, προκύπτει ότι τα ιόντα που προέρχονται από τη θάλασσα, παρουσιάζουν υψηλότερες συγκεντρώσεις και μεγαλύτερες διακυμάνσεις (Σχήμα 9.14) κατά τη χειμερινή περίοδο λόγω του άστατου καιρού, ο οποίος ενισχύει τις συγκεντρώσεις των σωματιδίων που ελευθερώνονται από εκρήξεις φυσαλίδων της θάλασσας. Οι συγκεντρώσεις των σωματιδίων αυτών, μειώνονται κατά την περίοδο της άνοιξης και ελαχιστοποιούνται τους καλοκαιρινούς μήνες, ενώ οι διακυμάνσεις τους ακολουθούν παρόμοια τάση. Τα σωματίδια της θάλασσας, λόγω του μεγάλου μεγέθους τους, παραμένουν για μικρό χρονικό διάστημα στην ατμόσφαιρα και απομακρύνονται γρήγορα μετά από έντονα φαινόμενα βροχοπτώσεων και καταιγίδας. Κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, όπου τα φαινόμενα αυτά απουσιάζουν και η θάλασσα είναι ήρεμη, η παραγωγή σωματιδίων δεν ευνοείται και έτσι εξηγούνται οι χαμηλές συγκεντρώσεις και οι μικρές διακυμάνσεις στο Σχήμα 9.14.

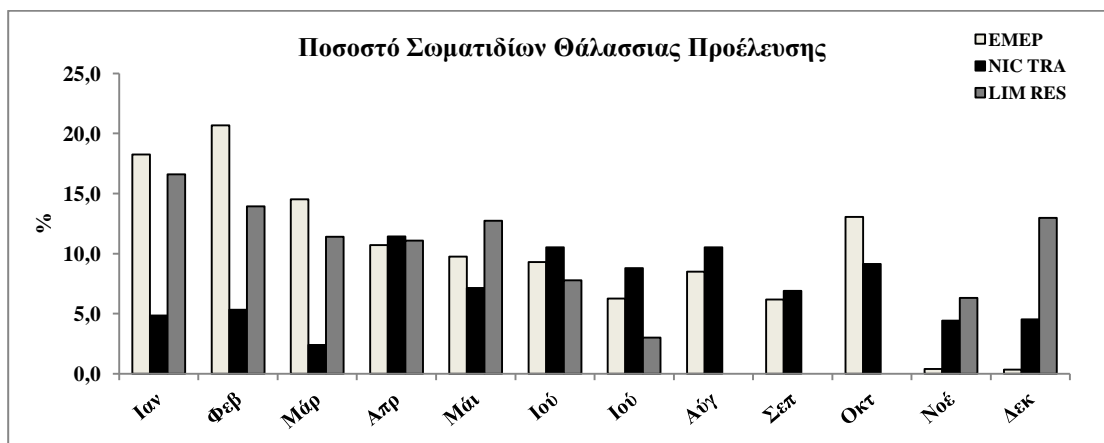
$\mu\text{g m}^{-3}$ Σταθμός	Καλοκαίρι	Χειμώνας
EMEP	1,97 ± 0,61	2,40 ± 1,17
NIC TRA	2,01 ± 1,25	1,86 ± 1,24
LIM RES	3,24 ± 1,53	3,35 ± 2,01

Πίνακας 9.7: Μέσες συγκεντρώσεις και τυπικές αποκλίσεις των σωματιδίων θαλάσσιας προέλευσης για τους καλοκαιρινούς και του χειμερινούς μήνες, αντίστοιχα.

Όπως φαίνεται και από τα Σχήματα 9.15 για τις τρεις περιοχές, η κύρια συνεισφορά στη θαλάσσια επίδραση προέρχεται από το Na^+ , το οποίο, όπως προαναφέρθηκε είναι κατ'εξοχήν θαλάσσιας προέλευσης. Μετά το Na^+ , ακολουθεί το Cl^- , το οποίο και αυτό οφείλεται σε μεγάλο βαθμό από τη θάλασσα και έπειτα τα SO_4^{2-} , τα οποία είναι σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στη Λεμεσό, που είναι μια παραθαλάσσια περιοχή. Η συνεισφορά των θαλάσσιων σωματιδίων στη συνολική σωματιδιακή μάζα παρουσιάζεται στο Σχήμα 9.16 και ο μέσος όρος στη συνολική PM_{10} ανέρχεται στο 10%, 7% και 11% για Αγία Μαρίνα, Λευκωσία και Λεμεσό, αντίστοιχα.



Σχήμα 9.15: Συνεισφορά (%) των χημικών ειδών θαλάσσιας προέλευσης ($ss-Ca^{2+}$, Mg^{2+} , $ss-K^+$, Na^+ , $ss-SO_4^{2-}$, Cl^-) στις συνολικές συγκεντρώσεις των θαλάσσιων σωματιδίων και για τις τρεις περιοχές



Σχήμα 9.16: Συνεισφορά των σωματιδίων θαλάσσιας επίδρασης στη συνολική μάζα PM_{10}

Για τα ιόντα K^+ , Ca^{2+} , καθώς και τα SO_4^{2-} , πέρα από τη θαλάσσια προέλευσή τους, η οποία υπολογίστηκε βάσει του Na^+ , υπάρχει και η μη θαλάσσια προέλευση τους (non sea-salt), της οποίας η συνεισφορά είναι πολύ μεγαλύτερη. Αυτό προκύπτει από τις μέσες τιμές των συγκεκριμένων ιόντων, από τους υπολογισμούς για τη θαλάσσια και μη, συνεισφορά και οι τιμές αυτές παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.8.

Έτσι λοιπόν, τα θειικά ιόντα, που και στις τρεις περιοχές οι συγκεντρώσεις μη θαλάσσιας προέλευσης είναι πολύ μεγαλύτερες από αυτές θαλάσσιας προέλευσης, προκύπτει ότι η συνεισφορά από άλλες, πηγές, διαφορετικές από τη θάλασσα, είναι μεγαλύτερες. Τέτοιες πηγές μπορεί να είναι το έδαφος ή οι αντιδράσεις του διοξειδίου του θείου (SO_2) στην επιφάνεια των σωματιδίων. Το Ca^{2+} επίσης, προέρχεται κυρίως από το έδαφος ή την επαναιώρηση σωματιδίων σκόνης του εδάφους, από την επίδραση των αυτοκινήτων. Για το λόγο αυτό, οι συγκεντρώσεις nss- Ca^{2+} , είναι υψηλές σε σχέση με το ss- Ca^{2+} , καθώς εξηγούνται και οι υψηλές συγκεντρώσεις στην περιοχή της Λευκωσίας. Ο σταθμός δειγματοληψίας βρίσκεται στο κέντρο της πόλης, σε περιοχή κυκλοφοριακής συμφόρησης. Έπειτα ακολουθεί η Λεμεσός που ο σταθμός είναι σε μια προαστιακή περιοχή και με χαμηλότερες συγκεντρώσεις ο σταθμός της Αγίας Μαρίνας, όπου η περιοχή είναι ελευθερωμένη από κυκλοφοριακή κίνηση.

$\mu g m^{-3}$ Σταθμός	ss- SO_4^{2-}	nss- SO_4^{2-}	ss- K^+	nss- K^+	ss- Ca^{2+}	nss- Ca^{2+}
EMEP	0.32	3.23	0.05	0.05	0.05	0.71
NIC TRA	0.19	4.24	0.03	0.12	0.03	3.43
LIM RES	0.31	2.80	0.06	0.10	0.07	1.70

Πίνακας 9.8: Συγκεντρώσεις των ιόντων SO_4^{2-} , K^+ , Ca^{2+} θαλάσσιας και μη θαλάσσιας προέλευσης

9.6) Συσχετισμός μεταξύ ιόντων

Ο προσδιορισμός των συσχετίσεων μεταξύ των ιοντικών σωματιδίων, είναι ένας τρόπος για την περαιτέρω διακρίβωση των πηγών που επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις αυτών. Έτσι, πραγματοποιήθηκε ο συσχετισμός κατά Pearson, με βάση το συντελεστή γραμμικής συσχέτισης R και με επίπεδο σημαντικότητας 95%. Στους Πίνακες που ακολουθούν, αποτυπώνονται αυτές οι συσχετίσεις, για τις τρεις περιοχές ξεχωριστά. Για

υψηλή συσχέτιση μεταξύ των ιόντων, απαιτείται συντελεστής μεγαλύτερος από 0,7 (>0,7), ενώ όταν η συσχέτιση είναι μεγαλύτερη από 0,9 (>0,9), η συσχέτιση θεωρείται πολύ υψηλή. Οι συσχετίσεις μεγαλύτερες από 0,7 (και κάποιες εξαιρέσεις για 0,68), γίνονται με σκίαση (bold).

Μεταβλητή	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Cl ⁻	1								
Br ⁻	0,11	1							
NO ₃ ⁻	0,33	0,09	1						
SO ₄ ²⁻	-0,13	0,14	0,51	1					
C ₂ O ₄ ²⁻	-0,16	0,19	0,43	0,84	1				
NH ₄ ⁺	-0,36	0,05	0,22	0,79	0,55	1			
K ⁺	0,01	0,15	0,36	0,39	0,38	0,32	1		
Mg ²⁺	0,58	0,23	0,52	0,41	0,54	0,04	0,27	1	
Ca ²⁺	0,28	0,01	0,47	0,11	0,21	-0,16	0,14	0,45	1

Πίνακας 9.9: Συσχετισμός στοιχείων για την περιοχή υποβάθρου της Αγίας Μαρίνας

Και στις τρεις περιοχές, παρατηρούμε μια συσχέτιση μεταξύ Mg²⁺ και Cl⁻, η οποία είναι ασθενής για Αγία Μαρίνα και Λευκωσία (0,58 και 0,50 αντίστοιχα), για Λεμεσό όμως είναι υψηλή, με ένα συντελεστή της τάξης του 0,78. Αυτό ήταν αναμενόμενο, αφού Mg²⁺ και Cl⁻ είναι θαλάσσιας προέλευσης ιόντα και η Λεμεσός είναι μια παραθαλάσσια περιοχή. Εκτός από τα σωματίδια θαλάσσιας προέλευσης, υψηλές συσχετίσεις παρατηρούνται και για σωματίδια ανόργανων δευτερογενών ιόντων. Παράδειγμα αποτελούν, οι υψηλές συσχετίσεις μεταξύ NH₄⁺ και SO₄²⁻ ιόντων και στις τρεις περιοχές, που κυμαίνονται μεταξύ 0,69-0,82. Κύρια πηγή προέλευσή τους, αποτελούν οι καύσεις ορυκτών καυσίμων. Κάποια, ασθενής συσχέτιση παρατηρείται και μεταξύ NO₃⁻ και SO₄²⁻ και για τις τρεις περιοχές με συντελεστές από 0,45-0,51.

Μεταβλητή	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ⁺	Ca ²⁺
Cl ⁻	1								
Br ⁻	0,05	1							
NO ₃ ⁻	0,13	-0,01	1						
SO ₄ ²⁻	-0,17	-0,08	0,47	1					
C ₂ O ₄ ²⁻	-0,15	-0,10	0,56	0,83	1				
NH ₄ ⁺	-0,35	-0,04	0,01	0,69	0,40	1			
K ⁺	0,02	0,61	0,28	0,22	0,16	0,14	1		
Mg ²⁺	0,50	-0,10	0,47	0,29	0,25	0,01	0,12	1	
Ca ²⁺	0,08	-0,05	0,06	-0,21	-0,08	-0,31	-0,13	0,08	1

Πίνακας 9.10: Συσχετισμός στοιχείων για την αστική περιοχή της Λευκωσίας

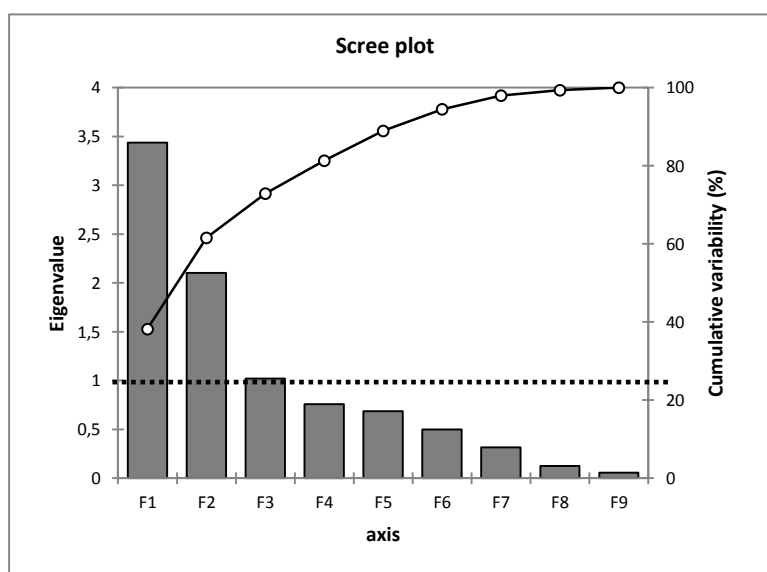
Μεταβλητή	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Cl ⁻	1								
Br ⁻	0,12	1							
NO ₃ ⁻	0,14	0,00	1						
SO ₄ ²⁻	-0,12	-0,06	0,45	1					
C ₂ O ₄ ²⁻	0,12	0,00	0,42	0,73	1				
NH ₄ ⁺	-0,42	-0,09	0,25	0,82	0,50	1			
K ⁺	0,16	0,44	0,16	0,22	0,24	0,13	1		
Mg ²⁺	0,78	0,16	0,38	0,25	0,44	-0,14	0,40	1	
Ca ²⁺	0,23	-0,06	0,31	0,20	0,33	0,08	0,01	0,49	1

Πίνακας 9.11: Συσχετισμός στοιχείων για την προαστιακή περιοχή της Λεμεσού

9.7) Προσδιορισμός των πηγών με PCA (Principal Component Analysis)

Για να εξετασθεί κατά πόσο, τα παραπάνω που αναφέρθηκαν για τις πηγές των ιοντικών σωματιδίων στην ατμόσφαιρα της Κύπρου, ισχύουν εφαρμόζεται μια πολυ-μεταβλητή στατιστική μέθοδος που χρησιμοποιείται ευρέως στην ατμοσφαιρική χημεία για τον προσδιορισμό των πηγών, με βάση τα υπάρχοντα δεδομένα. Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στον καταμερισμό των δεδομένων, που αποτελούν τις μεταβλητές, σε διάφορους παράγοντες (factors) και με βάση τις συσχετίσεις μεταξύ τους. Έτσι λοιπόν, θέτουμε ως μεταβλητές τα ιόντα που αναλύθηκαν με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν

για ολόκληρο το χρόνο και το πρόγραμμα εξάγει τους παράγοντες-συνιστώσες που επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις μας, με βάση την ιδιοτιμή (eigenvalue). Οι παράγοντες που προκύπτουν είναι στατιστικά σημαντικοί για ιδιοτιμές μεγαλύτερες από τη μονάδα. Παράγοντες με ιδιοτιμή μικρότερη από τη μονάδα δεν είναι στατιστικά σημαντικοί και δεν λαμβάνονται υπόψη. Στο Σχήμα 9.17, παρουσιάζεται το διάγραμμα που προκύπτει από την ανάλυση σε παράγοντες/συνιστώσες για την περιοχή της Αγίας Μαρίνας. Μέχρι και τον παράγοντα F3, η ιδιοτιμή είναι μεγαλύτερη από τη μονάδα και για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων μας, λαμβάνονται υπόψη οι πρώτοι τέσσερις παράγοντες που είναι στατιστικά σημαντικοί. Το ίδιο συμβαίνει και κατά την ανάλυση για Λευκωσία και Λεμεσό. Δηλαδή, οι τρεις πρώτοι παράγοντες είναι στατιστικά σημαντικοί. Οι τιμές που λαμβάνουμε μεταξύ της μεταβλητής και του παράγοντα, θεωρούνται ασθενώς (low) στατιστικά σημαντικές από 0,00-0,40, μέτρια στατιστικά (moderate) σημαντικές από 0,40-0,60 και τιμές $0,60 <$ θεωρούνται στατιστικά σημαντικές, που σημαίνει ότι η συσχέτιση μεταξύ μεταβλητής και συνιστώσας είναι ισχυρή (high).



Σχήμα 9.17: Το διάγραμμα που προκύπτει από την ανάλυση σε συνιστώσες για την περιοχή της Αγίας Μαρίνας. Η διακεκομμένη γραμμή δείχνει τους παράγοντες με ιδιοτιμή πάνω από το 1, που είναι στατιστικά σημαντικοί.

Στους πίνακες που ακολουθούν δίδονται οι μεταβλητές με τις συσχετίσεις που αντιστοιχούν σε κάθε παράγοντα, και για τις τρεις περιοχές, ώστε να προσδιοριστούν οι κύριες πηγές των σωματιδίων σε διαφορετικά περιβάλλοντα, καθώς δίδεται επίσης, στο τέλος του κάθε πίνακα, η μέγιστη ιδιοτιμή κάθε παράγοντα και το ποσοστό της μεταβλητότητας των αποτελεσμάτων. (Με σκίαση παρουσιάζονται οι συσχετίσεις υψηλής στατιστικά σημαντικότητας, ενώ με πλάγια γράμματα είναι οι μέτριες και χαμηλές συσχετίσεις).

9.7.1) Περιοχή υποβάθρου - Αγία Μαρίνα

Παράγοντας Μεταβλητή	Factor-1	Factor-2	Factor-3
Cl ⁻		0,837	<i>0,127</i>
Br ⁻		<i>0,090</i>	0,898
NO ₃ ⁻	0,726		
SO ₄ ²⁻	0,876		
C ₂ O ₄ ²⁻	0,854		
NH ₄ ⁺	<i>0,592</i>		
K ⁺	<i>0,575</i>		<i>0,077</i>
Mg ²⁺	0,698	<i>0,539</i>	<i>0,098</i>
Ca ²⁺	<i>0,392</i>		
Ιδιοτιμή	3,44	2,10	1,02
% Μεταβλητότητα	38,19	23,36	11,34
Πιθανή Πηγή	Μικτή: έδαφος, καύσεις, φωτοχημεία	Θαλάσσια επίδραση	Καύσεις βιομάζας

Πίνακας 9.12: Οι μεταβλητές και οι συσχετίσεις με τους παράγοντες για την περιοχή της Αγίας Μαρίνας (Σημείωση: Ο όρος καύσεις στους Πίνακες, αναφέρεται τόσο για τις καύσεις από τα οχήματα, όσο και για τις καύσεις βιομάζας)

Οι τρεις πρώτοι παράγοντες, όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.12, εξηγούν το 73% της μεταβλητότητας των τιμών που προκύπτουν από τα αποτελέσματά μας για τις συγκεντρώσεις των ιόντων στην περιοχή υποβάθρου, από τα οποία ο πρώτος και ο δεύτερος παράγοντας είναι οι περισσότερο στατιστικά σημαντικοί και αντιστοιχούν στο 38% και στο 23% της μεταβλητότητας, αντίστοιχα.

Ο πρώτος παράγοντας (F1), αντιστοιχεί περίπου στο 38% της μεταβλητότητας και παρουσιάζει υψηλές τιμές για NO_3^- , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ και Mg^{2+} , μέτριας σημαντικότητας τιμές για NH_4^+ και K^+ και χαμηλής σημαντικότητας για το Ca^{2+} . Ο παράγοντας αυτός, μπορεί να θεωρηθεί μικτής προέλευσης, αφού τα NO_3^- και $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ σχετίζονται με τις αντιδράσεις φωτοχημείας στην ατμόσφαιρα, ενώ τα SO_4^{2-} και τα ιόντα Mg^{2+} , και τα χαμηλότερης σημαντικότητας NH_4^+ , K^+ και Ca^{2+} σχετίζονται με εκπομπές από το έδαφος και τις καύσεις ορυκτών καυσίμων και βιομάζας.

Τα αποτελέσματά μας, συμφωνούν με τα αποτελέσματα που έδωσαν άλλες μελέτες με βάση τη μέθοδο Ανάλυσης Παραγόντων (Factor Analysis). Οι Kocak et al. (2004), κατέληξαν στην επίδραση της φωτοχημείας από την παρουσία NO_3^- και $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, και των καύσεων από τα αυτοκίνητα ή τη βιομάζα λόγω των συσχετίσεων μεταξύ SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ και K^+ .

Ο δεύτερος παράγοντας (F2), ο οποίος αντιστοιχεί στο 22% περίπου της μεταβλητότητας, οφείλεται το πιθανότερο στη θαλάσσια επίδραση λόγω των υψηλών συσχετίσεων για το Cl^- που αποτελεί σημαντικό ποσοστό στα σωματίδια θαλάσσιας προέλευσης και σε μικρότερο βαθμό τα Br^- και Mg^{2+} .

Τέλος, ο τρίτος παράγοντας (F3), ο οποίος αντιστοιχεί στο 11% της διακύμανσης των αποτελεσμάτων δίνει υψηλή τιμή για τα Br^- , και χαμηλότερες για Cl^- , Mg^{2+} και K^+ υποδηλώνοντας εκπομπές από καύσεις βιομάζας.

9.7.2) Αστική Περιοχή - Λευκωσία

Παράγοντας Μεταβλητή	Factor-1	Factor-2	Factor-3
Cl ⁻		0,787	
Br ⁻		0,082	0,909
NO ₃ ⁻	0,650	0,498	
SO ₄ ²⁻	0,938		
C ₂ O ₄ ²⁻	0,867		
NH ₄ ⁺	0,635		
K ⁺	0,380	0,149	0,815
Mg ²⁺		0,717	
Ca ²⁺		0,372	
Ιδιοτιμή	2,85	1,86	1,61
% Μεταβλητότητα	31,62	20,67	17,85
Πιθανή Πηγή	Μικτή: Καύσεις, φωτοχημεία	Μικτή: Έδαφος, θάλασσα	Καύσεις βιομάζας

Πίνακας 9.13: Οι μεταβλητές και οι συσχετίσεις με τους παράγοντες για την περιοχή της Λευκωσίας

Για την περιοχή της Λευκωσίας, με βάση τα αποτελέσματα από τα ιόντα, προκύπτει ο παραπάνω πίνακας με τις μεταβλητές και τις συσχετίσεις τους. Η μεταβλητότητα των αποτελεσμάτων φθάνει το 70%, ενώ οι δύο πρώτοι παράγοντες που είναι οι περισσότερο στατιστικά σημαντικοί αντιστοιχούν περίπου στο 32% για το F1 και στο 21% για το F2.

Ο πρώτος παράγοντας (F1), όπως και στην περίπτωση της Αγίας Μαρίνας, είναι μικτής προέλευσης. Η επίδραση της φωτοχημείας είναι παρούσα και στη Λευκωσία, από τις υψηλές τιμές των NO₃⁻ και C₂O₄²⁻, ενώ η παρουσία ισχυρών συσχετίσεων για NO₃⁻, SO₄²⁻ και NH₄⁺ και χαμηλότερων K⁺ οφείλεται στις καύσεις ορυκτών καυσίμων και βιομάζας. Η πιθανότητα αυτή, συμφωνεί όπως και για την Αγία Μαρίνα με τα αποτελέσματα από το Erdemli (Kocak et al., 2004), καθώς και με προηγούμενα αποτελέσματα στην Κύπρο, κατά το διάστημα 2002-2003 (Bari et al., 2009).

Ο δεύτερος παράγοντας (F2), αποτελεί σχεδόν το 20% της μεταβλητότητας, όπου τα χαρακτηριστικά ιόντα από το έδαφος, Mg^{2+} και Ca^{2+} , δίνουν τις μεγαλύτερες τιμές, μαζί με τα χαμηλότερης σημαντικότητας NO_3^- και K^+ , προυποθέτοντας την επίδραση του φλοιού της γης (crustal). Επίσης, η υψηλή συσχέτιση με τα ιόντα Cl^- και η χαμηλή με τα Br^- συνδέονται με τη θαλάσσια επίδραση.

Ο F3 παράγοντας δίνει ισχυρές στατιστικά σημαντικότητας τιμές για τα Br^- και τα K^+ , ενώ για τα υπόλοιπα δίνει αρνητικές τιμές, που σημαίνει δεν υπάρχει καμία συσχέτιση. Λόγω των παραπάνω, οι καύσεις βιομάζας έχουν τη μεγαλύτερη πιθανότητα να αποτελούν τον παράγοντα αυτό. Σύμφωνα με τους Hagler et al. (2006), μεταξύ των κύριων πηγών για το K^+ είναι και η καύση της βιομάζας.

9.7.3) Προαστιακή περιοχή - Λεμεσός

Παράγοντας Μεταβλητή	Factor-1	Factor-2	Factor-3
Cl^-		0,832	
Br^-		0,328	0,770
NO_3^-	0,661		
SO_4^{2-}	0,802		
$C_2O_4^{2-}$	0,834		
NH_4^+	0,535		0,126
K^+	0,441	0,244	0,698
Mg^{2+}	0,681	0,669	
Ca^{2+}	0,522	0,235	
Ιδιοτιμή	3,08	2,21	1,37
% Μεταβλητότητα	34,25	24,59	15,21
Πιθανή Πηγή	Μικτή: Καύσεις, έδαφος	Θαλάσσια επίδραση	Καύσεις βιομάζας

Πίνακας 9.14: Οι μεταβλητές και οι συσχετίσεις με τους παράγοντες για την περιοχή της Λεμεσού

Με βάση και τα αποτελέσματα από τον προσδιορισμό των παραγόντων για την τελευταία περιοχή, για την οποία πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις, τη Λεμεσό, προκύπτει ο παραπάνω πίνακας. Η μεταβλητότητα των αποτελεσμάτων φθάνει περίπου το 74%, η μεγαλύτερη μεταβλητότητα μεταξύ των τριών περιοχών και οι δύο πρώτοι παράγοντες που είναι οι περισσότερο στατιστικά σημαντικοί φθάνουν το 34% για το F1 και το 25% για το F2.

Ο πρώτος παράγοντας, προκύπτει κυρίως από την ανθρωπογενής δραστηριότητα και συγκεκριμένα τις καύσεις ορυκτών καυσίμων και βιομάζας, αλλά παράλληλα δίνει στοιχεία της επίδρασης τους εδάφους. Η πρώτη επίδραση σχετίζεται με της υψηλής σημαντικότητας τιμές των SO_4^{2-} , NO_3^- , και $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ και της μέτριας σημαντικότητας των NH_4^+ και K^+ . Τα μέτριας σημαντικότητας Mg^{2+} και Ca^{2+} αντιπροσωπεύουν την επίδραση του εδάφους.

Ο δεύτερος παράγοντας, αντιστοιχεί στην επίδραση της θάλασσας και αναμενόταν πως θα αποτελούσε τον πρώτο παράγοντα, αφού πρόκειται για παραθαλάσσια πόλη, όπου τα σωματίδια της θάλασσας συνεισφέρουν σημαντικά στην τοπική σωματιδιακή μάζα, όπως διατυπώθηκε και στην Ενότητα 9.5.1. Οι ισχυρές σημαντικότητας τιμές για τα ιόντα Cl^- και Mg^{2+} , και οι μέτριας σημαντικότητας τιμές για Br^- , Ca^{2+} και K^+ επιβεβαιώνουν το συμπέρασμα της θαλάσσιας επίδρασης.

Ο τρίτος παράγοντας (F3), όπως και για τη Λευκωσία, ο οποίος παρουσιάζει υψηλές τιμές για Br^- και K^+ , και μικρότερη τιμή για NH_4^+ σχετίζεται με καύσεις βιομάζας.

9.8) Επίδραση της σκόνης στις συγκεντρώσεις των αερολυμάτων

Η σκόνη από τις γειτονικές ερήμους παίζει καθοριστικό ρόλο στις συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων, αφού στη Λευκωσία για παράδειγμα, η επίδραση της μεταφοράς σκόνης, αποτελεί ένα μέρος της υπέρβασης των επιτρεπόμενων ορίων των $40\mu\text{g m}^{-3}$, και των $50\mu\text{g m}^{-3}$ μέχρι και 35 ημέρες, όπως έχει θεσπιστεί από την ΕΕ.

Οι έρημοι, καλύπτουν περίπου το 20% της επιφάνειας του πλανήτη, με την έρημο της Σαχάρας να είναι η μεγαλύτερη. Η έρημος της Σαχάρα είναι μία από τις μεγαλύτερες πηγές αιωρούμενων σωματιδίων σκόνης παγκοσμίως (Schutz et al., 1981; D'Almeida,

1987; Swap et al., 1996), ενώ υπολογίζεται ότι τα εκπεμπόμενα σωματίδια από την έρημο αυτή, ανέρχονται περίπου στο 50% των συνολικών σωματιδίων που εναποτίθενται στους ωκεανούς. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις που παρατηρούνται στις θάλασσες και τους ωκεανούς, οφείλονται στο γεγονός, ότι η σκόνη της ερήμου, εύκολα εισέρχεται στην ανώτερη τροπόσφαιρα, όπου μπορεί να μεταφέρεται σε μεγάλες αποστάσεις (Gobbi et al., 2007).

Τα σωματίδια σκόνης από τη Σαχάρα, κατέχουν σημαντική θέση και σε φυσικές διεργασίες που πραγματοποιούνται στην ατμόσφαιρα, όπως η σκέδαση και η απορρόφηση ακτινοβολίας (Moulin et al., 1997, Alpert et al., 1998, Miller and Tegen, 1998), οι οποίες επηρεάζουν την ακτινοβολία που φτάνει στη Γη, με αποτέλεσμα τη θέρμανση ή τη ψύξη αυτής. Επιπλέον, η παρουσία των σωματιδίων σκόνης στις θάλασσες και τους ωκεανούς, ευνοεί θαλάσσιες, πρωτογενείς διεργασίες, όπως η θαλάσσια παραγωγικότητα, λόγω της εναπόθεσης θρεπτικών συστατικών που μεταφέρει (Dulac et al., 1996, Jickells et al., 1998).



Εικόνα 9.2: Γεωφυσικός χάρτης της Αφρικής, όπου διακρίνονται οι έρημοι της Αφρικής και η γεωγραφική θέση της Κύπρου σε σχέση με τις ερήμους αυτές

Για τον προσδιορισμό των σωματιδίων σκόνης στην Κύπρο, κατά το 2011, χρησιμοποιήθηκαν δύο προσεγγίσεις υπολογισμού αυτής, οι οποίες στη συνέχεια συσχετίστηκαν μεταξύ τους, για να προσδιοριστεί κατά πόσο οι τρόποι αυτοί δουλεύουν και κατά πόσο οι συγκεντρώσεις σκόνης που υπολογίζονται είναι πραγματικές και αξιόπιστες. Σαν πρώτη προσέγγιση, το ποσοστό της σκόνης προσδιορίστηκε με βάση τα δεδομένα του Al που συλλέχθηκαν και από τις τρεις περιοχές, στη διάρκεια του έτους, καθώς το Al χρησιμοποιείται ως ιχνηθέτης εδαφικής προέλευσης, θεωρώντας την παρουσία του στο φλοιό της Γης, να αποτελεί το 7,1% (Prospero and Nees, 1987, Wedepohl, 1995).

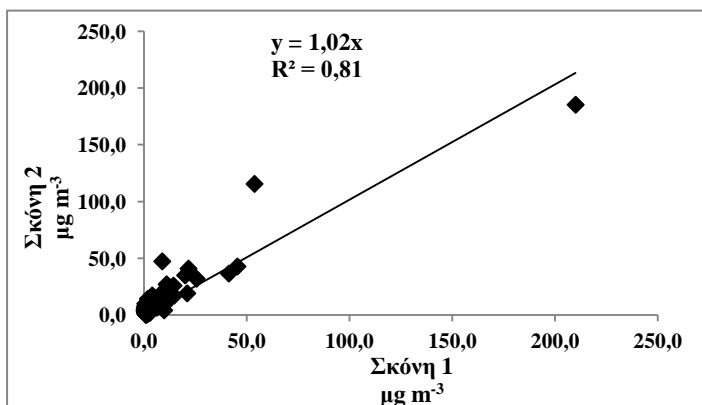
$$\text{Dust 1} = [\text{Al}]/0,071$$

Κατά τη δεύτερη προσέγγιση, ο προσδιορισμός της σκόνης έγινε με βάση τη διαφορά που προκύπτει από τη συνολική σωματιδιακή μάζα με το άθροισμα της ιοντικής μάζας (IM), της σωματιδιακής οργανικής ύλης (POM) και του στοιχειακού άνθρακα (EC). Η σχέση δηλαδή που χρησιμοποιείται είναι:

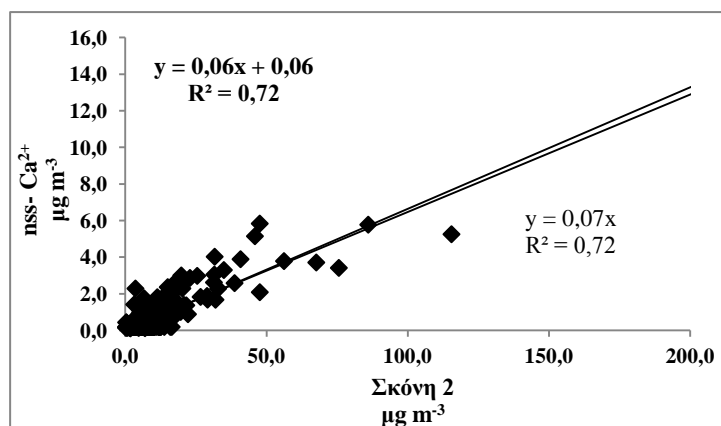
$$\text{Dust 2} = \text{PM} - \text{IC} - \text{POM} - \text{EC},$$

$$\text{όπου IM} = \text{Na}^+ + \text{NH}_4^+ + \text{K}^+ + \text{Mg}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$$

Κατά τη συσχέτιση των δύο προσεγγίσεων με το nss-Ca^{2+} , το οποίο είναι κυρίως εδαφικής προέλευσης, δίνουν πολύ καλή σχέση, όπως επίσης και οι δύο προσεγγίσεις μεταξύ τους. Στα σχήματα που ακολουθούν παρατηρούμε τη συσχέτιση μεταξύ του nss-Ca^{2+} με τη σκόνη που προσδιορίζεται με βάση τη 2^η προσέγγιση (Σχήμα 9.18), καθώς και τη συσχέτιση μεταξύ των δύο προσεγγίσεων της σκόνης (Σχήμα 9.19).



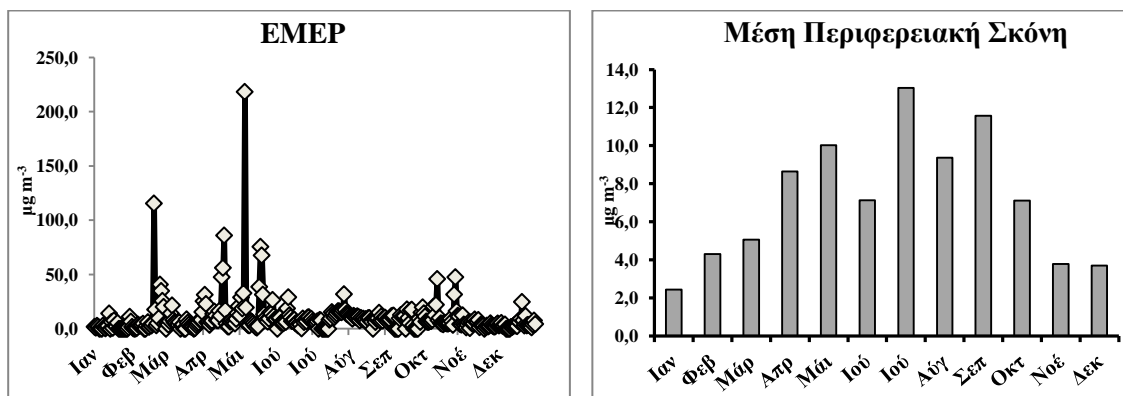
Σχήμα 9.18: Συσχέτιση του nss-Ca^{2+} με τη σκόνη όπως υπολογίζεται από την προσέγγιση της διαφοράς μεταξύ της σωματιδιακής μάζας και την ιοντικής μάζας, της σωματιδιακής οργανικής ύλης και του στοιχειακού άνθρακα.



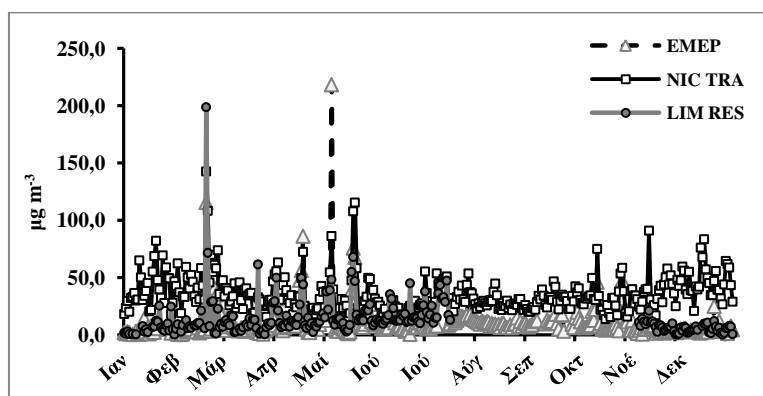
Σχήμα 9.19: Συσχέτιση της σκόνης που υπολογίζεται με βάση τις δύο προσεγγίσεις

Οι παραπάνω σχέσεις προσδιορίζονται για την περιοχική σκόνη της περιοχής υποβάθρου (Αγίας Μαρίνας), για την οποία η σκόνη είναι αυτή καθ'αυτή η σκόνη που προέρχεται από την έρημο της Σαχάρας, αφού η περιοχή είναι απομακρυσμένη από τοπικές πηγές, όπως η επαναιώρηση των σωματιδίων του εδάφους. Η εποχική διακύμανση της σκόνης, όπως καταγράφεται στο σταθμό της Αγίας Μαρίνας, φαίνεται στο Σχήμα 9.20 καθώς και η μηνιαία διακύμανση αυτής. Η επίδραση της περιοχικής σκόνης κατά τη διάρκεια του έτους, στη συνολική μάζα των αιωρούμενων σωματιδίων, φθάνει κατά μέσο όρο το 30%, ενώ παρατηρώντας την εποχική διακύμανση, συμφωνούμε με όσα κατέγραψαν διάφοροι ερευνητές για τη συχνότητα των επεισοδίων σκόνης στην ανατολική Μεσόγειο. Έτσι λοιπόν, επιβεβαιώνεται η συμπεριφορά των επεισοδίων σκόνης κατά την περίοδο της άνοιξης λόγω της ανατολικής κυκλοφορίας των χαμηλών βαρομετρικών και των μετώπων που τα συνοδεύουν (Dayan, 1986, 1991; Kubilay et al., 2000), καθώς και οι δύο έντονες κορυφές το φθινόπωρο (λιγότερο έντονες από αυτές της άνοιξης) λόγω των επεισοδίων σκόνης που παρατηρούνται αυτούς τους μήνες από τη Μέση Ανατολή (Alpert et al., 1990). Κάτω από την εποχική διακύμανση της περιοχική σκόνης, παρατηρούμε την εποχική διακύμανση της σκόνης στις άλλες δύο περιοχές δειγματοληψίας (Σχήμα 9.21). Η σκόνη αυτή, περιλαμβάνει τόσο τη σκόνη που προέρχεται από επεισόδια μεταφοράς σκόνης όσο και τη σκόνη που προέρχεται από τοπικές πηγές, οι οποίες θα σχολιαστούν παρακάτω. Παρατηρούμε ότι, τα μέγιστα που εμφανίζονται στην περιοχή της Αγίας Μαρίνας και προέρχονται από επεισόδια μεταφοράς, εμφανίζονται τόσο στη Λευκωσία, όσο και στη Λεμεσό, κάτι που υποδηλώνει ότι η μεταφορά σκόνης από την Αφρική και τη Μέση Ανατολή, επηρεάζει

όλες τις περιοχές της Κύπρου. Ωστόσο, τα μέγιστα που παρουσιάζονται στις πόλεις, είναι προφανώς μεγαλύτερης έντασης, λόγω του εμπλουτισμού τους από σκόνη τοπικής προέλευσης, η οποία θα συζητηθεί περαιτέρω.



Σχήμα 9.20: Εποχική διακύμανση της σωματιδιακής σκόνης που μεταφέρεται από τη Σαχάρα (αριστερά) και η μηνιαία διακύμανση αυτής (δεξιά).



Σχήμα 9.21: Εποχική διακύμανση της σκόνης για την αστική (NIC TRA) και προαστιακή (LIM RES) περιοχή

Κατά τις διακυμάνσεις της σκόνης, όπως απεικονίζονται στα παραπάνω σχήματα, παρατηρούνται κάποιες υπερβάσεις του ορίου, των $50\mu\text{g m}^{-3}$, για τις συγκεντρώσεις κατά τη διάρκεια του 24-ώρου, ακόμα και στην περιοχή υποβάθρου. Οι υπερβάσεις αυτές, οφείλονται στις αέριες μάζες, οι οποίες ευνοούν τη μεταφορά σκόνης από την Αφρική και τις περιοχές της Μέσης Ανατολής, καθώς και από την Ευρώπη. Ωστόσο, τα φαινόμενα μεταφοράς σκόνης από την Ευρώπη, αν και μπορεί να είναι μεγαλύτερης συχνότητας απ' ό τι αυτά από την Αφρική και τη Μέση Ανατολή, εντούτοις, είναι

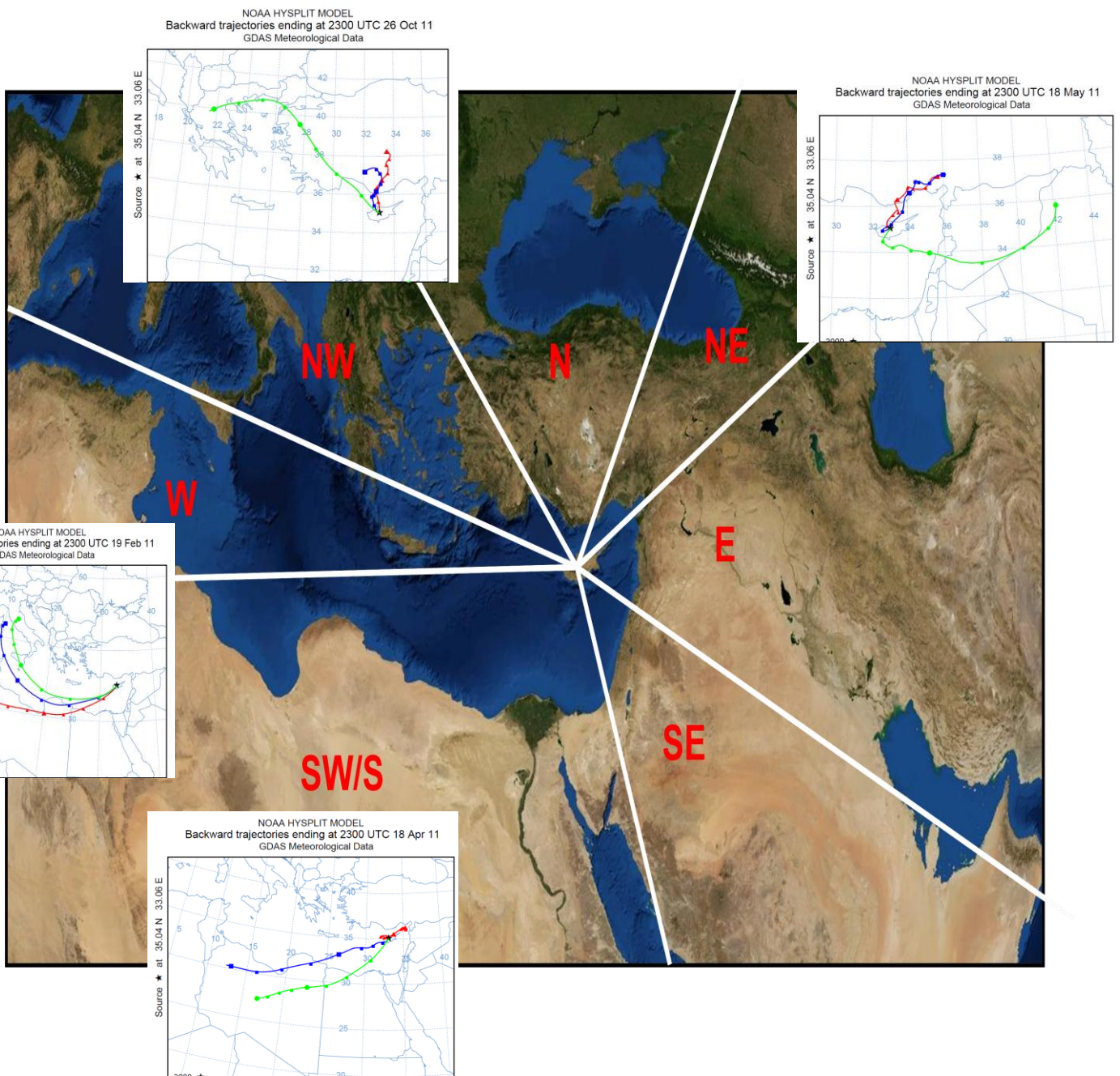
λιγότερο έντονα. Για το λόγο αυτό, κατά την παρουσία αερίων μαζών από την Ευρώπη, συνήθως δεν παρατηρούνται υπερβάσεις του επιτρεπόμενου ορίου.

Στο Σχήμα 9.22 διαχωρίζονται οι αέριες μάζες σε επτά τομείς, ανάλογα με την προέλευσή τους, ώστε να μπορούμε να πούμε με βεβαιότητα σε ποιες αέριες μάζες οφείλονται οι υπερβάσεις των συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων στην Κύπρο, και πιο συγκεκριμένα των σωματιδίων σκόνης.

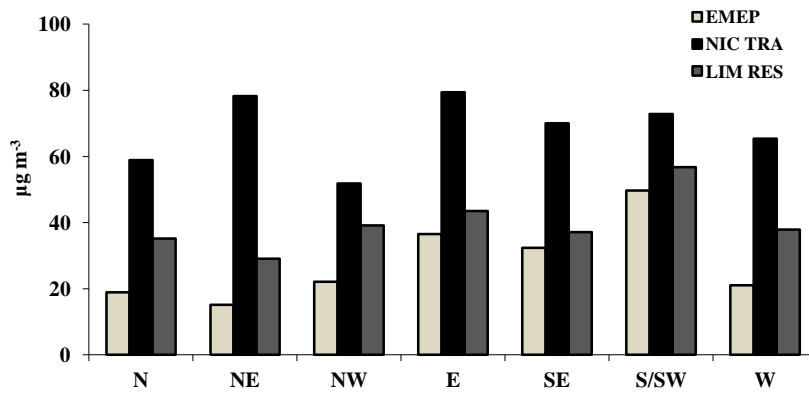
- 1) Ο βόρειος – βορειοανατολικός (N-NE) τομέας περιλαμβάνει την πρώην Σοβιετική Ένωση, τη Μαύρη Θάλασσα και την Ανατολική Ανατολία.
- 2) Στο βορειοδυτικό (NW) τομέα, εντοπίζονται η ανατολική και η δυτική Ευρώπη.
- 3) Ο δυτικός (W) τομέας περιλαμβάνει τις δυτικές θαλάσσιες αέριες μάζες.
- 4) Στο νοτιοδυτικό (SW) τομέα περιλαμβάνεται η βορειοδυτική Αφρική.
- 5) Ο ανατολικός – νοτιοανατολικός (E-SE) τομέας περιλαμβάνει την ανατολική Αφρική και την Αραβική χερσόνησο.

Οι αέριες μάζες που επηρεάζουν κυρίως την Κύπρο, προέρχονται από ανατολικά/νοτιοανατολικά, από τις χώρες δηλαδή, της Μέσης Ανατολής, από νότια/νοτιοδυτικά, όπου είναι η μεγάλη έρημος της Σαχάρας και από βόρειο ανατολικά. Συχνότερες, αλλά λιγότερο έντονες, είναι οι αέριες μάζες που προέρχονται από βορειοδυτικά.

Επιπλέον, στο Σχήμα 9.22 παρατηρούμε τις ρетроπορείες των αερίων μαζών στην περιοχή της Αγίας Μαρίνας, τις ημέρες που έδωσαν υψηλές συγκεντρώσεις σωματιδίων σκόνης, με βάση την εποχική διακύμανση, όπως παρουσιάζονται από το NOAA HYSPLIT MODEL. Πιο συγκεκριμένα, οι αέριες αυτές μάζες, όπως προκύπτουν από τις ρетроπορείες, προέρχονται κυρίως από τα νοτιοδυτικά και τα ανατολικά, που είναι οι μεγάλες έρημοι, ενώ εμφανίζεται και η επίδραση των ανεπτυγμένων χωρών της νότια Ευρώπης και από βόρεια της Κωνσταντινούπολης, όχι τόσο για την επίδρασή τους στις συγκεντρώσεις σωματιδίων σκόνης, αλλά κυρίως για τη μεταφορά από μεγάλες αποστάσεις (long range transport), σωματιδίων που εκπέμπονται από τις βιομηχανικές δραστηριότητες, λόγω των ενεργά βιομηχανικών αυτών χωρών. Η συσχέτιση αυτή μεταξύ των αερίων μαζών και της σωματιδιακής μάζας PM_{10} παρουσιάζεται στο Σχήμα 9.23.

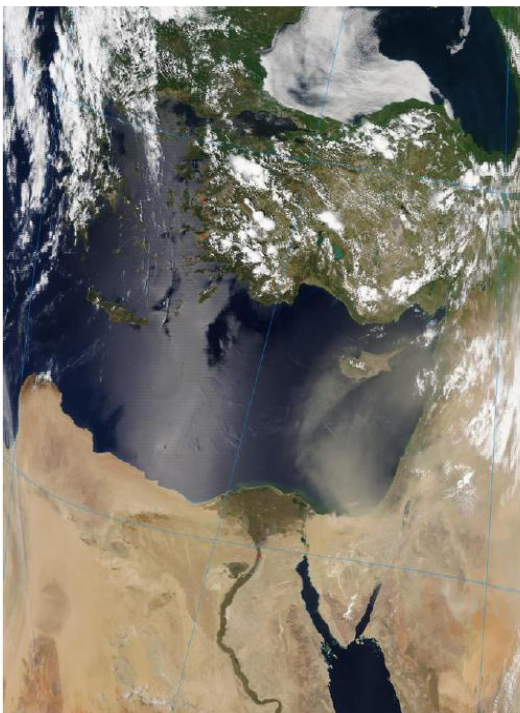


Σχήμα 9.22: Διαχωρισμός των αέριων μαζών σε 7 τομείς ανάλογα με την προέλευσή τους. Στα μικρότερα σχήματα, δίνονται οι ρетроπορείες των αέριων μαζών για τις ημέρες που παρουσιάζονται υψηλές συγκεντρώσεις σωματιδίων σκόνης, όπως καταγράφονται από το NOAA HYSPLIT MODEL.

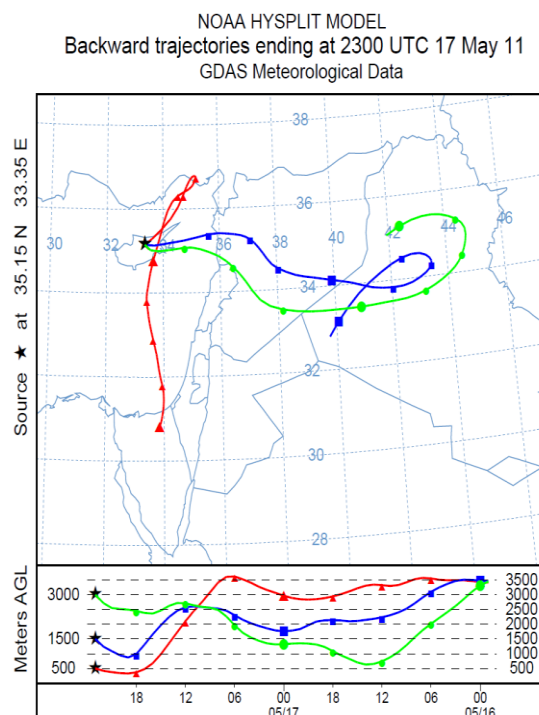


Σχήμα 9.23: Συσχέτιση αέριων μαζών με τη σωματιδιακή μάζα PM₁₀

Πιο κάτω παρουσιάζεται η μεταφορά σκόνης υπό την επίδραση νοτιοανατολικών ανέμων, όπως καταγράφηκε από τη NASA και οι ρετροπορείες όπως παρουσιάζονται για τις 17 του Μάη στη Λευκωσία (Σχήμα 9.24). Οι πορείες των αερίων μαζών, όπως παρουσιάζονται από το NOAA HYSPLIT MODEL, συμφωνούν όπως ήταν αναμενόμενο, και για τις τρεις περιοχές (δεν εμφανίζονται για Λευκωσία και Λεμεσό) κάτι που επιβεβαιώνει ότι τα επεισόδια μεταφοράς σκόνης επηρεάζουν όλους τους σταθμούς δειγματοληψίας στο νησί.

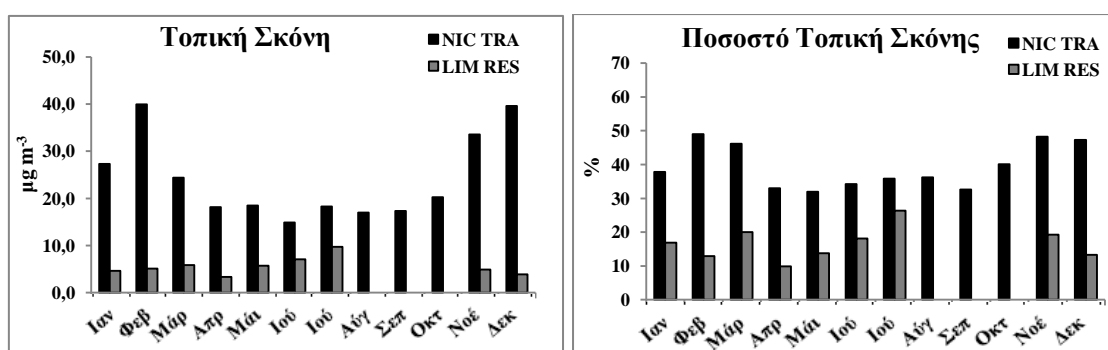


Εικόνα 9.3: Μεταφορά σκόνης στην ανατολική Μεσόγειο στις 17 του Μάη (MODIS-Aqua image, 17 May 2011 11:10 UTC) (NASA – MODIS Rapid Response Team)



Σχήμα 9.24: Ρετροπορείες των αερίων μαζών που προσδιορίζονται με βάση το NOAA HYSPLIT MODEL (HYSPLIT 48-hour back-trajectories, 17 May 2011, 12:00 UTC, Nicosia, Cyprus (NOAA))

Επιπλέον, προσδιορίζεται η σκόνη όπως παραπάνω, και για τις άλλες δύο περιοχές (Λευκωσία και Λεμεσός), ενώ η διαφορά με την περιοχική σκόνη (Αγία Μαρίνα) δίνει τις τοπικές πηγές της σκόνης. Αυτές οι τοπικές πηγές μπορεί να οφείλονται στην σκόνη του εδάφους, τη σκόνη από αφθαρσία των δρόμων, ή επαναιώρηση σωματιδίων του εδάφους από την κίνηση των αυτοκινήτων. Η διακύμανση της σκόνης στη Λευκωσία, όπως είναι αναμενόμενο, παρουσιάζει αύξηση τους χειμερινούς μήνες και μειώνεται κατά τους καλοκαιρινούς μήνες. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις κατά τους κρύους μήνες οφείλονται στα μειωμένα επίπεδα υγρασίας που οδηγούν σε ξηρότερες επιφάνειες ευνοώντας μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σωματιδίων λόγω επαναιώρησης αυτών από το έδαφος (Nicholson and Branson, 1990). Επιπλέον, η κίνηση των οχημάτων είναι μεγαλύτερη τους χειμερινούς μήνες, που ευνοούν επίσης, την επαναιώρηση σωματιδίων. Στη Λεμεσό, η διακύμανση είναι περίπου σταθερή κατά τη διάρκεια του έτους, με μία μέση τιμή στα $5,59\mu\text{g m}^{-3}$ έναντι των $24,10\mu\text{g m}^{-3}$ της Λευκωσίας. Η σκόνη στη Λευκωσία και στη Λεμεσό ανέρχεται μέχρι και το 39% και το 17%, αντίστοιχα, της συνολικής μάζας PM_{10} .



Σχήμα 9.25: Μηνιαία διακύμανση τοπικής σκόνης (αριστερά) και το ποσοστό της τοπικής σκόνης στη συνολική σωματιδιακή μάζα (δεξιά)

9.9) Συγκρίσεις μεταξύ περιοχών της ανατολική Μεσογείου για την ιοντική σύσταση των αερολυμάτων

Η χημική σύσταση της ανατολικής Μεσογείου, διέπεται από ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω της γεωγραφικής της θέσης, παρόλ' αυτά οι μελέτες για την περιοχή της ανατολικής μεσογείου είναι περιορισμένες. Η δυτική μεσόγειος έχει μελετηθεί ικανοποιητικά, τόσο για το χαρακτηρισμό των σωματιδίων PM_{10} και τις διακυμάνσεις τους, όσο και

ξεχωριστά για τα διάφορα χημικά είδη που επηρεάζουν τη σωματιδιακή μάζα, όπως τα μεταλλικά στοιχεία, τα ιόντα, ο στοιχειακός και οργανικός άνθρακας, ταυτόχρονα με τη χωρική και χρονική κατανομή τους, καθώς και τις πηγές προέλευσής τους ή τις διεργασίες που ευνοούν τον σχηματισμό τους (Querol et al., 2001, Rodriguez et al., 2002). Παρακάτω, θα αναφερθούν κάποιες μελέτες που έγιναν στην ανατολική Μεσόγειο και θα συγκρίνουμε τα αποτελέσματα τους με τα δικά μας.

Οι Kocak et al., (2007), μελέτησαν PM_{10} σε μια αγροτική περιοχή της Τουρκίας, στην ανατολική Μεσόγειο, το Erdemli. Οι τιμές που προσδιορίστηκαν είναι υψηλότερες για όλα τα ιόντα, με εξαίρεση τα $C_2O_4^{2-}$, τα οποία είναι ελαφρώς χαμηλότερα σε συγκεντρώσεις. Τα Cl^- , τα SO_4^{2-} και τα Na^+ δίνουν υψηλές τιμές οι οποίες ανέρχονται στα $5,49\mu g\ m^{-3}$, $4,95\mu g\ m^{-3}$ και $3,43\mu g\ m^{-3}$, αντίστοιχα. Για τα SO_4^{2-} και τα Na^+ η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων με τα δικά μας κυμαίνεται με ένα παράγοντα 1,5-2, για τα ιόντα Cl^- όμως, στο Erdemli είναι περίπου 12 φορές μεγαλύτερες οι συγκεντρώσεις τους.

Σε μια άλλη μελέτη στην Κύπρο, μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις των επιπέδων PM_{10} για την ίδια περιοχή υποβάθρου με την παρούσα μελέτη, ταυτόχρονα με άλλες περιοχές της Κύπρου (αστικές και προαστιακές), καθώς προσδιορίστηκε και η συνεισφορά των φυσικών και ανθρωπογενών πηγών εκπομπής, από το Νοέμβριο του 2002 μέχρι τον Αύγουστο του 2003. Οι συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν τότε, ήταν υψηλότερες σε σχέση με τις συγκεντρώσεις του 2011 (κατά την παρούσα μελέτη) και είναι 1,5 με 2 φορές υψηλότερες. Τα SO_4^{2-} κατέχουν το υψηλότερο ποσοστό στη συνολική ιοντική μάζα, η κύρια συνεισφορά όμως προέρχεται από τα μη θαλάσσιας συνεισφοράς θειικά ιόντα ($nss-SO_4^{2-}$) που αποτελούν το 94% στη συνολική μάζα των SO_4^{2-} . Η μεγάλη αυτή επίδραση των μη θαλάσσιων θειικών ιόντων, οφείλεται, όπως αναφέρεται, στους βορειοδυτικούς ανέμους οι οποίοι μεταφέρουν προϊόντα από τις καύσεις ορυκτών καυσίμων στην ανατολική Μεσόγειο και παράλληλα με τα υψηλά επίπεδα της ηλιακής ακτινοβολίας, μετατρέπουν τα SO_x σε θειικά ιόντα ($nss-SO_4^{2-}$).

Μια άλλη μελέτη, που πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών του Πανεπιστημίου Κρήτης, από την κ. Ξυλούρη, στα πλαίσια της μεταπτυχιακής της διατριβής, περιελάμβανε μια άλλη ορεινή περιοχή της Κύπρου, τον Καλοπαναγιώτη, κατά την περίοδο 1997-1999. Πρόκειται για μια περιοχή, απομακρυσμένη από βιομηχανικές και αστικές εκπομπές. Οι συγκεντρώσεις των ιόντων που μετρήθηκαν, δίνουν ισχυρές διακυμάνσεις, ωστόσο είναι μεγαλύτερες (στα

περισσότερα ιόντα) από αυτές που προσδιορίστηκαν στην παρούσα μελέτη για την Αγία Μαρίνα.

Στον Πίνακα 9.15 δίδονται οι συγκεντρώσεις των ιόντων που προσδιορίστηκαν σε διάφορες περιοχές της ανατολικής Μεσογείου, καθώς και οι συγκεντρώσεις από την παρούσα μελέτη.

Σταθμός	Erdemli (Τουρκία)	Αγία Μαρίνα (ΕΜΕΡ) (Κύπρος)	Καλοπαναγιώτης (Κύπρος)	Αγία Μαρίνα (ΕΜΕΡ) (Κύπρος)
Πηγή	Kocak et al., 2007	Bari et al., 2009	Μεταπτυχική Διατριβή Ξυλούρη Α.	This study
Cl ⁻	5,49	0,77	2,52	0,44
Br ⁻	0,01	-	0,01	0,00
NO ₃ ⁻	1,86	2,99	1,11	1,31
HPO ₄ ⁻	-	-	-	0,86
SO ₄ ²⁻	4,95	4,89	5,53	3,59
C ₂ O ₄ ²⁻	0,39	-	0,69	0,43
Na ⁺	3,43	1,36	1,31	1,38
NH ₄ ⁺	0,85	1,26	0,17	0,61
K ⁺	0,20	-	0,39	0,11
Mg ²⁺	0,49	0,19	0,16	0,12
Ca ²⁺	1,56	1,58	1,78	0,77

Πίνακας 9.15: Συγκεντρώσεις ιόντων όπως δημοσιεύθηκαν σε διάφορες μελέτες για περιοχές της ανατολικής Μεσογείου

9.10) Κλείσιμο μάζας

Το κλείσιμο της μάζας αποτελεί ένα σημαντικό και απαραίτητο εργαλείο το οποίο συγκρίνει τη σταθμική (gravimetric) σωματιδιακή μάζα και τη μάζα που προκύπτει από το άθροισμα διάφορων συστατικών το αερολυμάτων. Η σταθμική τιμή της σωματιδιακής μάζας προκύπτει από τις μετρήσεις των αιωρούμενων σωματιδίων στα φίλτρα, πριν και μετά τη δειγματοληψία, ενώ η χημική σωματιδιακή μάζα (PM_{chem}) προέρχεται από τις χημικές αναλύσεις που πραγματοποιούνται. Έτσι, το κλείσιμο της μάζας καταλήγει στο εάν οι δύο μάζες συμφωνούν ή διαφέρουν μεταξύ τους. Το πιο ιδανικό, είναι όταν η σταθμική και η χημική σωματιδιακή μάζα είναι ίσες, που δείχνει ότι όλα τα χημικά είδη που συμμετέχουν στο ισοζύγιο της μάζας, έχουν ληφθεί υπόψιν και ταυτόχρονα οι αναλύσεις έγιναν με μεγάλη ακρίβεια. Το κλείσιμο της μάζας, που προκύπτει από τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν, περιλαμβάνει τέσσερις τάξεις ενώσεων: τα ιόντα (Ionic Mass, IM), τη σκόνη (dust), τη σωματιδιακή οργανική ύλη (POM) και το στοιχειακό άνθρακα (EC). Η υπολογισμένη συνολική μάζα λαμβάνεται με το άθροισμα αυτών:

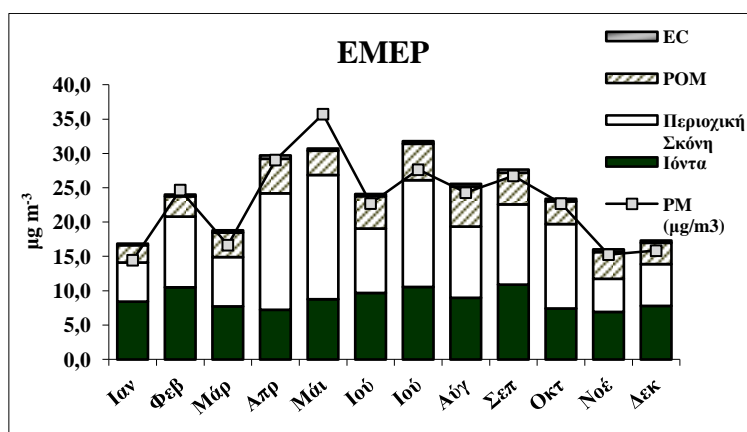
$$PM_{chem} = [Ions] + [Dust] + [POM] + [EC]$$

Για τον προσδιορισμό της συνολικής συγκέντρωσης των ιόντων, λαμβάνεται υπόψιν το άθροισμα όλων των ανιόντων και των κατιόντων που μετρήθηκαν με την ιοντική χρωματογραφία, εκτός από το Ca^{2+} . Η σκόνη που χρησιμοποιείται για το κλείσιμο της μάζας είναι αυτή που υπολογίστηκε από τη διαφορά μεταξύ της POM, της ιοντικής μάζας (IM) και του στοιχειακού άνθρακα από τη συνολική σωματιδιακή μάζα, στην Ενότητα 9.9 ($Dust = PM - IM - POM - EC$). Ο στοιχειακός άνθρακας για το 2011, προσδιορίστηκε από μια άλλη συνάδελφο του εργαστηρίου, την Dr. Θεοδόση, με τη χρήση ενός θερμικού/οπτικού αναλυτή άνθρακα (OC/EC της Sunset Laboratory Inc.), ενώ η σωματιδιακή οργανική ύλη προσδιορίζεται εύκολα από τον οργανικό άνθρακα πολλαπλασιασμένο με ένα συντελεστή μετατροπής.

Ο συντελεστής μετατροπής του οργανικού άνθρακα (OC) σε οργανική ύλη (OM), αποτέλεσε αντικείμενο μελέτης για διάφορους ερευνητές και για το λόγο αυτό, υπάρχουν διάφορες προσεγγίσεις για το συντελεστή. Οι Turbin and Lim (2001) κατέληξαν για τις αστικές περιοχές ο συντελεστής να παίρνει τιμή $1,6 \pm 0,2$ και $2,1 \pm 0,2$ για τις μη αστικές περιοχές, ενώ σε μια άλλη τους μελέτη (Turpin et al., 2000) έδωσαν ένα συντελεστή ίσο με 1,4 για τις αστικές περιοχές. Βιβλιογραφικά, ο συντελεστής

αυτός κυμαίνεται μεταξύ 1,2 – 1,8 (Seinfeld and Pandis, 2008). Οι μέθοδοι για τον προσδιορισμό του συντελεστή μετατροπής ποικίλλουν και οι συντελεστές διαφέρουν, όπως είδαμε. Για το κλείσιμο της μάζας στη συγκεκριμένη διατριβή, ο προσδιορισμός της σωματιδιακής οργανικής ύλης γίνεται μέσω του οργανικού άνθρακα με ένα συντελεστή ίσο με 2,1 ($POM = 2,1 * OC$).

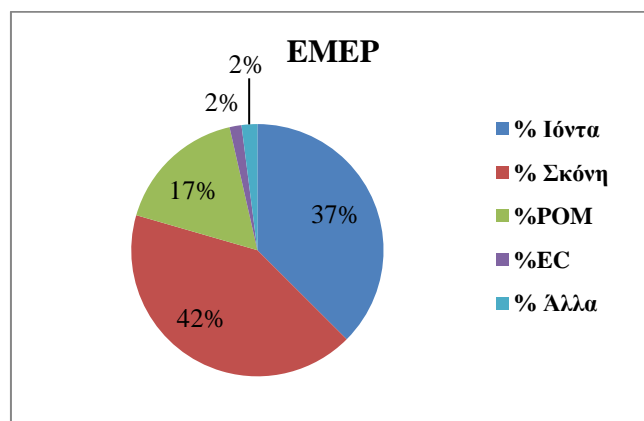
Στα σχήματα που ακολουθούν, παρουσιάζονται τα κλεισίματα μάζας για τις τρεις περιοχές με τα τέσσερα χημικά είδη που επηρεάζουν τη σωματιδιακή μάζα (IM, dust, POM, EC), καθώς και η σωματιδιακή μάζα από τις σταθμικές μετρήσεις για να προσδιορίσουμε τη διαφορά μεταξύ της σταθμικής και του αθροίσματος των παραπάνω. Ωστόσο, συγκρίνοντας τη χημική σωματιδιακή μάζα (PM_{chem}) με τη σταθμική σωματιδιακή μάζα (PM_{grav}) και για τις τρεις περιοχές, διαπιστώνουμε μια εξαιρετική συσχέτιση μεταξύ τους, με κλίση κοντά στη μονάδα, κάτι που υποδηλώνει την αξιοπιστία των μετρήσεών μας.



Σχήμα 9.26: Κλείσιμο μάζας για την περιοχή υποβάθρου

Αρχικά, για την περιοχή υποβάθρου της Αγίας Μαρίνας, παρατηρείται μια πολύ καλή συσχέτιση της χημικής σωματιδιακής μάζας, από το άθροισμα των προαναφερθέντων χημικών ειδών σε σχέση με τη σταθμική μάζα, αφού οι συγκεντρώσεις είναι περίπου ίδιες κατά τη διάρκεια του έτους, με μία μικρή εξαίρεση για τον Ιούλιο. Ξεχωρίζουν οι συγκεντρώσεις της περιοχικής σκόνης (regional dust), η οποία είναι και η σκόνη από τις ερήμους της Αφρικής ή της Μέσης Ανατολής, αφού η περιοχή δεν περιλαμβάνει άλλες βιομηχανικές ή ανθρωπογενείς πηγές σκόνης και κυρίως τους μήνες Απρίλιο και Μάιο, στους οποίους είναι συχνότερα τα φαινόμενα μεταφοράς σκόνης. Τα ιόντα είναι ο δεύτερος κατά σειρά παράγοντας που επηρεάζει τη σωματιδιακή μάζα, καθώς η επίδρασή τους είναι περισσότερο σημαντική, κυρίως κατά τους καλοκαιρινούς μήνες, λόγω της αυξημένης παραγωγής δευτερογενών αερολυμάτων κάτω από τις συνθήκες

που επικρατούν στην ανατολική Μεσόγειο, τους μήνες αυτούς (Mihalopoulos et al., 1997; Κοζακ et al., 2004b). Η τάση που παρατηρείται με τα ιόντα κατά τους καλοκαιρινούς μήνες, θα δούμε παρακάτω ότι παρατηρείται και για τις άλλες δύο περιοχές, λόγω των συνθηκών που επικρατούν πάνω από όλο το νησί. Πέρα από το σχηματισμό των δευτερογενών ανόργανων (π.χ SO_4^{2-} , NO_3^-) από τη μετατροπή πρόδρομων αερίων (SO_2 , NO_x) σε σωματίδιο (gas-to-particle conversion) που βρίσκονται στην περιοχή (κυρίως για Λευκωσία και Λεμεσό όπου υπάρχουν τοπικές εκπομπές τέτοιων αερίων), τέτοια αέρια μεταφέρονται και με τις αέριες μάζες από άλλες βιομηχανικές περιοχές, κυρίως της Ευρώπης. Γι' αυτό και η επίδραση των ιόντων είναι σημαντική και για την περιοχή υποβάθρου. Στο Σχήμα 9.27, η πίτα δίνει τα ποσοστά στα οποία αντιστοιχούν οι παραπάνω συγκεντρώσεις, για κάθε χημικό είδος που επηρεάζει τη σωματιδιακή μάζα, όπου φαίνονται ξεκάθαρα οι σημαντικές επιδράσεις της σκόνης και των ιόντων.

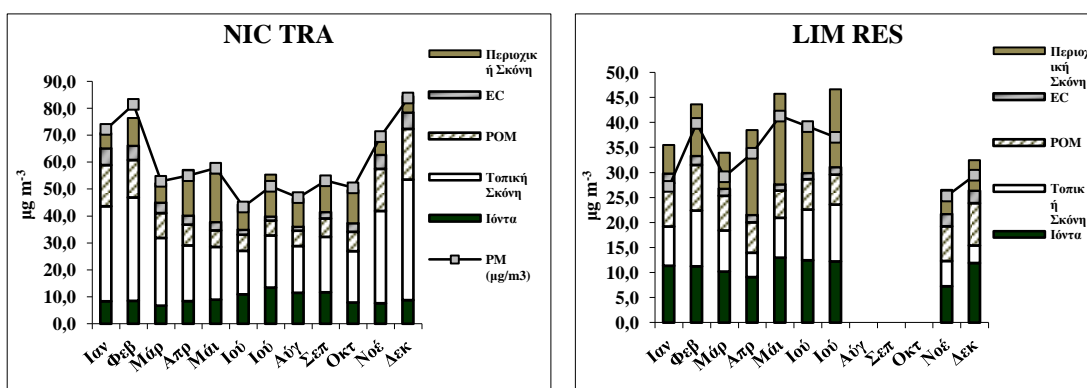


Σχήμα 9.27: Ποσοστά των μέσων συγκεντρώσεων προς τη σωματιδιακή μάζα

Για την αστική (NIC TRA) και την προαστιακή (LIM RES) περιοχή έγινε διαχωρισμός της σκόνης που οφείλεται σε επεισόδια μεταφοράς σκόνης από τις ερήμους και στη σκόνη που οφείλεται σε ανθρωπογενείς πηγές και αποτελεί την τοπική σκόνη για τις δύο περιοχές, αντίστοιχα. Η τοπική σκόνη, όπως και στην Ενότητα 9.9, προσδιορίστηκε από τη διαφορά της συνολικής σκόνης για κάθε περιοχή (Λευκωσία, Λεμεσό) από την υπολογισμένη περιοχική σκόνη.

Όπως παρατηρούμε από τη διακύμανση της σωματιδιακής μάζας στη Λευκωσία (Σχήμα 9.28α), υπάρχουν τέσσερα μέγιστα κατά τους χειμερινούς μήνες (Νοέμβριος – Φεβρουάριος), ενώ στο υπόλοιπο του χρόνου δεν υπάρχει σημαντική διαφορά. Η

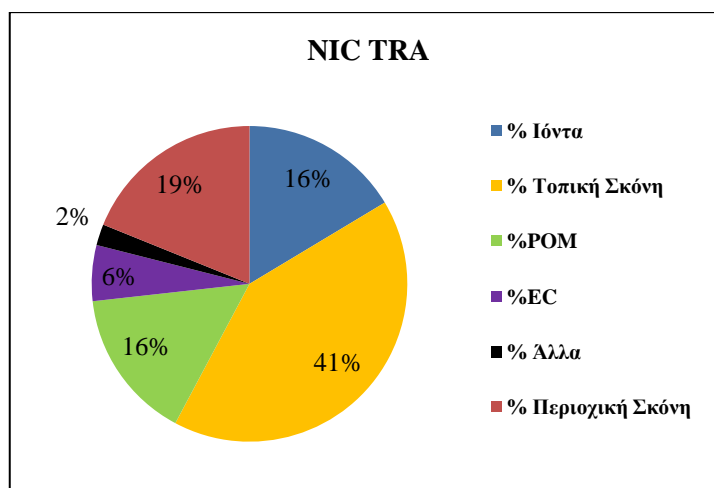
διαφορά αυτή οφείλεται, εκτός από την άυξηση στη σκόνη, και στην αύξηση του στοιχειακού άνθρακα και της συνολικής σωματιδιακής μάζας, λόγω των εποχικών δραστηριοτήτων που αυξάνουν αυτές τις συγκεντρώσεις, όπως η θέρμανση των σπιτιών. Επιπλέον, όπως καταλήξαμε και στην Ενότητα 9.9, η τοπική σκόνη που προέρχεται από το έδαφος και την επαναίωρηση των σωματιδίων λόγω της κίνησης των οχημάτων, είναι πολύ μεγαλύτερη από την περιοχική, που οφείλεται στις μεταφορές από μεγάλη απόσταση, ενώ η επίδρασή της στη συνολική σωματιδιακή μάζα ανέρχεται στο 41%. Έπειτα, η περιοχική σκόνη, τα ιόντα και η οργανική ύλη επιδρούν περίπου στο ίδιο ποσοστό στη συνολική μάζα (16-19%).



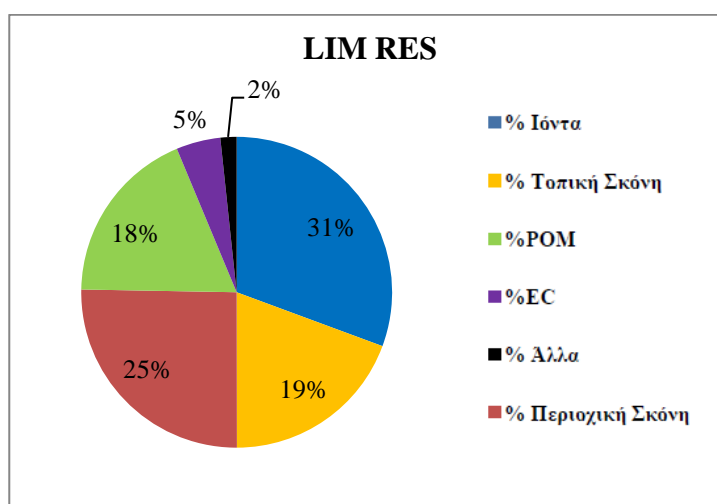
Σχήμα 9.28: Κλείσιμο μάζας για την (α) αστική (NIC TRA) και (β) την προαστιακή περιοχή (LIM RES)

Για τη Λεμεσό, παρουσιάζεται ένα καλό κλείσιμο της σωματιδιακής μάζας, αφού το άθροισμα των χημικών ειδών που λαμβάνονται υπόψιν, ακολουθεί την τάση της σταθμικής σωματιδιακής μάζας, με εξαίρεση τον Ιούλιο, όπως είδαμε και για το σταθμό της Αγίας Μαρίνας. Η επίδραση της περιοχικής σκόνης ανέρχεται στο 27%, ενώ η τοπική σκόνη πέφτει στο 20% (Σχήμα 9.29β). Σύμφωνα με το κλείσιμο μάζας, οι συγκεντρώσεις των ιόντων είναι μεγαλύτερες σε σχέση με τις άλλες δύο περιοχές, καθώς μεγαλύτερη αύξηση παρατηρείται τους καλοκαιρινούς μήνες λόγω της αυξημένης φωτοχημείας. Η επίδραση του στοιχειακού άνθρακα και για τις τρεις περιοχές (EMEP 2%, NIC TRA 6%, LIM RES 5%) είναι μικρή, ωστόσο δεν μπορεί να αποκλειστεί η επίδραση των ανθρωπογενών πηγών, όπως για παράδειγμα από τις καύσεις καυσίμων στη βιομηχανία ή τη θέρμανση των σπιτιών, αφού οι επιδράσεις αυτές αντιπροσωπεύονται και από τον οργανικό άνθρακα, ο οποίος δίνεται στον υπολογισμό της οργανικής ύλης (POM = 2,1 * OC).

(α)



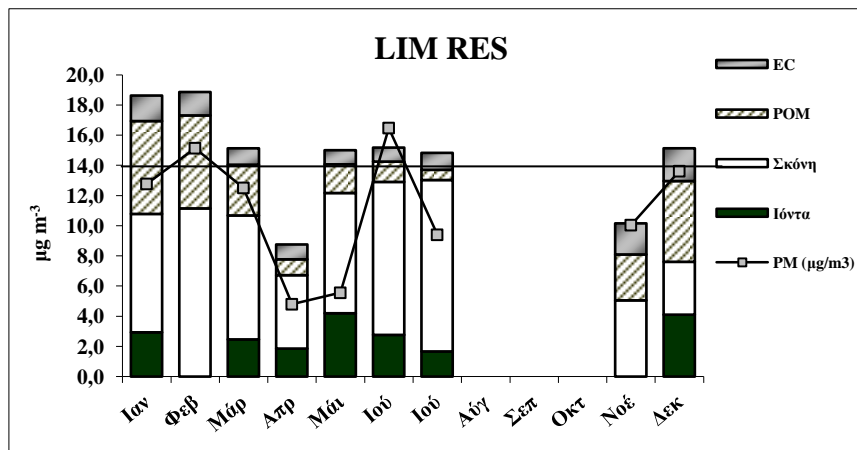
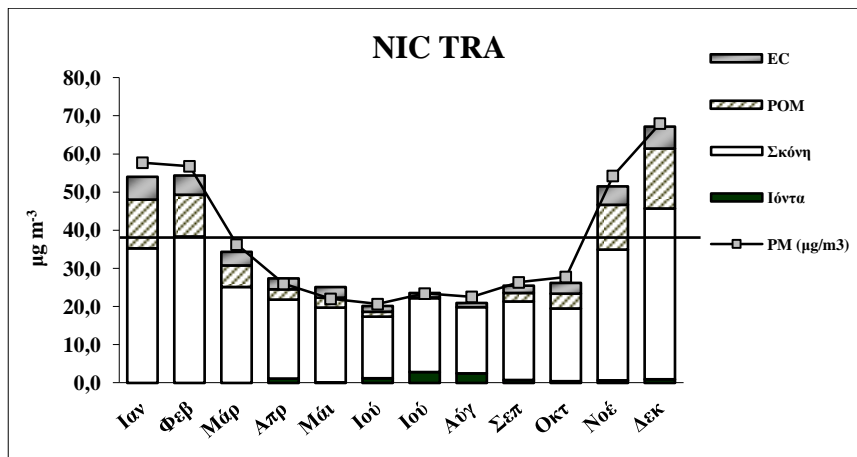
(β)



Σχήμα 9.29: Ποσοστό συμμετοχής των διαφόρων χημικών ειδών στη σωματιδιακή μάζα για (α) την περιοχή της Λευκωσίας και (β) την περιοχή της Λεμεσού

9.10.1) Κλείσιμο μάζας υπό την επίδραση των τοπικών πηγών

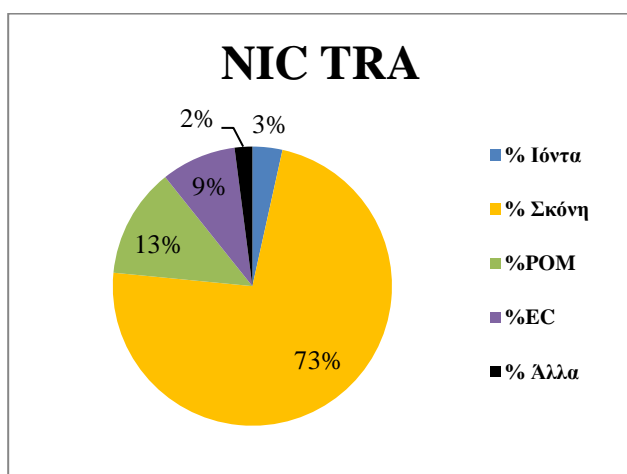
Οι τοπικές πηγές, όπως είδαμε στην Ενότητα 9.6, παίζουν σημαντικό ρόλο στη μεταβολή των συγκεντρώσεων διαφόρων χημικών ειδών και κατ' επέκταση στη συνολική σωματιδιακή μάζα. Έτσι λοιπόν, κατέχουν τη δική τους θέση στο κλείσιμο της μάζας και γι' αυτό έγινε μια προσπάθεια προσδιορισμού των τοπικών χημικών ειδών που επηρεάζουν τη μάζα των αιωρούμενων σωματιδίων, προς την τοπική σωματιδιακή μάζα. Τα κλεισίματα μάζας που προκύπτουν παρουσιάζονται στα Σχήματα 9.30 α και β για Λευκωσία και Λεμεσό, αντίστοιχα.



Σχήμα 9.30: Κλεισίματα μάζας υπό την επίδραση των τοπικών πηγών, συγκρινομένου με την τοπική σωματιδιακή μάζα για (α) Λευκωσία και (β) Λεμεσό, όπου φαίνεται με τη διαχωριστική γραμμή η μέση σωματιδιακή μάζα

Παρατηρώντας το κλείσιμο της μάζας για την αστική περιοχή της Λευκωσίας, αφού ο σταθμός βρίσκεται στο κέντρο της πόλης όπου κυριαρχεί μεγάλη κυκλοφοριακή κίνηση, η τάση που παρατηρείται τόσο για την τοπική σωματιδιακή μάζα, όσο και για τις συγκεντρώσεις των τοπικών επιδράσεων, είναι αναμενόμενη, όπως παρατηρήθηκε και για τις τοπικές πηγές στην Ενότητα 9.6. Το άθροισμα των χημικών ειδών που επηρεάζουν μεγιστοποιείται κατά τους χειμερινούς μήνες και ελαχιστοποιείται μεταξύ Μαρτίου – Οκτωβρίου. Η κύρια συνεισφορά, όπως εμφανίζεται στο κλείσιμο της μάζας προέρχεται από την τοπική σκόνη, η οποία οφείλεται στην επαναιώρηση σωματιδίων από το έδαφος και η οποία, εμφανίζει χαμηλότερες συγκεντρώσεις τους καλοκαιρινούς μήνες, όπου η κίνηση των αυτοκινήτων μειώνεται στη πρωτεύουσα της Κύπρου. Λόγω του ξηρού και ζεστού καλοκαιριού, ο κόσμος αναζητά πιο δροσερές περιοχές, οπότε φεύγει από την πρωτεύουσα. Έτσι, η τοπική σκόνη αποτελεί τα 2/3 της τοπικής PM, σε

ποσοστό 73%, ενώ ακολουθεί η οργανική ύλη σε ποσοστό 13%, λόγω των τοπικών εκπομπών οργανικού άνθρακα. Παρακάτω παρουσιάζονται σε πίνα τα ποσοστά των τοπικών επιδράσεων στην τοπική σωματιδιακή μάζα και στον πίνακα οι μέσες συγκεντρώσεις των τοπικών επιδράσεων. Ο μέσος όρος της τοπικής σωματιδιακής μάζας, όπως υπολογίζεται από τις ζυγίσεις πριν και μετά τη δειγματοληψία, δείχνεται με μια διαχωριστική γραμμή στο Σχήμα 9.30 και ανέρχεται στα $37\mu\text{g m}^{-3}$, που είναι σύμφωνο με τη μέση συνολική επίδραση των τοπικών συνεισφορών από τις χημικές αναλύσεις.

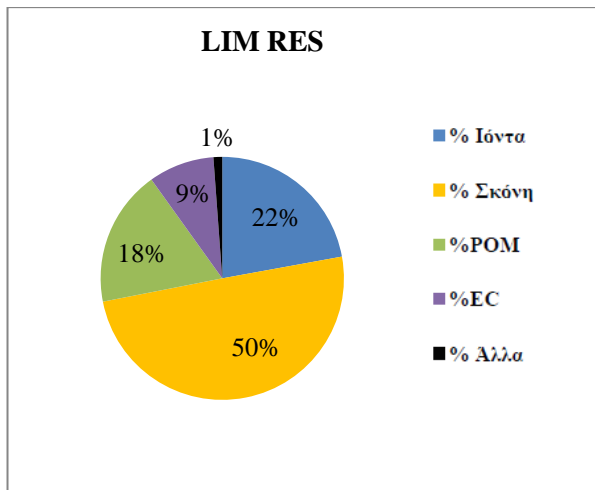


Σχήμα 9.31: Τοπική συνεισφορά κάθε χημικού είδους στην τοπική σωματιδιακή μάζα

Τοπική Συνεισφορά	$\mu\text{g m}^{-3}$
Ιόντα	0,90
Σκόνη	25,89
Σωματιδιακή Οργ. Ύλη (POM)	5,81
Στοιχειακός άνθρακας (EC)	3,28
Άλλα	0,89
Συνολική Συνεισφορά	36,77

Πίνακας 9.16: Η τοπική συνεισφορά των χημικών ειδών σε αριθμούς, για τη Λευκωσία

Σύμφωνα με το τοπικό κλείσιμο μάζας για τη Λεμεσό, η τοπική σωματιδιακή μάζα από τις ζυγίσεις των φίλτρων, δεν συμφωνεί απόλυτα με το άθροισμα των τοπικών συνεισφορών. Ωστόσο, και πάλι η τοπική σκόνη αποτελεί την κύρια συνεισφορά η οποία ανέρχεται στο 50%, λόγω της επαναιώρησης των σωματιδίων από την κίνηση των οχημάτων, ενώ τα ιόντα έχουν σημαντική επίδραση που ανέρχεται στο 22%. Αυτό παρατηρείται για τη Λεμεσό, αφού πρόκειται για παραθαλάσσια πόλη και τα ιόντα θαλάσσιας προέλευσης έχουν μεγαλύτερη συνεισφορά, έναντι της πολύ χαμηλής συνεισφοράς των ιόντων στη Λευκωσία. Ο στοιχειακός άνθρακας μαζί με την οργανική ύλη δίνουν ένα ποσοστό της τάξης του 27%, που αποτελεί σημαντικό ποσοστό για τις τοπικές εκπομπές άνθρακα.



Σχήμα 9.32: Τοπική συνεισφορά κάθε χημικού είδους στην τοπική σωματιδιακή μάζα

Τοπική Συνεισφορά	$\mu\text{g m}^{-3}$
Ιόντα	3,14
Σκόνη	7,79
Σωματιδιακή Οργ. Ύλη (POM)	2,42
Στοιχειακός άνθρακας (EC)	1,04
Άλλα	0,00
Συνολική Συνεισφορά	14,39

Πίνακας 9.17: Η τοπική συνεισφορά των χημικών ειδών σε αριθμούς, για τη Λεμεσό

10) Συμπεράσματα

Η μελέτη αυτή, είναι από τις λίγες μελέτες, κατά τις οποίες εξετάστηκε η ιοντική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα της Κύπρου. Γενικότερα, ο προσδιορισμός της χημικής σύστασης πάνω από την Κύπρο αποτέλεσε αντικείμενο έρευνας σε περιορισμένο αριθμό μελετών. Ωστόσο, αυτό δεν μας εμποδίσε στο να κάνουμε συγκρίσεις με προηγούμενα αποτελέσματα και να καταλήξουμε στα δικά μας συμπεράσματα. Αντικείμενο της μελέτης, ήταν ο προσδιορισμός της ιοντικής σύστασης της ατμόσφαιρας της Κύπρου κατά τη διάρκεια του 2011. Το σημαντικό είναι ότι οι δειγματοληψίες προέρχονται από τρία διαφορετικά περιβάλλοντα, που μας δίνουν τη δυνατότητα να προσδιορίσουμε τις τοπικές πηγές, ανθρωπογενούς ή μη προέλευσης και τις εξωτερικές πηγές που σχετίζονται με τη μεταφορά των αέριων μαζών από απομακρυσμένες πηγές εκπομπής. Έτσι λοιπόν, με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις αναλύσεις της 24-ωρης δειγματοληψίας ενός έτους, από τις τρεις περιοχές (Αγία Μαρίνα, Λευκωσία, Λεμεσός), καταλήξαμε σε διάφορα συμπεράσματα, τα οποία θα συζητηθούν παρακάτω.

- Γενικά, η ιοντική χρωματογραφία αποτελεί μια αξιόπιστη μέθοδο προσδιορισμού ιοντικών σωματιδίων. Από την επεξεργασία των δειγμάτων μας και την τεχνική της ανάλυσης προέκυψαν συγκρίσιμα αποτελέσματα, με άλλες μελέτες, ενώ και οι έλεγχοι ποιότητας που πραγματοποιούνται δίνουν πολύ καλές συσχετίσεις.
- Η εποχική διακύμανση της σωματιδιακής μάζας και στις τρεις περιοχές, παρουσιάζει παρόμοια αυξομειωτική τάση, με τη μεγαλύτερη, κατά τους χειμερινούς μήνες λόγω των έντονων κατακρημνίσεων. Ωστόσο οι συγκεντρώσεις της PM διαφέρουν από περιοχή σε περιοχή, ανάλογα με το είδος του περιβάλλοντος και τις συνολικές επιδράσεις στην περιοχή. Οι συγκεντρώσεις αυξάνονται προφανώς, από την Αγία Μαρίνα, στη Λεμεσό και τη Λευκωσία.
- Κατά την περίοδο της άνοιξης και του φθινοπώρου, ξεχωρίζουν κάποια μέγιστα και στις τρεις περιοχές. Τα μέγιστα αυτά, υποδηλώνουν εξωτερική επίδραση αέριων μαζών που κινούνται πάνω από την ατμόσφαιρα της Κύπρου, επηρεάζοντας ταυτόχρονα και τις τρεις περιοχές. Οι αέριες αυτές μάζες τις συγκεκριμένες περιόδους, προέρχονται κυρίως από την Αφρική και τη Μέση Ανατολή και σχετίζονται με επεισόδια σκόνης. Λόγω των

επεισοδίων σκόνης ξεπερνώνται πολλές φορές τα επιτρεπόμενα όρια της ΕΕ, κυρίως στη Λευκωσία.

- Από τα αποτελέσματα της διαφοράς της σωματιδιακής μάζας των δύο μεγάλων πόλεων και της περιοχής υποβάθρου, γίνεται εμφανής η σημαντική επίδραση των τοπικών πηγών.

- Η διακύμανση της ιοντικής μάζας παρουσιάζει παρόμοια εποχική διακύμανση με τη σωματιδιακή μάζα, και βάση αυτού μπορούμε να αναφέρουμε με μεγαλύτερη ακρίβεια την επίδραση των επεισοδίων σκόνης, αφού τα μέγιστα παρατηρούνται την ίδια χρονική περίοδο (άνοιξη και φθινόπωρο). Κάποιες επιπλέον αυξητικές τάσεις για Λευκωσία και Λεμεσό κατά τους καλοκαιρινούς μήνες, πιθανών να οφείλονται στην ανθρωπογενή δραστηριότητα.

- Με βάση την ιοντική ανάλυση, την κύρια συνεισφορά στην ιοντική μάζα κατέχουν τα SO_4^{2-} και τα NO_3^- από τα ανιόντα, καθώς και τα ιόντα Na^+ και NH_4^+ από τα κατιόντα και για τις τρεις περιοχές, κάτι που παρατηρείται και στις συσχετίσεις αυτών μεταξύ των περιοχών, τονίζοντας την παρουσία ίδιων πηγών προέλευσης. Τα ιόντα Ca^{2+} υφίστανται επίσης, σε μεγάλες συγκεντρώσεις για Λευκωσία και Λεμεσό, λόγω της πηγής προέλευσής τους, που είναι το έδαφος (crustal) και η επαναιώρηση των σωματιδίων αυτού.

- Από τα αποτελέσματα του ιοντικού ισοζυγίου, τα κατιόντα δίνουν συστηματικά χαμηλότερες συγκεντρώσεις από αυτές των ανιόντων, οπότε κάποιο κατιοντικό είδος δεν υπολογίζεται κατά τις αναλύσεις. Αυτό, πιθανότερα, είναι τα ιόντα H^+ , τα οποία συνδέονται με τα SO_4^{2-} . Αυτό επαληθεύεται κατά τη συσχέτιση μεταξύ τους με την πολύ καλή κλίση που δίνουν.

- Η γεωγραφική θέση της Κύπρου, παίζει σημαντικό ρόλο στις επιδράσεις που υφίσταται και ως εκ τούτου στην κατανομή των πηγών, που αυξάνουν τις συγκεντρώσεις των σωματιδίων πάνω από την ατμόσφαιρα της Κύπρου. Οι πηγές των αερολυμάτων ποικίλουν και γι' αυτό οι συσχετίσεις μεταξύ των στοιχείων είναι απαραίτητες στο να μας επισημάνουν μερικές από αυτές. Βάση βιβλιογραφικών δεδομένων και παράλληλα με τις διακυμάνσεις της σωματιδιακής και ιοντικής μάζας, μπορούμε να καταλήξουμε

αυθαίρετα σε κάποιες από αυτές. Οι φωτοχημικές αντιδράσεις για SO_x και NO_x , οι μεταφορές από μεγάλες αποστάσεις, όπως τα επεισόδια σκόνης και οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως η βιομηχανία και η κίνηση των οχημάτων (καύσεις) για τις μεγάλες πόλεις είναι οι κύριες επιδράσεις στην ατμόσφαιρα της Κύπρου. Σημαντική είναι η συνεισφορά των τοπικών πηγών για Λευκωσία και Λεμεσό, που ανέρχονται στο 33% και 48%, αντίστοιχα. Το ιδιαίτερο από τα ποσοστά αυτά, είναι ότι προέρχονται από το λόγο των πόλεων προς την περιοχή υποβάθρου. Αν λάβουμε υπόψιν τις συγκεντρώσεις των τοπικών ιόντων προς τη συνολική σωματιδιακή μάζα είναι πολύ μειωμένες, σε σχέση με το λόγο προς την περιοχή υποβάθρου, καταλήγοντας στο συμπέρασμα, ότι οι τοπικές επιδράσεις δεν έχουν τόσο μεγάλη επίδραση στις αυξημένες συγκεντρώσεις των σωματιδίων και ότι αυτά τα μέγιστα προέρχονται κυρίως από εξωτερικές πηγές.

- Η θαλάσσια επίδραση καταλαμβάνει ένα σημαντικό ποσοστό στη συνολική μάζα, κυρίως για τη Λεμεσό που βρίσκεται στο νότιο άκρο της Κύπρου και περιβάλλεται από τη μια πλευρά της από θάλασσα. Το Cl^- και το Na^+ είναι θαλάσσιας προέλευσης σωματίδια και συνεισφέρουν σημαντικά στη συνολική θαλάσσια επίδραση η οποία ανέρχεται στο 11% για Λεμεσό και στο 10% και 7% για Αγία Μαρίνα και Λευκωσία, αντίστοιχα.

- Οι λόγοι των θαλάσσιων σωματιδίων προς το Na^+ στην ατμόσφαιρα, συγκρινόμενοι με τους ίδιους λόγους για το θαλασσινό νερό, αποτελούν ένα καλό εργαλείο για να εξετάσουμε εάν αυτά τα θαλάσσιας προέλευσης σωματίδια προέρχονται και από άλλες πηγές, παράλληλα με τη θάλασσα. Για τα SO_4^{2-} , και τα ιόντα Ca^{2+} ένα σημαντικό μέρος τους αποτελεί μη θαλάσσιας προέλευσης και προέρχονται κυρίως από καύσεις και φωτοχημικές αντιδράσεις για τα $nss-SO_4^{2-}$ και από τη μεταφερόμενη σκόνη ή το έδαφος και την επαναιώρηση αυτού για το $nss-Ca^{2+}$.

- Με τη χρήση της στατιστικής μεθόδου ανάλυσης σε συνιστώσες, έγινε μια προσπάθεια να προσδιοριστούν ακριβέστερα οι πηγές, μέσω των συσχετίσεων που προκύπτουν μεταξύ των μεταβλητών (συγκεντρώσεις ιόντων) και των παραγόντων (πηγές). Οι κύριες πηγές, όπως είναι αναμενόμενο, διαφέρουν ανά περιοχή. Για την περιοχή υποβάθρου, οι καύσεις (καυσίμων και βιομάζας), η θαλάσσια και βιογενής επίδραση, καθώς και η φωτοχημεία είναι οι κύριες πηγές που προκύπτουν από το 75%

της μεταβλητότητας των τιμών. Στην αστική περιοχή της Λευκωσίας, όπου ο σταθμός βρίσκεται στο κέντρο μεγάλης κυκλοφοριακής κίνησης οι καύσεις των οχημάτων και το έδαφος, λόγω επαναιώρησης σωματιδίων εδάφους από την κίνηση των οχημάτων, είναι οι κύριοι παράγοντες που εξηγούν το 47% της μεταβλητότητας. Στο 47% περιλαμβάνεται επίσης και η επίδραση της φωτοχημείας, ενώ χαμηλότερη σημαντικότητα αποδίδεται στις καύσεις βιομάζας και στην επίδραση της θάλασσας. Στη Λεμεσό, η οποία είναι μια προαστιακή παραθαλάσσια περιοχή, η επίδραση της θάλασσας είναι έντονη, όπως προκύπτει και από τα αποτελέσματα, ενώ παρατηρούνται συσχετισμοί που μπορούν να αποδοθούν σε περισσότερες από μια πηγές. Αυτές είναι, το έδαφος και οι καύσεις οχημάτων και οι δευτερογενείς αντιδράσεις με βιογενείς επιδράσεις. Οι καύσεις βιομάζας, επίσης αποδίδονται σε ένα παράγοντα, όπως και για τις άλλες δύο περιοχές, ο οποίος συσχετίζεται ισχυρά, ιόντα Br^- και K^+ .

- Παράλληλα με τα προαναφερθέντα, η επίδραση της σκόνης οφείλεται σε μεγάλο ποσοστό για τις υπερβάσεις των ορίων της ΕΕ και κυρίως για τη Λευκωσία. Ο υπολογισμός της σκόνη βάση των δύο προσεγγίσεων η μία με το AI ($\text{Dust 1} = [\text{AI}]/0,071$) και η άλλη με τη διαφορά των διάφορων χημικών ειδών από τη σωματιδιακή μάζα ($\text{Dust 2} = \text{PM} - \text{IC} - \text{POM} - \text{EC}$), δίνει πολύ καλές συσχετίσεις μεταξύ τους. Θεωρώντας τη σκόνη που υπολογίζουμε για την Αγία Μαρίνα ως “περιοχική” σκόνη (regional), καταλήγουμε στην “τοπική” σκόνη για Λευκωσία και Λεμεσό. Έτσι λοιπόν, από τις ημερήσιες διακυμάνσεις της σκόνης, ξεχωρίζουν κάποια μέγιστα και για τις τρεις περιοχές που αντιπροσωπεύουν επεισόδια μεταφοράς σκόνης από την Αφρική ή τη Μέση Ανατολή. Η τοπική σκόνη, η οποία περιλαμβάνει αποκλειστικά τοπικές επιδράσεις, όπως η σκόνη από το έδαφος και η κίνηση των οχημάτων που προκαλεί επαναιώρηση των σωματιδίων του εδάφους, φθάνει σε επίπεδα του 39% για Λευκωσία και 17% για Λεμεσό. Τα επίπεδα αυτά είναι πιο αυξημένα κατά τους χειμερινούς μήνες για τη Λευκωσία, λόγω της αυξημένης κίνησης, ενώ για τη Λεμεσό τα επίπεδα είναι συνήθως σταθερά. Οι ρετροπορείες, που προκύπτουν από το NOAA HYSPLIT MODEL, δίνουν μια σαφέστερη εικόνα για την επίδραση των επεισοδίων σκόνης στην ανατολική Μεσόγειο.

- Στο τελικό στάδιο, το κλείσιμο μάζας, μπορεί να μας βοηθήσει να ελέγξουμε όλα αυτά τα χημικά είδη που επηρεάζουν την ατμόσφαιρα της Κύπρου συγκεντρωτικά. Οι συγκεντρώσεις των διάφορων χημικών ειδών που αποτελούν το κλείσιμο της μάζας,

συμφωνούν με την υπολογισμένη σωματιδιακή μάζα, κάτι που υποδηλώνει την ορθότητα των αναλύσεων μας. Σύμφωνα με το κλείσιμο μάζα, τη μεγαλύτερη συνεισφορά στη σωματιδιακή μάζα, κατέχει η σκόνη και για τις τρεις περιοχές και έπειτα ακολουθεί η ιοντική μάζα. Ο προσδιορισμός επίσης, του τοπικού κλεισίματος μάζας, είναι ένας εύκολος τρόπος για να εντοπίσουμε τη συμμετοχή των τοπικών πηγών. Η τοπική σκόνη είναι επίσης κυριάρχη και η οποία αποτελεί περίπου το 73% της τοπικής ΡΜ για τη Λευκωσία και το 50% για τη Λεμεσό. Για τη Λεμεσό, η επίδραση της σκόνης είναι μικρότερη, λόγω της μεγαλύτερης επίδρασης των ιοντικών σωματιδίων, από την έντονη παρουσία κυρίως σωματιδίων της θάλασσας σε αυτά.

11) Προοπτικές

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή, περιλαμβάνει τις ιοντικές αναλύσεις από τη δειγματοληψία ενός έτους. Αναλύσεις, οι οποίες είναι πάρα πολλές στον αριθμό, ωστόσο είναι πολύ λίγες ώστε να προκύψουν μακροπρόθεσμα αποτελέσματα και συνεπώς συμπεράσματα για την χωρική και χρονική κατανομή αυτών, τις πηγές προέλευσής τους και τη συνεισφορά τους στη συνολική σωματιδιακή μάζα.

Αρχικά, για να έχουμε μια πλήρη εικόνα της χημικής σύστασης στην ατμόσφαιρα της Κύπρου, απαιτείται ο προσδιορισμός όχι μόνο των ιοντικών σωματιδίων, όπως πραγματοποιήθηκε, αλλά και ο προσδιορισμός των υπόλοιπων χημικών ειδών που επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις των αερολυμάτων. Τα μεταλλικά στοιχεία και ο οργανικός και στοιχειακός άνθρακας, απαιτούνται ώστε να προσδιοριστεί πλήρως η χημική σύσταση, γι' αυτό και κατατάσσονται στις μελλοντικές μελέτες που πρέπει να πραγματοποιηθούν. Παράλληλα με τις αναλύσεις, θεωρούνται αναγκαίες και κάποιες εξελιγμένες στατιστικές τεχνικές, που μπορούν να μας βοηθήσουν να καταλήξουμε σε πιο ουσιαστικά συμπεράσματα για τις κύριες πηγές των αερολυμάτων.

Επιπλέον, για την επιβεβαίωση των εποχικών τάσεων που παρατηρήθηκαν κατά τη διακύμανση τόσο της σωματιδιακής, όσο και της ιοντικής σύστασης, απαιτείται μια μεγάλη χρονοσειρά τέτοιων αναλύσεων. Δηλαδή, οι αναλύσεις από δειγματοληψίες μεγάλου χρονικού διαστήματος, στο εύρος των δύο και παραπάνω ετών, θα μπορούσε να εξάγει σαφέστερα και ακριβέστερα αποτελέσματα για τη χρονική κατανομή και τη διακύμανση των σωματιδίων, με μικρότερο τυπικό λάθος. Στην παρούσα εργασία, είχαμε και ένα τρίμηνο περίπου κενό στα αποτελέσματα της Λεμεσού, λόγω της έκρηξης στο Μαρί, οπότε και η δειγματοληψία στη Λεμεσό είχε σταματήσει γι' αυτό το διάστημα. Η εποχική διακύμανση στη Λεμεσό κατά τη διάρκεια των καλοκαιρινών μηνών είναι περιορισμένη, και αυτό αποτελεί ένα δεύτερο λόγο για την απαίτηση αναλύσεων για περισσότερα από ένα έτη.

Τέλος, οι σταθμοί δειγματοληψίας που βρίσκονται στην Κύπρο, για τη συνεχή παρακολούθηση των επιπέδων των ατμοσφαιρικών ρύπων και την προώθηση μέτρων βελτίωσης της ποιότητας του αέρα, δεν περιορίζονται μόνο στις τρεις περιοχές τις οποίες παρουσιάσαμε, αλλά εκτείνονται σε όλη την επικράτεια της ελεύθερης Κύπρου. Ένας

σημαντικός σταθμός βρίσκεται στην περιοχή Ίνια της Πάφου, ο οποίος αποτελεί σταθμό υποβάθρου, βάση του οποίου μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα μεγαλύτερης ακρίβειας απ' ότι στην Αγία Μαρίνα, που αποτελεί επίσης περιοχή υποβάθρου. Έτσι λοιπόν, οι αναλύσεις από αυτή την περιοχή κρίνονται μεγαλύτερης σημασίας ώστε να κατανοήσουμε τις πηγές που επηρεάζουν τέτοιες περιοχές, ελευθερωμένες από βιομηχανικές και άλλες ανθρωπογενείς επιδράσεις.

12) Βιβλιογραφία

Alpert, P., Neeman, B.U., Shay-El, Y., Intermontly variability of cyclone tracks in the Mediterranean. *Journal of Climate* 3, 1474-1478, 1990

Appel B. R., Kothny E. L., Hoffer E. M., Hidy G. M. and Wesolowski J. J. Sulfate and nitrate data from the California aerosol characterization experiment. *Environ. Sci. Technol.* 12.418-428, 1978

Bardouki, H., Berresheim, H., Sciare, J., Vrekoussis, M., Kouvarakis, G., Oikonomou, C., Schneider, J., Mihalopoulos, N., Gaseous (DMS, DMSO, SO₂, H₂SO₄, MSA) and particulate (MS⁻ and SO₄²⁻) sulfur compounds during the MINOS campaign. *Atmos. Chem. Phys.* 3, 1871–1886, 2003b

Bartzokas, A. and Metaxas, D.A. ‘Climatic fluctuations of temperature and air circulation in the Mediterranean’, in Duplessey, J.C., Pons, A. and Fantechi, R. (eds), *Proceedings of the Course on Climate and Global Change of the European School of Climatology and Natural Hazards*, Arles, European Commission, Luxembourg, pp. 279–298, 1991

Bates, T.S., Lamb, B.K., Guenther, A., Dignon, J., Stoiber, R.E., Sulfur emissions to the atmosphere from natural sources. *Journal of the Atmospheric Chemistry* 14, 315–337, 1992a

Bolin, B., Degens, E. T., Duvigneaud, P., and Kempe, S., *The Global Biogeochemical Carbon Cycle*, In Bolin, B., Degens, E. T., Kempe, S., and Ketner, P. (eds) *The Global Carbon Cycle*. SCOPE Report No. 13, New York, Wiley, 1-53, 1979

Byeong-Kyu, L., Nguyen, T. H., *Seasonal Variation and Sources of Heavy Metals in Atmospheric Aerosols in a Residential Area of Ulsan, Korea*, *Aerosol and Air Quality Research*, 11: 679–688, 2011

Driscoll T. C., Otton K. J. and Iverfeldt A., *Trace Metals Speciation and Cycling, Biogeochemistry of Small Catchments: A Tool for Environmental Research*, Edited by B. Moldan and J.Cemy, © 1994 SCOPE

Chester, R., Nimmo, M., Alarcon, M., Saydam, C., Murphy, K.J.T., Sanders, G. S., Corcoran, P., *Defining the chemical character of aerosols from the atmosphere in the Mediterranean Sea and surrounding regions*. *Oceanologica Acta* 16, 231–246, 1993

D'Almeida, G. A., A model for Saharan dust transport, *J. Climate Appl. Meteor.*, 24, 903–916, 1986.

Dayan, U., & Levy, I., The influence of meteorological conditions and atmospheric circulation types on PM₁₀ and visibility in Tel Aviv. *Journal of Applied Meteorology*, 44, 606–619, 2005

Dulac, F., Moulin, C., Lambert, C.E., Guillard, F., Poitou, J., Guelle, W., Quetel, C.R., Schneider, X., Ezat, U., Quantitative remote sensing of African dust transport to the Mediterranean. In: Guerzoni, S., Chester, R. (Eds.), *The Impact of African Dust Across the Mediterranean*. Kluwer Academic Publishers, Norwell, MA, pp. 25-49, 1996

Gerasopoulos E., Kouvarakis G., Babasakalis P., Vrekoussis M., Putaud J. P., Mihalopoulos N., Origin and variability of particulate matter (PM₁₀) mass concentrations over the Eastern Mediterranean, *Atmospheric Environment* 40 4679–4690, 2006

Bergametti G., Remoudaki E., Losno R., Steiner E., Chatenet B., Source, Transport And Deposition Of Atmospheric Phosphorus Over The Northwestern Mediterranean, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 14: 501-513, 1992

Kouvarakis G., Mihalopoulos N., Seasonal variation of dimethylsulfide in the gas phase and of methanesulfonate and non-sea-salt sulfate in the aerosols phase in the Eastern Mediterranean atmosphere, *Atmospheric Environment* 36, 929–938, 2002

Hagler G.S.W., Bergin M.H., Salmon L.G., Yu J.Z., Wan E.C.H., Zheng M., Zeng L.M., Kiang C.S., Zhang Y.H., Lau A.K.H., Schauer J.J., Source areas and chemical composition of fine particulate matter in the Pearl River Delta region of China, *Atmospheric Environment* 40, 3802–3815, 2006

Kallos G., Astitha M., Katsafados P., and Spyrou C., Long-Range Transport of Anthropogenically and Naturally Produced Particulate Matter in the Mediterranean and North Atlantic: Current State of Knowledge, *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, Volume 46, 2007

Lammel G., Cape J. N., Nitrous Acid and Nitrite in the Atmosphere, *Chemical Society Reviews*, 1996

Gobbi, G.P., Barnaba, F., Ammannato, L., Estimating the impact of Saharan dust on the year 2001 PM₁₀ record of Rome, Italy. *Atmospheric Environment* 41, 261–275, 2007

- Gullu H. G, Olmez I., Tuncel G., Temporal variability of atmospheric trace element concentrations over the eastern Mediterranean Sea, *Spectrochimica Acta Part B* 55, 1135-1150, 2000
- Hara H., Honda K., Nagara K. and Goto A. Seasonal variation in particle-size distribution of chloride and nitrate in the ambient air (in Japanese). *J. - 108 -edit. Soc. Japan* 8, 1221-1225, 1983
- Hara H., Kato T. and Matsushita H. The mechanism of seasonal variation in the size distributions of atmospheric chloride and nitrate aerosols in Tokyo. *Bull. - 108 -edit. Soc. Japan* 62, 2643-2649, 1989
- Kopanakis V., Lazaridis M., Lydakis – Simantiris N., Katsivela E., Eleftheriadis K., Pentari D., Zarmpas P., Mihalopoulos N., Particulate Matter size distribution measurements at Akrotiri station, Crete, Greece
- IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change, Third Assessment Report. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2001
- Pacyna M. J., Control and fate of atmospheric trace metals
- Kadowaki S. Size distribution and chemical composition of atmospheric particulate nitrate in the Nagoya area. *Atmospheric Environment* 11, 671-675, 1977
- Ho K.F., Lee S.C., Cao J.J., Kawamura K. Watanabe T, Cheng Y., Chow J. C, Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and dicarbonyls in the urban roadside area of Hong Kong, *Atmospheric Environment* 40 3030–3040, 2006
- Koçak, M., Kubilay, N., Mihalopoulos, N., Ionic composition of lower tropospheric aerosols at a North Eastern Mediterranean site: implications regarding sources and long-range transport. *Atmospheric Environment* 38, 2067–2077, 2004b
- Husain L., Parekh P.P., Halstead J.A., Dutkiewicz V.A., Sources of aerosol sulfate and trace elements of Whiteface Mountain, New York, in: *Proceedings of the 75th Annual Meeting of the Air Pollution Control Association*, New Orleans, 1982
- Loye-Pilot, M.D., Martin, J.M., Morelli, K., Saharan dust: Influence on the rain acidity and significance for atmospheric input to Mediterranean. *Nature* 321, 427-428, 1986

- Lundgren D. A. Atmospheric aerosol composition and concentration as a function of particle size and of time. *J. Air Pollut. Control Ass.* 20, 603408, 1970
- Luria, M., Peleg, M., Sharf, G., Tov-Alper, D. S., Spitz, N., & Ben Ami, Y., Atmospheric sulfur over the east Mediterranean region. *Journal of Geophysical Research*, 101D, 917–930, 1996
- Mihalopoulos, N., Stephanou, E., Kanakidou, M., Pilitsidis, S., Bousquet, P., Tropospheric aerosol ionic composition in the E. Mediterranean region. *Tellus* 49B, 1–13, 1997
- Schaap M., Van Loon M., Ten Brink H. M., Dentener F. J. and Builtjes P. J. H., The nitrate aerosol field over Europe: simulations with an atmospheric chemistry-transport model of intermediate complexity, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 3, 5919–5976, 2003
- Mahowald N., Jickells D. T., Baker R. A., Artaxo P., Benitez-Nelson R. C., Bergametti G., Bond C. T., Chen Y., Cohen D. D., Herut B., Kubilay N., Losno R., Luo C., Maenhaut W., McGee A. K., Okin S. G., Siefert L. R. and Tsukuda S., Global distribution of atmospheric phosphorus sources, concentrations and deposition rates and anthropogenic impacts, *Global Biogeochemical Cycles*, VOL. 22, GB4026, doi:10.1029/2008GB003240, 2008
- Nguyen, B.C., Mihalopoulos, N., Belviso, S., Seasonal variation of atmospheric dimethylsulfide at Amsterdam island in the Southern Indian Ocean. *Journal of the Atmospheric Chemistry* 11, 123–143, 1990
- Kubilay N., et al., An illustration of the transport and deposition of mineral dust onto the eastern Mediterranean, *Atmospheric Environment* 34 1293-1303, 2000
- Stuedler A. P., Peterson J. B., “Annual cycle of gaseous sulfur emissions from a New England *Spartina Alterniflora* marsh,” *Atmos. Environ.* 19: 1411, 1985.
- Kalabokas P. D., Adamopoulos A. D., Viras L. G., Atmospheric PM₁₀ particle concentration measurements at central and peripheral urban sites in Athens and Thessaloniki, Greece, *Global NEST Journal*, Vol 12, No 1, pp 71-83, 2010
- Wu P., Okada K., Nature of coarse nitrate particles in the atmosphere – A single particle approach, *Atmospheric Environment* Vol. 28. No. 12 pp. 2053-2060. 1994

Prospero, J. M.: Long-term measurements of the transport of African mineral dust to the Southeastern United States: Implications for regional air quality, *J. Geophys. Res.*, 104, 15 917–15 927, 1999.

Prospero, J. M., Barrett, K., Church, T., Dentener, F., Duce, R. A., Galloway, H., Levy II, H., Moody, J., and Quinn, P.: Atmospheric deposition of nutrients to the North Atlantic basin, *Biogeochem.*, 35, 27–73, 1996.

Querol, X., Alastuey, A., Rodriguez, S., Plana, F., Mantilla, E., Ruiz, C.R., Monitoring of PM₁₀ and PM_{2.5} around primary particulate anthropogenic emission sources. *Atmospheric Environment* 35, 845–858, 2001

Rodriguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Plana, F., Sources and processes affecting levels and composition of atmospheric aerosol in the Western Mediterranean. *Journal of Geophysical Research* 107 (D24), 4777, 2002

Rodriguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Kallos, G., Kakaliagou, O., Saharan dust contributions to PM₁₀ and TSP levels in Southern and Eastern Spain, 2011

Satheesh, S.K., Lubin, D., Short wave versus long wave radiative forcing by Indian Ocean aerosols: role of sea-surface winds. *Geophys. Res. Lett.* 30 (13), 1695, 2003

Kleanthous S., Bari Md A., Baumbach G., Sarachage-Ruiz L., Influence of particulate matter on the air quality situation in a Mediterranean island, *Atmospheric Environment* 43, 4745–4753, 2009

Schneider, J., Borrmann, S., Wollny, A. G., Blasner, M., Mihalopoulos, N., Oikonomou, K., et al., Online mass spectrometric aerosol measurements during the MINOS campaign (Crete, August 2001). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 65–80, 2004

Bauer S. E., Koch D., Unger N., Metzger S. M., Shindell D. T., and Streets D. G., Nitrate aerosols today and in 2030: a global simulation including aerosols and tropospheric ozone, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 5043–5059, 2007

Aneja V. P., “Characterization of sources of biogenic atmospheric sulfur compounds,” M. S. Thesis, Department of Chemical Engineering, North Carolina State University, 144 pp, 1975

Aneja V. P., Natural Sulfur Emissions into the Atmosphere, *Air & Waste Management Association*, Volume 40, No. 4, 1990

Wellburn A., Air Pollution and Climate Change; The Biological Impact, Second Edition, Longman Scientific & Technical, 1994
Querol, X., Alastuey, A., Puigercus, J.A., Mantilla, E., Miros, J.V., Lopez-Soler, A., Plana, F., Artiñano, B., Seasonal evolution of suspended particles around a large coal-fired power station: particulate levels and sources. Atmospheric Environment 32 (11), 1998

Wolff G: T. On the nature of the nitrate in coarse continental aerosols. Atmospheric Environment 18,977-981, 1984

Wang Y., Zhuang G., Chen S., An Z., Zheng A., Characteristics and sources of formic, acetic and oxalic acids in PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in Beijing, China, Atmospheric Research 84 169–181, 2007

Jiang Y., Zhuang G., Wang Q., Liu T., Huang K., Fu J. S., Li J., Lin Y., Zhang R., Deng C., Characteristics, sources and formation of aerosol oxalate in an Eastern Asia megacity and its implication to haze pollution, Atmos. Chem. Phys. Discuss., 11, 22075-22112, 2011

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Skoog, Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης

Χατζιωάννου Θ. Π., Κουπάρη Μ. Α., Ενόργανη Ανάλυση, Αθήνα, 1990

ΞΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Seinfeld H. J., Pandis N. S., ATMOSPHERIC CHEMISTRY AND PHYSICS: From Air Pollution to Climate Change, Second Edition, 2006

Kondratyev Y. K., Ivlev S. L., Krapivin F. V., Varotsos A. V., Atmospheric Aerosol Properties: Formation, Processes and Impacts, 2006