

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

ΒΙΟΓΕΩΧΗΜΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΤΗΝ
ΑΝΑΤΟΛΙΚΗ ΜΕΣΟΓΕΙΟ ΚΑΙ ΜΑΥΡΗ ΘΑΛΑΣΣΑ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΘΕΟΔΟΣΗ ΧΡΙΣΤΙΝΑ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2011

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΒΙΟΓΕΩΧΗΜΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΤΗΝ
ΑΝΑΤΟΛΙΚΗ ΜΕΣΟΓΕΙΟ ΚΑΙ ΜΑΥΡΗ ΘΑΛΑΣΣΑ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΜΙΧΑΛΟΠΟΥΛΟΣ ΝΙΚΟΣ

ΘΕΟΔΟΣΗ ΧΡΙΣΤΙΝΑ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2007 – 2011

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή

Μαρία Κανακίδου

Καθηγήτρια Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Νικόλαος Μιχαλόπουλος

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης (*Επιβλέπων Καθηγητής*)

Παναγιώτης Παπαγιαννακόπουλος

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Σπύρος Περγαντής

Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Ευριπίδης Στεφάνου

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Παντελής Τρικαλίτης

Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Αναστάσιος Τσελεπίδης

Καθηγητής Τμήματος Ναυτιλιακών Σπουδών Πανεπιστημίου Πειραιά

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών του Τμήματος Χημείας, της Σχολής των Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Κρήτης, στα πλαίσια του Γενικού Μεταπτυχιακού Προγράμματος υπό την επιστημονική επίβλεψη του καθηγητή κ. Νικόλαου Μιχαλόπουλου. Οφείλω αρχικά να ευχαριστήσω το Τμήμα Χημείας που με δέχτηκε ως μεταπτυχιακή φοιτήτρια, δίνοντάς μου την ευκαιρία να διευρύνω τις γνώσεις μου στον Τομέα των Περιβαλλοντικών Επιστημών και παρέχοντάς μου τα κατάλληλα υλικοτεχνικά μέσα.

Θα ήθελα να εκφράσω τις βαθύτατες ευχαριστίες μου στον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Νίκο Μιχαλόπουλο για την ανάθεση της μελέτης τη συνεχή επιστημονική καθοδήγηση, τις πολύτιμες συμβουλές του, καθώς και την υποστήριξη που μου πρόσφερε και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε κατά την πραγμάτωση αυτής της εργασίας. Οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ που μου έδωσε τις ευκαιρίες να συμμετέχω σε προγράμματα, να ταξιδέψω στο εξωτερικό και να συναναστραφώ με ανθρώπους, οι οποίοι με τις γνώσεις τους στον τομέα της Χημείας Περιβάλλοντος ενίσχυσαν τον ενθουσιασμό μου και τη θέληση να επεκτείνω τις γνώσεις μου.

Ευχαριστώ τους καθηγητές του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης κ. Μαρία Κανακίδου, κ. Παναγιώτη Παπαγιανακόπουλο, κ. Σπύρο Περγαντή, κ. Ευριπίδη Στεφάνου, κ. Παντελή Τρικαλίτη καθώς επίσης τον καθηγητή του τμήματος Ναυτιλιακών Σπουδών του Πανεπιστημίου Πειραιώς κ. Αναστάσιο Τσελεπίδη που δέχτηκαν να συμμετάσχουν στην επταμελή επιτροπή της διατριβής μου. Οι εύστοχες παρατηρήσεις τους έπαιξαν καθοριστικό ρόλο στην συγγραφή της παρούσας διατριβής.

Μια ξεχωριστή θέση στις ευχαριστίες οφείλω στην ερευνητική ομάδα του κ. Περγαντή και προσωπικά τον ίδιο τον κ. Σπ. Περγαντή για τις πολύτιμες συμβουλές, την βοήθεια και την συνεργασία τους στο χειρισμό του ICP-MS. Οι ώρες ανάλυσης ήταν πολυάριθμες και τους ευχαριστώ ιδιαίτερος για την ευγένεια τους για όσο διάστημα χρειάστηκε να με φιλοξενήσουν στο εργαστήριό τους.

Ιδιαίτερος θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Σπύρο Σταυρακάκη από το Ελληνικό Κέντρο Θαλασσιών Ερευνών για την παραχώρηση των δειγμάτων των ιζηματοπαγίδων στη Μαύρη Θάλασσα, η συλλογή των οποίων πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του προγράμματος Southern European Seas: Assessing and Modelling Ecosystem Changes

(SESAME) και η συμβολή τους για την μελέτη του βιογεωχημικού κύκλου των στοιχείων στη Μαύρη Θάλασσα ήταν ανυπολόγιστη προσδίδοντας σε αυτήν την μελέτη μια ιδιαιτερότητα και πρωτοτυπία. Επίσης θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για τα δεδομένα της σωματιδιακής ροής των ανθρακικών στη Μαύρη Θάλασσα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.

Θερμά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον αναπληρωτή καθηγητή του Πανεπιστημίου του Plymouth κ. Malcolm Nimmo (Environmental Science, School of Geography, Earth and Environmental Sciences, UoP, UK) και τον διευθυντή του ερευνητικού κέντρου “Israel Oceanographic and Limnological Research (IOLR)” στο Ισραήλ κ. Herut Barak για τις συμβουλές στην επεξεργασία των αποτελεσμάτων των 3 παράκτιων σταθμών της Ανατολικής Μεσογείου, καθώς και τους Δρ. Mustafa Koçak και Δρ. Marie Séguret για τη συμβολή τους στη συλλογή και ανάλυση των δειγμάτων από τους σταθμούς τους. Ξεχωριστά θα ήθελα να ευχαριστήσω το Mustafa για την εφαρμογή του στατιστικού μοντέλου PMF και τις πολύτιμες παρατηρήσεις και συμβουλές του για τα μεταλλικά στοιχεία.

Για τις δειγματοληψίες στη Φινοκαλιά, την επεξήγηση μεθόδων στατιστικής ανάλυσης δεδομένων και την παροχή βοηθητικών δεδομένων ευχαριστώ θερμά τον Δρ. Γιώργο Κουβαράκη. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τους διδάκτορες κ. Ulas İm και κ. Snejana Moncheva για τη βοήθειά τους στις δειγματοληψίες στο Πανεπιστήμιο Boğaziçi της Κωνσταντινούπολης και στο Ινστιτούτο Ωκεανολογίας της Βουλγαρίας, αντίστοιχα.

Κομμάτι της διατριβής αποτέλεσε ο προσδιορισμός του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα στα δείγματα ιζηματοπαγίδων της Μαύρης Θάλασσα, όπου η ανάπτυξη της μεθόδου προσδιορισμού του συστήματος του θερμικού/οπτικού αναλυτή άνθρακα πραγματοποιήθηκε από την Δρ. Κατερίνα Μπουγιατιώτη. Η συμβολή της είναι ανεκτίμητη και οι γνώσεις που απέκτησα από την συνεργασία μας πολύτιμες. Την ευχαριστήσω για τον χρόνο που διέθεσε, για την επιμονή και υπομονή που επέδειξε και πάνω από όλα την ευχαριστώ για την φιλία της.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους φίλους και συνεργάτες μέλη του εργαστηρίου ECPL, τωρινούς και παλαιότερους, για τη συνεργασία μας και τις πολλές ευχάριστες στιγμές που μοιραστήκαμε δουλεύοντας, καθώς και για τις συμβουλές τους όταν τα πράγματα ήταν λίγο δύσκολα. Ευχαριστώ πολύ τους Παύλο Ζάρμπα, Κατερίνα Μπουγιατιώτη, Ζαμπία Μαρκάκη, Mustafa Koçak, Πόπη Βιολάκη, Cecilia Arsene,

Λιακάκου Ελένη, Εύη Κουλούρη, Ευρυδίκη Μεσαρχάκη, Φωτεινή Κουλάκη, Μάνο Πουλάκη και Δημήτρη Σμουλιώτη. Ιδιαίτερώς, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη Ζαμπία Μαρκάκη καθώς προχώρησαν παράλληλα για ένα αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα. Επιπλέον θα ήθελα να την ευχαριστήσω για τα δεδομένα των μετάλλων από τις ιζηματοπαγίδες του Κρητικού Πελάγους που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να αναφερθώ στους υπόλοιπους φίλους μου. Πολλά ευχαριστώ για την φιλία και υποστήριξη που απλόχερα μου προσέφεραν όποτε και αν τη χρειάστηκα τα τελευταία 10 χρόνια. Κορίτσια σας ευχαριστώ...

Ξεχωριστά θα ήθελα να ευχαριστήσω και τα νέα άτομα που μπήκαν στη ζωή μου... Μου είναι δύσκολο να εκφράσω με λόγια τα συναισθήματά μου ... Αισθάνομαι πολύ τυχερή που σας βρήκα... Ένα μεγάλο ευχαριστώ μέσα από την καρδιά μου για την αμέριστη συμπαράσταση και κατανόηση που με βοήθησε στο να ολοκληρώσω την παρούσα εργασία. Μου δίνεται ενέργεια και θέληση να συνεχίζω ...

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την οικογένεια μου. Ιδιαίτερώς τους γονείς μου Χρονούλα και Νίκο και την αδερφή μου Πελαγία για την αγάπη τους, τη συνεχή ηθική στήριξη, καθώς και τη συμπαράσταση και κατανόησή τους όλα αυτά τα χρόνια σε όλους τους τομείς της ζωής μου. Τα συναισθήματά μου για την αμέριστη αγάπη και υποστήριξή τους δεν είναι δυνατό να εκφραστούν με λόγια και ένα ευχαριστώ είναι το λιγότερο που μπορώ να τους πω.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία επικεντρώνεται στη μελέτη του βιογεωχημικού κύκλου των μεταλλικών στοιχείων στην Ανατολική Μεσόγειο και τη Μαύρη Θάλασσα. Για τον σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μεταλλικών στοιχείων σε δείγματα υγρής, ξηρής εναπόθεσης και αερολυμάτων από περιοχές υποβάθρου και αστικά κέντρα στη Μεσόγειο και Μαύρη Θάλασσα, με στόχο τον προσδιορισμό της εποχικής και χωρικής διακύμανσής τους. Επιπλέον εξετάστηκε το γίνεσθαι τους εντός της στήλης του νερού με τη χρήση ιζηματοπαγίδων.

Τα μεταλλικά στοιχεία εδαφικής προέλευσης (Al, Ca, Fe και Mn) κατανέμονται στα αδρά σωματίδια (82-89%), ενώ στοιχεία που εκπέμπονται κατά κύριο λόγο από ανθρώπινες δραστηριότητες (V, Cu, Cd και Pb) απαντώνται στα λεπτά σωματίδια (59-70%).

Οι ταυτόχρονες μετρήσεις σωματιδίων PM_1 και PM_{10} παρέχουν πληροφορίες για τη συνεισφορά από φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές, με τα PM_1 να εκπροσωπούν καλύτερα το ανθρωπογενές κλάσμα των σωματιδίων. Κατά τη διάρκεια της θερμής περιόδου οι διαφορές των PM_1 σωματιδίων μεταξύ αστικών και φυσικών περιοχών ήταν ελάχιστες τονίζοντας τη σημασία της μεταφοράς αερίων μαζών από μακρινές αποστάσεις. Από την άλλη πλευρά οι τοπικές ανθρωπογενείς πηγές κυριαρχούν κατά τη διάρκεια της ψυχρής περιόδου. Ως εκ τούτου, τα μεταλλικά στοιχεία ανθρωπογενούς προέλευσης παρουσιάζουν εποχική διακύμανση με μέγιστα κατά την ψυχρή περίοδο για τις αστικές περιοχές, ενώ κατά τους θερινούς μήνες σε περιοχές υποβάθρου. Από την άλλη στοιχεία εδαφικής προέλευσης παρουσιάζουν εποχική διακύμανση με μέγιστα κατά την διάρκεια της άνοιξης και του φθινοπώρου στην Ανατολική Μεσόγειο και Μαύρη Θάλασσα και της άνοιξης και του καλοκαιριού στη Δυτική Μεσόγειο, γεγονός που σχετίζεται με τη συχνή εμφάνιση της μεταφοράς ορυκτής σκόνης από την έρημο Σαχάρα και τη Μέση Ανατολή.

Στην ατμόσφαιρα της Μεσογείου η ορυκτή σκόνη αποτελεί το επικρατέστερο συστατικό σε ποσοστό 22% στη Δυτική και 38% στην Ανατολική στα PM_{10} σωματίδια ($PM_{2.5}$: 8-14%). Στις δύο περιοχές της Αττικής η σκόνη αντιπροσωπεύει το 36-46% της συνολικής σωματιδιακής μάζας των PM_{10} σωματιδίων, η οποία σχετίζεται με τη συχνή εμφάνιση της μεταφοράς της ορυκτής σκόνης από τη Σαχάρα κατά τη διάρκεια των μεταβατικών περιόδων και στην επαναιώρηση σκόνης από τοπικές πηγές (έως και 33%

στα PM_{10} και 3-4% στα PM_1). Τέλος, στην Κωνσταντινούπολη αποτελεί το 22% της ολικής σωματιδιακής μάζας των PM_{10} σωματιδίων.

Από τα δεδομένα της ατμοσφαιρικής και θαλάσσιας ροής των μετάλλων στην Ανατολική Μεσόγειο και Μαύρη Θάλασσα προκύπτουν συμπεράσματα σχετικά με τη σύζευξη ατμόσφαιρας και θαλάσσιων οικοσυστημάτων. Όπως διαπιστώθηκε, η ατμοσφαιρική εναπόθεση μεταλλικών στοιχείων, συμβάλει σε σημαντικό βαθμό στην κάλυψη των αναγκών των δυο θαλάσσιων οικοσυστημάτων. Συγκεκριμένα το ποσοστό των μετάλλων V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Cd και Pb που παρέχεται μέσω ατμοσφαιρικής εναπόθεσης ανέρχεται σε 67-158% της συνολικής ροής τους που μετρήθηκε στη στήλη του νερού του Κρητικού Πελάγους. Αντίστοιχα στη Μαύρη Θάλασσα η ατμοσφαιρική εναπόθεση των Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd και Pb παρέχει το 43-226% της θαλάσσιας ροής τους στην επιφανειακή ίζηματοπαγίδα και το 38-179% στην πυθμενική. Οι ανάγκες των θαλάσσιων οικοσυστημάτων υπερκαλύπτονται σε Cd στην περίπτωση της Ανατολικής Μεσογείου και Ti, V, Cr, Fe, Cu στη Μαύρη Θάλασσα. Ως εκ τούτου, είναι προφανές ότι η ατμοσφαιρική εναπόθεση ως εξωτερική πηγή παροχής θρεπτικών συστατικών και ιχνοστοιχείων στο υδάτινο οικοσύστημα της Ανατολικής Μεσογείου και Μαύρης Θάλασσας επαρκεί για να καλύψει τις απαιτήσεις τους στα περισσότερα από τα υπό μελέτη μεταλλικά στοιχεία.

ABSTRACT

The present work is focused on the study of the biogeochemical cycles of major and trace metals in the Eastern Mediterranean and Black Sea. Atmospheric deposition (wet and dry) and aerosol samples were collected at background areas and urban locations in the Mediterranean and Black Sea, along with sediment trap samples at two different depths.

Crustal originated elements (Al, Ca, Fe and Mn) were exclusively found in coarse particles (82-89%), while anthropogenic aerosol species (V, Cu, Cd and Pb) were associated with fine particles (59-70%).

Simultaneous measurements of PM_1 and PM_{10} can highlight natural contributions, since PM_1 is closely related to anthropogenic aerosol and thus better represent the anthropogenic particle fraction. During the warm season no significant difference in PM_1 between urban and natural locations was observed, highlighting the role of long-range transport. On the other hand local anthropogenic sources dominated during the cold season. Thus the seasonal variations for elements of anthropogenic origin presented maximum values during the heating period for urban cities, while during the warm period for natural background. Crustal originated elements denoted higher concentrations and larger variations associated with intense sporadic peaks of mineral dust during spring and autumn in the Eastern Mediterranean and Black Sea, whereas during spring and summer in the Western, when the air mass trajectories originated from remote regions.

Mineral matter is the major component of PM_{10} particles at both Western (22%) and Eastern Mediterranean Basin (38%). Crustal elements can account for 36-46% of total PM_{10} mass in both sites in Athens, related to the frequent occurrence of Saharan dust transport to the Eastern Mediterranean and to dust resuspension due to vehicle circulation. Dust from local sources (mainly resuspension) contributed also significantly to the local PM_{10} mass (up to 33%) and 3-4% in PM_1 particles.

The role of atmospheric deposition was further examined based on the atmospheric and seawater fluxes of various anthropogenic and terrigenous elements in both the Eastern Mediterranean Basin and the Black Sea. Atmospheric deposition is sufficient to balance major and trace metals, in both particulate and soluble forms, to the seawater of the Eastern Mediterranean and Black Sea. For elements V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Cd and Pb atmospheric deposition supplied 67-158% of the fluxes measured in the water column of the Cretan

Sea. Correspondingly, from the surface towards the deeper water layers of the Black Sea 43-226% and 38-179% of Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb fluxes were provided by wet and dry atmospheric deposition, demonstrating its predominant role as an external source of major and trace metals in the areas studied.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	vii
ABSTRACT	ix
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	xvii
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ	xxiii
ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΙΑΣ ΟΡΩΝ	xxix
1. ΕΙΣΑΣΩΓΗ	1
1.1 ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ	1
1.2 ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	2
<i>1.2.1 Πηγές Μεταλλικών Στοιχείων</i>	<i>2</i>
<i>1.2.2 Συμμετοχή στους βιογεωχημικούς κύκλους των στοιχείων – Σημασία Ατμοσφαιρικής Εναπόθεσης</i>	<i>4</i>
<i>1.2.3 Συμμετοχή στις ατμοσφαιρικές διεργασίες</i>	<i>6</i>
<i>1.2.4 Επίδραση στο κλίμα</i>	<i>6</i>
<i>1.2.5 Επίδραση στην ανθρώπινη υγεία</i>	<i>7</i>
2. ΣΤΟΧΟΙ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	9
3. ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	13
4. ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ	21
4.1 ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΚΟΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ	22
4.2 ΧΩΝΕΥΣΗ ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΩΝ (MICROWAVE DIGESTION)	23
<i>4.2.1 Οργανολογία - Microwave digester (Berghof MWS – 2)</i>	<i>23</i>
<i>4.2.2 Μέθοδος Χώνευσης</i>	<i>24</i>
4.3 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΩΝ ΕΠΑΓΩΓΙΚΑ ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ (ICP - MS)	25
<i>4.3.1 Οργανολογία ICP - MS</i>	<i>25</i>

4.3.2	<i>Παρεμποδίσεις</i>	27
4.3.3	<i>Οργανολογία για τον προσδιορισμό των μεταλλικών στοιχείων</i>	29
4.4	ΘΕΡΜΙΚΟΣ/ΟΠΤΙΚΟΣ ΑΝΑΛΥΤΗΣ ΑΝΘΡΑΚΑ	30
4.5	ΔΙΑΣΦΑΛΙΣΗ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ	33
4.5.1	<i>Υλικά</i>	33
4.5.2	<i>Βαθμονόμηση</i>	34
4.5.3	<i>Μέθοδοι κατεργασίας δειγμάτων και σκευών</i>	34
4.5.4	<i>Προσδιορισμός Ορίου Ανίχνευσης</i>	35
4.5.5	<i>Ακρίβεια Μεθόδου</i>	36
4.5.6	<i>Αξιοπιστία Μεθόδου</i>	36
5.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΤΑ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΑ ΤΗΣ ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ – ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΥΠΟΒΑΘΡΟΥ	39
5.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	39
5.2	ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΑ ΣΤΗΝ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗ ΜΕΣΟΓΕΙΟ – ΠΕΡΙΟΧΗ ΦΙΝΟΚΑΛΙΑΣ	40
5.2.1	<i>Παρουσίαση και στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων</i>	40
5.2.2	<i>Κατανομή μεταλλικών στοιχείων στα αδρά και λεπτά σωματίδια της Ανατολικής Μεσογείου</i>	41
5.2.3	<i>Συσχετίσεις μεταλλικών στοιχείων</i>	42
5.2.4	<i>Προέλευση μεταλλικών στοιχείων</i>	43
5.2.5	<i>Εποχική διακύμανση</i>	45
5.2.6	<i>Πηγές μεταλλικών στοιχείων</i>	47
5.2.7	<i>Ποσοστιαία συμμετοχή ορυκτής σκόνης στη συνολική σωματιδιακή μάζα των αερολυμάτων της Ανατολικής Μεσογείου</i>	49
5.3	ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΑ ΣΤΗΝ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗ ΜΕΣΟΓΕΙΟ – ΤΡΕΙΣ ΠΑΡΑΚΤΙΕΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΥΠΟΒΑΘΡΟΥ	51
5.3.1	<i>Γενικά χαρακτηριστικά των αποτελεσμάτων</i>	51

5.3.2	Προέλευση αερίων μαζών και επίπεδα των μεταλλικών στοιχείων	53
5.3.3	Επεισόδια μεταφοράς ορυκτής σκόνης	55
5.3.4	Συσχέτιση εποχικής κατανομής μεταλλικών στοιχείων στα αερολύματα της Ανατολικής Μεσογείου	57
5.4	ΧΩΡΙΚΗ ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΩΝ ΣΤΗ ΜΕΣΟΓΕΙΟ	60
5.4.1	Παρουσίαση αποτελεσμάτων στα αερολύματα της Μεσογείου	60
5.4.2	Εποχική διακύμανση	62
5.4.3	Ποσοστιαία συμμετοχή ορυκτής σκόνης στην κατανομή της μάζας των αερολυμάτων της Μεσογείου	63
6.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΤΑ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΑ ΤΗΣ ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ ΚΑΙ ΜΑΥΡΗΣ ΘΑΛΑΣΣΑΣ - ΑΣΤΙΚΕΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ	65
6.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	65
6.2	ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΑ ΣΤΗΝ ΕΥΡΥΤΕΡΗ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ	66
6.2.1	Σωματιδιακή μάζα	66
6.2.2	Μεταλλικά στοιχεία	70
6.2.3	Ποσοστιαία συμμετοχή σκόνης στην κατανομή της μάζας των αερολυμάτων της Αττικής	75
6.2.4	Συνεισφορά τοπικών έναντι περιφερειακών πηγών στην Αττική	76
6.3	ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΑ ΣΤΗΝ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥΠΟΛΗ	78
6.3.1	Γενικά Χαρακτηριστικά – Αντιπροσωπευτικότητα περιοχής δειγματοληψίας	78
6.3.2	Παρουσίαση αποτελεσμάτων	79
6.3.3	Ποσοστιαία συμμετοχή σκόνης στην κατανομή της μάζας των αερολυμάτων της Κωνσταντινούπολης	84
6.3.4	Προσδιορισμός πηγών στα PM_{10} σωματίδια της Κωνσταντινούπολης	85
7.	ΜΕΛΕΤΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ ΚΑΙ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΡΟΗΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΤΗΝ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗ ΜΕΣΟΓΕΙΟ	89
7.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	89

7.2 ΣΙΔΗΡΟΣ ΣΕ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΤΗΣ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗΣ ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ	90
7.2.1 Παρουσίαση αποτελεσμάτων	90
7.2.2 Προέλευση αερίων μαζών στην περιοχή του Ηρακλείου	91
7.2.3 Συσχετίσεις μεταξύ διαλυτών μορφών του σιδήρου	92
7.2.4 Προσδιορισμός της διαλυτότητας στα δείγματα ατμοσφαιρικής εναπόθεσης ..	93
7.2.5 Εποχική διακύμανση της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης	94
7.2.6 Προσδιορισμός σιδήρου σε δείγματα αερολυμάτων	95
7.2.7 Βιογεωχημική σημασία της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης σιδήρου	98
7.3 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ	101
7.3.1 Υγρή Εναπόθεση	101
7.3.2 Ξηρή Εναπόθεση	112
7.3.3 Συνολική Ατμοσφαιρική Εναπόθεση στην Ανατολική Μεσόγειο	119
7.4 ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ ΚΑΙ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΡΟΗΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΗΝ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗ ΜΕΣΟΓΕΙΟ	122
8. ΜΕΛΕΤΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ ΚΑΙ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΡΟΗΣ ΣΤΗ ΜΑΥΡΗ ΘΑΛΑΣΣΑ	125
8.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	125
8.2 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ	126
8.2.1 Συνολική εναπόθεση στην περιοχή Varna	126
8.2.2 Συσχετίσεις μεταλλικών στοιχείων	130
8.2.3 Εποχική διακύμανση	131
8.3 ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΡΟΗ ΜΑΖΑΣ ΣΤΗ ΜΑΥΡΗ ΘΑΛΑΣΣΑ	134
8.3.1 Παρουσίαση και στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων	134
8.3.2 Συσχετίσεις των συστατικών της καθιζάνουσας ύλης	136
8.3.3 Ολική ροή μάζας	138
8.3.4 Οργανική ύλη	141

8.3.5	<i>Μεταλλικά στοιχεία και λιθογενές κλάσμα</i>	143
8.3.6	<i>Λειτουργία του θαλάσσιου οικοσυστήματος της Μαύρης Θάλασσας</i>	148
8.3.7	<i>Ποσοτική απεικόνιση της σύστασης της καθιζάνουσας ύλης</i>	151
8.4	ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ ΚΑΙ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΡΟΗΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΗ ΜΑΥΡΗ ΘΑΛΑΣΣΑ	155
8.4.1	<i>Αλληλεπίδραση Ατμόσφαιρας και Θαλάσσιου Οικοσυστήματος</i>	155
8.4.2	<i>Συσχέτιση Εποχικών Διακυμάνσεων</i>	158
9.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ	161
9.1	ΣΥΝΟΨΗ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΩΝ	161
9.1.1	<i>Μεταλλικά στοιχεία στην Ατμόσφαιρα – Περιοχές Υποβάθρου</i>	161
9.1.2	<i>Μεταλλικά στοιχεία στην Ατμόσφαιρα – Αστικά Κέντρα</i>	163
9.1.3	<i>Αλληλεπίδραση Ατμόσφαιρας και Θαλάσσιων Οικοσυστημάτων</i>	165
9.2	ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ	170
10.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	173
11.	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	189

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1 Επιπτώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων σε παγκόσμιες διεργασίες και στην υγεία	1
Σχήμα 1.2 Ατμοσφαιρική εναπόθεση ορυκτής σκόνης σε $\text{g m}^{-2} \text{ year}^{-1}$	5
Σχήμα 3.1 Χάρτης της γεωγραφικής θέσης των σταθμών δειγματοληψίας στη Μεσόγειο και στη Μαύρη Θάλασσα.	16
Σχήμα 4.1 Φούρνος μικροκυμάτων Berghof MWS – 2 και τα δοχεία χώνευσης	23
Σχήμα 4.2 Σχηματική αναπαράσταση ενός συστήματος ICP - MS.....	27
Σχήμα 4.3 Διάγραμμα ροής της λειτουργίας του αναλυτή άνθρακα	30
Σχήμα 4.4 Θερμογράφημα του αναλυτή άνθρακα, όπου φαίνονται οι 2 φάσεις προσδιορισμού του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα	32
Σχήμα 4.5 Σύγκριση αποτελεσμάτων ίδιων δειγμάτων με διαφορετικές μεθόδους	38
Σχήμα 5.1 Ποσοστιαία συνεισφορά των μεταλλικών στοιχείων στο αδρό και λεπτό κλάσμα των σωματιδίων στην περιοχή της Φινοκαλιάς.....	42
Σχήμα 5.2 Συντελεστής εμπλουτισμού των μεταλλικών στοιχείων στο αδρό και λεπτό κλάσμα των σωματιδίων στην περιοχή της Φινοκαλιάς.....	44
Σχήμα 5.3 Εποχική διακύμανση της συγκέντρωσης της σωματιδιακής μάζας και των μετάλλων Fe και Al στα αδρά και V και Pb στα λεπτά σωματίδια ($\mu\text{g m}^{-3}$)....	46
Σχήμα 5.4 Κατανομή χημικής (1) και συνολικής σωματιδιακής μάζας (2) για το αδρό κλάσμα των αερολυμάτων της Ανατολικής Μεσογείου κατά την διάρκεια επεισοδίων μεταφοράς ορυκτής σκόνης και απουσία επεισοδίων μεταφοράς ορυκτής σκόνης, αντίστοιχα (Koulouri et al., 2008b).	50
Σχήμα 5.5 Κατανομή χημικής (1) και συνολικής σωματιδιακής μάζας (2) για το λεπτό κλάσμα των αερολυμάτων της Ανατολικής Μεσογείου κατά τη διάρκεια του χειμώνα και του καλοκαιριού, αντίστοιχα (Koulouri et al., 2008b).	50

Σχήμα 5.6 Περιοχές δειγματοληψίας και προέλευση αερίων μαζών με βάση τους τομείς R1 (Σαχάρα), R2 (Δυτική Ευρώπη), R3 (Ανατολική Ευρώπη), R4 (Μέση Ανατολή), R5 (Μεσόγειος) και R6 (Τουρκία) (Kocak et al., submitted to Atmospheric Environment).....	53
Σχήμα 5.7 Οι ημερήσιες διακυμάνσεις της συγκέντρωσης των Al, Fe, Mn και Ca (ng m^{-3}) στα αερολύματα που συλλέχθηκαν τον Οκτωβρίου του 2007 και τον Απριλίου του 2008 (α) στο Erdemli (ER), (β) στο Ηράκλειο (HR) και (γ) στην Tel Shikmona (TS)	56
Σχήμα 5.8 Συσχετίσεις των συγκεντρώσεων των μεταλλικών στοιχείων (ng m^{-3}) στα αερολύματα που συλλέχθηκαν 7-31 Οκτωβρίου 2007 και 1-30 Απριλίου 2008 μεταξύ ER και HR (α), ER και TS (β), TS και HR (γ), ER και HR (δ), TS και ER (ε) και HR με TS (φ).	59
Σχήμα 5.9 Εποχική διακύμανση της σωματιδιακής μάζας και της ορυκτής σκόνης στα σωματίδια $\text{PM}_{2.5}$ και $\text{PM}_{2.5-10}$ για το Montseny και το Erdemli και στα PM_1 και PM_{1-10} στη Φινοκαλιά (Querol et al., 2009).....	62
Σχήμα 5.10 Χημική σύσταση των σωματιδίων PM ($\mu\text{g m}^{-3}$ και %) στο Montseny (MSY), Erdemli (ERL) και Φινοκαλιά (FKL) (Querol et al., 2009).....	64
Σχήμα 6.1 Εποχική διακύμανση της συγκέντρωσης των σωματιδίων (α) PM_1 , (β) $\text{PM}_{2.5}$ και (γ-δ) PM_{10} ($\mu\text{g m}^{-3}$) στη Λυκόβρυση (ΛΥΚ), Γουδή (ΓΟΥ) και Φινοκαλιά (ΦΙΝ) κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας Σεπτέμβριος 2005 – Αύγουστος 2006.....	67
Σχήμα 6.2 Οι λόγοι (α) $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ και (β) $\text{PM}_1/\text{PM}_{10}$ παρουσία και απουσία επεισοδίων μεταφοράς ορυκτής σκόνης για τον προαστιακό (ΛΥΚ), αστικό (ΓΟΥ) και φυσικό σταθμό υποβάθρου (ΦΙΝ).	69
Σχήμα 6.3 Ετήσιες συγκεντρώσεις των μετάλλων ($\mu\text{g m}^{-3}$) για τους τρεις σταθμούς δειγματοληψίας (α) στα PM_1 και (β) στα PM_{10}	71
Σχήμα 6.4 Οι λόγοι (α) $\text{PM}_1/\text{PM}_{10}$ για την περιοχή Λυκόβρυση και Φινοκαλιά και (β) ΛΥΚ/ΦΙΝ, ΓΟΥ/ΦΙΝ για τα PM_{10} σωματίδια (Theodosi et al., 2011)..	73
Σχήμα 6.5 Εποχική διακύμανση συγκέντρωσης της σωματιδιακής μάζας και των μετάλλων Fe και Pb σε $\mu\text{g m}^{-3}$ στα σωματίδια PM_1 και PM_{10} στη Λυκόβρυση..	74

Σχήμα 6.6 Κατανομή χημικής μάζας (σκόνη και ιόντα) και συνολικής σωματιδιακής μάζας (Μάζα PM ₁₀) (α) στην Λυκόβρυση και (β) στην περιοχή του Γουδή (Theodosi et al., 2011).	76
Σχήμα 6.7 Σχετική συμβολή των περιφερειακών και τοπικών πηγών στα επίπεδα των PM ₁ και PM ₁₀ σωματιδίων στη Λυκόβρυση και την περιοχή του Γουδή	77
Σχήμα 6.8 Εποχική διακύμανση των PM ₁₀ σωματιδίων στο Πανεπιστήμιο Βοğaziçi και μέση τιμή από τους εννέα σταθμούς στην ευρύτερη περιοχή της Κωνσταντινούπολης (IGMAQN)	79
Σχήμα 6.9 Ημερήσια και μηνιαία διακύμανση των (α, β) Al και Fe, (γ, δ) V και Ni, (ε, ζ) Pb και Cd, αντίστοιχα (Theodosi et al., 2010c).	84
Σχήμα 6.10 Κατανομή χημικής και συνολικής σωματιδιακής μάζας κατά την περίοδο δειγματοληψίας, Νοέμβριος 2007–Ιούνιος 2009 για τα συνολικά 325 δείγματα που συλλέχθηκαν στην Κωνσταντινούπολη (Theodosi et al., 2010c).	85
Σχήμα 6.11 Θετική παραγοντική ανάλυση για τον προσδιορισμό των πηγών στα PM ₁₀ σωματίδια που συλλέχθηκαν στην Κωνσταντινούπολη (Koçak et al., 2011) ..	87
Σχήμα 6.12 Ημερήσια διακύμανση των PM ₁₀ σωματιδίων συναρτήσει των πηγών προέλευσης (Koçak et al., 2011).	88
Σχήμα 7.1 Fe(II)/DSRFe σε δείγματα βροχής Ηρακλείου και Φινοκαλιάς και σε δείγματα ξηρής εναπόθεσης στην Φινοκαλιά, αντίστοιχα.	92
Σχήμα 7.2 Διαλυτότητα του Fe σε δείγματα υγρής και ξηρής εναπόθεσης συναρτήσει (α) του pH και (β) της περιεκτικότητας σε μάζα της σκόνης, (γ) DSRFe και (δ) TFe συναρτήσει του pH (Theodosi et al., 2010a).	94
Σχήμα 7.3 Εποχική διακύμανση των μηνιαίων μέσων τιμών ροής Fe για υγρή και ξηρή κατακρήμνιση.	95
Σχήμα 7.4 Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης του σιδήρου (ng m ⁻³) τον Οκτώβριο του 2007 σε συνδυασμό με ρετροπορείες και το ποσοστό της διαλυτότητάς του σε συγκεκριμένα δείγματα στα αερολύματα (α) Ηρακλείου και (β) Erdemli (Séguret et al., revised for Marine Chemistry)..	97

Σχήμα 7.5 Εποχική διακύμανση της μέσης μηνιαίας ροής των Mn (α, β), Fe (γ, δ) και Pb (ε, στ) στη διαλυτή και συνολική μορφή τους σε δείγματα υγρής και ξηρής εναπόθεσης που συλλέχθηκαν στη Φινοκαλιά κατά την περίοδο δειγματοληψίας Ιανουάριος 2005-Δεκέμβριος 2006 (Theodosi et al., 2010b).	103
Σχήμα 7.6 Το ποσοστό διαλυτότητας μετάλλων (α) Cr, (β) Fe, (γ) Ni, (δ) Cu, (ε) Zn και (στ) Pb συναρτήσει του pH σε δείγματα υγρής και ξηρής εναπόθεσης (Theodosi et al., 2010b)	109
Σχήμα 7.7 Το ποσοστό διαλυτότητας μετάλλων (α) V, (β) Mn, (γ) Cu, (δ) Zn, (ε) Cd και (στ) Pb συναρτήσει του pH σε δείγματα υγρής εναπόθεσης (Theodosi et al., 2010b)	110
Σχήμα 7.8 Συσχέτιση του ποσοστού διαλυτότητας μετάλλων (α) V, (β) Mn, (γ) Fe, (δ) Ni, (ε) Cd και (στ) Pb συναρτήσει της μάζας της ορυκτής σκόνης (mg m^{-2}) στα δείγματα υγρής εναπόθεσης (Theodosi et al., 2010b).....	112
Σχήμα 7.9 (α) Ετήσια ροή μετάλλων ($\text{mg m}^{-2} \text{y}^{-1}$) και (β) ποσοστό διαλυτότητας (διάμεσος) του συνολικού κλάσματος τους στην υγρή και ξηρή εναπόθεση στο σταθμό της Φινοκαλιάς.....	120
Σχήμα 8.1 Εποχική κατανομή συχνότητας των ρετροπορειών των αέριων μαζών που πνέουν στο σταθμό της Varna (04/2008 - 10/2009).	127
Σχήμα 8.2 Ετήσια ροή της σωματιδιακής φάσης των μετάλλων ($\text{mg m}^{-2} \text{y}^{-1}$) σε δείγματα ατμοσφαιρικής εναπόθεσης από την περιοχή Varna..	128
Σχήμα 8.3 Μηνιαία διακύμανση των Al, Pb και της μάζας (mg m^{-2}) στην περιοχή Varna της Βουλγαρίας.	132
Σχήμα 8.4 Μηνιαία διακύμανση της μάζας (mg m^{-2}) και του ύψους της βροχόπτωσης (cm) κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας (Απρίλιος 2008 – Σεπτέμβριος 2009) στην περιοχή της Μαύρης Θάλασσας (Varna)	133
Σχήμα 8.5 Διακύμανση της ροής μάζας (10/2007 – 04/2009) σε mg m^{-2} το δεκαπενθήμερο σε ποντίσεις στη Μαύρη Θάλασσα.....	139
Σχήμα 8.6 Εποχική διακύμανση της ροής μάζας σε mg m^{-2} το δεκαπενθήμερο σε ποντίσεις στη Μαύρη Θάλασσα.....	139

Σχήμα 8.7 Εποχική διακύμανση της ροής της οργανικής ύλης και ροής της μάζας σε mg m^{-2} το δεκαπενθήμερο.....	142
Σχήμα 8.8 Μέση τιμή χλωροφύλλης “ a ” σε mg m^{-3} , δορυφορικά δεδομένα..	143
Σχήμα 8.9 Συσχέτιση της χρονικής διακύμανσης των λιθογενών για τις ποντίσεις στα 930m και 1930m (mg m^{-2} το δεκαπενθήμερο)..	145
Σχήμα 8.10 Χρονική διακύμανση ροής μάζας και διάφορων μεταλλικών στοιχείων (Fe, V, Ni και Pb) εντός της στήλης του νερού της Μαύρης Θάλασσας.....	146
Σχήμα 8.11 Εποχική συσχέτιση OC, CC και Fe για τη διάταξη των δυο ιζηματοπαγίδων στη Μαύρη Θάλασσα σε mg m^{-2} το δεκαπενθήμερο.....	149
Σχήμα 8.12 Εποχική διακύμανση ροής Ca και CC σε mg m^{-2} το δεκαπενθήμερο.....	149
Σχήμα 8.13 Συσχέτιση της διακύμανσης της ροής του V, πρωτεύον άξονα, καθώς και του EC, δευτερεύον άξονας, σε mg m^{-2} το δεκαπενθήμερο σε ποντίσεις στη Μαύρη Θάλασσα.....	150
Σχήμα 8.14 Σύσταση μάζας στα 930m και 1930m.....	151
Σχήμα 8.15 Εποχική διακύμανση των ποσοστών των λιθογενών για τις ποντίσεις στα 930m και 1930m.....	152
Σχήμα 8.16 Μηνιαία διακύμανση του ποσοστού των λιθογενών και της οργανικής ύλης για τη διάταξη των δυο ιζηματοπαγίδων στη Μαύρη Θάλασσα..	153
Σχήμα 8.17 Ατμοσφαιρική και θαλάσσια διακύμανση ροής ορυκτής σκόνης στη Μαύρη Θάλασσα.....	158

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1 Ανθρωπογενείς και φυσικές πηγές εκπομπής μεταλλικών στοιχείων παγκοσμίως (Pacyna and Pacyna, 2001).....	2
Πίνακας 1.2 Αφθονία στοιχείων και οξειδίων στο στερεό φλοιό της γης (Wedepohl, 1995)3	
Πίνακας 3.1 Κύρια χαρακτηριστικά των περιοχών που αποτελέσαν τους σταθμούς δειγματοληψίας της παρούσας μελέτης	17
Πίνακας 3.2 Συνοπτική παρουσίαση των ατμοσφαιρικών και θαλάσσιων δειγματοληψιών της παρούσας μελέτης.....	18
Πίνακας 4.1 Πρόγραμμα χώνευσης φίλτρων με σύστημα μικροκυμάτων.....	24
Πίνακας 4.2 Παράμετροι λειτουργίας του ICP - MS.....	29
Πίνακας 4.3 Όρια ανίχνευσης των μεταλλικών στοιχείων σε $\mu\text{g l}^{-1}$	35
Πίνακας 4.4 Ποσοστά ανάκτησης ισοτόπων στο σύνολο των τεσσάρων πιστοποιημένων υλικών αναφοράς	37
Πίνακας 5.1 Στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων στα αδρά και λεπτά σωματίδια που συλλέχθηκαν στη Φινοκαλιά (Ανατολική Μεσόγειος).....	40
Πίνακας 5.2 Συντελεστής προσδιορισμού (R^2) για τις συγκεντρώσεις των μεταλλικών στοιχείων στο λεπτό κλάσμα των σωματιδίων στα 86 δείγματα για την περιοχή της Φινοκαλιάς.....	43
Πίνακας 5.3 Συντελεστής προσδιορισμού για τις συγκεντρώσεις των μεταλλικών στοιχείων στο αδρό κλάσμα των σωματιδίων στα συνολικά 86 δείγματα για την περιοχή της Φινοκαλιάς.....	43
Πίνακας 5.4 Στατιστική ανάλυση κατά παράγοντες με περιστροφή κατά Varimax, στα λεπτά και στα αδρά σωματίδια που συλλέχθηκαν από τον ερευνητικό σταθμό της Φινοκαλιάς, αντίστοιχα (Koulouri et al., 2008b).....	48

Πίνακας 5.5	Στατιστική ανάλυση αποτελεσμάτων στα 142 δείγματα συνολικής εναπόθεσης την περίοδο δειγματοληψίας στις τρεις περιοχές ανάλυσης της Ανατολικής Μεσογείου (ng m^{-3}).....	51
Πίνακας 5.6	Συντελεστής εμπλουτισμού των μεταλλικών στοιχείων στις τρεις περιοχές ανάλυσης της Ανατολικής Μεσογείου.....	52
Πίνακας 5.7	Κατανομή των συγκεντρώσεων μεταλλικών στοιχείων (γεωμετρικός μέσος) συναρτήσει του τομέα σε δείγματα αερολυμάτων στην Ανατολική Μεσόγειο (Ηράκλειο, Erdemli και Tel Shikmona).....	54
Πίνακας 5.8	Μέση ετήσια τιμή συγκέντρωσης ($\mu\text{g m}^{-3}$) σε δείγματα αερολυμάτων που καλύπτουν το σύνολο της Μεσογείου (Montseny, Φινοκαλιά και Erdemli).60	
Πίνακας 5.9	Συγκεντρώσεις των μεταλλικών στοιχείων στα διάφορα κλάσματα μεγέθους σωματιδίων κατά μήκος της Μεσογειακής Λεκάνης (ng m^{-3}).....	61
Πίνακας 6.1	Η μέση ετήσια συγκέντρωση της μάζας των αερολυμάτων ($\mu\text{g m}^{-3}$) στη Λυκόβρυση, στην περιοχή του Γουδή και στη Φινοκαλιά κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας Σεπτέμβριος 2005 – Αύγουστος 2006 (Theodosi et al., 2011, Koulouri et al., 2008a, b).....	68
Πίνακας 6.2	Μέση ετήσια συγκέντρωση των μετάλλων ($\mu\text{g m}^{-3}$) στα αερολύματα της Λυκόβρυσης (PM_1 και PM_{10}) και στην περιοχή του Γουδή (PM_{10}) για το διάστημα της δειγματοληψίας (Theodosi et al., 2011)	71
Πίνακας 6.3	Συντελεστής προσδιορισμού (R^2) για τις συγκεντρώσεις των μεταλλικών στοιχείων στα PM_{10} σωματίδια στην περιοχή του Γουδή.....	72
Πίνακας 6.4	Σύγκριση της ετήσιας συγκέντρωσης των μετάλλων ($\mu\text{g m}^{-3}$) της παρούσας εργασίας με την ήδη υπάρχουσα βιβλιογραφία.....	80
Πίνακας 6.5	Συντελεστής προσδιορισμού (R^2) για τις συγκεντρώσεις των μεταλλικών στοιχείων στα 325 δείγματα για την περιοχή της Κωνσταντινούπολης.	81
Πίνακας 7.1	Ετήσιες τιμές ροής σιδήρου (TFe, Fe(II) και DSRFe) σε $\text{mg m}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$ στα δείγματα ατμοσφαιρικής εναπόθεσης από το σταθμό στο Ηράκλειο και στη Φινοκαλιά (Theodosi et al., 2010a).....	91

Πίνακας 7.2	Συνολική ροή εναπόθεσης για τις συνολικές και τις διαλυτές μορφές σιδήρου σε $\text{mg m}^{-2} \text{y}^{-1}$ το 2005-2006 στην περιοχή της Φινοκαλιάς.....	91
Πίνακας 7.3	Τέσσερεις κύριοι τομείς προέλευσης αερίων μαζών στο Ηράκλειο κατά τη διάρκεια της υγρής εναπόθεσης. Κατανομή (i) του ποσοστού των αερίων μαζών, (ii) του ποσοστού της βροχόπτωσης, (iii) VWM DSRFe (μM) και (iv) VWM TFe (μM), (v) του μέσου όρου της διαλυτότητας και (vi) της τιμής του pH συναρτήσει του κάθε τομέα (Theodosi et al., 2010a)..	92
Πίνακας 7.4	Ποσοστό υγρής και ξηρής εναπόθεσης στη Φινοκαλιά για τις μορφές σιδήρου για 2005 - 2006..	95
Πίνακας 7.5	Μέση μηνιαία υγρή εναπόθεση των μετάλλων (mg m^{-2}) στη συνολική και διαλυτή (σε παρένθεση) μορφή τους στη βροχή της Φινοκαλιάς (01/2005–12/2006)..	101
Πίνακας 7.6	Ετήσιες εναποθέσεις των μετάλλων ($\text{mg m}^{-2} \text{y}^{-1}$) στη συνολική και διαλυτή (σε παρένθεση) μορφή τους στη βροχή της Φινοκαλιάς και σύγκριση με την ήδη υπάρχουσα βιβλιογραφία. (Theodosi et al., 2010b).....	104
Πίνακας 7.7	Σύγκριση των αποτελεσμάτων του ποσοστού της διαλυτότητας των μετάλλων σε δείγματα υγρής εναπόθεσης της παρούσας εργασίας με την είδη υπάρχουσα βιβλιογραφία στη Μεσόγειο Θάλασσα (Theodosi et al., 2010b)...	106
Πίνακας 7.8	Υπολογιστικά και Πειραματικά προσδιοριζόμενες τιμές ροής της ξηρής εναπόθεσης στο σταθμό της Φινοκαλιάς (Theodosi et al., 2010b).....	114
Πίνακας 7.9	Μέσες μηνιαίες τιμές ροής των μετάλλων (mg m^{-2}) στη συνολική και διαλυτή (σε παρένθεση) μορφή τους σε δείγματα ξηρής εναπόθεσης στη Φινοκαλιά (2005 – 2006)	115
Πίνακας 7.10	Ετήσιες ροές ξηρής εναπόθεσης των μετάλλων ($\text{mg m}^{-2} \text{y}^{-1}$, διαλυτό κλάσμα σε παρένθεση) στο σταθμό της Φινοκαλιάς και σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας με την είδη υπάρχουσα βιβλιογραφία στο σύνολο της Μεσογειακής Λεκάνης (Theodosi et al., 2010b).	116

Πίνακας 7.11 Σύγκριση των αποτελεσμάτων της μέσης διαλυτότητας των μετάλλων σε δείγματα ξηρής εναπόθεσης της παρούσας εργασίας με την είδη υπάρχουσα βιβλιογραφία στη Μεσόγειο Θάλασσα (Theodosi et al., 2010b).....	117
Πίνακας 7.12 Ατμοσφαιρική εναπόθεση μετάλλων ($\text{mg m}^{-2} \text{y}^{-1}$, διαλυτή φάση σε παρένθεση) σε διάφορες περιοχές της Μεσογείου (Theodosi et al., 2010b)119	
Πίνακας 7.13 Ποσοστιαία συνεισφορά του διαλυτού και σωματιδιακού κλάσματος των μετάλλων στην υγρή και ξηρή εναπόθεση (Φινοκαλιά, 2005-2006) (Theodosi et al., 2010b).....	120
Πίνακας 7.14 Ετήσιες ατμοσφαιρικές εναποθέσεις και αποτελέσματα ιζηματοπαγίδων κατά το πρώτο εξάμηνο του 2005 και την περίοδο 2005-2006 για την ατμόσφαιρα και 1999-2005 για τις ροές στη στήλη του νερού του Κρητικού Πελάγους ($\text{mg m}^{-2} \text{y}^{-1}$) (Theodosi et al., 2010b).	122
Πίνακας 8.1 Μηνιαίες τιμές ροής της σωματιδιακής φάσης των μετάλλων (mg m^{-2}) και της ετήσιας ροής τους ($\text{mg m}^{-2} \text{y}^{-1}$) σε δείγματα ατμοσφαιρικής εναπόθεσης στη Varna (04/2008 – 9/2009)..	128
Πίνακας 8.2 Μηνιαίες τιμές ροής της συνολικής φάσης των μετάλλων (mg m^{-2}) στα δείγματα εναπόθεσης στη Varna (01/2009 – 06/2009), όπου σε παρένθεση παρατίθεται το ποσοστό της διαλυτότητας των στοιχείων..	129
Πίνακας 8.3 Συντελεστής προσδιορισμού (R^2) για τις συγκεντρώσεις των στοιχείων στα 19 δείγματα για την περιοχή Varna.....	131
Πίνακας 8.4 Στατιστική ανάλυση αποτελεσμάτων σε 21 δείγματα ιζηματοπαγίδων στα 930m ($\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ υλικού).....	134
Πίνακας 8.5 Στατιστική ανάλυση αποτελεσμάτων σε 27 δείγματα ιζηματοπαγίδων στα 1930m ($\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ υλικού).....	135
Πίνακας 8.6 Συντελεστής προσδιορισμού (R^2) των στοιχείων που αναλύθηκαν στα 21 δείγματα ιζηματοπαγίδων στα 930m.....	136
Πίνακας 8.7 Συντελεστής προσδιορισμού (R^2) των στοιχείων που αναλύθηκαν στα 27 δείγματα ιζηματοπαγίδων στα 1930m.....	137
Πίνακας 8.8 Θαλάσσια ροή μάζας στα 930m και 1930m (mg m^{-2} το δεκαπενθήμερο) ..	138

Πίνακας 8.9 Σύγκριση των αποτελεσμάτων ολικής ροής μάζας της παρούσας εργασίας με την είδη υπάρχουσα βιβλιογραφία ($\text{mg m}^{-2}\text{d}^{-1}$).....	141
Πίνακας 8.10 Σύσχετιση ατμοσφαιρικών και θαλάσσιων ετήσιων τιμών ροής ($\text{mg m}^{-2}\text{y}^{-1}$) στη Μαύρη Θάλασσα	156

ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΙΑΣ ΟΡΩΝ

<i>Συντομογραφία</i>	<i>Αγγλικός Όρος</i>	<i>Ελληνικός Όρος</i>
<i>E.E./ EU</i>	European Union	Ευρωπαϊκή Ένωση
<i>ECPL/E.ΠΕ.ΧΗ.ΔΙ</i>	Environmental Chemical Processes Laboratory	Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών
<i>IOLR</i>	Israel Oceanographic and Limnological Research Institute of Marine Sciences,	
<i>IMS METU</i>	Middle East Technical University	
<i>UoP</i>	University of Plymouth	
<i>IO-BAS</i>	Institute of Oceanology	
<i>IGMAQN</i>	Istanbul Greater Municipality Air Quality Network	Δίκτυο Ποιότητας της Ατμόσφαιρας του Δήμου της Κωνσταντινούπολης
<i>VI</i>	Virtual Impactor	Κρουστικός Διαχωριστής
<i>PM</i>	Particulate Matter	Σωματιδιακή Ύλη
<i>PM₁/ PM_{1.3}</i>	Fine particles	Λεπτά σωματίδια
<i>PM₁₋₁₀/ PM_{1.3-10}</i>	Coarse Particles	Αδρά σωματίδια
<i>PMF</i>	Positive Matrix Factorization	Θετική Παραγοντική Ανάλυση
<i>ICP-MS</i>	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry	Φασματομετρία Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος
<i>MG</i>	Microwave Digestion	Χώνευση Με Μικροκύματα
<i>SUNSET</i>		Θερμικός/οπτικός Αναλυτής Άνθρακα
<i>ICP-OES</i>	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry	Φασματομετρία Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος Οπτικής Εκπομπής
<i>GF-AAS</i>	Graphite Furnace-Atomic Absorption Spectroscopy	Φασματομετρία Ατομική Απορρόφησης-Φούρνου Γραφίτη
<i>XRF</i>	X-ray Fluorescence	Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ
<i>DSRFe</i>	Dissolved Reactive Iron	Συνολικός Διαλυτός Σίδηρος
<i>Fe (II)</i>	Ferrous	Δισθενής Σίδηρος
<i>TFe</i>	Total Iron	Συνολικός Σίδηρος
<i>PFe</i>	Particulate Iron	Σωματιδιακός Σίδηρος
<i>IC</i>	Ion Chromatography	Ιοντική Χρωματογραφία
<i>Mineral Dust</i>	Dust	Ορυκτή Σκόνη
<i>POM</i>	Particulate Organic Carbon	Σωματιδιακή Οργανική Ύλη
<i>OC</i>	Organic Carbon	Οργανικός Άνθρακας
<i>EC</i>	Elemental carbon	Στοιχειακό Άνθρακας
<i>CC</i>	Carbonaceous Carbon	Άνθρακικά
<i>FA</i>	Factor Analysis	Στατιστική Ανάλυση κατά Παράγοντες
<i>EV</i>	<i>Eigen Value</i>	Ιδιοτιμή
<i>EF</i>	Enrichment Factor	Συντελεστής Εμπλουτισμού
<i>DF_x/F_x</i>	Deposition Flux	Ροή Εναπόθεσης
<i>V_d</i>	Deposition Velocity	Ταχύτητα Εναπόθεσης
<i>C_x</i>	Concentration	Συγκέντρωση
<i>t_x</i>	Time of live	Χρόνος Ζωής
<i>Fe^R</i>	Fe removed by phytoplankton production	Ποσότητα Σιδήρου για την ανάπτυξη του φυτοπλακτού
<i>Fe^{aero}</i>	Iron Atmospheric Deposition	Ατμοσφαιρική Ροή Εναπόθεσης Σιδήρου

N^{aero}	Nitrogen Atmospheric Deposition	Ατμοσφαιρική Ροή Εναπόθεσης Αζώτου
$(Fe/N)^{phyto}$	Cellular Fe:N ratio of phytoplankton	Αναλογία Σιδήρου προς Αζώτου του φυτοπλαγκτού
N^{fix}	Nitrogen fixation potential due to iron	Αφομοίωση Αζώτου λόγω εναπόθεσης σιδήρου
$(Fe/N)^{fixers}$	Cellular Fe:N ratio of nitrogen fixing organisms	Αναλογία Αφομοίωσης Σιδήρου προς Αζώτου
R^2	Coefficient of determination	Συντελεστής Προσδιορισμού
r	Linear Correlation Coefficient	Συντελεστής Γραμμικής Συσχέτισης
HYSPLIT	Hybrid Single-Particle Lagrangian Trajectory	
HR	Heraklion	Ηράκλειο
TS	Tel Shikmona	
ERL, ER	Erdemli	
MSY	Montseny	
FKL	Finokalia	Φινοκαλιά
ΛΥΚ	Lykovrissi	Λυκόβρυση
ΓΟΥ	Goudi	Γουδή
ΦΙΝ	Finokalia	Φινοκαλιά

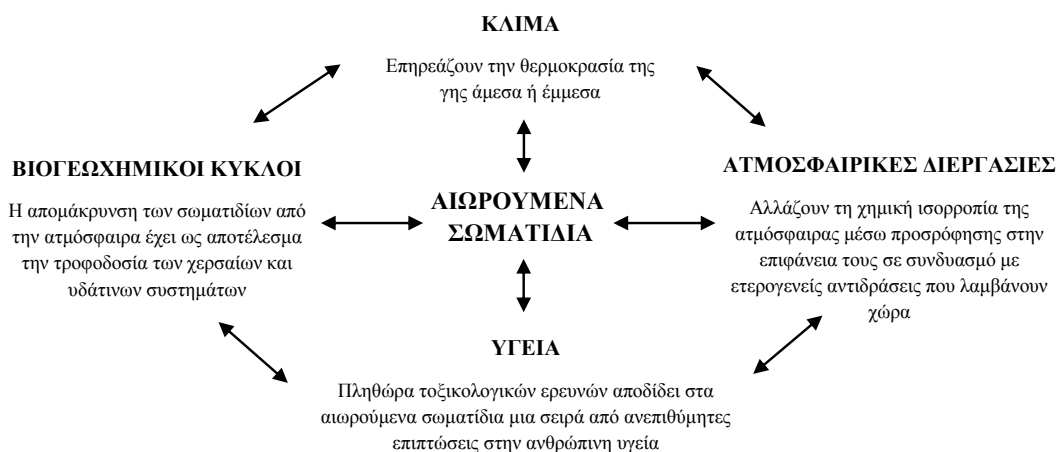
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

Τα αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα μπορεί να είναι στερεά ή υγρά (σταγονίδια) με διάμετρο μεταξύ 0.002 μm και 100 μm . Η αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη στην ατμόσφαιρα περιλαμβάνει σωματίδια που εκπέμπονται από μια μεγάλη ποικιλία φυσικών και ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Ως *αερόλυμα* χαρακτηρίζεται ένα σταθερό εναιώρημα στερεών ή υγρών σωματιδίων σε αέριο. Επομένως διαφέρουν από τη σωματιδιακή ύλη στο ότι ένα αερόλυμα συμπεριλαμβάνει τόσο τα σωματίδια όσο και το αέριο μέσα στο οποίο βρίσκονται σε αιώρηση. Τα αιωρούμενα σωματίδια ποικίλουν ως προς τη χημική τους σύσταση, την αφθονία τους, το μέγεθος και τη μορφή τους ανάλογα με το που και πότε απαντώνται. Θεωρείται ότι έχουν σχήμα σφαιρικό και ταξινομούνται με βάση τη διάμετρό τους.

Η χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων καθορίζεται κυρίως από τον τρόπο σχηματισμού τους και διαφέρει ανάλογα με τις πηγές από τις οποίες προέρχονται. Γενικά σε δείγματα ατμοσφαιρικών σωματιδίων μπορούν να ανιχνευτούν πάνω από 40 διαφορετικά στοιχεία (Seinfeld and Pandis, 1998). Οι συγκεντρώσεις αυτών των στοιχείων εξαρτώνται σημαντικά από την εγγύτητα από τις πηγές τους και μπορούν να διαφέρουν μέχρι και τρεις τάξεις μεγέθους ανάλογα με τη γεωγραφική θέση. Ακόμα η χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων διαφοροποιείται έντονα ανάλογα με το μέγεθός τους.

Τα αιωρούμενα σωματίδια μπορούν να διαδραματίσουν καθοριστικό ρόλο στη μεταβολή του κλίματος, είτε σε τοπική είτε σε παγκόσμια κλίμακα, στις ατμοσφαιρικές διεργασίες, στους βιογεωχημικούς κύκλους των στοιχείων καθώς και στην ανθρώπινη υγεία.



Σχήμα 1.1 Επιπτώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων σε παγκόσμιες διεργασίες και στην υγεία..

1.2. ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

1.2.1 Πηγές Μεταλλικών Στοιχείων

Τα μεταλλικά στοιχεία δεν προέρχονται από μια μοναδική πηγή, αλλά εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα από ποικίλες πηγές με αποτέλεσμα αρκετά από αυτά ή λόγοι αυτών να μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ιχνηθέτες των αερολυμάτων για τον προσδιορισμό της προέλευσής τους (έδαφος, καύση πετρελαίου, καύση άνθρακα, προέλευση από πετρελαιοκίνητα οχήματα, φθορά φρένων και οχημάτων κ.α.). Οι πηγές των μεταλλικών στοιχείων στην ατμόσφαιρα μπορούν να διαχωριστούν σε φυσικές και ανθρωπογενείς, ενώ στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται οι ετήσιες παγκόσμιες εκπομπές κάποιων μεταλλικών στοιχείων ($Tg\ yr^{-1}$) (Pacyna and Pacyna, 2001).

Πίνακας 1.1 Ανθρωπογενείς και φυσικές πηγές εκπομπής μεταλλικών στοιχείων παγκοσμίως (Pacyna and Pacyna, 2001).

Μεταλλικά Στοιχεία	Ανθρωπογενείς Εκπομπές	Φυσικές Εκπομπές	Αναλογία Ανθρωπογενείς/Φυσικές
Cr	14.7	44.0	0.3
Sb	1.6	2.4	0.7
Cu	25.9	28.0	0.9
Zn	57.0	45.0	1.3
Cd	3.0	1.3	2.3
Ni	95.3	30.0	3.2
V	240.0	28.0	8.6
Pb	119.3	12.0	9.9

1.2.1.1 Φυσικές Πηγές

Τη μεγαλύτερη συνεισφορά στο σύνολο των πηγών εκπομπής των αερολυμάτων έχουν οι φυσικές, σε ποσοστό 86% σύμφωνα με τις ετήσιες παγκόσμιες εκπομπές των σωματιδίων ($Tg\ yr^{-1}$) που παρουσιάστηκαν από τους Seinfeld and Pandis, (1998).

Η πιο συχνή μέθοδος για τη φυσική δημιουργία των σωματιδίων είναι η διάβρωση του εδάφους από τον άνεμο (*φυσική σκόνη*). Είναι ένα από τα κύρια συστατικά των φυσικών πηγών εκπομπής αιωρούμενων σωματιδίων σε ποσοστό 48% (Seinfeld and Pandis, 1998). Η ταχύτητα του ανέμου είναι δυνατόν να παρασύρει μικρούς κόκκους σκόνης, εμπλουτίζοντας την ατμόσφαιρα με χαρακτηριστικά υλικά του εδάφους (*Πίνακας 1.2*), δίνοντας έτσι την δυνατότητα να μεταφερθούν σε μεγάλες αποστάσεις. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την εκπομπή σωματιδίων από το στερεό φλοιό της γης είναι η βλάστηση, η υγρασία, αλλά και οι κλιματολογικές συνθήκες όπως οι βροχοπτώσεις και η ταχύτητα του ανέμου. Τα σωματίδια που σχηματίζονται είναι πρωτογενή και κυρίως στην περιοχή των αδρών σωματιδίων.

Πίνακας 1.2 Αφθονία στοιχείων και οξειδίων στο στερεό φλοιό της γης (Wedepohl, 1995).

Στοιχεία	Ποσοστό (%)	Οξείδια	Ποσοστό (%)
Si	30.35	SiO ₂	61.5
Al	7.74	Al ₂ O ₃	15.1
Fe	3.08	Fe ₂ O ₃	6.3
Ca	2.95	CaO	5.5
Na	2.57	Na ₂ O	3.2
Mg	1.35	MgO	3.7
K	2.87	K ₂ O	2.4
Ti	0.31	TiO ₂	0.7
Mn	0.05	MnO	0.1

1.2.1.2 Ανθρωπογενείς Πηγές

Πολλά μεταλλικά στοιχεία βρίσκονται σε διάφορα υλικά, όπως τα ορυκτά καύσιμα, τα μεταλλεύματα, καθώς και σε βιομηχανικά προϊόντα. Μερικά μεταλλικά στοιχεία εξατμίζονται πλήρως ή εν μέρει από τις πρώτες ύλες κατά τη διάρκεια υψηλών θερμοκρασιών στην παραγωγή βιομηχανικών προϊόντων, την καύση ορυκτών καυσίμων, την αποτέφρωση των αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων και των καυσαερίων.

Η κίνηση των οχημάτων είναι υπεύθυνη για εκπομπές πρωτογενών σωματιδίων, τόσο στο αδρό όσο και στο λεπτό κλάσμα. Τα στοιχεία που συχνά σχετίζονται με τις εκπομπές των

οχημάτων είναι ο Cu, Zn, Pb, Br, Fe, Mn, Ca και το Ba (Sternbeck et al., 2002, Lough et al., 2005, Salma and Maenhaut, 2006). Τα μέταλλα αυτά απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα ως αποτέλεσμα μηχανικών διεργασιών όπως η φθορά των ελαστικών, των φρένων ακόμη και του συμπλέκτη (Lough et al., 2005, Adachi and Tainosho, 2004).

Στο αστικό περιβάλλον, η επαναιώρηση σωματιδίων, μπορεί να προκληθεί από τον άνεμο, την κίνηση και φθορά των οχημάτων (φρένα, ελαστικά) και την κατασκευαστική δραστηριότητα (Claiborn et al., 1995, Muleski et al., 1995). Μελέτες έχουν δείξει ότι η *αστική σκόνη* και ειδικότερα η σωματιδιακή ύλη που επαναιωρείται λόγω της ανατάραξης που προκαλείται από την κίνηση των οχημάτων αποτελεί σημαντική πηγή επιβάρυνσης της ατμόσφαιρας των αστικών κέντρων με αιωρούμενα σωματίδια (Manoli et al., 2002, Sternbeck et al., 2002). Η επαναιωρούμενη αστική σκόνη έχει πολύπλοκη χημική σύσταση καθώς συγκεντρώνει στοιχεία από φυσικές και ανθρώπινες πηγές, όπως Cu, Zn και Pb τα οποία αποδίδονται στις εκπομπές των οχημάτων (Muleski et al., 1995, Yatin et al., 2000, Sternbeck et al., 2002), όπως (Swietlicki et al., 1996).

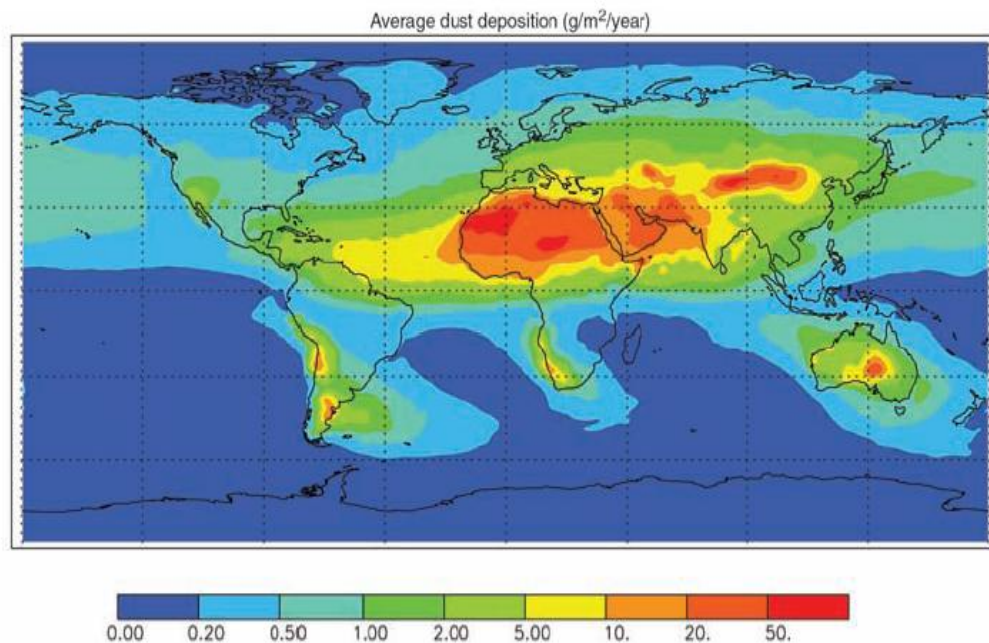
1.2.2 Συμμετοχή στους βιογεωχημικούς κύκλους των στοιχείων – Σημασία Ατμοσφαιρικής Εναπόθεσης

Η απομάκρυνση των σωματιδίων από την ατμόσφαιρα έχει ως αποτέλεσμα την τροφοδοσία των χερσαίων και υδάτινων συστημάτων με τα συστατικά του αερολύματος. Ο ρόλος της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης, στον εμπλουτισμό των ωκεανών με θρεπτικά συστατικά, μελετήθηκε από πολλούς ερευνητές τις τελευταίες δεκαετίες (Martin et al., 1990, Coale et al., 1996, Boyd et al., 2000). Αποδείχθηκε λοιπόν ότι η ατμοσφαιρική εναπόθεση αποτελεί σημαντικότατο και σε ορισμένες περιπτώσεις κυρίαρχο μονοπάτι μεταφοράς χημικών ενώσεων και ιχνοστοιχείων ηπειρωτικής προέλευσης, σε ωκεάνιες περιοχές. (Guerzoni et al., 1999). Η ατμοσφαιρική εναπόθεση λοιπόν επηρεάζει τους βιογεωχημικούς κύκλους των στοιχείων και κατ' επέκταση μεταβάλλει τη χωρική κατανομή τους καθώς πολλά ιχνοστοιχεία όπως ο μόλυβδος, ο χαλκός, ο κασσίτερος κ.α. μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις από τα σημεία εκπομπής τους (Duce, 1991a).

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η εναπόθεση απαραίτητων θρεπτικών στοιχείων όπως το άζωτο (N), ο φώσφορος (P) και ιχνοστοιχείων όπως ο σίδηρος (Fe) και το πυρίτιο (Si) στα επιφανειακά κυρίως θαλάσσια στρώματα, καθώς είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη της

ωκεάνιας γλωρίδας και πανίδας (Duce et al., 1991a,b, Prospero et al., 1996, Paerl 1997, Guerzoni et al., 1999).

Συγκεκριμένα η εναπόθεση σιδήρου μπορεί να επηρεάσει το βιογεωχημικό κύκλο του άνθρακα και με τον τρόπο αυτό το παγκόσμιο κλίμα. Η συνεχής εισροή σιδήρου σε ωκεάνιες περιοχές με χαμηλά επίπεδα χλωροφύλλης (HNLC : High Nutrient Low Chlorophyll), που οφείλεται σε εναπόθεση ορυκτής σκόνης που προέρχεται από ξηρές περιοχές, μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της παραγωγικότητας της θαλάσσιας περιοχής, οδηγώντας σε απορρόφηση του ατμοσφαιρικού CO₂, μείωση της ατμοσφαιρικής θερμοκρασίας και αλλαγή του κλίματος καθώς το CO₂ είναι ένα από τα κύρια θερμοκηπικά αέρια.



Σχήμα 1.2 Ατμοσφαιρική εναπόθεση ορυκτής σκόνης σε $g\ m^{-2}\ year^{-1}$.

Μέσω λοιπόν της εναπόθεσης καθίσταται δυνατή η αύξηση της παραγωγικότητας μιας ολιγοτροφικής περιοχής, μέσω βελτίωσης των «τροφικών» της συνθηκών, ή αντίθετα μπορεί να παρατηρηθεί το μη επιθυμητό φαινόμενο του ευτροφισμού, λόγω υπερβολικής αύξησης του φυτικού και ζωικού πληθυσμού. Επιπλέον, πρέπει να σημειωθεί ότι μέσω της ατμοσφαιρικής οδού καταλήγουν στους ωκεανούς επικίνδυνες ενώσεις των βαρέων μετάλλων (Cd, Pb), τοξικοί χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες και δυνητικά μεταλλαξιογόνα χημικά με ιδιαίτερα βλαβερές συνέπειες για τα θαλάσσια οικοσυστήματα.

Η αλληλεπίδραση μεταξύ ατμόσφαιρας και ωκεανών εξαρτάται από την εποχή του χρόνου, τα ιδιαίτερα γεωγραφικά χαρακτηριστικά μιας περιοχής, τα καιρικά φαινόμενα και τις μετεωρολογικές συνθήκες.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι τα επεισόδια μεταφοράς ορυκτής σκόνης (dust storms) και σημαντικά γεγονότα ρύπανσης από βιομηχανικά και αστικά κέντρα που μπορούν να επηρεάσουν σε μεγάλο βαθμό την αλληλεπίδραση μεταξύ ατμόσφαιρας και ωκεανών, ανάλογα με τις επικρατούσες καιρικές συνθήκες.

Από το φθινόπωρο έως την άνοιξη καθοριστικό ρόλο για την εισροή θρεπτικών συστατικών στους ωκεανούς κατέχουν τα υδρολογικά φαινόμενα (upwellings) και τα γλυκά νερά (ποτάμια). Αντίθετα κατά την θερινή περίοδο, κυρίως στις 'κλειστές' θάλασσες λόγω της παρατηρούμενης στρωματοποίησης των υδάτων, η ατμόσφαιρα καθίσταται το κυρίαρχο μονοπάτι μεταφοράς πολλών ενώσεων (Bethoux et al., 1989).

1.2.3 Συμμετοχή στις ατμοσφαιρικές διεργασίες

Η συμμετοχή των μεταλλικών στοιχείων στις ατμοσφαιρικές διεργασίες πραγματοποιείται μέσω της ορυκτής σκόνης. Αξίζει να αναφερθεί ότι παρουσιάζονται σαφείς ενδείξεις για αλληλεπιδράσεις των σωματιδίων ορυκτής σκόνης, με άλλες ενώσεις σύμφωνα και με προηγούμενες μελέτες (Aymoz et al., 2004, Putaud et al., 2004, Falkovich et al., 2004). Η παραπάνω διαπίστωση αποδίδεται στη δράση αυτών των σωματιδίων ως ενεργές επιφάνειες, όπου μπορούν να λάβουν χώρα ετερογενείς ή μη χημικές αντιδράσεις για διάφορα είδη, συμπεριλαμβανομένων ειδών ανθρωπογενούς προέλευσης. Η αύξηση των τελευταίων κατά τη διάρκεια επεισοδίων μεταφοράς ορυκτής σκόνης μπορεί να οφείλεται σε διάφορες διαδικασίες όπως ανάμιξη των ανθρωπογενών ειδών που εκπέμπονται από τοπικές πηγές με ορυκτή σκόνη που προέρχεται από περιοχές της ερήμου ή συμπύκνωση τους με σωματίδια ορυκτής σκόνης από τις περιοχές της ερήμου έχοντας διασχίσει πρώτα κατοικημένες ή βιομηχανικές περιοχές.

1.2.4 Επίδραση στο κλίμα

Η ορυκτή σκόνη συμμετέχει στη μεταβολή της συνολικής ροής ακτινοβολίας της Γης μέσω σκέδασης και απορρόφησης της εισερχόμενης και εξερχόμενης ηλιακής ακτινοβολίας

(Arimoto, 2001, Harrison et al., 2001, Satheesh and Moorthy, 2005). Ανάλογα με τη συγκέντρωσή της, την κάθετη ανάμιξη στην ατμοσφαιρική στήλη, το μέγεθος των σωματιδίων, την ορυκτολογία και την ανακλαστικότητα (albedo) και θερμοκρασία της υποκείμενης επιφάνειας η ορυκτή σκόνη μπορεί να προκαλέσει αύξηση ή μείωση της θερμοκρασίας της ατμόσφαιρας (Arimoto, 2001, Harrison et al., 2001). Αυξημένη συγκέντρωση ορυκτής σκόνης έχει σαν αποτέλεσμα να απορροφάται μεγάλο ποσό ηλιακής ακτινοβολίας αυξάνοντας τη θερμοκρασία της ατμόσφαιρας. Συνεπώς, τα σωματίδια της ορυκτής σκόνης μπορούν να επηρεάσουν το κλίμα θερμαίνοντας την ανώτερη ατμόσφαιρα και ψύχοντας την επιφάνεια πάνω από τους ωκεανούς με το αντίθετο να ισχύει σε επιφάνειες με υψηλή ανακλαστικότητα (όπως έρημοι).

1.2.5 Επίδραση στην ανθρώπινη υγεία

Στο αναπνευστικό σύστημα εισέρχονται σωματίδια με διάμετρο ≤ 10 μm . Τα σωματίδια ≤ 1 μm είναι τα πλέον επικίνδυνα για τον ανθρώπινο οργανισμό καθώς έχουν διάμετρο ικανή ώστε να διεισδύουν βαθιά στις κυψελίδες του ανθρώπινου πνεύμονα, δημιουργώντας έτσι μια σειρά από προβλήματα υγείας. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι η τοξικότητα των σωματιδίων, αυξάνεται με την ελάττωση του μεγέθους τους (Schwartz et al., 1996, Brown, 2000).

Τα μικρότερης διαμέτρου σωματίδια έχουν μεγάλη ενεργή επιφάνεια και εμφανίζουν έντονα το φαινόμενο της προσρόφησης. Παράγονται από τις καύσεις για την κίνηση των οχημάτων και από άλλες ανθρωπογενείς δραστηριότητες και τα επίπεδα τους ειδικά στα αστικά κέντρα έχουν προβληματίσει ιδιαίτερα τους ερευνητές. Πρόσφατες επιδημιολογικές μελέτες δείχνουν ότι μια πιθανή αύξηση στη συγκέντρωση των εισπνεύσιμων σωματιδίων κατά $10 \mu\text{g m}^{-3}$ θα προκαλέσει αύξηση στη πρόωρη θνησιμότητα σε ποσοστό 1% (Dockery et al., 1993). Έχει αποδειχθεί ότι τα μεταλλικά στοιχεία των αιωρούμενων σωματιδίων προκαλούν βλάβες στο αναπνευστικό σύστημα (Costa et al., 1997, Molinelli et al., 2002).

2. ΣΤΟΧΟΙ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Αντικείμενο της παρούσας διατριβής αποτελεί η ποσοτικοποίηση του ρόλου της ατμοσφαιρικής και θαλάσσιας ροής μεταλλικών στοιχείων στην Ανατολική Μεσόγειο και Μαύρη Θάλασσα.

Η επιλογή των συγκεκριμένων θαλάσσιων οικοσυστημάτων έγινε καθόσον πρόκειται για σχεδόν κλειστές θάλασσες που περιτριγυρίζονται από ανθρώπινες πηγές, καθιστώντας αναγκαία τη μελέτη της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης.

Αναλυτικότερα οι αντικειμενικοί στόχοι της παρούσας μελέτης είναι:

i. Προσδιορισμός μεταλλικών στοιχείων στα αερολύματα της Μεσόγειου - Περιοχές Υποβάθρου (Κεφάλαιο 6)

Πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες ατμοσφαιρικών σωματιδίων σε περιοχές υποβάθρου τόσο στην Ανατολική Μεσόγειο όσο και στο σύνολο της λεκάνης της Μεσογείου. Σκοπός ήταν να κατανοηθούν οι παράγοντες που επηρεάζουν τη χωρική και χρονική μεταβολή των μεταλλικών στοιχείων στα αερολύματα κατά μήκος της Μεσογείου.

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στη συγκεκριμένη ενότητα είναι η πρώτη σειρά δεδομένων, από την οποία μπορούν να εξαχθούν χρησιμότερα συμπεράσματα που αφορούν τόσο το λεπτό όσο και το αδρό κλάσμα των σωματιδίων στο Ανατολικό κομμάτι της Μεσογείου.

Επιπλέον η συγκεκριμένη εργασία επιδιώκει να συμβάλει στην καλύτερη κατανόηση του κύκλου των μετάλλων στην ατμόσφαιρα της Μεσογείου, δεδομένου ότι παρουσιάζονται αποτελέσματα για το σύνολο της Μεσογειακής Λεκάνης. Από το σύνολο των δεδομένων θα καταστεί δυνατή η άμεση σύγκριση μεταξύ των διαφόρων περιοχών της Μεσογείου.

ii. Προσδιορισμός μεταλλικών στοιχείων στα αερολύματα της Μεσόγειου και Μαύρης Θάλασσας – Αστικές Περιοχές (Κεφάλαιο 7)

Στο κεφάλαιο αυτό δόθηκε έμφαση στον προσδιορισμό μεταλλικών στοιχείων από περιοχές με έντονη ανθρωπογενή δραστηριότητα, που επηρεάζουν τη Μεσόγειο και τη Μαύρη Θάλασσα. Συγκεκριμένα θα εξεταστούν περιοχές της πόλης των Αθηνών και μια από τις πολυπληθέστερες πόλεις του κόσμου η Κωνσταντινούπολη της Τουρκίας.

Στα πλαίσια του κεφαλαίου θα μελετηθούν οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις των μεταλλικών στοιχείων, θα καθοριστούν οι πηγές τους στην ατμόσφαιρα και θα εξεταστούν οι παράγοντες που τα επηρεάζουν.

Παράλληλα θα πραγματοποιηθεί συσχέτιση των δεδομένων των αστικών περιοχών της Αττικής με την περιοχή υποβάθρου της Φινοκαλιάς καθώς πραγματοποιήθηκε ταυτόχρονη δειγματοληψία.

Μέχρι στιγμής οι περισσότερες μελέτες εστιάζουν στη μελέτη είτε περιοχών υποβάθρου είτε αστικών κέντρων, ενώ λιγότερες είναι εκείνες που αφορούν στη παράλληλη μελέτη της χημικής σύστασης των σωματιδίων. Σε συνδυασμό λοιπόν με τα αποτελέσματα του προηγούμενου κεφαλαίου θα υπάρχει πλέον μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα για τις ποσότητες των μετάλλων που απαντώνται στην ατμόσφαιρα της Μεσογείου και της Μαύρης Θάλασσας.

iii. Μελέτη ατμοσφαιρικής και θαλάσσιας ροής των μεταλλικών στοιχείων στην Ανατολική Μεσόγειο (Κεφάλαιο 8)

Προκειμένου να διευκρινιστούν οι βιογεωχημικοί κύκλοι των μεταλλικών στοιχείων στο οικοσύστημα της Ανατολικής Μεσογείου επιβάλλεται να μελετηθεί ξεχωριστά το γίνεσθαι των μεταλλικών στοιχείων, τόσο στην ατμόσφαιρα, όσο και στην θάλασσα.

Στην Ανατολική Μεσόγειο, αλλά και στη Μεσογείου γενικότερα οι εργασίες που υπάρχουν και ασχολούνται με το θέμα είναι ελάχιστες. Οι μελέτες που παρουσιάζονται είναι περιορισμένες ως προς την χρονική διάρκεια (Migon et al., 2002), ενώ άλλες ελλείπει ατμοσφαιρικών δεδομένων (Μαρκάκη, 2008), εστιάζουν μόνο στο θαλάσσιο περιβάλλον.

Από τα δείγματα εναπόθεσης που συλλέχθηκαν θα προσδιοριστούν οι διάφορες μορφές των μετάλλων (διαλυτές και σωματιδιακές) με τις οποίες εναποτίθενται στο θαλάσσιο περιβάλλον της Ανατολικής Μεσογείου. Θα προκύψουν συμπεράσματα για την εποχικότητα, διαλυτότητα και τις επικρατούσες μορφές τους.

Το επόμενο βήμα είναι η συσχέτιση των αποτελεσμάτων της ατμοσφαιρικής ροής με δεδομένα σωματιδιακής ροής μετάλλων από μια επταετή δειγματοληψία ιζηματοπαγίδων στο Κρητικό Πέλαγος (Μαρκάκη, 2008). Το γεγονός αυτό επέτρεψε να διευκρινιστεί αν οι ποσότητες των μετάλλων που εναποτίθενται είναι επαρκείς για να καλύψουν τις ανάγκες του θαλάσσιου οικοσυστήματος στην υπό μελέτη περιοχή, προκειμένου να διερευνηθεί η συμμετοχή της ατμόσφαιρας στη μεταφορά και εναπόθεση ιχνοστοιχείων στο θαλάσσιο οικοσύστημα της Ανατολικής Μεσογείου.

Τα αποτελέσματα που θα παρουσιαστούν για το διαλυτό και σωματιδιακό κλάσμα των μετάλλων είναι η πρώτη ολοκληρωμένη εργασία που αφορά στη συνολική εναπόθεση αυτών των ειδών στην Ανατολική Μεσόγειο. Επιπροσθέτως είναι η πρώτη μελέτη που απαντάται στην βιβλιογραφία που παρέχει τη δυνατότητα άμεσης σύγκρισης της ατμοσφαιρικής και θαλάσσιας ροής μεταλλικών στοιχείων στην Ανατολική Μεσόγειο.

iv. Μελέτη ατμοσφαιρικής και θαλάσσιας ροής των μεταλλικών στοιχείων στη Μαύρη Θάλασσα (Κεφάλαιο 9)

Για την κατανόηση του κύκλου των μεταλλικών στοιχείων στη Μαύρη Θάλασσα θα προσδιοριστούν οι ατμοσφαιρικές ροές των στοιχείων σε δείγματα συνολικής εναπόθεσης (ταυτόχρονη συλλογή υγρής και ξηρής εναπόθεσης) από την περιοχή Varna της Βουλγαρίας. Στη συνέχεια από δείγματα ιζηματοπαγίδων που ποντίστηκαν στα 930m και 1930m στη Νοτιοδυτική Μαύρη Θάλασσα, θα εξεταστεί εκτενώς το γίνεσθαι των μεταλλικών στοιχείων εντός της στήλης του νερού. Η ύπαρξη δειγματοληπτών σε δύο βάθη θα επιτρέψει την καλύτερη κατανόηση των διαδικασιών που ελέγχουν τη μεταφορά ουσιών από τα επιφανειακά θαλάσσια ύδατα, στα βαθύτερα στρώματα του νερού.

Δυστυχώς στη Μαύρη Θάλασσα σύμφωνα με τη μέχρι τώρα υπάρχουσα βιβλιογραφία δεν υπάρχει καμία εργασία που να επικεντρώνεται στη μελέτη μεταλλικών στοιχείων σε δείγματα ιζηματοπαγίδων. Το κενό αυτό φιλοδοξεί να καλύψει η παρούσα εργασία,

συνδυάζοντας τις θαλάσσιες ροές των ιζηματοπαγίδων με αποτελέσματα από την ατμόσφαιρα της περιοχής. Τέλος, όπως και στο κεφάλαιο 8 για την Ανατολική Μεσόγειο, θα διερευνηθεί αν στη Μαύρη Θάλασσα υπάρχει σύζευξη των ατμοσφαιρικών εναποθέσεων διαφόρων στοιχείων με τις θαλάσσιες ροές τους στο αντίστοιχο θαλάσσιο οικοσύστημα.

Η επίτευξη των παραπάνω θα βοηθήσει στην πληρέστερη διερεύνηση του βιογεωχημικού κύκλου των μεταλλικών στοιχείων στην Ανατολική Μεσόγειο και Μαύρη Θάλασσα, ενώ παράλληλα θα διεξαχθούν συμπεράσματα για την επίδραση της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης των μετάλλων στο ισοζύγιο τους στο θαλάσσιο περιβάλλον.

3. ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ

Στην παρούσα μελέτη πραγματοποιήθηκε η συλλογή ατμοσφαιρικών δειγμάτων από 9, διαφορετικές ως προς τα χαρακτηριστικά τους, περιοχές κοντά στα παράλια της Μεσογείου και της Μαύρης Θάλασσας. Κρίθηκε σκόπιμο να αναλυθούν τόσο σταθμοί υποβάθρου, αντιπροσωπευτικοί για απομακρυσμένες από ανθρωπογενείς επιδράσεις περιοχές, όσο και σταθμοί με έντονες τοπικές εκπομπές ανθρωπογενούς προέλευσης (αστικές/βιομηχανικές ζώνες), χαρακτηριστικοί για την ευρύτερη περιοχή της Μεσογειακής Λεκάνης και Μαύρης Θάλασσας. Παράλληλα πραγματοποιήθηκε η συλλογή θαλάσσιων δειγμάτων από την υποθαλάσσια περιοχή της Νοτιοδυτικής Μαύρης Θάλασσας.

Ως θέσεις δειγματοληψίας επιλέχθηκαν οι εξής τοποθεσίες:

- Φινοκαλιά Κρήτης, Ελλάδα: Ο περιβαλλοντικός σταθμός μετρήσεων του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών (Ε.ΠΕ.ΧΗ.ΔΙ) του Πανεπιστημίου Κρήτης στη Φινοκαλιά, βρίσκεται στα βόρεια παράλια της Κρήτης, σε κομβικό σημείο, αντιπροσωπευτικό για το σύνολο της Ανατολικής Μεσογείου. Στον σταθμό συλλέχθηκαν δείγματα υγρής, ξηρής εναπόθεσης καθώς και αερολυμάτων.
- Ηράκλειο Κρήτης, Ελλάδα: Στον σταθμό που βρίσκεται στο *Ηράκλειο* σε απόσταση 6km από το κέντρο της πόλης, πραγματοποιήθηκε συλλογή δειγμάτων υγρής εναπόθεσης και συνολικών ατμοσφαιρικών σωματιδίων. Η γεωγραφική θέση της Κρήτης επιτρέπει τη μελέτη μεταφοράς ρύπων που εισέρχονται στην ατμόσφαιρα της Ανατολικής Μεσογείου από την Κεντρική και Ανατολική Ευρώπη αλλά και τη μελέτη φαινόμενων μεταφοράς σκόνης από την έρημο της Σαχάρας (Mihalopoulos et al.,1997).
- Erdemli, Τουρκία: Πρόκειται για μια απομακρυσμένη από μεγάλα αστικά κέντρα περιοχή στα Νότια παράλια της Τουρκίας, στην Ανατολική Μεσόγειο, όπου και πραγματοποιήθηκε συλλογή συνολικών αερολυμάτων TSP (Institute of Marine Sciences, Middle East Technical University).
- Tel Shikmona, Ισραήλ: Ο σταθμός μετρήσεων του Israel Oceanographic and Limnological Research (IOLR) στο National Institute of Oceanography βρίσκεται στα παράλια της Ανατολικής Μεσογείου σε αστική περιοχή απόστασης μόλις 0.5 km

- από το κέντρο. Στο συγκεκριμένο σταθμό έλαβε χώρα η συλλογή συνολικών αερολυμάτων παράλληλα με το *Ηράκλειο* και το *Erdemli* με σκοπό τη μελέτη της χωρικής κατανομής των μεταλλικών στοιχείων.
- *Montseny, Ισπανία:* Ο σταθμός στη Βορειοανατολική Ισπανία (Montseny Natural Park) βρίσκεται στη La Castanya, απέχει 40 km βορειοανατολικά από την πόλη της Βαρκελώνης. Παρόλο που η περιοχή είναι απομονωμένη από αστικά κέντρα και βιομηχανικές δραστηριότητες πρέπει να τονιστεί πως λόγω της γεωγραφικής θέσης της μπορεί να επηρεαστεί από τις εκπομπές ανθρωπογενών ρύπων από τις γειτονικές περιοχές ανάλογα με τις εκάστοτε μετεωρολογικές συνθήκες που επικρατούν. Στην περιοχή πραγματοποιήθηκε συλλογή αερολυμάτων από το Δυτικό κομμάτι της Μεσογείου.
 - *Γουδή Αθήνα, Ελλάδα:* Η αστική περιοχή στα βορειοανατολικά του κέντρο της Αθήνας, Γουδή, όπου και έλαβε χώρα συλλογή αερολυμάτων, επηρεάζεται κυρίως από την έντονη κυκλοφορία των οχημάτων, τη βιομηχανική δραστηριότητα και κατά τη διάρκεια της χειμερινής περιόδου τη λειτουργία των καυστήρων της κεντρικής θέρμανσης των κτιρίων.
 - *Λυκόβρυση Αθήνα, Ελλάδα:* Προάστιο της Αθήνας, όπου σε αντίθεση με την περιοχή του Γουδή βρίσκεται μακριά από συνθήκες αστικού κέντρου πόλης με χαμηλό κυκλοφοριακό φόρτο (κυρίως χωματόδρομοι και ανοικοδόμητη γη). Η περιοχή επηρεάζεται από τις πρωτογενείς εκπομπές λόγω μεταφοράς σωματιδίων από το βορειότερο τμήμα του Λεκανοπεδίου της Αττικής. Στο σταθμό αυτό πραγματοποιήθηκε συλλογή αερολυμάτων.
 - *Κωνσταντινούπολη, Τουρκία:* Η Κωνσταντινούπολη, είναι η μεγαλύτερη πόλη και λιμάνι της Τουρκίας. Αποτελεί μια από τις πολυπληθέστερες πόλεις του κόσμου με έντονη βιομηχανική δραστηριότητα (37% κλωστοϋφαντουργία, 30% βιομηχανία μετάλλων, 21% χημική βιομηχανία, 5% βιομηχανία τροφίμων και 7% άλλες βιομηχανίες). Στο Πανεπιστήμιο Boğaziçi πραγματοποιήθηκε συλλογή αερολυμάτων και η επιλογή του σταθμού οφείλεται στο γεγονός ότι αποτελεί σταθμό χαρακτηριστικό του υποβάθρου της περιοχής.

- Varna, Βουλγαρία: Ο σταθμός δειγματοληψίας στο Institute of Oceanology-BAS είναι τοποθετημένος στα ανατολικά της Βουλγαρίας και σε απόσταση 300m από τα παράλια της Μαύρης Θάλασσας. Σύμφωνα με τη τοποθεσία του σταθμού είναι απομακρυσμένος από μεγάλα αστικά κέντρα και βιομηχανική δραστηριότητα. Η συλλογή των δειγμάτων συνολικής εναπόθεσης, υγρής και ξηρής, πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το δειγματολήπτη του προγράμματος ADIOS (Markaki et al., 2010).
- Μαύρη Θάλασσα: Με τη χρήση ιζηματοπαγίδων πραγματοποιήθηκε η συλλογή του καθιζάνοντος σωματιδιακού υλικού στη στήλη του νερού της Νοτιοδυτικής Μαύρης Θάλασσας. Η διάταξη έφερε δυο ιζηματοπαγίδες σε βάθος 930m και 1930m ως μέρος του προγράμματος SESAME. Η Μαύρη Θάλασσα είναι μια σχεδόν κλειστή θάλασσα, όπου συνδέεται με τη Μεσόγειο Θάλασσα μέσω του Βοσπόρου και της θάλασσας του Μαρμαρά. Στα Βόρεια οριοθετείται από την Νοτιοανατολική Ευρωπαϊκή ήπειρο, ενώ στα Νότια συνορεύει με την Τουρκία. Λόγω των ιδιαίτερων γεωγραφικών της χαρακτηριστικών είναι μια από τις πιο ανοξικές λεκάνες παγκοσμίως. Οι ανοξικές συνθήκες στα βαθύτερα στρώματα της αντιπροσωπεύουν περίπου το 90% του συνολικού της όγκου, σε αντίθεση με το οξικό περιβάλλον που επικρατεί στα επιφανειακά στρώματα (80-150m).

Οι γεωγραφικές θέσεις των σταθμών δειγματοληψίας για τα ατμοσφαιρικά και θαλάσσια δείγματα παρουσιάζονται στο χάρτη του Σχήματος 3.1. Στον Πίνακα 3.1 αναγράφονται εν συντομία τα βασικά χαρακτηριστικά των σταθμών δειγματοληψίας, περισσότερες πληροφορίες σχετικά με τις επιλεγμένες θέσεις και οι δημοσιεύσεις στις οποίες παρουσιάζονται αναλυτικά οι τεχνικές δειγματοληψίας (Παράρτημα). Το είδος των δειγμάτων, το χρονοδιάγραμμα των μετρήσεων και ο αριθμός των δειγμάτων (N) που συλλέχθηκαν σε συνδυασμό με το είδος των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 3.2.



Σχήμα 3.1 Χάρτης της γεωγραφικής θέσης των σταθμών δειγματοληψίας στη Μεσόγειο και στη Μαύρη Θάλασσα.

Πίνακας 3.1 Κύρια χαρακτηριστικά των περιοχών που αποτελέσαν τους σταθμούς δειγματοληψίας της παρούσας μελέτης.

ΠΕΡΙΟΧΗ	ΤΟΠΟΘΕΣΙΑ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	ΕΙΔΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ
Μεσόγειος Θάλασσα	Φινοκαλιά Κρήτη, Ελλάδα (35.333333° N, 25.116667° E)	Παράκτια – Αγροτική (Περιοχή Υποβάθρου)	Αερολύματα PM _{1.3} , PM _{1.3-10} , PM ₁₀	Koulouri et al., 2008a, b και Querol et al., 2009
	Ηράκλειο Κρήτη, Ελλάδα (35.308056° N, 25.08° E)	Αστική	Υγρή και Ξηρή Εναπόθεση	Theodosi et al., 2010a, b
			Υγρή Εναπόθεση	
	Tel Shikmona, Ισραήλ (32.826111° N, 34.956667° E)	Παράκτια – Αγροτική	Συνολικά Αερολύματα (TSP)	Koçak et al., submitted to Atmospheric Environment, Séguret et al., revised for Marine Chemistry
	Erdemli, Τουρκία (36.565° N, 34.255° E)	Παράκτια - Αγροτική (Περιοχή Υποβάθρου)	Συνολικά Αερολύματα (TSP)	
	Montseny, Ισπανία (41.766667° N, 2.35° E)	Παράκτια	Αερολύματα PM ₁ , PM _{2.5} , PM ₁₀	Querol et al., 2009
	Γουδή Αθήνα, Ελλάδα (37.983333° N, 23.766667° E)	Αστική	Αερολύματα PM ₁ , PM _{2.5} , PM ₁₀	Theodosi et al., 2011
	Λυκόβρυση Αθήνα, Ελλάδα (38.066667° N, 23.783333° E)	Προάστιο	Αερολύματα PM ₁ , PM _{2.5} , PM ₁₀	
Μεσόγειος / Μαύρη Θάλασσα	Κων/πολη, Τουρκία (41.15 ° N, 29.083333° E)	Αστική - Βιομηχανική Περιοχή	Αερολύματα PM ₁₀	Theodosi et al., 2010c, Koçak et al., 2011 και İm et. al., 2010
Μαύρη Θάλασσα	Varna, Βουλγαρία (43.175639° N, 27.908363° E)	Αστική Παράκτια Περιοχή	Συνολική Εναπόθεση	Theodosi et al., submitted to Journal of Marine Systems
	Μαύρη Θάλασσα (43.01812° N, 29.28498° E)	Υποθαλάσσια Περιοχή	Ιζηματοπαγίδες 930m και 1930m	

Πίνακας 3.2 Συνοπτική παρουσίαση των ατμοσφαιρικών και θαλάσσιων δειγματοληψιών της παρούσας μελέτης.

ΠΕΡΙΟΧΗ	ΕΙΔΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	ΧΡΟΝΙΚΗ ΠΕΡΙΟΔΟΣ	N	ΕΙΔΟΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ
Φινοκαλιά Κρήτη	<i>Υγρή Εναπόθεση</i>	<i>11/2004 – 2/2007</i>	49	<i>DSRFe, Fe(II), Fe(III), PFe, TFe, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd και Pb</i>
	<i>Ξηρή Εναπόθεση</i>		28	
	<i>Αερολύματα (PM_{1,3})</i>	<i>07/2004 – 07/2006</i>	86	<i>Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd και Pb</i>
	<i>Αερολύματα (PM_{1,3-10})</i>		86	
	<i>Αερολύματα (PM₁₀)</i>	<i>2004-2008</i>	360	-
Ηράκλειο Κρήτη	<i>Υγρή Εναπόθεση</i>	<i>11/2004 – 2/2007</i>	76	<i>DSRFe, Fe(II), Fe(III), PFe, TFe, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd και Pb</i>
	Συνολικά Αερολύματα (TSP)	<i>7-31/10/2007 & 1-30/04/2008</i>	48	<i>Al, Ca, Cr, V, Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd και Pb</i>
Tel Shikmona Ισραήλ *	Συνολικά Αερολύματα (TSP)	<i>7-31/10/2007 & 1-30/04/2008</i>	40	<i>Al, Ca, Cr, V, Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd και Pb</i>
Erdemli Τουρκία*	Συνολικά Αερολύματα (TSP)	<i>7-31/10/2007 & 1-30/04/2008</i>	54	<i>Al, Ca, Cr, V, Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd και Pb</i>
	<i>Αερολύματα (PM_{10-2.5})</i>	<i>2001-2002</i>	552	<i>Fe, Ti, Ca, Mn, Cr, V, Zn και S</i>
	<i>Αερολύματα (PM_{2,5})</i>			

Montseny Ισπανία*	<i>Αερολύματα (PM₁)</i>	2002-2008	885	<i>Li, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Ga, As, Zn, Se, Sr, Ba, Pb, Rb, Y, Cd, Sb, La, Ce, Tl και Sn</i>
	<i>Αερολύματα (PM_{2.5})</i>			
	<i>Αερολύματα (PM₁₀)</i>			
Γουδή Αθήνα	<i>Αερολύματα (PM₁)</i>	09/2005 – 08/2006	114	-
	<i>Αερολύματα (PM_{2.5})</i>		109	-
	<i>Αερολύματα (PM₁₀)</i>		107	<i>V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Cd και Pb</i>
Λυκόβρυση Αθήνα	<i>Αερολύματα (PM₁)</i>	09/2005 – 08/2006	127	<i>V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Cd και Pb</i>
	<i>Αερολύματα (PM_{2.5})</i>		127	-
	<i>Αερολύματα (PM₁₀)</i>		126	<i>V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Cd και Pb</i>
Κων/πολη Τουρκία	<i>Αερολύματα (PM₁₀)</i>	11/2007 – 06/2009	325	<i>Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd και Pb</i>
Varna Βουλγαρία	<i>Συνολική Εναπόθεση</i>	04/2008 – 09/2009	24	<i>Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd και Pb</i>
Μαύρη Θάλασσα	<i>Ιζηματοπαγίδες (930m)</i>	10/2007 – 10/2008	21	<i>Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb, OC και EC</i>
	<i>Ιζηματοπαγίδες (1930m)</i>	10/2007 – 04/2009	27	

* Στους σταθμούς Montseny, Erdemli και Tel Shikmona η ανάλυση και ο προσδιορισμός της χημικής σύστασης των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε από τα αντίστοιχα εργαστήρια.

4. ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκαν τρεις αναλυτικές μέθοδοι: Η Φασματοφωτομετρία, η Φασματομετρία Μαζών Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος και ένας θερμικός/οπτικός αναλυτής άνθρακα.

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του διαλυτού σιδήρου στα δείγματα πραγματοποιήθηκε φασματοφωτομετρικά με τη *Ferrozine Method* (Stookey et al., 1970), η οποία και περιγράφεται εν συντομία στη συνέχεια. Η αξιολόγηση της μεθόδου έχει ήδη πραγματοποιηθεί σε προηγούμενη εργασία της εργαστηριακής ομάδας ECPL (Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης Θεοδόση, 2007).

Η Φασματομετρία Μαζών Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry) χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση ατμοσφαιρικών δειγμάτων, αλλά και ιζηματοπαγίδων, προκειμένου να προσδιοριστεί το περιεχόμενο τους ως προς μια ποικιλία μετάλλων εδαφικής και ανθρωπογενούς προέλευσης. Η προκατεργασία στην οποία υπόκεινται τα δείγματα προκειμένου να διαλυτοποιηθεί μέρος του φίλτρου έγινε με τη χρήση συστήματος μικροκυμάτων και περιγράφονται αναλυτικά στη συνέχεια.

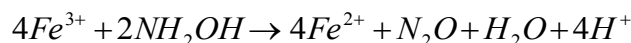
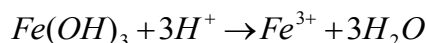
Τέλος ο προσδιορισμός του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα στα δείγματα των ιζηματοπαγίδων έγινε με την χρήση ενός θερμικού/οπτικού αναλυτή άνθρακα.

4.1. ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΚΟΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ

Με την εφαρμογή της *Ferrozine Method* επιτυγχάνεται ο προσδιορισμός του συνολικού διαλυτού ενεργού προς φερροζίνη σιδήρου *DSRFe* (*Dissolved Reactive Fe*), του δισθενή σιδήρου *Fe(II)* και του τρισθενή σιδήρου *Fe(III)*.

Σύμφωνα με τη *Ferrozine Method* η φερροζίνη αντιδρά με το δισθενή σίδηρο και σχηματίζει ένα σταθερό ιώδες σύμπλοκο. Το φάσμα απορρόφησης στο ορατό για το σύμπλοκο δισθενούς σιδήρου και φερροζίνης εμφανίζει μια οξεία κορυφή με μέγιστη απορρόφηση στα 562nm. Το ιώδες σύμπλοκο $Fe(ligand)_3^{2+}$ σχηματίζεται πλήρως σε υδατικά διαλύματα, όπου οι τιμές του pH κυμαίνονται μεταξύ 4 και 9 (Stookey et al., 1970). Η ένταση του ιώδους χρώματος που χαρακτηρίζει το παραγόμενο σύμπλοκο είναι ενδεικτική για τη συγκέντρωση του διαλύματος ως προς σίδηρο.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε γενικές γραμμές έχουν ως εξής:



Ο διαχωρισμός στον προσδιορισμό μεταξύ *DSRFe* και *Fe(II)* έγκειται στην παρουσία ή μη του αντιδραστηρίου της υδροξυλαμίνης που στην περίπτωση του *DSRFe* ανάγει τον *Fe(III)* που βρίσκεται στο διάλυμα σε *Fe(II)*, επιτυγχάνοντας με αυτό τον τρόπο τον προσδιορισμό του συνολικού διαλυτού σιδήρου (άθροισμα *Fe(III)* και *Fe(II)*). Τέλος έμμεσα από την διαφορά του *DSRFe* και του *Fe(II)* υπολογίσουμε τον *Fe(III)*.

Λεπτομέρειες για την προσπάθεια εφαρμογής των μεθόδων και τις όποιες δοκιμές έγιναν για την τελική επιλογή της βέλτιστης τεχνικής δίδονται στην δημοσίευση Theodosi et al., 2010a και στο μεταπτυχιακό δίπλωμα ειδίκευσης της Θεοδόση Χριστίνας (Παν/μιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας, Ηράκλειο 2007).

4.2. ΧΩΝΕΥΣΗ ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΩΝ (MICROWAVE DIGESTION)

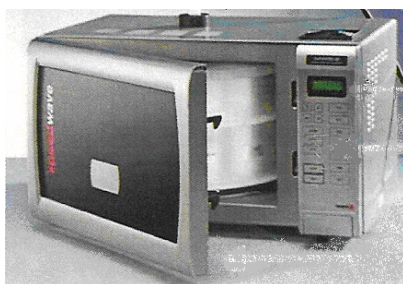
Ένα κρίσιμο στάδιο της αναλυτικής πορείας προσδιορισμού των μεταλλικών στοιχείων, τόσο στα ατμοσφαιρικά δείγματα όσο και στις ιζηματοπαγίδες, είναι τα στάδια της προκατεργασίας των δειγμάτων. Η μετατροπή του στερεού δείγματος των σωματιδίων σε διάλυμα και η πλήρης διαλυτοποίηση της μήτρας κρίνεται απαραίτητη πριν την ανάλυσή τους.

Στην συγκεκριμένη εργασία για τον ποσοτικό προσδιορισμό του *σωματιδιακού κλάσματος των μετάλλων* στα ατμοσφαιρικά και θαλάσσια δείγματα χρησιμοποιήθηκε ως πιο εύχρηστη από πρακτικής σκοπιάς η μέθοδος της *χώνευσης των δειγμάτων με πυκνό νιτρικό οξύ με θέρμανση των δειγμάτων μέσω χρήσης συστήματος μικροκυμάτων (Microwave Digestion)*, η οποία εφαρμόστηκε για πρώτη φορά στο εργαστήριο ECPL.

Τα μικροκύματα είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, με συχνότητα από 300 – 300.000 MHz, η οποία δεν επηρεάζει τη δομή των μορίων, δεν ιονίζει και η κίνηση των μορίων οφείλεται στη μετανάστευση των ιόντων ή στην περιστροφή των διπόλων του μορίου. Η ενέργεια των μικροκυμάτων διακρίνεται στην αγωγιμότητα των ιόντων και την περιστροφή των διπόλων, όπου η δεύτερη αποτελεί και το μεγαλύτερο ποσοστό της ενέργειας.

4.2.1. Οργανολογία - Microwave digest or (Berghof MWS - 2)

Για τη χώνευση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε ο φούρνος μικροκυμάτων Berghof MWS – 2 (Σχήμα 4.1), ο οποίος αποτελείται από τη γεννήτρια (magnetron), τον οδηγό κυμάτων (waveguide), την κοιλότητα των μικροκυμάτων (microwave cavity), τον αναδευτήρα (mode stirrer), τον κυκλοφορητή (circulator) που προωθεί τα μικροκύματα και ένα περιστρεφόμενο δίσκο (turntable) για να επιτυγχάνεται ομοιομορφία.



Σχήμα 4.1 Φούρνος μικροκυμάτων Berghof MWS - 2 και τα δοχεία χώνευσης.

Τα δοχεία χώνευσης (*digestion bomb DAP – 60K, 60ml/40bar*) που χρησιμοποιήθηκαν ήταν φτιαγμένα από τεφλόν ή πολυτετραφθοροαιθυλένιο $\{-(F_2C-CF_2)-\}_n$, όπως και το αντίστοιχο καπάκι των δοχείων (*vessel cap*) (Σχήμα 4.1). Μεταξύ των δύο, δοχείου χώνευσης και το καπάκι του, υπάρχει ασφαλιστική δικλείδα (*safety valve, rupture disc, 40bar*) φτιαγμένη από αλουμίνιο για την εκτόνωση των όποιων πιέσεων (λόγω παραγωγής αέριων προϊόντων) δημιουργηθούν στο εσωτερικό του δοχείου κατά την διάρκεια της όλης διαδικασίας. Βέβαια επιβάλλεται ο χειρισμός των δοχείων να είναι ιδιαίτερα προσεκτικός. Αποφεύγεται η χρήση των δοχείων για δείγματα με αυξημένη ποσότητα οργανικών ουσιών (πάνω από 0.25 g) και ανθρακικών αλάτων, αφού τότε παρατηρείται αυξημένη παραγωγή CO₂. Το παραπάνω οδηγεί σε υψηλές πιέσεις που ίσως να έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία σχισμής στο δοχείο με πιθανή απώλεια δείγματος ή/και αναλύτη.

Η συγκεκριμένη τεχνική χώνευσης με μικροκύματα που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία σε κλειστά δοχεία προτιμήθηκε γιατί παρουσιάζει πληθώρα πλεονεκτημάτων. Έχει διαπιστωθεί ότι επιτυγχάνει υψηλές θερμοκρασίες σε πολύ μικρό χρόνο, απαιτεί μικρή ποσότητα οξέος, εμποδίζει απώλειες πτητικών στοιχείων και διασφαλίζει την ακρίβεια και αξιοπιστία των αποτελεσμάτων αφού το δείγμα δεν αλλοιώνεται μιας και δεν έρχεται σε επαφή με το περιβάλλον (EPA, 1995).

4.2.2. Μέθοδος Χώνευσης

Για την διαλυτοποίηση των δειγμάτων με σύστημα μικροκυμάτων χρησιμοποιήθηκε πυκνό νιτρικό οξύ (HNO₃). Το νιτρικό οξύ είναι σημαντικό για την διάσπαση οργανικών ουσιών, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες δρα οξειδωτικά. Το τελικό πρόγραμμα που επιλέχθηκε για την χώνευση των φίλτρων στο φούρνο μικροκυμάτων αποτελείται από εξής τρία στάδια:

Πίνακας 4.1 Πρόγραμμα χώνευσης φίλτρων με σύστημα μικροκυμάτων.

Στάδια	1	2	3
Θερμοκρασία (°C)	180	180	100
Ισχύς 1000W (%)	99	99	80
Χρόνος (min)	30	30	20

4.3. ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΩΝ ΕΠΑΓΩΓΙΚΑ ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ (ICP - MS)

Μια από τις σπουδαιότερες τεχνικές ανίχνευσης και προσδιορισμού στοιχείων είναι η *Φασματομετρία Μαζών Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος* (ICP-MS), με πληθώρα πλεονεκτημάτων όπως, πολυστοιχειακή ανάλυση, επιτυγχανόμενα χαμηλά όρια ανίχνευσης, οχτώ τάξεις μεγέθους χρήσιμη αναλυτική περιοχή, υψηλό βαθμό εκλεκτικότητας, μεγάλη ευαισθησία, ακρίβεια και μικρούς χρόνους ανάλυσης. Στο ICP-MS το πλάσμα, που αποτελείται από ιόντα, ηλεκτρόνια και ουδέτερα άτομα, σχηματίζεται από αέριο αργό (Ar) και χρησιμοποιείται για την ατομοποίηση και τον ιονισμό του αναλύτη στο υπό εξέταση δείγμα. Τα παραγόμενα ιόντα διέρχονται μέσα από τα διάφορα τμήματα του οργάνου και καταλήγουν στον αναλυτή μάζας, όπου γίνεται ο διαχωρισμός των ισοτόπων με βάση το λόγο μάζα/φορτίο (m/z). Η ένταση μιας κορυφής στο φάσμα μάζας, είναι ανάλογη με την ποσότητα του ισοτόπου στο δείγμα.

4.3.1. Οργανολογία ICP - MS

Η οργανολογία που χρησιμοποιείται με την τεχνική ICP-MS αποτελείται από τα εξής μέρη:

- **Σύστημα εισαγωγής δείγματος:** Το υγρό συνήθως δείγμα μεταφέρεται στον εκνεφωτή μέσω περισταλτικής αντλίας (τυπική ταχύτητα ροής 1 mL/min) η οποία εξασφαλίζει σταθερή ταχύτητα ροής ανεξάρτητα από το ιξώδες του διαλύματος, όπου υπό την επίδραση ροής αερίου αργού διασπάται σε ένα νέφος πολύ λεπτών σταγονιδίων και μετατρέπεται σε αερόλυμα. Το σχηματιζόμενο αερόλυμα μεταφέρεται στη συνέχεια στο θάλαμο εκνέφωσης, όπου και γίνεται η επιλογή των σταγόνων πρόκειται να εισέλθουν στο πλάσμα αργού (σταγονίδια διαμέτρου 5-10 μ m). Ένας δευτερεύων ρόλος του θαλάμου εκνέφωσης είναι η εξομάλυνση των παλμών που δημιουργούνται κατά τη λειτουργία της περισταλτικής αντλίας.

- **Πηγή ιόντων:** Το θεμελιώδες στοιχείο της πηγής ιόντων είναι το πλάσμα αργού, για τη δημιουργία του οποίου απαιτείται ένας πυρσός (torch), ένα σπείραμα ραδιοσυχνοτήτων (RF coil) και μια γεννήτρια ραδιοσυχνοτήτων (RF power).

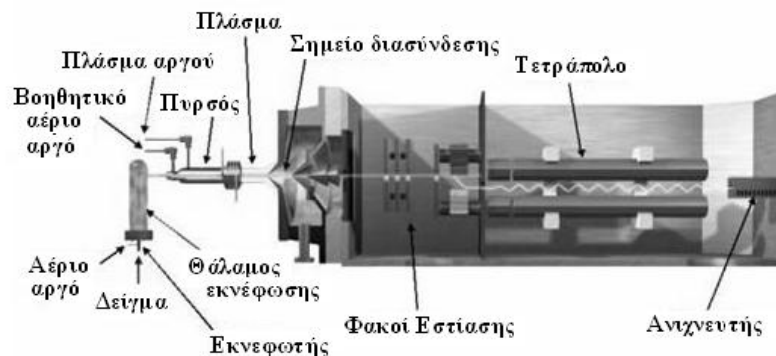
Ο πυρσός αποτελείται από τρεις ομόκεντρους σωλήνες οι οποίοι είναι κατασκευασμένοι συνήθως από χαλαζία μέσα από τους οποίους ρέει αέριο αργό. Η ροή αερίου αργού λειτουργεί με σκοπό τη διατήρηση και σταθεροποίηση του πλάσματος. Η έναρξη του ιοντισμού γίνεται με ένα σπινθήρα από πηνίο Tesla. Τα σχηματιζόμενα ιόντα και τα αντίστοιχα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν στη συνέχεια με το μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο. Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται μέσα στο μαγνητικό πεδίο και συγκρούονται με άλλα άτομα αργού, προκαλώντας επιπλέον απομάκρυνση ηλεκτρονίων. Η διαδικασία μετατροπής του ατόμου σε ιόν επιτυγχάνεται κυρίως μέσω των συγκρούσεων των ουδέτερων ατόμων του στοιχείου με τα ελεύθερα ηλεκτρόνια, καθώς και με τα κατιόντα αργού.

Τα ιόντα που δημιουργούνται στο πλάσμα, διέρχονται από τον πυρσό του πλάσματος προς τον αναλυτή μαζών μέσω δύο μεταλλικών κώνων νικελίου, τον κώνο δειγματοληψίας και αποκορυφωτή, οι οποίοι διατηρούνται σε πίεση περίπου 2 Torr με μια μηχανική αντλία. Ο ρόλος, των διεπιφανειών που παρεμβάλλονται είναι να εξασφαλίζουν την αποτελεσματική, συνεχή παροχή ιόντων από το πλάσμα, το οποίο λειτουργεί σε ατμοσφαιρική πίεση (760Torr), προς το φασματόμετρο μάζας που βρίσκεται σε πίεση 10^{-6} Torr. Αμέσως μετά από τον αποκορυφωτή και πριν από το φασματόμετρο μάζας βρίσκονται τοποθετημένοι οι φακοί εστίασης, ο ρόλος των οποίων είναι να μεταφέρουν το μέγιστο δυνατό αριθμό ιόντων του αναλύτη από την περιοχή σύζευξης στο φασματόμετρο μάζας.

- **Αναλυτής μαζών:** Αποτελεί το τμήμα του ICP-MS όπου πραγματοποιείται ο διαχωρισμός των ιόντων ανάλογα με την τιμή του λόγου m/z . Σε αυτή την τεχνική χρησιμοποιείται ευρέως ο τετραπολικός αναλυτής μαζών. Αποτελείται από τέσσερις παράλληλες μεταλλικές ράβδους που δρουν ως ηλεκτρόδια. Οι διαγώνιες ράβδοι συνδέονται ηλεκτρικά μεταξύ τους. Το ένα ζεύγος συνδέεται με το θετικό πόλο μιας πηγής μεταβλητής τάσης και το άλλο με τον αρνητικό. Εφαρμόζεται τόσο μεταβλητό όσο και συνεχές δυναμικό. Μεταβάλλοντας την ένταση και την συχνότητα του ηλεκτρικού πεδίου, αλλάζει και το είδος του ιόντος το οποίο φτάνει στον ανιχνευτή.

- **Ανιχνευτής ιόντων:** Ο συνηθέστερος τύπος ανιχνευτή στο ICP-MS, είναι ο ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής. Αποτελείται από μια σειρά δυνόδων οι οποίες χαρακτηρίζονται από αυξανόμενα δυναμικά. Η δέσμη των ιόντων προσπίπτει σε μία δύνοδο και προκαλεί την εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια αυτά, προσπίπτουν στη συνέχεια σε μια δεύτερη δύνοδο όπου δημιουργούνται περισσότερα ηλεκτρόνια, τα οποία προσπίπτουν στην

επόμενη κ.ο.κ. Σαν αποτέλεσμα, στο άκρο του δοχείου παράγονται περίπου 10^8 ηλεκτρόνια μετά την εμφάνιση ενός στην είσοδο του ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστή.



Σχήμα 4.2 Σχηματική αναπαράσταση ενός συστήματος ICP - MS.

4.3.2. Παρεμποδίσεις

Η φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος, παράλληλα με τα πλεονεκτήματα τα οποία διαθέτει, χαρακτηρίζεται και από μειονεκτήματα που σχετίζονται με παρεμποδίσεις, οι οποίες διακρίνονται σε φασματοσκοπικές και μη φασματοσκοπικές και είναι δυνατό να αντιμετωπιστούν.

Οι φασματοσκοπικές παρεμποδίσεις προκύπτουν από την παρουσία στο πλάσμα ενός ιόντος που έχει τον ίδιο λόγο m/z με το ιόν του αναλύτη. Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει παρεμποδίσεις από ισοβαρικά ιόντα, πολυατομικά και διπλοφορτισμένα ιόντα καθώς και παρεμποδίσεις από ιόντα οξειδίων.

Οι ισοβαρικές παρεμποδίσεις προκύπτουν από ισότοπα στοιχείων που παρουσιάζουν τον ίδιο λόγο m/z με αυτόν του αναλύτη. Συνήθως, αυτό το είδος της παρεμπόδισης παρουσιάζεται στα ισότοπα μεγαλύτερης φυσικής αφθονίας κάποιου στοιχείου. Οι παρεμποδίσεις αυτής της κατηγορίας είναι δυνατό να προβλεφθούν και να διορθωθούν με χρήση κατάλληλου λογισμικού προγράμματος και μαθηματικών διορθωτικών εξισώσεων, καθώς πληροφορίες για τις ισοτοπικές επικαλύψεις παρέχονται από πίνακες φυσικής αφθονίας των ισωτόπων.

Οι παρεμποδίσεις πολυατομικών ιόντων προκύπτουν από τον συνδυασμό δύο ή περισσότερων ατομικών ιόντων. Διάφορα πολυατομικά σωματίδια σχηματίζονται από αλληλεπιδράσεις μεταξύ σωματιδίων του πλάσματος και σωματιδίων της μήτρας του δείγματος ή της. Τα σχηματιζόμενα πολυατομικά ιόντα παρεμποδίζουν την ανίχνευση του

προς ανάλυση ιόντος. Οι συνηθέστερες παρεμποδίσεις αυτής της κατηγορίας προκαλούνται από τα σωματίδια $^{40}_{2+} \text{Ar}$, $^{40}_{+} \text{ArH}$, $^{16}_2 \text{O}_2^+$, $^{16}_{+} \text{OH}$. Συνηθισμένες περιπτώσεις παρεμποδίσεων αποτελούν οι παρεμποδίσεις από την αλληλεπίδραση των ιόντων του αργού με άλλα είδη. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι ο συνδυασμός $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$, ο οποίος αποτελεί σημαντική παρεμπόδιση για το ισότοπο ^{56}Fe . Ορισμένες από τις παρεμποδίσεις αυτές μπορούν να διορθωθούν με μέτρηση τυφλού διαλύματος. Σε άλλες περιπτώσεις ωστόσο, επιλέγεται διαφορετικό ισότοπο του αναλύτη.

Οι παρεμποδίσεις από οξείδια και υδροξείδια αποτελούν και τη σοβαρότερη κατηγορία φασματοσκοπικών παρεμποδίσεων στην τεχνική ICP - MS. Οφείλονται στα οξείδια και υδροξείδια που σχηματίζονται από τον ίδιο τον αναλύτη, από τα συστατικά της μήτρας, από τον διαλύτη και τα αέρια του πλάσματος. Σχεδόν όλα αυτά τα χημικά σωματίδια σχηματίζουν σε κάποιο βαθμό ιόντα MO^+ και MOH^+ , όπου το M αντιπροσωπεύει τον αναλύτη ή ένα στοιχείο της μήτρας. Ως αποτέλεσμα υπάρχει πιθανότητα οι κορυφές ενός από τα ιόντα του αναλύτη να επικαλύπτονται από τις κορυφές των σωματιδίων αυτών. Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται οι παρεμποδίσεις που προέρχονται από διπλά φορτισμένα ιόντα.

Οι παρεμποδίσεις αυτής της κατηγορίας είναι δυνατό να αντιμετωπιστούν με ρύθμιση ορισμένων πειραματικών μεταβλητών που επηρεάζουν το σχηματισμό των οξειδίων, όπως είναι η σύσταση των αερίων του πλάσματος, το ποσοστό και το είδος του απομακρυνόμενου διαλύτη, το μέγεθος του στομίου εισαγωγής δείγματος, ο τρόπος εισαγωγής δείγματος, το σύστημα φακών εστίασης κ.α.

Οι μη φασματοσκοπικές παρεμποδίσεις προκαλούνται κυρίως από υψηλές συγκεντρώσεις των συστατικών της μήτρας του δείγματος (μεγαλύτερες από 500–1000 $\mu\text{g/ml}$). Υπό την επίδραση αυτών, το σήμα του αναλύτη μειώνεται αν και υπό ορισμένες πειραματικές συνθήκες μπορεί να παρατηρηθεί και ενίσχυση του σήματος.

Οι επιδράσεις των συστατικών της μήτρας είναι δυνατό να αντιμετωπιστούν με αραιώση των διαλυμάτων, με αλλαγή της πορείας εισαγωγής του δείγματος ή με απομάκρυνση των συστατικών της μήτρας που προκαλούν παρεμπόδιση. Επιπλέον, είναι δυνατό να εξουδετερωθούν με χρήση κατάλληλου εσωτερικού προτύπου. Ένα στοιχείο κρίνεται ως κατάλληλο εσωτερικό πρότυπο όταν δεν αποτελεί συστατικό του δείγματος, χαρακτηρίζεται από μάζα και δυναμικό ιονισμού παρόμοια με του αναλύτη και όταν σπανίως εντοπίζεται σε

πραγματικά δείγματα. Εσωτερικά πρότυπα που χρησιμοποιούνται συχνά είναι τα ^{115}In , ^{232}Th , ^{103}Rh και ^{45}Sc .

4.3.3. Οργανολογία για τον προσδιορισμό των μεταλλικών στοιχείων

Για τον προσδιορισμό των μετάλλων χρησιμοποιήθηκε φασματόμετρο μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος, (*Thermo Electron X Series ICP-MS*), ενώ τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το όργανο καταγράφηκαν και επεξεργάστηκαν με τη χρήση του λογισμικού προγράμματος PlasmaLab της κατασκευάστριας εταιρίας του οργάνου. Ο τετραπολικός αναλυτής μάζας ρυθμίστηκε να μετράει την ένταση σήματος m/z 27, 44, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 60, 62, 63, 66, 68, 75, 110, 111, 112, 206, 207 και 208 για τα ισότοπα των στοιχείων (Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd και Pb) και m/z 115 ($^{115}\text{In}^+$) για τη μέτρηση του εσωτερικού προτύπου. Οι συνθήκες του οργάνου ρυθμίστηκαν με σκοπό να λαμβάνεται μέγιστη ένταση σήματος για τα ιόντα των μετάλλων.

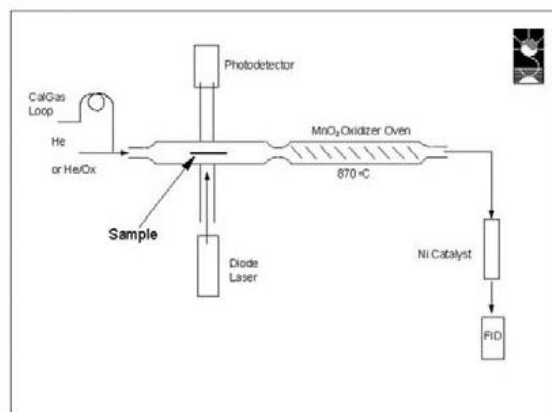
Πίνακας 4.2 Παράμετροι λειτουργίας του ICP - MS.

Ισχύς πλάσματος	1350 W
Ροή αργού του εκνεφωτή	0.98 L/min
Ροή ψυκτικού αργού	13.5 L/min
Ροή βοηθητικού αργού	1.00 L/min
Κώνος Δειγματοληψίας	Νικελίου, με στόμιο διαμέτρου 1.00 mm
Αποκορυφωτή κώνος	Νικελίου, με στόμιο διαμέτρου 0.75 mm

Η εισαγωγή του δείγματος στο ICP-MS πραγματοποιείται απευθείας μέσω πνευματικού εκνεφωτή, Typhoon Nebuliser, P/N^o EP2050-0710NT. Η εισαγωγή του είναι συνεχής και το δείγμα εισέρχεται στον εκνεφωτή μέσω περισταλτικής αντλίας. Μέρος του σχηματιζόμενου αερολύματος μεταφέρεται μέσω του εκνεφωτή στο ICP-MS και μέρος απομακρύνεται από την έξοδο του θαλάμου εκνέφωσης μέσω της περισταλτικής αντλίας στα απόβλητα. Μέσω του θαλάμου εκνέφωσης πραγματοποιείται η επιλογή των σταγονιδίων που θα φτάσουν στο πλάσμα. Από τον εκνεφωτή διέρχονται μετά από κάθε δείγμα αραιό διάλυμα HNO_3 3% και υπερκαθαρό νερό.

4.4. ΘΕΡΜΙΚΟΣ/ΟΠΤΙΚΟΣ ΑΝΑΛΥΤΗΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

Ο ποσοτικός προσδιορισμός του συνολικού οργανικού και στοιχειακού άνθρακα έγινε με τη χρήση ενός θερμικού/οπτικού αναλυτή άνθρακα (OC/EC της Sunset Laboratory Inc.). Για τον προσδιορισμό τους εφαρμόστηκε η μέθοδος από το Εθνικό Ινστιτούτο Επαγγελματικής Ασφάλειας και Υγείας (NIOSH). Το διάγραμμα ροής του αναλυτή φαίνεται στο Σχήμα 4.3.



Σχήμα 4.3 Διάγραμμα ροής της λειτουργίας του αναλυτή άνθρακα.

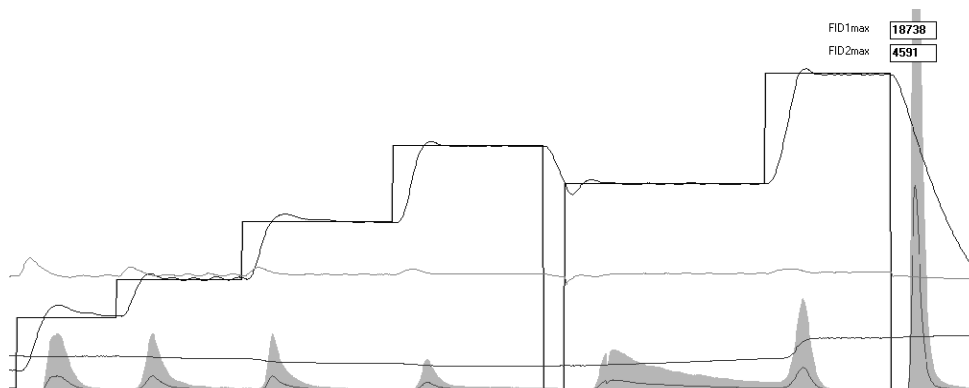
Αρχικά το δείγμα φίλτρου καθορισμένης επιφάνειας τοποθετείται στον ειδικό φούρνο από χαλαζία, όπου αφού ο φούρνος καθαριστεί από αέριο ήλιο εφαρμόζεται ένα θερμοκρασιακό πρόγραμμα ακολουθώντας δυο κύριες φάσεις. Στην πρώτη φάση πραγματοποιείται ο προσδιορισμός του οργανικού άνθρακα (OC) και η θερμοκρασία αυξάνεται από 0 έως 650° C με 4 ξεκάθαρα θερμοκρασιακά στάδια (200, 300, 450 και 650°C). Στη δεύτερη φάση πραγματοποιείται ο προσδιορισμός του στοιχειακού άνθρακα (EC) με 2 θερμοκρασιακά στάδια στους 550 και 850°C (Σχήμα 4.4).

Κατά τον προσδιορισμό του OC, οι οργανικές ενώσεις και τα προϊόντα πυρόλυσης εκροφούνται θερμικά και μεταφέρονται σε έναν φούρνο που περιέχει διοξείδιο του μαγγανίου (MnO₂) και οξειδώνονται. Το CO₂ παρασύρεται έξω από τον φούρνο οξείδωσης μέσω της ροής ηλίου και αναμιγνύεται με αέριο υδρογόνο. Το μίγμα αυτό περνάει στη συνέχεια από έναν θερμαινόμενο καταλύτη νικελίου όπου μετατρέπεται ποσοτικά σε μεθάνιο, το οποίο και ανιχνεύεται στη συνέχεια από έναν ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID).

Με το πέρας του αρχικού θερμοκρασιακού προγράμματος, η θερμοκρασία του φούρνου πέφτει στους 550°C και το ρεύμα ροής περνάει από ήλιο σε ένα οξειδωτικό μίγμα φέροντος αερίου που αποτελείται από ήλιο και οξυγόνο. Τότε εφαρμόζεται το δεύτερο θερμοκρασιακό πρόγραμμα στο οξειδωτικό ρεύμα ροής και όσος EC περιέχεται στο δείγμα, οξειδώνεται και απομακρύνεται από το φίλτρο και μεταφέρεται στον οξειδωτικό φούρνο διοξειδίου του μαγγανίου. Τότε ο EC ανιχνεύεται με τον ίδιο τρόπο όπως ο OC.

Μαζί με τον EC που βρίσκεται στο δείγμα, EC μπορεί να σχηματιστεί από μερική μετατροπή του OC σε κάρβουνο, κατά την διάρκεια της πυρόλυσης στο πρώτο θερμοκρασιακό πρόγραμμα έχοντας ως αποτέλεσμα την υποεκτίμηση του OC και την υπερεκτίμηση του αρχικού EC. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αρχίσει να εμφανίζεται ακόμα και σε θερμοκρασία 300°C αναλόγως με τα οργανικά συστατικά του φίλτρου. Η θερμική/οπτική μέθοδος χρησιμοποιεί την χαρακτηριστικά υψηλή απορρόφηση φωτός του EC ώστε να διορθώσει το σφάλμα αυτό που οφείλεται στην πυρόλυση. Η διόρθωση επιτυγχάνεται με την χρησιμοποίηση ενός λέιζερ κόκκινου φωτός όπως ένα λέιζερ He-Ne ή ενός συντονιζόμενου λέιζερ διόδων που εστιάζει μέσα από τον θάλαμο του δείγματος με τέτοιο τρόπο ώστε η δέσμη του λέιζερ να περνάει μέσα από το φίλτρο καθώς αυτό βρίσκεται μέσα στο φούρνο. Η ένταση εκπομπής της δέσμης του μεταβαλλόμενου λέιζερ καταγράφεται καθ' όλη τη διάρκεια της ανάλυσης. Μείωση της έντασης εκπομπής του λέιζερ είναι επακόλουθο οποιαδήποτε απανθράκωση του οργανικού άνθρακα.

Μετά το πρώτο θερμοκρασιακό πρόγραμμα, όπου το ρεύμα ροής γυρίζει από ήλιο στο μίγμα He/O₂, όλος ο EC οξειδώνεται και απομακρύνεται, και η ένταση εκπομπής του λέιζερ επιστρέφει στο αρχικό επίπεδο υποβάθρου. Όταν τα δεδομένα που προκύπτουν από τον FID επανεξετάζονται, σε συνδυασμό με την απορρόφηση του λέιζερ, το σημείο στο δεύτερο θερμοκρασιακό πρόγραμμα οξείδωσης στο οποίο η ένταση εκπομπής του λέιζερ είναι ίση με την αρχική ένταση εκπομπής, είναι το σημείο διαχωρισμού. Όποια ποσότητα EC έχει ανιχνευτεί πριν το σημείο αυτό θεωρείται ότι έχει σχηματιστεί από πυρόλυση κατά την απανθράκωση του OC. Αυτή η ποσότητα αφαιρείται από το εμβαδό του EC που παρατηρείται κατά την οξειδωτική φάση της ανάλυσης και ορίζεται ως OC. Η αρχική υπόθεση για την διόρθωση αυτή είναι ότι ο EC που είναι δεσμευμένος στην σωματιδιακή φάση και ο EC που σχηματίζεται από την πυρόλυση, έχουν τον ίδιο συντελεστή απορρόφησης.



Σχήμα 4.4 Θερμογράφημα του αναλυτή άνθρακα, όπου φαίνονται οι 2 φάσεις προσδιορισμού του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα.

Για τον υπολογισμό της συνολικής οργανικής μάζας (POM) που χρησιμοποιείται για την εκτίμηση του οργανικού υλικού στη συνολική μάζα, οι συγκεντρώσεις του OC που μετρήθηκε με τη χρήση ενός θερμικού/οπτικού αναλυτή άνθρακα πολλαπλασιάζονται με ένα συντελεστή μετατροπής (CF). Σύμφωνα με τους Wolff et al. (1991) χρησιμοποιείται ο συντελεστής μετατροπής καθώς τις περισσότερες φορές οι συγκεντρώσεις OC δίνονται σε $\mu\text{g (C) m}^{-3}$ και δεν συμπεριλαμβάνουν τη συνεισφορά στη συνολική μάζα του αερολύματος άλλων στοιχείων όπως το οξυγόνο, υδρογόνο και άζωτο. Ο συντελεστής ο οποίος αντιστοιχεί στο λόγο της οργανικής μάζας προς τον OC κυμαίνεται από 1.4-1.8 ανάλογα με την περιοχή της δειγματοληψίας (Sciare et al., 2005).

4.5. ΔΙΑΣΦΑΛΙΣΗ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

4.5.1. Υλικά

4.5.1.1. Φίλτρα

Για τη συλλογή των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν προζυγισμένα φίλτρα τα οποία ξηράνθηκαν και επαναζυγίστηκαν προκειμένου να προσδιοριστεί η μάζα του δείγματος. Τόσο στα λευκά φίλτρα όσο και στα φίλτρα των δειγμάτων η ζύγιση πραγματοποιήθηκε μετά από παραμονή των φίλτρων σε δωμάτιο με σταθερή θερμοκρασία ($22 \pm 3^\circ \text{C}$) και σχετική υγρασία ($40 \pm 5\%$), για τουλάχιστον 24 ώρες πριν από τη ζύγιση, πριν και μετά τη δειγματοληψία. Τα φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν συνολικά στην παρούσα μελέτη ήταν:

- Φίλτρα πολυτετραφθοροαιθυλένιο (Polytetrafluoroethylene, PTFE) με μέγεθος πόρων $3.0 \mu\text{m}$ και διάμετρο 47mm (Millipore Fluoropore) για τη συλλογή δειγμάτων μέσω του κρουστικού διαχωριστή δυο σταδίων (*Παράγραφος 5.2 και 5.4*).
- Φίλτρα κυτταρίνης Whatman-41 (Whatman-41, fibrous cellulose acetate; $20 \text{ cm} \times 25 \text{ cm}$), όπου ακολουθήθηκε η διαδικασία καθαρισμού σύμφωνα με τους Baker et al. (2006) (*Παράγραφος 5.3 και 5.2.6*).
- Φίλτρα μικρο υαλονημάτων χαλαζία (Quartz micro-fibre filters QF20, Schleicher and Schuell) (*Παράγραφος 5.4*)
- Φίλτρα υαλονημάτων επικαλυμμένα με τεφλόν (Teflon-coated glass-fiber filters) για τη συλλογή δειγμάτων PM_1 και PM_{10} από το λεκανοπέδιο της Αττικής (*Παράγραφος 6.2*).
- Φίλτρα πολυανθρακικών (Polycarbonate, HTPP; Millipore, Isopore Membrane, pore size $0.4 \mu\text{m}$, diameter 47 mm) για τη συλλογή των PM_{10} σωματιδίων στην Κωνσταντινούπολη και τα δείγματα ιζηματοπαγίδων στη Μαύρη Θάλασσα (*Παράγραφος 6.3 και 8.3*).
- Φίλτρα νιτρο-κυτταρίνης διαμέτρου $0.45 \mu\text{m}$ (Nitrocellulose, Millipore) για τα δείγματα ατμοσφαιρικής εναπόθεσης στη Φινοκαλιά (*Παράγραφος 7.2 και 7.3*).
- Φίλτρα τεφλόν $0.4 \mu\text{m}$ της Millipore για τη συλλογή δειγμάτων συνολικής ατμοσφαιρικής εναπόθεσης στη Varna (*Παράγραφος 8.2*).
- Φίλτρα χαλαζία (Whatman QMA, diameter 47mm) (*Παράγραφος 8.3*)

4.5.1.2. Πιστοποιημένα Υλικά Αναφοράς

Για τον έλεγχο της αξιοπιστίας της αναλυτικής μεθόδου χρησιμοποιήθηκαν διάφορα πιστοποιημένα υλικά αναφοράς BCSS-1, GBW 07313, Mess2, Mess3.

4.5.2. Βαθμονόμηση

Η βαθμονόμηση του φασματοφωτόμετρου για τον προσδιορισμό των διαλυτών μορφών του Fe έγινε με πρότυπο διάλυμα του σιδήρου $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (Theodosi et al., 2010a, Θεοδόση, 2007).

Ο ποσοτικός προσδιορισμός του συνολικού κλάσματος των μετάλλων στα διαλυτοποιημένα δείγματα του ICP - MS βασίζεται σε καμπύλες βαθμονόμησης, που προκύπτουν από τα πρότυπα διαλύματα της CPI International, P/N 4400-050317ML01, που αποδίδουν το λόγο του σήματος των ιόντων του αναλύτη προς το σήμα των ιόντων του εσωτερικού προτύπου, In, CPI International, S4400-1000241, (I_{Fe}/I_{In}) , ως συνάρτηση της συγκέντρωσης. Η χρήση εσωτερικού προτύπου αποσκοπεί στον έλεγχο της σταθερότητας σήματος του οργάνου καθώς και τη διόρθωση πιθανών μη φασματοσκοπικών παρεμποδίσεων που προκύπτουν από τα συστατικά της μήτρας του δείγματος (Theodosi et al., 2010b). Κάθε εργαστηριακή μέρα λάμβανε χώρα παράλληλα με την ανάλυση των δειγμάτων και δημιουργία πρότυπης καμπύλης με πολύ καλή γραμμικότητα για όλα τα ισότοπα των μεταλλικών στοιχείων ($r^2=0.9980-0.9999$).

4.5.3. Μέθοδοι κατεργασίας δειγμάτων και σκευών

Ένας ιδιαίτερα σημαντικός παράγοντας για τη διασφάλιση της αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων μιας μελέτης είναι η σωστή συντήρηση και προσεκτική αποθήκευση των δειγμάτων. Τα φίλτρα αμέσως μετά την συλλογή και μεταφορά τους στο εργαστήριο τοποθετούνται στην κατάψυξη στους $-10^\circ C$, ενώ τα δείγματα εναπόθεσης, χωρίζονται σε κλάσματα και τοποθετούνται σε μπουκάλια πολυαιθυλενίου για τη διεξαγωγή των διαφόρων χημικών αναλύσεων. Έχει διαπιστωθεί ότι το συγκεκριμένο είδος δοχείου δεν επιμολύνει το περιεχόμενο σε αυτό δείγμα (Feniet et al., 1990). Ακολουθεί αποθήκευση στην κατάψυξη σε

θερμοκρασία περίπου -10°C ώστε να αποφευχθεί η όποια αλληλεπίδραση δείγματος και υλικού του δοχείου αποθήκευσης. Κατάψυξη των δειγμάτων σε χαμηλές θερμοκρασίες κρίνεται επαρκής, σύμφωνα με το Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 2000.

Προκειμένου να επιτευχθεί επιτυχής ανάλυση, χωρίς επιμολύνσεις και αλλοιώσεις των συγκεντρώσεων των διαφόρων μετάλλων, τα σκεύη με τα οποία θα έρθουν σε επαφή τα δείγματα ήταν κατάλληλα προ-κατεργασμένα. Ακολουθήθηκε συστηματικός καθαρισμός τόσο της συσκευής διήθησης, όσο και των δοχείων χώνευσης και αποθήκευσης των δειγμάτων με διάλυμα HNO_3 . Πιο συγκεκριμένα όλα τα σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία πριν τον τελικό καθαρισμό τους με υπερκαθαρό νερό, παρέμειναν σε διάλυμα HNO_3 3% για διάστημα τουλάχιστον μίας εβδομάδας.

Για τα δοχεία χώνευσης ακολουθήθηκε διαφορετική μέθοδος καθαρισμού. Μετά το πέρας της χώνευσης τα δοχεία παραμένουν για μια ώρα σε υπερκαθαρό νερό. Στη συνέχεια τοποθετούνται με πυκνό νιτρικό οξύ (65%) στο φούρνο μικροκυμάτων για τη μία και μισή ώρα που διαρκεί το πρόγραμμα χώνευσης. Τέλος καθαρίζονται με υπερκαθαρό νερό.

4.5.4. Προσδιορισμός Ορίου Ανίχνευσης

Για τη μέθοδο προσδιορισμού του διαλυτού σιδήρου η ελάχιστη ανιχνεύσιμη συγκέντρωση είναι 10 nM ή περίπου 0.56 $\mu\text{g Fe/l}$. Το όριο ανίχνευσης για τον οργανικό άνθρακα είναι 4.53 $\mu\text{g C}$ ανά φίλτρο ή 0.26 $\mu\text{g cm}^{-3}$ και για τον στοιχειακό άνθρακα είναι 0.83 $\mu\text{g C}$ ανά φίλτρο ή 0.05 $\mu\text{g cm}^{-3}$. Συνολικά τα όρια ανίχνευσης (σε $\mu\text{g/L}$) όλων των μετάλλων που προσδιορίστηκαν με τη χρήση του ICP - MS δίνονται στον παρακάτω πίνακα (Theodosi et al., 2010b).

Πίνακας 4.3 Όρια ανίχνευσης των μεταλλικών στοιχείων σε $\mu\text{g l}^{-1}$.

Στοιχείο	Al	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
Ισότοπο	27	44	49	51	52	55	57	60	63	66	75	111	208
Όριο Ανίχνευσης ($\mu\text{g l}^{-1}$)	0.55	18.95	0.50	0.08	0.03	0.09	2.35	0.41	0.39	0.76	0.15	0.02	0.03

4.5.5. Ακρίβεια Μεθόδου

Προκειμένου να εξακριβωθεί η επαναληψιμότητα των μεθόδων προσδιορισμού των μετάλλων, τόσο στα πρότυπα διαλύματα όσο και στα δείγματα πραγματοποιήθηκαν τρεις διαδοχικές μετρήσεις. Η συγκεκριμένη διαδικασία, αν και αρκετά χρονοβόρα, αποδεικνύεται ιδιαίτερα χρήσιμη μιας και δίνει τη δυνατότητα εξάλειψης περιπτώσεων ρύπανσης ή λάθος αναλυτικού χειρισμού κάποιου εκ των δειγμάτων. Η τυπική απόκλιση βρέθηκε να έχει εύρος περίπου 5-20%, με μεγαλύτερες αποκλίσεις στα δείγματα χαμηλών συγκεντρώσεων.

4.5.6. Αξιοπιστία Μεθόδου

4.5.6.1 Πιστοποιημένα υλικά αναφοράς

Η αξιοπιστία των αποτελεσμάτων που προκύπτουν από τον προσδιορισμό των μεταλλικών στοιχείων μέσω της μεθόδου χώνευσης και ανάλυσης τους με το ICP-MS επαληθεύτηκε με την ανάλυση πιστοποιημένων υλικών αναφοράς, χώματος και θαλάσσιων ιζημάτων υπολογίζοντας το ποσοστό ανάκτησης αυτών των υλικών.

Τα πιστοποιημένα υλικά αναφοράς υπόκεινται σε χώνευση και στην συνέχεια το διάλυμα που προκύπτει αναλύεται στο ICP-MS. Η διαδικασία που χρησιμοποιήθηκε ήταν η ίδια με αυτή για τη διαλυτοποίηση και ανάλυση των φίλτρων των δειγμάτων. Έτσι καθίσταται δυνατός ο υπολογισμός της ανάκτησης για κάθε στοιχείο, μέσω της συσχέτισης της μετρούμενης και της πραγματικής συγκέντρωσης των δειγμάτων. Μέσω της ανάκτησης αυτών των υλικών αναφοράς καταφέραμε να βελτιστοποιήσουμε τη διαδικασία της χώνευσης με το σύστημα μικροκυμάτων επιλέγοντας το σωστό πρόγραμμα για την διαλυτοποίησή τους ενώ παράλληλα πραγματοποιήθηκε η επιλογή του καταλληλότερου ισοτόπου κάθε στοιχείου με βάση των υψηλότερων ποσοστών ανάκτησης.

Τα πιστοποιημένα υλικά αναφοράς (BCSS-1, GBW 07313, Mess2, Mess3) υποβλήθηκαν σε ένα εύρος διαδικασιών χώνευσης, που ακολουθούσαν τα πρότυπα της EPA για το πρόβλεπον πρωτόκολλο κατά την χώνευση ιζημάτων. Ένα τέτοιο εγχείρημα επιχειρήθηκε για πρώτη στο εργαστήριο ECPL. Παρατηρήθηκε λοιπόν ότι τα ποσοστά ανάκτησης για τα διάφορα υπό μελέτη στοιχεία βελτιώθηκαν κατά πολύ με την αύξηση του χρόνου παραμονής του δείγματος σε υψηλές θερμοκρασίες.

Στον Πίνακα 4.4 που ακολουθεί δίδονται για το βέλτιστο πρόγραμμα χώνευσης και τα ισότοπα των μετάλλων που επιλέχθηκαν τα ποσοστά ανάκτησης για κάθε ένα από αυτά. Οι τιμές που αναγράφονται είναι μέσες τιμές από τα όσα έχουν προκύψει για τα 4 διαφορετικά υλικά αναφοράς (Theodosi et al., 2010b).

Πίνακας 4.4 Ποσοστά ανάκτησης ισοτόπων στο σύνολο των τεσσάρων πιστοποιημένων υλικών αναφοράς.

Στοιχείο	27Al	44Ca	49Ti	51V	52Cr	55Mn	57Fe	60Ni	63Cu	66Zn	75As	111Cd	208Pb
% Ανάκτησης	79.6	104.6	27.6	83.1	87.6	100.7	102.0	107.8	103.5	102.9	95.1	117.6	96.3
Τυπική Απόκλιση	12.8	6.3	15.9	5.0	9.3	3.9	4.7	2.0	7.3	6.5	15.2	14.5	6.8

* εκτιμώμενες τιμές των υλικών αναφοράς σε ppm (mg/kg).

Η ανάκτηση των παραπάνω υλικών που κυμάνθηκε περίπου από 79.6 έως 117.6% , με την εξαίρεση του Ti, είναι αρκετά καλή συμπεριλαμβανομένου και του γεγονότος ότι πρόκειται για διαφορετική μήτρα, συνηγορεί στο ότι τόσο η διαδικασία της χώνευσης όσο και η ανάλυση που ακολούθησε με τη φασματομετρία μαζών ήταν καθ' όλα ικανοποιητική.

Το Ti από την άλλη παρουσιάζει πολύ χαμηλά ποσοστά ανάκτησης, το οποίο και είναι αναμενόμενο καθώς και απαντάται στα ιζήματα με τη μορφή δυσδιάλυτων οξειδίων και η πλήρης διάσπασή του απαιτεί ιδιαιτέρως ισχυρές συνθήκες. Αξίζει να τονίσουμε πως τα δείγματα που εξετάζονται στην παρούσα μελέτη δεν έχουν όμοια μήτρα με τα πιστοποιημένα υλικά αναφοράς του πίνακα, καθώς πρόκειται για περιβαλλοντικά δείγματα πιο ήπιας σύστασης.

4.5.6.2 Διεργαστηριακές συγκρίσεις

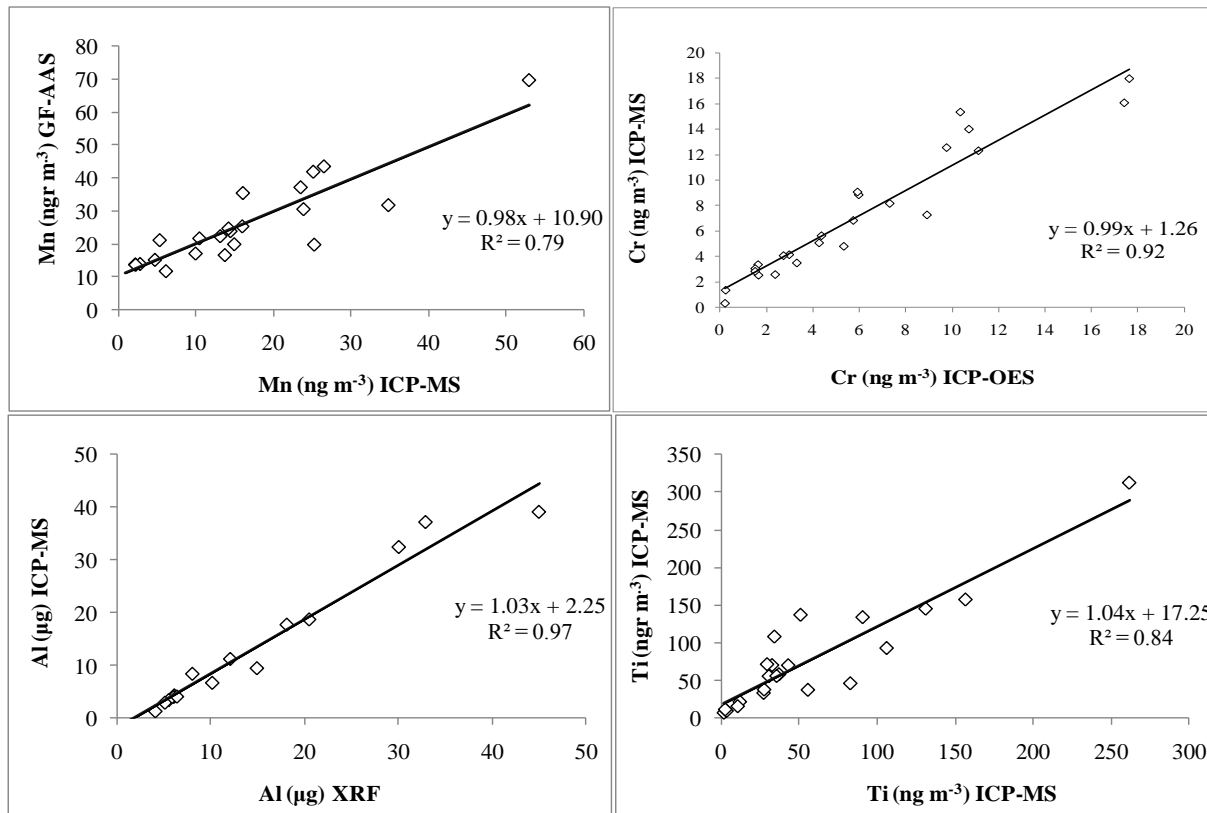
Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν διεργαστηριακές συγκρίσεις με άλλες τεχνικές χημικής ανάλυσης (ICP-AES, ICP-MS, XRF και GF-AAS) που εφαρμόστηκαν από συνεργαζόμενα εργαστήρια για να επιτευχθεί και ένας δεύτερος έλεγχος της αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων της μεθόδου προσδιορισμού των μεταλλικών στοιχείων.

Προκειμένου να ελέγξουμε μεμονωμένα τα αποτελέσματα της μεθόδου της φασματομετρίας μαζών επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος που αναπτύχθηκε, αναλύθηκε

μια σειρά δειγμάτων συνολικής εναπόθεσης διαφόρων περιοχών τα φίλτρα των οποίων διαλυτοποιήθηκαν και αναλύθηκαν από εργαστήριο της Γαλλίας (Laboratoire d' Oceanographie de Villefrance) με τη μέθοδο της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης φούρνου γραφίτη (Graphite Furnace - Atomic Absorption Spectroscopy, GF-AAS).

Αντίστοιχα με σκοπό να επιβεβαιώσουμε την ορθότητα τόσο της διαδικασίας της χώνευσης όσο και της ανάλυσης με την μέθοδο μας που εφαρμόστηκε πραγματοποιήθηκε σύγκριση των αποτελεσμάτων δειγμάτων συνολικής εναπόθεσης και αερολυμάτων με τις τεχνικές ICP-OES, ICP-MS και XRF.

Η συσχέτιση των τιμών που προέκυψαν από τις συγκρίσεις ήταν πολύ καλές ακόμα και για στοιχεία όπως το Al και το Ti που παρουσίαζαν χαμηλά ποσοστά ανάκτησης των πιστοποιημένων υλικών αναφοράς. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει την ορθότητα των αποτελεσμάτων της μεθόδου για τον προσδιορισμό των μεταλλικών στοιχείων. Ενδεικτικά παρουσιάζονται στα παρακάτω σχήματα οι συσχετίσεις των αναλύσεων για τα στοιχεία Mn, Cr, Al και Ti, αντίστοιχα.



Σχήμα 4.5 Σύγκριση αποτελεσμάτων ίδιων δειγμάτων με διαφορετικές μεθόδους.

5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΤΑ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΑ ΤΗΣ ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ – ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΥΠΟΒΑΘΡΟΥ

5.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στα πλαίσια της παρούσας μελέτης πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες πεδίου κατά τις οποίες συλλέχθηκαν δείγματα από διαφορετικές, ως προς τα χαρακτηριστικά τους, περιοχές κοντά στα παράλια της Μεσογείου. Η επιλογή των σταθμών ήταν καίριας σημασίας για την επιτυχημένη διεξαγωγή της μελέτης. Μεταξύ των βασικών κριτηρίων για την εκλογή των συγκεκριμένων σταθμών δειγματοληψίας ήταν η γεωγραφική κάλυψη του μεγαλύτερου μέρους της Μεσογειακής Λεκάνης.

Αρχικά έλαβε χώρα ποσοτικός προσδιορισμός μεταλλικών στοιχείων σε δείγματα από τον ερευνητικό σταθμό της Φινοκαλιάς, Λασιθίου ο οποίος βρίσκεται σε κομβικό σημείο απομακρυσμένος από ανθρωπογενείς επιδράσεις. Προηγούμενες μελέτες έχουν καταδείξει την αντιπροσωπευτικότητα της περιοχής στις συνθήκες υποβάθρου της Ανατολικής Μεσογείου (Mihalopoulos et al. 1997). Αφού μελετήσαμε διεξοδικά την Ανατολική Μεσόγειο, συμπεριλαμβανομένου και τριών άλλων παράκτιων περιοχών της, παρουσιάζονται στο τέλος σύγκριση των αποτελεσμάτων της Δυτικής και Ανατολικής Λεκάνη της Μεσογείου.

Σκοπός της παρούσας παραγράφου είναι ο προσδιορισμός των μεταλλικών στοιχείων στα αιωρούμενα σωματίδια κατά μήκος της Μεσογειακής Λεκάνης προκειμένου να μελετηθούν περαιτέρω οι παράγοντες που ελέγχουν τα επίπεδά τους και να συμπεριληφθούν στη μελέτη οι περισσότερες από τις πηγές παραγωγής (ρύπων, θρεπτικών) και εναπόθεσης τους στη Μεσόγειο.

5.2. ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΑ ΣΤΗΝ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗ ΜΕΣΟΓΕΙΟ – ΠΕΡΙΟΧΗ ΦΙΝΟΚΑΛΙΑΣ ¹

Στον ερευνητικό σταθμό της Φινοκαλιάς πραγματοποιήθηκε ο προσδιορισμός της χημικής σύστασης δειγμάτων σε μεταλλικά στοιχεία, ιόντα καθώς και οργανικό, στοιχειακό άνθρακα (Koulouri et al., 2008b). Στην ενότητα αυτή θα αναφερθούμε μόνο στο μεταλλικό κλάσμα των αερολυμάτων. Τα ατμοσφαιρικά σωματίδια διαχωρίστηκαν σε λεπτό ($PM_{1.3}$, $D_a < 1.3 \mu m$) και αδρό ($PM_{1.3-10}$, $10 \mu m > D_a > 1.3 \mu m$) κλάσμα, μέσω της χρήσης κρουστικού διαχωριστή δυο σταδίων (Virtual Impactor, VI). Η συλλογή κάθε δείγματος είχε διάρκεια 2-3 ημερών, ενώ συλλέχθηκαν συνολικά 172 δείγματα. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων των αερολυμάτων για τα σωματίδια με $D_a \leq 10 \mu m$ (PM_{10}) που παρουσιάζονται προέκυψαν από την αριθμητική πρόσθεση των συγκεντρώσεων του αδρού και λεπτού κλάσματος.

5.2.1. Παρουσίαση και στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων

Προκειμένου να επεξεργαστούμε τα πρωτογενή αποτελέσματα οι συγκεντρώσεις των μετάλλων χωρίστηκαν σε δυο κατηγορίες: σε αδρά και σε λεπτά σωματίδια. Στον Πίνακα 5.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων των μεταλλικών στοιχείων: Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Zn, Ni, Cu, Zn, Cd και Pb στα δυο κλάσματα σωματιδίων στην περιοχή δειγματοληψίας. Για μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα των αποτελεσμάτων παρουσιάζεται ο μέσος όρος, η τυπική απόκλιση, η μέγιστη και η ελάχιστη τιμή των μετρήσεων.

Πίνακας 5.1 Στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων στα αδρά και λεπτά σωματίδια που συλλέχθηκαν στη Φινοκαλιά (Ανατολική Μεσόγειος).

	Αδρά Σωματίδια ($PM_{1.3-10}$, $n = 86$, $\mu g m^{-3}$)				Λεπτά Σωματίδια ($PM_{1.3-10}$, $n = 86$, $\mu g m^{-3}$)			
	Μέσος Όρος	Τυπική Απόκλιση	Ελάχιστη Τιμή	Μέγιστη Τιμή	Μέσος Όρος	Τυπική Απόκλιση	Ελάχιστη Τιμή	Μέγιστη Τιμή
<i>Al</i>	0.393	0.782	0.029	5.059	0.089	0.095	0.000	0.504
<i>Ca</i>	1.290	2.843	0.000	18.615	0.258	0.312	0.000	1.811
<i>Ti</i>	0.025	0.048	0.001	0.290	0.018	0.018	0.000	0.122
<i>V</i>	0.003	0.005	0.000	0.023	0.005	0.004	0.001	0.017
<i>Cr</i>	0.006	0.016	0.001	0.126	0.003	0.002	0.000	0.012
<i>Mn</i>	0.010	0.019	0.000	0.125	0.002	0.002	0.000	0.015

¹ Το περιεχόμενο του ακόλουθου κεφαλαίου έχει δημοσιευθεί από τους Koulouri et al., 2008b (Παράρτημα).

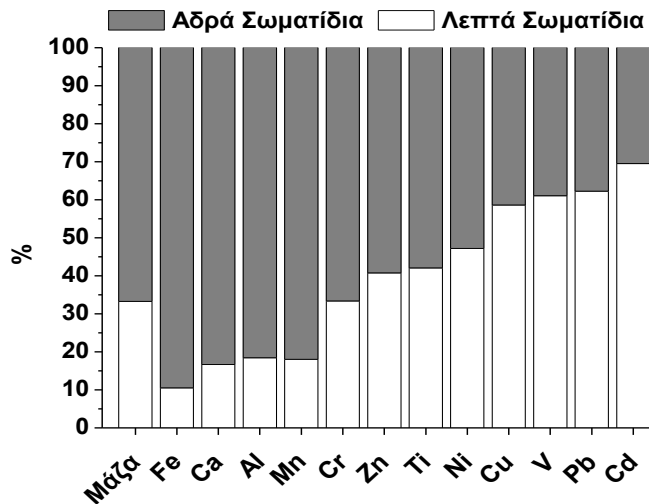
<i>Fe</i>	0.535	1.212	0.002	8.509	0.063	0.143	0.000	1.018
<i>Ni</i>	0.002	0.002	0.000	0.011	0.002	0.001	0.000	0.006
<i>Cu</i>	0.001	0.002	0.000	0.017	0.002	0.002	0.000	0.009
<i>Zn</i>	0.017	0.018	0.000	0.126	0.012	0.014	0.000	0.091
<i>Cd</i>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002
<i>Pb</i>	0.003	0.003	0.000	0.019	0.006	0.007	0.000	0.047

Η μέση τιμή της σωματιδιακής μάζας των ατμοσφαιρικών σωματιδίων $PM_{1.3}$ και $PM_{1.3-10}$ για το χρονικό διάστημα της δειγματοληψίας της παρούσας μελέτης, ήταν 12.1 και 24.2 $\mu\text{g m}^{-3}$, αντίστοιχα. Όσον αφορά τα PM_{10} σωματίδια η μέση τιμή τους προσδιορίστηκε στα $36.3 \pm 41.7 \mu\text{g m}^{-3}$ με διακύμανση μεταξύ των τιμών 6.30 και 308 $\mu\text{g m}^{-3}$.

5.2.2. Κατανομή μεταλλικών στοιχείων στα αδρά και λεπτά σωματίδια της Ανατολικής Μεσογείου

Η ποσοστιαία συμμετοχή των μετάλλων, τόσο στα $PM_{1.3}$ όσο και στα $PM_{1.3-10}$ σωματίδια, στην περιοχή ανάλυσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.1. Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες κατανομής μεγέθους σωματιδιακών συστατικών της ατμόσφαιρας, έχει παρατηρηθεί ότι τα ανθρώπινης προέλευσης στοιχεία κατανέμονται στα σωματίδια με διάμετρο $<1 \mu\text{m}$ (Pakkanen et al., 2003). Αντίθετα τα στοιχεία φυσικής προέλευσης που το σωματιδιακό μέγεθος τους είναι μεγαλύτερο από 1 μm κατανέμονται κατ' επέκταση στα σωματίδια με διάμετρο $>1 \mu\text{m}$ (Karanasiou et al., 2007).

Στην παρούσα μελέτη διαπιστώθηκε ότι τα σωματίδια μεγέθους $>1.3 \mu\text{m}$ καταλαμβάνουν το μεγαλύτερο ποσοστό της συνολικής μάζας των αερολυμάτων στη Φινοκαλιά (67%). Τα μεταλλικά στοιχεία εδαφικής προέλευσης (Al, Ca, Fe και Mn), με βάση τις πηγές τους και το μηχανισμό σχηματισμού τους, απαντώνται στα αδρά σωματίδια σε ποσοστό από 82 έως 89%. Είναι χαρακτηριστικό πως στοιχεία που εκπέμπονται κατά κύριο λόγο από καύσεις, μηχανικές διεργασίες και αστική σκόνη, όπως τα V, Cu, Cd και Pb απαντώνται στα λεπτά σωματίδια σε ποσοστό που κυμαίνεται από 59 έως 70%.



Σχήμα 5.1 Ποσοστιαία συνεισφορά των μεταλλικών στοιχείων στο αδρό και λεπτό κλάσμα των σωματιδίων στην περιοχή της Φινοκαλιάς.

5.2.3. Συσχετίσεις μεταλλικών στοιχείων

Η συσχέτιση των συγκεντρώσεων των μεταλλικών στοιχείων στην περιοχή της Φινοκαλιάς διερευνήθηκε με τη χρήση του συντελεστή γραμμικής συσχέτισης (r) και του συντελεστή προσδιορισμού (R^2) εξετάζοντας κατά πόσο οι δυο παράμετροι μεταβάλλονται ανάλογα, συνδεδεμένες με γραμμική συσχέτιση μεταξύ τους, κάνοντας χρήση της απόλυτης κλίμακας. Ο συντελεστής συσχέτισης χρησιμοποιείται λόγω της μη κανονικής κατανομής των μετάλλων, ενώ στατιστικά σημαντικές θεωρήθηκαν οι συσχετίσεις με $p < 0.01$ (ποσοστό αβεβαιότητας 1%), το οποίο αντιστοιχεί σε $R^2 > 0.08$ για τα λεπτά και τα αδρά σωματίδια (Πίνακες 5.2 και 5.3).

Από τις επιμέρους συσχετίσεις που πραγματοποιήθηκαν στα υπό μελέτη στοιχεία παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές συσχετίσεις μεταξύ των Al, Ti, Fe και Mn και στα δυο κλάσματα μεγέθους των αερολυμάτων, λόγω της κοινής εδαφικής τους προέλευσης. Πιο συγκεκριμένα στα $PM_{1.3-10}$ το r κυμαίνεται από 0.78 έως και 0.93 με p από 4.27×10^{-39} έως και 6.60×10^{-19} , ενώ στα $PM_{1.3}$ r μεταξύ 0.31 και 0.79 και p μεταξύ 2.86×10^{-19} και 3.58×10^{-03} .

Περαιτέρω στο αδρό κλάσμα των σωματιδίων παρατηρήθηκε μια σχετικά καλή συσχέτιση μεταξύ των στοιχείων φυσικής προέλευσης και του V, η παρουσία του οποίου είναι ενδεικτική της καύσης πετρελαίου (Kavouras et al., 2001). Το γεγονός αυτό υποδηλώνει

τη μικτή προέλευση των προαναφερθέντων στοιχείων καθώς είναι πιθανόν στην υπό ανάλυση περιοχή υποβάθρου να έχουν κοινή πηγή προέλευσης εκτός από την καύση πετρελαίου.

Πίνακας 5.2 Συντελεστής προσδιορισμού (R^2) για τις συγκεντρώσεις των μεταλλικών στοιχείων στο λεπτό κλάσμα των σωματιδίων στα 86 δείγματα για την περιοχή της Φινοκαλιάς.

PM _{1,3}	Al	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Al	1.00											
Ca	0.68	1.00										
Ti	0.48	0.36	1.00									
V	0.01	0.00	0.10	1.00								
Cr	0.07	0.05	0.35	0.39	1.00							
Mn	0.62	0.68	0.21	0.01	0.03	1.00						
Fe	0.59	0.69	0.10	0.00	0.00	0.85	1.00					
Ni	0.02	0.00	0.10	0.98	0.39	0.01	0.00	1.00				
Cu	0.04	0.04	0.14	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	1.00			
Zn	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	1.00		
Cd	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.16	1.00	
Pb	0.02	0.03	0.08	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.04	0.44	0.13	1.00

Πίνακας 5.3 Συντελεστής προσδιορισμού για τις συγκεντρώσεις των μεταλλικών στοιχείων στο αδρό κλάσμα των σωματιδίων στα συνολικά 86 δείγματα για την περιοχή της Φινοκαλιάς.

PM _{1,3-10}	Al	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Al	1.00											
Ca	0.74	1.00										
Ti	0.62	0.74	1.00									
V	0.38	0.32	0.42	1.00								
Cr	0.02	0.00	0.02	0.37	1.00							
Mn	0.86	0.75	0.88	0.42	0.01	1.00						
Fe	0.84	0.71	0.87	0.42	0.01	0.99	1.00					
Ni	0.25	0.21	0.28	0.78	0.46	0.27	0.26	1.00				
Cu	0.07	0.12	0.17	0.19	0.00	0.12	0.12	0.05	1.00			
Zn	0.10	0.10	0.08	0.19	0.00	0.10	0.09	0.15	0.02	1.00		
Cd	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.05	0.00	0.09	1.00	
Pb	0.03	0.01	0.02	0.05	0.01	0.04	0.03	0.05	0.00	0.12	0.19	1.00

5.2.4 Προέλευση μεταλλικών στοιχείων

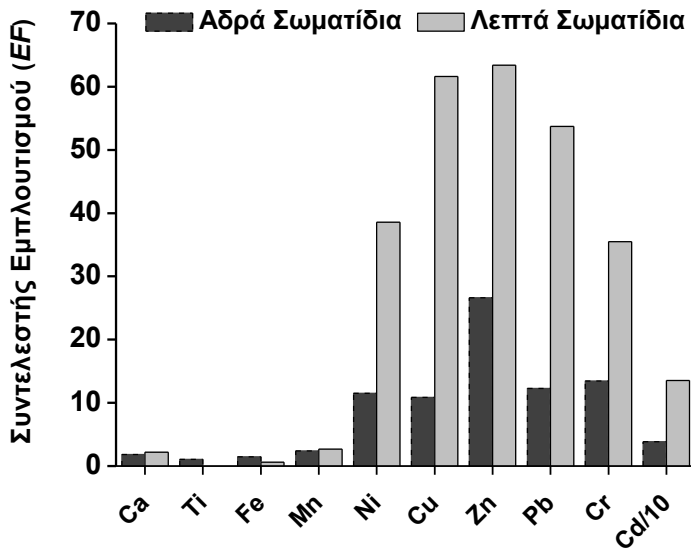
Σε περιβαλλοντικά δείγματα το αλουμίνιο χρησιμοποιείται σαν δείκτης προκειμένου να διαπιστωθεί τι ποσοστό από τις ενώσεις είναι εδαφικής ή ανθρωπογενούς προέλευσης. Η χρήση του Al σαν δείκτης οφείλεται στην κατεξοχήν γήινη προέλευσή του.

Ο προσδιορισμός της προέλευσης μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω του Συντελεστή Εμπλουτισμού (*Enrichment Factor, EF*) που ορίζεται από τον τύπο:

$$EF = \frac{\left(\frac{C_x}{C_{Al}} \right)_{\text{δείγματος}}}{\left(\frac{C_x}{C_{Al}} \right)_{\text{έδαφος}}} \quad \text{Εξίσωση 5.1}$$

όπου C_x και C_{Al} οι συγκεντρώσεις του αντίστοιχου μετάλλου X που μας ενδιαφέρει και του Al που αποτελεί το στοιχείο ιχνηθέτη.

Κατά σύμβαση όταν η τιμή του EF είναι <10 τότε αποτελεί ένδειξη ότι το στοιχείο έχει κυρίαρχη προέλευση από το έδαφος, ενώ σε περιπτώσεις που είναι >10 θεωρείται ότι ένα σημαντικό ποσοστό του δεν έχει προέλευση από το έδαφος (Chester et al., 1997, 1999).



Σχήμα 5.2 Συντελεστής εμπλουτισμού των μεταλλικών στοιχείων στο αδρό και λεπτό κλάσμα των σωματιδίων στην περιοχή της Φινοκαλίας.

Στο Σχήμα 5.2 παρουσιάζεται ο EF των μετάλλων όπως υπολογίστηκε για το αδρό και το λεπτό κλάσμα των σωματιδίων κατά την περίοδο της δειγματοληψίας, γνωρίζοντας από βιβλιογραφικά δεδομένα την αναλογία $(C_x / C_{Al})_{\text{έδαφος}}$ για όλα τα στοιχεία (Andreae et al., 2002).

Από τις τιμές του EF που προσδιορίστηκαν για τα αερολύματα είναι φανερό ότι τα Ca, Ti, Fe και Mn με τιμή κοντά στο 2, έχουν κατεξοχήν εδαφική προέλευση και στα δυο κλάσματα των αερολυμάτων στην υπό ανάλυση περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου. Στην περίπτωση

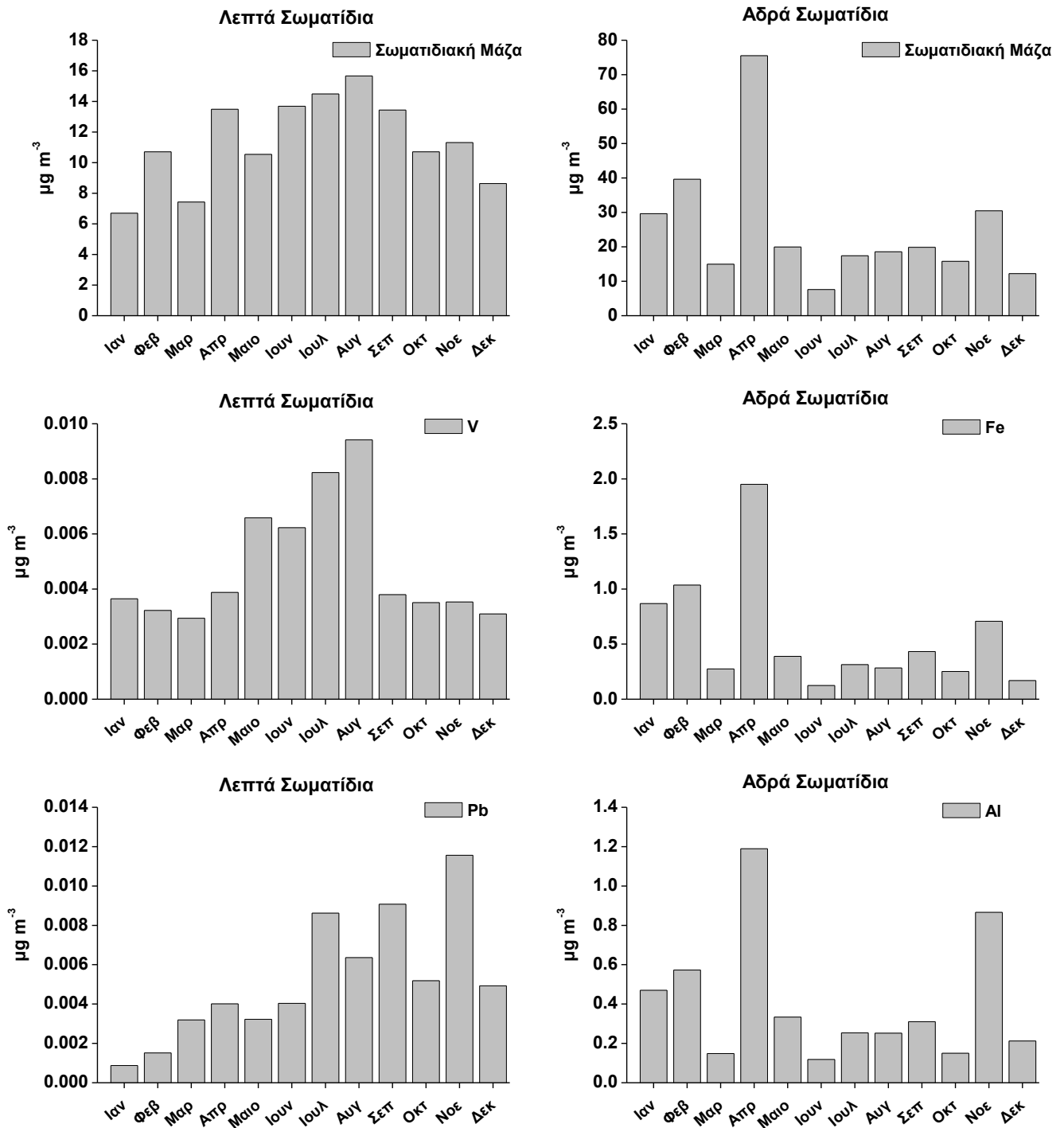
των Cu, Ni, Cr και Pb η τιμή του EF στο λεπτό κλάσμα των αερολυμάτων είναι κατά πολύ >10 , γεγονός που υποδηλώνει τη σημαντική συμβολή των ανθρωπογενών πηγών. Το ίδιο ισχύει και για τα στοιχεία Zn και Cd, όπου οι συγκεντρώσεις τους στην περιοχή ανάλυσης προέρχονται κατά κύριο λόγο από ανθρωπογενείς δραστηριότητες και στα δυο κλάσματα.

5.2.5 Εποχική διακύμανση

Με σκοπό να αντλήσουμε κατά το δυνατόν περισσότερες πληροφορίες για τις πηγές και την κατανομή των μεταλλικών στοιχείων στην Φινοκαλιά μελετήθηκε η εποχική μεταβολή των συγκεντρώσεών τους. Είναι χαρακτηριστικό, όπως διαπιστώθηκε, ότι και στα δυο κλάσματα των σωματιδίων οι εποχικές μεταβολές που παρατηρούνται στη σωματιδιακή μάζα, αντικατοπτρίζονται και στα μέταλλα, ανάλογα με την κατανομή τους.

Πιο συγκεκριμένα στην υπό μελέτη περιοχή ο εποχικός κύκλος για τα $PM_{1.3-10}$, σωματίδια φαίνεται να διαγράφεται ξεκάθαρα με την εμφάνιση ενός πρώτου μεγίστου την άνοιξη (Απρίλιος, $75.5 \mu\text{g m}^{-3}$) και ενός δευτέρου το Φεβρουάριο ($39.6 \mu\text{g m}^{-3}$). Οι μέγιστες συγκεντρώσεις και στις δυο περιπτώσεις μπορούν να αποδοθούν στα έντονα επεισόδια μεταφοράς ορυκτής σκόνης από τη Βόρεια Αφρική τη συγκεκριμένη χρονική περίοδο. Την ίδια εποχικότητα εμφανίζουν και τα μέταλλα που κατανέμονται στο αδρό κλάσμα των σωματιδίων όπως παρατηρείται χαρακτηριστικά για τον Fe (1.95 και $1.04 \mu\text{g m}^{-3}$, αντίστοιχα) (Σχήμα 5.3).

Οι συγκεντρώσεις των $PM_{1.3}$ ελαχιστοποιούνται τους χειμερινούς μήνες (Ιανουάριος, $6.7 \mu\text{g m}^{-3}$), ενώ εμφανίζουν τις μέγιστες τιμές τους το καλοκαίρι (μέση εποχική τιμή $14.6 \mu\text{g m}^{-3}$) με κορύφωση τον Αύγουστο $15.7 \mu\text{g m}^{-3}$, γεγονός που υποδεικνύει ότι μεγάλο ποσοστό των σωματιδίων με διάμετρο $<1 \mu\text{m}$ επηρεάζεται από παράγοντες όπως είναι η μεταφορά σωματιδίων από τοπικές πηγές ή από μεγάλες αποστάσεις. Συγκεκριμένα το καλοκαίρι στην περιοχή επικρατούν κυρίως Β/ΒΔ και ΒΑ άνεμοι, οι οποίοι εμπλουτίζουν την ατμόσφαιρα με ανθρωπογενείς ρύπους προερχόμενους από την Βόρεια και Κεντρική Ευρώπη. Η συγκεκριμένη παρατήρηση εξηγεί τις υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων ανθρωπογενούς προέλευσης που απαντώνται στα λεπτά σωματίδια όπως το V, Pb (Αύγουστο, 0.009 και $0.006 \mu\text{g m}^{-3}$, αντίστοιχα). Η εποχική διακύμανση του δεύτερου μεγίστου κατά τη φθινοπωρινή περίοδο (μέση εποχική τιμή $PM_{1.3}$ $11.8 \mu\text{g m}^{-3}$) ήταν έκδηλη σε στοιχεία όπως Cu και Pb (Σχήμα 5.3).



Σχήμα 5.3 Εποχική διακύμανση της συγκέντρωσης της σωματιδιακής μάζας και των μετάλλων Fe και Al στα αδρά και V και Pb στα λεπτά σωματίδια ($\mu\text{g m}^{-3}$).

5.2.6 Πηγές μεταλλικών στοιχείων²

Για τον περαιτέρω προσδιορισμό των πηγών των μετάλλων πραγματοποιήθηκε στατιστική ανάλυση κατά παράγοντες (Factor Analysis) με περιστροφή κατά Varimax, τόσο στα λεπτά όσο και στα αδρά σωματίδια (Πίνακας 5.4, Koulouri et al., 2008b).

5.2.6.1 Λεπτά Σωματίδια

Από τα αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης των λεπτών σωματιδίων στην περιοχή υποβάθρου της Φινοκαλιάς παρουσιάζονται πέντε παράγοντες που καλύπτουν το 81.9% της συνολικής χημικής σύστασης των δειγμάτων (Πίνακας 5.4). Εκ των οποίων δύο παράγοντες οφείλονται σε φυσικές πηγές (έδαφος και θάλασσα) και οι υπόλοιποι σε ανθρώπινες δραστηριότητες (καύσεις και δευτερογενείς διεργασίες).

Εστιάζοντας στα μεταλλικά στοιχεία που μας ενδιαφέρουν, από την ταυτόχρονη παρουσία των στοιχείων Ca, Fe και Mn σε ένα παράγοντα που περιγράφει το 28.4% της διακύμανσης καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η συγκεκριμένη πηγή αντιπροσωπεύει τη συνεισφορά του εδάφους στα λεπτά σωματίδια των αερολυμάτων για την περιοχή της Φινοκαλιάς. Ένας δεύτερος παράγοντας εξηγεί το 19.5% της συνολικής διακύμανσης και εμφανίζει υψηλές τιμές φορτίου για τα στοιχεία Ni και V. Ως εκ τούτου υποδηλώνει τη συνεισφορά των ανθρώπινων δραστηριοτήτων στα επίπεδα των προαναφερθέντων στοιχείων στα λεπτά σωματίδια της περιοχής και συγκεκριμένα λόγω καύσης πετρελαίου. Δεδομένου της απουσίας βιομηχανικών δραστηριοτήτων στην περιοχή ανάλυσης, η παρουσία των στοιχείων V και Ni στην ατμόσφαιρα της περιοχής οφείλεται στην μεταφορά σωματιδίων από μεγάλες αποστάσεις.

5.2.6.2 Αδρά Σωματίδια

Για τα αδρά σωματίδια προέκυψαν τέσσερις παράγοντες που εξηγούν το 80.6% της διακύμανσης τους και κατηγοριοποιούνται ως εξής: εδαφική και θαλάσσια προέλευση, μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων και πιθανότατα λόγω καύσεων (Πίνακας 5.4).

Τα αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης έδειξαν ότι όλα τα μεταλλικά στοιχεία ομαδοποιούνται σε ένα παράγοντα ο οποίος καλύπτει το 43.1% της διακύμανσης και

² Η παρουσίαση των πηγών για το σύνολο της χημικής σύστασης των δειγμάτων στην περιοχή της Φινοκαλιάς παρατίθεται στην Ενότητα 3.5 της δημοσίευσης Koulouri et al., 2008b (Παράρτημα).

εμφανίζει υψηλές τιμές φορτίου για τα στοιχεία Al, Ca, Ti, Fe και Mn, καθώς και σε μικρότερες τιμές τα Ni και V. Στην περίπτωση αυτή που σχετίζονται στα αδρά σωματίδια της ατμόσφαιρας της Φινοκαλιάς στοιχεία του εδάφους όπως είναι ο Fe και το Al η προέλευση τους αποδίδεται στην αιώρηση του εδάφους, ενώ η παρουσία και άλλων στοιχείων εδαφικής προέλευσης (Ca, Mn) επιβεβαιώνουν την εξαγωγή αυτού του συμπεράσματος.

Πίνακας 5.4 Στατιστική ανάλυση κατά παράγοντες με περιστροφή κατά Varimax, στα λεπτά και στα αδρά σωματίδια που συλλέχθηκαν από τον ερευνητικό σταθμό της Φινοκαλιάς, αντίστοιχα (Koulouri et al., 2008b).

PM _{1.3}	Παρ. 1	Παρ. 2	Παρ. 3	Παρ. 4	Παρ. 5
MS ⁻		0.798			
NO ₃ ⁻				0.674	
nss-SO ₄ ²⁻		0.573			0.698
oxalate		0.528			0.590
Na ⁺				0.880	
NH ₄ ⁺					0.724
K ⁺					0.796
Mg ²⁺				0.514	
Ca ²⁺	0.815				
OC			0.703		
E.C			0.873		
Ca	0.900				
V		0.919			
Mn	0.939				
Fe	0.960				
Ni		0.919			
Ιδιοτιμή	5.49	4.30	1.63	1.49	1.03
% Διακύμανση	28.4	19.5	9.5	10.2	14.3
Πιθανή Πηγή	Έδαφος	Καύσεις Ορυκτών καυσίμων	Καύσεις	Θάλασσα	Δευτερογενείς

PM _{1.3-10}	Παρ. 1	Παρ. 2	Παρ. 3	Παρ. 4
MS ⁻		0.816		
Cl ⁻			0.908	
NO ₃ ⁻		0.757		
SO ₄ ²⁻				0.758
oxalate				
Na ⁺			0.908	
NH ₄ ⁺		0.711		
K ⁺				
Mg ²⁺			0.830	
Ca ²⁺	0.893			
OC				

Ca	0.912			
Ti	0.902			
V	0.727			
Mn	0.906			
Fe	0.896			
Ni	0.674			
CO ₃ ²⁻	0.786			
Ιδιαιότητα	10.18	2.79	2.00	1.15
% Διακύμανση	43.1	13.1	17.1	7.3
Πιθανή Πηγή	Έδαφος	Φωτοχημεία	Θάλασσα	Καύσεων?

5.2.7 Ποσοστιαία συμμετοχή ορυκτής σκόνης στη συνολική σωματιδιακή μάζα των αερολυμάτων της Ανατολικής Μεσογείου

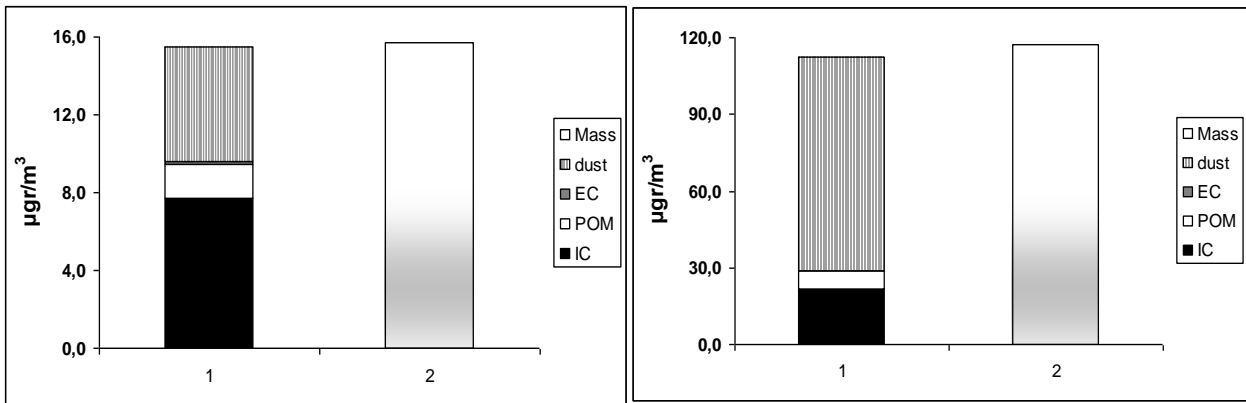
Το ποσοστό της ορυκτής σκόνης προσδιορίστηκε με βάση τα δεδομένα που συλλέχθηκαν για διάστημα δυο χρόνων (07/2004-07/2006) στο σταθμό της Φινοκαλιάς για το Fe και το Mn που χρησιμοποιούνται όπως και τα Al και Si ως ιχνηθέτες εδαφικής προέλευσης. Το ποσοστό των δειγμάτων σε ορυκτή σκόνη που παρατίθεται παρακάτω υπολογίστηκε θεωρώντας πως στο Fe ανήκει το 3.5% της συνολικής ποσότητας σκόνης που περιέχεται σε ένα δείγμα (Θεοδόση, 2007, Meskhidze et al., 2005), καθώς οι εκτιμήσεις των δυο στοιχείων Fe και Mn παρουσίαζαν συγκρίσιμα αποτελέσματα με απόκλιση 20%.

Σύμφωνα με την κατανομή της χημικής μάζας στο σταθμό της Φινοκαλιάς το μεγαλύτερο ποσοστό συμμετοχής της ορυκτής σκόνης απαντάται στα PM_{1.3-10} καθ' όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας. Πιο συγκεκριμένα το ποσοστό τους ανέρχεται στο 37% έναντι μόλις 10% στα PM_{1.3}, γεγονός που οφείλεται στην κατανομή των στοιχείων φυσικής προέλευσης σε μεγάλο βαθμό στα PM_{1.3-10} σωματίδια.

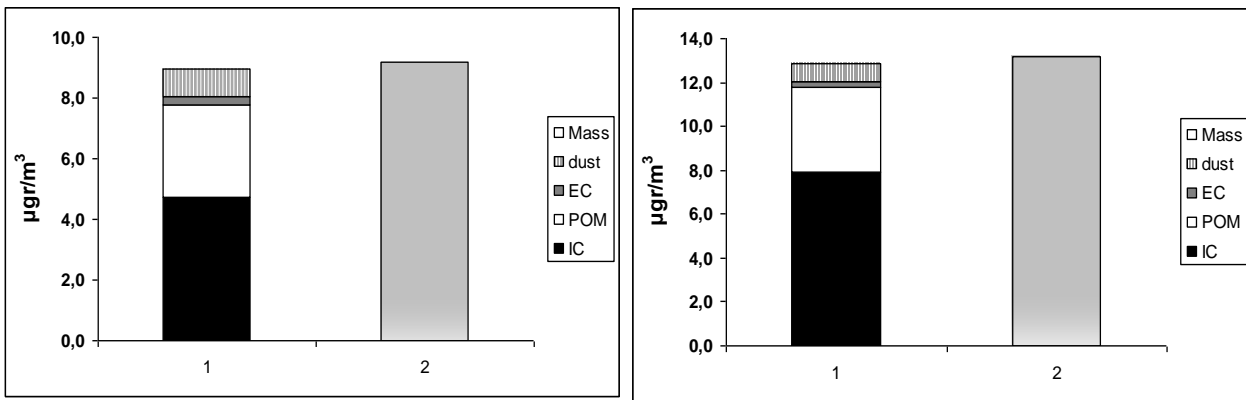
Τα αποτελέσματα της κατανομής της χημικής σύστασης των δειγμάτων σε: ορυκτή σκόνη (Dust), ιόντα (IC), σωματιδιακή οργανική ύλη (POM) και στοιχειακό άνθρακα (EC), καθώς και της συνολικής σωματιδιακής μάζας των αερολυμάτων στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα πρώτα για τα αδρά και στη συνέχεια για τα λεπτά σωματίδια.

Δεδομένου του ρόλου των επεισοδίων μεταφοράς ορυκτής σκόνης στην περιοχή, παρατηρήθηκε διακύμανση στην κατανομή της μάζας των PM_{1.3-10}, όπου και διακρίνεται σε δύο περιόδους: υπό την επίδραση επεισοδίων και χωρίς την επίδραση επεισοδίων ορυκτής σκόνης (Σχήματα 5.4). Για την δεύτερη περίπτωση προσδιορίστηκε πως η μέση τιμή της

συγκέντρωσης της ορυκτής σκόνης με βάση τα δεδομένα των δυο ετών των αδρών σωματιδίων ισούται με $6.14 \mu\text{g m}^{-3}$, έως και 16 φορές μικρότερη από τη μετρούμενη ποσότητα κατά την περίοδο επεισοδίων σκόνης που συνολικά αποτελεί πάνω από τα $\frac{3}{4}$ της συνολικής χημικής μάζας των αερολυμάτων.



Σχήμα 5.4 Κατανομή χημικής (1) και συνολικής σωματιδιακής μάζας (2) για το αδρό κλάσμα των αερολυμάτων της Ανατολικής Μεσογείου κατά την διάρκεια επεισοδίων μεταφοράς ορυκτής σκόνης και απουσία επεισοδίων μεταφοράς ορυκτής σκόνης, αντίστοιχα (Koulouri et al., 2008b).



Σχήμα 5.5 Κατανομή χημικής (1) και συνολικής σωματιδιακής μάζας (2) για το λεπτό κλάσμα των αερολυμάτων της Ανατολικής Μεσογείου κατά τη διάρκεια του χειμώνα και του καλοκαιριού, αντίστοιχα (Koulouri et al., 2008b).

Για τα $\text{PM}_{1.3}$ η κατανομή της μάζας κατά την διάρκεια του χειμώνα και του καλοκαιριού απεικονίζεται στα Σχήματα 5.5, αντίστοιχα. Παρατηρώντας την εποχική διακύμανση δεν είναι ευδιάκριτη η διαφοροποίηση μεταξύ της χειμερινής και καλοκαιρινής περιόδου (μέση τιμή ορυκτής σκόνης $0.88 \mu\text{g m}^{-3}$ και $0.82 \mu\text{g m}^{-3}$, αντίστοιχα), μια πιο προσεκτική ματιά όμως αποκαλύπτει πως η συνεισφορά της είναι ποσοτικά μεγαλύτερη κατά την διάρκεια του χειμώνα (10.4% το χειμώνα έναντι 6.8% το καλοκαίρι).

5.3 ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΑ ΣΤΗΝ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗ ΜΕΣΟΓΕΙΟ – ΤΡΕΙΣ ΠΑΡΑΚΤΙΕΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΥΠΟΒΑΘΡΟΥ³

Αφού μελετήθηκε η συμπεριφορά των μεταλλικών στοιχείων στην Ανατολική Μεσόγειο από το σταθμό στη Φινοκαλιά, επεκτείνουμε τη μελέτη μας με ταυτόχρονη δειγματοληψία σε τρεις σταθμούς με μεγάλη χρονοσειρά δεδομένων. Οι παραπάνω σταθμοί καλύπτουν τα σημαντικότερα σημεία στα παράλια της Ανατολικής Μεσογείου (Ηράκλειο, Erdemli και Tel Shikmona). Στις ενότητες που θα ακολουθήσουν δόθηκε έμφαση στη μεταφορά ορυκτής σκόνης από δυο διακριτές περιόδους, Οκτώβριο και Απρίλιο, όπου και συλλέχθηκαν συνολικά 142 ημερήσια δείγματα ατμοσφαιρικής εναπόθεσης.

Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν για το σύνολο των δειγμάτων προκειμένου να διερευνηθούν οι επιδράσεις των επεισοδίων μεταφοράς ορυκτής σκόνης στη χημική σύσταση των αερολυμάτων. Ενώ περαιτέρω μέσω μελέτης των ρετροπορειών των αερίων μαζών, θα εκτιμηθεί η σημασία των πηγών προέλευσης της ορυκτής σκόνης στην Ανατολική Μεσόγειο.

5.3.1 Γενικά χαρακτηριστικά των αποτελεσμάτων

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων για το σύνολο των ημερήσιων δειγμάτων που συλλέχθηκαν το διάστημα 7-31 Οκτωβρίου 2007 και 1-30 Απριλίου 2008 από τους τρεις παράκτιους σταθμούς δειγματοληψίας της Ανατολικής Μεσογείου (Ηράκλειο, Erdemli και Tel Shikmona) παρατίθενται ξεχωριστά στον Πίνακα 5.5, όπου δίδεται ο μέσος όρος, η τυπική απόκλιση, ο γεωμετρικός μέσος όρος και το εύρος των τιμών των στοιχείων σε ng m^{-3} .

Πίνακας 5.5 Στατιστική ανάλυση αποτελεσμάτων στα 142 δείγματα συνολικής εναπόθεσης την περίοδο δειγματοληψίας στις τρεις περιοχές ανάλυσης της Ανατολικής Μεσογείου (ng m^{-3}).

	Ηράκλειο				Erdemli				Tel Shikmona			
	M.O.	±	Γ.Μ.Ο.	Εύρος	M.O.	±	Γ.Μ.Ο.	Εύρος	M.O.	±	Γ.Μ.Ο.	Εύρος
Al	1384	1795	580	44-5994	1903	2042	1028	144-6929	2325	4016	923	100-18891
Fe	1034	1187	556	98-4095	1238	1313	699	113-4671	1648	2447	711	110-11531
Ca	4560	4231	2968	265-18356	5080	4116	3803	835-18591	6397	9002	2738	300-45034
Mn	17.6	19.3	9.1	0.7-68.9	23.1	22.8	14.2	2.6-82.3	27.1	42.0	12.2	1.5-199.1

³ Κοζακ et al., submitted to Atmospheric Environment.

<i>Cr</i>	3.2	3.0	2.1	0.4-10.6	5.9	4.8	3.9	0.2-17.6	3.4	3.6	1.9	0.1-12.0
<i>Zn</i>	19.2	18.2	11.0	0.8-81.5	21.7	12.6	18.5	5.5-60.7	47.5	29.2	37.8	3.3-129.9
<i>V</i>	8.5	6.2	6.5	1.4-25.4	6.0	5.0	4.0	0.5-20.2	7.6	8.3	4.5	0.5-43.1
<i>Ni</i>	7.7	8.4	4.4	0.4-34.5	5.1	4.1	3.8	0.7-19.5	5.7	6.5	2.8	0.1-27.9
<i>Cu</i>	7.1	6.4	4.9	0.2-35.6	5.7	2.3	5.3	1.8-12.0	6.2	5.4	3.6	0.2-18
<i>Cd</i>	0.10	0.10	0.07	0.01-0.48	0.21	0.16	0.16	0.03-0.80	0.24	0.24	0.16	0.04-1.21
<i>Pb</i>	4.1	3.4	2.9	0.5-15.4	10.6	7.5	8.1	0.8-31.7	6.9	6.5	4.2	0.3-21.8

Προκειμένου να προσδιοριστεί η προέλευση των μεταλλικών στοιχείων υπολογίστηκε ο *EF* σύμφωνα με την *Εξίσωση 5.1* (*Παράγραφος 5.2.4*), λαμβάνοντας υπόψη το γεωμετρικό μέσο όρο των τιμών λόγω της μεγάλης διακύμανσης των συγκεντρώσεών τους (*Πίνακας 5.6*).

Πίνακας 5.6 Συντελεστής εμπλουτισμού των μεταλλικών στοιχείων στις τρεις περιοχές ανάλυσης της Ανατολικής Μεσογείου.

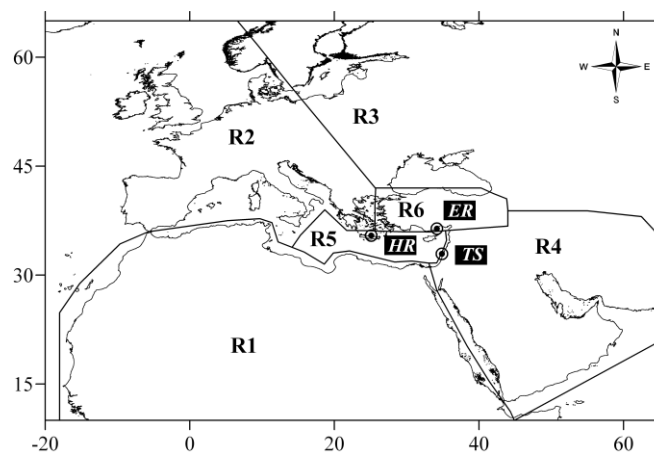
<i>Μεταλλικά Στοιχεία</i>	<i>Ηράκλειο</i>		<i>Erdemli</i>		<i>Tel Shikmona</i>	
	<i>EF</i>	<i>Εύρος</i>	<i>EF</i>	<i>Εύρος</i>	<i>EF</i>	<i>Εύρος</i>
<i>Al</i>	1.0		1.0		1.0	
<i>Fe</i>	1.5	1.0-4.3	1.1	0.9-1.5	1.2	1.0-2.3
<i>Ca</i>	4.1	1.4-23.5	3.0	1.3-7.9	2.4	1.1-13.2
<i>Mn</i>	1.7	1.1-8.3	1.5	1.0-2.3	1.4	1.0-3.3
<i>Cr</i>	3.3	1.0-96.4	3.4	1.1-17.8	1.9	1.0-6.1
<i>Zn</i>	9.0	1.2-172.9	8.6	2.0-39.3	19.5	1.3-126.5
<i>V</i>	8.6	1.7-87.0	3.0	0.9-9.7	3.8	1.2-19.2
<i>Ni</i>	11.3	1.7-291.8	5.5	2.0-21.8	4.5	1.1-48.6
<i>Cu</i>	24.8	2.2-171.1	15.2	2.9-133.8	11.5	1.7-97.6
<i>Cd</i>	18.9	1.8-193.0	24.3	5.0-136.8	27.1	2.8-36.7
<i>Pb</i>	10.6	1.4-105.7	16.8	3.9-67.8	9.7	1.7-36.7

Από τις τιμές του *EF* που προσδιορίστηκαν για τα αερολύματα προκύπτει πως τα Fe, Mn, Ca, Cr, V και Ni έχουν εδαφική προέλευση και στις τρεις περιοχές της Ανατολικής Μεσογείου. Ενώ στοιχεία όπως Zn, Cd, Pb και Cu προέρχονται κυρίως από ανθρωπογενείς πηγές (> 85%) και στις τρεις περιοχές με τον *EF* τους να έχει την εξής φθίνουσα σειρά Cd>

Pb > Cu > Zn στο Erdemli, Cu > Cd > Pb > Zn στο Ηράκλειο και Cd > Zn > Cu > Pb στην Tel Shikmona.

5.3.2 Προέλευση αερίων μαζών και επίπεδα των μεταλλικών στοιχείων

Με στόχο να διερευνηθεί ο ρόλος της πορείας των αερίων μαζών στα επίπεδα των μεταλλικών στοιχείων, έλαβε χώρα μελέτη των ρετροπορειών για όλα τα δείγματα. Οι ρετροπορείες των αερίων μαζών διεξάγονται σε 24ωρη βάση και σε ύψος 1, 2, 3 και 4 km χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα HYSPLIT-4 (Hybrid Single Particle Lagrangian Trajectory). Για τις τρεις περιοχές δειγματοληψίας της Ανατολικής Μεσογείου ξεχώρισαν έξι τομείς ανάλογα με την προέλευση των αερίων μαζών, R1 (Σαχάρα), R2 (Δυτική Ευρώπη), R3 (Ανατολική Ευρώπη), R4 (Μέση Ανατολή), R5 (Μεσόγειος) και R6 (Τουρκία), οι οποίες απεικονίζονται στο Σχήμα 5.6.



Σχήμα 5.6 Περιοχές δειγματοληψίας και προέλευση αερίων μαζών με βάση τους τομείς R1 (Σαχάρα), R2 (Δυτική Ευρώπη), R3 (Ανατολική Ευρώπη), R4 (Μέση Ανατολή), R5 (Μεσόγειος) και R6 (Τουρκία) (Kocak et al., submitted to Atmospheric Environment).

Σύμφωνα με τις ρετροπορείες των αερίων μαζών και για τις τρεις περιοχές, ο τομέας που αντιπροσωπεύει την περιοχή της Σαχάρας κυριαρχεί σε ποσοστό από 56.7% έως και 75.5% (ύψος 3-4 km). Οι περιοχές Erdemli και Tel Shikmona επηρεάζονται σημαντικά από τη Μέση Ανατολή, με το Ηράκλειο να παραμένει τελείως ανεπηρέαστο. Το ίδιο ισχύει και με τις αέριες μάζες με προέλευση από την Τουρκία, όπου το Ηράκλειο επηρεάζεται μόνο από εκείνες οι ρετροπορείες των οποίων διεξάγονται σε 24ωρη βάση και σε ύψος 1 km (μόλις 1.9%), ενώ το Erdemli και η Tel Shikmona επηρεάζονται σε ποσοστό από 2.1% έως και 18.4%. Για την

περίπτωση μεταφοράς αερίων μαζών από τη Δυτική Ευρώπη δεν παρατηρήθηκε σημαντική διαφορά στις τρεις τοποθεσίες με μέση συχνότητα από 24.8 έως 33.0%.

Οι υπόλοιποι τομείς παρουσιάζουν μικρότερη συχνότητα εμφάνισης. Για μεταφορά αερίων μαζών από την Ανατολική Ευρώπη παρουσιάζεται μείωση στο Erdemli με την αύξηση του ύψους, χωρίς μεταβολή στην περιοχή του Ηρακλείου. Η Tel Shikmona επηρεάζεται ελάχιστα από τον συγκεκριμένο τομέα και μόνο για τις ρετροπορείες αερίων μαζών σε ύψος 1 km. Τέλος η συχνότητα εμφάνισης αερίων μαζών προερχομένων από την Μεσόγειο μειώνεται με την αύξηση του ύψους και στις τρεις υπό ανάλυση περιοχές.

Στον Πίνακα 5.7 δίδονται τα αποτελέσματα της ταξινόμησης των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων των μετάλλων για τις τρεις περιοχές ανάλυσης συναρτήσει των 6 τομέων.

Πίνακας 5.7 Κατανομή των συγκεντρώσεων μεταλλικών στοιχείων (γεωμετρικός μέσος) συναρτήσει του τομέα σε δείγματα αερολυμάτων στην Ανατολική Μεσόγειο (Ηράκλειο, Erdemli και Tel Shikmona).

Περιοχή	Al	Fe	Ti	Ca	Mn	Cr	Zn	V	Ni	Cu	Cd	Pb
Ηράκλειο												
R1	1507	1183	58	5170	20.2	1.7	12.9	6.7	4.8	5.6	0.06	2.8
R2	258	288	6	1731	4.0	1.4	5.4	4.0	2.4	3.1	0.04	1.6
R3	166	212	8	1705	4.1	0.4	10.4	3.9	3.2	4.0	0.08	4.4
R4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
R5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
R6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Erdemli												
R1	2745	1660	160	6578	29.5	4.9	17.3	4.6	4.5	5.2	0.18	9.7
R2	353	251	20	1826	5.4	1.2	9.6	1.6	1.6	4.6	0.08	3.7
R3	470	328	30	2446	8.1	2.0	15.8	0.6	2.3	4.2	0.14	8.3
R4	2680	1934	180	7728	38.1	5.4	23.7	6.7	7.5	4.7	0.34	16.0
R5	342	258	19	2265	5.4	1.8	14.4	2.0	2.0	4.8	0.09	3.8
R6	514	365	26	2444	8.0	2.0	18.1	1.9	2.1	4.9	0.13	6.9
Tel Shikmona												
R1	2644	2642	130	10664	31.7	2.5	53.7	8.0	6.3	8.2	0.19	6.6
R2	550	361	28	2137	7.8	0.5	37.1	2.4	2.1	2.7	0.13	2.2
R3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
R4	2448	1965	129	6980	33.4	2.6	34.2	6.7	4.4	4.7	0.37	7.9
R5	643	515	21	2066	8.1	1.0	32.2	2.5	1.0	1.2	0.08	1.8
R6	558	541	18	2954	7.5	0.5	22.9	2.3	1.6	4.7	0.16	4.6

Όσον αφορά τα στοιχεία εδαφικής προέλευσης στην ατμόσφαιρα της Ανατολικής Μεσογείου, η μέγιστη συγκέντρωση τους εντοπίζεται στο τομέα R1 με προέλευση από την

έρημο Σαχάρα. Ο γεωμετρικός μέσος όρος των συγκεντρώσεων τους είναι 3 έως 8 φορές μεγαλύτερος συγκριτικά με τους άλλους τομείς. Για τις περιοχές Erdemli και Tel Shikmona παρατηρούνται το ίδιο υψηλά επίπεδα συγκεντρώσεων των προαναφερθέντων στοιχείων λόγω μεταφοράς αερίων μαζών από τη Μέση Ανατολή.

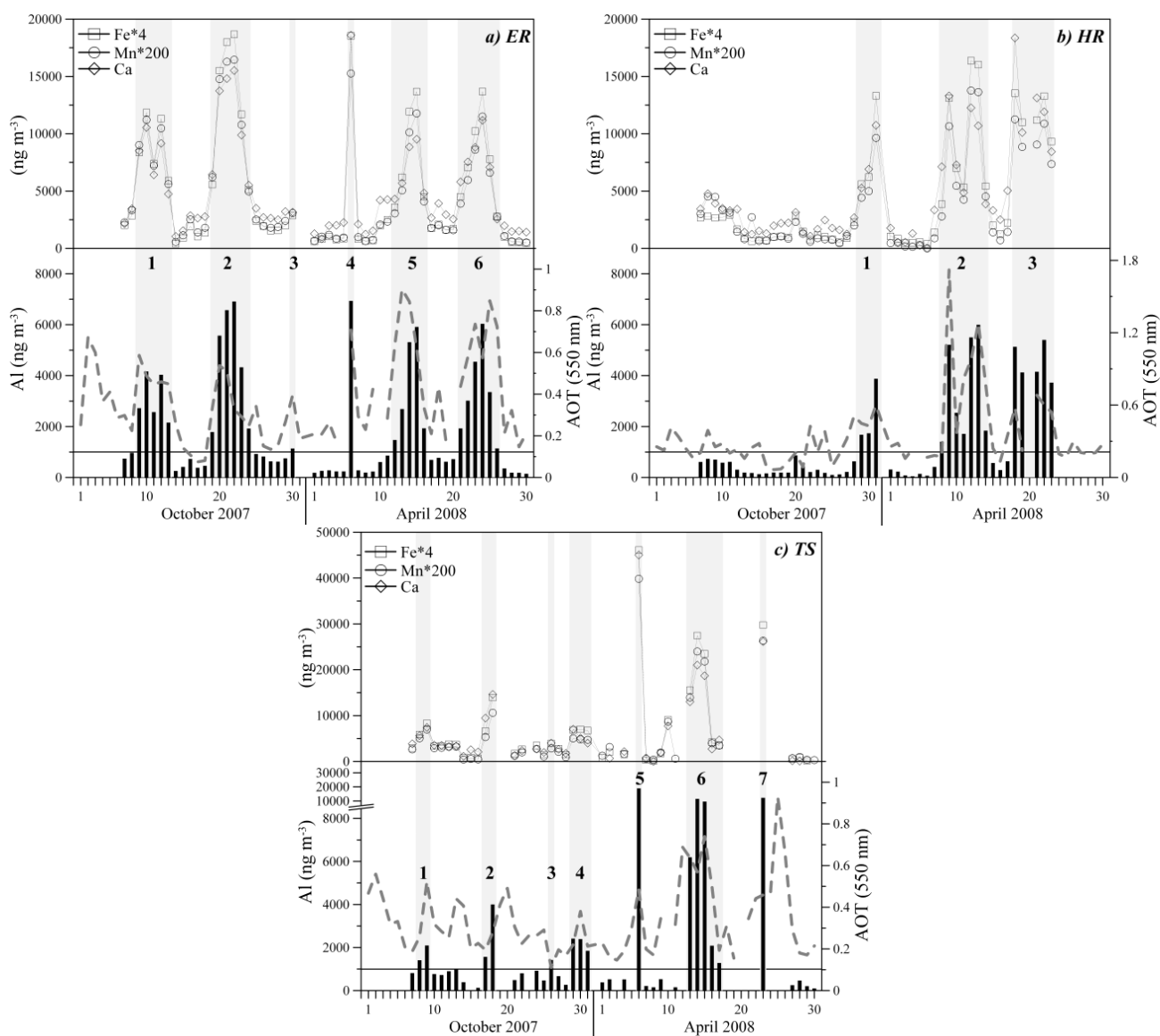
5.3.3 Επεισόδια μεταφοράς ορυκτής σκόνης

Με σκοπό να αναγνωριστούν τα επεισόδια μεταφοράς ορυκτής σκόνης χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα του αλουμινίου (Σχήμα 5.7), τα οποία σε συνδυασμό με τη μελέτη των ρетроπορειών των αερίων μαζών οδηγούν σε ασφαλή συμπεράσματα για την εκτίμηση των επεισοδίων. Στην περιοχή της Μεσογείου για την αναγνώριση των επεισοδίων μεταφοράς σκόνης ορίστηκε ένα κατώτερο όριο της συγκέντρωσης του αλουμινίου, που αποτελεί δείκτη εδαφικής προέλευσης, ίσο με $Al > 1000 \text{ ng m}^{-3}$ στη Δυτική (Bergametti et al., 1989, Chester et al., 1990) και στην Ανατολική Μεσόγειο (Kubilay and Saydam, 1995, Koçak et al., 2005).

Οι συγκεντρώσεις του Al κυμαίνονταν από 1000 έως 7000 ng m^{-3} , υποδεικνύοντας τη μεγάλη μεταβλητότητα των επεισοδίων με το χρόνο. Οι ημερήσιες διακυμάνσεις της συγκέντρωσης των Al, Fe, Mn και Ca στα αερολύματα για τις τρεις περιοχές απεικονίζονται στα Σχήματα 5.7a, b, c. Όπως αναπαρίσταται στα σχήματα παρατηρούνται τον μήνα Οκτώβριο 2007 συνολικά 12, 3 και 7 επεισόδια μεταφοράς ορυκτής σκόνης διάρκειας από 1 έως 6 ημέρες στο Erdemli, το Ηράκλειο και την Tel Shikmona, αντίστοιχα. Ενώ τον Απρίλιο του 2008 εμφανίστηκαν στο Erdemli 3 επεισόδια μεταφοράς ορυκτής σκόνης διάρκειας 12 ημερών, 2 αντίστοιχης διάρκειας στο Ηράκλειο και 3 στην Tel Shikmona.

Αναλυτικότερα, τον Οκτώβριο 2007 στο Erdemli και στην Tel Shikmona παρατηρείται πως οι δυο περιοχές επηρεάζονται από μεταφορά ορυκτής σκόνης από τις ερήμους της Μέσης Ανατολής και της Βόρειας Αφρικής, γεγονός που αποτελεί ένδειξη της ανάμιξης των στοιχείων εδαφικής προέλευσης κατά τη διάρκεια ενός επεισοδίου ορυκτής σκόνης. Ενώ κατά τη διάρκεια του επεισοδίου που εμφανίστηκε και στους τρεις σταθμούς ταυτόχρονα επιβεβαιώνεται από τις ρетроπορείες των αερίων μαζών πως βρίσκονταν υπό την επίδραση της μεταφοράς ορυκτής σκόνης μόνο από την έρημο Σαχάρα. Από την άλλη τον μήνα Απρίλιος 2008, από τις ρетроπορείες είναι σαφές πως η προέλευση των αερίων μαζών σε όλα τα ύψη και στις τρεις τοποθεσίες είναι από τη Βόρεια Αφρική.

Συνεπώς, για τους τρεις σταθμούς στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου παρατηρήθηκε πως η προέλευση των επεισοδίων μεταφοράς σκόνης διαφέρει το μήνα Οκτώβριο συγκριτικά με τον Απρίλιο. Συγκεκριμένα, τον Απρίλιο παρατηρείται ομοιομορφία, όπου η προέλευση των αερίων μαζών συμπίπτει και για τις τρεις περιοχές με μεταφορά από την έρημο Σαχάρα. Αντίθετα τον Οκτώβριο βρέθηκε μόνο ένα κοινό επεισόδιο μεταφοράς σκόνης που επηρεάσει την ευρύτερη περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου, με τα υπόλοιπα επεισόδια να συμβάλλουν στην παροχή μεταλλικών σωματιδίων μόνο στους σταθμούς Erdemli και Tel Shikmona με επίδραση από την Μέση Ανατολή.



Σχήμα 5.7. Οι ημερήσιες διακυμάνσεις της συγκέντρωσης των Al, Fe, Mn και Ca (ng m^{-3}) στα αερολύματα που συλλέχθηκαν τον Οκτωβρίου του 2007 και τον Απριλίου του 2008 (a) στο Erdemli (ER), (b) στο Ηράκλειο (HR) και (c) στην Tel Shikmona (TS).

Επιπροσθέτως, από τα αποτελέσματα των μετρήσεων των μεταλλικών στοιχείων και για τις τρεις περιοχές ανάλυσης είναι ευδιάκριτη η διαφορά στη χημική τους σύσταση, παρουσία και απουσία επεισοδίων μεταφοράς ορυκτής σκόνης. Κατά την διάρκεια των επεισοδίων σκόνης οι συγκεντρώσεις των στοιχείων εδαφικής προέλευσης (Al, Fe, Ca, Mn) αυξάνονται έως και 4 φορές. Ομοίως, αύξηση παρατηρείται και για στοιχεία ανθρωπογενούς προέλευσης στα αερολύματα της Ανατολικής Μεσογείου με συγκεντρώσεις 1.1 έως 4.1 φορές υψηλότερες.

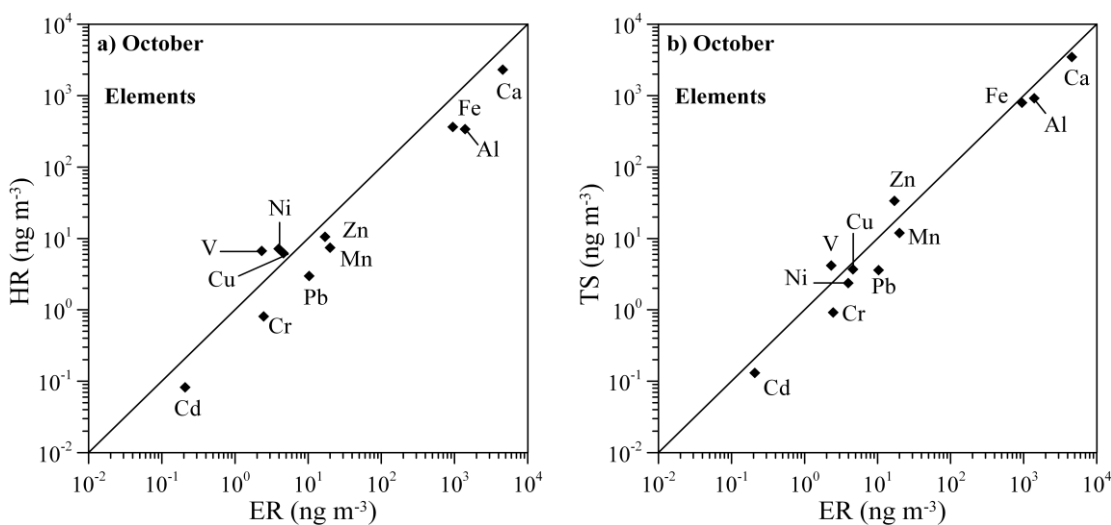
5.3.4 Συσχέτιση εποχικής κατανομής μεταλλικών στοιχείων στα αερολύματα της Ανατολικής Μεσογείου

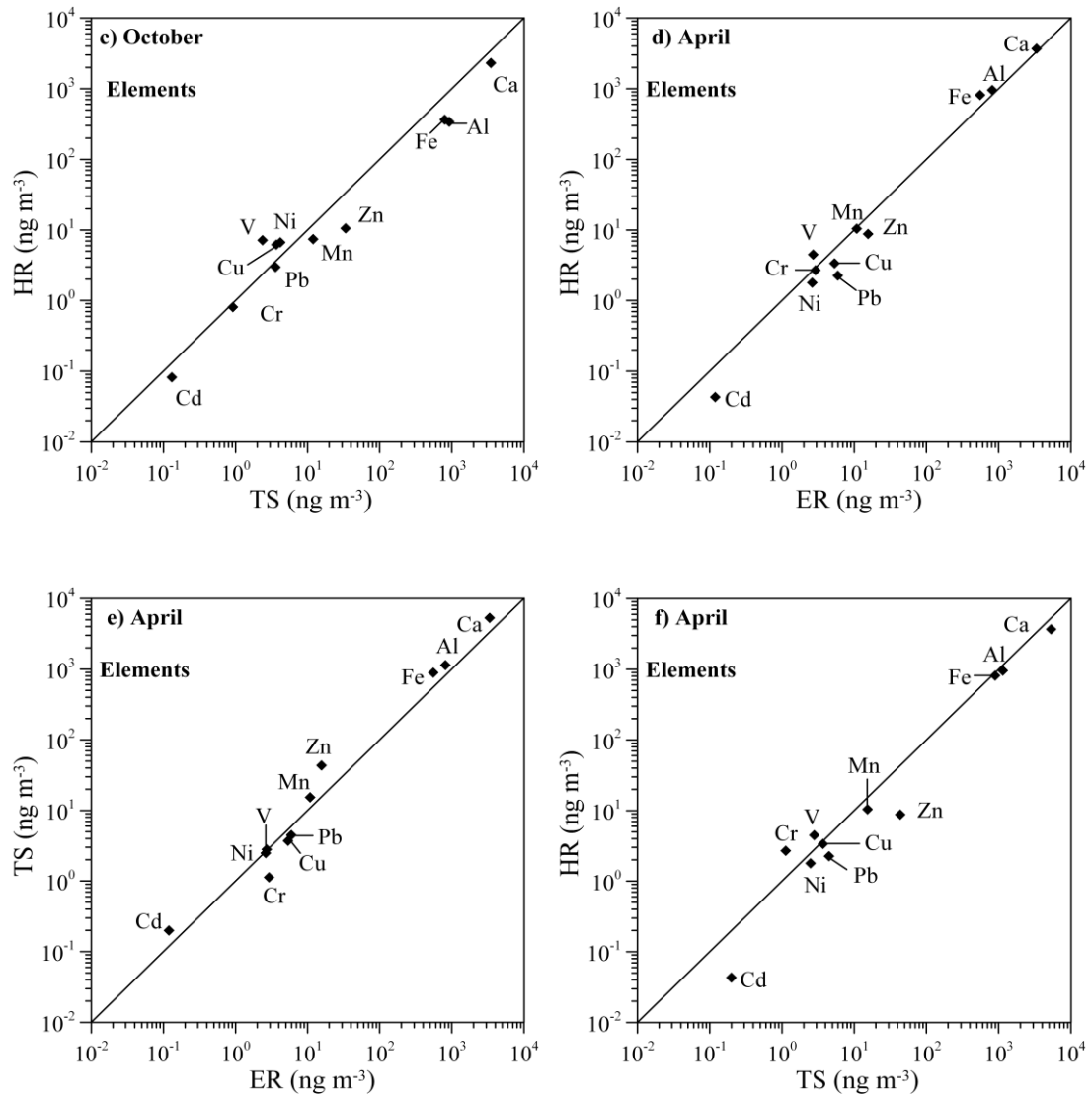
Από τα διαγράμματα συσχέτισης των συγκεντρώσεων των μεταλλικών στοιχείων και για τους τρεις σταθμούς στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου επιβεβαιώνεται η χαρακτηριστική ανομοιομορφία που παρατηρήθηκε τον Οκτώβριο του 2007 (Σχήματα 5.8a, b, c). Τα αποτελέσματα των αερολυμάτων υποδηλώνουν ότι η περιοχή που εκτείνεται από τη Νότια προς τη Βόρεια Θάλασσα της Λεβαντίνης (Tel Shikmona και Erdemli) έχει παρόμοια χημική σύσταση, ενώ το Κεντρικό τμήμα της Μεσογείου (Ηράκλειο) διαφέρει από τις δυο άλλες υπό ανάλυση περιοχές.

Ειδικότερα, τα στοιχεία εδαφικής προέλευσης (Al, Fe, Mn και Ca) παρουσιάζουν 2 με 4 φορές υψηλότερες τιμές στο Erdemli και την Tel Shikmona ($p < 0.01$) συγκριτικά με το Ηράκλειο, λόγω της επίδρασης της μεταφοράς ορυκτής σκόνης κυρίως από τις περιοχές της ερήμου της Μέσης Ανατολής. Ωστόσο, συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις των στοιχείων τον Απρίλιο του 2008 αποκαλύπτονται σημαντικές ομοιότητες (Σχήματα 5.8d, e, f), που υποδηλώνουν ομοιόμορφη διασπορά των στοιχείων στα αιωρούμενα σωματίδια για την ευρύτερη περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου. Οι παρατηρούμενες διαφορές μεταξύ Οκτωβρίου και Απριλίου μπορούν να αποδοθούν στην επίδραση στην περιοχή από τις δύο πηγές της ερήμου: την έρημο της Μέσης Ανατολής και την έρημο Σαχάρα. Τον Οκτώβριο η έρημος της Μέσης Ανατολής μπορεί να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στην παροχή μεταλλικών σωματιδίων στο πιο μακρινό κομμάτι της Ανατολικής Μεσογείου, ενώ τον Απρίλιο η έρημος Σαχάρα είναι δυνατόν να επηρεάσει την ευρύτερη περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου.

Στην Tel Shikmona τα επίπεδα συγκέντρωσης του Zn ήταν 2 με 5 φορές μεγαλύτερα συγκριτικά με τις μετρούμενες τιμές στο Erdemli και το Ηράκλειο, τον Οκτώβριο του 2007 και τον Απρίλιο του 2008, τάση η οποία έχει αναφερθεί και στη βιβλιογραφία από τους Κοçak et al., 2004. Το γεγονός αυτό αποδίδεται σε τοπικές πηγές που εμπλουτίζουν την ατμόσφαιρα σε Zn, δεδομένου ότι ο μεγαλύτερος κατασκευαστής Zn βρίσκεται στο Maalot του Ισραήλ. Στα αερολύματα που συλλέχθηκαν στο Erdemli παρατηρήθηκαν μεγάλες συγκεντρώσεις Cr, γεγονός που μπορεί να οφείλεται στην παρουσία των οφιολιθικών πετρωμάτων που είναι πλούσια σε Cr καθώς και στην εκτεταμένη εξόρυξη Cr (Kubilay and Saydam, 1995, Güllü et al., 1998, Κοçak et al., 2004).

Όσον αφορά το σταθμό του Ηρακλείου μετρήθηκαν οι μικρότερες συγκεντρώσεις Pb και Cd καθώς και η μεγαλύτερη τιμή V για τις δυο διακριτές περιόδους μεταφοράς ορυκτής σκόνης. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις του V που παρατηρήθηκαν είναι πιθανό να σχετίζονται με τη στενή γειτνίαση της περιοχής με μονάδα παραγωγής ενέργειας βορειοδυτικά του σταθμού (απόσταση 6 km). Από την άλλη, οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις Pb και Cd στην περιοχή συγκριτικά με το Erdemli και τη Tel Shikmona μπορούν να αποδοθούν στη μεγάλη απόσταση της περιοχής από τις χώρες της Ανατολικής Μεσογείου που εκπέμπουν κατά κύριο λόγο Pb και Cd (Pirrone et al., 1999). Ως εκ τούτου ο εν λόγω σταθμός δειγματοληψίας είναι προστατευμένος από τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες σε σχέση με τους δυο άλλους.





Σχήμα 5.8 Συσχετίσεις των συγκεντρώσεων των μεταλλικών στοιχείων (ng m^{-3}) στα αερολύματα που συλλέχθηκαν 7-31 Οκτωβρίου 2007 και 1-30 Απριλίου 2008 μεταξύ ER και HR (α), ER και TS (β), TS και HR (γ), ER και HR (δ), TS και ER (ε) και HR με TS (φ).

5.4 ΧΩΡΙΚΗ ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΩΝ ΣΤΗ ΜΕΣΟΓΕΙΟ ⁴

Ο προσδιορισμός της χημικής σύστασης αερολυμάτων στα 3 κλάσματα μεγέθους σωματιδίων PM₁, PM_{2.5} και PM₁₀ πραγματοποιήθηκε για τρεις χαρακτηριστικές περιοχές υποβάθρου της Δυτικής και Ανατολικής Λεκάνης της Μεσογείου (Montseny-Ισπανία, Φινοκαλιά-Ελλάδα και Erdemli-Τουρκία) (Querol et al., 2009). Ο κύριος στόχος της παρούσας ενότητας ήταν η σύγκριση Ανατολικής και Δυτικής Μεσογείου.

5.4.1 Παρουσίαση αποτελεσμάτων στα αερολύματα της Μεσογείου

5.4.1.1 Σωματιδιακή Μάζα

Στον Πίνακα 5.8 δίδονται οι μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις των PM₁, PM_{2.5} και PM₁₀ σωματιδίων ($\mu\text{g m}^{-3}$) για τις περιοχές υποβάθρου κατά μήκος της Μεσογειακής Λεκάνης. Είναι φανερό συγκρίνοντας τις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις τους ότι διαφοροποιούνται από περιοχή σε περιοχή. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη διακύμανση των επιπέδων τους από έτος σε έτος και κυρίως στην έντονη επιρροή της Αφρικανικής σκόνης (Querol et al., 2009).

Τα ετήσια επίπεδα PM₁₀ στην ατμόσφαιρα της Μεσογείου εμφάνισαν αυξητικές τάσεις από το Δυτικό προς το Ανατολικό κομμάτι της Μεσογειακής Λεκάνης. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις των PM₁₀ σωματιδίων, τόσο στο Δυτικό όσο και στο Ανατολικό της κομμάτι (24 και 51-54 $\mu\text{g m}^{-3}$, αντίστοιχα), παρατηρούνται λόγω μεταφοράς ορυκτής σκόνης από τη Σαχάρα και τη Μέση Ανατολή, αυξάνοντας όπως ήταν αναμενόμενο σε ολόκληρη τη Μεσόγειο και το ποσοστό της ορυκτής σκόνης σε όλα τα κλάσματα των σωματιδίων (40-62% στα PM₁₀, 17-28% στα PM_{2.5}).

Πίνακας 5.8 Μέση ετήσια τιμή συγκέντρωσης ($\mu\text{g m}^{-3}$) σε δείγματα αερολυμάτων που καλύπτουν το σύνολο της Μεσογείου (Montseny, Φινοκαλιά και Erdemli).

ΤΟΠΟΘΕΣΙΑ	ΧΡΟΝΙΑ	PM ₁	PM _{2.5}	PM ₁₀
Montseny	2002-2007	11	13	17

⁴ Οι Querol et al., 2009 δημοσίευσαν τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο παρόν κεφάλαιο (Παράρτημα).

Φινοκαλιά	2004-2008	10	18	31
Erdemli	2001-2002	-	10	36

5.4.1.2 Μεταλλικά Στοιχεία

Στον Πίνακα 5.9 παρουσιάζεται ο μέσος όρος των συγκεντρώσεων των μετάλλων στα $PM_{2.5}$, PM_{10} σωματίδια στο Montseny και το Erdemli και PM_1 , PM_{10} στη Φινοκαλιά ($ng\ m^{-3}$).

Πίνακας 5.9 Συγκεντρώσεις των μεταλλικών στοιχείων στα διάφορα κλάσματα μεγέθους σωματιδίων κατά μήκος της Μεσογειακής Λεκάνης ($ng\ m^{-3}$).

Μεταλλικά Στοιχεία	Montseny		Φινοκαλιά		Erdemli	
	$PM_{2.5}$	PM_{10}	PM_1	PM_{10}	$PM_{2.5}$	PM_{10}
V	3	4	5	8	5	9
Cr	0.9	1	3	9	1.8	5.7
Mn	3	5	2	12	2	8
Ni	2	2	2	4	2	4
Cu	-	5	2	3	-	-
Zn	-	12	12	29	5	10
Cd	0.1	0.1			-	-
Pb	5	4	6	9	-	-

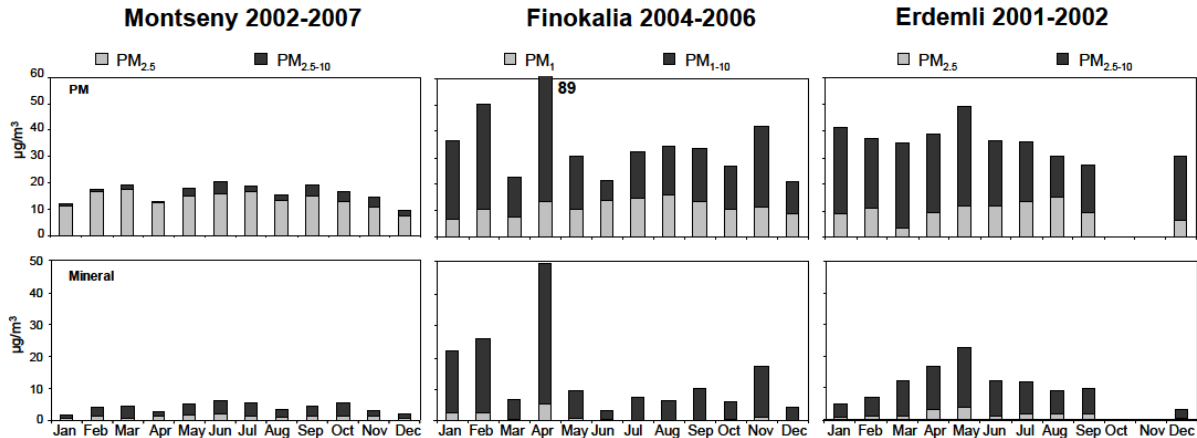
Παρατηρείται σημαντική αύξηση των επιπέδων των συγκεντρώσεων των στοιχείων του στερεού φλοιού της γης στην ατμόσφαιρα της Μεσογείου, από το Ανατολικό προς το Δυτικό τμήμα της. Η διαφοροποίηση αυτή ήταν αναμενόμενη καθώς στη Δυτική Μεσόγειο η υγρή εναπόθεση θεωρείται ως ένας από τους πιο αποτελεσματικούς μηχανισμούς εναπόθεσης σκόνης, ενώ στην Ανατολική λεκάνη κυρίαρχος μηχανισμός δείχνει να είναι η ξηρή εναπόθεση (Kubilay et al. 2000).

Παρόλο που τα αποτελέσματα των μετρήσεων των μεταλλικών στοιχείων που αναλύθηκαν στην παρούσα εργασία εμπίπτουν στο ίδιο εύρος τιμών με τα αποτελέσματα άλλων μελετών στην Ευρώπη (Puxbaum et al., 2004, Hueglin et al., 2005, Salvador et al., 2007, Viana et al., 2008) δεν ισχύει το ίδιο και για τα στοιχεία V και Ni. Τα επίπεδα των

συγκεντρώσεων τους στις δύο Λεκάνες της Μεσογείου είναι 3 με 9 φορές μεγαλύτερα συγκριτικά με περιοχές της Κεντρικής Ευρώπης, ενδεχομένως ως αποτέλεσμα της αυξημένης καύσης πετρελαίου (παραγωγή ενέργειας, βιομηχανικές εκπομπές και εκπομπές λόγω ναυτιλίας).

5.4.2 Εποχική διακύμανση

Η εποχική μεταβολή της σωματιδιακής μάζας και της ορυκτής σκόνης των αερολυμάτων στο Montseny, τη Φινοκαλιά και το Erdemli παρατίθενται στο Σχήμα 5.9. Ο προσδιορισμός της ορυκτής σκόνης των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τα όσα προαναφέραμε στην Παράγραφο 5.2.7. Παρατηρείται μια έντονη εποχική διακύμανση, με μέγιστο το καλοκαίρι στο Montseny και μια ευρύτερη διωνυμική κορυφή στην Ανατολική Μεσόγειο, που εξαρτάται από τη σχετική συνεισφορά των αερολυμάτων ανθρωπογενούς και φυσικής προέλευσης.



Σχήμα 5.9 Εποχική διακύμανση της σωματιδιακής μάζας και της ορυκτής σκόνης στα σωματίδια $PM_{2.5}$ και $PM_{2.5-10}$ για το Montseny και το Erdemli και στα PM_1 και PM_{1-10} στη Φινοκαλιά (Querol et al., 2009).

Πράγματι, στη Δυτική Λεκάνη κατά τη διάρκεια των καλοκαιρινών μηνών καταγράφονται υψηλότερα επίπεδα σωματιδιακής μάζας, που σχετίζονται με τα αυξημένα επεισόδια μεταφοράς ορυκτής σκόνης από την Αφρική, τη μείωση των βροχοπτώσεων, τον αυξημένο σχηματισμό δευτερογενών αερολυμάτων και την επανακυκλοφορία των αερίων μαζών που εμποδίζουν την ανανέωση του αέρα (Querol et al, 2001, Viana et al, 2002,

Escudero et al, 2005). Η αύξηση το καλοκαίρι είναι πιο έντονη στο αδρό κλάσμα ($PM_{2.5-10}$) σε σχέση με το λεπτό ($PM_{1-2.5}$ και PM_1) λόγω της παρουσίας της ορυκτής σκόνης στα αδρά σωματίδια (Σχήμα 5.9). Ένα δεύτερο μέγιστο παρουσιάζεται κατά την διάρκεια του χειμώνα (Νοέμβριος - Μάρτιος), όταν τα επίπεδα PM αυξάνονται λόγω των έντονων επεισοδίων ρύπανσης, ανθρωπογενούς (χειμερινό αντικυκλώνα) ή φυσικής προέλευσης (Αφρικανική σκόνη).

Στην Ανατολική Λεκάνη σε ετήσια βάση τα υψηλότερα επίπεδα των PM σωματιδίων παρατηρούνται την άνοιξη που ιδιαίτερη σημασία κατέχουν τα επεισόδια μεταφοράς ορυκτής σκόνης από απομακρυσμένες περιοχές όπως η Βόρειος Αφρική, οι Αραβικές έρημοι ή η έρημος Σαχάρα (Moulin et al., 1998). Το ανοιξιάτικο μέγιστο είναι ευδιάκριτο στα σωματίδια $PM_{2.5}$ και PM_{10} , ενώ για τα PM_1 εμφανίζεται και μια κορυφή δευτερευούσης σημασίας που βρίσκεται σε συμφωνία με την εποχικότητα αερολυμάτων ανθρωπογενούς προέλευσης (Gerasopoulos et al., 2007, Koulouri et al., 2008b).

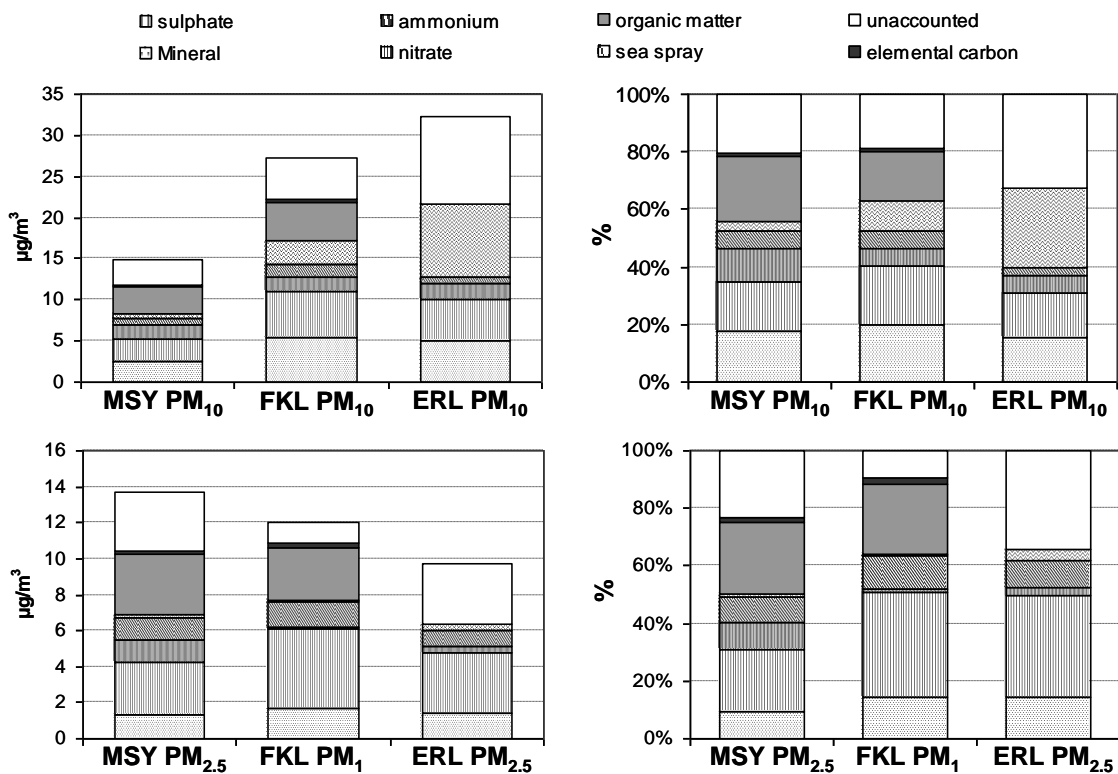
Έντονη διακύμανση παρουσιάζει η εποχικότητα της ορυκτής σκόνης στα σωματίδια $PM_{2.5}$ και PM_{10} με υψηλά επίπεδα σε όλη τη διάρκεια του έτους στη Δυτική και Ανατολική Μεσόγειο (Σχήμα 5.9). Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί, τόσο στα αυξημένα επίπεδα επαναιώρησης της σκόνης τοπικής και περιφερειακής προέλευσης λόγω της υψηλής δυναμικής μεταφοράς και μείωσης των βροχοπτώσεων, όσο και στην αυξημένη συχνότητα των επεισοδίων μεταφοράς ορυκτής σκόνης αφρικανικής προέλευσης κατά τη διάρκεια της άνοιξης και του φθινοπώρου στην Ανατολική Μεσόγειο και της άνοιξης και του καλοκαιριού στη Δυτική (Perez et al., 2008).

5.4.3 Ποσοστιαία συμμετοχή ορυκτής σκόνης στην κατανομή της μάζας των αερολυμάτων της Μεσογείου

Το επικρατέστερο συστατικό στην κατανομή της σωματιδιακής μάζας των PM_{10} στην ατμόσφαιρα της Μεσογείου, όπως διαπιστώνουμε από το Σχήμα 5.10, είναι η ορυκτή σκόνη σε ποσοστό ίσο με 22% στη Δυτική και 38% στην Ανατολική Μεσόγειο. Όπως ήταν φυσικό τα ποσοστά της μειώνονται για τα σωματίδια $PM_{2.5}$ (8 έως 14%).

Η συνεισφορά της ορυκτής σκόνης κατά τη διάρκεια του έτους στη Φινοκαλιά προσδιορίστηκε ίση με $8 \pm 5 \mu\text{g } PM_{10} \text{ m}^{-3}$, τιμή σε συμφωνία με το εύρος των $5-9 \mu\text{g } \text{m}^{-3}$ για το Ηράκλειο που παρουσιάστηκε από τους Mitsakou et al. (2008). Φυσικά, το ποσοστό

συνεισφορά της ορυκτής σκόνης στη Φινοκαλιά είναι πολύ μεγαλύτερο από ότι στο Ηράκλειο το χειμώνα και την άνοιξη (εμφάνιση συχνών επεισοδίων ορυκτής σκόνης, 40-50%). Στη Δυτική Μεσόγειο η ετήσια συνεισφορά της Αφρικανική σκόνης κυμαίνεται μεταξύ 1-2 $\mu\text{g PM}_{10} \text{ m}^{-3}$ στη Βορειοδυτική και 7 $\mu\text{g PM}_{10} \text{ m}^{-3}$ στη Νοτιοδυτική Μεσόγειο.



Σχήμα 5.10 Χημική σύσταση των σωματιδίων PM ($\mu\text{g m}^{-3}$ και %) στο Montseny (MSY), στο Erdemli (ERL) και στη Φινοκαλιά (FKL) (Querol et al., 2009).

Το κύριο στοιχείο που διακρίνει τα PM στις περιοχές ανάλυσης σε σύγκριση με άλλες περιοχές της Ευρώπης είναι τα υψηλά επίπεδα ορυκτής σκόνης που παρουσιάζουν κυρίως λόγω της μείωσης των βροχοπτώσεων, της συχνής εμφάνισης επεισοδίων μεταφοράς ορυκτής σκόνης αφρικανικής προέλευσης και τις υψηλότερες εκπομπές (φυσικές και ανθρωπογενείς). Σύμφωνα με μελέτες των Puxbaum et al. (2004), Spindel et al. (2007) και Yttri (2007) για τη Βόρεια και Κεντρική Ευρώπη η ορυκτή σκόνη εκτιμάται στα 2 και $<0.5 \mu\text{g m}^{-3}$ για PM_{10} και $\text{PM}_{2.5}$, αντίστοιχα. Ενώ η συγκέντρωση της ορυκτής σκόνης προσδιορίστηκε ίση με 4, $1 \mu\text{g m}^{-3}$ για τα PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ στο Montseny, 14, 2 $\mu\text{g m}^{-3}$ (0.8 αν τα 6 επεισόδια σκόνης δεν συμπεριληφθούν) για τα PM_{10} , PM_1 στη Φινοκαλιά και 9, 1 $\mu\text{g m}^{-3}$ για τα PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ στο Erdemli, αντίστοιχα.

6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΤΑ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΑ ΤΗΣ ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ ΚΑΙ ΜΑΥΡΗΣ ΘΑΛΑΣΣΑΣ - ΑΣΤΙΚΕΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ

6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Έχοντας μελετήσει αρκετά διεξοδικά τα μεταλλικά στοιχεία σε περιοχές υποβάθρου που καλύπτουν την ευρύτερη περιοχή της Μεσογειακής Λεκάνης κρίνεται σκόπιμο η πραγματοποίηση δειγματοληψίας πεδίου σε αστικές περιοχές.

Η ενότητα αυτή επικεντρώνεται στη μελέτη των αερολυμάτων σε δυο αστικά κέντρα του λεκανοπεδίου της Αττικής, όπου θα γίνει παράλληλα και συσχέτιση με την περιοχή υποβάθρου της Φινοκαλιάς, ενώ τέλος θα συζητηθεί η σύσταση των αερολυμάτων που συλλέχθηκαν στην ιδιαίτερα πυκνοκατοικημένη αστική περιοχή της Κωνσταντινούπολης στην Τουρκία.

6.2 ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΑ ΣΤΗΝ ΕΥΡΥΤΕΡΗ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ⁵

Στην ενότητα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της σωματιδιακής μάζας και των μετάλλων V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Cd και Pb, σε δείγματα αερολυμάτων της πρωτεύουσας. Η συλλογή των αερολυμάτων πραγματοποιήθηκε από το Σεπτέμβριο του 2005 έως τον Αύγουστο του 2006 σε δυο περιοχές: μια αστική (Γουδή, Κεντρική Αθήνα) και ένα προάστιο (Λυκόβρυση, Αθήνα), παράλληλα με την αντίστοιχη δειγματοληψία στην περιοχή υποβάθρου (Φινοκαλιά, Κρήτη, *Παράγραφος 5.2*).

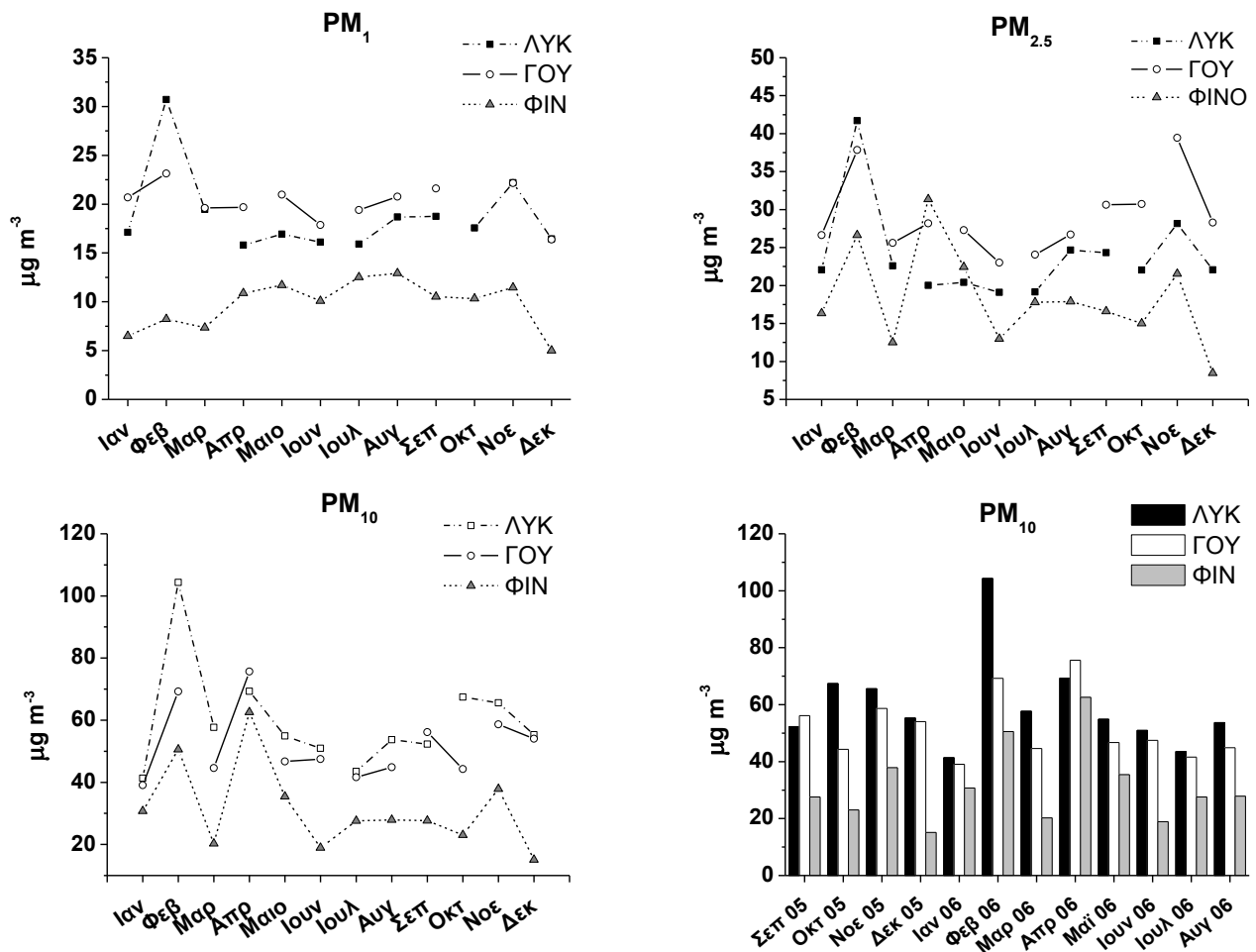
Προηγούμενες εργασίες έχουν αναφερθεί στις υπερβάσεις των επιτρεπτών ορίων της σωματιδιακής ύλης (PM) στην Αττική σύμφωνα με τη νομοθεσία της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Chaloulakou et al., 2005, Grivas et al., 2004, Grivas et al., 2008), επισημαίνοντας την επιτακτική ανάγκη για μείωση των εκπομπών. Η οδηγία 2008/50/EK της Ε.Ε. θεωρεί πως οι πληροφορίες για τα σωματίδια που προέρχονται από φυσικές πηγές είναι καίριας σημασίας για την αξιολόγηση των PM σωματιδίων καθώς αναγνωρίζει την αδυναμία των μεμονωμένων χωρών όσον αφορά τη μείωση των επιπέδων PM λόγω μεταφορών από απομακρυσμένες περιοχές. Για το λόγο αυτό η παρούσα εργασία επιδιώκει να εκτιμήσει τη σχετική συμμετοχή των τοπικών έναντι των περιφερειακών πηγών των αερολυμάτων που απαντώνται στην ευρύτερη περιοχή της Αττικής.

6.2.1 Σωματιδιακή μάζα

6.2.1.1 Παρουσίαση αποτελεσμάτων

Οι μέσες μηνιαίες συγκεντρώσεις της μάζας των αερολυμάτων PM₁, PM_{2.5} και PM₁₀ των δειγμάτων που συλλέχθηκαν στους σταθμούς δειγματοληψίας Λυκόβρυση (ΛΥΚ), Γουδή (ΓΟΥ) και Φινοκαλιά (ΦΙΝ) καθώς και η μηνιαία διακύμανση στα PM₁₀ σωματίδια καθ' όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας παρουσιάζονται στα *Σχήματα 6.1α-δ*. Ο αριθμητικός μέσος όρος, η τυπική απόκλιση, η διάμεσος και το εύρος των τιμών στα 3 κλάσματα μεγέθους των αερολυμάτων σε ετήσια βάση δίνονται στον *Πίνακα 6.1*. Είναι φανερή η αυξητική τάση της συγκέντρωσης των σωματιδίων από την περιοχή φυσικού υποβάθρου προς την προαστιακή και τέλος την αστική περιοχή κύρια στα PM_{2.5} και PM₁.

⁵ Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στη δημοσίευση *Theodosi et al., 2011 (Παράρτημα)*.



Σχήμα 6.1 Εποχική διακύμανση της συγκέντρωσης των σωματιδίων (α) PM_{1} , (β) $PM_{2.5}$ και (γ-δ) PM_{10} ($\mu\text{g m}^{-3}$) στη Λυκόβρυση (ΛΥΚ), Γουδή (ΓΟΥ) και Φινοκαλιά (ΦΙΝ) κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας Σεπτέμβριος 2005 – Αύγουστος 2006.

Οι μέσες ετήσιες τιμές των σωματιδίων PM_{10} στις δύο τοποθεσίες της Αττικής υπερβαίνουν το ετήσιο όριο των $40 \mu\text{g m}^{-3}$ που έχει θεσπίσει η Ε.Ε. καθώς και το αντίστοιχο όριο του 24ώρου που έχει καθοριστεί στα $50 \mu\text{g m}^{-3}$. Οι συγκεντρώσεις στην περιοχή του Γουδή ξεπέρασαν το όριο της 24ωρης τιμής σε ποσοστό 44% για το σύνολο της δειγματοληψίας, ποσοστό που ανέρχεται στο 51% στη Λυκόβρυση. Ακόμη και στο σταθμό υποβάθρου της Φινοκαλιάς το συγκριμένο όριο ξεπεράστηκε σε ποσοστό 6% για όλη τη διάρκεια του έτους, υποδηλώνοντας υψηλά επίπεδα στην περιοχή υπό συγκεκριμένες μετεωρολογικές συνθήκες

Πίνακας 6.1 Η μέση ετήσια συγκέντρωση της μάζας των αερολυμάτων ($\mu\text{g m}^{-3}$) στη Λυκόβρυση, στην περιοχή του Γουδή και στη Φινοκαλιά κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας Σεπτέμβριος 2005 – Αύγουστος 2006 (Theodosi et al., 2011, Koulouri et al., 2008a,b).

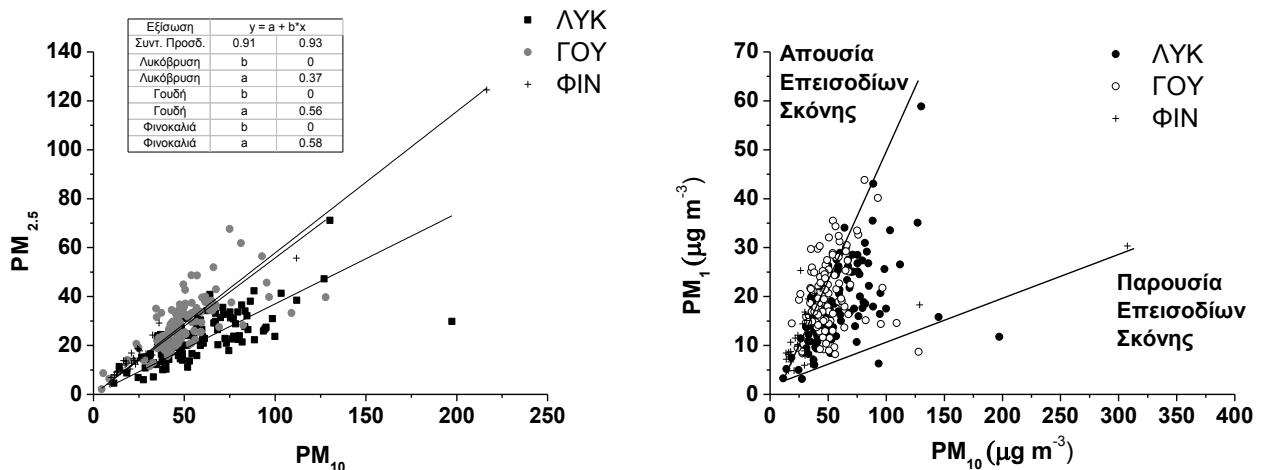
Σωματιδιακή Ύλη ($\mu\text{g m}^{-3}$)		Μέσος Όρος	Τυπική Απόκλιση	Διάμεσος	Ελάχιστη Τιμή	Μέγιστη Τιμή
Παρούσα Μελέτη, Λυκόβρυση	<i>PM₁</i>	18.6	9.1	16.9	3.1	58.9
	<i>PM_{2.5}</i>	23.5	10.8	21.8	4.6	71.2
	<i>PM₁₀</i>	59.0	28.4	51.8	11.3	197.3
Παρούσα Μελέτη, Γουδή	<i>PM₁</i>	20.2	7.4	18.7	8.2	43.8
	<i>PM_{2.5}</i>	29.4	10.3	28.4	11.5	67.7
	<i>PM₁₀</i>	53.6	29.6	47.7	18.7	299.9
Παρούσα Μελέτη, Φινοκαλιά	<i>PM₁</i>	10.1	5.0	9.8	2.7	27.8
	<i>PM_{2.5}</i>	18.2	16.2	14.9	4.1	124.5
	<i>PM₁₀</i>	37.0	54.2	24.3	13.7	307.5

6.2.1.2 Συσχετίσεις μεταξύ κλασμάτων της σωματιδιακής ύλης

Στην ευρύτερη περιοχή της Αττικής παρατηρείται σημαντική συσχέτιση μεταξύ $PM_{2.5}$ και PM_{10} σωματιδίων και για τις δύο περιοχές (Σχήμα 6.2a), γεγονός που μπορεί να οφείλεται στην παρουσία στοιχείων εδαφικής προέλευσης στα σωματίδια $PM_{2.5}$. Στην Κεντρική Αθήνα (Γουδή, 0.56) παρατηρείται μια σχετική ομοιογένεια του λόγου με τους αντίστοιχους που έχουν αναφερθεί από τους Chaloulakou et al. (2003, 2005), Sillanpää et al. (2005) και Karageorgos and Rapsomanikis (2007) για μετρήσεις σε αστικές περιοχές (0.51-0.72), καθώς και στην περιοχή υποβάθρου της Φινοκαλιάς (0.58). Αντίθετα η Λυκόβρυση εμφανίζει μικρότερο ποσοστό (0.37) που σχετίζεται με τα χαρακτηριστικά της χρήσης της γης στη γύρω περιοχή (κυρίως χωματόδρομοι και ανοικοδόμητη γη), η οποία ευνοεί την εναιώρηση σωματιδίων του εδάφους.

Ωστόσο μεταξύ PM_1 και PM_{10} παρουσιάστηκε σχετική διακύμανση των τιμών (Σχήμα 6.2β). Στη Φινοκαλιά η σχέση μεταξύ των 2 κλασμάτων αποκάλυψε την ύπαρξη δύο ευδιάκριτων ομάδων, ενδεικτικό της παρουσίας και απουσίας επεισοδίων μεταφοράς ορυκτής σκόνης (Koulouri et. al., 2008b). Αντίστοιχα για τους δυο σταθμούς της Αττικής, οι λόγοι

PM_1/PM_{10} μεταβάλλονται από 1:1.1 έως 1:2.1 απουσία σκόνης και 1:11 έως 1:5.8 παρουσία επεισοδίων ορυκτής σκόνης. Τα αποτελέσματα ενισχύουν το συμπέρασμα των Gerasopoulos et al. (2007) και Querol et al. (2009) ότι στη Μεσόγειο, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας της σωματιδιακής ύλης σε ορυκτή σκόνη, η παρακολούθηση των PM_1 αντί των $PM_{2.5}$ μπορούν να παρέχουν αντιπροσωπευτικότερες πληροφορίες για τα στοιχεία ανθρωπογενούς προέλευσης καθώς κατανομούνται στα σωματίδια $< 1 \mu m$.



Σχήμα 6.2 Οι λόγοι (α) $PM_{2.5}/PM_{10}$ και (β) PM_1/PM_{10} παρουσία και απουσία επεισοδίων μεταφοράς ορυκτής σκόνης για τον προαστιακό (ΛΥΚ), αστικό (ΓΟΥ) και φυσικό σταθμό υποβάθρου (ΦΙΝ).

6.2.1.3 Εποχική διακύμανση

Ταυτόσημη εποχική τάση παρατηρήθηκε τόσο για τις δυο περιοχές της Αττικής όσο και για την περιοχή υποβάθρου (Σχήματα 6.1α-δ). Τα σωματίδια $PM_{2.5}$ και PM_{10} εμφανίζουν μέγιστα το Φεβρουάριο και τον Απρίλιο, λόγω της μεταφοράς ορυκτής σκόνης από τη Βόρεια Αφρική. Τα επεισόδια μεταφοράς ορυκτής σκόνης ήταν τόσο έντονα ώστε να καλύψουν τις διαφορές των επιπέδων στα αστικά κέντρα και τη Φινοκαλιά (περίπτωση Απριλίου 2006, $PM_{2.5}$ και PM_{10}).

Κατά τη θερμή περίοδο (Απρίλιος-Σεπτέμβριος) ο λόγος των PM_1 σωματιδίων στους τρεις σταθμούς κυμάνθηκε από 1.1 έως 1.3, ενώ κατά τη διάρκεια της ψυχρής (Οκτώβριος-Μάρτιος) ήταν σημαντικά μεγαλύτερος και διακυμάνθηκε μεταξύ 1.6 και 1.7. Οι πιο έντονες ανθρωπογενείς δραστηριότητες στην Αττική κατά τη διάρκεια του χειμώνα (π.χ. θέρμανση), σε συνδυασμό με το πιο χαμηλό οριακό στρώμα μπορούν να εξηγήσουν τη διαφορά κατά τη χειμερινή περίοδο. Κατά τη θερμή περίοδο, η αυξημένη ατμοσφαιρική ανάμιξη ευνοεί την

κυκλοφορία του αέρα στην ευρύτερη περιοχή της Αττικής, αλλά και τη μεταφορά αερίων μαζών από μακρινές αποστάσεις.

Όσον αφορά το αδρό κλάσμα (PM_{1-10}) δεν παρατηρήθηκε κάποια εποχική τάση. Η συνεισφορά του εδάφους είναι έκδηλη στις αστικές περιοχές καθ' όλη την διάρκεια του έτους. Πράγματι, ο λόγος Γουδή/Φινοκαλιά κυμαίνεται μεταξύ 2.3 και 2.4 κατά τη διάρκεια της θερμής και ψυχρής περιόδου αντίστοιχα, όπου για τη Λυκόβρυση οι αντίστοιχες τιμές ήταν 2.8 και 3.1. Όπως συζητήθηκε στην *Παράγραφο 6.2.1.2* οι μεγαλύτεροι λόγοι στη Λυκόβρυση οφείλονται στο μεγαλύτερο αδρό κλάσμα στην περιοχή. Η διαφορά στην ευθεία συσχέτισης μεταξύ Ca και των PM σωματιδίων ανάμεσα στην αγροτική και τις αστικές περιοχές υποδεικνύει πως περίπου το 1/3 ήταν φυσικής προέλευσης, προτείνοντας πως εκτός από το περιφερειακό υπόβαθρο της Φινοκαλιάς τα αερολύματα σχετίζονται και με την κυκλοφορία των οχημάτων στις δύο περιοχές της Αθήνας.

6.2.2 Μεταλλικά στοιχεία

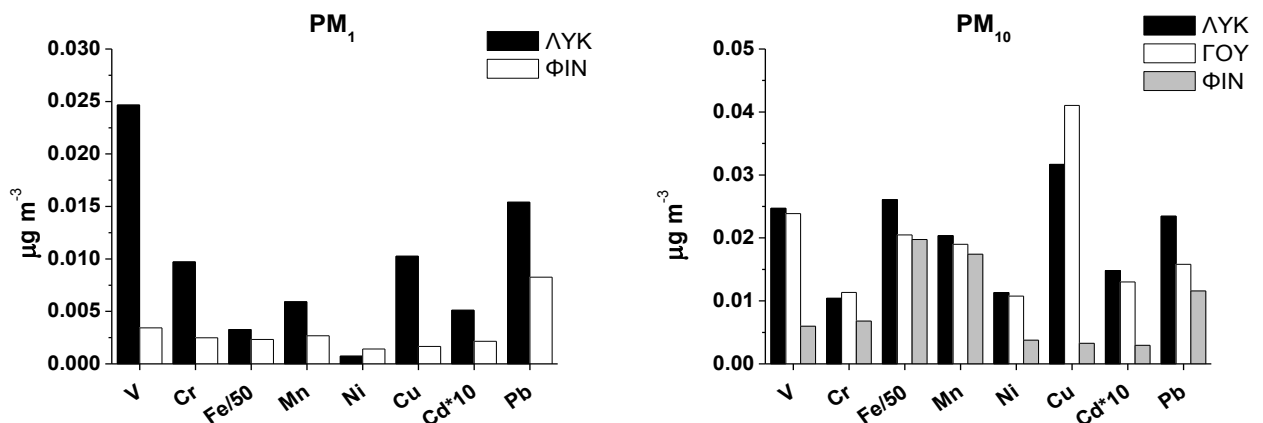
6.2.2.1 Παρουσίαση αποτελεσμάτων

Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων προσδιορίστηκαν στα PM_1 και PM_{10} σωματίδια για την Λυκόβρυση και PM_{10} σωματίδια για την περιοχή του Γουδή. Οι μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις όλων των μετάλλων που αναλύθηκαν παρουσιάζονται στον *Πίνακα 6.2* και στα *Σχήματα 6.3α* και *β*.

Σε γενικές γραμμές, οι συγκεντρώσεις των υπό μελέτη στοιχείων στα PM_{10} ήταν συγκρίσιμες με εκείνες που προσδιορίστηκαν στο κέντρο της Αθήνας σε προηγούμενες μελέτες (Manalis et al., 2005, Karegeorgos and Rapsomanikis, 2007, Karanasiou et al., 2007). Σημαντικές διαφορές διαπιστώθηκαν στις συγκεντρώσεις του Pb, όπου και παρατηρείται μείωση με την πάροδο των χρόνων, λόγω της παλαιότερης χρήσης του Pb στη βενζίνη (2001-2006). Ας σημειωθεί ότι είναι η πρώτη φορά που προσδιορίζεται η εναπόθεση μετάλλων στα σωματίδια PM_1 , συνεπώς είναι ενδιαφέρον να αναλύσουμε την κατανομή τους.

Πίνακας 6.2 Μέση ετήσια συγκέντρωση των μετάλλων ($\mu\text{g m}^{-3}$) στα αερολύματα της Λυκόβρυσης (PM_1 και PM_{10}) και στην περιοχή του Γουδή (PM_{10}) για το διάστημα της δειγματοληψίας (Theodosi et al., 2011).

PM ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Λυκόβρυση		Γουδή
	PM_1	PM_{10}	PM_{10}
V	0.025	0.025	0.024
Cr	0.010	0.010	0.011
Fe	0.164	1.304	1.024
Mn	0.006	0.020	0.019
Ni	0.001	0.011	0.011
Cu	0.010	0.032	0.041
Cd	0.001	0.001	0.001
Pb	0.015	0.023	0.016



Σχήμα 6.3 Ετήσιες συγκεντρώσεις των μετάλλων ($\mu\text{g m}^{-3}$) για τους τρεις σταθμούς δειγματοληψίας (α) στα PM_1 και (β) στα PM_{10} .

6.2.2.2 Συσχετίσεις μεταλλικών στοιχείων

Στον Πίνακα 6.3 παρουσιάζονται ενδεικτικά οι συσχετίσεις των μεταλλικών στοιχείων που αναλύθηκαν στα σωματίδια PM_{10} στην περιοχή του Γουδή. Σύμφωνα με τον συντελεστή r , για ποσοστό αβεβαιότητας 1%, στατιστικά σημαντικές θεωρούνται οι συσχετίσεις με $r < 0.01$ και άρα για τα PM_1 , PM_{10} σωματίδια στη Λυκόβρυση και τα PM_{10} σωματίδια στην περιοχή του Γουδή οι συσχετίσεις με $R^2 > 0.19$, 0.13 και 0.22, αντίστοιχα.

Τα στοιχεία Fe και Mn εμφανίζουν στατιστικά σημαντική συσχέτιση στα PM_{10} σωματίδια ($R^2 > 0.45$), άλλα και στα PM_1 σωματίδια της Λυκόβρυσης, ενδεικτικό της κοινής τους

προέλευσης, χωρίς να μπορούμε να καταλήξουμε με βεβαιότητα καθώς πρόκειται για στοιχεία μικτής προέλευσης. Η συσχέτιση τους ωστόσο με στοιχεία που προέρχονται από ανθρώπινες δραστηριότητες όπως τα Ni, Cu, Cd και Pb για τις δυο περιοχές οδηγεί στο συμπέρασμα ότι πρόκειται για αστική σκόνη, η οποία έχει πολύπλοκη χημική σύσταση που συγκεντρώνει σωματίδια από φυσικές πηγές και ανθρώπινες δραστηριότητες.

Επιπλέον, όπως ήταν αναμενόμενο στατιστικά σημαντικές συσχετίσεις παρατηρήθηκαν μεταξύ των Cr, V και Ni στα αιωρούμενα PM₁₀ σωματίδια που μπορεί να αποδοθεί στην καύση πετρελαίου (Kavouras et al., 1999).

Μια άλλη ομάδα μετάλλων με σημαντική συσχέτιση είναι το Ni με το Cd, στο σταθμό της Λυκόβρυσης και για τα δύο κλάσματα, καθώς και του Ni με τα Cu και Pb στην περιοχή του Γουδή, τα οποία σχετίζονται με τις εκπομπές των οχημάτων. Συγκεκριμένα, η παρουσία Ni δηλώνει αερολύματα τα οποία όπως αναφέραμε προέκυψαν από καύσεις πετρελαίου, ενώ τα Cu, Pb καθώς και Zn, Sb, Ba, S απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα ως το αποτέλεσμα μηχανικών διεργασιών όπως η φθορά των φρένων, των ελαστικών ακόμα και του συμπλέκτη (Adachi et al., 2004, Lough et al., 2005).

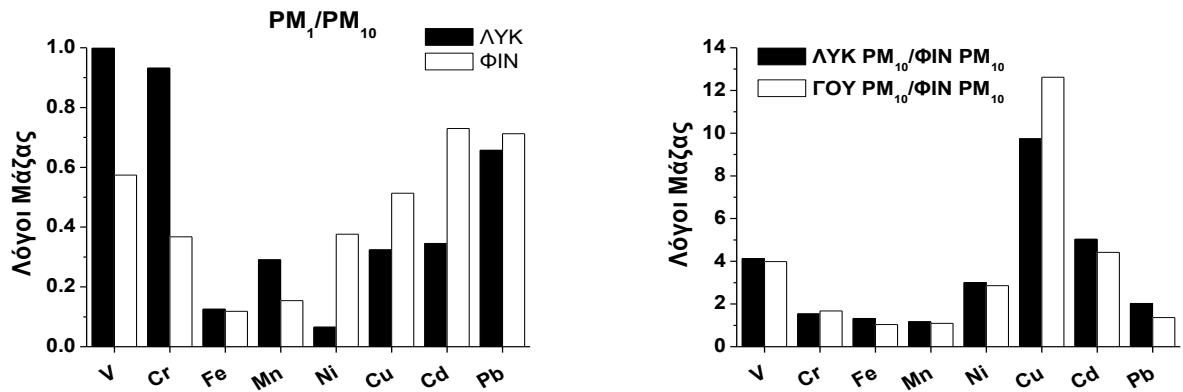
Πίνακας 6.3 Συντελεστής προσδιορισμού (R^2) για τις συγκεντρώσεις των μεταλλικών στοιχείων στα PM₁₀ σωματίδια στην περιοχή του Γουδή.

ΓΟΥ-PM ₁₀	V	Cr	Fe	Mn	Ni	Cu	Cd	Pb
V	1.00							
Cr	0.40	1.00						
Fe	0.03	0.08	1.00					
Mn	0.00	0.05	0.87	1.00				
Ni	0.56	0.64	0.09	0.05	1.00			
Cu	0.14	0.22	0.16	0.10	0.26	1.00		
Cd	0.00	0.08	0.04	0.00	0.05	0.06	1.00	
Pb	0.18	0.04	0.08	0.06	0.32	0.23	0.02	1.00

6.2.2.3 Συσχετίσεις μεταξύ κλασμάτων στα μεταλλικά στοιχεία

Ο λόγος PM₁/PM₁₀ της συγκέντρωσης των μετάλλων παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.4α για τη Λυκόβρυση και συγκρίνεται με αποτελέσματα από το σταθμό της Φινοκαλιάς (Koulouri et al., 2008b, Παράγραφος 5.2). Η πλειοψηφία των μετάλλων κατανέμεται στα αδρά σωματίδια με λόγο PM₁/PM₁₀ μικρότερο του 0.6 (0.12-0.57), που αποτελεί ένδειξη φυσικής πηγής προέλευσης των μετάλλων καθώς συμπεριλαμβάνονται στοιχεία όπως Fe και Mn. Στοιχεία όπως Cr, V και Pb περιορίστηκαν στο λεπτό κλάσμα ενδεικτικό της ανθρωπογενής

προέλευσης τους. Γενικά παρατηρείται πως στην κατανομή των μετάλλων παρατηρούνται ομοιότητες μεταξύ της ευρύτερης περιοχής της Αττικής και της Φινοκαλιάς (Παράγραφος 5.2.2).



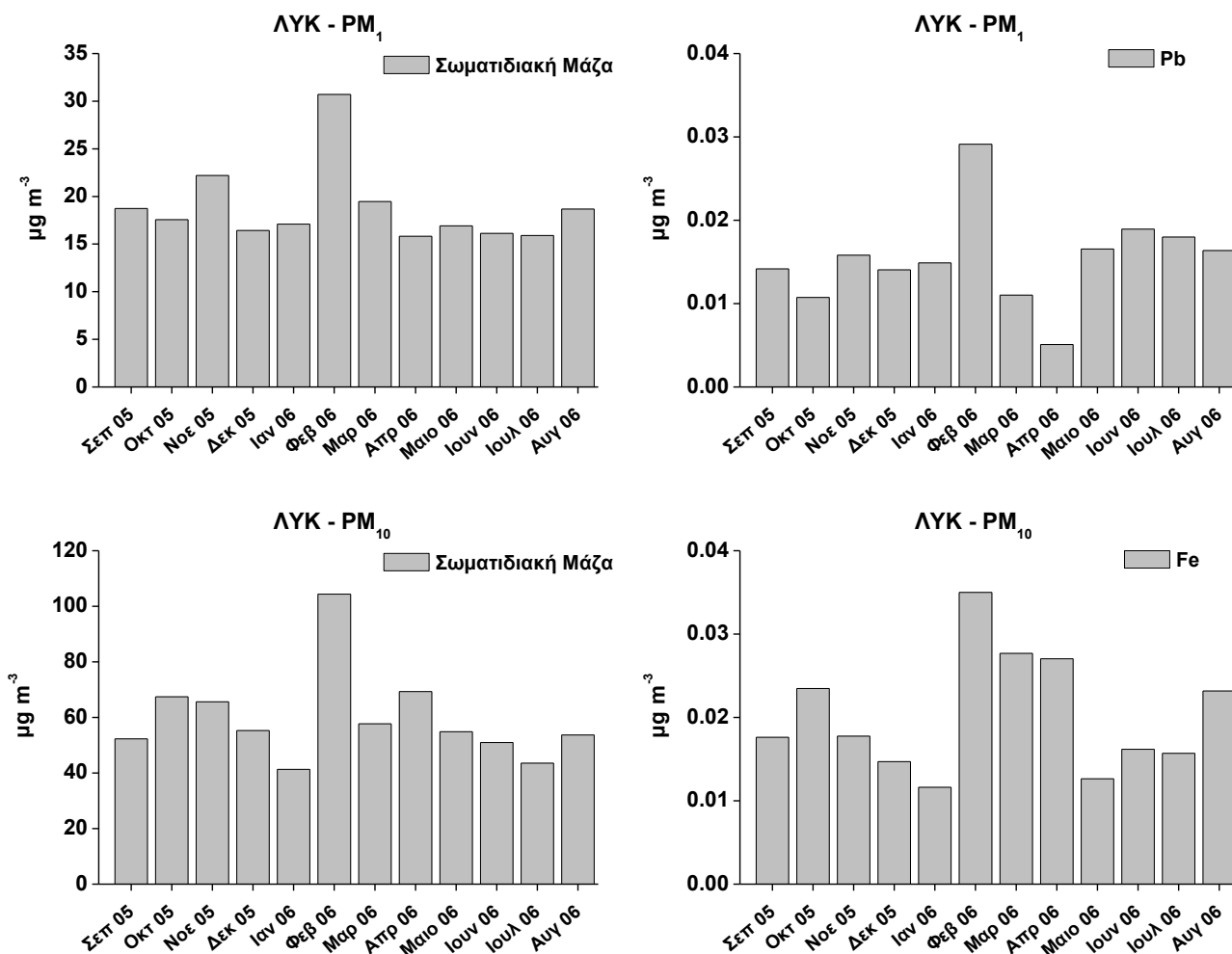
Σχήμα 6.4 Οι λόγοι (α) PM_1/PM_{10} για την περιοχή Λυκόβρυση και Φινοκαλιά και (β) $ΛΥΚ/ΦΙΝ$, $ΓΟΥ/ΦΙΝ$ για τα PM_{10} σωματίδια (Theodosi et al., 2011).

Στο Σχήμα 6.4β παρουσιάζονται οι συσχετίσεις των μετάλλων στα PM_{10} σωματίδια της Αττικής σε σχέση με την Φινοκαλιά. Με βάση το λόγο Αττική/Φινοκαλιά καταλήγουμε πως τα μέταλλα ομαδοποιούνται σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία αποτελείται από τα Fe, Mn και Pb και Cr με λόγο μικρότερο του 2 ή κοντά στο 1. Η μεταφορά αερίων μαζών από μακρινές περιοχές όπως οι άνυδρες περιοχές της Σαχάρας αντιπροσωπεύουν την κύρια πηγή των Fe, Mn και Cr. Η ανάλυση ρετροπορειών επιβεβαιώνει την παραπάνω παραδοχή καθώς τα προαναφερθέντα στοιχεία παρουσίασαν τις υψηλότερες τιμές σε αέριες μάζες που προέρχονται από την εν λόγω περιοχή (δεν παρουσιάζεται). Ο Pb επίσης σχετίζεται με τη μεταφορά από τον Νότο (χώρες της Βόρειας Αφρικής), καθώς χρησιμοποιείται ως πρόσθετο στη βενζίνη (Παράγραφος 7.3.1.3).

Στην δεύτερη κατηγορία ανήκουν τα στοιχεία V, Ni, Cd και ιδιαίτερα ο Cu, όπου φαίνεται να έχουν τοπική πηγή προέλευσης, καθώς ο λόγος Αττική/Φινοκαλιά είναι μεγαλύτερος από 2. Η καύση ορυκτών καυσίμων για το V, Ni και Cd, ενώ η κυκλοφορία των οχημάτων για το Cu (Weckwerth, 2001) θεωρούνται ως οι κύριες πηγές των προαναφερθέντων μετάλλων. Το παρόν επιβεβαιώνεται και από την έλλειψη αντιστοιχίας μεταξύ αυτών των στοιχείων εντός της Αττικής υποδεικνύοντας την σημαντική συμβολή των τοπικών και όχι περιφερειακών πηγών.

6.2.2.4 Χωρική και Εποχική Διακύμανση στην Αττική

Η εποχική διακύμανση της σωματιδιακής μάζας και ενδεικτικών μετάλλων στα δείγματα PM_{10} , PM_{10} στην περιοχή της Λυκόβρυσης παρουσιάζονται στα Σχήματα 6.5 σε $\mu\text{g m}^{-3}$.



Σχήμα 6.5 Εποχική διακύμανση συγκέντρωσης της σωματιδιακής μάζας και των μετάλλων Fe και Pb σε $\mu\text{g m}^{-3}$ στα σωματίδια PM_1 και PM_{10} στη Λυκόβρυση.

Στα PM_{10} σωματίδια, τόσο στη Λυκόβρυση όσο και στην περιοχή του Γουδής, τα μέταλλα Fe και Mn παρουσιάζουν εποχική διακύμανση με μέγιστα το χειμώνα και τη θερινή περίοδο, ενδεικτικό της μεταφοράς ορυκτής σκόνης. Στα λεπτά σωματίδια το Mn εμφανίζει χειμωνιάτικη κορυφή σε συνδυασμό με μια δεύτερη εξίσου σημαντική το φθινόπωρο, ενώ ο Fe στο λεπτό κλάσμα δεν εμφανίζει καμία διακύμανση με βάση την εποχικότητα.

Για το σταθμό της Λυκόβρυσσης η σωματιδιακή μάζα των λεπτόκοκκων σωματιδίων δεν παρουσίασε ιδιαίτερη εποχική διακύμανση. Τα V και Pb διαπιστώθηκε πως εμφανίζουν τις μέγιστες συγκεντρώσεις τους το χειμώνα. Είναι αναμενόμενο μέταλλα όπως V και Pb να παρουσιάζουν υψηλότερες συγκεντρώσεις κατά τη διάρκεια του χειμώνα καθώς εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα από ανθρώπινες δραστηριότητες, οι οποίες εντείνονται κυρίως εκείνη την περίοδο. Συγκεκριμένα το V αποδίδεται στην αυξημένη καύση πετρελαίου εξαιτίας της λειτουργίας των καυστήρων της κεντρικής θέρμανσης (Yatin et al., 2000). Κατά σύμβαση, τα περισσότερα επεισόδια αέριας ρύπανσης στην Αττική παρατηρούνται τον χειμώνα όταν η ένταση του ανέμου είναι ασθενής και το στρώμα ανάμιξης έχει μικρό ύψος (Kassomenos et al., 1995). Οι μέγιστες συγκεντρώσεις των Cr, Ni, Cu και Cd παρατηρούνται κατά τους θερινούς μήνες (Ιούνιο-Ιούλιο), όπως και στην περιοχή υποβάθρου της Φινοκαλιάς (Παράγραφος 5.2.5). Αξίζει σε αυτό το σημείο να υπενθυμίζουμε πως η συγκεκριμένη περιοχή είναι προάστιο (κυρίως ανοικοδόμητη γη και χωματόδρομοι), με αποτέλεσμα τα προαναφερθέντα στοιχεία που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα από ανθρώπινες δραστηριότητες να εμφανίζουν μέγιστα το καλοκαίρι καθώς στην περιοχή επικρατούν κυρίως Β/ΒΔ και ΒΑ άνεμοι, οι οποίοι εμπλουτίζουν την ατμόσφαιρα με ανθρωπογενείς ρύπους προερχόμενους από την Βόρεια και Κεντρική Ευρώπη.

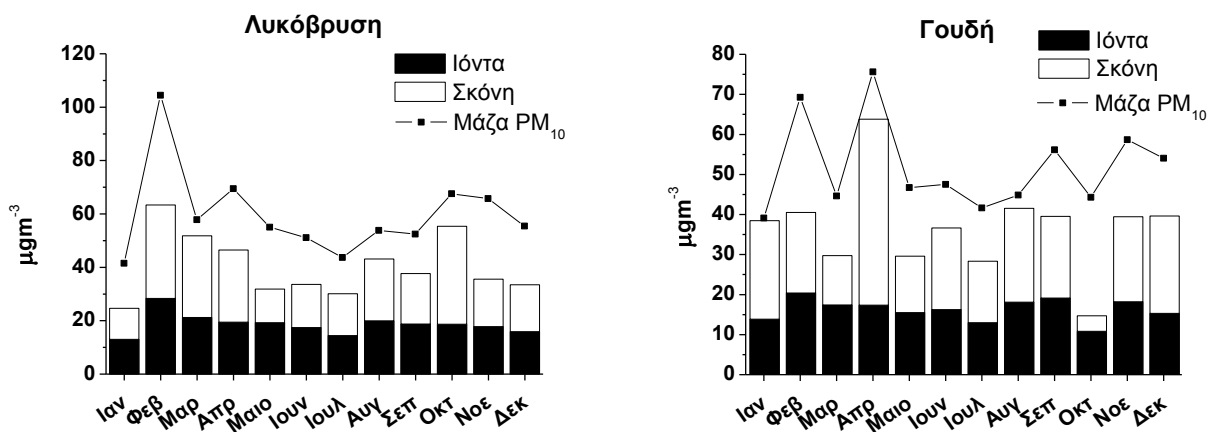
Η εποχική διακύμανση των V, Cr, Ni και Cu στα PM_{10} σωματίδια της Λυκόβρυσσης είναι όμοια με τα λεπτόκοκκα σωματίδια με μέγιστες συγκεντρώσεις κατά την θερινή περίοδο (Μάιο έως Ιούλιο). Αντίστοιχα με τα PM_1 σωματίδια της περιοχής ο Pb εμφανίσει μέγιστα το χειμώνα.

Για τα PM_{10} σωματίδια στο κέντρο της Αττικής όπως ήταν αναμενόμενο διαπιστώθηκε εποχική διακύμανση των V, Cr, Ni, Cu και του Pb με μέγιστες συγκεντρώσεις κατά την ψυχρή περίοδο η οποία αποδίδεται στην λειτουργία της των καυστήρων της κεντρικής θέρμανσης, στην κίνηση των οχημάτων αλλά και στις μετεωρολογικές συνθήκες.

6.2.3 Ποσοστιαία συμμετοχή σκόνης στην κατανομή της μάζας των αερολυμάτων της Αττικής

Το περιεχόμενο των δειγμάτων σε σκόνη εκτιμήθηκε τόσο μέσω του Fe όσο και μέσω του Mn, όπως περιγράφεται από τους Guieu et al., 2002 και Wedepohl, 1995, δίνοντας συγκρίσιμα αποτελέσματα. Τα αποτελέσματα της κατανομής μάζας των αερολυμάτων στην

περιοχή της Αττικής σε μηνιαία βάση όπως προσδιορίστηκαν για το κλάσμα των PM_{10} σωματιδίων και στις δυο περιοχές της Αττικής παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα σε σύγκριση με τη μάζα της αντίστοιχης σωματιδιακής ύλης.

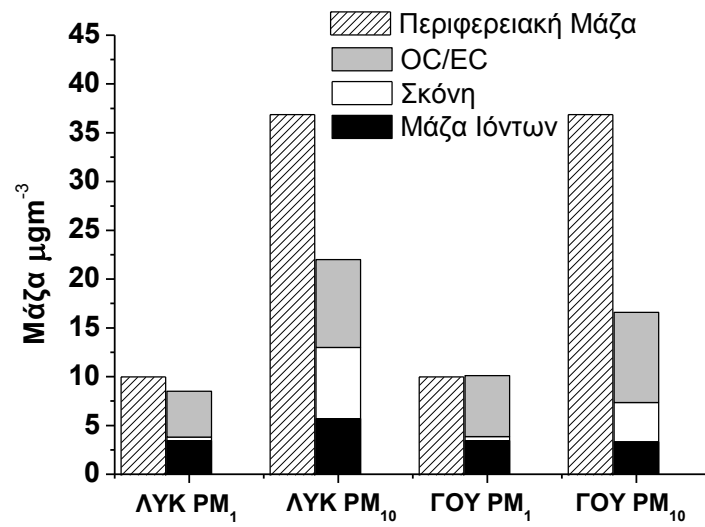


Σχήμα 6.6 Κατανομή χημικής μάζας (σκόνη και ιόντα) και συνολικής σωματιδιακής μάζας (Μάζα PM_{10}) (α) στην Λυκόβρυση και (β) στην περιοχή του Γουδή (Theodosi et al., 2011).

Συνολικά η σκόνη αντιπροσωπεύει το 36-46% της συνολικής σωματιδιακής μάζας των PM_{10} σωματιδίων και στις δύο περιοχές της Αττικής με μεγαλύτερη συνεισφορά κατά την διάρκεια της άνοιξης και φθινοπώρου, που σχετίζεται με τη συχνή εμφάνιση της μεταφοράς της ορυκτής σκόνης από τη Σαχάρα στην Ανατολική Μεσόγειο και στην επαναιώρηση σκόνης λόγω της κυκλοφορίας των οχημάτων.

6.2.4 Συνεισφορά τοπικών έναντι περιφερειακών πηγών στην Αττική

Η σχετική συνεισφορά των περιφερειακών και τοπικών πηγών στα επίπεδα των PM σωματιδίων στην ευρύτερη περιοχή της Αττικής μπορεί να προσδιοριστεί θεωρώντας ως περιφερειακή συνεισφορά των PM τις μετρήσεις των αερολυμάτων από τη Φινοκαλιά, τόσο για τα σωματίδια στο κλάσμα PM_1 όσο και στα PM_{10} . Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.7, όπου η πρώτη στήλη αντιστοιχεί στην συνεισφορά PM από την περιφερειακή πηγή υποβάθρου της Φινοκαλιάς και η δεύτερη στις τοπικές πηγές ($PM_{Αττική} - PM_{Φινοκαλιά}$). Όπως ήταν αναμενόμενο η σκόνη από τις τοπικές πηγές (κυρίως επαναιώρηση) συμβάλλει σημαντικά στην τοπική μάζα των σωματιδίων PM_{10} μέχρι και 33% της συνολικής μάζας των PM , ενώ η συμβολή της μειώνεται στο 3-4% στα PM_1 .



Σχήμα 6.7 Σχετική συμβολή των περιφερειακών και τοπικών πηγών στα επίπεδα των PM₁ και PM₁₀ σωματιδίων στη Λυκόβρυση και την περιοχή του Γουδή.

6.3 ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΑ ΣΤΗΝ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥΠΟΛΗ⁶

Στην ενότητα αυτή θα αναφερθούμε στο μεταλλικό κλάσμα αερολυμάτων, η συλλογή των οποίων πραγματοποιήθηκε σε μια από τις πιο πυκνοκατοικημένες περιοχές του κόσμου την Κωνσταντινούπολη και για τα οποία έχει πραγματοποιηθεί η πλήρης χημική τους σύσταση (Theodosi et al., 2010c). Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε σε ημερήσια βάση και τα δείγματα PM₁₀ (D_a≤10 μm) συλλέχθηκαν για διάστημα 20 μηνών (11/2007-06/2009). Στα πλαίσια της προσπάθειας να συγκεντρωθούν κατά το δυνατόν περισσότερες πληροφορίες θα γίνει διερεύνηση της εποχικής και ημερήσιας διακύμανσης των συγκεντρώσεων των στοιχείων, θα μελετηθεί το ποσοστό της σκόνης στην περιοχή, ενώ τέλος θα πραγματοποιηθεί εκτίμηση των πηγών και γενικότερα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην ευρύτερη περιοχή της Κωνσταντινούπολης. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα που παρατίθενται σχετικά με την κατανομή της μάζας των σωματιδίων PM₁₀ στην Κωνσταντινούπολη είναι η πρώτη ολοκληρωμένη μελέτη που αφορά στη χημική σύσταση για την ευρύτερη περιοχή της Κωνσταντινούπολης.

6.3.1 Γενικά Χαρακτηριστικά – Αντιπροσωπευτικότητα περιοχής δειγματοληψίας

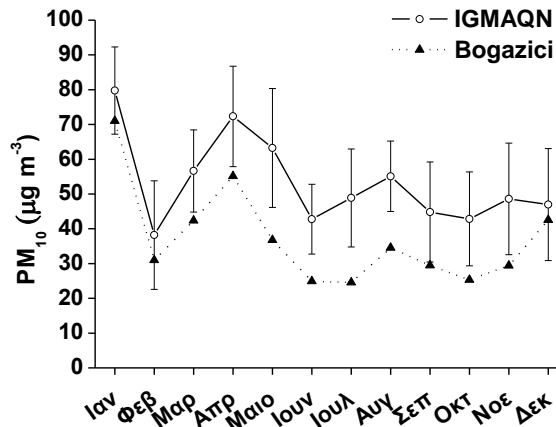
Κρίνεται σκόπιμο πριν γίνει οποιαδήποτε συζήτηση για τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας να αναφερθούν κάποια στοιχεία σχετικά με την αντιπροσωπευτικότητά της περιοχής δειγματοληψίας στην ευρύτερη περιοχή της Κωνσταντινούπολης.

Για να επιτευχθεί το παραπάνω, τα αποτελέσματα των PM₁₀ σωματιδίων που συλλέχθηκαν από το Πανεπιστήμιο Βοğaziçi συσχετίστηκαν με αποτελέσματα από συνολικά 9 αστικούς σταθμούς με έντονη κυκλοφορία σε ολόκληρη την Κωνσταντινούπολη (Istanbul Greater Municipality Air Quality Network, IGMAQN, İm, 2009, Theodosi et al., 2010c).

Η συσχέτιση επιβεβαίωσε πως οι μετρήσεις στο Πανεπιστήμιο του Βοğaziçi όχι μόνο διατηρούν την ίδια εποχική διακύμανση με τους άλλους σταθμούς (κλίση=0.97 και R²=0.77), αλλά και την ίδια διακύμανση όσον αφορά την ημερήσια μεταβολή τους, με μέγιστη

⁶ Στις δημοσιεύσεις Theodosi et al., 2010c και Koçak et al., 2011 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του συγκεκριμένου κεφαλαίου (βλέπε Παράρτημα).

απόκλιση να παρατηρείται το καλοκαίρι γεγονός που πιθανώς οφείλεται σε μετεωρολογικές συνθήκες και στην εντονότερη μεταφορά αερίων μαζών στο σταθμό μας ⁷.



Σχήμα 6.8 Εποχική διακύμανση των PM_{10} σωματιδίων στο Πανεπιστήμιο Βοğaziçi και μέση μηνιαία τιμή από τους εννέα σταθμούς στην ευρύτερη περιοχή της Κωνσταντινούπολης (IGMAQN).

Η μέση ετήσια συγκέντρωση των PM_{10} στην παρούσα μελέτη προσδιορίστηκε ίση με $39.1 \pm 25.2 \mu\text{g m}^{-3}$ (διάμεση τιμή $29.7 \mu\text{g m}^{-3}$). Όπως παρατηρείται κυμαίνεται περίπου στα ίδια επίπεδα με τα αποτελέσματα για την προαστιακή περιοχή της Κωνσταντινούπολης (Karaca et al., 2005, $47.1 \mu\text{g m}^{-3}$), καθώς και άλλων αστικών περιοχών μεγάλων Ευρωπαϊκών πόλεων (Putaud et al., 2004, Manalis et al., 2005, 25 έως κατά προσέγγιση 47 και $41.4 \mu\text{g m}^{-3}$, αντιστοίχως).

6.3.2 Παρουσίαση αποτελεσμάτων

6.3.2.1 Συγκεντρώσεις μετάλλων

Μέσω της αρκετά μεγάλης χρονοσειρά δεδομένων από τα συνολικά 325 δείγματα αερολυμάτων PM_{10} στην Κωνσταντινούπολη προκύπτει η μέση ετήσια τιμή των μετάλλων σε $\mu\text{g m}^{-3}$. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 6.4, όπου παρουσιάζονται και δεδομένα από παρόμοιες μελέτες σε διάφορες περιοχές.

⁷ Αναλυτικότερα η παρουσίαση της εποχικής και ημερήσιας διακύμανσης τους παρατίθεται στην Ενότητα 3.1 της δημοσίευσης Theodosi et al., 2010c (Παράρτημα).

Συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις των μετάλλων που αποτελούν συστατικά του στερεού φλοιού της γης (Al και Ti) και μέταλλα ανθρωπογενούς προέλευσης (Cr, Ni, Cd και Pb) διαπιστώνεται πως οι συγκεντρώσεις της παρούσας μελέτης βρίσκονται στο ίδιο εύρος τιμών με τα αποτελέσματα από την περιοχή της Αθήνας και τις αγροτικές περιοχές της Τουρκίας. Ωστόσο είναι χαμηλότερες από αυτές που έχουν αναφερθεί στο παρελθόν για προάστιο στην ίδια περιοχή.

Πίνακας 6.4 Σύγκριση της ετήσιας συγκέντρωσης των μετάλλων ($\mu\text{g m}^{-3}$) της παρούσας εργασίας με την ήδη υπάρχουσα βιβλιογραφία.

PM ₁₀	Güllü et al. (2000)	Koçak et al. (2007)	Karaca et al. (2008)	Manalis et al. (2005)	Παρούσα Μελέτη
Al	0.30	-	5.92	-	0.74
Ca	-	1.89	5.40	-	2.84
Ti	0.03	0.03	-	-	0.02
V	0.002	0.01	0.019	0.004 - 0.010	0.014
Cr	0.003	0.01	0.200	0.010 - 0.016	0.004
Mn	0.006	0.01	0.037	0.004 - 0.021	0.02
Fe	0.23	0.35	1.52	-	0.70
Ni	0.002	0.00	0.071	0.009 - 0.016	0.007
Cu	-	-	0.065	0.013 - 0.141	0.020
Zn	0.0113	0.01	0.15	-	0.24
Cd	-	-	0.003	0.002 - 0.003	0.001
Pb	0.013	-	0.14	0.025 - 0.071	0.07
Τοποθεσία	Αττάλεια, Τουρκία	Erdemli, Τουρκία	Κων/πολη, Τουρκία	Αθήνα, Ελλάδα	Κων/πολη, Τουρκία
Είδος Περιοχής	Αγροτική	Αγροτική	Προάστιο	Αστική	Αστική

6.3.2.2 Συσχετίσεις μεταλλικών στοιχείων

Στην ενότητα αυτή θα προσδιορίσουμε τις επιμέρους συσχετίσεις των μεταλλικών στοιχείων (R^2), προκειμένου να μελετήσουμε περαιτέρω τα αερολύματα στην περιοχή της Κωνσταντινούπολης και να εξάγουμε πληροφορίες για τις πηγές των μεταλλικών στοιχείων.

Οι συσχετίσεις των μεταλλικών στοιχείων που μετρήθηκαν στα συνολικά 325 δείγματα που συλλέχθηκαν από την περιοχή ανάλυσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.5. Για τον συγκεκριμένο αριθμό δειγμάτων και για ποσοστό αβεβαιότητας 1% ($p < 0.01$), στατιστικά σημαντικές θεωρούνται οι συσχετίσεις μεταξύ των στοιχείων με $R^2 > 0.06$.

Πίνακας 6.5. Συντελεστής προσδιορισμού (R^2) για τις συγκεντρώσεις των μεταλλικών στοιχείων στα 325 δείγματα για την περιοχή της Κωνσταντινούπολης.

	Al	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Al	1.00											
Ca	0.70	1.00										
Ti	0.81	0.78	1.00									
V	0.17	0.04	0.12	1.00								
Cr	0.50	0.62	0.71	0.33	1.00							
Mn	0.49	0.35	0.58	0.47	0.70	1.00						
Fe	0.58	0.23	0.52	0.49	0.61	0.92	1.00					
Ni	0.08	0.20	0.20	0.22	0.28	0.29	0.23	1.00				
Cu	0.12	0.17	0.18	0.41	0.42	0.47	0.41	0.42	1.00			
Zn	0.39	0.96	0.69	0.03	0.57	0.28	0.16	0.19	0.16	1.00		
Cd	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.03	0.02	0.08	0.07	0.00	1.00	
Pb	0.01	0.04	0.04	0.30	0.14	0.29	0.20	0.19	0.42	0.04	0.14	1.00

Όπως ήταν αναμενόμενο στατιστικά σημαντικές συσχετίσεις παρατηρήθηκαν μεταξύ των Al, Ca και Ti που προέρχονται από φυσικές πηγές (R^2 κυμαίνεται μεταξύ 0.70 και 0.81). Άριστη είναι η συσχέτιση που παρατηρείται μεταξύ Fe και Mn με $R^2=0.94$, που έχουν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν ως ιχνηθέτες των εκπομπών της βιομηχανίας παραγωγής και επεξεργασίας χάλυβα (Huang et al., 1994). Η έντονη μεταλλοβιομηχανία στην περιοχή (30%, Governorship of Istanbul, 2005, Theodosi et al., 2010c) όπως η παραγωγή χάλυβα, έχει σαν αποτέλεσμα να εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα της περιοχής σωματίδια που περιέχουν Fe, Ca, Na και Mn, ενώ ο Cu αποτελεί υποπροϊόν τέτοιων διεργασιών. Η συσχέτιση όμως των στοιχείων Fe, Mn και Zn, με τα στοιχεία φυσικής προέλευσης Al και Ti (R^2 μεταξύ 0.40 και 0.69), αποτελεί ένδειξη της μικτής προέλευσής τους και οδηγεί στο συμπέρασμα ότι πιο πιθανόν πρόκειται για αστική σκόνη που συγκεντρώνει σωματίδια από φυσικές πηγές και ανθρώπινες δραστηριότητες.

Επιπλέον, τα στοιχεία V και Ni εμφανίζουν στατιστικά σημαντική συσχέτιση στα PM_{10} σωματίδια ($R^2=0.78$) που σχετίζεται με την καύση πετρελαίου από τις βιομηχανίες και από την κίνηση των πλοίων στο λιμάνι της πόλης πέραν της λειτουργίας των καυστήρων κεντρικής θέρμανσης. Μια άλλη ομάδα μετάλλων με σημαντική συσχέτιση είναι τα Pb και

Cu, τα οποία προέρχονται κυρίως από την αστική σκόνη και συγκεκριμένα εκπομπές οχημάτων (Swietlicki et al., 1996). Η συγκεκριμένη παρατήρηση επαληθεύεται από τη συσχέτισή τους με τα NO_3^- ($R^2=0.53$ και 0.42 , αντίστοιχα, Theodosi et al., 2010c) επιβεβαιώνοντας την κοινή προέλευσή τους, τις ανεξέλεγκτες εκπομπές σωματιδίων που σχετίζονται με την κυκλοφορία των οχημάτων στην Κωνσταντινούπολη. Αξίζει να σημειωθεί πως τα στοιχεία V, Ni, Mn, Fe, Cu και Pb που αποτελούν ιχνηθέτες πηγών ρύπανσης και ως επί το πλείστον προέρχονται από την έντονη κυκλοφορία των οχημάτων, βιομηχανικές δραστηριότητες και καύσεις πετρελαίου συσχετίζονται με τον στοιχειακό άνθρακα (EC) (Theodosi et al., 2010c). Ως γνωστόν ο EC εκπέμπεται από πρωτογενείς ανθρώπινες δραστηριότητες, γεγονός που ενισχύει την παραπάνω διαπίστωση.

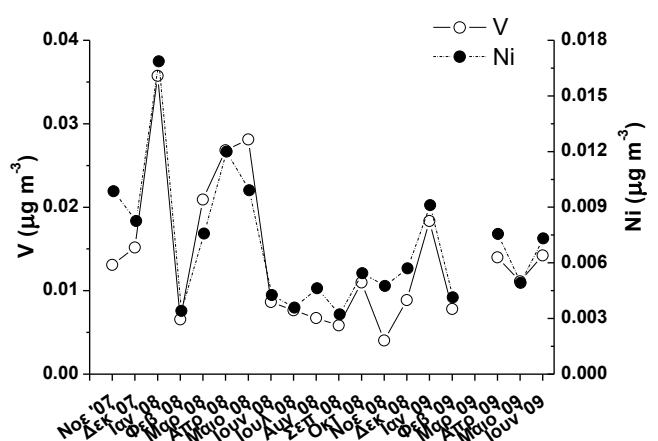
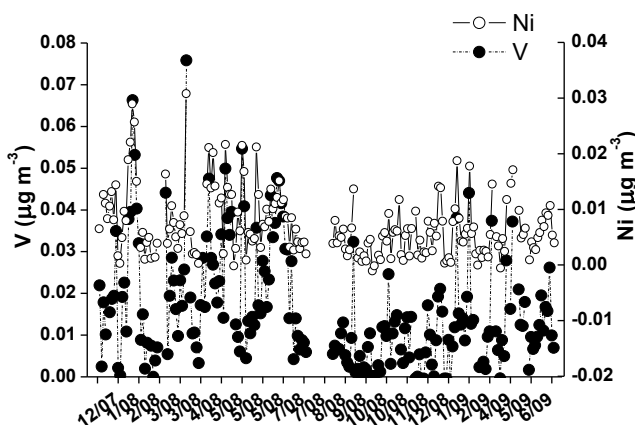
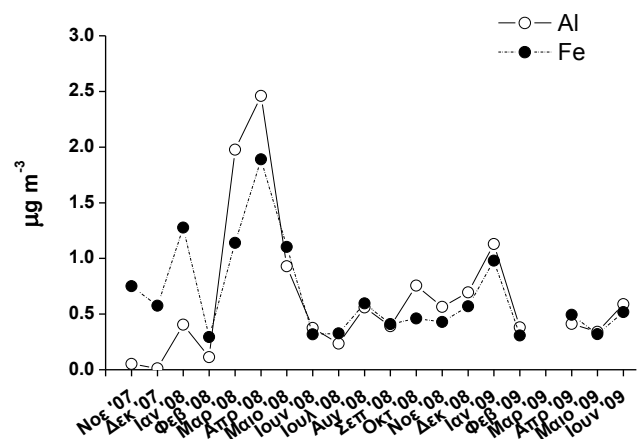
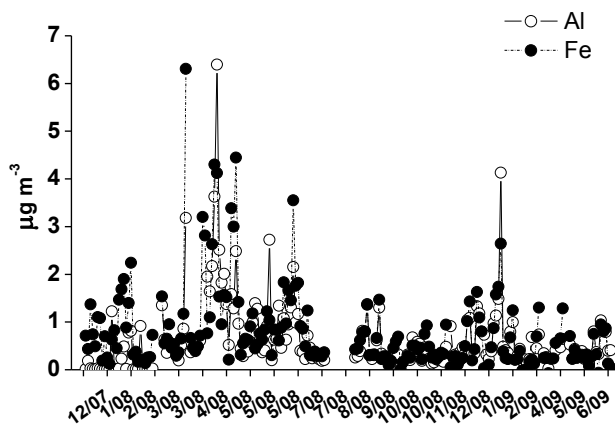
6.3.2.3 *Εποχική διακύμανση μετάλλων και σωματιδιακής μάζας*

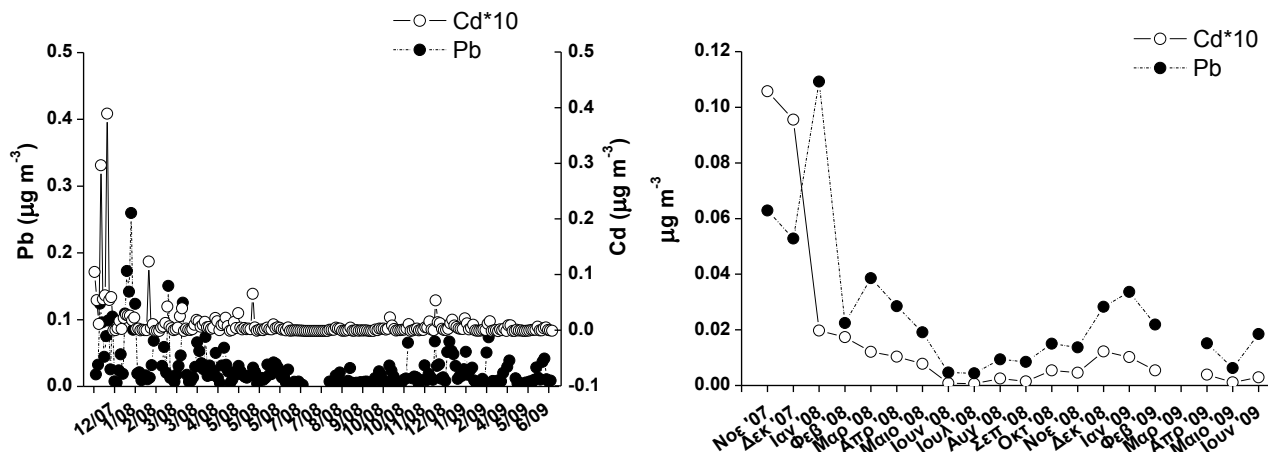
Τα επίπεδα της σωματιδιακής μάζας των PM_{10} στην Κωνσταντινούπολη δεν παρουσιάζουν στατιστικά σημαντική διαφορά το χειμώνα ($44.5 \mu\text{g m}^{-3}$) και τη μεταβατική περίοδο ($41.8 \mu\text{g m}^{-3}$), σε αντίθεση με το καλοκαίρι που παρατηρούνται χαμηλότερα επίπεδα ($28.6 \mu\text{g m}^{-3}$). Οι μέγιστες συγκεντρώσεις που απαντώνται την ψυχρή περίοδο και την άνοιξη μπορούν να αποδοθούν στην έντονη ρύπανση και σε μικρότερο βαθμό στα επεισόδια μεταφοράς ορυκτής σκόνης από απομακρυσμένες περιοχές όπως η Βόρειος Αφρική, οι Αραβικές έρημοι ή η έρημος Σαχάρα (Παράγραφος 6.3.4).

Η ημερήσια και μηνιαία διακύμανση κάποιων αντιπροσωπευτικών όσο προς την πηγή τους στοιχείων κατά την διάρκεια των 20 μηνών της δειγματοληψίας στα PM_{10} σωματίδια παρουσιάζονται στα Σχήματα 6.9.

Τα μεταλλικά στοιχεία εδαφικής και διττής προέλευσης, Al, Ca, Ti, Mn και Fe εμφανίζουν ένα κοινό μοτίβο διακύμανσης με ελάχιστο των συγκεντρώσεων τους το καλοκαίρι και μέγιστο την άνοιξη και το φθινόπωρο (Μάρτιο, Απρίλιο, Μάιο και Οκτώβρη). Το μέγιστο που εμφανίζεται κατά τη διάρκεια των μεταβατικών περιόδων σχετίζεται με τη συχνή εμφάνιση της μεταφοράς της ορυκτής σκόνης από την Βόρεια Αφρική, όπως επιβεβαιώνεται από μελέτη των ρετροπορειών, καθώς και στην επαναιώρηση σκόνης από τοπικές πηγές.

Ο Ζn παρόλο που εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα από μηχανικές διεργασίες όπως η φθορά των ελαστικών και των φρένων των οχημάτων καθώς και λιπαντικά λάδια αναμειγμένα με τη βενζίνη για τους κινητήρες των μοτοσικλετών (Begum et al., 2004, Hien et al, 2005), εμφανίζει όπως και το Mn και Fe, την ίδια διακύμανση με τα στοιχεία φυσικής προέλευσης. Στο αστικό περιβάλλον της Κωνσταντινούπολης η επαναιώρηση σωματιδίων που αυξάνεται λόγω της έλλειψης βροχοπτώσεων, μπορεί να προκληθεί από τον άνεμο, την κίνηση και φθορά των οχημάτων (φρένα, ελαστικά) και την κατασκευαστική δραστηριότητα (Claiborn et al., 1995, Muleski et al., 1995). Η επαναιωρούμενη αστική σκόνη περιλαμβάνει συστατικά του εδάφους εμπλουτισμένα με στοιχεία ανθρώπινης προέλευσης, όπως Cu, Zn και Pb τα οποία αποδίδονται στις εκπομπές των οχημάτων (Swietlicki et al., 1996) και συσσωρεύονται στην επιφάνεια των δρόμων (Muleski et al., 1995, Yatin et al., 2000, Sternbeck et al., 2002). Επομένως, το γεγονός ότι ο Zn εμφανίζει μέγιστη συγκέντρωση τη θερμή περίοδο αποτελεί ένδειξη της διττής του προέλευσης, στην ίδια διαπίστωση καταλήγουμε και για την περίπτωση των Mn και Fe.





Σχήμα 6.9 Ημερήσια και μηνιαία διακύμανση των (α, β) Al και Fe, (γ, δ) V και Ni, (ε, ζ) Pb και Cd, αντίστοιχα (Theodosi et al., 2010c).

Παρατηρήθηκε παρόμοια εποχική τάση των στοιχείων V, Cr, Ni, Cu, Cd και Pb με μέγιστες συγκεντρώσεις το χειμώνα. Οι αυξημένες εκπομπές των Cr, Cd και Pb εκείνη την περίοδο αποδίδονται στην έντονη κίνηση των οχημάτων στο κέντρο της πόλης καθώς και τις βιομηχανικές εκπομπές, ενώ τα V και Ni προκύπτουν από την καύση πετρελαίου (Markakis et al., 2009). Οι μέγιστες συγκεντρώσεις κατά τη ψυχρή περίοδο πιθανόν να οφείλονται και στις μετεωρολογικές συνθήκες που επικρατούν στην Κωνσταντινούπολη κατά την διάρκεια του χειμώνα. Τα περισσότερα επεισόδια ατμοσφαιρικής ρύπανσης και παγίδευσης των ρύπων κοντά στο έδαφος παρατηρούνται στην περιοχή κυρίως το χειμώνα όταν η ένταση του ανέμου είναι ασθενής, το στρώμα ανάμιξης έχει μικρό ύψος και αναπτύσσεται θερμοκρασιακή αναστροφή κοντά στην επιφάνεια του εδάφους (Incecik, 1996).

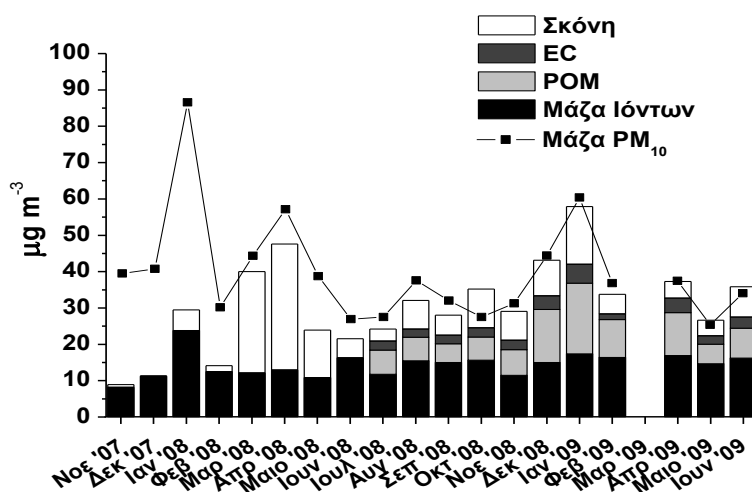
6.3.3 Ποσοτιαία συμμετοχή σκόνης στην κατανομή της μάζας των αερολυμάτων της Κωνσταντινούπολης

Ο προσδιορισμός της μάζας της σκόνης στα αερολύματα της Κωνσταντινούπολης για το διάστημα 11/2007-06/2009, έγινε χρησιμοποιώντας το Al ως ιχνηθέτη εδαφικής προέλευσης θεωρώντας ότι σε αυτόν ανήκει το 7.1% της συνολικής ποσότητας ορυκτής σκόνης που περιέχεται σε ένα δείγμα (Wedepohl, 1995).

Η κατανομή της χημικής μάζας των αιωρούμενων PM₁₀ σωματιδίων στην περιοχή της Κωνσταντινούπολης σε σκόνη, μάζα ιόντων, στοιχειακό άνθρακα (EC) και σωματιδιακό

οργανικό άνθρακα (POM) παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.10. Παράλληλα η σωματιδιακή μάζα των αερολυμάτων όπως προσδιορίστηκε από την ζύγιση (Μάζα PM_{10}) συσχετίστηκε με τη χημική μάζα των PM_{10} σωματιδίων στην περιοχή. Παρατηρήθηκε άριστη συσχέτιση μεταξύ των δυο με κλίση 1.01 ($R^2 = 0.72$), γεγονός που αποδεικνύει ότι η κατανομή της χημικής μάζας των αερολυμάτων που πραγματοποιήθηκε ήταν αποτελεσματική.

Στα PM_{10} σωματίδια της Κωνσταντινούπολης τα υψηλότερα επίπεδα σκόνης παρατηρήθηκαν τον Ιανουάριο και τους μήνες Μάρτιο-Απρίλιο, 10.8 και 31.2 $\mu g m^{-3}$, αντίστοιχα. Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι αν και ο σταθμός δειγματοληψίας βρίσκεται σε μια αστική περιοχή, η σκόνη καλύπτει ένα σημαντικό ποσοστό και συγκεκριμένα το 22% της ολικής σωματιδιακής μάζας των PM_{10} σωματιδίων.



Σχήμα 6.10 Κατανομή χημικής και συνολικής σωματιδιακής μάζας κατά την περίοδο δειγματοληψίας, Νοέμβριος 2007–Ιούνιος 2009 για τα συνολικά 325 δείγματα που συλλέχθηκαν στην Κωνσταντινούπολη (Theodosi et al., 2010c).

6.3.4 Προσδιορισμός πηγών στα PM_{10} σωματίδια της Κωνσταντινούπολης

Η εύρεση των πηγών στην περιοχή ανάλυσης πραγματοποιήθηκε με τη εφαρμογή του μοντέλου ‘Θετικής Παραγοντικής Ανάλυσης’ (Positive Matrix Factorization, PMF) όπως παρουσιάστηκε από τους Κοζακ et al., 2011. Με τη χρήση του μοντέλου PMF2 τα υπό μελέτη στοιχεία ομαδοποιούνται σε συνολικά 7 παράγοντες, όπου και καλύπτουν το 98.0% της συνολικής σωματιδιακής μάζας (Σχήμα 6.11).

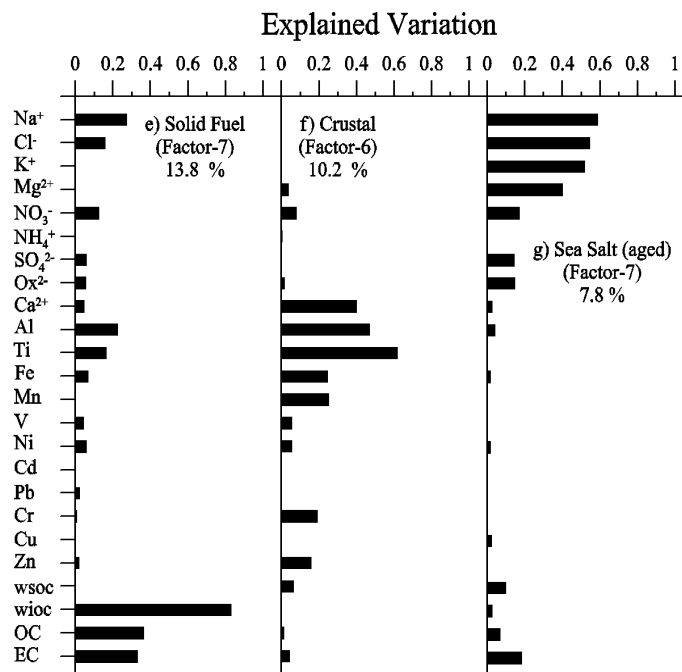
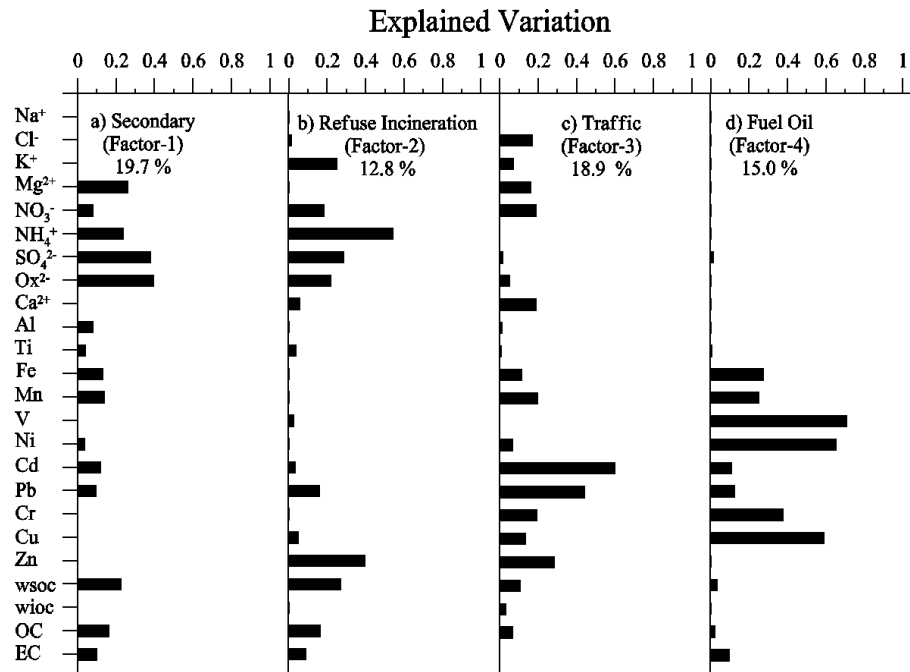
Από τους παράγοντες που παρουσιάζονται στο *Σχήμα 6.11*, οι πρώτοι δύο περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις NH_4^+ , SO_4^{2-} , C_2O_4 και WSOC, ενώ στον δεύτερο επιπρόσθετα και τα K^+ και Zn. Εξετάζοντας παράλληλα και τη συνεισφορά μάζας των πηγών (*Σχήμα 6.12*) η πρώτη πηγή εμφανίζει μέγιστο τους καλοκαιρινούς μήνες εν αντιθέσει με το χειμωνιάτικο μέγιστο του δεύτερου παράγοντα. Ως εκ τούτου, λαμβάνοντας υπόψη τα καλοκαιρινά μέγιστα και τις συσχετίσεις των κυρίαρχων του στοιχείων, ο πρώτος παράγοντας που εξηγεί το 19.7% της μάζας των PM_{10} σωματιδίων οφείλεται σε δευτερογενείς διεργασίες σχηματισμού αερολυμάτων, λόγω της αυξημένης φωτοχημικής δραστηριότητας. Ο δεύτερος παράγοντας που καλύπτει το 12.8% της μάζας των PM_{10} σωματιδίων μπορεί να αποδοθεί σε καύσεις (Morishita et al, 2006, Lim et al., 2010), δεδομένου ότι εμφανίζει μέγιστα το χειμώνα και εμφανίζει υψηλές τιμές φορτίου K^+ και Zn.

Στον τέταρτο παράγοντα εμφανίζονται υψηλές τιμές φορτίου των Ni, V και Cu ενώ παρατηρείται μικρότερη συνεισφορά των Fe, Mn, Cd, Pb, Cr. Ο παράγοντας αυτός καλύπτει το 15.0% της συνολικής διακύμανσης και μπορεί να αποδοθεί στα πετρελαιοειδή (Koçak et al., 2009). Ως πέμπτη πηγή με συνεισφορά 13.8% στην συνολική μάζα των PM_{10} αναγνωρίστηκαν τα στερεά καύσιμα από τις υψηλές τιμές WIOC, OC, EC και σε μικρότερες ποσότητες ιχνοστοιχείων, NO_3^- , Na^+ και Cl^- .

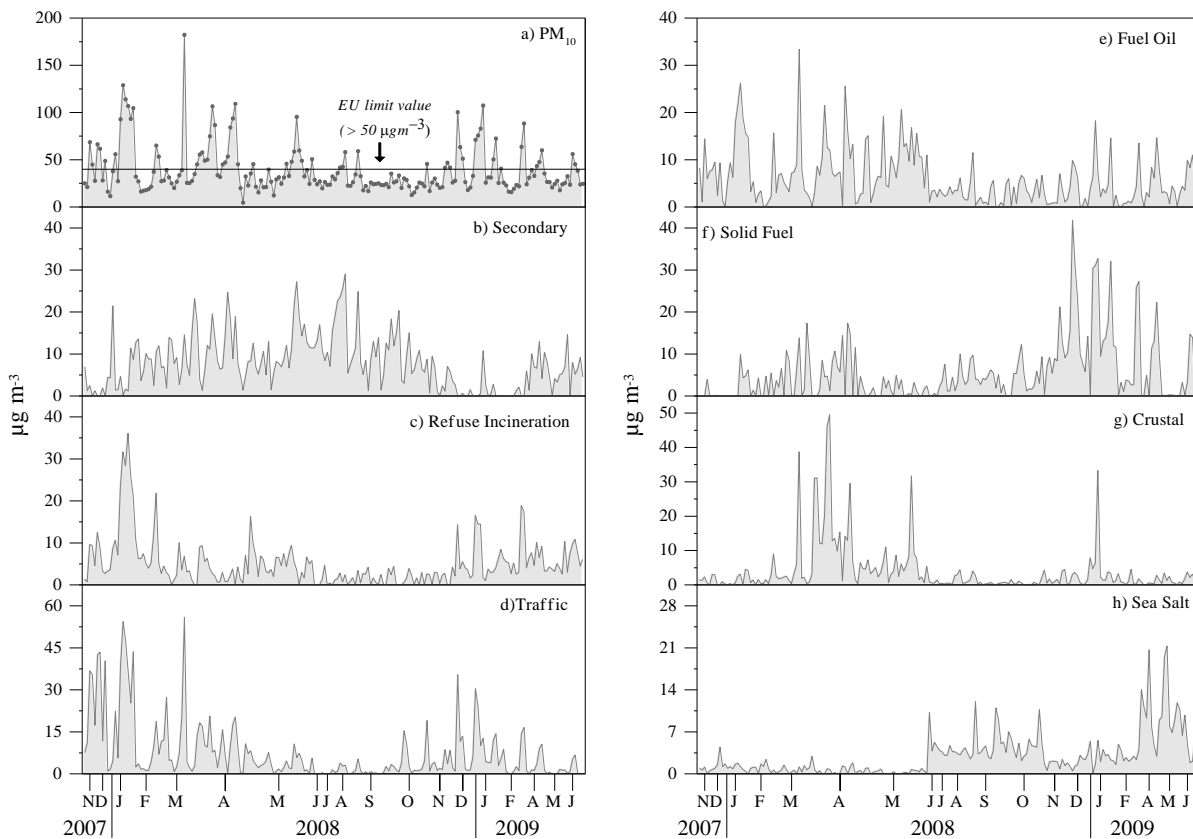
Οι τρεις παράγοντες της κυκλοφορίας των οχημάτων, των στερεών καυσίμων και των καύσεων εμφανίζουν μέγιστα το χειμώνα (*Σχήμα 6.12d, f και c, αντίστοιχα*), την ίδια χρονική περίοδο που μεγιστοποιούνται και τα επίπεδα της συνολικής σωματιδιακής μάζας των PM_{10} . Αυτή η παρατήρηση αποδεικνύει τον καθοριστικό ρόλο των ανθρώπινων δραστηριοτήτων κατά την διάρκεια του χειμώνα σε ποσοστά έως και 28.5, 18.8 και 17.8% της συνολικής μάζας, αντίστοιχα.

Ο έκτος παράγοντας (*Σχήμα 6.11f*) ταυτοποιείται εύκολα καθώς έχει πολύ μεγάλο ποσοστό μάζας των στοιχείων Ti, Al, Ca, Fe, Mn, και Cr και αντιπροσωπεύει τη συνεισφορά του εδάφους σε ποσοστό 10.2% της μάζας των PM_{10} σωματιδίων. Η συνεισφορά του εδάφους εμφάνισε τις μικρότερες συγκεντρώσεις το καλοκαίρι, ενώ τις μέγιστες την άνοιξη και το φθινόπωρο (Μάρτιο, Απρίλιο, Μαΐο και Οκτώβρη). Ως γνωστόν την άνοιξη η αιώρηση της σκόνης του εδάφους συνεισφέρει σημαντικά στα επίπεδα μάζας σε ποσοστό περίπου 17% κυρίως όταν οι αέριες μάζες προέρχονται από τη Βόρεια Αφρική, με σποραδικές κορυφές σκόνης (Kubilay and Saydam, 1995, Moulin et al., 1998, Koçak et al, 2004). Τέλος ο έβδομος

παράγοντα εξηγεί το 7.8% και αντιπροσωπεύει τη θαλάσσια προέλευση λόγω των υψηλών τιμών φορτίου σε Na^+ , Cl^- και K^+ .



Σχήμα 6.11 Θετική παραγοντική ανάλυση για τον προσδιορισμό των πηγών στα PM_{10} σωματίδια που συλλέχθηκαν στην Κωνσταντινούπολη (Kocak et al., 2011).



Σχήμα 6.12 Ημερήσια διακύμανση των PM_{10} σωματιδίων συναρτήσει των πηγών προέλευσης (Kocak et al., 2011).

Συνοψίζοντας, οι φυσικές πηγές, συνεισφορά εδάφους, θάλασσας και φωτοχημικές αντιδράσεις, συμβάλλουν το 37.7% της συνολικής σωματιδιακής μάζας, με μεγαλύτερη συνεισφορά σε ποσοστό 60.3% να έχουν οι τοπικές πηγές που οφείλονται σε ανθρώπινες δραστηριότητες (κυκλοφορία, καύσεις, πετρελαιοειδή και στερεά καύσιμα). Συγκριτικά με το σταθμό στο κέντρο της Αθήνας (Σχήμα 6.7) παρατηρείται πως η συνεισφορά των τοπικών ανθρωπογενών πηγών στη συνολική μάζα των PM_{10} στην περιοχή της Κωνσταντινούπολης είναι σχεδόν διπλάσια, όπως και φυσικά ήταν αναμενόμενο λόγω της έντονης βιομηχανίας στην περιοχή και τις ανεξέλεγκτες εκπομπές σωματιδίων που σχετίζονται με την κυκλοφορία των οχημάτων, αλλά και την κίνηση των πλοίων στο λιμάνι της πόλης.

7. ΜΕΛΕΤΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ ΚΑΙ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΡΟΗΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΤΗΝ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗ ΜΕΣΟΓΕΙΟ

7.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια γίνεται μια παγκόσμια προσπάθεια να διευκρινιστούν οι βιογεωχημικοί κύκλοι των στοιχείων σε πολλές ωκεάνιες περιοχές (Deuser, 1986, Jickells et al., 1998), συσχετίζοντας τη ροή μάζας στα στρώματα του νερού με εποχικά ατμοσφαιρικά φαινόμενα. Δυστυχώς όμως στη Μεσόγειο και συγκεκριμένα το Ανατολικό της κομμάτι, είναι περιορισμένες, τόσο όσον αφορά δεδομένα ατμοσφαιρικής, όσο και θαλάσσιας ροής μεταλλικών στοιχείων.

Προς αυτή την κατεύθυνση προσανατολίζεται μέρος της παρούσας μελέτης, εστιάζοντας αρχικά στην καλύτερη κατανόηση του μηχανισμού της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης και στοχεύοντας στην ποσοτικοποίηση των ατμοσφαιρικών ροών των μεταλλικών στοιχείων στις διάφορες μορφές τους, σωματιδιακή και διαλυτή. Έμφαση θα δοθεί στην εναπόθεση του σιδηρού καθώς θεωρείται ιχνοστοιχείο απαραίτητο για τους θαλάσσιους μικροοργανισμούς, με ρυθμιστικό ρόλο για τη θαλάσσια παραγωγικότητα (Martin and Fitzwater, 1988, Martin et al., 1991). Τέλος θα πραγματοποιηθεί η συσχέτιση των αποτελεσμάτων της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης με δεδομένα θαλάσσιας ροής μετάλλων από μια επταετή δειγματοληψία ιζηματοπαγίδων στο Κρητικό Πέλαγος (Μαρκάκη, 2008).

7.2. ΣΙΔΗΡΟΣ ΣΕ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΤΗΣ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗΣ ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ⁸

Ο σίδηρος είναι σημαντικό θρεπτικό συστατικό για πολλούς μικροοργανισμούς στα θαλάσσια οικοσυστήματα. Παρόλα αυτά δεν υπάρχουν επαρκή δεδομένα που να επιτρέπουν την κατανόηση των παραγόντων που επηρεάζουν τα επίπεδα των συγκεντρώσεών του, αλλά και τον ρόλο της ατμοσφαιρικής του εναπόθεσης.

Το κενό αυτό στην Ανατολική Μεσόγειο φιλοδοξεί να καλύψει η παρούσα ενότητα παρουσιάζοντας δεδομένα σιδήρου από δείγματα ατμοσφαιρικής εναπόθεσης, υγρής και ξηρής, καθώς και αερολυμάτων, όπου η συλλογή των αερολυμάτων πραγματοποιήθηκε σε περίοδο με έντονη μεταφορά ορυκτής σκόνης.

7.2.1. Παρουσίαση αποτελεσμάτων

Οι χημικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν την περίοδο Νοέμβριος 2004 – Φεβρουάριος 2007, για μια σειρά δειγμάτων ατμοσφαιρικής εναπόθεσης από το σταθμό του Ηρακλείου και της Φινοκαλιάς, έγιναν προκειμένου να προσδιοριστεί το περιεχόμενό τους σε σωματιδιακό (PFe), διαλυτό (DSRFe και Fe(II)) και συνολικό σίδηρο(TFe). Στον Πίνακα 3.2 δίνεται η χρονική περίοδος των δειγματοληψιών ανά περιοχή (Ηράκλειο-Φινοκαλιά) και ανά είδος δείγματος (υγρή και ξηρή εναπόθεση).

Τα αποτελέσματα της ετήσιας ροής εναπόθεσης των TFe, DSRFe και Fe(II) στο Ανατολικό κομμάτι της Μεσόγειου συνοψίζονται στον Πίνακα 7.1. Μέσω αθροίσματος της υγρής και ξηρής εναπόθεσης από τον παραπάνω πίνακα παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.2 οι συνολικές ροές των μορφών Fe για την περιοχή της Φινοκαλιάς, για το έτος 2005 και 2006.

Όπως διαπιστώνεται από τα αποτελέσματα των πινάκων παρατηρείται μια έντονη διαχρονική μεταβολή από χρονιά σε χρονιά που αντικατοπτρίζει την μεταβολή στην προέλευση των αερίων μαζών.

⁸ Τα αποτελέσματα του ακόλουθου κεφαλαίου δίδονται στη δημοσίευση *Theodosi et al., 2010a* (βλέπε Παράρτημα).

Πίνακας 7.1 Ετήσιες τιμές ροής σιδήρου (TFe, Fe(II) και DSRFe) σε $mg\ m^{-2}\cdot y^{-1}$ στα δείγματα ατμοσφαιρικής εναπόθεσης από το σταθμό στο Ηράκλειο και στη Φινοκαλιά (Theodosi et al., 2010a).

$mg\ m^{-2}\cdot y^{-1}$	TFe	DSRFe	Fe(II)	
Υγρή Εναπόθεση Ηράκλειο	<i>Νοε 04 – Οκτ 05</i>	111.06	6.16	3.85
	<i>Νοε 05 – Οκτ 06</i>	138.17	6.91	5.04
Υγρή Εναπόθεση Φινοκαλιά	<i>Νοε 04 – Οκτ 05</i>	71.88	8.11	6.35
	<i>Νοε 05 – Οκτ 06</i>	305.19	3.58	2.65
Ξηρή Εναπόθεση Φινοκαλιά	<i>Μάιο 05 – Οκτ 05</i>	131.50	4.14	3.57
	<i>Μάιο 06 – Οκτ 06</i>	256.05	2.36	1.75

Πίνακας 7.2 Συνολική ροή εναπόθεσης για τις συνολικές και τις διαλυτές μορφές σιδήρου σε $mg\ m^{-2}\cdot y^{-1}$ το 2005-2006 στην περιοχή της Φινοκαλιάς.

$mg\ m^{-2}\cdot y^{-1}$	TFe	DSRFe	Fe(II)
2005	203.38	12.25	9.92
2006	561.24	5.94	4.40

7.2.2 Προέλευση αερίων μαζών στην περιοχή του Ηρακλείου

Με στόχο να ελέγξουμε τους παράγοντες που επηρεάζουν τη συγκέντρωση του DSRFe και TFe στην υγρή εναπόθεση στην περιοχή Ηρακλείου προσδιορίστηκαν οι ρετροπορείες για όλα τα δείγματα με τη βοήθεια του HYSPLIT-4. Η Μεσογειακή Λεκάνη χωρίστηκε σε 4 τομείς ανάλογα με την προέλευση των αερίων μαζών: Β/ ΒΔ, Α/ΒΑ, Δ και Ν/ΝΔ/ΝΑ. Στον Πίνακα 7.3 δίδονται τα αποτελέσματα της ταξινόμησης των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων TFe, DSRFe, του ποσοστού κάθε περιστατικό και της βροχόπτωσης καθώς και ο μέσος όρος της διαλυτότητας και του pH συναρτήσει του κάθε τομέα για το Ηράκλειο.

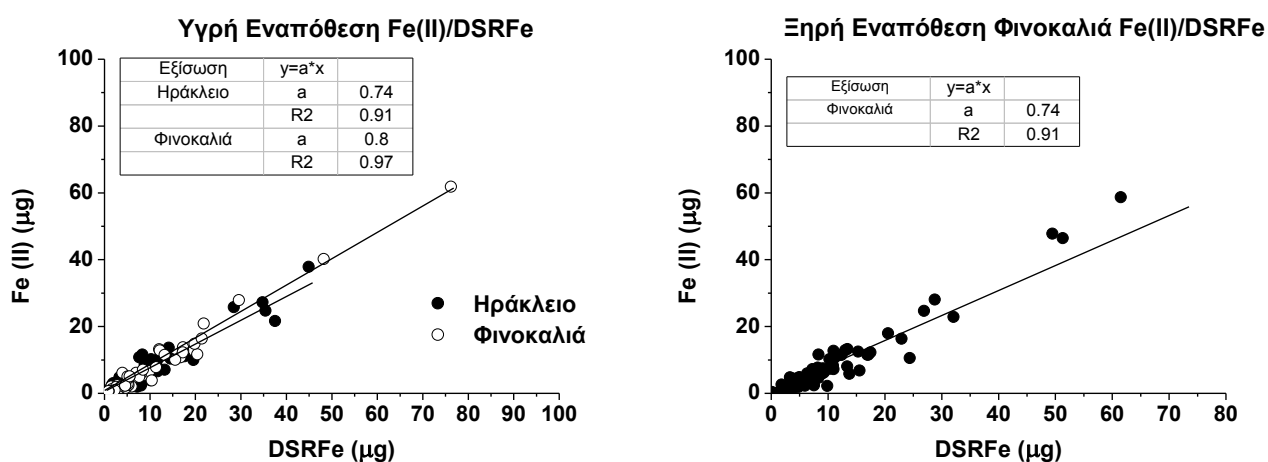
Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η διακύμανση του % λόγου DSRFe/TFe συναρτήσει του τομέα και της διακύμανσης του pH της βροχής. Χαμηλές τιμές του λόγου (4.7) σχετίζονται με τον Ν/ΝΔ/ΝΑ τομέα, ενώ οι υψηλότερες τιμές αποδίδονται στο Δ και Α/ΒΑ τομέα (29.8 και 24.2 αντίστοιχα). Παρά το γεγονός ότι κατά τη διάρκεια των επεισοδίων μεταφοράς ορυκτής σκόνης καθίσταται δυνατή η μεταφορά μεγάλων ποσοτήτων Fe στην Ανατολική Μεσόγειο, η χαμηλή διαλυτότητα του σε αυτά τα δείγματα μειώνει τη δυναμική των επεισοδίων ορυκτής σκόνης ως πηγή DSRFe στο θαλάσσιο περιβάλλον.

Πίνακας 7.3 Τέσσερις κύριοι τομείς προέλευσης αερίων μαζών στο Ηράκλειο κατά τη διάρκεια της υγρής εναπόθεσης. Κατανομή (i) του ποσοστού των αερίων μαζών, (ii) του ποσοστού της βροχόπτωσης, (iii) VWM DSRFe (μM) και (iv) VWM TFe (μM), (v) του μέσου όρου της διαλυτότητας και (vi) της τιμής του pH συναρτήσει του κάθε τομέα (Theodosi et al., 2010a).

Τομέας	%	Βροχόπτωση %	VWM DSRFe (μM)	VWM TFe (μM)	(DSRFe/TFe) %	pH
B –BA (n=33)	45.8	39.6	0.15	1.31	17.0 \pm 8.7	5.2
A –BA (n=11)	15.3	27.5	0.23	1.25	24.2 \pm 13.5	5.3
A (n=4)	5.6	7.9	0.27	0.84	29.8 \pm 13.1	5.1
N –NA –NA (n=24)	33.3	25.0	0.17	9.61	4.7 \pm 4.2	6.6

7.2.3 Συσχετίσεις μεταξύ διαλυτών μορφών του σιδήρου

Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι ο Fe(II) αποτελεί ένα σημαντικό κομμάτι του DSRFe (Behra and Sigg, 1990, Erel et al., 1993, Zhuang et al., 1995, Siefert et al., 1998). Πιο συγκεκριμένα αποτελεί το 74-80% του DSRFe στο νερό της βροχής (n=125), ενώ για την ξηρή εναπόθεση το ποσοστό αυτό είναι ίσο με 74%.



Σχήμα 7.1 Fe(II)/DSRFe σε δείγματα βροχής Ηρακλείου και Φινοκαλιάς και σε δείγματα ξηρής εναπόθεσης στην Φινοκαλιά, αντίστοιχα.

Όπως διαπιστώθηκε μέσω υγρής κατακρήμνισης εισρέει στην επιφάνεια της θάλασσας σημαντική ποσότητα Fe(II), μορφή του Fe η οποία είναι άμεσα βιοδιαθέσιμη και αφομοιώνεται άμεσα από το φυτοπλαγκτόν.

7.2.4 Προσδιορισμός της διαλυτότητας στα δείγματα ατμοσφαιρικής εναπόθεσης

Το ποσοστό της διαλυτότητας του Fe προσδιορίζεται από το λόγο του συνολικού διαλυτού σιδήρου προς το συνολικό σίδηρο (Baker et al., 2006).

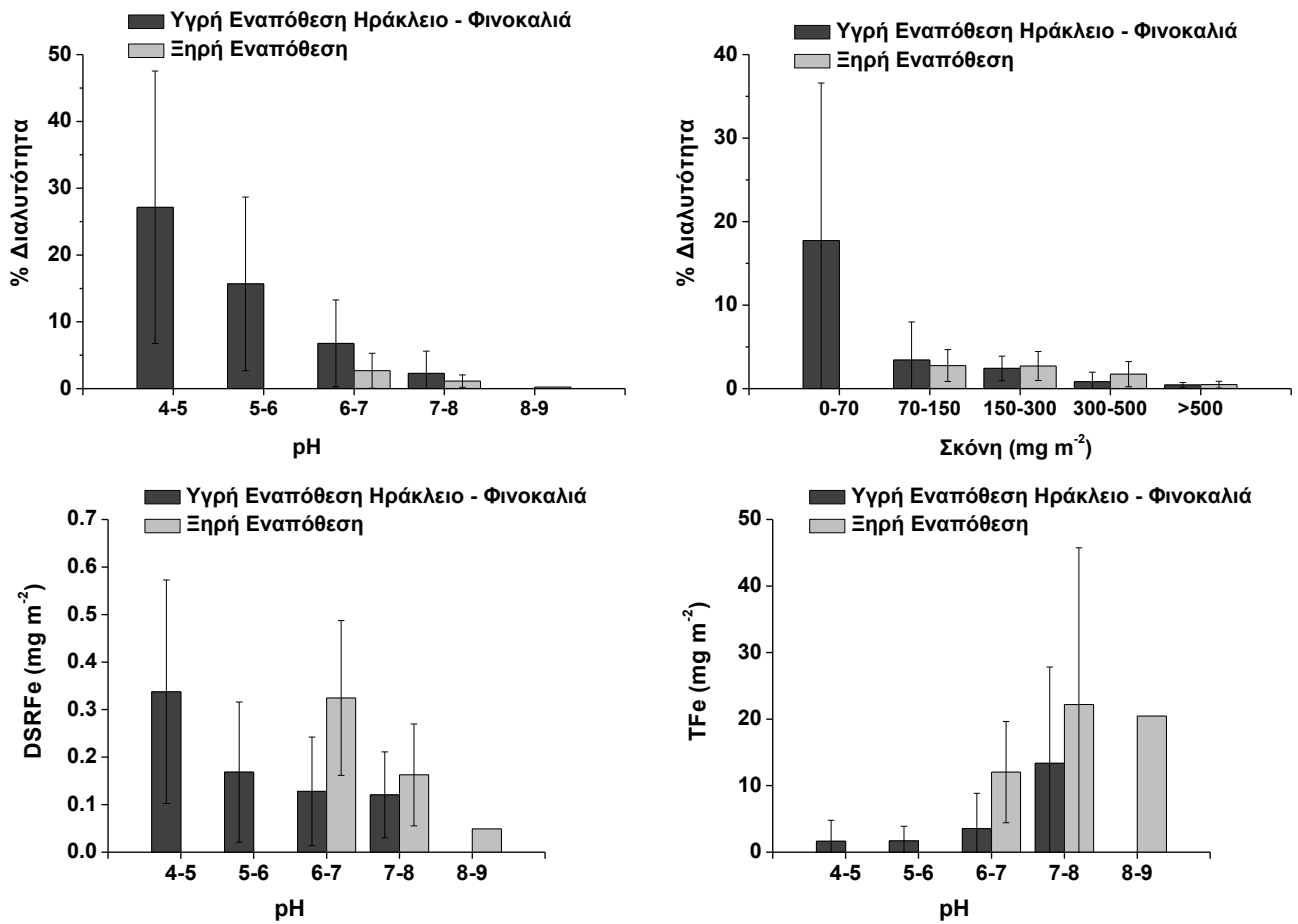
$$\% \text{ Διαλυτότητα} = 100 * Fe_{\text{διαλυτό}} / Fe_{\text{συνολικό}} \Rightarrow$$

$$\% \text{ Διαλυτότητα} = 100 * DSRFe / TFe \quad \text{Εξίσωση 7.1}$$

Η διαλυτότητα είναι άμεσα εξαρτώμενη από το pH και την περιεκτικότητα σε μάζα της ορυκτής σκόνης, για αυτό το λόγο παρατίθενται παρακάτω γραφήματα που αναπαριστούν τη σχέση της διαλυτότητας με τους δυο αυτούς παράγοντες (Σχήματα 7.2α-β). Ακόμα παρατίθενται παρακάτω διαγράμματα που αναπαριστούν τη σχέση των DSRFe και TFe με το pH σε δείγματα βροχής για Ηράκλειο και Φινοκαλιά καθώς και για ξηρή εναπόθεση στη Φινοκαλιά (Σχήματα 7.2γ-δ).

Από τα αποτελέσματα παρατήθηκε μια συνεχής μείωση της τιμής του DSRFe συναρτήσει του pH, τόσο στην υγρή όσο και στη ξηρή κατακρήμνιση. Δεν ισχύει όμως το ίδιο και στην περίπτωση του TFe, με το ίδιο μοτίβο να ακολουθείται τόσο στην υγρή όσο και στην ξηρή εναπόθεση (Σχήματα 7.2δ).

Η τάση αυτή επηρεάζεται περισσότερο από την παρουσία του PFe και της ορυκτής σκόνης που εναποτίθεται. Κυρίως για τιμές pH 7 με 8, χαρακτηριστικές βροχοπτώσεων με επίδραση από τη Σαχάρα, παρατηρούνται ιδιαίτερα υψηλές ποσότητες Fe. Ως γνωστόν, η προερχόμενη από τη Σαχάρα ορυκτή σκόνη είναι πλούσια σε υδροξείδια του σιδήρου όπως ο αιματίτης. Πιο συγκεκριμένα όταν οι τιμές pH κυμαίνονταν μεταξύ του 4 και του 5, το ποσοστό της διαλυτότητας κυμαίνεται στο 27.2%, ενώ για τιμές pH 8 με 9, το ποσοστό της διαλυτότητας έφτασε στο 0.5%. Η μέση διαλυτότητα του Fe εκτιμάται ίση με 4 και 1.7% για τα δείγματα υγρής και ξηρής εναπόθεσης, αντίστοιχα. Κατά συνέπεια η παρουσία όξινων στοιχείων εντείνει την διαλυτότητα και κατ' επέκταση την βιοδιαθεσιμότητα του Fe στα οικοσυστήματα.

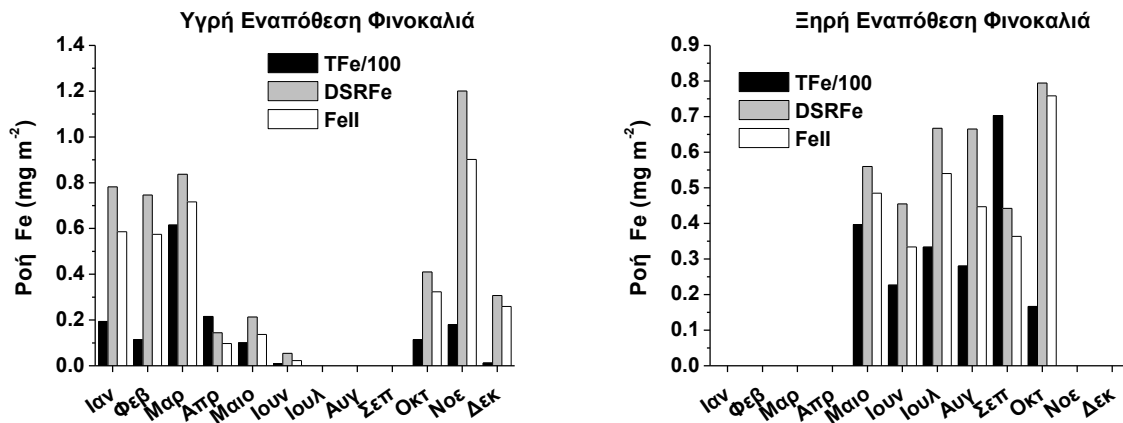


Σχήμα 7.2 (α) Διαλυτότητα του Fe σε δείγματα υγρής και ξηρής εναπόθεσης συναρτήσει του pH και (β) της περιεκτικότητας σε μάζα της ορυκτής σκόνης, (γ) DSRFe και (δ) TFe συναρτήσει του pH (Theodosi et al., 2010a).

7.2.5 Εποχική διακύμανση της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης

Στα παρακάτω γραφήματα αναπαρίσταται η εποχική διακύμανση της μηνιαίας ροής τόσο μορφών του διαλυτού Fe όσο και του TFe για την περίοδο που διήρκεσε η δειγματοληψία 11/2004–02/2007 στα δείγματα υγρής και ξηρής εναπόθεσης στην περιοχή της Φινοκαλιάς.

Όπως παρατηρείται η εναπόθεση Fe σε όλες του της μορφές είναι εξίσου σημαντική και με τους δυο τρόπους εναπόθεσης (Πίνακα 7.4), παρουσιάζοντας μια έντονη και παράλληλα ξεκάθαρη τάση. Από Νοέμβριο μέχρι Απρίλιο, η βροχή αποτελεί το κύριο τρόπο ατμοσφαιρικής εισροής στα θαλάσσια οικοσυστήματα, ενώ από το Μάιο μέχρι τον Οκτώβριο ο Fe εναποτίθεται κυρίως μέσω της ορυκτής σκόνης από την ξηρή εναπόθεση.



Σχήμα 7.3 Εποχική διακύμανση των μηνιαίων μέσων τιμών ροής Fe για υγρή και ξηρή κατακρήμνιση.

Πίνακας 7.4 Ποσοστό υγρής και ξηρής εναπόθεσης στη Φινοκαλιά για τις μορφές σιδήρου για 2005-2006.

	<i>TFe</i>	<i>DSRFe</i>	<i>Fe(II)</i>
% Υγρή Εναπόθεση	44.9	63.2	62.1
% Ξηρή Εναπόθεση	55.1	36.8	37.9

7.2.6 Προσδιορισμός σιδήρου σε δείγματα αερολυμάτων⁹

7.2.6.1 Εισαγωγικά

Δεδομένης της σημασίας της ατμοσφαιρικής εισροής Fe στα θαλάσσια οικοσυστήματα στην υποενότητα αυτή θα επικεντρωθούμε στη μελέτη της διαλυτότητας του. Η διαλυτότητα της ξηρής εναπόθεσης επηρεάζεται από την ποσότητα του υπερκαθαρού νερού (500ml, pH=5.5, R<18 MΩ⁻¹) που χρησιμοποιείται για το ξέπλυμα των σωματιδίων που εναποτίθενται πάνω στις σφαίρες χαλαζία και άρα δεν αποτελεί άμεσο προσδιορισμό. Προκειμένου λοιπόν να διευκρινιστεί διεξοδικότερα η διαλυτότητα του Fe πραγματοποιήθηκε συλλογή αερολυμάτων σε ημερήσια βάση από τρεις διαφορετικές παράκτιες αγροτικές περιοχές της Ανατολικής Μεσογείου (Ηράκλειο, Erdemli και Tel Shikmona) όπως παρουσιάστηκαν στην Παράγραφο 5.3. Στις τρεις περιοχές η διαλυτότητα εξετάστηκε τον μήνα Οκτώβριο, που σχετίζεται με τη συχνή εμφάνιση μεταφοράς ορυκτής σκόνης στην Ανατολική Μεσόγειο.

⁹ Τα αποτελέσματα του ακόλουθου κεφαλαίου παρουσιάζονται στη δημοσίευση *Séguet et al., revised for Marine Chemistry*.

7.2.6.2 Επίπεδα σιδήρου και διαλυτότητα με βάση την προέλευση των αερολυμάτων

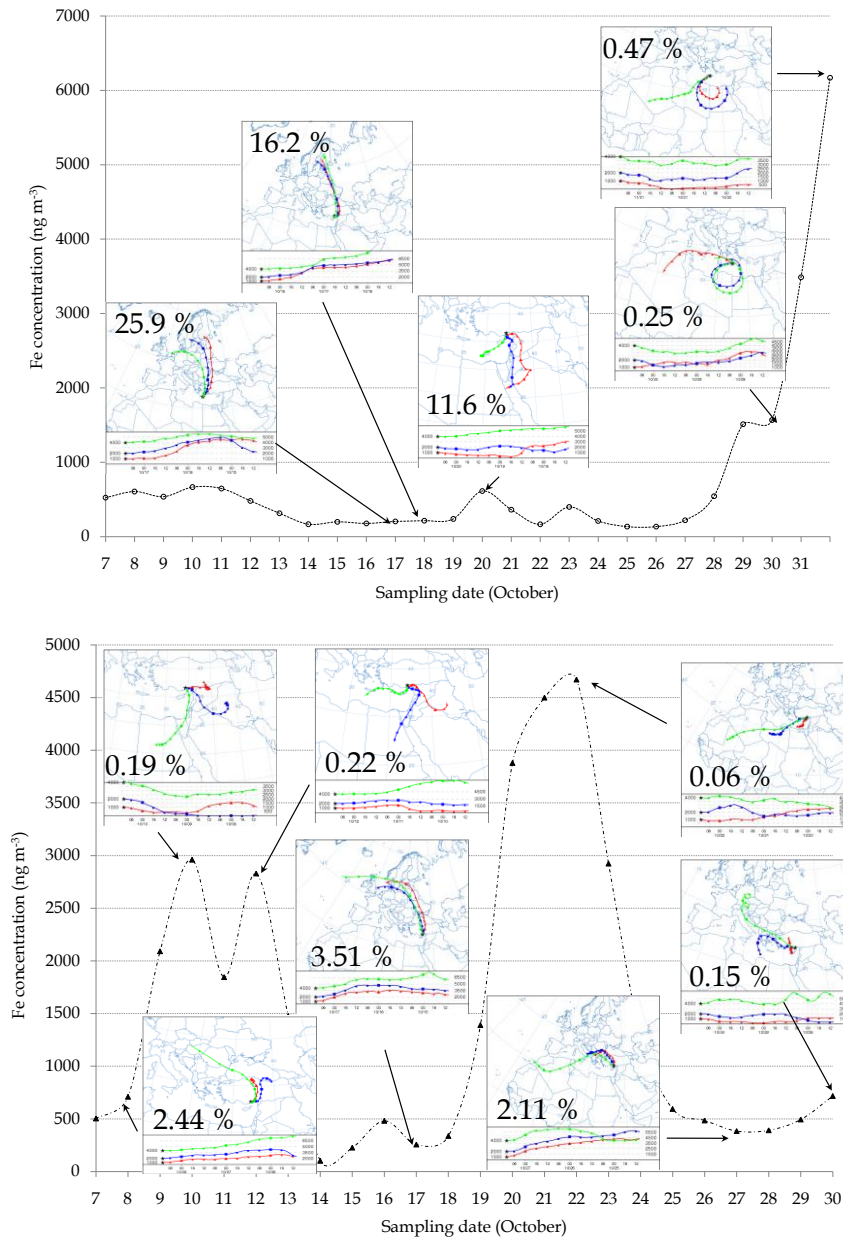
Αρχικά δείγμα φίλτρου καθορισμένης επιφάνειας 4 cm^2 διαλυτοποιήθηκε σε 0.5 ml θαλασσινού νερού. Το ποσοστό της διαλυτότητας του Fe στα δείγματα των αερολυμάτων προσδιορίστηκε ως ο λόγος της ποσότητας του Fe που διαλυτοποιείται στο θαλασσινό νερό προς τη συνολική ποσότητα Fe στα αερολύματα.

Η ημερήσια μεταβολή της συγκέντρωσης του Fe σε ng m^{-3} στα αερολύματα ενδεικτικά για το σταθμό του Ηρακλείου και το σταθμό στο Erdemli παρατίθενται στα Σχήματα 7.4α-β για τον μήνα Οκτώβριο 2007. Παράλληλα παρατίθεται οι ρετροπορείες επιλεγμένων δειγμάτων και οι αντίστοιχες διαλυτότητες τους.

Από τα αποτελέσματα παρατηρούμε μια έντονη διακύμανση στα επίπεδα συγκέντρωσης του Fe τον Οκτώβριο του 2007, όπου συνολικά εντοπίστηκαν 3, 12 και 7 επεισόδια μεταφοράς ορυκτής σκόνης στο Ηράκλειο, το Erdemli και την Tel Shikmona, αντίστοιχα (Παράγραφος 5.3.3, Koçak et al., submitted to Atmospheric Environment, Séguret et al., revised for Marine Chemistry).

Ιδιαίτερα χαμηλή συγκέντρωση Fe στο σταθμό του Ηρακλείου (215 ng m^{-3}) σημειώθηκε την 17^η Οκτωβρίου του 2007, όπου μάλιστα εμφανίζει και το μεγαλύτερο ποσοστό διαλυτότητάς του 25.9%. Η ιδιαίτερα υψηλή διαλυτότητα του επεξηγείται πλήρως από την τότε επικρατούσα μετεωρολογία στην περιοχή, δεδομένου ότι υπερίσχυσαν άνεμοι προερχόμενοι από την Κεντρική Ευρώπη, όπως επιβεβαιώνεται από τις πορείες των αέριων μαζών το δεδομένο χρονικό διάστημα (Σχήμα 7.4α).

Είναι χαρακτηριστικό ότι στο Erdemli στις 22 Οκτωβρίου σημειώθηκε η μικρότερη τιμή της διαλυτότητας (0.06%). Η συλλογή του συγκεκριμένου δείγματος πραγματοποιήθηκε κατά την κορύφωση του έντονου επεισοδίου ορυκτής σκόνης στην περιοχή (19^η – 24^η Οκτωβρίου), με τη συγκέντρωση του Fe στο συγκεκριμένο δείγμα να υπερβαίνει τα 4.500 ng m^{-3} . Οι μέγιστες συγκεντρώσεις Fe που σημειώνονται την συγκεκριμένη περίοδο μπορούν να εξηγηθούν σύμφωνα με τη μελέτη των ρετροπορειών από το γεγονός ότι επικρατούσαν Ν και ΝΔ άνεμοι, οι οποίοι μετέφεραν κυρίως Fe μέσω της ορυκτής σκόνης από την Β. Αφρική.



Σχήμα 7.4 Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης του σιδήρου (ng m^{-3}) τον Οκτώβριο του 2007 σε συνδυασμό με ρετροπορείες και το ποσοστό της διαλυτότητάς του σε συγκεκριμένα δείγματα στα αερολύματα (α) Ηρακλείου και (β) Erdemli (Séguret et al., revised for Marine Chemistry).

Για τα υπόλοιπα δείγματα σημειώθηκαν τιμές διαλυτότητας μεταξύ των δύο ακραίων τιμών που προαναφέρθηκαν, όπου σε γενικές γραμμές βρίσκονταν σε συμφωνία με τις πηγές προέλευσης τους όπως επιβεβαιώνεται από τη μελέτη των ρετροπορειών των αερίων μαζών. Συνοψίζοντας παρατηρείται πως για τα υπό μελέτη αερολύματα η διαλυτότητα είναι χαμηλότερη σε δείγματα εδαφικής προέλευσης, ενώ υψηλότερη σε δείγματα ανθρωπογενούς προέλευσης.

Η συνολική διαλυτότητα του Fe και για τα δυο είδη αερολυμάτων ανεξαρτήτως προέλευσης ήταν $5.9 \pm 8.2\%$. Ωστόσο, η διαλυτότητα των αερολυμάτων φυσικής και ανθρωπογενούς προέλευσης ήταν $0.45 \pm 0.57\%$ και $10.6 \pm 8.9\%$ αντίστοιχα, με τη διαλυτότητα για τα ανθρωπογενή αερολύματα να είναι 33 φορές υψηλότερη.

Η διαλυτότητα του Fe που προσδιορίστηκε για τα αερολύματα φυσικής προέλευσης έρχεται σε απόλυτη συμφωνία με τα αποτελέσματα της ξηρής κατακρήμνισης, που παρουσιάστηκαν προηγουμένως, στα οποία παρατηρείται μείωση της διαλυτότητας του Fe σε δείγματα αέριων μαζών που κυριαρχούνται από γεγονόςτα σκόνη (0.5%). Παρά λοιπόν το γεγονός ότι κατά τη διάρκεια των επεισοδίων σκόνης καθίσταται δυνατή η μεταφορά μεγάλων ποσοτήτων Fe η χαμηλή διαλυτότητα του σε αυτά τα δείγματα μειώνει την δυναμική των επεισοδίων σκόνης ως πηγή διαλυτού Fe στο θαλάσσιο περιβάλλον.

7.2.7 Βιογεωχημική σημασία της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης σιδήρου

7.2.7.1 Εκτίμηση διαλυτού σιδήρου στη στήλη του νερού της Ανατολικής Μεσογείου

Η ροή εναπόθεσης (F_x) του Fe υπολογίζεται σύμφωνα με την Εξίσωση 7.2.

$$F_x = V_d \cdot C_x = \frac{C_x \cdot H}{t_x} \quad \text{Εξίσωση 7.2}$$

όπου C_x η συγκέντρωση του Fe, V_d η ταχύτητα εναπόθεσης του που προκύπτει από βιβλιογραφικά δεδομένα, H το ύψος του στρώματος του νερού και t_x ο χρόνος ζωής του Fe.

Εφαρμόζοντας την παραπάνω εξίσωση έχοντας υπολογίσει ότι η συνολική ατμοσφαιρική εναπόθεση DSRFe (F_x) κυμαίνεται από 5.64 έως 12.25 mg Fe m⁻² y⁻¹ (Πίνακας 7.1), για ένα μικτό στρώμα βάθους 80m και χρόνο ζωής ένα χρόνο (Statham and Hart 2005), η αναμενόμενη συγκέντρωση του διαλυτού Fe, C_x , στην Ανατολική Μεσόγειο αναμένεται να κυμαίνονται από 1.33 έως 2.74 nmol Fe lt⁻¹.

Οι τιμές του διαλυτού Fe που υπολογίστηκαν έρχονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των Statham and Hart 2005, όπου η συμβολή του διαλυτού σιδήρου στη στήλη του νερού για το Κρητικό πέλαγος κυμαίνεται μεταξύ 1.44 και 1.95 nmol Fe lt⁻¹ για τους μήνες Μάρτιο και Σεπτέμβριο.

7.2.7.2 Συμμετοχή στην ανάπτυξη φυτοπλαγκτού

Με στόχο να διαπιστωθεί εάν η συνολική ροή του διαλυτού Fe είναι σε θέση να καλύψει τις ανάγκες για την ανάπτυξη του φυτοπλαγκτού στην Ανατολική Λεκάνη της Μεσογείου, πραγματοποιήθηκε μια εκτίμηση των βιολογικών απαιτήσεων σε Fe.

Ο υπολογισμός της ποσότητας του Fe που απαιτείται για την ανάπτυξη του φυτοπλαγκτού, Fe^R βασίστηκε στην παρακάτω εξίσωση σύμφωνα με τους Baker et al. (2003).

$$Fe^R = N^{aero} \left(\frac{Fe}{N} \right)^{phyto} \quad \text{Εξίσωση 7.3}$$

Στην Εξίσωση 7.3, N^{aero} είναι η ροή εναπόθεσης αζώτου και $\left(\frac{Fe}{N} \right)^{phyto}$ είναι η αναλογία σιδήρου προς αζώτου για το φυτοπλαγκτόν όπου για μη διαζωτροφική μάζα φυτοπλαγκτού ισούται με 86 $\mu\text{mol/mol}$ (Baker et al., 2003).

Για την ξηρή περίοδο, όπου παρατηρείται έντονη στρωματοποίηση των νερών της Μεσογείου που εμποδίζει τις ανταλλαγές με τα βαθύτερα στρώματα, το διαλυτό κομμάτι του N λόγω εναπόθεσης ισούται με 30.0 mmol m^{-2} (Markaki et al., 2003) και επομένως ο Fe^R είναι ίσος με 2.58 $\mu\text{mol m}^{-2}$.

Δεδομένου ότι ο DSRFe που συνεισφέρεται μέσω ατμοσφαιρικής εναπόθεσης (Fe^{aero}) ισούται με 58.2 $\mu\text{mol m}^{-2}$ το ποσοστό του διαλυτού Fe που απαιτείται για την ανάπτυξη φυτοπλαγκτού είναι μικρότερο από 5% του συνολικού διαθέσιμου Fe, επιβεβαιώνοντας ότι εναποτίθενται επαρκείς ποσότητες σιδήρου στα επιφανειακά ύδατα του Ανατολικού τμήματος της Μεσογείου μέσω υγρής και ξηρής εναπόθεσης.

Λαμβάνοντας υπόψη λοιπόν την εξαιρετικά χαμηλή παραγωγικότητα της Μεσογείου και τις μεγάλες εισροές ορυκτής σκόνης (και κατά συνέπεια Fe) από τη Σαχάρα στην Ανατολική Μεσόγειο, καταλήγουμε ότι ο διαλυτός Fe δεν αποτελεί περιοριστικό παράγοντα για την ανάπτυξη του φυτοπλαγκτού της περιοχής.

7.2.7.3 Επίδραση στον κύκλο του αζώτου

Η αφομοίωση του αζώτου που μπορεί να υποκινηθεί μέσω διαζωτροφικής παραγωγής λόγω εναπόθεσης Fe, N^{fix} δίνεται από την παρακάτω σχέση.

$$N^{fix} = (Fe^{aero} - Fe^R) \left[\left(\frac{Fe}{N} \right)^{fixers} \right]^{-1} \text{ Εξίσωση 7.4}$$

όπου Fe^{aero} η ροή ατμοσφαιρικής εναπόθεσης σιδήρου και $\left(\frac{Fe}{N} \right)^{fixers}$ η αναλογία σιδήρου προς αζώτου στα διαζωτροφικά κυανοβακτήρια (2.8 - 4.9 mmol/mol, Baker et al., 2003).

Από την επίλυση της εξίσωσης έχοντας ήδη προσδιορίσει τα Fe^{aero} , Fe^R προκύπτει ότι το ποσό δέσμευσης N^{fix} που υποκινείται από *Trichodesmium sp.* κυμαίνεται μεταξύ 11.3-19.7 mmol N m⁻². Οι τιμές του είναι σημαντικά μικρότερες (1.5-2 φορές) από την παρατηρούμενη ροή ατμοσφαιρικής εναπόθεσης αζώτου.

Συνεπώς, η ατμοσφαιρική εναπόθεση είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από τη διαζωτροφική παραγωγή, καταλήγοντας στον σημαντικό ρόλο της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης στο βιογεωχημικό κύκλο του N στην περιοχή.

7.3 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ¹⁰

Στην ενότητα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων, υγρής και ξηρής, για τις διαλυτές και σωματιδιακές μορφές μεταλλικών στοιχείων, σε δείγματα ατμοσφαιρικής εναπόθεσης στο σταθμό υποβάθρου της Φινοκαλιάς.

Αξίζει να τονίσουμε ότι τα αποτελέσματα που θα παρουσιαστούν αποτελούν την πρώτη ολοκληρωμένη μελέτη που αφορά στη συνολική εναπόθεση αυτών των ειδών στην Ανατολική Μεσόγειο. Για το συγκεκριμένο κομμάτι της Μεσογείου έχουν πραγματοποιηθεί ελάχιστες μελέτες για τον προσδιορισμό μετάλλων σε δείγματα υγρής και ξηρής εναπόθεσης. Ενώ δεν υπάρχουν μελέτες που να παρουσιάζουν ταυτόχρονα δεδομένα εναπόθεσης διαλυτής και σωματιδιακής μορφής των μετάλλων, ταυτόχρονα όπως η παρούσα εργασία.

7.3.1 Υγρή Εναπόθεση

7.3.1.1 Παρουσίαση αποτελεσμάτων

Τα αποτελέσματα των μετάλλων σε mg m^{-2} στη διαλυτή (τιμή σε παρένθεση) και στη συνολική μορφή τους στα δείγματα υγρής εναπόθεσης που συλλέχθηκαν από τον σταθμό της Φινοκαλιάς στο διάστημα Ιανουάριος 2005 – Δεκέμβριος 2006, δίδονται στον Πίνακα 7.5. Το συνολικό κλάσμα των μετάλλων ορίζεται ως το άθροισμα της διαλυτής και της σωματιδιακής μορφής τους.

Πίνακας 7.5 Μέση μηνιαία υγρή εναπόθεση των μετάλλων (mg m^{-2}) στη συνολική και διαλυτή (σε παρένθεση) μορφή τους στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου (Φινοκαλιά, 01/2005 –12/2006).

Μήνες \ Μέταλλα	Μέταλλα							
	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Ιανουάριος	0.12 (0.01)	0.41 (0.29)	28.7 (0.92)	0.09 (0.05)	0.05 (0.03)	0.72 (0.57)	0.007 (0.005)	0.24 (0.15)
Φεβρουάριος	0.06 (0.02)	0.35 (0.20)	24.5 (1.46)	0.07 (0.05)	0.20 (0.18)	0.70 (0.53)	0.006 (0.005)	0.24 (0.13)
Μάρτιος	0.62 (0.44)	0.81 (0.39)	92 (1.25)	0.175 (0.037)	0.14 (0.07)	0.92 (0.36)	0.009 (0.004)	0.16 (0.03)
Απρίλιος	0.07 (0.01)	0.45 (0.11)	21.6 (0.14)	0.05 (0.01)	0.05 (0.02)	0.22 (0.06)	0.003 (0.001)	0.04 (0.01)
Μάιος	0.42 (0.41)	0.22 (0.18)	10.0 (0.21)	0.01 (0.00)	0.02 (0.01)	0.07 (0.04)	0.001 (0.001)	0.01 (0.00)

¹⁰ Το παρόν περιεχόμενο του κεφαλαίου δίδεται στην δημοσίευση *Theodosi et al., 2010b* (Παράρτημα).

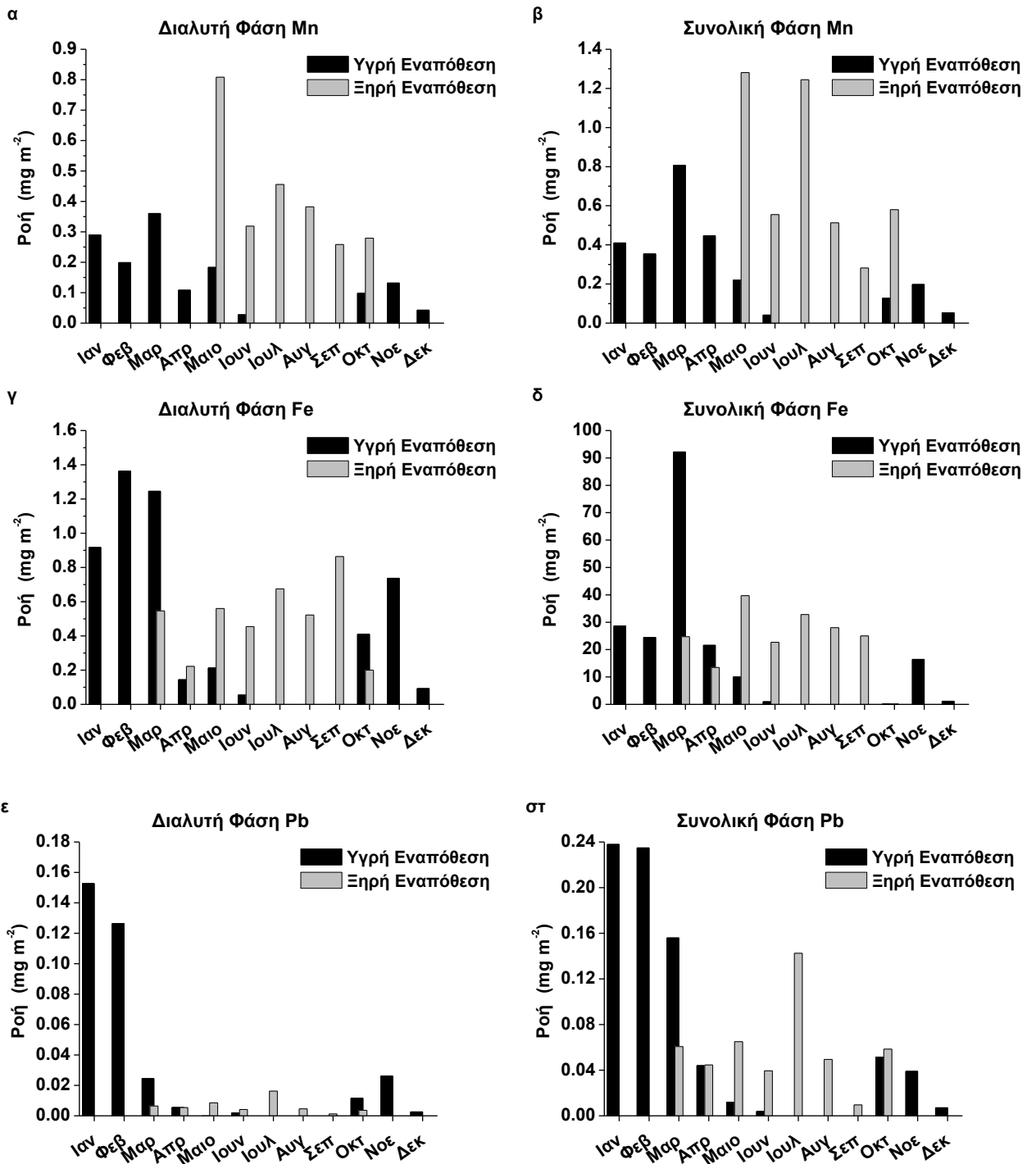
<i>Ιούνιος</i>	0.05 (0.00)	0.04 (0.03)	0.96 (0.05)	0.04 (0.01)	0.02 (0.01)	0.06 (0.02)	0.001 (0.000)	0.00 (0.00)
<i>Οκτώβριος</i>	0.04 (0.00)	0.13 (0.10)	0.20 (0.41)	0.08 (0.06)	0.09 (0.03)	0.18 (0.15)	0.005 (0.001)	0.05 (0.01)
<i>Νοέμβριος</i>	0.01 (0.00)	0.20 (0.01)	16.5 (0.74)	0.04 (0.03)	0.08 (0.07)	0.35 (0.29)	0.003 (0.002)	0.04 (0.03)
<i>Δεκέμβριος</i>	0.01 (0.00)	0.05 (0.04)	1.17 (0.09)	0.01 (0.01)	0.01 (0.01)	0.10 (0.08)	0.001 (0.001)	0.01 (0.00)

7.3.1.2 Εποχική διακύμανση

Στα Σχήματα 7.5 (α-στ) απεικονίζονται οι εποχικές διακυμάνσεις για επιλεγμένα μέταλλα ‘μικτής’, εδαφικής και ανθρωπογενούς προέλευσης αντίστοιχα. Παρουσιάζεται η διακύμανση τόσο της διαλυτής όσο και της συνολικής μορφής των μετάλλων, ενώ με άσπρη σκιαγράφηση αναπαρίστανται τα αποτελέσματα για την υγρή εναπόθεση και με μαύρη αυτά της ξηρής εναπόθεσης.

Από τα διαγράμματα παρατηρείται μια έντονη και παράλληλα ξεκάθαρη εποχική τάση. Από Νοέμβριο μέχρι Απρίλιο, η υγρή εναπόθεση αποτελεί το κύριο τρόπο ατμοσφαιρικής εισροής στα θαλάσσια οικοσυστήματα, ενώ από το Μάιο μέχρι τον Οκτώβριο τα μέταλλα εναποτίθεται κυρίως μέσω της ξηρής κατακρήμνισης (Παράγραφος 7.3.2.3).

Για τα στοιχεία εδαφικής προέλευσης όπως ο Fe (Σχήματα 7.5 γ, δ), παρατηρούνται κοινές κορυφές με μέγιστα κατά την διάρκεια της άνοιξης (Μάρτιο - Απρίλιο). Η κορυφή αυτή οφείλεται στην εναπόθεση τους μετά από επεισόδια μεταφοράς ορυκτής σκόνης από τον Νότο και συγκεκριμένα από τις άνυδρες περιοχές της Βόρειας Αφρικής και της Αραβικής Χερσονήσου. Την ίδια εποχική μεταβολή παρουσιάζει και το Mn, με ένα ευδιάκριτο μέγιστο την ίδια χρονική περίοδο με τα στοιχεία εδαφικής προέλευσης και ένα δεύτερο, μεγαλύτερης διάρκειας, κατά την διάρκεια των καλοκαιρινών μηνών. Αρκετές φορές μεταλλικά στοιχεία δεν προέρχονται από μια μοναδική πηγή. Δεδομένης λοιπόν της ‘μικτής’ προέλευσης του (εδαφικής και ανθρωπογενής), η δεύτερη κορυφή την ξηρή περίοδο μπορεί να αποδοθεί στις μεταφορές αερίων μαζών από τις βιομηχανικές περιοχές της Ανατολικής Ευρώπης, που ενισχύονται την συγκεκριμένη χρονική περίοδο. Ωστόσο, καθ’ όλη την διάρκεια της δειγματοληψίας η στατιστικά σημαντική συσχέτιση του Mn με τον Fe με κλίση ίση με τον λόγο τους στο στερεό φλοιό της γης, δηλώνει πως η παρουσία του στη συγκεκριμένη περιοχή ανάλυσης οφείλεται κυρίως σε εκπομπές αιωρούμενων σωματιδίων που προέρχονται από φυσικές πηγές.



Σχήμα 7.5 Εποχική διακύμανση της μέσης μηνιαίας ροής των Mn (α, β), Fe (γ, δ) και Pb (ε, στ) στη διαλυτή και συνολική μορφή τους σε δείγματα υγρής και ξηρής εναπόθεσης που συλλέχθηκαν στη Φινοκαλιά κατά την περίοδο δειγματοληψίας Ιανουάριος 2005 – Δεκέμβριος 2006 (Theodosi et al., 2010b).

Όπως ήταν αναμενόμενο, η κατανομή μεταξύ της σωματιδιακής και διαλυτής μορφής στα δείγματα υγρής εναπόθεσης ποικίλει μεταξύ των διαφόρων μετάλλων όπως παρατηρείται από

τα παραπάνω διαγράμματα. Στοιχεία εδαφικής προέλευσης, όπως ο Fe κατανέμονται κυρίως στην σωματιδιακή φάση σε ποσοστό μέχρι και 98%. Στα στοιχεία Mn, Cu, Zn, Cd το διαλυτό κλάσμα κυμαίνεται από 58 έως 68% της υγρής εναπόθεσης, ενώ για τα V και Pb το διαλυτό κλάσμα είναι 40 και 47%, αντίστοιχα.

7.3.1.3 Συσχετίσεις τιμών εναπόθεσης με προηγούμενες μελέτες

Στον Πίνακα 7.6 δίνονται αναλυτικά οι ετήσιες εναποθέσεις ($\text{mg m}^{-2} \text{ year}^{-1}$) των μετάλλων V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd και Pb, τόσο στη διαλυτή (τιμή σε παρένθεση) όσο και στη συνολική μορφή τους στα δείγματα υγρής εναπόθεσης που συλλέχθηκαν από το σταθμό της Φινοκαλιάς. Οι τιμές που προσδιορίστηκαν στην παρούσα εργασία συσχετίζονται με αποτελέσματα από ήδη υπάρχουσες μελέτες για το σύνολο της Μεσογειακής Λεκάνης.

Πίνακας 7.6 Ετήσιες εναποθέσεις των μετάλλων ($\text{mg m}^{-2} \text{ y}^{-1}$) στη συνολική και διαλυτή (σε παρένθεση) μορφή τους στα δείγματα υγρής εναπόθεσης στην Φινοκαλιά και σύγκριση με την ήδη υπάρχουσα βιβλιογραφία (Theodosi et al., 2010b).

Περιοχή Μέταλλα	ΒΔ Μεσόγειος	ΒΔ Μεσόγειος	Ανατ. Μεσόγειος	Ανατ. Μεσόγειος	Φινοκαλιά Ανατ. Μεσόγειος	
					2005	2006
V	-	-	-	0.34 (0.21)	-	0.96 (0.38)
Cr	-	0.50	-	0.31 (0.16)	-	0.87 (0.08)
Mn	-	3.25	-	-	2.7 (2.1)	2.8 (1.1)
Fe	-	168	-	4.00 (0.68)	134 (7.6)	260 (3.1)
Ni	0.36 (0.19)	0.48	-	0.28 (0.20)	0.32 (0.24)	0.80 (0.30)
Cu	1.46 (1.11)	1.27	0.79 (0.30)	0.52 (0.45)	0.36 (0.31)	0.98 (0.60)
Zn	-	0.46	22 (19)	3.40 (2.84)	3.6 (3.2)	3.7 (1.7)
Cd	-	0.16–0.65	7.2 (0.69)	1.50 (0.00)	0.031 (0.028)	0.045 (0.018)
Pb	1.91 (1.24)	1.41	1.6 (0.62)	2.2 (0.87)	0.79 (0.48)	0.93 (0.33)
Περίοδος Δειγματοληψίας	8 μήνες	3 σταθμοί, 21 μήνες	24 μήνες	20 μήνες	24 μήνες	
Βιβλιογραφία	Chester et al. (1999)	Guieu et al. (1997) (*)	Al Momani et al. (1998)	Kaya and Tuncel (1997)	Παρούσα Μελέτη	

Στο Ανατολικό κομμάτι της Μεσογείου έχουν πραγματοποιηθεί ελάχιστες μελέτες για τον προσδιορισμό μεταλλικών στοιχείων σε δείγματα υγρής εναπόθεσης. Η σύγκριση λοιπόν των τιμών με προϋπάρχοντα αποτελέσματα για την Ανατολική Λεκάνη της Μεσογείου δεν μπορεί να είναι ιδιαίτερα λεπτομερής. Αυτό που μπορεί να σχολιαστεί είναι ότι οι τιμές της παρούσας εργασίας εμπίπτουν στο ίδιο εύρος τιμών. Παρά τις διαφορετικές περιόδους δειγματοληψίας που καλύπτονται από τις προηγούμενες μελέτες και τις ετήσιες διακυμάνσεις που εμφανίζονται, οι εναποθέσεις των στοιχείων V, Cr, Mn, Ni και Cu στη διαλυτή και στη συνολική μορφή τους βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τις τιμές που προσδιορίστηκαν για το κομμάτι της Βορειοδυτικής και Ανατολικής Μεσογείου (Guieu et al., 1997, Chester et al., 1999, Kaya and Tuncel, 1997).

Οι τιμές εναπόθεσης των στοιχείων ανθρωπογενούς προέλευσης, Zn, Cd και Pb, παρουσιάζουν σημαντική μεταβολή ανάλογα με την περιοχή δειγματοληψίας. Συγκεκριμένα η τιμή της εναπόθεσης Zn που παρουσιάστηκε από τους Al-Momani et al. (1998) για μια αγροτική περιοχή της Ανατολικής Λεκάνης της Μεσογείου είναι υπερεκτιμημένη (περίπου 6 φορές) σε σχέση με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας. Ακόμα στην περίπτωση του Cd οι τιμές εναπόθεσης για τα δείγματα της υγρής κατακρήμνισης που παρουσιάστηκαν είναι μικρότερες κατά έναν παράγοντα 37 έως 180 σε σύγκριση με εκείνες που δημοσιεύτηκαν από τους Kaya and Tuncel (1997) και Al-Momani et al. (1998) (1.50 και $7.2 \text{ mg m}^{-2} \text{ year}^{-1}$, αντίστοιχα) για την Ανατολική Μεσόγειο. Αντίθετα, εμπίπτουν καλύτερα στο εύρος των τιμών που παρουσιάζονται από τους Guieu et al. (1997) για την Βορειοδυτική Μεσόγειο, 0.16 έως $0.65 \text{ mg m}^{-2} \text{ year}^{-1}$. Γεγονός που μπορεί να οφείλεται είτε στις διαφορές των ετήσιων διακυμάνσεων κατά την διάρκεια των διαφορετικών περιόδων δειγματοληψίας είτε στις διαφορετικές περιοχές δειγματοληψίας. Περαιτέρω, μπορούμε να συμπεράνουμε πως οι εναποθέσεις των προαναφερθέντων μετάλλων δεν αντιπροσωπεύουν τη μεταφορά σωματιδίων από μεγάλες αποστάσεις προς τη Μεσόγειο, αλλά πιθανότερα είναι αποτέλεσμα τοπικής ρύπανσης. Οι χαμηλότερες τιμές εναπόθεσης των Cd και Pb, είναι πιθανό να οφείλονται σε ένα συνδυασμό παραγόντων, συμπεριλαμβανομένης της μείωσης των πηγών εκπομπής τους και την εμφάνιση των τοπικών πηγών (Ridame et al., 1999).

7.3.1.4 Προσδιορισμός διαλυτότητας

Η ανάπτυξη του πλαγκτόν, φυτοπλαγκτόν και ζωοπλαγκτόν, στα επιφανειακά νερά επηρεάζεται άμεσα από την παρουσία θρεπτικών συστατικών και ιχνοστοιχείων στο στρώμα του νερού. Για να αναπτυχθεί η παραγωγικότητά σε μια περιοχή δεν αρκεί η αφθονία του στοιχείου, θα πρέπει παράλληλα να βρίσκεται σε τέτοια μορφή που να καθίσταται δυνατή η πρόσληψή του από τους οργανισμούς. Το ποσοστό λοιπόν ενός θρεπτικού συστατικού που είναι πρακτικά διαθέσιμο στους οργανισμούς ενός οικοσυστήματος, για την επιβίωση και ανάπτυξη τους εξαρτάται από τη μορφή αλλά και την κατάσταση (σωματιδιακή ή διαλυτή) στην οποία βρίσκεται.

Με στόχο να διαπιστωθεί η συνεισφορά της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης των μετάλλων στον εμπλουτισμό των ωκεάνιων περιοχών είναι απαραίτητη η κατανόηση της διαλυτότητας που σύμφωνα με την *Εξίσωση 7.1* προσδιορίζεται από τον λόγο του διαλυτού προς το συνολικό κλάσμα του εκάστοτε μετάλλου (Baker et al., 2006).

Η μέση διαλυτότητα όλων των μετάλλων υπολογίστηκε για την περίοδο της δειγματοληψίας και παράλληλα πραγματοποιήθηκε σύγκριση με διαλυτότητες που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για τη Βορειοδυτική και Ανατολική Μεσόγειο (*Πίνακας 7.7*). Για όλα τα υπό ανάλυση στοιχεία η τιμή της διαλυτότητας είναι σε συμφωνία με το εύρος των τιμών που αναφέρονται για τις άλλες παράκτιες Μεσογειακές περιοχές (Guieu et al., 1997, Lim et al., 1994).

Πίνακας 7.7 Σύγκριση των αποτελεσμάτων του ποσοστού της διαλυτότητας των μετάλλων σε δείγματα υγρής εναπόθεσης της παρούσας εργασίας με την είδη υπάρχουσα βιβλιογραφία στη Μεσόγειο Θάλασσα (Theodosi et al., 2010b).

Περιοχή Μέταλλα	% Διαλυτότητα Υγρής Εναπόθεσης			
	Σταθμός Φινοκαλιά Ανατ. Μεσογ.	ΝΔ Μεσογ.		Δυτ. Μεσογ.
		Tour du Valat	Cap Ferrat	Corsica
V	70 ± 29	-	-	-
Cr	44 ± 36	-	-	-
Mn	69 ± 26	63 ± 28	60	-
Fe	18 ± 23	11 ± 16	-	-
Ni	59 ± 26	58 ± 36	54	-

Cu	68 ± 28	71 ± 21	82	48 ± 32
Zn	62 ± 31	68 ± 30	-	72 ± 30
Cd	72 ± 30	75 ± 26	92	
Pb	47 ± 36	52 ± 30	65	53 ± 37
Βιβλιογραφία	Παρούσα Μελέτη	Guieu et al. (1991, 1997)		Lim et al. (1994)

Η διαλυτότητα των μετάλλων μπορεί να επηρεαστεί από ένα ευρύ φάσμα παραγόντων όπως φυσικές, βιολογικές και χημικές διεργασίες, το pH, την παρουσία οργανικών υποκαταστατών για τη δημιουργία συμπλόκων, τη συγκέντρωση και το μέγεθος των σωματιδίων, βακτήρια, φυτοπλαγκτόν και τη θερμοκρασία (Chester et al., 1990,1993, Lim et al., 1994, Bonnet and Guieu, 2004). Συνεπώς ο προσδιορισμός του διαλυτού και σωματιδιακού κλάσματος των μετάλλων στα ατμοσφαιρικά δείγματα είναι απαραίτητος δεδομένου ότι οι δυο μορφές έχουν διαφορετική κατάληξη στους ωκεανούς, ιδίως όσον αφορά την βιοδιαθεσιμότητα τους.

Ο παράλληλος έλεγχος παραμέτρων όπως το pH και η περιεκτικότητα σε μάζα της ορυκτής σκόνης των αιωρούμενων σωματιδίων για τη διαλυτότητα των μετάλλων κρίνεται συνεπώς απαραίτητος και θα αναλυθεί διεξοδικότερα στις παρακάτω δυο υποενότητες.

7.3.1.4.a. Διαλυτότητα μετάλλων συναρτήσει του pH

Όπως διαπιστώνεται το pH του νερού της βροχής είναι ένας από τους κυρίαρχους παράγοντες που ελέγχουν την κατανομή της φάσης των μετάλλων στα δείγματα εναποθέσεων (Lim et al., 1994). Παρακάτω περιλαμβάνονται δεδομένα από δείγματα υγρής εναπόθεσης που συλλέχθηκαν στο Ηράκλειο την ίδια χρονική περίοδο όπως στη Φινοκαλιά προκειμένου να καταστεί δυνατή η άμεση σύγκριση των τιμών μεταξύ των δυο περιοχών. Στα Σχήματα 7.6 και 7.7 παρουσιάζεται η διαλυτότητα επιλεγμένων μετάλλων συναρτήσει του pH για τις δύο περιοχές δειγματοληψίας στην Ανατολική Μεσόγειο.

Όπως παρατηρείται, τόσο στο Ηράκλειο όσο και στη Φινοκαλιά το ποσοστό της διαλυτότητας των μετάλλων μειώνεται όταν το pH αυξάνεται. Πιο συγκεκριμένα, όταν οι τιμές pH κυμαίνονταν μεταξύ 3.5 και 6.5, το διαλυτό κλάσμα για όλα τα υπό μελέτη στοιχεία είναι υψηλότερο και κυμαίνεται μεταξύ 60-80% (κυρίως για τα Mn, Ni, Cu και Cd), ενώ μειώνεται σημαντικά όταν το pH αυξάνεται.

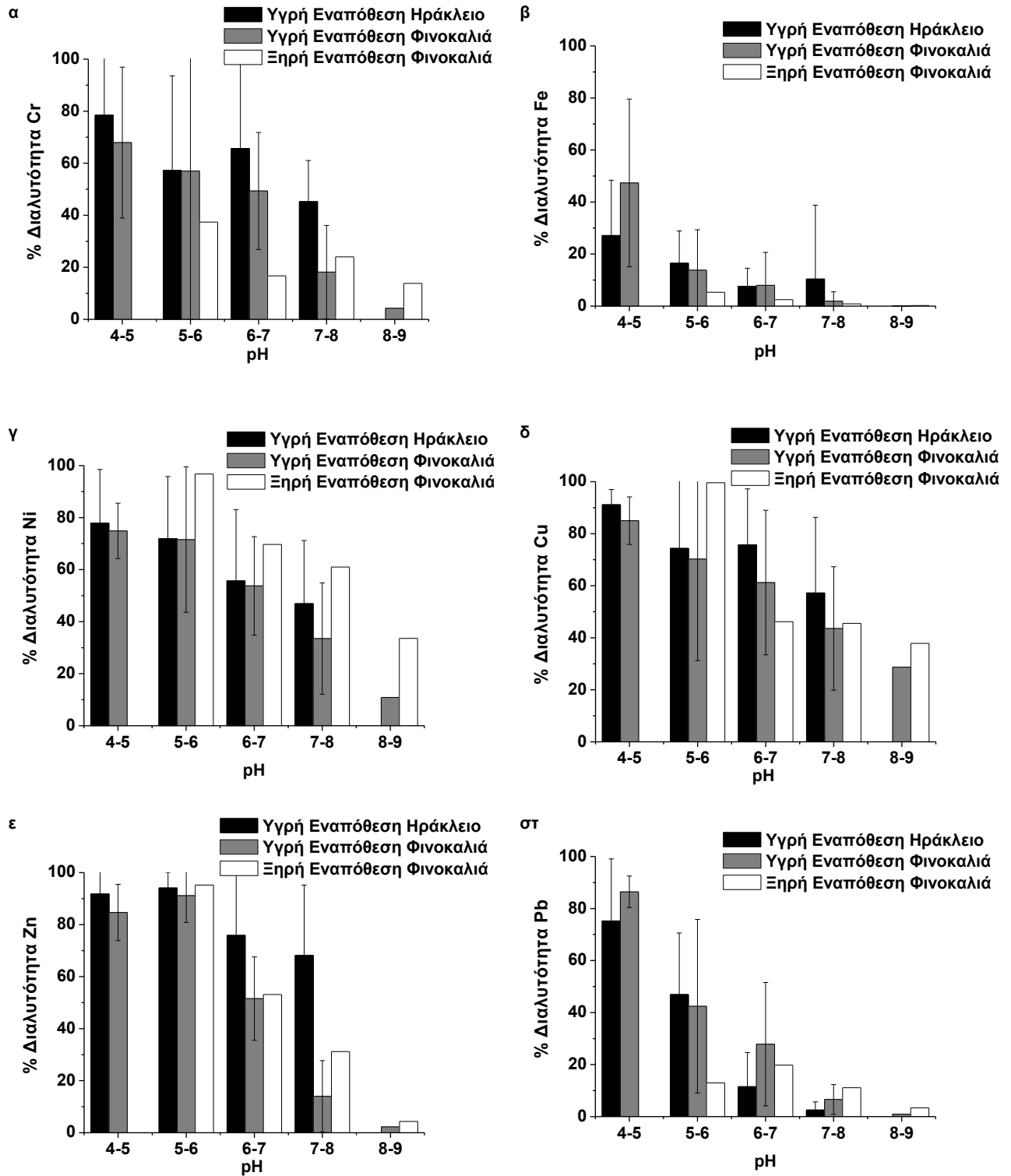
Η διαλυτότητα των μετάλλων εμφανίζει μέγιστες τιμές όταν το pH κυμαίνεται μεταξύ 4 και 6 (Σχήματα 7.6 και 7.7), χαρακτηριστικές τιμές pH για το ρυπασμένο νερό της βροχής (Loye-Pilot and Morelli, 1988), ενώ ελάχιστες για pH 8 με 9, χαρακτηριστικές τιμές για εναπόθεση με επίδραση από τη Σαχάρα που περιέχει CaCO_3 του οποίου η μερική διάλυση αυξάνει το pH (Loye-Pilot, et al., 1986, Mahowald et al., 2005). Ενδεικτικά η διαλυτότητα των Cr, Fe, Zn, Cd και Pb μπορεί να διαφέρει από μια έως και δύο τάξεις μεγέθους. Για παράδειγμα, η διαλυτότητα του Cd μειώνεται από 92% σε 3% για pH 4 και 8, αντίστοιχα.

Όσον αφορά τη μεταβολή της διαλυτότητας συναρτήσει του pH, τα μέταλλα που μελετήθηκαν χωρίζονται σε δύο ομάδες ανάλογα με το σημείο καμπής τους. Για στοιχεία όπως ο Fe και ο Pb το σημείο καμπής τους από τη συσχέτιση pH/διαλυτότητας εμφανίζεται σε pH μεταξύ 5 και 6, ενώ για τα στοιχεία V, Cr, Ni και Cd σε pH μεγαλύτερο από 6. Το σημείο καμπής της διαλυτότητας των μετάλλων σαν συναρτήσει του pH φαίνεται ξεκάθαρα στα Σχήματα 7.7(a-στ).

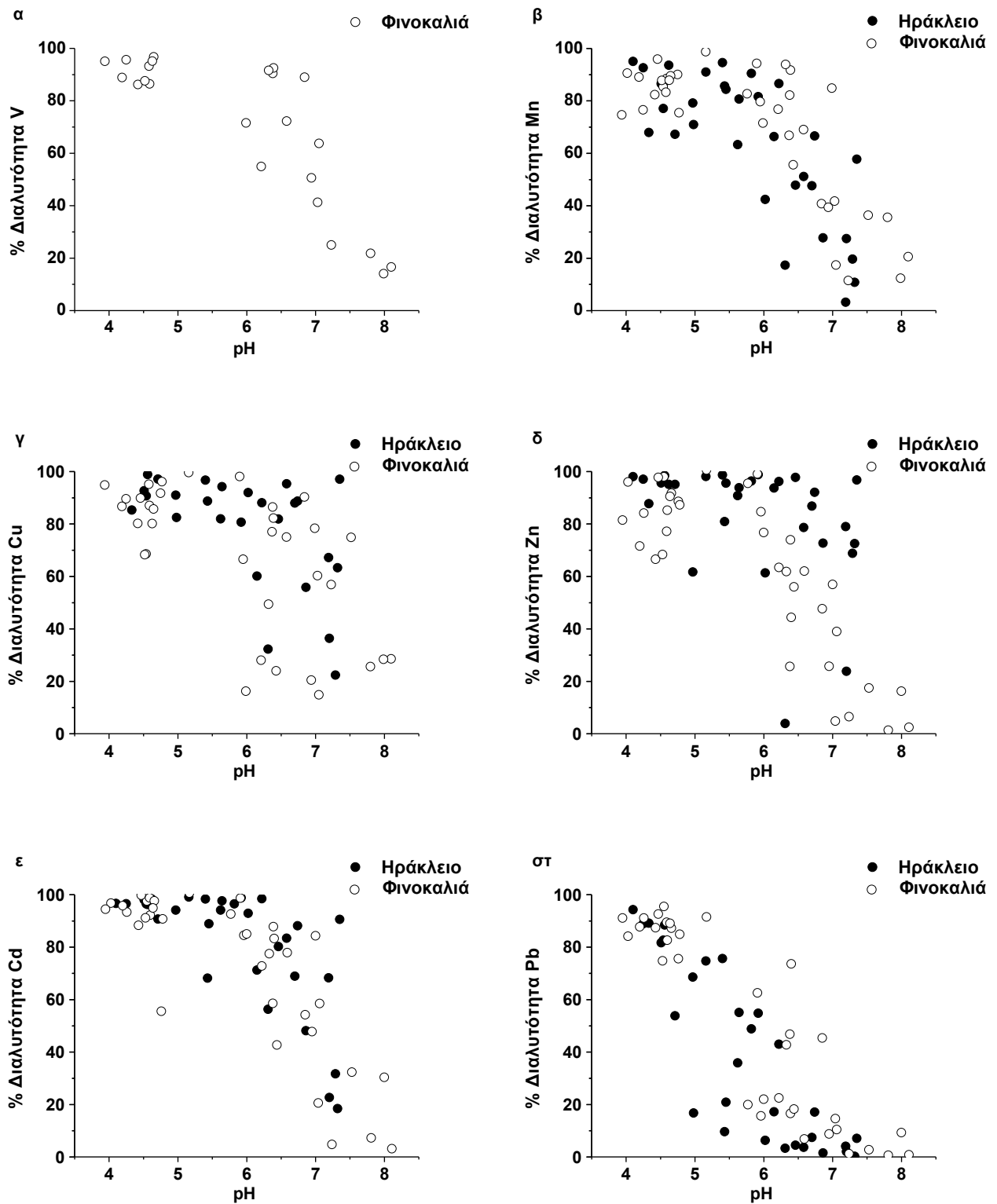
Η τάση του Fe και το σημείο καμπής που εμφανίζει σε pH κοντά στο 5 μπορεί να εξηγηθεί από την παρουσία του PFe λόγω της ορυκτής σκόνης που εναποτίθεται. Υπενθυμίζεται ότι μετά από επεισόδια ορυκτής σκόνης από την Σαχάρα η ατμόσφαιρα εμπλουτίζεται αρκετά σε σίδηρο σωματιδιακής κυρίως κατάστασης, άρα και μικρότερης βιοδιαθεσιμότητας (Loye-Pilot and Martin, 1996), καθώς η ορυκτή σκόνη που μεταφέρεται περιέχει μεγάλες ποσότητες υδροξειδίων του σιδήρου όπως ο αιματίτη, που αποτελεί μια από τις βασικότερες μορφές σιδήρου. Στοιχεία όπως τα V, Ni, Zn, Cd που σχετίζονται με ανθρωπογενείς πηγές, παρουσιάζουν σημείο καμπής σε υψηλότερες τιμές pH. Ο Pb αν και θα ήταν αναμενόμενο να επιδείξει παρόμοια τάση με τον Zn και το Cd που αποτελούν ιχνηθέντες καθαρά ανθρωπογενούς προέλευσης, παρουσιάζει την ίδια τάση με τον Fe. Το γεγονός αυτό συνηγορεί ως προς την εγκυρότητα της υπόθεσης ότι ο Pb έχει και εδαφική προέλευση στην Ανατολική Μεσόγειο (Theodosi et al., 2010b).

Το ποσοστό της διαλυτότητας των μετάλλων Cu, Zn και του Pb συναρτήσει του pH της βροχής προσδιορίστηκε και σε προηγούμενη μελέτη για το κομμάτι της Δυτικής Μεσογείου από τους Lim et al. (1994) με συγκρίσιμα αποτελέσματα. Συγκεκριμένα για το Zn όπως διαπιστώθηκε και από τους Losno et al. (1988) από τα 11 δείγματα βροχής που συλλέξανε από την Δυτική Μεσόγειο η μεγαλύτερη ποσότητα του διαλυτού Zn βρίσκεται σε δείγματα με

pH μικρότερο από 5.5 (Σχήματα 7.6ε και 7.7δ), ενώ παρατηρείται απότομη μείωση της διαλυτότητας του Zn για υψηλότερες τιμές του pH.



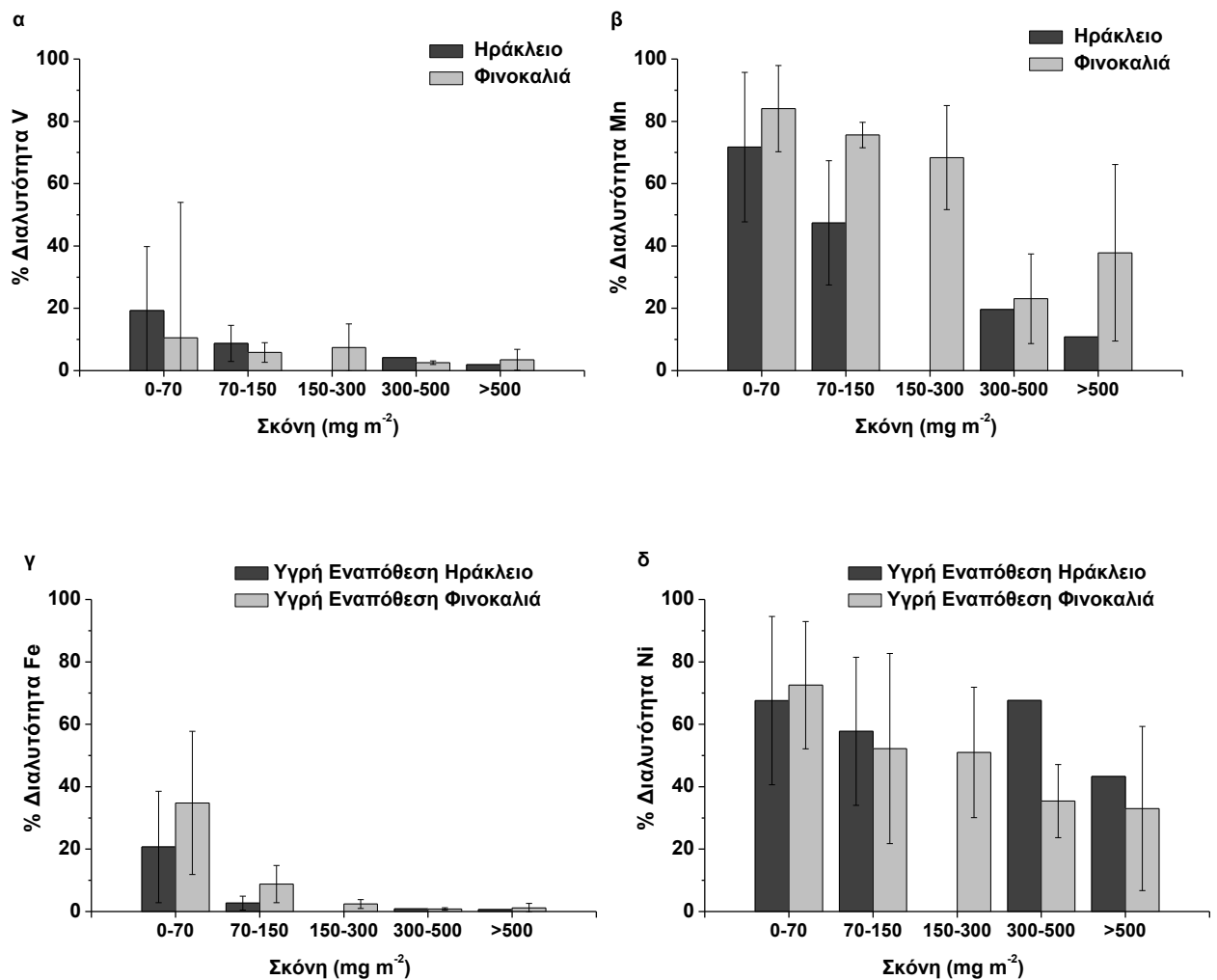
Σχήμα 7.6 Το ποσοστό διαλυτότητας των μετάλλων (α) Cr, (β) Fe, (γ) Ni, (δ) Cu, (ε) Zn και (στ) Pb συναρτήσει του pH σε δείγματα υγρής και ξηρής εναπόθεσης (Theodosi et al., 2010b).

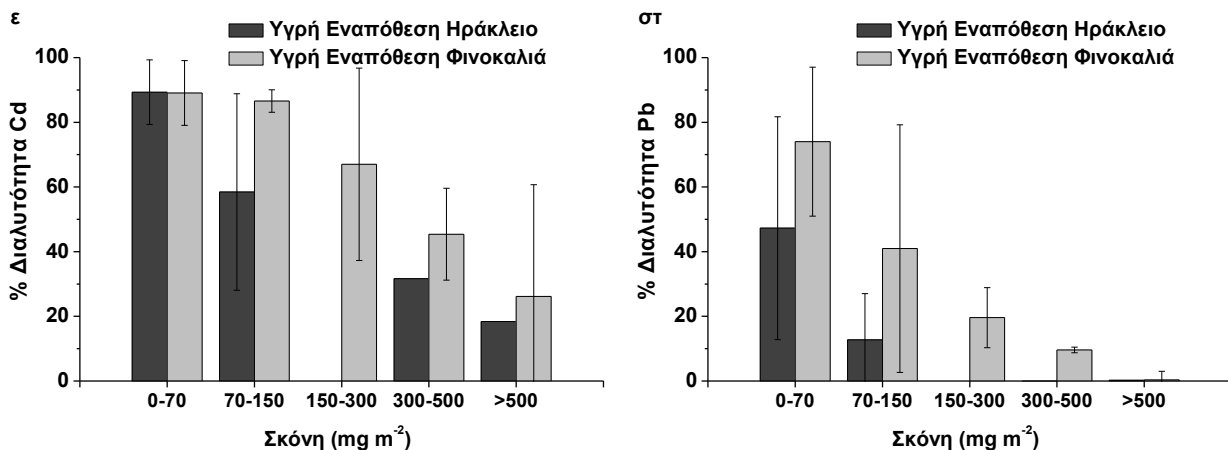


Σχήμα 7.7 Το ποσοστό διαλυτότητας των μετάλλων (α) V, (β) Mn, (γ) Cu, (δ) Zn, (ε) Cd και (στ) Pb συναρτήσει του pH σε δείγματα γρήρης εναπόθεσης (Theodosi et al., 2010b).

7.3.1.4.β. Διαλυτότητα μετάλλων συναρτήσει της μάζας της ορυκτής σκόνης

Για την κατανομή των μετάλλων στα δείγματα εναπόθεσης θα πρέπει να λάβουμε υπόψη και ένα δεύτερο παράγοντα την περιεκτικότητα σε μάζα της ορυκτής σκόνης. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η αφθονία του στερεού φλοιού της γης επηρεάζει τη διαλυτότητα των μεταλλικών στοιχείων, καθώς τα μέταλλα στο έδαφος μπορεί να βρίσκονται σε μορφή υδροξειδίων, πυριτικών αλάτων, σουλφιδίων κ.λπ., τα οποία είναι λιγότερο διαλυτά από τα οξείδια και εκπέμπονται συνήθως από ανθρωπογενείς δραστηριότητες (Chester et al., 1993). Συνεπώς, η διαλυτότητα των μετάλλων επηρεάζεται άμεσα από τη μάζα της ορυκτής σκόνης.





Σχήμα 7.8 Συσχέτιση του ποσοστού διαλυτότητας των μετάλλων (α) V, (β) Mn, (γ) Fe, (δ) Ni, (ε) Cd και (στ) Pb συναρτήσει της μάζας της ορυκτής σκόνης (mg m⁻²) στα δείγματα υγρής εναπόθεσης (Theodosi et al., 2010b).

Στα Σχήματα 7.8(α-στ) απεικονίζονται οι διαλυτότητες επιλεγμένων μετάλλων συναρτήσει της μάζας της ορυκτής σκόνης (mg m⁻²) στα δείγματα υγρής εναπόθεσης από το σταθμό δειγματοληψίας στη Φινοκαλιιά. Όπως παρατηρήθηκε το ποσοστό της διαλυτότητας όλων των μετάλλων που αναλύθηκαν μειώνεται υπό την επίδραση υψηλής ποσότητας ορυκτής σκόνης. Ως επί το πλείστον η πηγή της ορυκτής σκόνης είναι φυσικής προέλευσης και κυρίως για την Ανατολική Λεκάνη της Μεσογείου πρόκειται για τα συχνά επεισόδια μεταφοράς σκόνης από τη Σαχάρα. Ως επακόλουθο της μείωσης της διαλυτότητας των μεταλλικών στοιχείων αναμένεται μείωση της βιοδιαθεσιμότητας τους (Herut et al., 2001., Κοçak et al, 2005). Ενδεικτικά αναφέρουμε πως για το Pb, όταν τα επίπεδα ορυκτής σκόνης κυμαίνονται από 0 έως 70 mg m⁻² η διαλυτότητα του ισούται με 74±23%, ενώ όταν η μάζα της σκόνης είναι μεγαλύτερη από 500 mg m⁻², χαρακτηριστική γεγονότων από τη Σαχάρα, η διαλυτότητα μειώνεται στο 0.3%.

7.3.2 Ξηρή Εναπόθεση

7.3.2.1 Προσδιορισμός ξηρής εναπόθεσης και εκτίμηση των αποτελεσμάτων

Η ροή της ξηρής εναπόθεσης μπορεί να προσδιοριστεί από διάφορες μεθόδους όπως (i) μέσω συλλογής αδρών και λεπτών αερολυμάτων με τη χρήση κρουστικού διαχωριστή (virtual impactor, Bergametti, 1987), (ii) από θεωρητικά μοντέλα (Dulac et al., 1989), (iii) μέσω συλλογής των σωματιδίων πάνω σε επιφάνειες (Dolske and Gatz, 1985, Baeyens et al, 1990)

και (iv) μέσω αφαίρεσης των αποτελεσμάτων της υγρής εναπόθεσης από το σύνολο των ατμοσφαιρικών εναποθέσεων (Migon et al., 1997).

Στο σταθμό δειγματοληψίας της Φινοκαλιάς, η ξηρή εναπόθεση των μετάλλων προσδιορίστηκε μέσω συλλογής αερολυμάτων σε δύο κλάσματα, αδρό και λεπτό (Παράγραφος 5.2) και μέσω χρήσης ενός ειδικού συλλέκτη, όπου η τα σωματίδια εναποτίθεται πάνω σε μικρές σφαίρες από χαλαζία που έχουν τοποθετηθεί σε στρώσεις πάνω σε μια κυκλική επιφάνεια (Theodosi et al., 2010a).

Η ξηρή εναπόθεση ενός μετάλλου x (F_x , $mol\ m^{-2}\ d^{-1}$) εκφράζεται από το γινόμενο της συγκέντρωσης του μετάλλου x (C_x , $mol\ m^{-3}$) και της ταχύτητας εναπόθεσης (V_d , $m\ sec^{-1}$) (Εξίσωση 7.2). Η V_d περιλαμβάνει διαφορετικές διαδικασίες εναπόθεσης οι οποίες μπορούν να συμβαίνουν ξεχωριστά αλλά και ταυτόχρονα όπως είναι η εναπόθεση λόγω βαρύτητας, λόγω πρόσκρουσης αλλά και λόγω διάχυσης. Η εναπόθεση των σωματιδίων επηρεάζεται από το μέγεθος τους, από την ταχύτητα του ανέμου, τη σχετική υγρασία αλλά και από την σκληρότητα της επιφάνειας εναπόθεσης. Οι παράγοντες αυτοί κάνουν ιδιαίτερα δύσκολο τον ακριβή προσδιορισμό της. Πρόσφατοι προσδιορισμοί της βασίστηκαν στο συνδυασμό των πειραματικών μετρήσεων και της χρήσης υπολογιστικών μοντέλων, υπολογίζοντας για τα λεπτά σωματίδια V_d $0.001\ m\ sec^{-1}$ και για τα αδρά $0.02\ m\ sec^{-1}$. Η εναπόθεση πραγματοποιήθηκε σε επιφάνεια ωκεανού και σε απόσταση 1000 km από την ξηρά (Spokes et al., 1999, Duce et al., 1991a, b, Κοçak et al., 2005).

Η ροή της ξηρής εναπόθεσης DF_x υπολογίστηκε με τη χρήση των προαναφερθέντων V_d και των συγκεντρώσεων των μετάλλων από τα αερολύματα (άθροισμα συγκεντρώσεων αδρών και λεπτών σωματιδίων) που συλλέχθηκαν στο σταθμό της Φινοκαλιάς κατά την περίοδο 2005-2006.

Τα αποτελέσματα της ροής της ξηρής εναπόθεσης όπως υπολογίστηκε για κάθε στοιχείο και των πειραματικών τιμών από το δειγματολήπτη με τη χρήση των σφαιρών από χαλαζία παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.8. Τόσο οι υπολογιστικά προσδιοριζόμενες τιμές για τη ροή της ξηρής εναπόθεσης όσο και οι πειραματικές τιμές παρουσιάζονται ως μέσος όρος \pm τυπική απόκλιση (διάμεσος).

Για την πλειοψηφία των στοιχείων (V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Pb) δεν παρατηρείται σημαντική απόκλιση (της τάξης του 2-3) μεταξύ των υπολογιστικά προσδιοριζόμενων και πειραματικά μετρούμενων τιμών ξηρής εναπόθεσης, δεδομένου της αβεβαιότητας λόγω της

εκτίμησης της ταχύτητας εναπόθεσης. Για τα προαναφερθέντα λοιπόν στοιχεία η ταχύτητα εναπόθεσης που χρησιμοποιήθηκε είναι όπως παρατηρείται κατάλληλη για τον υπολογισμό της ξηρής εναπόθεσης (Duce et al., 1991a, b).

Αντίθετα, η υπολογιστικά προσδιοριζόμενη τιμή εναπόθεσης του Cd είναι μεγαλύτερη από την πειραματική (3 με 5 φορές). Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στο ότι η ταχύτητα εναπόθεσης που χρησιμοποιήθηκε για το Cd είναι ανεπαρκής έχοντας σαν αποτέλεσμα την απόκλιση από την πειραματική τιμή.

Πίνακας 7.8. Υπολογιστικά και Πειραματικά προσδιοριζόμενες τιμές ροής της ξηρής εναπόθεσης στο σταθμό της Φινοκαλιάς (Theodosi et al., 2010b).

$mg\ m^{-2}\ μήνα^{-1}$	<i>Ξηρή Εναπόθεση</i>	
	<i>Υπολογιστικά</i>	<i>Πειραματικά</i>
V	0.10 ± 0.08 (0.07)	0.07 ± 0.01 (0.06)
Cr	0.15 ± 0.05 (0.14)	0.19 ± 0.26
Mn	0.23 ± 0.18 (0.14)	0.88 ± 0.44 (0.77)
Fe	10 ± 8 (6)	22 ± 3 (25)
Cu	0.07 ± 0.02 (0.07)	0.19 ± 0.09 (0.18)
Zn	1.2 ± 0.54 (1.1)	0.75 ± 0.48 (0.64)
Cd	0.020 ± 0.019 (0.013)	0.004 ± 0.002 (0.003)
Pb	0.16 ± 0.06 (0.15)	0.06 ± 0.05 (0.05)

Η ροή της ξηρής εναπόθεσης που παρουσιάζεται εφεξής αναφέρεται στα πειραματικά αποτελέσματα από τον δειγματολήπτη ξηρής εναπόθεσης, δεδομένου ότι καλύπτουν μεγαλύτερη περίοδο δειγματοληψίας και αντιστοιχούν σε μετρήσεις που έλαβαν χώρα παράλληλα με τη συλλογή της υγρής εναπόθεσης.

7.3.2.2 Παρουσίαση πειραματικών αποτελεσμάτων

Η ξηρή εναπόθεση των μετάλλων έχει μελετηθεί σε πολύ λίγες εργασίες την τελευταία δεκαετία στη Μεσόγειο. Οι Guieu et al. (1997) και Chester et al. (1999) εστίασαν στο κομμάτι της Δυτικής Λεκάνης της Μεσογείου, ενώ στην Ανατολική Λεκάνη μόνο μία αναφέρεται στη βιβλιογραφία από τους Muezzinoglu and Cizmecioglu (2006) σε μια αστική περιοχή για μια βάση δεδομένων μόνο βαρέων μετάλλων, τα αποτελέσματα των οποίων βασίζονται σε δειγματοληψία 9 μόλις μηνών.

Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των μετάλλων V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Cd και Pb σε mg m^{-2} στη διαλυτή (τιμή σε παρένθεση) και στη συνολική μορφή τους στα δείγματα ξηρής εναπόθεσης που συλλέχθηκαν από το σταθμό της Φινοκαλιάς για το διάστημα Ιανουάριος 2005 – Δεκέμβριος 2006, δίδονται στον Πίνακα 7.9. Το συνολικό κλάσμα των μετάλλων ορίζεται ως το άθροισμα της διαλυτής και της σωματιδιακής μορφής τους.

Πίνακας 7.9 Μέσες μηνιαίες τιμές ροής των μετάλλων (mg m^{-2}) στη συνολική και διαλυτή (σε παρένθεση) μορφή τους σε δείγματα ξηρής εναπόθεσης στη Φινοκαλιά (2005 – 2006).

<i>Μέταλλα</i>								
<i>Μήνες</i>	<i>V</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Cd</i>	<i>Pb</i>
<i>Μάιος</i>	0.00 (0.00)	1.92 (1.01)	1.28 (0.81)	39.7 (0.56)	0.20 (0.14)	0.58 (0.28)	0.004 (0.002)	0.07 (0.01)
<i>Ιούνιος</i>	0.03 (0.00)	0.51 (0.17)	0.56 (0.32)	22.7 (0.46)	0.10 (0.06)	0.64 (0.19)	0.002 (0.001)	0.04 (0.00)
<i>Ιούλιος</i>	0.07 (0.01)	1.01 (0.07)	1.25 (0.46)	32.8 (0.68)	0.27 (0.08)	0.60 (0.21)	0.007 (0.003)	0.14 (0.02)
<i>Αύγουστος</i>	0.03 (0.00)	0.53 (0.03)	0.51 (0.38)	28.0 (0.52)	0.08 (0.04)	0.00 (0.00)	0.002 (0.001)	0.05 (0.00)
<i>Σεπτέμβριος</i>	0.00 (0.00)	0.17 (0.06)	0.28 (0.26)	25.0 (0.86)	0.73 (0.72)	0.67 (0.51)	0.002 (0.001)	0.01 (0.00)
<i>Οκτώβριος</i>	0.07 (0.01)	1.68 (0.05)	0.58 (0.28)		0.15 (0.03)		0.004 (0.003)	0.06 (0.00)

7.3.2.3 Εποχική διακύμανση

Η χρονική μεταβολή των μετρούμενων τιμών του διαλυτού και του συνολικού κλάσματος των μετάλλων της ξηρής εναπόθεσης στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου παρουσιάστηκαν στην Παράγραφο 7.3.1.2 στα Σχήματα 7.5, όπου η ξηρή εναπόθεση αναπαρίστανται με μαύρη σκιαγράφηση. Από τα διαγράμματα είναι εμφανές ότι η ξηρή εναπόθεση είναι ο κύριος μηχανισμός ατμοσφαιρικής εισροής μετάλλων τόσο στην διαλυτή όσο και στην σωματιδιακή μορφή τους στους ωκεανούς κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού και του φθινοπώρου (Kouvarakis et al., 2001, Markaki et al., 2003).

Στον Πίνακα 7.10 είναι συγκεντρωμένα τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των μετάλλων σε $\text{mg m}^{-2} \text{y}^{-1}$ στη διαλυτή (τιμή σε παρένθεση) και στη συνολική μορφή τους στα δείγματα ξηρής εναπόθεσης που συλλέχθηκαν από τον σταθμό της Φινοκαλιάς για το διάστημα Ιανουάριος 2005 – Δεκέμβριος 2006. Στον ίδιο πίνακα παρουσιάζονται οι ετήσιες ροές των μεταλλικών στοιχείων στη βιβλιογραφία που αφορούν διαφορετικές περιοχές της

Μεσογείου. Οι περισσότερες μελέτες αναφέρονται σε υπολογιστικά προσδιοριζόμενες τιμές ροής της ξηρής εναπόθεσης.

Είναι χαρακτηριστική η ομοιομορφία που υπάρχει στις τιμές της ροής της ξηρής εναπόθεσης για στοιχεία φυσικής προέλευσης με τις αντίστοιχες που υπολογίστηκαν από τους Κοζακ et al., 2005 (Erdemli) και Chen et al. (2008).

Πίνακας 7.10 Ετήσιες ροές ξηρής εναπόθεσης των μετάλλων ($\text{mg m}^{-2} \text{y}^{-1}$, διαλυτό κλάσμα σε παρένθεση) στο σταθμό της Φινοκαλιάς και σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας με την είδη υπάρχουσα βιβλιογραφία στο σύνολο της Μεσογειακής Λεκάνης (Theodosi et al., 2010b).

	<i>ΒΔ Μεσόγειος</i>	<i>ΒΔ Μεσόγειος</i>	<i>Άκαμπα</i>	<i>Ανατ. Μεσόγειος</i>		<i>Ανατ. Μεσόγειος</i>	<i>Φινοκαλιά Ανατ.Μεσόγειος</i>	
				Tel Sh.	Erdemli		2005	2006
V	-	-	-	-	-	-	-	0.39 (0.05)
Cr	0.38	-	0.96	-	-	0.10	-	6.8 (0.54)
Mn	2.07 (0.4)	-	5.28	9	3.8	10	4.8 (4.2)	7.1 (3.7)
Fe	88 (8.8)	-	216	420	230	496	132 (4.1)	256 (2.4)
Cu	1.19 (0.33)	1.61	0.38	2.9	2.6	0.18	2.0 (1.9)	1.3 (0.44)
Zn	3.2 (1.5)	41.6	1.68	7.58	5.33	2.81	3.3 (3.0)	4.4 (1.3)
Cd	-	0.033	0.012	0.007	0.004	0.008	0.017 (0.015)	0.034 (0.015)
Pb	1.85 (0.55)	2.56	0.8	6.36	5.65	1.08	0.21 (0.05)	0.60 (0.05)
Τιμές	<i>Πειραμ.</i>	<i>Υπολογ.</i>	<i>Υπολογ.</i>	<i>Υπολογ.</i>	<i>Υπολογ.</i>	<i>Υπολογ.</i>	<i>Πειραμ.</i>	
Βιβλ.	<i>Chester et al. (1999)</i>	<i>Migon et al. (1997)</i>	<i>Chen et al. (2008)</i>	<i>Κοζακ et al. (2005)</i>		<i>Herut et al. (2001)</i>	<i>Παρούσα Μελέτη</i>	

Για τα στοιχεία που εκπέμπονται κατά κύριο λόγο από ανθρωπογενείς πηγές όπως τα Cu, Zn και Cd οι ετήσιες πειραματικές τιμές τους που προσδιορίστηκαν στην παρούσα μελέτη κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα με αποτελέσματα για την Ανατολική Μεσόγειο. Ωστόσο οι τιμές του Pb στη Φινοκαλιά είναι μικρότερες από εκείνες που αναφέρονται από τις υπολογιστικές τιμές σε δείγματα αερολυμάτων (αδρών και λεπτών) στην υπάρχουσα βιβλιογραφία. Γεγονός που μπορεί να εξηγηθεί στις διαφορετικές πηγές προέλευσης στις περιοχές δειγματοληψίας καθώς και στις διαφορές των ετήσιων διακυμάνσεων κατά την διάρκεια των διαφορετικών περιόδων δειγματοληψίας. Επιπλέον, θα μπορούσε να οφείλεται στις ταχύτητες εναπόθεσης που εφαρμόστηκαν από τους Κοζακ et al. (2005) ($0.8\text{--}1.4 \text{ cm s}^{-1}$)

και Herut et al. (2001) (0.1 cm s^{-1}) για τον υπολογισμό της ροής της ξηρής εναπόθεσης και τέλος στον περιορισμό της χρήσης προσθέτων Pb, όπως συνήθως ο τετρα-αιθυλιούχος μόλυβδος στην βενζίνη για την αύξηση του αριθμού των οκτανίων, που κατ' επέκταση έχουν οδηγήσει στη μείωση των ατμοσφαιρικών εκπομπών Pb (Ridame et al., 1999).

7.3.2.4 Προσδιορισμός διαλυτότητας

Στον Πίνακα 7.11 παρουσιάζεται η μέση διαλυτότητα των μεταλλικών στοιχείων για το σταθμό της Φινοκαλιάς και τα αποτελέσματα συγκρίνονται με δεδομένα της βιβλιογραφίας όσον αφορά την ξηρή εναπόθεσή τους. Όπως διαπιστώθηκε και στη βροχή η διαλυτότητα των μετάλλων στην ξηρή εναπόθεση μειώνεται με την αύξηση του pH. Συγκεκριμένα για το Fe η διαλυτότητα του από 10% για pH μεγαλύτερο του 5 μειώνεται σε 2.9 και 0.8% για pH 7 και 8, αντίστοιχα. Στην περίπτωση του Pb η μέση διαλυτότητά του μειώνεται από 20% για pH μεγαλύτερο του 6 σε 7% όταν το pH είναι μεγαλύτερο του 7. Ενώ σύμφωνα με τα δεδομένα του παρακάτω πίνακα για τα στοιχεία Cd και Pb παρατηρούνται χαμηλότερα ποσοστά διαλυτότητας σε σχέση με προηγούμενες μελέτες.

Πίνακας 7.11 Σύγκριση των αποτελεσμάτων της μέσης διαλυτότητας των μετάλλων σε δείγματα ξηρής εναπόθεσης της παρούσας εργασίας με την είδη υπάρχουσα βιβλιογραφία στη Μεσόγειο Θάλασσα (Theodosi et al., 2010b).

Μέταλλα	% Διαλυτότητα Ξηρής Εναπόθεσης		
	Φινοκαλιά Ανατ. Μεσόγειος	ΒΔ Μεσόγειος	Άκαμπα (*)
V	12 ± 6	-	-
Cr	19 ± 35	-	-
Mn	56 ± 27	20	-
Fe	2 ± 2	10	0.7
Cu	52 ± 26	28 ± 8	49
Zn	48 ± 29	47 ± 7	44
Cd	57 ± 24	-	85
Pb	14 ± 13	30 ± 5	50
Βιβλιογραφία	Παρούσα Μελέτη	Chester et al. (1990, 1999)	Chen et al. (2008)

(*) Μέση θαλάσσια διαλυτότητα

Συγκρίνοντας τη μέση διαλυτότητα των μετάλλων στα δείγματα υγρής και ξηρής κατακρήμνισης παρατηρούνται ομοιότητες μεταξύ των δύο τρόπων εναπόθεσης για το ίδιο εύρος pH. Διαφοροποιήσεις παρατηρούνται κυρίως σε υψηλές τιμές pH μεταξύ 7 και 9

γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στη μεγαλύτερη ποσότητα μάζας στην ξηρή εναπόθεση στο συγκεκριμένο εύρος pH, σύμφωνα και με τα όσα έχουμε προαναφέρει για τα επεισόδια μεταφοράς ορυκτής σκόνης.

Η συγκεκριμένη παρατήρηση μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι η ξηρή εναπόθεση προέρχεται από το ξέπλυμα των σωματιδίων που εναποτίθενται πάνω στις σφαίρες με υπερκαθαρό νερό ($\text{pH}=5.5$, $\text{R}<18 \text{ M}\Omega^{-1}$), με αποτέλεσμα η διαλυτότητα να επηρεάζεται από τη χρησιμοποιούμενη ποσότητα νερού (500 ml). Ωστόσο η ομοιότητα της ξηρής εναπόθεσης με το νερό της θάλασσας, ως αναφορά το pH, κάνει τη βιογεωχημική σημασία του διαλυτού κλάσματος των μετάλλων, βασισμένη στις τιμές της ξηρής εναπόθεσης, πιο ρεαλιστική.

7.3.3 Συνολική Ατμοσφαιρική Εναπόθεση στην Ανατολική Μεσόγειο

7.3.3.1 Παρουσίαση αποτελεσμάτων

Έχοντας ήδη υπολογίσει την υγρή και ξηρή εναπόθεση όλων των μετάλλων για τα δυο χρόνια της δειγματοληψίας και κάνοντας μια αναδρομή στην υπάρχουσα βιβλιογραφία που αφορά τη συνολική ατμοσφαιρική εναπόθεση σε δείγματα της Μεσογείου δημιουργήθηκε ο Πίνακας 7.12.

Πίνακας 7.12 Ατμοσφαιρική εναπόθεση μετάλλων ($\text{mg m}^{-2} \text{y}^{-1}$, διαλυτή φάση σε παρένθεση) σε διάφορες περιοχές της Μεσογείου (Theodosi et al., 2010b).

Περιοχή Μέταλλα	ΒΔ	ΒΔ	Μεσόγειος	Δυτ. Μεσόγειος	Φινοκαλιά Ανατ. Μεσόγειος	
	Μεσόγειος	Μεσόγειος.			2005	2006
V	-	-	-	-	-	1.4 (0.43)
Cr	2.5	-	-	-	-	7.7 (0.62)
Mn	5.7	-	-	-	7.5 (6.3)	9.9 (4.8)
Fe	840	-	619	788	266 (12)	516 (5.5)
Cu	2.7	2.65	-	-	2.4 (2.2)	2.3 (1.0)
Zn	2	-	9.6	12.1	6.9 (6.3)	8.1 (3.0)
Cd	0.31-1.3	-	0.036	0.04	0.047 (0.043)	0.079 (0.033)
Pb	3.2	3.76	1.43	1.45	1.0 (0.53)	1.5 (0.38)
Περίοδος Δειγματοληψίας	3 σταθμοί, 21 μήνες	144 μέρες	12 μήνες	12 μήνες	24 μήνες	
Βιβλιογραφία	Guieu et al. (1997)	Chester et al. (1999)	Guieu et al. (2009)	Guieu et al. (2009)	Παρούσα Μελέτη	

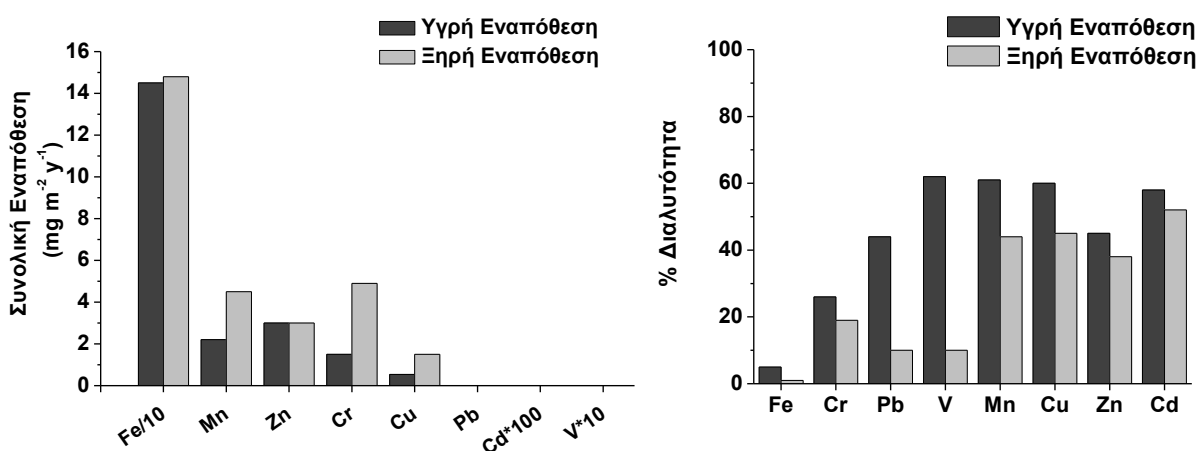
Συγκρίνοντας τις ροές των μετάλλων στην περιοχή της Φινοκαλιάς με μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν σε παράκτιες περιοχές της Μεσογείου παρατηρούμε πως βρίσκονται στα ίδια επίπεδα σε όλο το εύρος της Μεσογειακής Λεκάνης. Οι ροές των Cd και Pb αποτελούν εξαίρεση καθώς εμφανίζουν μικρότερες ροές (2-4 φορές) από τις αντίστοιχες των Guieu et al. (1997) και Chester et al. (1999).

7.3.3.2 Ποσοστιαία συνεισφορά διαλυτού και σωματιδιακού κλάσματος των μετάλλων στην ατμοσφαιρική εναπόθεση

Η συνεισφορά της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης μετάλλων στην Ανατολική Μεσόγειο εκτιμήθηκε με βάση τα δεδομένα που συλλέχθηκαν για διάστημα δυο ετών (2005 – 2006). Η σχετική συνεισφορά της υγρής και ξηρής εναπόθεσης (Σχήμα 7.9α) καθώς και του διαλυτού και σωματιδιακού κλάσματος όλων των μετάλλων έχει προσδιοριστεί ποσοτικά και παρουσιάζεται στον Πίνακα 7.13. Η διαλυτότητα του συνολικού κλάσματος των μετάλλων στην υγρή και ξηρή εναπόθεση παρατίθεται στο Σχήμα 7.9β.

Πίνακας 7.13 Ποσοστιαία συνεισφορά του διαλυτού και σωματιδιακού κλάσματος των μετάλλων στην υγρή και ξηρή εναπόθεση (Φινοκαλιά, 2005-2006) (Theodosi et al., 2010b).

	Υγρή Εναπόθεση		Ξηρή Εναπόθεση		Συνολική Εναπόθεση	
	% Διαλυτό	% Σωματιδιακό	% Διαλυτό	% Σωματιδιακό	% Διαλυτό	% Σωματιδιακό
V	28	43	4	25	32	68
Cr	1	10	7	82	8	92
Mn	18	13	46	23	64	36
Fe	1	49	1	49	2	98
Cu	20	9	50	21	70	30
Zn	32	16	29	23	61	39
Cd	36	23	24	17	60	40
Pb	32	36	4	28	36	64



Σχήμα 7.9 (α) Ετήσια ροή μετάλλων ($mg\ m^{-2}\ y^{-1}$) και (β) ποσοστό διαλυτότητας (διάμεσος) του συνολικού κλάσματος τους στην υγρή και ξηρή εναπόθεση στο σταθμό της Φινοκαλιάς.

Η ξηρή εναπόθεση αποτελεί τον κύριο τρόπο ατμοσφαιρικής εισροής των στοιχείων Cr, Mn και Cu στα θαλάσσια οικοσυστήματα σε ποσοστό που αντιπροσωπεύει το 69 - 89% της συνολικής ατμοσφαιρικής εναπόθεσης. Αντίθετα, εξίσου σημαντικός είναι ο ρόλος τόσο της υγρής όσο και της ξηρής ατμοσφαιρικής εναπόθεσης για τον Fe και Zn. Ενώ κατά τις υγρές περιόδους εναποτίθεται στην επιφάνεια της θάλασσας το 59-71% του συνολικού V, Cd και Pb. Το V και ο Pb βρίσκονται κυρίως στη σωματιδιακή μορφή (68% και 64% της συνολικής ατμοσφαιρικής εναπόθεσης, αντίστοιχα) και το Cd στη διαλυτή σε ποσοστό 60%. Κατά κύριο λόγο στη διαλυτή μορφή βρίσκονται και τα Mn, Cu και Zn στη συνολική ατμοσφαιρική εναπόθεση (61 - 70%).

Από τα μεταλλικά στοιχεία που μελετήθηκαν το διαλυτό κλάσμα για τα V, Zn, Cd και Pb έχει μεγαλύτερη συνεισφορά στην υγρή εναπόθεση σε σύγκριση με τη ξηρό λόγω του χαμηλότερου pH του τελευταίου.

7.4 ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ ΚΑΙ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΡΟΗΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΗΝ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗ ΜΕΣΟΓΕΙΟ ¹¹

Στην Ανατολική Μεσόγειο δεν υπάρχουν δεδομένα της σωματιδιακής ροής των μετάλλων στη στήλη του νερού εκτός από μια πρόσφατη μελέτη που παρουσιάστηκε σε προηγούμενη εργασία της εργαστηριακής ομάδας του ECPL (Διδακτορική Διατριβή Μαρκάκη, 2008). Αναφορικά με το σύνολο της Μεσογείου υπάρχει μια ακόμα μελέτη για τη Δυτική Λεκάνη της Μεσογείου από τους Mignon et al. (2002) σε ένα σύνολο περιορισμένων δεδομένων (δειγματοληψία ιζηματοπαγίδων μόλις έξι μηνών).

Οι ροές της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης των μεταλλικών στοιχείων για την Ανατολική Λεκάνη της Μεσογείου που παρουσιάστηκαν στην *Παράγραφο 7.3* συγκρίνονται με τις μετρούμενες σωματιδιακές ροές των μετάλλων στο Κρητικό Πέλαγος (Μαρκάκη, 2008) και βρίσκονται συγκεντρωμένα στον *Πίνακα 7.14*. Δεδομένου ότι δεν αναφέρθηκε σημαντική διαφορά μεταξύ της διάταξης των ιζηματοπαγίδων σε διαφορετικά βάθη (500 και 1715m, Μαρκάκη, 2008) χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα για τα 1715m.

Πίνακας 7.14 Ετήσιες ατμοσφαιρικές εναποθέσεις και αποτελέσματα ιζηματοπαγίδων κατά το πρώτο εξάμηνο του 2005 και την περίοδο 2005-2006 για την ατμόσφαιρα και 1999-2005 για τις ροές στη στήλη του νερού του Κρητικού Πελάγους ($mg\ m^{-2}\ y^{-1}$) (Theodosi et al., 2010b).

Μεταλλικά Στοιχεία	Ατμοσφαιρική Ροή		Θαλάσσια Ροή	
	2005 - 6 μήνες	2005-2006	2005 - 6 μήνες	1995-2005
V	-	1.4	1.2	2.1
Cr	2.9	7.7	1.7	7.5
Mn	5.0	8.7	6.8	11
Fe	157	391	287	511
Cu	0.59	2.3	1.1	2.5
Zn	4.0	7.5	3.7	10
Cd	0.030	0.063	0.003	0.04
Pb	0.91	1.3	1.0	1.7

¹¹ Τα αποτελέσματα της παρούσας υποενότητας έχουν δημοσιευτεί από τους Theodosi et al., 2010b.

Η δειγματοληψία των ιζηματοπαγίδων διήρκησε 7 έτη (1999-2005, Markaki et al. in prep.) και τα δείγματα που συλλέχθηκαν το 2005 καλύπτουν μια περίοδο μόλις έξι μηνών (Ιανουάριος 2005 έως Ιούνιο 2005). Στον Πίνακα 7.14 περιλαμβάνονται τόσο οι μέσες τιμές των δεδομένων για το 2005, κοινή περίοδος για αποτελέσματα δειγμάτων ατμοσφαιρικής και θαλάσσιας ροής, όσο και τα αποτελέσματα για το σύνολο της δειγματοληπτικής περιόδου. Στον ίδιο πίνακα συμπεριλαμβάνονται η ροή της συνολικής ατμοσφαιρικής εναπόθεσης για το ίδιο χρονικό διάστημα του 2005 (6 μήνες, Ιανουάριος 2005 έως Ιούνιο 2005) και ο μέσος όρος για την περίοδο των δύο ετών της μελέτης (2005-2006).

Αναλυτικότερα για τα μεταλλικά στοιχεία που αναλύθηκαν διαπιστώνεται ότι για το σύνολο της δειγματοληπτικής περιόδου η ποσότητα των στοιχείων Cr, Cu και Cd που εναποτίθενται από την ατμόσφαιρα επαρκεί πλήρως για να καλύψει τις ανάγκες του θαλάσσιου οικοσυστήματος στο Κρητικό Πέλαγος, καθώς απαντάται σχεδόν ακέραια στα βαθύτερα στρώματα του νερού. Ως εκ τούτου, είναι προφανές ότι η ατμοσφαιρική εναπόθεση ως εξωτερική πηγή των προαναφερθέντων μετάλλων αποτελεί το κυριότερο μονοπάτι μεταφοράς τους στην στήλη του νερού της Ανατολικής Μεσογείου. Για την ίδια περίοδο, το ποσοστό των στοιχείων V, Mn, Fe, Zn και Pb που συνεισφέρεται μέσω ατμοσφαιρικής εναπόθεσης ανέρχεται στο 67-79% της συνολικής θαλάσσιας ροής τους.

Λαμβάνοντας υπόψη την κοινή εξάμηνη περίοδο δειγματοληψίας η ατμοσφαιρική εναπόθεση Cr, Zn, Cd και Pb επαρκεί πλήρως για να καλύψει τις ανάγκες του θαλάσσιου οικοσυστήματος στο Κρητικό Πέλαγος. Ενώ για τα Mn, Fe και Cu η υγρή και ξηρή εναπόθεση παρέχει 54-74% της συνολικής ροής τους που μετρήθηκε στη στήλη του νερού του Κρητικού Πελάγους.

8. ΜΕΛΕΤΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ ΚΑΙ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΡΟΗΣ ΣΤΗ ΜΑΥΡΗ ΘΑΛΑΣΣΑ

8.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Προκειμένου να διευκρινιστούν οι βιογεωχημικοί κύκλοι των μεταλλικών στοιχείων στο ιδιαίτερο οικοσύστημα της Μαύρης Θάλασσας επιβάλλεται να προσδιοριστούν με ακρίβεια οι συγκεντρώσεις τους και η εποχική μεταβολή τους, τόσο στην ατμόσφαιρα όσο και στο αντίστοιχο θαλάσσιο οικοσύστημα.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η ατμοσφαιρική εναπόθεση και ο τρόπος που μπορεί να επηρεάσει το οικοσύστημα. Συνεπώς, συγκρίνοντας την εισροή (ατμοσφαιρική εναπόθεση) με το εκροή ύλης στο ανώτερο θαλάσσιο στρώμα, μια εκτίμηση της σημασίας της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης μπορεί να επιτευχθεί. Στον προσδιορισμό της ύλης στα θαλάσσια οικοσυστήματα πολύτιμη βοήθεια παρέχουν τα αποτελέσματα από ιζηματοπαγίδες, τα μόνα διαθέσιμα όργανα προς το παρόν, που επιτρέπουν την συλλογή σωματιδίων εντός μιας υδάτινης μάζας.

Για πρώτη φορά κατέστη δυνατός ο ταυτόχρονος προσδιορισμός της ατμοσφαιρικής και θαλάσσιας ροής μεταλλικών στοιχείων στη Μαύρη Θάλασσα. Θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα των μετρήσεων τους σε δείγματα συνολικής εναπόθεσης (ταυτόχρονη συλλογή υγρής και ξηρής εναπόθεσης) από την περιοχή Varna της Βουλγαρίας. Στη συνέχεια θα εξεταστεί το γίνεσθαι τους εντός της στήλης του νερού της Μαύρης Θάλασσας, όπου εκτός από την εποχική μεταβολή της ολικής ροής της μάζας και των βασικών συνιστωσών της, θα μελετηθούν και θα συζητηθούν διεξοδικά οι παράγοντες που ελέγχουν τη διακύμανση. Ακόμα θα αναφερθούμε στις παραμέτρους που ελέγχουν την μεταφορά ύλης, οργανικής και μη, από την επιφάνεια στα βαθύτερα στρώματα της υδάτινης μάζας. Απώτερο στόχο αποτελεί η συσχέτιση των συγκεκριμένων ευρημάτων με τα ατμοσφαιρικά δεδομένα, ώστε να διεξαχθούν συμπεράσματα για την επίδραση της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης των μετάλλων στο ισοζύγιο τους στο θαλάσσιο περιβάλλον της Μαύρης Θάλασσας.

8.2 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

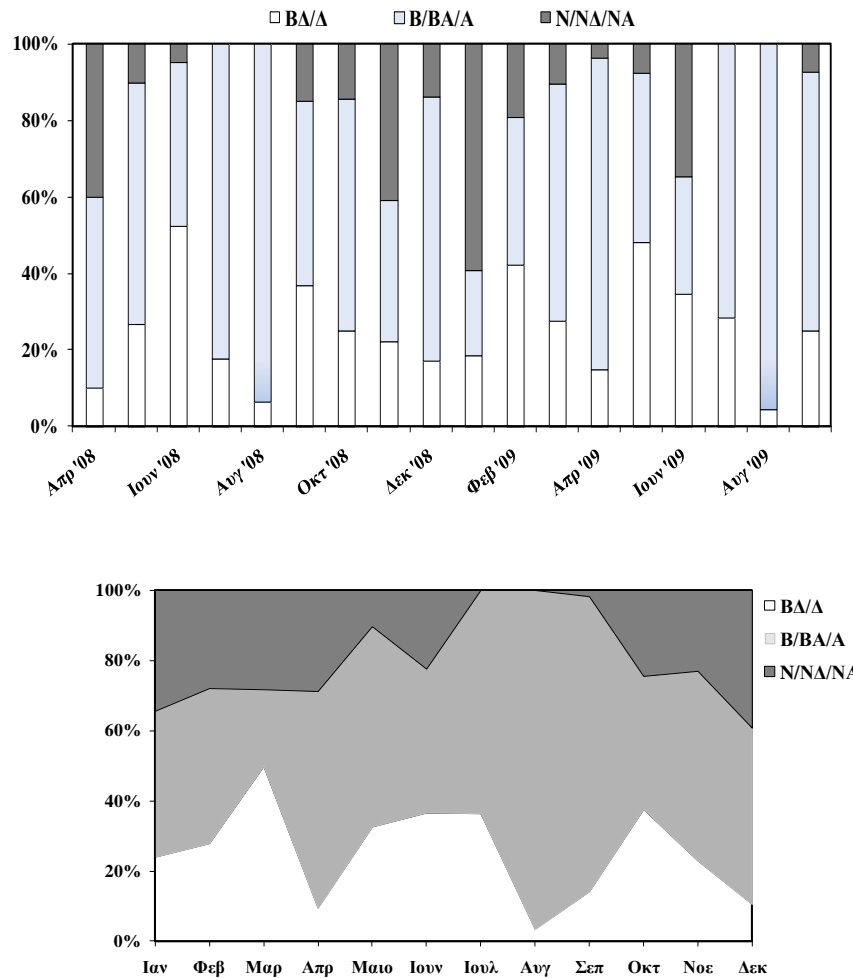
Στην ενότητα που ακολουθεί δίδονται αναλυτικά οι συγκεντρώσεις των μετάλλων για μια σειρά δειγμάτων συνολικής εναπόθεσης από την περιοχή Varna της Βουλγαρίας, που βρίσκεται στα ανατολικά της χώρας, στο βορειότερο άκρο στα παράλια της Μαύρης Θάλασσας. Θα πραγματοποιηθεί μελέτη της διαλυτότητας των μεταλλικών στοιχείων και των παραγόντων που την επηρεάζουν καθώς και διερεύνηση της όποιας χρονικής και χωρικής διακύμανσής τους. Η παρούσα μελέτη αποτελεί μια πρώτη ολοκληρωμένη εργασία που αφορά στη συνολική εναπόθεση αυτών των ειδών στην υπό ανάλυση περιοχή. Σύγκριση των αποτελεσμάτων με άλλες παρόμοιες μελέτες δεν είναι εφικτή καθώς δεν υπάρχουν βιβλιογραφικά δεδομένα για την περιοχή της Μαύρης Θάλασσας.

8.2.1 Συνολική εναπόθεση στην περιοχή Varna

8.2.1.1 Προέλευση αερίων μαζών

Η μελέτη της επίδρασης των αερίων μαζών στα επίπεδα των συγκεντρώσεων των μετάλλων στην ατμόσφαιρα της περιοχής ανάλυσης έγινε με την βοήθεια των ρетроπορειών τους. Οι ρетроπορείες υπολογίστηκαν με το πρόγραμμα HYSPLIT-4. Με επίκεντρο το σταθμό στη Varna ξεχώρισαν τρεις τομείς ανάλογα με την προέλευση των αερίων μαζών. Η εκατοστιαία κατανομή της συχνότητας των ρетроπορειών ανά γεωγραφικό τομέα στην περιοχή απεικονίζεται παρακάτω για την περίοδο της δειγματοληψίας (Απρίλιος 2008 – Σεπτέμβριος 2009). Είναι φανερό ότι κυριαρχούν οι Β/ΒΑ/Α θαλάσσιας προέλευσης με μέση ετήσια συχνότητα 54%, ακολουθούν οι ΒΔ/Δ άνεμοι ηπειρωτικής προέλευσης με ποσοστό 26% ενώ μικρότερη συχνότητα εμφανίζει η μεταφορά από τους υπόλοιπους τομείς (Ν/ΝΔ/ΝΑ).

Όπως διαπιστώνεται το χειμώνα επικρατούν οι Β/ΒΑ/Α άνεμοι με μέσο ποσοστό 45% το οποίο μειώνεται το φθινόπωρο στο 25%. Κατά τη διάρκεια των μεταβατικών περιόδων πνέουν κυρίως Ν/ΝΔ/ΝΑ σε ποσοστό 23% την άνοιξη και 59% το φθινόπωρο.



Σχήμα 8.1 Εποχική κατανομή συχνότητας των ρетроπορειών των αέριων μαζών που πνέουν στο σταθμό της Varna (04/2008 - 10/2009).

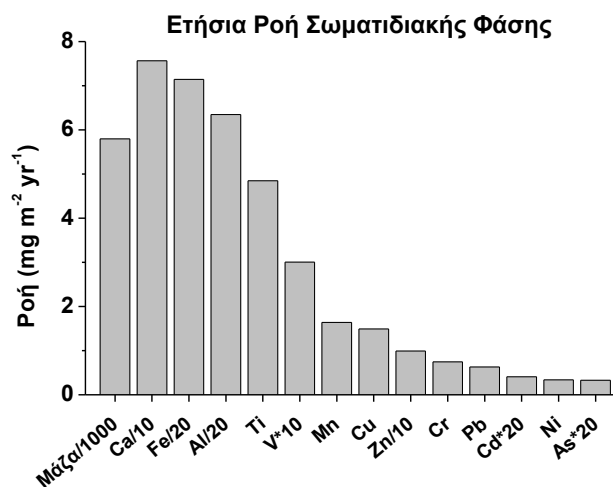
8.2.1.2 Σωματιδιακή φάση μεταλλικών στοιχείων

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων της σωματιδιακής φάσης των μετάλλων σε μηνιαία βάση στα συνολικά 19 δείγματα ατμοσφαιρικής εναπόθεσης που συλλέχθηκαν από την περιοχή Varna για το διάστημα Απρίλιος 2008 – Σεπτέμβριος 2009, δίδονται στον Πίνακα 8.1. Εκτός από τις μηνιαίες εναποθέσεις προσδιορίστηκαν και οι ετήσιες ροές για κάθε στοιχείο και παρατίθενται στο Σχήμα 8.2.

Από τον ποσοτικό προσδιορισμό της συνολικής ατμοσφαιρικής εναπόθεσης μετάλλων που πραγματοποιήθηκε στην Παράγραφο 7.3.3.1 εστιάζοντας στην Ανατολική Μεσόγειο δεν παρατηρούνται μεγάλες αποκλίσεις μεταξύ των αποτελεσμάτων της σωματιδιακής φάσης των μετάλλων στην ατμόσφαιρα της Ανατολικής Μεσογείου και της Μαύρης Θάλασσας.

Πίνακας 8.1 Μηνιαίες τιμές ροής της σωματιδιακής φάσης των μετάλλων ($mg\ m^{-2}$) και της ετήσιας ροής τους ($mg\ m^{-2}\ y^{-1}$) σε δείγματα ατμοσφαιρικής εναπόθεσης από την περιοχή Varna (04/2008 – 9/2009).

Μήνες	Al	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
Απρ 08	9.24	16.4	0.41	0.02	0.05	0.14	8.96	0.03	0.11	2.92	0.001	0.001	0.04
Μάιο 08	31.2	17.5	1.09	0.07	0.16	0.46	29.7	0.07	0.32	4.85	0.001	0.002	0.12
Ιουν 08	23.2	16.4	0.72	0.05	0.12	0.39	24.5	0.06	0.26	4.08	0.005	0.002	0.10
Ιουλ 08	6.65	5.21	0.19	0.02	0.04	0.12	7.20	0.02	0.09	1.12	-	0.000	0.03
Αυγ 08	0.73	1.20	0.04	0.00	0.01	0.01	0.79	0.01	0.01	0.03	-	0.000	0.00
Σεπ 08	9.71	2.22	0.34	0.02	0.05	0.06	9.37	0.02	0.05	0.07	-	0.000	0.02
Οκτ 08	20.0	3.47	0.70	0.04	0.09	0.14	21.8	0.04	0.09	0.12	-	0.000	0.05
Νοε 08	35.3	22.0	1.39	0.10	0.23	0.45	43.8	0.08	0.52	1.46	0.007	0.002	0.22
Δεκ 08	22.6	13.3	0.94	0.06	0.14	0.30	30.2	0.06	0.31	0.79	0.003	0.001	0.14
Ιαν 09	4.01	2.20	0.21	0.01	0.03	0.04	3.47	0.01	0.04	0.32	-	0.001	0.02
Φεβ 09	1.09	1.01	0.06	0.00	0.01	0.02	0.87	0.02	0.03	0.15	-	0.001	0.01
Μαρ 09	1.52	0.92	0.07	0.00	0.01	0.01	1.19	0.01	0.05	0.18	-	0.009	0.01
Απρ 09	1.32	0.76	0.05	0.00	0.01	0.01	1.06	0.01	0.02	0.14	-	0.001	0.01
Μάιο 09	0.62	2.90	0.02	0.00	0.01	0.03	0.28	0.00	0.00	0.10	0.001	0.000	0.00
Ιουν 09	0.63	0.67	0.03	0.00	0.01	0.04	0.46	0.00	0.01	0.13	0.000	0.001	0.01
Ιουλ 09	0.45	0.78	0.02	0.00	0.01	0.03	0.31	0.00	0.01	0.10	0.001	0.001	0.00
Αυγ 09	0.66	1.11	0.02	0.00	0.01	0.04	0.41	0.00	0.01	0.11	0.001	0.002	0.01
Σεπ 09	0.39	0.36	0.02	0.00	0.01	0.03	0.26	0.00	0.01	0.11	0.001	0.001	0.01
Ετήσια Ροή	127	75.7	4.85	0.30	0.75	1.64	143	0.34	1.49	9.89	0.017	0.020	0.63



Σχήμα 8.2 Ετήσια ροή της σωματιδιακής φάσης των μετάλλων ($mg\ m^{-2}\ y^{-1}$) σε δείγματα ατμοσφαιρικής εναπόθεσης από την περιοχή Varna.

Αναλυτικότερα, οι ετήσιες τιμές εναπόθεσης της σωματιδιακής φάσης για τα στοιχεία χαρακτηριστικής εδαφικής προέλευσης Al, Fe και Mn ήταν σχεδόν διπλάσιες στην Ανατολική Μεσόγειο, γεγονός που πιθανόν να υποδεικνύει πως η περιοχή Varna της Βουλγαρίας δεν επηρεάζεται εξίσου σημαντικά από τα έντονα επεισόδια μεταφοράς ορυκτής σκόνης όπως ο σταθμός της Φινοκαλιάς. Όσον αφορά τα στοιχεία ανθρωπογενούς προέλευσης V, Cd και Pb δεν παρατηρούνται διαφορές στα επίπεδα, ενώ τα Cu και Zn εμφανίζουν τιμές 3-4 φορές μικρότερες στην περιοχή υποβάθρου της Φινοκαλιάς. Η μέγιστη ποσοτική διαφοροποίηση παρατηρείται στο Cr, σχεδόν 7 φορές μεγαλύτερο στην Ανατολική Μεσόγειο.

8.2.1.3 Σωματιδιακή και διαλυτή φάση μεταλλικών στοιχείων - Προσδιορισμός της διαλυτότητας

Ο προσδιορισμός του διαλυτού και σωματιδιακού κλάσματος των μετάλλων στα ατμοσφαιρικά δείγματα της Varna είναι απαραίτητος δεδομένου ότι οι δυο μορφές έχουν διαφορετική κατάληξη στους ωκεανούς. Συμπεριλαμβανομένων λοιπόν των ροών της διαλυτής φάσης των μετάλλων που μετρήθηκαν από τον Ιανουάριο 2009 έως και τον Ιούνιο 2009 παρουσιάζονται οι μηνιαίες τιμές ροής της συνολικής φάσης των μετάλλων.

Πίνακας 8.2 Μηνιαίες τιμές ροής της συνολικής φάσης των μετάλλων (mg m⁻²) στα δείγματα εναπόθεσης στη Varna (01/2009 –06/2009), όπου σε παρένθεση παρατίθεται το ποσοστό της διαλυτότητας των στοιχείων.

Μήνες	Al	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Ιαν 09	4.09 (2)	123 (98)	0.21 (1)	0.01 (44)	0.03 (7)	0.08 (52)	4.11 (16)	0.03 (62)	0.16 (75)	0.85 (62)	0.002 (55)	0.03 (33)
Φεβ 09	1.15 (5)	33.0 (97)	0.06 (1)	0.01 (75)	0.01 (3)	0.07 (75)	1.00 (12)	0.04 (38)	0.06 (45)	0.46 (68)	0.003 (51)	0.02 (41)
Μαρ 09	1.55 (2)	57.9 (98)	0.07 (0)	0.01 (66)	0.01 (2)	0.06 (77)	1.32 (10)	0.02 (47)	0.08 (43)	0.47 (62)	0.010 (14)	0.01 (12)
Απρ 09	1.36 (3)	33.4 (98)	0.05 (1)	0.01 (70)	0.01 (0)	0.07 (80)	1.09 (3)	0.01 (40)	0.04 (39)	0.37 (62)	0.003 (82)	0.01 (7)
Μάιο 09	0.72 (14)	14.16 (79)	0.02 (5)	0.00 (89)	0.02 (59)	0.05 (51)	0.38 (27)	0.00 (60)	0.01 (64)	0.54 (82)	0.001 (74)	0.01 (30)
Ιουν 09	0.80 (21)	12.69 (95)	0.04 (12)	0.00 (84)	0.02 (56)	0.07 (45)	0.70 (34)	0.00 (62)	0.02 (62)	0.62 (79)	0.001 (65)	0.01 (43)

Στα πλαίσια της προσπάθειας να συγκεντρωθούν περισσότερες πληροφορίες για τη συνεισφορά της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης των μεταλλικών στοιχείων στο θαλάσσιο

οικοσύστημα της Μαύρης Θάλασσας προσδιορίστηκε η διαλυτότητα τους. Όπως παρατηρείται το διαλυτό κλάσμα των στοιχείων Ca, V, Mn, Zn, Ni, Cu και Cd αντιπροσωπεύει το 52 με 94% της συνολικής ροής των μετάλλων, εν αντιθέσει με τα Al, Ti, Fe, Cr και Pb που κυμαίνεται μεταξύ 3 και 28%.

Η προέλευση των αέριων μαζών επηρεάζει τη διαλυτότητα των στοιχείων. Όπως έχει επισημανθεί και παραπάνω τα επεισόδια μεταφοράς ορυκτής σκόνης από τη Σαχάρα την περίοδο της άνοιξης εμπλουτίζουν την ατμόσφαιρα αρκετά σε θρεπτικά συστατικά όπως ο σίδηρος σωματιδιακής κυρίως φάσης, καθώς και στοιχεία όπως ο Pb.

Για το διάστημα 01/2009 - 06/2009 η μέση διαλυτότητα των Al, Fe και Pb στα δείγματα της υπό ανάλυση περιοχής ήταν ίση με 8, 17 και 28%, αντίστοιχα με ελάχιστη διαλυτότητα των στοιχείων να παρατηρείται το μήνα Απρίλιο. Πιο συγκεκριμένα βρέθηκε ότι τα σωματίδια με προέλευση από την Αφρική, δηλαδή σωματίδια με μεγαλύτερη εδαφική συμμετοχή, είναι διαλυτά περίπου σε ποσοστό 3% για το Al και Fe και 7% για το Pb. Αντίθετα η μέγιστη διαλυτότητα εμφανίζεται τον Ιούνιο σε ποσοστό που κυμαίνεται από 21 έως 43%.

8.2.2 *Συσχετίσεις μεταλλικών στοιχείων*

Με σκοπό να αντλήσουμε κατά το δυνατό περισσότερες πληροφορίες για τις πηγές, τους μηχανισμούς σχηματισμού ή/και απομάκρυνσης, την επίδραση των κλιματολογικών συνθηκών και συνολικά το γίνεσθαι των αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή ανάλυσης, στην ενότητα αυτή θα μελετήσουμε την συσχέτιση των μεταλλικών στοιχείων μεταξύ τους.

Για όλα τα υπό μελέτη στοιχεία είναι γνωστό ότι κάποια από αυτά έχουν ανθρωπογενή και κάποια άλλα εδαφική προέλευση. Η γραμμική συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων της σωματιδιακής φάσης των στοιχείων που αναλύθηκαν στα δείγματα της Varna δίνονται στο παρακάτω πίνακα. Στατιστικά σημαντικές για τον συγκεκριμένο αριθμό δειγμάτων, θεωρούνται οι συσχετίσεις μεταξύ όλων των υπό μελέτη στοιχείων με $R^2 > 0.37$ (ποσοστό αβεβαιότητας 1%).

Πίνακας 8.3 Συντελεστής προσδιορισμού (R^2) για τις συγκεντρώσεις των στοιχείων στα 19 δείγματα για την περιοχή Varna.

	Al	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Al	1.00											
Ca	0.77	1.00										
Ti	0.98	0.78	1.00									
V	0.98	0.77	0.98	1.00								
Cr	0.97	0.78	0.99	0.99	1.00							
Mn	0.92	0.86	0.89	0.90	0.91	1.00						
Fe	0.98	0.75	0.99	0.99	0.99	0.89	1.00					
Ni	0.96	0.78	0.95	0.95	0.95	0.91	0.95	1.00				
Cu	0.89	0.83	0.92	0.93	0.95	0.90	0.93	0.91	1.00			
Zn	0.45	0.65	0.38	0.37	0.37	0.63	0.34	0.45	0.38	1.00		
Cd	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.02	0.01	1.00	
Pb	0.88	0.77	0.92	0.94	0.96	0.85	0.94	0.89	0.98	0.28	0.01	1.00

Τα μεταλλικά στοιχεία εδαφικής προέλευσης παρουσιάζουν όπως ήταν αναμενόμενο στατιστικά σημαντικές συσχετίσεις μεταξύ τους καθώς και με στοιχεία μικτής προέλευσης, όπως τα Fe και Mn (R^2 μεταξύ 0.75 και 0.99). Άριστη είναι η συσχέτιση που παρατηρείται μεταξύ Pb και Cu, που αντιπροσωπεύουν τις εκπομπές των οχημάτων στην ατμόσφαιρα της Βουλγαρίας με $R^2=0.98$ καθώς και των στοιχείων V και Ni που είναι ιχνηθέτες της καύσης πετρελαίου ($R^2=0.95$).

Εντύπωση προκαλεί το γεγονός ότι στοιχεία που αποτελούν ιχνηθέτες καθαρά ανθρωπογενούς προέλευσης παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές συσχετίσεις και την ίδια μηνιαία τάση όπως θα δούμε στην παρακάτω ενότητα (Σχήμα 8.4) με στοιχεία εδαφικής προέλευσης.

8.2.3 Εποχική διακύμανση

Ο επόμενος στόχος μετά τον προσδιορισμό των μηνιαίων τιμών και της ετήσιας εναπόθεσης των μεταλλικών στοιχείων είναι να διερευνηθούν οι παράμετροι που την επηρεάζουν και κατά επέκταση συμβάλουν στην όποια εποχική τάση παρουσιάζουν.

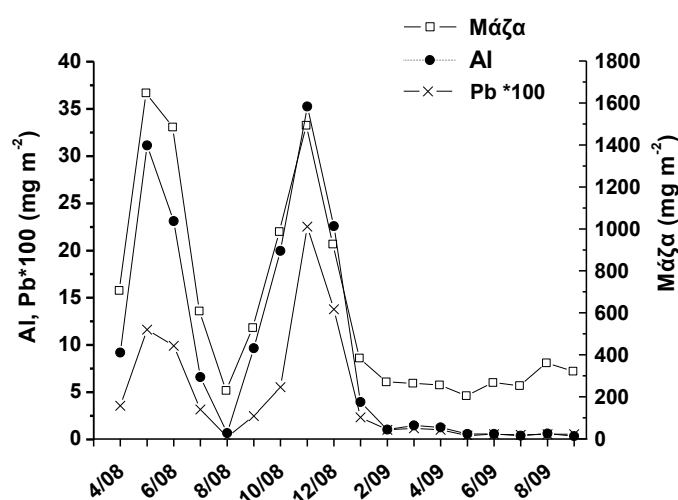
Όπως αποδείχτηκε τα επίπεδα εναπόθεσης της μάζας και των μεταλλικών στοιχείων και συνεπώς η διακύμανσή τους σε εποχική βάση επηρεάζονται άμεσα από τη μετεωρολογία της περιοχής όπως είναι το ύψος της βροχόπτωσης αλλά και την προέλευση των αέριων μαζών.

Από το παρακάτω γραφήματα διαφαίνεται ότι οι μέγιστες τιμές παρατηρούνται την άνοιξη με μέση μηνιαία τιμή μάζας για την συγκεκριμένη περίοδο 883 mg m^{-2} , με κορύφωση το Μάρτιο.

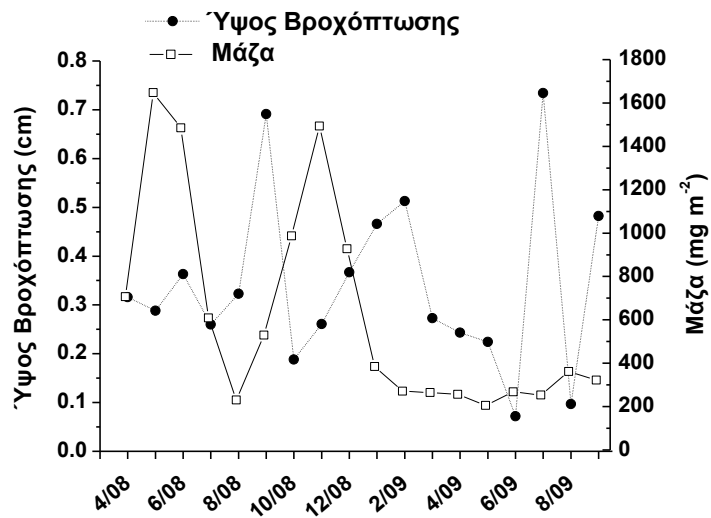
Την ίδια εποχική τάση παρουσιάζουν όλα τα μεταλλικά στοιχεία που αναλύθηκαν όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 8.3, με τα Al και Pb*100 να αναπαρίσταται στον πρωτεύον άξονα στα αριστερά, και τη ροή της μάζας στο δευτερεύον στα δεξιά.

Η διακύμανση που παρατηρείται μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι το φθινόπωρο και το χειμώνα το ύψος της βροχόπτωσης ήταν μεγαλύτερο με αποτέλεσμα περισσότερα σωματίδια να απομακρυνθούν μέσω της υγρής εναπόθεσης από την ατμόσφαιρα, κυρίως κατά την διάρκεια του φθινοπώρου. Αντίθετα κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού το ύψος της βροχής ήταν μικρότερο με αποτέλεσμα τα επίπεδα των σωματιδίων να είναι μικρότερα.

Παρόλα αυτά η ποσότητα της βροχόπτωσης δεν φαίνεται να είναι ο μοναδικός παράγοντας που επηρεάζει τα επίπεδα εναπόθεσης της μάζας και των άλλων στοιχείων (Σχήμα 8.4). Η διαπίστωση αυτή επιβεβαιώνεται από το γεγονός ότι την άνοιξη, ενώ το ύψος της βροχόπτωσης έχει ελαττωθεί κατά ένα παράγοντα 2 συγκριτικά με το χειμώνα, η εναπόθεση τους βρέθηκε να είναι πάνω από το μισό της χειμερινής. Η διαφοροποίηση των επιπέδων τους λοιπόν αποδεικνύει ότι επηρεάζονται γενικά από τη μετεωρολογία της περιοχής, αλλά και από άλλους παράγοντες όπως είναι η μεταφορά σωματιδίων από μεγάλες αποστάσεις. Είναι χαρακτηριστικό πως την άνοιξη στην περιοχή πνέουν N/NΔ/NA άνεμοι, οι οποίοι μεταφέρουν κυρίως στοιχεία εδαφικής προέλευσης μέσω της ορυκτής σκόνης από τη Βόρεια Αφρική (Σχήμα 8.1).



Σχήμα 8.3 Μηνιαία διακύμανση των Al, Pb και της μάζας (mg m⁻²) στην περιοχή Varna της Βουλγαρίας.



Σχήμα 8.4 Μηνιαία διακύμανση της μάζας ($mg\ m^{-2}$) και του ύψους της βροχόπτωσης (cm) κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας (Απρίλιος 2008 – Σεπτέμβριος 2009) στην περιοχή της Μαύρης Θάλασσας (Varna).

8.3 ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΡΟΗ ΜΑΖΑΣ ΣΤΗ ΜΑΥΡΗ ΘΑΛΑΣΣΑ

Η ενότητα που ακολουθεί θα επικεντρωθεί στην παρουσίαση των αποτελεσμάτων των μετρήσεων σε δείγματα ιζηματοπαγίδων που ποντίστηκαν στα 930m και 1930m κατά μήκος της θαλάσσιας περιοχής της Νοτιοδυτικής Μαύρης Θάλασσας.

Με τη χρήση ιζηματοπαγίδων μετρήθηκαν οι σωματιδιακές ροές των μεταλλικών στοιχείων Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd και Pb καθώς και του οργανικού άνθρακα (OC), του στοιχειακού άνθρακα (EC) και των ανθρακικά (CC) των δειγμάτων. Επιπροσθέτως μετρήθηκε η ολική μάζα και υπολογίστηκε το λιθογενές κλάσμα των δειγμάτων.

Αρχικά λοιπόν θα παρουσιαστεί η ροή της μάζας, της οργανικής ύλης και των μεταλλικών στοιχείων προκειμένου να διερευνηθεί τυχόν συσχέτιση της παραγωγικότητας με τα συστατικά που μετρήθηκαν. Στη συνέχεια θα μελετηθεί η σύσταση της καθιζάνουσας ύλης παράλληλα με τη χρονική μεταβολή των επιμέρους συστατικών της. Θα εξεταστεί η λειτουργία του θαλάσσιου οικοσυστήματος στο σύνολό του και τέλος θα μελετηθεί το ποσοστό συμμετοχής κάθε συστατικού στο σύνολο της ύλης που αποτίθεται στη στήλη του νερού και στα δυο βάθη. Το εγχείρημα αυτό παρουσιάζεται στις επόμενες παραγράφους.

8.3.1 Παρουσίαση και στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων

Στο Νοτιοδυτικό χώρο της Μαύρης Θάλασσας ποντίστηκε μια διάταξη δυο ιζηματοπαγίδων, από τον Οκτώβριο του 2007 μέχρι τον Οκτώβριο του 2008 για την παγίδα στα 930m και από τον Οκτώβριο του 2007 μέχρι τον Απρίλιο του 2009 για τα 1930m. Η περίοδος δειγματοληψίας ήταν 15 ή 16 ημερών και συνολικά συγκεντρώθηκαν και αναλύθηκαν 48 δείγματα από τους δυο δειγματολήπτες, τα αποτελέσματα των οποίων παρατίθενται ξεχωριστά στους παρακάτω πίνακες σε $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$.

Πίνακας 8.4 Στατιστική ανάλυση αποτελεσμάτων σε 21 δείγματα ιζηματοπαγίδων στα 930m ($\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ υλικού).

Πόντιση 930m ($\text{mg m}^{-2} \text{day}^{-1}$)	Μέσος Όρος	Διάμεσος	Τυπική Απόκλιση	Ελάχιστη Τιμή	Μέγιστη Τιμή
Ολική Ροή Μάζας	109	84.6	79.1	43.6	348
Ροή Λιθογενών	36.7	23.7	42.3	4.56	188
Δm	2.74	2.64	0.78	1.11	4.38

OC	10.2	6.62	7.43	3.88	30.3
EC	4.22	3.03	4.67	1.14	18.00
CC	26.0	17.50	37.5	4.19	178
Al	1.78	1.04	2.11	0.29	9.52
Ca	16.0	12.2	18.9	0.69	75.8
Ti	0.04	0.03	0.06	0.00	0.27
V	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
Cr	0.01	0.00	0.01	0.00	0.03
Mn	0.02	0.02	0.02	0.00	0.10
Fe	1.60	1.05	1.86	0.20	8.46
Ni	0.01	0.00	0.01	0.00	0.02
Cu	0.01	0.01	0.01	0.00	0.03
Zn	0.31	0.08	0.55	0.02	1.87
As	0.000	0.000	0.007	bdl	0.005
Cd	0.000	0.000	0.001	0.000	0.003
Pb	0.006	0.002	0.018	0.000	0.083

Πίνακας 8.5 Στατιστική ανάλυση αποτελεσμάτων σε 27 δείγματα ιζηματοπαγίδων στα 1930m ($mg\ m^{-2}\ d^{-1}$ υλικού).

Πόντιση 1930m ($mg\ m^{-2}\ day^{-1}$)	Μέσος Όρος	Διάμεσος	Τυπική Απόκλιση	Ελάχιστη Τιμή	Μέγιστη Τιμή
Ολική Ροή Μάζας	75.9	69.5	56.2	4.55	222
Ροή Λιθογενών	23.6	19.3	20.2	1.78	88.6
Δm	2.60	2.38	1.46	0.69	7.26
OC	7.88	5.77	7.07	0.27	29.17
EC	2.53	1.81	2.44	0.08	9.37
CC	23.9	13.6	21.5	1.05	73.7
Al	1.15	1.00	0.80	0.13	3.07
Ca	8.35	2.68	10.2	0.36	33.9
Ti	0.03	0.02	0.02	0.00	0.07
V	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
Mn	0.02	0.01	0.02	0.00	0.07
Fe	1.03	0.80	0.91	0.08	3.99
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
Cu	0.01	0.00	0.01	0.00	0.03
Zn	0.57	0.10	1.27	0.01	5.38
As	0.000	0.000	0.012	bdl	0.008

Cd	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
Pb	0.002	0.002	0.002	0.000	0.007

Από τις ροές που μετρήθηκαν για όλα τα επιμέρους συστατικά της καθιζάνουσας ύλης παρατηρούμε πως διαφοροποιούνται αρκετά ανάλογα με το βάθος, όπου και εμφανίζεται μείωση της ροής τους στα βαθύτερα στρώματα. Παράγοντες όπως το φως, η ύπαρξη μικροοργανισμών και η θερμοκρασία, διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην διαλυτότητα (βιοδιαθεσιμότητα ή τοξικότητα τους) και κατ' επέκταση στην ανακύκλωση των στοιχείων εντός της υδάτινης μάζας. Οι μεγαλύτερες ποσότητες των στοιχείων καταναλώνονται από το φυτοπλαγκτόν και κυρίως από τα βακτήρια στα επιφανειακά στρώματα της στήλης του νερού με αποτέλεσμα όταν η καθιζάνουσα ύλη φτάσει στα μεγαλύτερα βάθη να έχει «απογυμνωθεί» σε μεγάλο βαθμό από θρεπτικά συστατικά. Επιπροσθέτως η μείωση της ροής των μεταλλικών στοιχείων που αναλύθηκαν με το βάθος πιθανότατα να οφείλεται σε επανασχηματισμό ορυκτών μέσα στη στήλη του νερού. Περαιτέρω παραπέμπει σε ένα υδάτινο σύστημα που δείχνει να μην εμφανίζει πλήρη ομοιογένεια στο σύστημα της.

8.3.2 Συσχετίσεις των συστατικών της καθιζάνουσας ύλης

Στην ενότητα αυτή διερευνάται η συμπεριφορά και οι συσχετίσεις των στοιχείων, οργανικών και μη, εντός της στήλης του νερού της Μαύρης Θάλασσας. Οι συσχετίσεις μεταξύ των υπό μελέτη στοιχείων πραγματοποιήθηκαν υπολογίζοντας το R^2 και παρουσιάζονται ξεχωριστά στους Πίνακες 8.6 και 8.7 για τα 930m και τα 1930m. Για ποσοστό αβεβαιότητας 1%, στατιστικά σημαντικές θεωρούνται οι συσχετίσεις μεταξύ όλων των στοιχείων στα 930m με $R^2 > 0.33$ και στα 1930m με $R^2 > 0.23$.

Πίνακας 8.6 Συντελεστής προσδιορισμού (R^2) των στοιχείων που αναλύθηκαν στα 21 δείγματα ιζηματοπαγίδων στα 930m.

930m	Al	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	OC	EC	CC
Al	1.00															
Ca	0.60	1.00														
Ti	0.95	0.53	1.00													
V	0.96	0.64	0.96	1.00												
Cr	0.87	0.74	0.88	0.91	1.00											
Mn	0.88	0.74	0.83	0.93	0.87	1.00										
Fe	0.95	0.73	0.91	0.98	0.92	0.95	1.00									
Ni	0.87	0.81	0.82	0.92	0.94	0.93	0.95	1.00								
Cu	0.69	0.77	0.66	0.79	0.80	0.91	0.83	0.89	1.00							
Zn	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	1.00						
As	0.08	0.12	0.07	0.04	0.14	0.01	0.08	0.09	0.02	0.05	1.00					
Cd	0.73	0.41	0.84	0.85	0.76	0.73	0.78	0.71	0.65	0.03	0.05	1.00				
Pb	0.79	0.41	0.89	0.86	0.77	0.71	0.80	0.70	0.60	0.00	0.08	0.98	1.00			
OC	0.33	0.38	0.39	0.49	0.53	0.60	0.47	0.55	0.68	0.09	0.01	0.55	0.43	1.00		
EC	0.63	0.92	0.61	0.68	0.82	0.73	0.76	0.84	0.78	0.01	0.21	0.50	0.51	0.47	1.00	
CC	0.05	0.12	0.01	0.02	0.02	0.04	0.04	0.04	0.02	0.05	0.00	0.01	0.00	0.01	0.09	1.00

Από τη συσχέτιση μεταξύ όλων των υπό μελέτη συστατικών εντός της στήλης του νερού παρατηρείται ότι το R^2 , συμπεριλαμβανομένων όλων των τιμών, κυμαίνεται κατά μέσο όρο περίπου στο 0.50 με 0.45, από την επιφάνεια προς τα βαθύτερα στρώματα αντίστοιχα, υποδηλώνοντας τις στατιστικά σημαντικές συσχετίσεις τους στις παγίδες και στα δύο βάθη.

Πίνακας 8.7 Συντελεστής προσδιορισμού (R^2) των στοιχείων που αναλύθηκαν στα 27 δείγματα ιζηματοπαγίδων στα 1930m.

1930m	Al	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	OC	EC	CC
Al	1.00															
Ca	0.11	1.00														
Ti	0.68	0.20	1.00													
V	0.59	0.24	0.64	1.00												
Cr	0.40	0.63	0.55	0.68	1.00											
Mn	0.50	0.40	0.56	0.94	0.78	1.00										
Fe	0.58	0.34	0.69	0.97	0.77	0.96	1.00									
Ni	0.45	0.36	0.49	0.83	0.84	0.87	0.86	1.00								
Cu	0.44	0.23	0.44	0.92	0.69	0.92	0.90	0.89	1.00							
Zn	0.00	0.05	0.04	0.03	0.05	0.04	0.05	0.01	0.02	1.00						
As	0.42	0.02	0.41	0.68	0.36	0.63	0.65	0.58	0.74	0.01	1.00					
Cd	0.40	0.17	0.38	0.74	0.52	0.74	0.71	0.79	0.79	0.01	0.59	1.00				
Pb	0.54	0.26	0.56	0.89	0.76	0.87	0.89	0.93	0.91	0.01	0.64	0.82	1.00			
OC	0.25	0.43	0.32	0.72	0.72	0.79	0.78	0.77	0.80	0.09	0.43	0.57	0.74	1.00		
EC	0.04	0.89	0.12	0.19	0.54	0.32	0.27	0.31	0.19	0.12	0.00	0.11	0.21	0.49	1.00	
CC	0.02	0.25	0.11	0.09	0.23	0.15	0.16	0.15	0.12	0.14	0.08	0.17	0.11	0.16	0.14	1.00

Παρουσιάζεται πολύ καλή συμφωνία μεταξύ του Fe, χαρακτηριστικό στοιχείο που χρησιμοποιείται ως ιχνηθέτης του εδάφους, με όλα τα στοιχεία (πλην του Zn και CC) με R^2 κατά μέσο όρο 0.78 και 0.72 για την επιφανειακή και πυθμενική ιζηματοπαγίδα, αντίστοιχα. Πιο συγκεκριμένα παρατηρείται άριστη συμφωνία με το V και Mn, όπου με το δεύτερο εμφανίζονται στις ίδιες οξειδοαναγωγικές συνθήκες ($R^2 = 0.95 - 0.98$). Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός πως η συσχέτισή του με τα στοιχεία εδαφικής προέλευσης Al και Ca μειώνεται με το βάθος. Όσον αφορά το Al που εμφανίζεται στο λιθογενές κλάσμα της ύλης με τη μορφή διάφορων ορυκτών όπως ο καολινίτης και ο άστριος, τα δεδομένα του παρουσιάζουν άριστη συσχέτιση στα 930m με τα Ti και V ($R^2 > 0.95$). Το Ca από την άλλη παρουσιάζει πολύ καλή συσχέτιση με την οργανική ύλη και συγκεκριμένα για τον EC.

Όπως παρατηρήθηκε και στην περίπτωση του Fe στατιστικά σημαντικές συσχετίσεις με όλα τα στοιχεία εμφανίζει και ο Pb, που οφείλεται σε ανθρώπινες δραστηριότητες, με την εξαίρεση των Zn, As, CC στα 930m και των Zn, CC στα 1930m. Το R^2 κατά μέσο όρο ισούται με 0.70 στα 930m (0.41 - 0.98) και 0.69 στα 1930m (0.21 - 0.93). Είναι γνωστό πως ο Pb παρουσιάζει μεγάλη συγγένεια με την αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη, το Al, το Fe, τα οξείδια του Mn και τα ανθρακικά ιόντα (Scoullous, 1986, Kersten et al, 1991), όπως φαίνεται και από τα σχήματα που παρατίθεται παραπάνω για τις δυο ποντίσεις. Το γεγονός αυτό

υποδεικνύει την ύπαρξη κοινής πορείας, όσον αφορά τουλάχιστον στην κάθετη μεταφορά τους στην στήλη του νερού, για το διαλυτό και σωματιδιακό υλικό, βιογενούς και ανθρωπογενούς προέλευσης.

Εντύπωση προκαλεί το γεγονός ότι στη στήλη του νερού ακόμα και στοιχεία που αποτελούν ιχνηθέτες της καύσης καυσίμων (V και EC), παρουσιάζουν εξαιρετικά καλές συσχετίσεις όχι μόνο μεταξύ τους, αλλά και με τη μάζα και τις υπόλοιπες παραμέτρους. Πιο συγκεκριμένα το V στην παγίδα στα ανώτερα στρώματα συσχετίζεται με τα Al, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cd και Pb με R^2 από 0.85 έως 0.98 και με τα υπόλοιπα μέταλλα από 0.49 έως 0.79. Ακόμα επιβεβαιώθηκε η πολύ καλή συσχέτιση του V με την οργανική ύλη με R^2 να κυμαίνεται από 0.49 έως 0.68 στα 930m, ενώ στην παγίδα στα βαθύτερα στρώματα, η συσχέτιση αλλάζει κυρίως στην περίπτωση του EC ($R^2 = 0.19 - 0.72$).

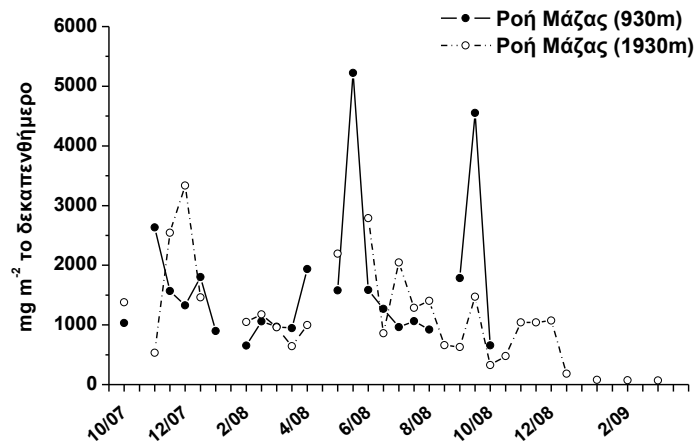
8.3.3 Ολική ροή μάζας

Η θαλάσσια ροή μάζας των ιζηματοπαγίδων στη Νοτιοδυτική Μαύρη Θάλασσα προσδιορίστηκε μέσω ζύγισης κάθε δείγματος και γνωρίζοντας πως η επιφάνεια συλλογής του δειγματολήπτη ισούται με 0.125m^2 .

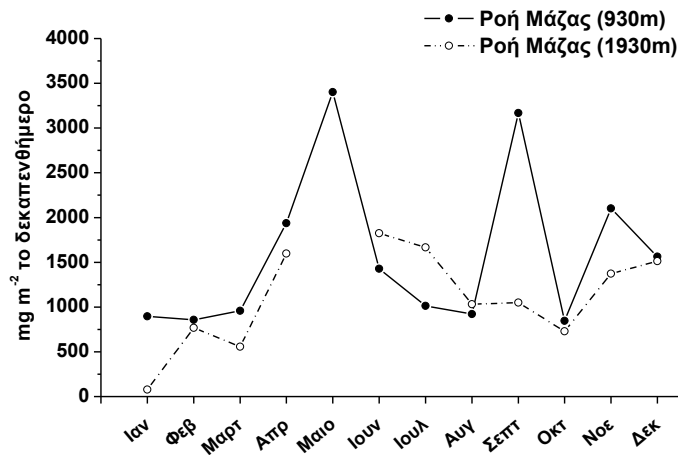
Μια συνοπτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων της ολικής ροής μάζας για τις ποντίσεις στα δύο βάθη σε mg m^{-2} το δεκαπενθήμερο δίνεται στην συνέχεια. Προκειμένου να μελετηθεί η όποια εποχική της διακύμανση εντός της στήλης του νερού και στα δυο βάθη προέκυψαν τα Σχήματα 8.5 και 8.6.

Πίνακας 8.8 Θαλάσσια ροή μάζας στα 930m και 1930m (mg m^{-2} το δεκαπενθήμερο).

<i>Θαλάσσια Ροή Μάζας</i> (mg m^{-2} το δεκαπενθήμερο)	<i>Πόντιση 930m</i>	<i>Πόντιση 930m</i>
<i>Μέσος Όρος</i>	1639	1139
<i>Διάμεσος</i>	1269	1043
<i>Τοπική Απόκλιση</i>	1186	843
<i>Ελάχιστη Τιμή</i>	655	68
<i>Μέγιστη Τιμή</i>	5224	3334



Σχήμα 8.5 Διακύμανση της ροής μάζας (10/2007 – 04/2009) σε mg m^{-2} το δεκαπενθήμερο σε ποντίσεις στη Μαύρη Θάλασσα.



Σχήμα 8.6 Εποχική διακύμανση της ροής μάζας σε mg m^{-2} το δεκαπενθήμερο σε ποντίσεις στη Μαύρη Θάλασσα.

Όπως διαφαίνεται από τη μεταβολή των τιμών των παραπάνω σχημάτων η μάζα που εναποτίθεται στο θαλάσσιο οικοσύστημα της Νοτιοδυτικής Μαύρης Θάλασσας παρουσιάζει την ίδια εποχική μεταβολή και στα δυο βάθη καθώς υπάρχουν αρκετά κοινά σημεία μεταξύ των δύο ποντίσεων. Αναλυτικότερα παρουσιάζονται έντονες εποχικές διακυμάνσεις με σαφή τάση μείωσης το χειμώνα από τον Ιανουάριο έως τον Μάρτιο και αύξηση το Νοέμβριο και το Μάιο. Συγκεκριμένα εμφανίζεται διωνυμική κατανομή με αυξημένες τιμές ροής κυρίως το φθινόπωρο (Νοέμβριο – Δεκέμβριο) και τέλη της άνοιξης (Μάιο), χρονική περίοδος με αυξημένη την ένταση του αέρα (Hay et al., 1990).

Τα μέγιστα στην εναπόθεση μάζας το φθινόπωρο και τέλη άνοιξης-αρχές καλοκαιριού σχετίζονται άμεσα με την αύξηση της παραγωγικότητας στη στήλη του νερού και τη

μεγαλύτερη βιολογική δραστηριότητα, για αυτό και παρατηρούνται κατά τις περιόδους άνθησης. Αυτό οφείλεται στην παρουσία κοκκολιθοφόρων, silicoflagellates και διατόμων. Τα κοκκολιθοφόρα, το σημαντικότερο εκ των οποίων στην περιοχή είναι το *Emiliania Huxleyi* (Müller and Blaschke, 1969, Bukry et al., 1970, Osawa et al., 2005), είναι μονοκύτταρα φύκη που παράγουν ασβεστιτικές πλάκες (κοκκόλιθοι) και θεωρούνται μια από τις κύριες ομάδες παραγωγής ανθρακικών ιζημάτων. Στη Μαύρη θάλασσα τα κοκκολιθοφόρα παρουσιάζουν έντονη άνθηση το καλοκαίρι και το φθινόπωρο. Η άνθηση των διατόμων απαντάται καθ' όλη τη διάρκεια του χρόνου, με έμφαση κατά την ανοιξιάτικη περίοδο, ενώ τα dinoflagellates κυρίως το καλοκαίρι και το φθινόπωρο όπως το *E. Huxleyi* (Sorokin, 1983, Benli, 1987), αντίστοιχα με τα υψηλά επίπεδα φυτοπλαγκτού που εντοπίζονται στη περιοχή (Benli, 1987).

Η θαλάσσια ροή μάζας παραμένει σταθερή και σε χαμηλά επίπεδα κατά την διάρκεια του χειμώνα, παρά την ύπαρξη κατάλληλων υδρολογικών φαινομένων (κάθετη ανάμιξη των νερών) που ευθύνονται για την γρήγορη μεταφορά τόσο διαλυτής όσο και σωματιδιακής ύλης στην στήλη του νερού, εξαιτίας των χαμηλών επιπέδων παραγωγικότητας.

Στο παρελθόν έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες που έχουν ασχοληθεί με τον ποσοτικό προσδιορισμό της ροής της καθιζάνουσας ύλης στα νερά της Μαύρης Θάλασσας. Οι ροές μάζας που μέτρησαν σύμφωνα με τη μέχρι τώρα υπάρχουσα βιβλιογραφία παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.9 και κυμάνθηκαν σε ένα εύρος από 15.1 έως 99.6 mg m⁻² d⁻¹ και είναι σε καλή συμφωνία με αυτές της παρούσας μελέτης. Αντίστοιχα η ίδια εποχική διακύμανση που παρατηρήθηκε παραπάνω παρουσιάστηκε και από τους Hay et al. (1990), Muramoto et al. (1991) και Osawa et al. (2005) με ευδιάκριτα μέγιστα στην περιοχή της Νοτιοδυτικής Μαύρης Θάλασσας την ίδια ακριβώς περίοδο.

Αξίζει ωστόσο να σημειωθεί πως η κατανομή της μάζας για τους δειγματολήπτες στα δύο βάθη απόστασης περίπου 1000m μεταξύ τους, παρέχει πληροφορίες για τις διαδικασίες μέσω των οποίων επιτυγχάνεται η μεταφορά της μάζας και των υπόλοιπων ουσιών από τα επιφανειακά θαλάσσια ύδατα στα βαθύτερα στρώματα του νερού. Το γεγονός δε ότι τόσο ποσοτικά όσο και από άποψη διακύμανσης οι δύο παγίδες παρουσίασαν όμοιες διακυμάνσεις, οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η επικοινωνία μεταξύ τους είναι αρκετά άμεση της τάξης περίπου των 15-30 ημερών. Παρόλα αυτά εξετάζοντας στατιστικά για το σύνολο των δειγμάτων τη συσχέτιση της μάζας για τα δυο βάθη δεν παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική συσχέτιση καθώς το p είναι ίσο με 0.86.

Πίνακας 8.9 Σύγκριση των αποτελεσμάτων ολικής ροής μάζας της παρούσας εργασίας με την είδη υπάρχουσα βιβλιογραφία ($\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$).

Περιοχή	Βάθος Πόντισης	Ολική Ροή Μάζα ($\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	Περίοδος Δειγματοληψίας	Βιβλιογραφία
Νοτιοδυτική Μαύρη Θάλασσα	250m	91.6 (BS) 15.1 (BSC)	4.5 χρόνια	Hay et al. (1990)*
	1200m	99.6 (BS) 33.1 (BSC)		
Νοτιοδυτική Μαύρη Θάλασσα	250m	1.1 – 118.6	8 μήνες	Buesseler et al., 1990
	1070m	0.6 – 356.9	13 μήνες	
Νοτιοδυτική Μαύρη Θάλασσα	2000m	87.87	2 - 4 χρόνια	Muramoto et al., 1991
Νοτιοδυτική Μαύρη Θάλασσα	930m	109.28	13 μήνες	Παρούσα Μελέτη
	1930m	75.92	19 μήνες	

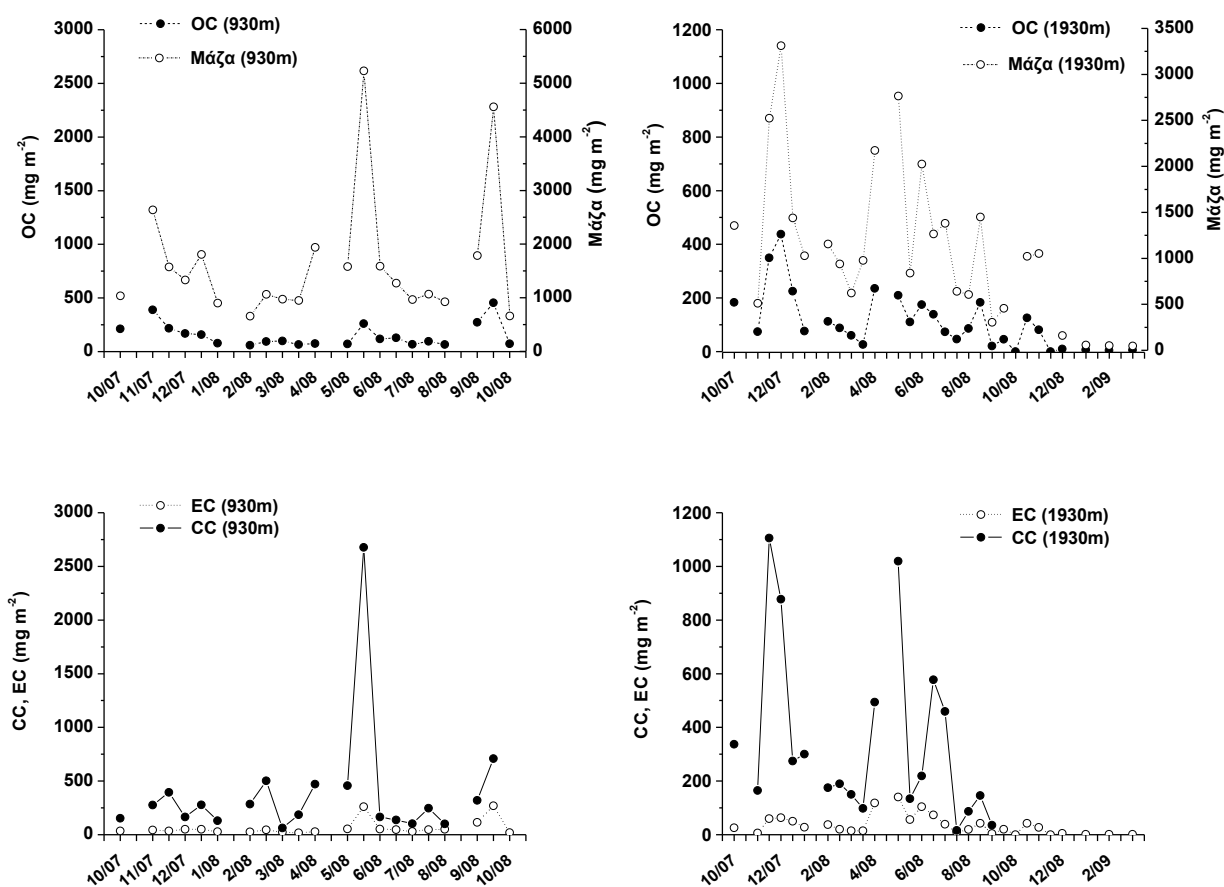
* Δυο περιοχές δειγματοληψίας BS και BSC σε απόσταση 40 και 80km από την ακτή της Νοτιοδυτικής Μαύρης Θάλασσας.

8.3.4 Οργανική ύλη

Η οργανική ύλη χρίζει ιδιαίτερης σημασίας καθώς σχετίζεται άμεσα με τη βιολογική δραστηριότητα και κατ' επέκταση την παραγωγικότητα ενός θαλάσσιου οικοσυστήματος. Στο σύνολο της η οργανική ύλη καλύπτει ένα σχετικά υψηλό ποσοστό της ολικής μάζας που συγκεντρώνεται στους δειγματολήπτες της Μαύρης Θάλασσας, ενώ παρατηρείται πως η ροή της δείχνει μείωση με το βάθος (Πίνακες 8.1 και 8.2, Σχήματα 8.7). Η μέση τιμή του ποσοστού του OC ήταν 9.8 και 9.5%, για την επιφανειακή και την πυθμενική παγίδα αντίστοιχα. Το ποσοστό του EC παρουσιάζει επίσης μείωση με το βάθος από 3.6 σε 3.0%, ενώ τα CC καταλαμβάνουν ένα σημαντικό ποσοστό και στα δυο βάθη ίσο με 20.7% στα 930m και 22.1% στα 1930m. Πιο αναλυτικά τα ποσοστά κυμάνθηκαν από 3.8 - 20.6% , 1.5 - 6.4% και 9.0 – 51.2% για τον OC, EC και τα CC, αντίστοιχα στα 930m και 2.7 - 15.4%, 1.1 - 6.6% και 2.4 - 44.9% στην παγίδα στα 1930m.

Παρατηρείται εξαιρετικά καλή συσχέτιση της ροής της ολικής μάζας με την οργανική ύλη για το σύνολο της δειγματοληπτικής περιόδου σύμφωνα με τη χρήση του συντελεστή γραμμικής συσχέτισης (r). Συγκεκριμένα για τα CC το r κυμαίνεται από 0.77 (n=21) έως 0.83 (n=27) από τα ανώτερα προς τα βαθύτερα στρώματα. Αντίστοιχα για τον OC παρατηρούνται

παρόμοιες χρονικές μεταβολές με $r=0.72$ για τα 930m και 0.92 για το 1930m. Τέλος ο EC συσχετίζεται εξίσου καλά με τη συνολική μάζα με $r=0.89$ και 0.81, καθώς το βάθος αυξάνεται. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η παρατήρηση πως τα δυο βάθη αναφορικά με την οργανική ύλη δεν παρουσιάζουν στατιστικά σημαντική συσχέτιση σύμφωνα με το συντελεστή r που κυμαίνεται από 0.44 έως 0.97.

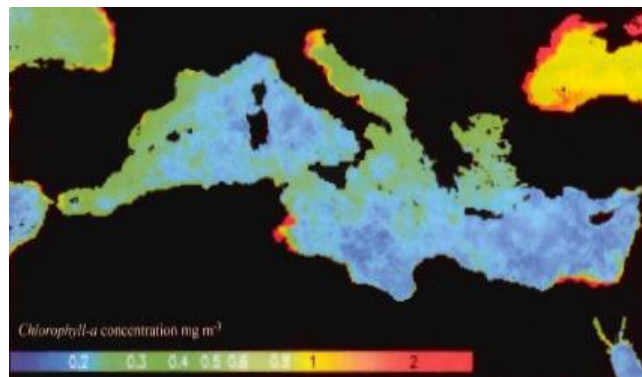


Σχήμα 8.7 Εποχική διακύμανση της ροής της οργανικής ύλης και ροής της μάζας σε mg m^{-2} το δεκαπενθήμερο.

Από μια πρώτη ματιά της μεταβολή των τιμών των Σχημάτων 8.7 παρατηρείται πως οι χρονικές διακυμάνσεις της ροής της οργανικής ύλης εμφανίζουν παρόμοιο εποχικό σήμα τόσο μεταξύ τους όσο και με τη συνολική ροή μάζας και στα δυο βάθη. Μια πιο προσεκτική ματιά οδηγεί στο συμπέρασμα ότι παρόλο που δεν εμφανίζονται σημαντικές διαφοροποιήσεις στη διακύμανση της, στην περίπτωση του EC δεν σημειώνονται και τα 3 εποχικά μέγιστα. Η

συγκεκριμένη παρατήρηση εξηγείται από το γεγονός ότι ο EC υποδηλώνει καύσεις και διεργασίες βιογενούς προέλευσης.

Αξίζει σε αυτό το σημείο να αναφερθεί πως η τάση της μείωσης της ροής της οργανικής ύλης με το βάθος είναι έκδηλη και στην Ανατολική Μεσόγειο, ενώ γενικά παρατηρείται μεγάλη ποσοτική διαφοροποίηση μεταξύ των ποντίσεων στη Μαύρη Θάλασσα (930m και 1930m) και στην Ανατολική Μεσόγειο (500m και 1715m, Μαρκάκη, 2008). Συνολικά οι παγίδες στη Μαύρη Θάλασσα συγκεντρώνουν έως και 3 φορές περισσότερη οργανική ύλη από αυτήν στην Ανατολική Μεσόγειο. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται περαιτέρω από τα επίπεδα της χλωροφύλλης-*a* στα δύο θαλάσσια οικοσυστήματα. Η χλωροφύλλη-*a* θεωρείται δείκτης θαλάσσιας βιολογικής δραστηριότητας και όταν τα επίπεδα της συγκέντρωσης της είναι υψηλά ($\text{Chl-}a > 0.5 \text{ mg m}^{-3}$), το θαλάσσιο οικοσύστημα θεωρείται πλούσιο σε θρεπτικά συστατικά και επομένως παρουσιάζει έντονη βιολογική δραστηριότητα. Με τη βοήθεια δορυφόρων παρατίθεται η απεικόνιση της κατανομής χλωροφύλλης-*a* (Σχήμα 8.8), όπου όπως παρατηρούμε τα επίπεδα χλωροφύλλης στην περιοχή της Μαύρης Θάλασσας είναι αρκετά αυξημένα συγκριτικά με την Ανατολική Μεσόγειο, επιβεβαιώνοντας την αντίστοιχη αύξηση του οργανικού φορτίου.



Σχήμα 8.8 Μέση τιμή χλωροφύλλης “*a*” σε mg m^{-3} , δορυφορικά δεδομένα.

8.3.5 Μεταλλικά στοιχεία και λιθογενές κλάσμα

8.3.5.1 Μεταλλικά στοιχεία και προσδιορισμός της ροής των λιθογενών

Μια πρώτη παρουσίαση των αποτελεσμάτων των μεταλλικών στοιχείων σε $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ για τη διάταξη των ιζηματοπαγίδων στη Νοτιοδυτική Μαύρη Θάλασσα στα 930m και 1930m έγινε στην Παράγραφο 8.3.1 και τους Πίνακες 8.1 και 8.2. Ο προσδιορισμός τους

πραγματοποιήθηκε προκειμένου να παρουσιαστεί μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα του γίνεσθαι των μεταλλικών στοιχείων στη Μαύρη Θάλασσα, ενώ περαιτέρω σε αυτή την ενότητα θα υπολογιστεί το λιθογενές κλάσμα της συνολικής μάζας που συγκεντρώνεται στους δειγματολήπτες.

Το λιθογενές υλικό παρέχεται στο οικοσυστήματα της Μαύρης Θάλασσας σποραδικά λόγω επεισοδίων θυελλών/σκόνης και από εκροές ποταμών, με κυριότερο το Δούναβη (Hay et al., 1990). Έχει διαπιστωθεί πως αποτελείται από πολύ λεπτά σε υφή αργιλούχα ορυκτά όπως ο καολινίτης, οι χλωρίτες και ο υλίτης. Επιπλέον περιέχει ορυκτά του σιδήρου με σημαντικότερο το σιδηροπυρίτη, σύμπλοκα του θείου, καθώς και ίχνη χαλαζία, μαρμαρυγία, άστριο και ασβεστίτη (Muramoto et al., 1991).

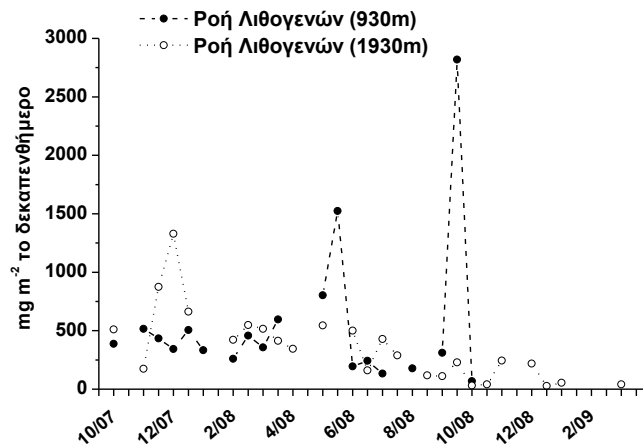
Στη στήλη του νερού τα περισσότερα θαλάσσια ιζήματα περιέχουν τουλάχιστον ίχνη σιδηροπυρίτη, ενώ αποτελεί την πιο διαδεδομένη μορφή ιζηματογενών ορυκτών στη Μαύρη Θάλασσα (Bernier, 1983). Ο σχηματισμός ορυκτών του σιδήρου είναι κινητικά και θερμοδυναμικά εφικτός (Brewer and Spencer, 1974, Lewis and Landing, 1988). Το ορυκτό σιδηροπυρίτης μπορεί να σχηματιστεί κάτω από οξειδωτικές συνθήκες, σε pH χαμηλότερο από 7, όπου οι οξειδωτικές ουσίες είναι διαθέσιμες ή οι συγκεντρώσεις του θείου είναι χαμηλές, όπως το οξικό – ανοξικό περιβάλλον που επικρατεί στα επιφανειακά στρώματα της θάλασσας. Ο σχηματισμός του μπορεί να πραγματοποιηθεί σε πάροδο χρόνου μερικών εβδομάδων, μηνών ακόμα και χρόνων (Bernier, 1965, 1967, 1970, 1984), ενώ έχει καταγραφεί και ταχύτατος σχηματισμός του εντός μιας ημέρας (Howarth, 1979, Howarth and Merkel, 1984, Howarth and Jorgensen, 1984). Κατά συνέπεια η οξική – ανοξική επιφάνεια της Μαύρης Θάλασσας αποτελεί κυρίαρχη περιοχή εναπόθεσης του αντίστοιχου ορυκτού.

Δεδομένης λοιπόν της ιδιαίτερης σημασίας που κατέχει το λιθογενές κλάσμα υπολογίστηκε θεωρώντας ότι ο σίδηρος που μετρήθηκε στα δείγματα αποτελεί το 4.5% της συνολικής ποσότητας ορυκτής σκόνης που περιέχεται σε κάθε δείγμα.

Με βάση τον παραπάνω υπολογισμό προσδιορίστηκε η ροή για το λιθογενές υλικό της καθιζάνουσας ύλης που συλλέγεται στις παγίδες στα 930m και 1930m και προκειμένου να μελετηθεί η εποχική τους διακύμανση εντός της στήλης του νερού προέκυψε το Σχήμα 8.9.

Οι τιμές για το λιθογενές κλάσμα φαίνεται να παρουσιάζουν μεταβολές με το βάθος. Ιδιαίτερος το χειμώνα του 2007 (16/11/2007 – 31/12/2007), όπου οι ροές των λιθογενών

παρουσιάζουν αύξηση με το βάθος. Το γεγονός ότι οι δύο ποντίσεις απέχουν μεταξύ τους απόσταση 1000m επηρεάζει τη μεταφορά της ύλης, αφού είναι λογικό να χρειάζεται χρόνος μέχρι να μεταφερθούν οι όποιες αλλαγές μεταξύ των ποντίσεων. Ως εκ τούτου δεδομένης της απόστασης δεν είναι δυνατόν να υπάρχει απόλυτη ταύτιση της μηνιαίας συσχέτιση της ύλης εντός της στήλης.



Σχήμα 8.9 Συσχέτιση της χρονικής διακύμανσης των λιθογενών για τις ποντίσεις στα 930m και 1930m (mg m^{-2} το δεκαπενθήμερο).

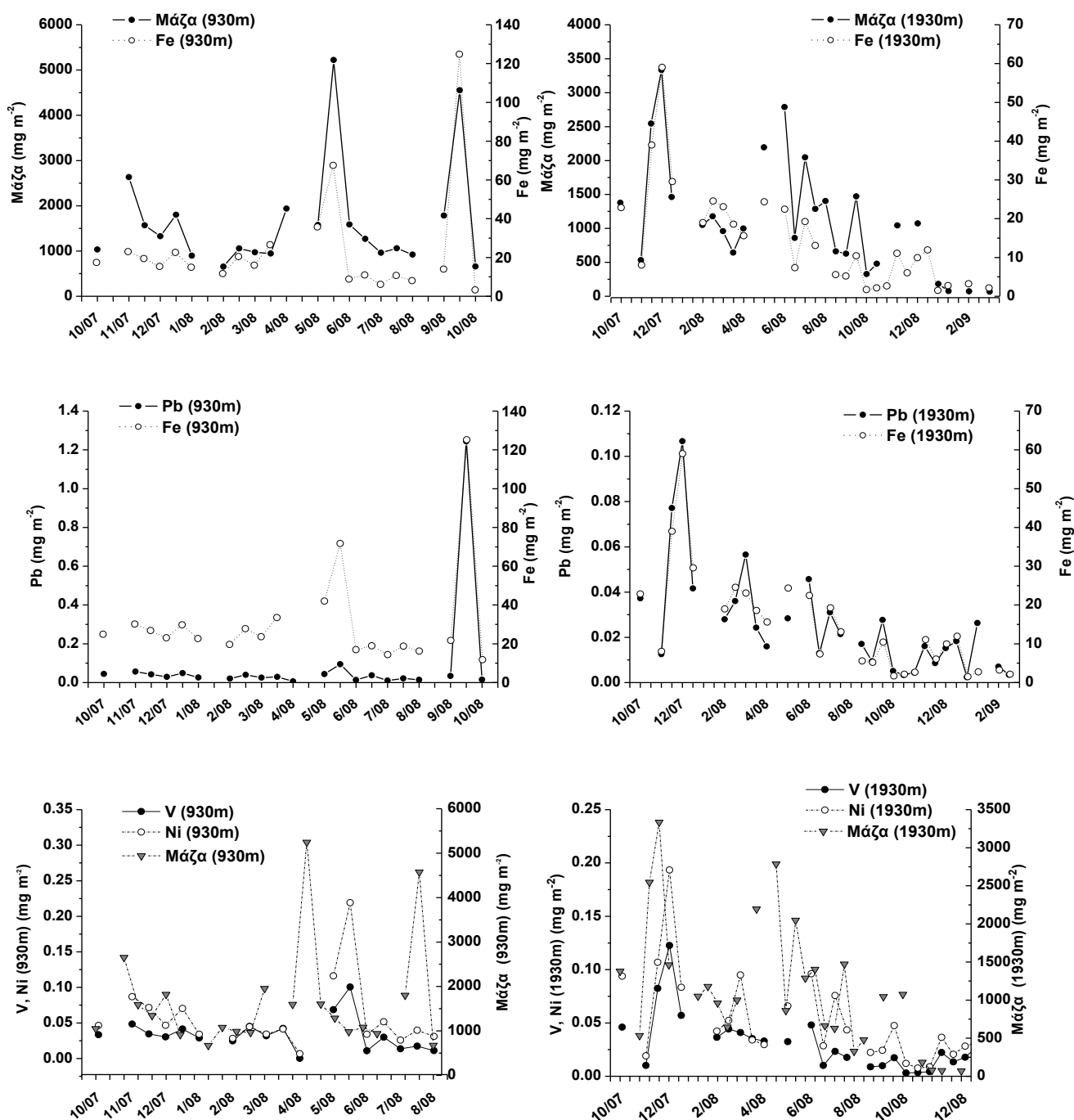
Περαιτέρω εξετάζοντας για το σύνολο των δειγμάτων τη στατιστική συσχέτιση της ροής των λιθογενών για τα δυο βάθη δεν παρατηρήθηκε σημαντική συσχέτιση καθώς το r ήταν ίσο με 0.66. Παρόλα αυτά από τις τιμές των ποσοστών που προσδιορίστηκαν δεν φαίνεται να υπάρχει σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ των δύο ποντίσεων στο σύνολό τους, αφού κατά μέσο όρο βρέθηκε ότι το λιθογενές υλικό καλύπτει 30.8 και 31.6% της συνολικής καθιζάνουσας ύλης που συλλέγεται στις παγίδες στα 930m και 1930m, αντίστοιχα.

8.3.5.2 Εποχική διακύμανση

Η εποχική διακύμανση των μεταλλικών στοιχείων και των λιθογενών μελετήθηκε προκειμένου να εξεταστεί η χρονική μεταβολή της εναπόθεσης των στοιχείων στο σύνολο της μάζας εντός της στήλης του νερού της Μαύρης Θάλασσας.

Στα Σχήματα 8.10 απεικονίζεται η διακύμανση της ροής κάποιων αντιπροσωπευτικών ως προς την πηγή τους στοιχείων, όπως τα Fe, V, Ni και Pb, σε mg m^{-2} το δεκαπενθήμερο και στα δυο βάθη, ενώ παράλληλα σε κάποια πραγματοποιείται και συσχέτιση τους με τη ροή της μάζας. Είναι φανερή η εξαιρετική συμφωνία της διακύμανση της συνολικής θαλάσσιας ροής

και της ροής των μεταλλικών στοιχείων Fe καθώς και V - Ni, τόσο στις επιφανειακές όσο και στις πυθμενικές ιζηματοπαγίδες. Παρουσιάζουν λοιπόν το ίδιο μοτίβο και την ίδια έντονη εποχική μεταβολή με μέγιστα το φθινόπωρο και τέλη άνοιξης-αρχές καλοκαιριού, ενώ ελάχιστα κυρίως το χειμώνα, επιβεβαιώνοντας την κοινή τους πορεία.



Σχήμα 8.10 Χρονική διακύμανση ροής μάζας και διάφορων μεταλλικών στοιχείων (Fe, V, Ni και Pb) εντός της στήλης του νερού της Μαύρης Θάλασσας.

8.3.5.3 *Συσχέτιση τιμών εναπόθεσης του σιδήρου και των λιθογενών με τη διαθέσιμη βιβλιογραφία*

Ας σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα των μεταλλικών στοιχείων που παρουσιάστηκαν αποτελούν την πρώτη ολοκληρωμένη δουλειά που αφορά στην εναπόθεση τους σε ιζηματοπαγίδες στη Μαύρη Θάλασσα, όπου εξαίρεση αποτελεί ο σίδηρος (Muramoto et al., 1991). Η σύγκριση λοιπόν των τιμών με προϋπάρχοντα αποτελέσματα για την υπό ανάλυση περιοχή δεν μπορεί να είναι ιδιαίτερα λεπτομερής. Αυτό που μπορεί να σχολιαστεί και χρήζει ιδιαίτερης σημασίας εκτός από το σίδηρο είναι οι τιμές της παρούσας εργασίας για το λιθογενές κλάσμα με τις τιμές που απαντώνται στην υπάρχουσα βιβλιογραφία για την περιοχή ανάλυσης (Hay and Honjo, 1989, Hay et al., 1990, Buesseler et al., 1990).

Αναλυτικότερα, οι ροές του σιδήρου που μετρήθηκαν σύμφωνα με τη μελέτη των Muramoto et al. (1991) για δείγματα ιζηματοπαγίδων σε βάθος 2000m στη Νοτιοδυτική Μαύρη Θάλασσα, κυμάνθηκαν στα 2.79 ± 2.49 και $0.67 \pm 1.14 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ για απόσταση 40 και 80 km από την ακτή, αντίστοιχα. Οι τιμές που παρουσιάστηκαν από τους Muramoto et al. (1991) κυμαίνονται σε παρόμοιο εύρος με αυτές της παρούσας μελέτη, ενώ και στις δυο περιπτώσεις παρατηρείται μείωση της ροής του με το βάθος το οποίο οφείλεται στην αφομοίωσή από τους θαλάσσιους οργανισμούς στα επιφανειακά στρώματα της στήλης του νερού καθώς και στις ανοξικές συνθήκες στα βαθύτερα στρώματα στο υπό μελέτη θαλάσσιο περιβάλλον. Η συμπεριφορά αυτή είναι ιδιαίτερα εμφανής στα μεταβατικά μεταλλικά στοιχεία (Fe, Cr, Zn, Cu και Mn) που επηρεάζονται έντονα από τις αλλαγές στις οξειδοαναγωγικές συνθήκες.

Το λιθογενές κλάσμα φαίνεται να καταλαμβάνει ένα σημαντικό ποσοστό (30.8-31.6%) της ολικής ροής που απαντάται στο θαλάσσιο οικοσύστημα της Μαύρης Θάλασσας και στα δυο βάθη. Τα ποσοστά που προσδιορίστηκαν στην παρούσα μελέτη φαίνεται να συσχετίζονται αρκετά καλά με αυτά της διαθέσιμης βιβλιογραφίας, κυρίως με την ανώτερη παγίδα (34% Hay and Honjo, 1989, 40.8% Hay et al., 1990) σε σχέση με την πυθμενική (18% Hay and Honjo, 1989, 28.6% Hay et al., 1990).

Τέλος με βάση την εποχική μεταβολή, παρά τις έντονες διακυμάνσεις που παρουσιάζουν καθ' όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας οι ροές του Fe και των λιθογενών (Σχήμα 8.10 και 8.15) παρατηρείται και στα δυο βάθη παρόμοιο εποχικό σήμα αντίστοιχο με αυτό που παρουσιάστηκε από τους Muramoto et al. (1991).

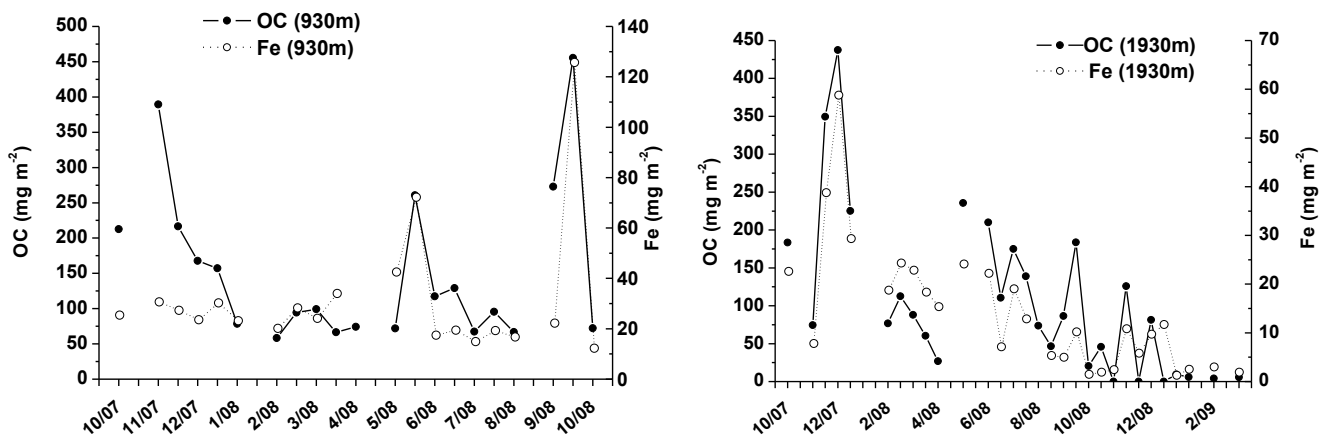
8.3.6 Λειτουργία του θαλάσσιου οικοσυστήματος της Μαύρης Θάλασσας

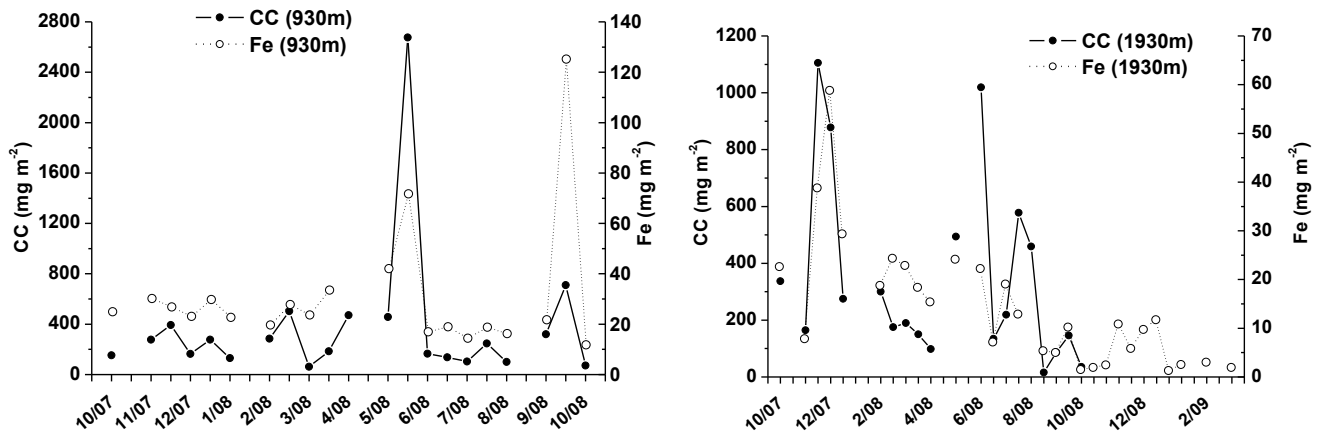
Μελετώντας τη θαλάσσια ροή των στοιχείων που συμμετέχουν έμμεσα (μεταλλικά στοιχεία και λιθογενές κλάσμα) ή άμεσα (άνθρακας) στον κύκλο ζωής των θαλάσσιων μικροοργανισμών και για τις δύο ποντίσεις (Σχήματα 8.11) είναι εμφανές πως η εποχική μεταβολή των μετάλλων και της οργανικής ύλης σχετίζεται άμεσα με τη βιολογική δραστηριότητα στη θαλάσσια περιοχή.

Αναλυτικότερα στην επιφανειακή ιζηματοπαγίδα εξετάζοντας τη ροή του OC παρατηρούνται τρία εποχικά μέγιστα, το πρώτο κατά την διάρκεια του χειμώνα, το δεύτερο μικρότερης έντασης το καλοκαίρι και το τρίτο το φθινόπωρο.

Το μέγιστο κατά την διάρκεια του καλοκαιριού σχετίζεται με την αύξηση της παραγωγικότητας στη στήλη του νερού λόγω της έντονης άνθησης των κοκκολιθοφόρων (*Emiliania Huxleyi*) στην περιοχή. Το παραπάνω συμπέρασμα προκύπτει καθώς παράλληλα παρατηρείται αύξηση στη ροή των CC που σχετίζονται με τις περιόδους άνθησης των κοκκολιθοφόρων, φθινόπωρο και καλοκαίρι (Hay et al., 1990, Muramoto et al., 1991).

Τα δύο μέγιστα που σημειώνονται κατά την διάρκεια του χειμώνα και του φθινοπώρου έχουν συσχέτιση με επεισόδια άνθησης διατόμων στη συγκεκριμένη θαλάσσια περιοχή. Το φθινοπωρινό μέγιστο ενισχύεται από την κάθετη μεταφορά ύλης λόγω ανάμιξης στη στήλη του νερού και συνοδεύεται από αύξηση των μετάλλων, συγκεκριμένα του Fe που παρουσιάζεται και των λιθογενών (Σχήματα 8.10 και 8.15). Γεγονός που υποδηλώνει άνθηση και οφείλεται πιθανόν στα dinoflagellates (Hay et al., 1990), η ετήσια κατανομή των οποίων στα νερά της Μαύρης Θάλασσας χαρακτηρίζεται από μέγιστο την συγκεκριμένη περίοδο.

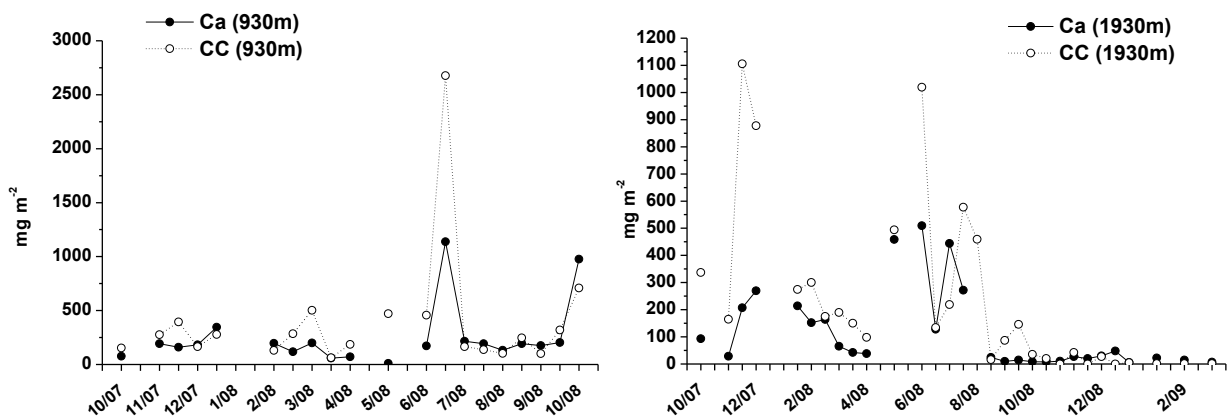




Σχήμα 8.11 Εποχική συσχέτιση OC, CC και Fe για τη διάταξη των δυο ιζηματοπαγίδων στη Μαύρη Θάλασσα σε $mg\ m^{-2}$ το δεκαπενθήμερο.

Οι εποχικές μεταβολές που παρατηρούνται στην παγίδα που ήταν πιο κοντά στην επιφάνεια, αντικατοπτρίζονται και στην παγίδα στα βαθύτερα στρώματα, παρόλο που η απόσταση των παγίδων δεν επιτρέπει την απόλυτη ταύτιση αναφορικά με τη ροή της ύλης εντός της στήλης. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός πως στην πυθμενική ιζηματοπαγίδα το μέγιστο του φθινοπώρου δεν οφείλεται μόνο στα dinoflagellates, αλλά και στα κοκκολιθοφόρα καθώς παρατηρείται ταυτόχρονη αύξηση και των CC. Άρα οι δυο παγίδες δέχονται διαφορετική επίδραση.

Οι ροές του Ca στη στήλη του νερού της Μαύρης Θάλασσας παρουσιάζουν άμεση συσχέτιση με την οργανική ύλη και συγκεκριμένα το EC και τα CC (Σχήματα 8.12). Η εξαιρετική συσχέτιση που εμφανίζει με τα CC ήταν αναμενόμενη, καθώς αποτελεί δείκτη των βιογενών ανθρακικών στοιχείων., τα κοκκολιθοφόρα, το σώμα των οποίων περιβάλλεται από μικροσκοπικές επικαλύψεις ασβεστόλιθου (calcite), γνωστές ως κοκκόλιθοι.

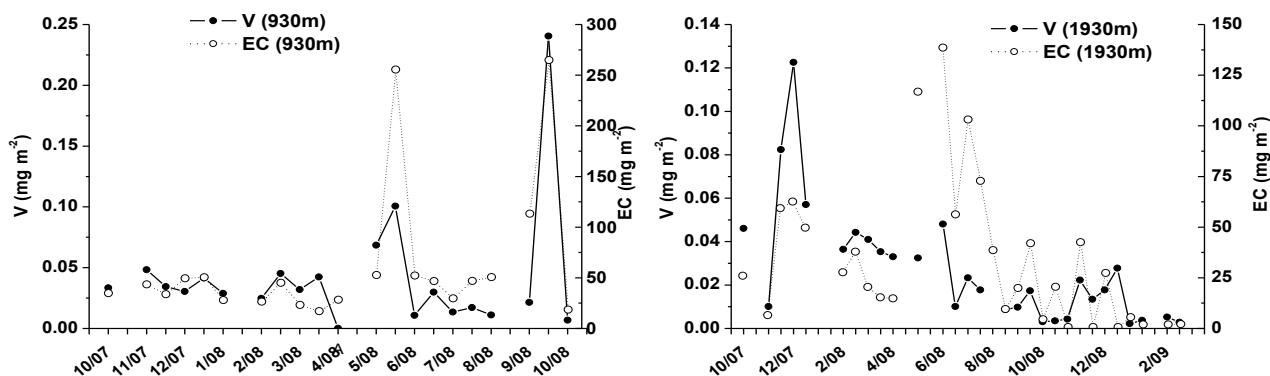


Σχήμα 8.12 Εποχική διακύμανση ροής Ca και CC σε $mg\ m^{-2}$ το δεκαπενθήμερο.

Όπως προαναφέρθηκε και στην *Παράγραφο 8.3.4*, ο EC δεν ακολουθεί ακριβώς την ίδια εποχική τάση με τον OC. Η εναπόθεση EC επηρεάζεται και από άλλους παράγοντες, όπως η ανθρωπογενής δραστηριότητα. Το τελευταίο επιβεβαιώνεται και από την συσχέτισή του με στοιχεία όπως το V, As και Ni. Ο EC συνήθως αποτελεί ιχνηθέτη καύσης βιομάζας, φυσική και ανθρωπογενής. Η αύξηση του κατά την καλοκαιρινή περίοδο του 2008 είναι ενδεικτική των πυρκαγιών που λαμβάνουν χώρα τη συγκεκριμένη εποχή, αποδεικνύοντας πως το περιεχόμενο των θαλάσσιων δειγμάτων σε EC ενισχύεται μετά από τέτοια επεισόδια (Sciare et al., 2008).

Από τη συσχέτιση της εποχικής διακύμανσης των V και EC, ιχνηθέτες της καύσης, σε συνδυασμό με τα Cd και Pb, ιχνηθέτες καθαρά ανθρωπογενούς προέλευσης, καταλήγουμε στο συμπέρασμα πως τα μέγιστα στα παραπάνω στοιχεία το φθινόπωρο και τέλη άνοιξης-αρχές καλοκαιριού στα 930m και 1930m οφείλονται κύρια σε ανθρώπινες πηγές.

Η ροή του V για το καλοκαιρινό μέγιστο, τόσο στα 930m όσο και στα 1930m, παρουσιάζει μικρότερη ένταση, περίπου το 1/3 του φθινοπωρινού μεγίστου. Αντίθετα στην ιζηματοπαγίδα στα ανώτερα στρώματα τα επίπεδα του EC παραμένουν στα ίδια επίπεδα, ενώ μειώνονται περίπου στο μισό το φθινόπωρο για τις ιζηματοπαγίδες στα βαθύτερα στρώματα. Οι παραπάνω παρατηρήσεις είναι σε απόλυτη συμφωνία με τα αποτελέσματα των Sciare et al. (2008), όπου αναφέρθηκαν σε δυο ατμοσφαιρικά μέγιστα τέλη της άνοιξης και του καλοκαιριού τα οποία συμπίπτουν αντίστοιχα με την εμφάνιση του καλοκαιρινού και φθινοπωρινού μεγίστου στα αποτελέσματα των θαλάσσιων ιζημάτων. Παράλληλα παρατηρείται ομοιότητα και στην σχετική έντασή τους με μικρότερη το καλοκαίρι σε σχέση με το φθινόπωρο.

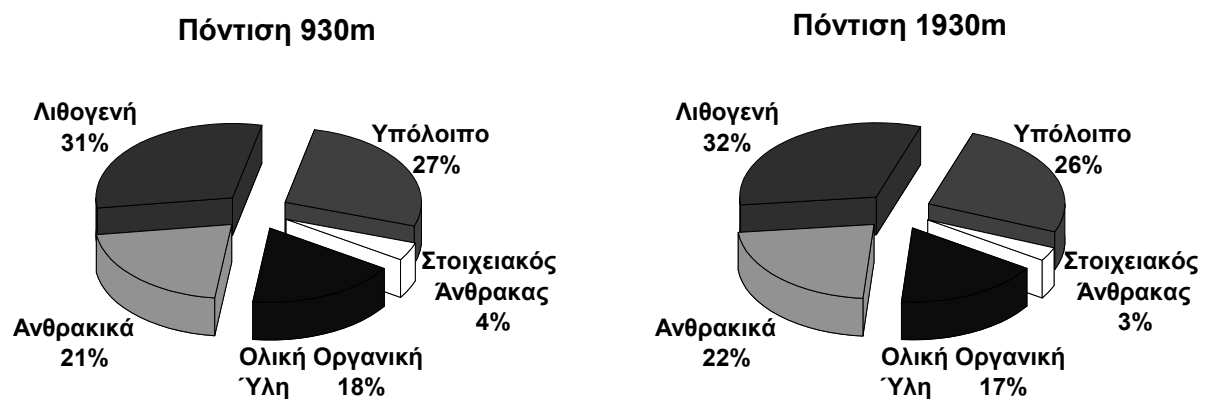


Σχήμα 8.13 Συσχέτιση της διακύμανσης της ροής του V, πρωτεύον άξονα, καθώς και του EC, δευτερεύον άξονα, σε mg m^{-3} το δεκαπενθήμερο σε ποντίσεις στη Μαύρη Θάλασσα.

Αξίζει σε αυτό το σημείο να αναφερθεί πως διαλυτά στοιχεία όπως το κάδμιο και ο μόλυβδος έχουν την δυνατότητα να προσροφηθούν στην επιφάνεια οργανικών ή λιθογενών σωματιδίων. Συγκεκριμένα στο pH της θάλασσας το Cd προσροφάται τόσο στο λιθογενές υλικό (mineral oxide surfaces) (Fu and Allen, 1992), όσο και σε βακτήρια (Fowle and Fein, 2000). Οι διαδικασίες προσρόφησης έχουν καθοριστικό ρόλο στην σάρωση των διαλυτών στοιχείων από τα επιφανειακά στρώματα τις περιόδους που η βιολογική δραστηριότητα είναι χαμηλή.

8.3.7 Ποσοτική απεικόνιση της σύστασης της καθιζάνουσας ύλης

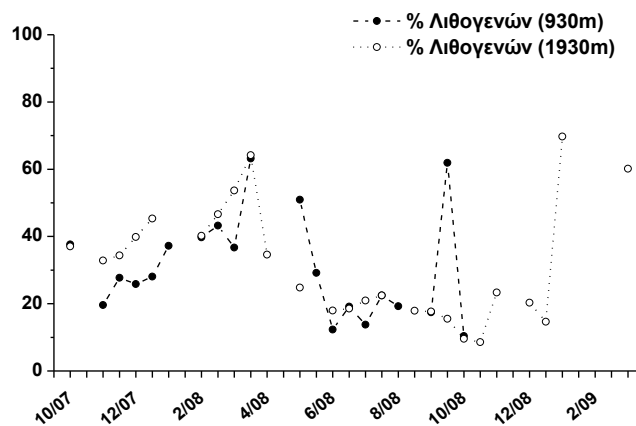
Προκειμένου να διευκρινιστεί η χημική σύσταση της μάζας που συγκεντρώνεται στις παγίδες, προσδιορίστηκαν τα επιμέρους συστατικά της συνολικής μάζας. Τα ποσοστά συμμετοχής των συστατικών της ύλης από τη διάταξη των δυο ιζηματοπαγίδων στην Νοτιοδυτική Μαύρη Θάλασσα παρουσιάζονται στα Σχήματα 8.14 στα 930m και 1930m, αντίστοιχα.



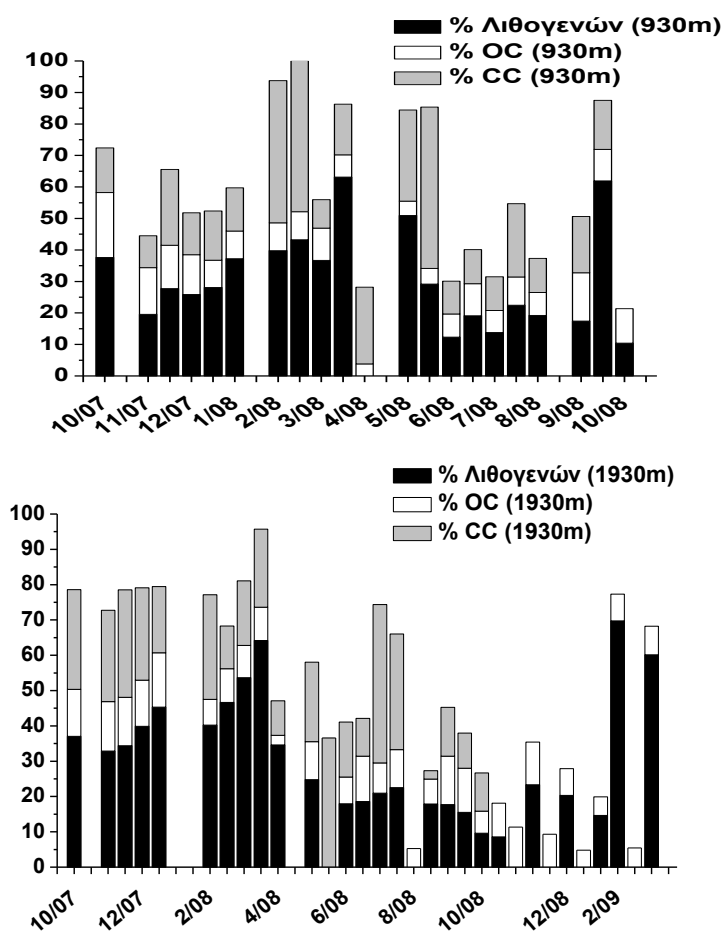
Σχήμα 8.14 Σύσταση μάζας στα 930m και 1930m.

Διαπιστώθηκε ότι το λιθογενές κλάσμα επικρατεί των άλλων συνιστωσών της ολικής ροής και στα δυο βάθη σε ποσοστό 31-32%. Το συγκεκριμένο την καθιστά κύρια συνιστώσα της καθιζάνουσας ύλης. Ακολουθούν τα CC που κυμαίνονται στο 21-22%, η συνολική οργανική ύλη που καλύπτει 17-18% ($CF=1.8$), ενώ ο EC βρέθηκε να έχει το μικρότερο ποσοστό περίπου 3-4%. Το βιογενές υλικό των δειγμάτων που έχει κυρίως πυριτική σύσταση (silicoflagellates και διάτομα) αντιπροσωπεύει το πιθανότερο το υπόλοιπο 26-27%.

Όσον αφορά τη διακύμανση του ποσοστού του λιθογενούς κλάσματος που προσδιορίστηκε παρατηρείται από το Σχήμα 8.15 πως η ανώτερη παγίδα κατέγραψε τρία μέγιστα 16-31 Μαρτίου, 1-15 Μαΐου και 16-30 Σεπτεμβρίου 2008 με ποσοστά 63, 51 και 62%, αντίστοιχα. Για την κοινή δειγματοληπτική περίοδο, η πυθμενική παγίδα κατέγραψε ουσιαστικά ένα μέγιστο το διάστημα 1-30 Μαρτίου 2008 με ποσοστό 54% για το πρώτο δεκαπενθήμερο και 64% για το δεύτερο, όπου το κυριότερο εμφανίζεται την ίδια ακριβώς ημερομηνία με τα μέγιστα της επιφανειακής παγίδας.



Μια επιπλέον διαπίστωση που προκύπτει είναι πως τα υψηλά ποσοστά λιθογενών και στις δυο περιόδους συμπίπτουν με τα μέγιστα στην εναπόθεση ορυκτής σκόνης όπως παρουσιάστηκε στην *Παράγραφο 8.2.1.1* και *8.2.3*, λόγω επεισοδίων μεταφοράς ορυκτής σκόνης που εμφανίζονται κυρίως την άνοιξη καθώς και το φθινόπωρο στην περιοχή. Το συγκεκριμένο γεγονός υποδεικνύει ότι εκτός από την βιολογική δραστηριότητα πιθανότατα και η ατμόσφαιρα δύναται να συμβάλει στη μεταφορά ουσιών στο θαλάσσιο οικοσύστημα της Μαύρης Θάλασσας. Η ύπαρξη ορυκτής σκόνης (ατμοσφαιρικής ύλης) δύναται να επηρεάσει την παραγωγικότητα της Μαύρης Θάλασσας καθώς μπορεί να ενισχύει τα φαινόμενα άνθησης, παρέχοντας κάποια θρεπτικά συστατικά εντός μιας υδάτινης μάζας. Παρόλα αυτά αξίζει να σημειωθεί πως η ορυκτή σκόνη είναι ένα ιδιαίτερα αδρανές υλικό εντός της στήλης του νερού καθώς δεν υπόκειται σε αλλαγές κατά την ατμοσφαιρική της εναπόθεση και κατά την διάρκεια της καθίζησής της, ενώ δεν μεταφέρεται εντός της στήλης του νερού απουσία άνθησης.



Σχήμα 8.16 Μηνιαία διακύμανση του ποσοστού των λιθογενών και της οργανικής ύλης για τη διάταξη των δυο ιζηματοπαγίδων στη Μαύρη Θάλασσα.

8.4 ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ ΚΑΙ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΡΟΗΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΗ ΜΑΥΡΗ ΘΑΛΑΣΣΑ

8.4.1 Αλληλεπίδραση Ατμόσφαιρας και Θαλάσσιου Οικοσυστήματος

Σε αυτήν την παράγραφο θα γίνει μια προσπάθεια να συσχετιστούν τα αποτελέσματα από δειγματοληψίες αερολυμάτων και συνολικής εναπόθεσης στην ευρύτερη περιοχή της Μαύρης Θάλασσας με τα αποτελέσματα των ιζηματοπαγίδων στην Νοτιοδυτική Μαύρη Θάλασσα. Η σύγκριση θα πραγματοποιηθεί προκειμένου να εξεταστεί αν υπάρχει σύζευξη των ατμοσφαιρικών εναποθέσεων των μεταλλικών στοιχείων με τις αντίστοιχες θαλάσσιες ροές τους και αν η ατμόσφαιρα μπορεί να επηρεάσει την παραγωγικότητα του θαλάσσιου οικοσυστήματος.

Οι ετήσιες ροές της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης των μεταλλικών στοιχείων για την περιοχή της Μαύρης Θάλασσας από τη Varna της Βουλγαρίας, την Κωνσταντινούπολη της Τουρκίας (*Παράγραφος 6.3*) και τη Σινώπη της Τουρκίας (αδρά και λεπτά σωματίδια, Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης κ. Κουλάκη) σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα ιζηματοπαγίδων από τη διάταξη στα 930m και 1930m στη Νοτιοδυτική Μαύρη Θάλασσα βρίσκονται συγκεντρωμένα στον *Πίνακα 8.10*.

Προκειμένου να προσδιοριστεί η ροή εναπόθεση των μετάλλων στοιχείων στην Κωνσταντινούπολη και τη Σινώπη χρησιμοποιήθηκε η διάμεση τιμή των συγκεντρώσεων τους στα αερολύματα σύμφωνα με την *Εξίσωση 7.2*. Τα μέταλλα φαίνεται να παρουσιάζουν μια ιδιαίτερη συμπεριφορά όσον αφορά την ταχύτητα εναπόθεσης τους ανάλογα αν βρίσκονται στο λεπτό ή στο αδρό κλάσμα των σωματιδίων. Με βάση την ποσοστιαία συμμετοχή τους στα αδρά και λεπτά σωματίδια που παρουσιάστηκε στο *Σχήμα 5.1*, τα στοιχεία που καταλαμβάνουν κατά κύριο λόγο το λεπτό κλάσμα των σωματιδίων, V, Ni, Cu, Zn, Cd και Pb και εκπέμπονται κυρίως από καύσεις, μηχανικές διεργασίες και αστική σκόνη, θα έχουν μικρότερη ταχύτητα εναπόθεσης $V_d = 0.001 \text{ m sec}^{-1}$. Αντίθετα τα στοιχεία Al, Ca, Ti, Cr, Mn και Fe που απαντώνται στο αδρό κλάσμα θα έχουν μεγαλύτερη ταχύτητα εναπόθεσης $V_d = 0.02 \text{ m sec}^{-1}$ (Duce et al., 1991a,b, Koçak et al., 2005) (*Παράγραφος 7.3.2.1*).

Πίνακας 8.10 Συσχέτιση ατμοσφαιρικών και θαλάσσιων ετήσιων τιμών ροής ($\text{mg m}^{-2} \text{y}^{-1}$) στη Μαύρη Θάλασσα.

<i>Μεταλλικά</i>	<i>Ατμοσφαιρική Ροή</i>				<i>Θαλάσσια Ροή</i>	
	<i>Στοιχεία</i>	<i>Κων/πολη,</i> <i>11/07-07/09</i>	<i>Σινώπη,</i> <i>04/09 –08/09</i>	<i>Varna,</i> <i>04/08 – 10/08</i>	<i>Varna,</i> <i>04/08 –04/09</i>	<i>930m,</i> <i>04/08-</i> <i>10/08</i>
<i>Al</i>	339	115	161	101	168 (96)*	140 (72)*
<i>Ca</i>	706	-	94	62.4	1818 (5)	1074 (6)
<i>Ti</i>	8.50	5.10	5.98	3.49	4.38 (137)	3.17 (110)
<i>V</i>	0.36	0.33	0.38	0.22	0.27 (141)	0.18 (122)
<i>Cr</i>	1.83	1.95	0.92	0.52	0.69 (133)	0.37 (141)
<i>Mn</i>	7.49	1.67	2.07	1.32	2.14 (97)	1.82 (73)
<i>Fe</i>	350	90	178	102	152 (117)	102 (100)
<i>Ni</i>	0.20	0.79	0.42	0.25	0.50 (85)	0.40 (63)
<i>Cu</i>	0.55	0.83	1.84	0.93	0.82 (226)	0.57 (164)
<i>Zn</i>	3.55	13.6	14.7	13.2	34.2 (43)	14.1 (93)
<i>Cd</i>	0.023	0.021	0.021	0.006	0.031 (68)	0.016 (38)
<i>Pb</i>	0.60	0.30	0.76	0.36	0.79 (96)	0.20 (179)

* Σε παρένθεση το ποσοστό της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης από την περιοχή Varna που καλύπτει τις τιμές που βρέθηκαν στις ιζηματοπαγίδες, για την κοινή δειγματοληπτική τους περίοδο.

Σύμφωνα λοιπόν με τα αποτελέσματα για τις θαλάσσιες και ατμοσφαιρικές ετήσιες ροές των στοιχείων μπορεί να διερευνηθεί ποσοτικά η όποια συσχέτισή τους. Όπως παρατηρείται λοιπόν, σύμφωνα με τα ατμοσφαιρικά αποτελέσματα από την Varna, οι ποσότητες των στοιχείων Al, Mn, Ni και Pb που εναποτίθενται επαρκούν για να καλύψουν τις ανάγκες στα ανώτερα στρώματα του νερού της Μαύρης Θάλασσας σε ποσοστό από 85-97%. Οι τιμές του πίνακα υποδεικνύουν ότι τα Zn και Cd που εναποτίθεται στη περιοχή παρέχουν το 43 και 68% της θαλάσσιας ροής του που μετρήθηκε στην επιφανειακή ιζηματοπαγίδα. Από την άλλη η ατμοσφαιρική εναπόθεση των Ti, V, Cr, Fe και Cu υπερκαλύπτει τις ανάγκες της οικοσυστήματος καθώς εναποτίθεται σε μεγαλύτερες ποσότητες από εκείνες που το ίδιο το σύστημα παρουσιάζει.

Για τα ίδια ατμοσφαιρικά δεδομένα στην περίπτωση της πυθμενικής ιζηματοπαγίδας παρατηρήθηκαν διαφοροποιήσεις στην ετήσια ροή των μετάλλων, μεταξύ ατμόσφαιρας και θάλασσας, σε σχέση με την επιφανειακή παγίδα. Τα στοιχεία Al, Mn, Ni και Cd που στην επιφανειακή ιζηματοπαγίδα επαρκούν να καλύψουν τις ανάγκες του υδάτινου οικοσυστήματος σε ποσοστό 68-98%, τώρα στα βαθύτερα στρώματα το ποσοστό τους που συνεισφέρεται μέσω συνολικής ατμοσφαιρικής εναπόθεσης ανέρχεται σε 38-73% της συνολικής ροής τους που μετρήθηκε στη στήλη του νερού της Μαύρης Θάλασσας. Η ίδια τάση είναι εμφανής και για τα υπόλοιπα στοιχεία, όπου στην περίπτωση των Ti, V, Cr, Fe και Cu παρόλη την μείωση η ατμοσφαιρική εναπόθεση επαρκεί πλήρως για να καλύψει τις ανάγκες του θαλάσσιου οικοσυστήματος.

Η ιδιαίτερα χαμηλή τιμή ατμοσφαιρικής εναπόθεσης του Ca στην περιοχή Varna, η οποία φυσικά δεν συνοδεύεται από όμοια ατμοσφαιρική ροή από την Κωνσταντινούπολη αλλά και θαλάσσια ροή, οφείλεται στο γεγονός ότι το διαλυτό του κλάσμα αντιπροσωπεύει κατά μέσο όρο το 94% της συνολικής του φάσης (Πίνακα 8.2). Για το χρονικό διάστημα Ιανουάριος 2009 - Ιούνιος 2009 που μετρήθηκε η συνολική φάση των μετάλλων, το Ca παρουσιάζει μέση μηνιαία τιμή εναπόθεσης 45.8 mg m^{-2} .

Προκειμένου να διερευνηθεί περαιτέρω η αλληλεπίδραση της ατμόσφαιρας καλύπτοντας μεγαλύτερη έκταση της Μαύρης Θάλασσας παρατίθενται αποτελέσματα και από το νοτιότερο άκρο της, Κωνσταντινούπολη και Σινώπη.

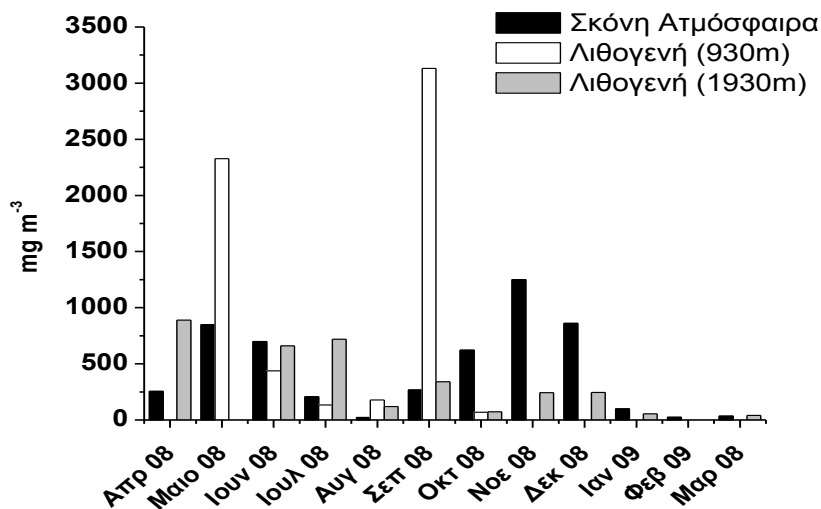
Όπως ήταν αναμενόμενο παρατηρούνται ιδιαίτερα υψηλές ατμοσφαιρικές ροές των στοιχείων στην πυκνοκατοικημένη αστική περιοχή της Κωνσταντινούπολης γεγονός που επιβεβαιώνεται από την έντονη ανθρωπογενή δραστηριότητα και την επίδρασή της μεταφορά ορυκτής σκόνης που υπάρχει στην περιοχή. Τόσο στα επιφανειακά όσο και στα βαθύτερα στρώματα, οι εναποθέσεις της υπερκαλύπτουν τις ανάγκες του οικοσυστήματος με ιδιαίτερη έμφαση στα στοιχεία Mn και Cr, όπου εναποτίθενται ποσότητες 4 έως και 5 φορές μεγαλύτερες από αυτές που μετρήθηκαν στη στήλη του νερού της Νοτιοδυτικής Μαύρης Θάλασσας.

Από την άλλη τα αποτελέσματα από τη δειγματοληψία αερολυμάτων στη Σινώπη, παράκτια περιοχή μικρότερη σε πληθυσμό από τη Varna, είναι στα ίδια επίπεδα με τη θαλάσσια ροή των μετάλλων. Πράγματι λοιπόν από τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης για την εναπόθεση μετάλλων στη Μαύρη Θάλασσα διαπιστώνουμε πως η ποσότητά τους που

συλλέγεται από ιζηματοπαγίδες επηρεάζεται τόσο από τοπικές όσο και από περιφερειακές πηγές στην ατμόσφαιρα της περιοχής.

8.4.2 Συσχέτιση Εποχικών Διακυμάνσεων

Προκειμένου να διερευνηθεί με μεγαλύτερη λεπτομέρεια το κατά πόσον ισχύει η σύζευξη ατμοσφαιρικής εναπόθεσης και ροής μάζας στο θαλάσσιο περιβάλλον, προσδιορίστηκε η εποχική διακύμανση της συνολικής ατμοσφαιρικής εναπόθεσης της ορυκτής σκόνης και συσχετίστηκε με τη θαλάσσια διακύμανση των λιθογενών (Σχήμα 8.17).



Σχήμα 8.17 Ατμοσφαιρική και θαλάσσια διακύμανση ροής ορυκτής σκόνης στη Μαύρη Θάλασσα.

Μελετώντας την εποχική μεταβολή της ορυκτής σκόνης παρατηρείται πως η σκόνη δια μέσου της ατμοσφαιρικής οδού στην θάλασσα παρουσιάζει παρόμοια εποχική μεταβολή με τις θαλάσσιες παραμέτρους, κυρίως αν λάβουμε υπόψη τα αποτελέσματα της πυθμενικής ιζηματοπαγίδας.

Στην περίπτωση της επιφανειακής παγίδας με τη βοήθεια των γραφημάτων, τόσο του Fe, όσο και της συνολικής μάζας διακρίνονται διαφοροποιήσεις στη χρονική μεταβολή της θαλάσσιας και ατμοσφαιρικής ροής. Συγκεκριμένα διαφαίνονται 2 μέγιστα στη ροή της μάζας στην επιφανειακή παγίδα το Μάιο και το Σεπτέμβριο που διαπιστώνεται πως η ένταση τους δεν είναι το ίδιο έντονη στην ατμόσφαιρα και στις ιζηματοπαγίδες στα 1930m.

Η ποιοτικά καλή όμως συσχέτιση που παρατηρείται τουλάχιστον μεταξύ των μηνιαίων τιμών ροής της ατμόσφαιρας και της θάλασσας για την παγίδα στα 1930m επιβεβαιώνει την συσχέτιση ατμόσφαιρας και θάλασσας. Η εποχική διακύμανση στα ατμοσφαιρικά δείγματα ακολουθεί διωνυμική κατανομή με ένα μέγιστο τον Μάιο-Ιούνιο και ένα δεύτερο το Νοέμβριο.

Είναι ευδιάκριτο πως η θαλάσσια εποχική τάση με αυξημένες τιμές το Μάιο και για τα δυο βάθη ακολουθεί την ατμοσφαιρική εναπόθεση ύλης, υποδεικνύοντας την άμεση επίδραση της ατμόσφαιρας στη μάζα που συλλέγεται στις ιζηματοπαγίδες. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι την ίδια ακριβώς χρονική περίοδο παρατηρείται και μέγιστο στην εναπόθεσης ορυκτής σκόνης, καθώς είναι χαρακτηριστικό πως τα περισσότερα επεισόδια ορυκτής σκόνης στην ατμόσφαιρα παρατηρούνται κυρίως την άνοιξη και το φθινόπωρο, με μέγιστα τον Απρίλιο - Μάιο.

Η συνύπαρξη των μεγίστων στη συνολική ύλη στο θαλάσσιο οικοσύστημα και την ορυκτή σκόνη της ατμόσφαιρας υποδηλώνει ότι η ατμόσφαιρα επιδρά σε σημαντικό βαθμό στην μεταφορά υλικού από τα επιφανειακά στα βαθύτερα στρώματα του νερού. Η αυξημένη εναπόθεση ύλης από την ατμόσφαιρα τη συγκεκριμένη περίοδο πιθανότατα να ενισχύει τα φαινόμενα άνθησης στην υδάτινη μάζα, παρέχοντας κάποια θρεπτικά συστατικά στο σύστημα ή/και να συμβάλει στην αύξηση του μεγέθους των σχηματιζόμενων συσσωματωμάτων, επιταχύνοντας την καθίζησή τους. Η παραπάνω υπόθεση ενισχύεται από την ίδια εποχική διακύμανση που εμφανίσουν τα στοιχεία με χαρακτηριστική ανθρωπογενή προέλευση (Pb, Cd, V και Ni) με τις υπόλοιπες παραμέτρους.

Το ενδιαφέρον στοιχείο που προέκυψε τελικά από την συγκεκριμένη μελέτη σχετίζεται με την προέλευση των μεταλλικών στοιχείων εντός της στήλης του νερού της Μαύρης Θάλασσας. Ενώ το λιθογενές υλικό παρέχεται στα οικοσυστήματα σποραδικά λόγω επεισοδίων θυελλών/σκόνης και από εκροές ποταμών (Hay et al., 1990), τα ποσοστά τους δεν οφείλονται αποκλειστικά και μόνο στην έντονη παροχή των ποταμών, με κυριότερο το Δούναβη, όπως αναφέρεται από τους Hay and Honjo, 1989. Σύμφωνα με τη συγκεκριμένη μελέτη ο Δούναβης από μόνος του καλύπτει περίπου το 55% των σωματιδίων εδαφικής προέλευσης και η συνεισφορά από την ατμόσφαιρα είναι συγκριτικά μικρή (Lebedeva and Vostokov, 1984). Παρόλα αυτά και σύμφωνα με τα όσα προαναφέραμε πράγματι σε αυτό σημείο διαπιστώνουμε πως η ατμοσφαιρική εναπόθεση ως εξωτερική πηγή παροχής θρεπτικών συστατικών και ιχνοστοιχείων στο υδάτινο οικοσύστημα της Μαύρης Θάλασσας

είναι σε θέση να συμβάλει σε σημαντικό βαθμό. Ενώ σύμφωνα με τα όσα αναφέραμε για τις ποσότητες των μεταλλικών στοιχείων που εναποτίθενται στο θαλάσσιο οικοσύστημά της, η ατμόσφαιρα επαρκεί για να καλύψει τις ανάγκες του οικοσυστήματος στα περισσότερα από τα υπό μελέτη μεταλλικά στοιχεία.

9. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

9.1 ΣΥΝΟΨΗ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΩΝ

Η παρούσα διατριβή αποτελεί την πρώτη μελέτη που διαπραγματεύεται το γίνεσθαι των μεταλλικών στοιχείων στην Ανατολική Μεσόγειο και τη Μαύρη Θάλασσα, δεδομένου ότι συγκεντρώνει μετρήσεις ατμοσφαιρικής εναπόθεσης από περιοχές υποβάθρου και αστικά κέντρα σε συνδυασμό με αποτελέσματα ιζηματοπαγίδων. Αντικείμενό της ήταν η μελέτη του βιογεωχημικού κύκλου των μεταλλικών στοιχείων στην Ανατολική Μεσόγειο και Μαύρη Θάλασσα με απώτερο στόχο την κατανόηση του ρόλου της ατμοσφαιρικής τους εναπόθεσης στα αντίστοιχα θαλάσσια οικοσυστήματα. Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζονται συνοπτικά τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής.

9.1.1 Μεταλλικά στοιχεία στην Ατμόσφαιρα – Περιοχές Υποβάθρου

Από τη μελέτη των μεταλλικών στοιχείων σε διάφορες περιοχές υποβάθρου στο Ανατολικό κομμάτι της Μεσογείου και στο σύνολο της Μεσογειακής Λεκάνης τα κυριότερα συμπεράσματα συνοψίζονται παρακάτω.

Όσον αφορά τη μελέτη των μετάλλων στην Ανατολική Μεσόγειο και τον περιβαλλοντικό σταθμό μετρήσεων στη Φινοκαλιά προέκυψαν οι ακόλουθες διαπιστώσεις:

- Από τον προσδιορισμό της κατά μεγέθους κατανομής των μεταλλικών στοιχείων στα σωματίδια της Ανατολικής Μεσογείου, προέκυψε πως στοιχεία που εκπέμπονται κατά κύριο λόγο από ανθρώπινες δραστηριότητες, όπως τα V, Cu, Cd και Pb απαντώνται στα λεπτά σωματίδια σε ποσοστό 59-70%, ενώ μεταλλικά στοιχεία εδαφικής προέλευσης όπως τα Al, Ca, Fe και Mn κατανέμονται στα αδρά σωματίδια (82-89%). Σύμφωνα και με την παραπάνω παρατήρηση το μεγαλύτερο ποσοστό συμμετοχής της ορυκτής σκόνης στην περιοχή απαντάται στα αδρά σωματίδια σε ποσοστό 37% έναντι μόλις 10% στα λεπτά.
- Από τα αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης των σωματιδίων στην περιοχή παρουσιάζονται τρεις παράγοντες που καλύπτουν τη συνολική χημική σύσταση των δειγμάτων, συνεισφορά εδάφους, θάλασσας και φωτοχημικές αντιδράσεις, με δύο

επιπλέον παράγοντες στο αδρό κλάσμα οι οποίοι οφείλονται σε ανθρώπινες δραστηριότητες (καύσεις και δευτερογενείς διεργασίες).

- Αναλυτικότερα, περίπου το 60% της συνολικής διακύμανσης εξηγούν οι φυσικές πηγές με το 43% να αντιστοιχεί στα εδάφη στο αδρό κλάσμα, ενώ στα λεπτά σωματίδια, οι φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές έχουν την ίδια συνεισφορά (περίπου 40%), με τη συνεισφορά του εδάφους να καλύπτει το 28% των φυσικών πηγών.

Αφού μελετήθηκε η συμπεριφορά των μεταλλικών στοιχείων στην Ανατολική Μεσόγειο στην περιοχή της Φινοκαλιάς, πραγματοποιήθηκε ταυτόχρονη δειγματοληψία σε τρεις σταθμούς με έμφαση στη μεταφορά ορυκτής σκόνης.

- Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων είναι ευδιάκριτη η διαφορά στη χημική σύσταση των μεταλλικών στοιχείων, παρουσία και απουσία επεισοδίων μεταφοράς ορυκτής σκόνης, αλλά και μεταξύ των δυο διακριτών περιόδων μεταφοράς ορυκτής σκόνης, Οκτώβριο και Απρίλιο.
- Κατά την διάρκεια των επεισοδίων σκόνης οι συγκεντρώσεις των στοιχείων εδαφικής προέλευσης αυξάνονται έως και 4 φορές και των στοιχείων ανθρωπογενούς 1.1 έως 4.1 φορές.
- Παρατηρήθηκε χαρακτηριστική ανομοιομορφία τον Οκτώβριο του 2007 σε αντίθεση με τον Απρίλιο του 2008. Οι παρατηρούμενες διαφορές μπορούν να αποδοθούν στην επίδραση από τις δύο διαφορετικές ερήμους που επηρεάζουν την περιοχή: την έρημο της Μέσης Ανατολής που μπορεί να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στην παροχή μεταλλικών σωματιδίων στο πιο μακρινό κομμάτι της Ανατολικής Μεσογείου, Erdemli και την Tel Shikmona, το μήνα Οκτώβριο και την έρημο της Σαχάρας που είναι δυνατόν να επηρεάσει την ευρύτερη περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου τον μήνα Απρίλιο.

Αναφορικά με τη χωρική κατανομή των μεταλλικών στοιχείων στην Μεσόγειο Θάλασσα από τη μελέτη των αερολυμάτων σε τρεις χαρακτηριστικές περιοχές υποβάθρου ολόκληρης της Μεσογείου προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

- Παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση των ετήσιων επιπέδων PM_{10} , από το Δυτικό προς το Ανατολικό τμήμα της, ενώ στα PM_1 σωματίδια δεν παρατηρήθηκε αντίστοιχη διαφοροποίηση.
- Βρέθηκε έντονη εποχική διακύμανση της ορυκτής σκόνης στα σωματίδια $PM_{2.5}$ και PM_{10} με υψηλά επίπεδα σε όλη τη διάρκεια του έτους στη Δυτική και Ανατολική Μεσόγειο.
- Διαπιστώθηκε ότι το επικρατέστερο συστατικό στην κατανομή της σωματιδιακής μάζας των PM_{10} στην ατμόσφαιρα της Μεσογείου ήταν η ορυκτή σκόνη σε ποσοστό 22% στη Δυτική και 38% στην Ανατολική Μεσόγειο (8 - 14% στα $PM_{2.5}$).
- Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί, τόσο στα αυξημένα επίπεδα επαναιώρησης της σκόνης τοπικής και περιφερειακής προέλευσης λόγω της υψηλής δυναμικής μεταφοράς και μείωσης των βροχοπτώσεων, όσο και στην αυξημένη συχνότητα των επεισοδίων μεταφοράς ορυκτής σκόνης αφρικανικής προέλευσης κατά τη διάρκεια της άνοιξης και του φθινοπώρου στην Ανατολική Μεσόγειο και της άνοιξης και του καλοκαιριού στη Δυτική.
- Το κύριο στοιχείο που διακρίνει τα PM στις περιοχές ανάλυσης σε σύγκριση με άλλες περιοχές της Ευρώπης είναι τα υψηλά επίπεδα ορυκτής σκόνης που παρουσιάζουν. Συγκριτικά με περιοχές της Κεντρικής Ευρώπης τα επίπεδα των στοιχείων V και Ni στις δύο Λεκάνες της Μεσογείου είναι 3 με 9 φορές μεγαλύτερα, ενδεχομένως ως αποτέλεσμα της αυξημένης καύσης πετρελαίου (παραγωγή ενέργειας, βιομηχανικές εκπομπές και εκπομπές λόγω ναυτιλίας).

9.1.2 Μεταλλικά στοιχεία στην Ατμόσφαιρα – Αστικά Κέντρα

Τα αποτελέσματα που αποκτήθηκαν από τον προσδιορισμό των μεταλλικών στοιχείων από περιοχές με έντονη ανθρωπογενή δραστηριότητα, που επηρεάζουν τη Μεσόγειο και τη Μαύρη Θάλασσα συνοψίζονται στα εξής:

Από την ταυτόχρονη μελέτη σωματιδίων PM_1 και PM_{10} στις αστικές περιοχές της Αθήνας προκύπτουν συμπεράσματα για τη συνεισφορά από φυσικές πηγές, καθώς τα σωματίδια PM_1 σχετίζονται με ανθρωπογενή αερολύματα και επομένως εκπροσωπούν καλύτερα το ανθρωπογενές κλάσμα των σωματιδίων.

- Αναλυτικότερα τα μεταλλικά στοιχεία ανθρωπογενούς προέλευσης V, Cr, Ni, Cu και Pb παρουσιάζουν εποχική διακύμανση με μέγιστα κατά την ψυχρή περίοδο για το σταθμό στο κέντρο της Αττικής, γεγονός που αποδίδεται στις τοπικές ανθρωπογενείς πηγές που κυριαρχούν κατά τη διάρκεια της ψυχρής περιόδου.
- Αντίθετα οι μέγιστες συγκεντρώσεις τους στο προάστιο παρατηρούνται κατά τους θερινούς μήνες (Ιούνιο-Ιούλιο), όπως και στην περιοχή υποβάθρου της Φινοκαλιάς και οφείλονται στον εμπλουτισμό της ατμόσφαιρα με ανθρωπογενείς ρύπους προερχόμενους από την Βόρεια και Κεντρική Ευρώπη, τονίζοντας τη σημασία της μεταφοράς αερίων μαζών από μακρινές αποστάσεις. Από την άλλη και στους δύο σταθμούς και κλάσματα της ύλης, μέταλλα όπως Fe και Mn παρουσιάζουν εποχική διακύμανση με μέγιστα το χειμώνα και τη θερινή περίοδο, ενδεικτικό της μεταφοράς ορυκτής σκόνης, καθώς η συνεισφορά του εδάφους είναι έκδηλη στις αστικές περιοχές καθ' όλη την διάρκεια του έτους.
- Συνολικά η σκόνη αντιπροσωπεύει το 36-46% της συνολικής σωματιδιακής μάζας των PM₁₀ σωματιδίων στις δύο περιοχές της Αττικής, που σχετίζεται με τη συχνή εμφάνιση της μεταφοράς της ορυκτής σκόνης από τη Σαχάρα στην Ανατολική Μεσόγειο κατά τη διάρκεια των μεταβατικών περιόδων και στην επαναιώρηση αστικής σκόνης λόγω της κυκλοφορίας των οχημάτων. Η σκόνη από τις τοπικές πηγές (κυρίως επαναιώρηση) συμβάλλει σημαντικά στην τοπική μάζα των σωματιδίων PM₁₀ μέχρι και 33%, ενώ η συμβολή της μειώνεται στο 3-4% στα PM₁.
- Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων των αερολυμάτων στην πυκνοκατοικημένη περιοχή της Κωνσταντινούπολης προκύπτει ότι τα μεταλλικά στοιχεία φυσικής και μικτής προέλευσης (Al, Ca, Ti, Mn και Fe) εμφανίζουν ένα κοινό μοτίβο διακύμανσης με μέγιστο την άνοιξη και το φθινόπωρο, λόγω μεταφοράς αερίων μαζών που προέρχονται από τη Βόρεια Αφρική, όπως επιβεβαιώνεται από τη μελέτη των ρετροπορειών. Από τη μελέτη της εκτίμησης των πηγών στην περιοχή με τη χρήση του μοντέλου PMF2 διαπιστώθηκε πως η συνεισφορά του εδάφους καλύπτει το 10.2% της μάζας των PM₁₀ σωματιδίων.
- Τα περισσότερα επεισόδια ατμοσφαιρικής ρύπανσης και παγίδευσης των ρύπων κοντά στο έδαφος παρατηρούνται στην περιοχή της Κωνσταντινούπολης κυρίως το

χειμώνα όταν η ένταση του ανέμου είναι ασθενής, το στρώμα ανάμιξης έχει μικρό ύψος και αναπτύσσεται θερμοκρασιακή αναστροφή κοντά στην επιφάνεια του εδάφους. Αναμενόμενο ήταν λοιπόν τα στοιχεία V, Cr, Ni, Cu, Cd και Pb που σχετίζονται με τις ανθρώπινες δραστηριότητες να παρουσιάζουν μέγιστα όπως και στην αστική περιοχή στο κέντρο της Αθήνας κατά τη διάρκεια του χειμώνα. Με τη χρήση του μοντέλου, τρεις παράγοντες που εμφανίζουν μέγιστα το χειμώνα αποδεικνύουν τον καθοριστικό ρόλο των ανθρώπινων δραστηριοτήτων: κίνηση των οχημάτων, στερεά καύσιμα και καύσεις σε ποσοστά 28.5, 18.8 και 17.8% της συνολικής μάζας, αντίστοιχα. Αξίζει να αναφέρουμε παρόλα αυτά ότι αν και ο σταθμός δειγματοληψίας βρίσκεται σε αστικό κέντρο, η σκόνη καλύπτει ένα σημαντικό ποσοστό και συγκεκριμένα το 22% της ολικής σωματιδιακής μάζας των PM₁₀ σωματιδίων.

9.1.3 Αλληλεπίδραση Ατμόσφαιρας και Θαλάσσιων Οικοσυστημάτων

9.1.3.1 Ανατολική Μεσόγειος

Η παρούσα μελέτη ήταν η πρώτη που εξέτασε τις διαλυτές και σωματιδιακές μορφές μεταλλικών στοιχείων σε δείγματα ατμοσφαιρικής εναπόθεσης, στον αντιπροσωπευτικό, για την ανοιχτή θάλασσα της ΝΑ Μεσογείου, σταθμό υποβάθρου της Φινοκαλιάς. Περαιτέρω η σύγκριση της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης με αποτελέσματα ιζηματοπαγίδων στο Κρητικό Πέλαγος (Μαρκάκη, 2008) βοήθησε στην πληρέστερη διερεύνηση του βιογεωχημικού κύκλου των μεταλλικών στοιχείων στην Ανατολική Μεσόγειο.

Τα κυριότερα σημεία της μελέτης των μεταλλικών στοιχείων που πραγματοποιήθηκε στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου, τόσο στην ατμόσφαιρα, όσο και στην θάλασσα συνοψίζονται στα εξής:

- Συγκεκριμένα για το Fe μελετήθηκε η συμμετοχή του στην ανάπτυξη φυτοπλαγκτού και στον κύκλο του αζώτου. Αποδείχθηκε λοιπόν ότι το ποσοστό του διαλυτού Fe που απαιτείται για την ανάπτυξη φυτοπλαγκτού είναι μικρότερη από 5% του συνολικού διαλυτού Fe που συνεισφέρεται μέσω ατμοσφαιρικής εναπόθεσης, επιβεβαιώνοντας ότι ο Fe δεν αποτελεί περιοριστικό παράγοντα για το φυτοπλαγκτόν. Το ποσό δέσμευσης N που υποκινείται από *Trichodesmium sp.* είναι σημαντικά μικρότερο (1.5-

2 φορές) από την παρατηρούμενη ροή ατμοσφαιρικής εναπόθεσης αζώτου, συμπεραίνοντας ότι η αύξηση της συνεισφοράς N οφείλεται αποκλειστικά στην ατμοσφαιρική εναπόθεση καθώς είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από τη διαζωτροφική παραγωγή.

- Τα στοιχεία V, Cr, Fe και Pb βρίσκονται κατά κύριο λόγο στη σωματιδιακή μορφή τους (64-98%), ενώ τα Mn, Zn, Cu και Cd στη διαλυτή σε ποσοστό 61-70% στη ατμοσφαιρική εναπόθεση. Η ξηρή εναπόθεση αποτελεί τον κύριο τρόπο ατμοσφαιρικής εισροής των στοιχείων Cr, Mn και Cu στα θαλάσσια οικοσυστήματα. Κατά τις υγρές περιόδους εναποτίθεται στην επιφάνεια της θάλασσας το 59-71% του συνολικού V, Cd και Pb, ενώ εξίσου σημαντικός είναι ο ρόλος τόσο της υγρής όσο και της ξηρής ατμοσφαιρικής εναπόθεσης για το Fe και Zn. Το ποσοστό της διαλυτότητας των μετάλλων, τόσο στα δείγματα υγρής όσο και ξηρής κατακρήμνισης, μειώνεται με την αύξηση της ποσότητας της σκόνης και την αύξηση του pH.
- Από τη μελέτη της επίδρασης της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης των μετάλλων στο ισοζύγιο τους στο θαλάσσιο περιβάλλον της Ανατολικής Μεσογείου παρατηρήθηκε πως μέσω υγρής και ξηρής εναπόθεσης για την πλειοψηφία των μετάλλων εναποτίθενται επαρκείς ποσότητες στη στήλη του νερού του Κρητικού πελάγους. Ποσοτικά, εναποτίθεται πάνω από το μισό της ποσότητας που συλλέγεται στις ιζηματοπαγίδες, υποδεικνύοντας τον πρωτεύοντα ρόλο της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης, ως εξωτερική πηγή μεταλλικών στοιχείων στην περιοχή ανάλυσης.
- Συγκεκριμένα, η ποσότητα των στοιχείων Cr και Cu που εναποτίθενται από την ατμόσφαιρα απαντάται σχεδόν ακέραια στα βαθύτερα στρώματα του νερού (92-103%) με την ατμοσφαιρική εναπόθεση του Cd να υπερκαλύπτει τις ανάγκες του οικοσυστήματος (158%), ενώ για τα στοιχεία V, Mn, Fe, Zn και Pb η υγρή και ξηρή εναπόθεση παρέχουν 67-79% της θαλάσσιας ροής τους.
- Ως εκ τούτου, η ατμοσφαιρική εναπόθεση αποτελεί το κυριότερο μονοπάτι μεταφοράς μεταλλικών στοιχείων στην στήλη του νερού και επαρκεί για να καλύψει τις ανάγκες τους, τόσο στη διαλυτή όσο και στη σωματιδιακή μορφή τους, στο θαλάσσιο οικοσύστημα της Ανατολικής Μεσογείου.

9.1.3.2 Μαύρη Θάλασσα

Για πρώτη φορά κατέστη δυνατός ο ταυτόχρονος προσδιορισμός της ατμοσφαιρικής και θαλάσσιας ροής μεταλλικών στοιχείων στη Μαύρη Θάλασσα. Για να εξεταστεί ολοκληρωμένα ο ρόλος της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης στο θαλάσσιο οικοσύστημα, πραγματοποιήθηκε συλλογή δειγμάτων από ιζηματοπαγίδες σε συστηματική βάση, όπου εκτός των μετάλλων μελετήθηκε το γίνεσθαι των ενώσεων στη στήλη του νερού.

Από τη μελέτη μιας πληθώρας παραμέτρων προέκυψαν οι ακόλουθες διαπιστώσεις:

- Για όλα τα μεταλλικά στοιχεία που αναλύθηκαν, παρατηρήθηκε η ίδια εποχική τάση στα δείγματα ατμοσφαιρικής εναπόθεσης στην περιοχή της Μαύρης Θάλασσας, με υψηλότερες τιμές το φθινόπωρο και την άνοιξη. Η διακύμανση που παρατηρείται μπορεί να εξηγηθεί από τη μετεωρολογία της περιοχής όπως είναι το ύψος της βροχόπτωσης αλλά και η προέλευση των αέριων μαζών.
- Όσον αφορά το θαλάσσιο οικοσύστημα της Νοτιοδυτικής Μαύρης Θάλασσας, η συνολική ροή μάζας κυμάνθηκε στα $1639 \pm 1186 \text{ mg m}^{-2}$ και $1139 \pm 843 \text{ mg m}^{-2}$ το δεκαπενθήμερο, για τις παγίδες στα 930m και 1930m, αντίστοιχα. Το γεγονός δε ότι τόσο ποσοτικά όσο και από άποψη εποχικότητας οι δύο παγίδες παρουσίασαν όμοιες διακυμάνσεις, οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η επικοινωνία μεταξύ τους είναι αρκετά άμεση.
- Η θαλάσσια ροή μάζας παραμένει σταθερή και σε χαμηλά επίπεδα κατά την διάρκεια του χειμώνα, παρά την ύπαρξη κατάλληλων υδρολογικών φαινομένων που ευθύνονται για την γρήγορη μεταφορά της ύλης στη στήλη του νερού. Εμφανίζεται διωνυμική κατανομή με αυξημένες τιμές ροής κυρίως το φθινόπωρο και τέλη άνοιξης. Τα μέγιστα στην εναπόθεση μάζας σχετίζονται άμεσα με την αύξηση της παραγωγικότητας στη στήλη του νερού, για αυτό και παρατηρούνται κατά τις περιόδους άνθησης. Συγκεκριμένα το καλοκαίρι με την άνθηση των κοκκολιθοφόρων και το χειμώνα-φθινοπώρο με άνθηση διατόμων. Το φθινοπωρινό μέγιστο ενισχύεται από την κάθετη μεταφορά ύλης λόγω ανάμιξης στη στήλη του νερού.
- Παρατηρήθηκε εξαιρετική συμφωνία της διακύμανση της θαλάσσιας ροής και της ροής των μεταλλικών στοιχείων, τόσο στις επιφανειακές όσο και στις πυθμενικές ιζηματοπαγίδες. Επιπλέον, διαπιστώθηκε συσχέτιση της εποχικής διακύμανσης στοιχείων που αποτελούν ιχνηθέτες της καύσης με στοιχεία ανθρωπογενούς

προέλευσης, καταλήγοντας στο συμπέρασμα πως τα μέγιστα το φθινόπωρο και τέλη άνοιξης-αρχές καλοκαιριού στα 930m και 1930m οφείλονται κύρια σε ανθρώπινες δραστηριότητες.

- Από τα ποσοστά των κύριων συστατικών που προσδιορίστηκαν στις δυο ιζηματοπαγίδες δεν φαίνεται να υπάρχει σημαντική διαφοροποίηση στη σύσταση της μάζας, μεταξύ των δύο ποντίσεων. Το κυρίαρχο συστατικό της καθιζάνουσας μάζας, τόσο στα 930m όσο και στα 1930m, φαίνεται να είναι η ορυκτή σκόνη (31-32%). Σημαντικό ρόλο κατέχουν τα CC (21-21%) και η οργανική σωματιδιακή ύλη (17-18%), ενώ ο EC αντιστοιχεί σε ποσοστό αρκετά χαμηλότερο σε σχέση με τα υπόλοιπα συστατικά.
- Μελετώντας την εποχική μεταβολή, το ανοιξιάτικο μέγιστο και για τα δυο βάθη ακολουθείται από την ατμοσφαιρική εναπόθεση ύλης, υποδεικνύοντας την άμεση επίδραση της ατμόσφαιρας στη μάζα που συλλέγεται στις ιζηματοπαγίδες. Το συγκεκριμένο γεγονός υποδεικνύει ότι εκτός από την βιολογική δραστηριότητα πιθανότατα και η ατμόσφαιρα δύναται να συμβάλει στη μεταφορά ουσιών στο θαλάσσιο οικοσύστημα της Μαύρης Θάλασσας.
- Αναλυτικότερα, το ποσοστό των μετάλλων Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd και Pb που συνεισφέρεται μέσω ατμοσφαιρικής εναπόθεσης ανέρχεται σε 43-226% της συνολικής ροής τους στην επιφανειακή ιζηματοπαγίδα και 38-179% στην πυθμενική στη στήλη του νερού της Μαύρης Θάλασσας. Για τα στοιχεία Al, Mn, Ni, Zn, Cd και Pb η υγρή και ξηρή εναπόθεση παρέχει 55-97% της θαλάσσιας ροής τους στα επιφανειακά στρώματα του νερού και 63-93% στα βαθύτερα, με την εξαίρεση του Zn στα 930m και του Cd στα 1930m που καλύπτουν μόλις το 43 και 38%, αντίστοιχα. Σύμφωνα με την ατμοσφαιρική εναπόθεση των Ti, V, Cr, Fe και Cu εναποτίθενται ποσότητες μεγαλύτερες από αυτές που μετρήθηκαν και στα δυο βάθη στη Νοτιοδυτική Μαύρη Θάλασσα (117-226% στα 930m και 100-164% στα 1930m).
- Καταλήγουμε λοιπόν στο συμπέρασμα πως η ατμοσφαιρική εναπόθεση ως εξωτερική πηγή παροχής θρεπτικών συστατικών και ιχνοστοιχείων στο υδάτινο οικοσύστημα της Μαύρης Θάλασσας είναι σε θέση να συμβάλει σε σημαντικό

βαθμό και με βάση τα επίπεδα τους στο θαλάσσιο οικοσύστημα επαρκεί για να καλύψει τις ανάγκες του στα περισσότερα από τα υπό μελέτη μεταλλικά στοιχεία.

9.2 ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Ως επόμενο βήμα της παρούσας εργασίας είναι η διερεύνηση του ρόλου της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης των μεταλλικών στοιχείων στην παραγωγικότητα των θαλάσσιων οικοσυστημάτων της Ανατολικής Μεσογείου και της Μαύρης Θάλασσας, καθώς η παραγωγικότητα ενός θαλάσσιου οικοσυστήματος συνδέεται στενά με τη διαθεσιμότητα της περιοχής σε θρεπτικά συστατικά και ιχνοστοιχεία. Η απόκτηση μεγάλων χρονοσειρών είναι πλέον αναγκαία ώστε να μπορέσουν να επιβεβαιώσουν τις διαφαινόμενες τάσεις, στην ατμοσφαιρική και θαλάσσια ροή των μεταλλικών στοιχείων. Οφείλουμε να σημειώσουμε πως πρωταρχικό στόχο όσον αφορά την παραγωγικότητα των θαλάσσιων οικοσυστημάτων έχει ο συνδυασμός των αποτελεσμάτων που παρουσιάστηκαν με απαραίτητα, για την ανάπτυξη της ωκεάνιας χλωρίδας και πανίδας, θρεπτικά συστατικά όπως το άζωτο και ο φώσφορος.

Με δεδομένη την ιδιότητα των μεταλλικών στοιχείων να αποτελούν ιχνηθέτες ανθρώπινων δραστηριοτήτων καθώς και φυσικών πηγών εκπομπής αιωρούμενων σωματιδίων, οφείλει να διερευνηθεί σε βάθος η προέλευσή τους μέσω ισοτοπικών αναλογιών (π.χ. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ συναρτήσει του $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) εφόσον κατά την παρούσα μελέτη έγινε μια πρώτη προσπάθεια προσέγγισης των πηγών τους στην ατμόσφαιρα. Για να επιτευχθεί η πληρέστερη μελέτη των πηγών των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων θα μπορούσε να συμπεριληφθεί και ο προσδιορισμός άλλων μετάλλων/μεταλλοειδών όπως το As, Sb, Ba, Hg, Co και Sn. Ενδεικτικά αναφέρουμε πως τα Sb, Ba εκπέμπονται από την εξάτμιση των οχημάτων, τη φθορά των φρένων και των ελαστικών, ενώ τα τοξικά στοιχεία Hg και As που θεωρούνται από τους πιο επικινδύνους ρύπους του περιβάλλοντος λόγω της εκτεταμένης χρήσης τους, της τοξικότητάς τους και της ευρείας κατανομής τους, σχετίζονται άμεσα με τις πηγές εκπομπής. Επιπλέον απαιτείται η περαιτέρω εκτίμηση των πηγών των μεταλλικών στοιχείων με τη εφαρμογή υπολογιστικών μοντέλων όπως το PMF που χρησιμοποιήθηκε στην περίπτωση των δειγμάτων της Κωνσταντινούπολης, όπου εκτός από τη χημική σύσταση θα συμπεριληφθούν παράμετροι όπως η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων.

Η μελέτη της κατά μεγέθους κατανομής των μεταλλικών στοιχείων με τη χρήση κρουστικού διαχωριστή 12 σταδίων (1-8 λεπτά σωματίδια και 9-12 αδρά) σε δείγματα που θα καλύπτουν όλους τους μήνες και της εποχές του έτους σε περιοχές υποβάθρου και αστικές

περιοχές κρίνεται επίσης απαραίτητη. Επιπροσθέτως, ο ειδοπροσδιορισμός των μετάλλων στοιχείων ώστε να κατανοήσουμε καλύτερα τη διαλυτότητά τους.

10. BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Adachi, K. and Tainosho, Y. Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust, *Environ Int*, 30, 1009-1017, 2004.
- Al-Momani, I.F., Aygun, S. and Tuncel, G. Wet deposition of major ions and trace elements in the eastern Mediterranean basin. *Journal of Geophysical Research*, 103 (D7), 8287–8299, 1998.
- Andreae, T.W., Andreae, M.O., Ichoku, C., Maenhaut, W., Cafmayer, J., Karnieli, A. and Orlovsky, L. Light Scattering by dust and anthropogenic aerosol at a remote site in the Negev Desert, Israel. *Journal of Geophysical Research*, 107 (D2), 10.1029/2001JD900252, 2002.
- Arimoto, R., Duce, R. A., Ray, B. J. and Tomza, U. Dry deposition of trace elements to the western North Atlantic. *Global Biogeochemical Cycles*, 17, No. 1, 1010, doi:10.1029/2001GB001406, 2003, 2003.
- Aymoz, G., Jaffrezo, J.L., Jacob, V., Colomb, A. and George, C. Evolution of organic and inorganic components of aerosol during a Saharan dust episode observed in the French Alps. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 2499–2512, 2004.
- Baker, L. A. Mineral and nutrient cycles and their effect on the proton balance of a soft water, acidic lake. Ph.D. dissertation, University Florida, Gainesville, FL, pp. 159, 1984.
- Baker, A. R., Kelly, S. D., Biswas, K. F., Witt, M. and Jickells, T. D. Atmospheric deposition of nutrients to the Atlantic Ocean. *Geophysical Research Letters*, 30, 24, 2296, 2003.
- Baker, A. R., Jickells, T. D., Witt, M. and Linge, K. L. Trends in the solubility of iron, aluminium, manganese and phosphorus in aerosol collected over the Atlantic Ocean, *Marine Chemistry*, 98, 43 – 58, 2006.
- Baeyens, W., Dehairs F. and Dedeurwaerder, H. Wet and dry deposition fluxes above the North Sea. *Atmospheric Environment*, 24A, 1693-1703, 1990.
- Begum, B. A., Kim, E., Biswas, K. S. and Hopke, P.K. Investigation of sources of atmospheric aerosol at urban and semi-urban areas in Bangladesh. *Atmos. Environ.*, 38, 3025–3038, 2004.
- Behra, P. and Sigg, L. Evidence for redox cycling of iron in atmospheric water droplets, *Nature* 344, 419–421, 1990.
- Benli H. Investigation of plankton distribution in the southern Black Sea and its effect on particle flux. In: *Particle flux in the ocean*, E. T. Degens, E. Izdar and S. Homo, editors,

- Mitteilungen des Geologisch-Paläontologischen Institutes, Universität Hamburg, 62, 77-87, 1987.
- Bergametti, G. Apports de matière par voie atmosphérique à la Méditerranée Occidentale. Ph.D. thesis, Université de Paris 7, 296pp, 1987.
- Bergametti, G., Dutot, A.L., Buat-Menard, P., Losno, R. and Remoudaki, E. Seasonal variability of the elemental composition of atmospheric aerosol particles over the northwestern Mediterranean. *Tellus* 41B, 353–361, 1989.
- Berner, R. A. Iron sulfides formed from aqueous solution at low temperatures and atmospheric pressure. *J. Geology*. 72. 293-306, 1965.
- Berner, R. A. Thermodynamic stability of sedimentary iron sulfides. *Amer. J. Science*, 265. 773-785, 1967.
- Berner, R. A. Sedimentary pyrite formation. *Amer. J. Science*. 268. 1-23, 1970.
- Berner, R. A. Iron sulfides in Pleistocene deep Black Sea sediments and their paleoceanographic significance. In: *The Black Sea-geology, chemistry, and biology*; E. T. Degens and D. A. Ross. editors, American Association of Petroleum Geologists. Memoir 20. pp. 524-531, 1974.
- Berner, R.A. and Raiswell, R. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over Phanerozoic time: A new theory. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 855–862, 1983.
- Berner, R. A. Sedimentary pyrite formation: an update. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 48, 605-615, 1984.
- Berner, R. A. and Holdren Jr, G. R. Sulfur distribution in Holes 380 and 380A of Leg 42B. In: *Initial reports of the Deep Sea Drilling Project. Vol. 42. Part 2*. D. A. Ross et al. editors. (U.S. Government Printing Office, Washington), pp. 625-626, 1978.
- Bethoux, J. P., Morin, P., Chaumery, C., Connan, O., Gentili, B. and Ruiz-Pino, D. Nutrients in the Mediterranean Sea, mass balance and statistical analysis of concentrations with respect to environmental change. *Mar. Chem.* 63: 155–169, 1998.
- Brewer, P. G. and Spencer, D. W. Distribution of some trace elements in the Black Sea and their flux between dissolved and particulate phases. In: *The Black Sea-geology, chemistry, and biology*. E. T. Degens and D. A. Ross. editors. American Association of Petroleum Geologists, Memoir 20. pp. 137-143, 1974.
- Bonnet, S., and Guieu, C. Dissolution of atmospheric iron in seawater, *Geophys. Res. Lett.*, 31, L03303, doi:10.1029/2003GL018423, 2004.

- Boyd, P. W., Watson, A. J., Law, C. S., Abraham, E. R., Trull, T., Murdoch, R., Bakker, D. C. E., Bowie, A. R., Buessler, K. O., Chang, H., Charette, M., Croot, P., Downing, K., Frew, R., Gall, M., Hadfield, M., Hall, J., Harvey, M., Jameson, J., LaRoche, J., Liddicoat, M., Ling, R., Maldonato, M. T., McKay, R.M., Nodder, S., Pickmere, S., Rintoul, S., Safi, K., Sutton, P., Strzepek, R., Tanneberger, K., Turner, S., Waite, S. and Zeldis, J. A mesoscale phytoplankton bloom in the polar Southern Ocean stimulated by iron fertilization, *Nature* 407, 695 – 702, 2000.
- Brown, L. M. Ultrafine Particles in the Atmosphere. *Indoor Built Environment, Book Reviews*, 2000.
- Buesseler, K.O, Livingston, H.D., Honjo, S., Hay, B.J., Konuk, T. and Kempe, S. Scavenging and particle deposition in the southwestern Black Sea evidence from Chernobyl radiotracers *Deep-Sea Res. Vol. 37. No. 3*, pp. 413-430, 1990.
- Bukry, D., King, S.A., Horn, M. K. and Manheim, F.T. Geological significance of coccoliths in finegrained carbonate bands of postglacial Black Sea sediments. *Nature*, 226, 1586-1587, 1970.
- Chaloulakou, A., Kassomenos, P., Spyrellis, N., Demokritou, P. and Koutrakis, P. Measurements of PM₁₀ and PM_{2.5} particle concentrations in Athens, Greece. *Atmos. Environ.*, 37, 649-660, 2003.
- Chaloulakou, A., Kassomenos, P., Grivas, G. and Spyrellis, N. Particulate Matter and Black Smoke concentration levels in Central Athens, Greece. *Environ. International*, 31, 651-659, 2005.
- Chen, Y., Paytan, A., Chase, Z., Measures, C., Beck, A. J., Sanudo-Wilhelmy, S.A. and Post, A. F. Sources and fluxes of atmospheric trace elements to the Gulf of Aqaba, Red Sea. *Journal of Geophysical Research*, 113, D05306, doi:10.1029/2007JD009110, 2008.
- Chester, R., Nimmo, M., Murphy, K. J. T. and Nicolas, E. Atmospheric trace metals transported to the western Mediterranean: data from a station on Cap Ferrat. In *Water Pollution Research Reports*, vol.20 (edited by Martin J. M. and Barth H.), pp. 597-612. Commission of the European Communities, 1990.
- Chester, R., Murphy, K. J. T., Lin, F. J., Berry, A. S., Bradshaw, G. A., and Corcoran, P. A. Factors controlling the solubilities of trace metals from non-remote aerosols deposited to the sea surface by the 'dry' deposition mode. *Marine Chemistry*, 42, 107–126, 1993.
- Chester, R., Nimmo, M. and Corcoran, P.A. Rain water-aerosol trace metal relationships at Cap Ferrat: A coastal site in the Western Mediterranean. *Mar. Chem.*, 58, 293-312, 1997.

- Chester, R., Nimmo, M. and Preston, M.R. The trace metal chemistry of dry deposition sampler collected at Cap Ferrat: a coastal site in the Western Mediterranean. *Mar. Chem.* 68, 15-30, 1999.
- Claiborn, C., Mitra, A., Adams, G., Bamesberger, L., Allwine, G., Kamntamaneni, R., Lamb, B. and Westberg, H. Evaluation of PM₁₀ emission rates from paved and unpaved roads using tracer techniques. *Atmos. Environ.*, 29, 1075-1089, 1995.
- Coale, K. H., Johnson, K. S., Fitzwater, S. E., Gordon, R. M., Tanner, S., Chavez, F. P., Ferioli, L., Sakamoto, C., Rogers, P., Millero, F., Steinberg, P., Mightingale, P., Cooper, D., Cochlan, W. P., Landry, M. R., Constantinou, J., Rollwagen, G., Trasvina, A. and Kudela, R. A massive phytoplankton bloom induced by an ecosystem-scale iron fertilization experiment in the equatorial Pacific Ocean. *Nature* 383. 495 – 501, 1996.
- Costa, D. L. and Dreher, K. L. Bioavailable transition metals in particulate matter mediate cardiopulmonary injury in health and compromised animal models, *Environ. Health Perspect.*, 105 (5), 1053-1060, 1997.
- Deuser, W.G. Seasonal and interannual variations in the deep-water particle fluxes in the Sargasso Sea and their relation to surface hydrography. *Deep-Sea Research I* 33, 225-246, 1986.
- Dockery, D. W., Pope IIC.A., Xu, X., Sprenghler, J. D., Ware, J. H., Martha, E.F., Ferris, B.G.Jr., and Speizer, F.E. An association between air pollution and mortality in six US cities, *New England J. Medic.*, 329, 1753-1759, 1993.
- Dolske, D. A. and Gatz, D. F. A field intercomparison of methods for the measurement of particle and gas dry deposition. *Journal of Geophysical Research*, 90, 2076-2084, 1985.
- Duce, R.A., Liss, P.S., Merrill, J.T., Atlas, E.L. and Baut-Menard, P. The atmospheric input of trace species to the world ocean. *Global Biogeochemical Cycles* 5, 193–259, 1991a.
- Duce, R.A., Tindale, N.W., Duce, R.A. and Tindale, N.W. Atmospheric transport of iron and its deposition in the ocean. *Limn.Ocean.*,36, 1715–1726, 1991b.
- Dulac, F., Buat-Menard, P., Ezat, U., Melki, S. and Bergametti, G. Atmospheric input of trace metals to the western Mediterranean: Uncertainties in modeling dry deposition from cascade impactor data. *Tellus*, 41B, 362–378, 1989.
- Erel, Y., Pehkonen, S. O., and Hoffman, M. R. Redox chemistry of iron in fog and stratus clouds, *J. Geophys. Res.* 98, 18,423–18,434, 1993.

- EPA, Method 3052, Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices, 1995.
- Escudero, M., Castillo, S., Querol, X., Avila, A., Alarcon, M., Viana, M. M., Alastuey, A., Cuevas, E., and Rodriguez, S. Wet and dry African dust episodes over Eastern Spain, *J. Geophys. Res.*, 110, D18S08, doi:10.1029/2004JD004731, 2005.
- Falkovich, A. H., Schkolnik, G., Ganor, E. and Rudich, Y. Adsorption of organic compounds to urban environment onto mineral dust particles. *Journal of Geophysical Research*, 109, D02208, doi 10.1029/2003JD003919, 2004.
- Falkowski, P. G. Evolution of the nitrogen cycle and its influence on the biological sequestration of CO₂ in the ocean. *Nature* 387, 272 – 275, 1997.
- Feniet, C., L'acide methanesulfonique dans la précipitation antarctique. Implications pour le cycle du soufre aux hautes latitudes. Thèse de doctorat, CNRS Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, 1990.
- Fowle, D.A. and Fein, J.B. Experimental measurements of the reversibility of metals-bacteria absorption reactions. *Chem. Geology* 168, 27-36, 2000.
- Fu, G. and Allen, H.E. Cadmium adsorption by oxic sediment. *Water Res.* 26 (2), 225-233, 1992.
- Gerasopoulos, E., Koulouri, E., Kalivitis, N., Kouvarakis, G., Saarikoski, S., Mäkelä, T., Hillamo, R. and Mihalopoulos, N. Size-segregated mass distributions of aerosols over Eastern Mediterranean: seasonal variability and comparison with AERONET columnar size-distributions, *Atmos. Chem. Phys.*, 2007, SRef-ID: 1680-7324/acp/2007-7-2551, 2007.
- Governorship of İstanbul. Report on Environment (İstanbul Çevre Durum Raporu), 2005.
- Griffin, D.W., Kubilay, N., Koçak, M., Graya, M. A., Borden, T. C., Shinn, E. A. Airborne desert dust and aeromicrobiology over the Turkish Mediterranean coastline, *Atmos. Environ.*, 41, 4050–4062, 2007.
- Grivas, G., Chaloulakou, A., Samara, C. and Spyrellis, N. Spatial and Temporal Variation of PM₁₀ mass concentrations within the Greater Area of Athens, Greece. *Water Air Soil Pollut*, 158, 357-371, 2004.
- Grivas, G., Chaloulakou, A. and Kassomenos, P. An overview of the particle pollution problem in the Metropolitan Area of Athens, Greece. Assessment of controlling factors and potential impact of long range transport. *Science of the Total Environment*, 389, 165-177, 2008.

- Guerzoni, S., Chester, R., Dulac, F., Herut, B., Loye-Pilot, M. D., Measures, C., Migon, C., Molinaroli, E., Moulin, C., Rossini, P., Saydam, C., Soudine, A. and Ziveri, P. The role of atmospheric deposition in the biogeochemistry of the Mediterranean Sea. *Prog. Oceanogr.* 44: 147–190, 1999.
- Guieu, C., Chester, R., Nimmo, M., Martin, J.M., Guerzoni, S., Nicolas, E., Mateu, J. and Keyse, S. Atmospheric input of dissolved and particulate metals to the north western Mediterranean. *Deep Sea Research II*, 44 (3–4), 665–674, 1997.
- Guieu, C., Loye-Pilot, M.-D., Ridame, C., and Thomas, C. Chemical Characterization of the Saharan dust end-member: Some biogeochemical implications for the Western Mediterranean sea. *J. Geoph. Res.*, 107, 4258, 11 PP, 2002.
- Güllü, H.G., Ölmez, I. and Tuncel, G. Temporal variability of atmospheric trace element concentrations over the eastern Mediterranean Sea. *Spectrochimica Acta*, B55, 1135, 2000.
- Harrison, S. P., Kohfeld, K. E., Roelandt, C. and Claquin, T. The role of dust in climate changes today, at the last glacial maximum and in the future. *Earth-Science Reviews*, 54, 43–80, 2001.
- Hay, B. J. and Honjo, S. Particle deposition in the present and Holocene Black Sea. *Oceanography*. 2. 26-31, 1989.
- Hay, B.J., Honjo, S., Kempe, S., Ittekkot, V.A., Degens, E.T., Konuk, T. and Izdar, E. Interannual variability in particle flux in the southwestern Black Sea. *Deep-Sea Research* 37, 911–928, 1990.
- Herut, B., Nimmo, M., Medway, A., Chester, R. and Krom, M. Dry atmospheric inputs of trace metals at the Mediterranean coast of Israel (SE Mediterranean): sources and fluxes. *Atmospheric Environment*, 35, 803–813, 2001.
- Hien, P.D., Bac, V.T., Thinh, N.T.H. Investigation of sulfate and nitrate formation on mineral dust particles by receptor modeling. *Atmos. Environ.* 39, 7231-7239, 2005.
- Howard, J. B. and Rees, D. C. Structural basis of biological nitrogen fixation. *Chem. Rev.* 96, 2965 -2982, 1996.
- Howarth, R. W. Pyrite : its rapid formation in a salt marsh and its importance to ecosystem metabolism. *Science*. 203. 49-51, 1979.
- Howarth, R. W. and Merkel, S. Pyrite formation and the measurement of sulfate reduction in salt marsh sediments. *Limn. Ocean.*, 29598-608, 1984.

- Howarth, R. W. and Jorgensen, B. B. Formation of ^{35}S -labelled elemental sulfur and pyrite in coastal marine sediments (Limfjorden and Kysing Fjord Denmark) during short-term $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ reduction measurements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 48. 1807-1818, 1984.
- Huang, X., Olmez., I., Aras, N. K. and Gordon, G. E. Emissions of trace metals from motor vehicles: potential marker elements and source composition profile. *Atmos. Environ.*, 28, 1385-1391, 1994.
- Hueglin, C., Gehrig, R., Baltensperger, U., Gysel, M., Monn, C., and Vonmont, H. Chemical characterisation of $\text{PM}_{2.5}$, PM_{10} and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland, *Atmos. Environ.*, 39, 637–651, 2005.
- İncecik, S. Investigation of atmospheric conditions in Istanbul leading to air pollution episodes. *Atmos. Environ.* 30, 2739-2749, 1996.
- Jickells, T.D., Dorling, S., Deuser, W.G., Church, T.M., Arimoto, R. and Prospero, J.M. Air-born dust fluxes to a deep-water sediment trap in the Sargasso Sea. *Global Biogeochemical Cycles* 12, 311-320, 1998.
- Karaca, F., Alagha, O., and Ertürk, F. Statistical characterization of atmospheric PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ concentrations at a non-impacted suburban site of Istanbul, Turkey. *Chemosphere*, 59, 1183, 2005.
- Karaca, F., Alagha, O., Ertürk, F., Yılmaz, Y. J. and Özkara, T. Seasonal variation of source contributions to atmospheric fine and coarse particles, *Environ. Engineering Science*, 25(5), 767-781, 2008.
- Karageorgos, E. T. and Rapsomanikis, S. Chemical characterization of the inorganic fraction of aerosols and mechanisms of the neutralization of atmospheric acidity in Athens, Greece, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 3015-3033, 2007.
- Karanasiou, A. A., Sitaras, I. E., Siskos, P.A. and Eleftheriadis, K. Size distribution and sources of trace metals and n-alkanes in the Athens urban aerosol during summer, *Atmos. Environ.*, 41, 2368–2381, 2007.
- Kavouras, I.G., Cereceda-Balic, F. and Oyol, P. Source apportionment of PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ in five Chilean cities using factor analysis, *Journal Air Waste Manage. Assoc.*, 1999.
- Kassomenos, P., Kotroni, V. and Kallos, G. Analysis of climatological and air quality observations from greater Athens area. *Atmos. Environ.*, 29(24), 3671-3688, 1995.
- Kaya, G. and Tuncel, G. Trace element and major ion composition of wet and dry deposition in Ankara, Turkey. *Atmospheric Environment*, 31, 3985–3998, 1997.

- Kersten, M., Krews, M. and Forstner, U. Partitioning of trace metals released from polluted marine aerosols in coastal seawater. *Mar. Chem.* 15, 251-261, 1991.
- Koçak M., Nimmo, M., Kubilay, N. and Herut, B. Spatio-temporal aerosol trace metal concentrations and sources in the Levantine Basin of the Eastern Mediterranean. *Atmos. Environ.*, 38, 2133-2144, 2004.
- Koçak, M., Kubilay, N., Herut, B. and Nimmo, M. Dry atmospheric fluxes of trace metals (Al, Fe, Mn, Pb, Cd, Zn, Cu) over the Levantine Basin: a refined assessment. *Atmos. Environ.*, 39, 7330–7341, 2005.
- Koçak, M., Mihalopoulos, N. and Kubilay, N. Chemical composition of the fine and coarse fraction of aerosols in the northeastern Mediterranean. *Atmos. Environ.*, 41(34): 7351-7368, 2007.
- Koçak, M., Mihalopoulos, N., and Kubilay, N. Origin and sources regions of PM₁₀ in the Eastern Mediterranean atmosphere, *Atmos. Res.*, 92, 464-474, 2009.
- Koçak, M., Theodosi, C., Zampas, P., Im, U., Bougiatioti, A., Yenigun, O. and Mihalopoulos, N. Particulate matter (PM₁₀) in Istanbul: Origin, source areas and potential impact on surrounding regions. *Atmos. Environ.*, In Press, Accepted Manuscript, doi:10.1016/j.atmosenv.2010.10.007, 2011.
- Koçak, M., Theodosi, C., Zampas, P., Séguret, M. J. M., Herut, B., Mihalopoulos, N. and Nimmo, M. Influence of mineral dust transport from the Middle East and North African Deserts on Aerosol Chemical Composition and Physical Properties in the Eastern Mediterranean. Submitted to *Atmospheric Environment*, 2010.
- Koulouri, E., Grivas, G., Gerasopoulos, E., Chaloulakou, A., Mihalopoulos, N. and Spyrellis, N. A study of size-segregated particle (PM₁, PM_{2.5}, PM₁₀) concentrations over Greece, *Global Nest Journal*, 10, 2, 132-139, 2008a.
- Koulouri, E., Saarikoski, S., Theodosi, C., Markaki, Z., Gerasopoulos, E., Kouvarakis, G., Mäkelä, T., Hillamo, R. and Mihalopoulos, N. Chemical composition and sources of fine and coarse aerosol particles in the Eastern Mediterranean, *Atmos. Environ.*, 42, 26, 6542-6550, 2008b.
- Kouvarakis, G., Mihalopoulos, N., Tselepides, T. and Stavrakakis, S. On the importance of atmospheric inputs of inorganic nitrogen species on the productivity of the eastern Mediterranean Sea. *Global Biogeochemical Cycles* 15: 805–818, 2001.

- Krom, M. D., Kress, N., Brenner, S., and Gordon, L. I. Phosphorus limitation of primary productivity in the eastern Mediterranean Sea. *Limnol. Oceanogr.* 36: 424–432, 1991.
- Krom, M. D., Brenner, S., Kress, N., Neori, A., and Gordon, L., I. Nutrient dynamics and new production in a warm-core eddy from the eastern Mediterranean Sea. *Deep-Sea Res.* 39:467–480, 1992.
- Kubilay, N. and Saydam, C. Trace elements in atmospheric particulates over the Eastern Mediterranean: concentration, sources and temporal variability. *Atmos. Environ.*, 29, 2289-2300, 1995.
- Kubilay, N., Nickovic, S., Moulin, C. and Dulac, F. An illustration of the transport and deposition of mineral dust onto the eastern Mediterranean. *Atmos. Environ.* 34: 1293–1303, 2000.
- Lebedeva, L. P. and Vostokov, S. V. Studies of detritus formation processes in the Black Sea. *Oceanology.* 24, 258-263, 1984.
- Lee, E., Chan, C. K. and Paatero, P. Application of positive matrix factorization in source apportionment of particulate pollutants in Hong Kong. *Atmos. Environ.*, 33, 3201-3212, 1999.
- Lewis, B. L. and Landing, W. M. Dissolved iron speciation in the Black Sea. AGU/ASLO Special Session Poster Paper, Fall AGU/ASLO Meeting. San Francisco, CA1988.
- Lim, B., Jickells, T. D., Colin, J. L. and Losno, R. Solubilities of Al, Pb, Cu and Zn in rain sampled in the marine environment over the North Atlantic Ocean and Mediterranean Sea. *Global Biogeochemical Cycles* 8, 349–362, 1994.
- Lim., J. M., Lee, J. H., Moon, J. H., Chung, Y. S. and Kim, K. H. Source apportionment of PM10 at a small industrial area using Positive Matrix Factorization. *Atmos. Res.*, 95, 88–100, 2010.
- Losno, R., Bergametti G. and Buat-Ménard, P. Zinc partitioning in Mediterranean rainwater. *Geophysical Research Letters*, 15, 1389-1392, 1988.
- Lough, G.C., Schauer, J.J., Park, J.S., Shafer, M.M., DeMinter, J.T. and Weinstein, J.P. Emissions of metals associated with motor vehicle roadways, *Environ Science and Technology*, 39 (3), 826-836, 2005.
- Loye-Pilot, M. D., Martin, J. M., and Morelli, J. Influence of Saharan dust on the rain acidity and atmospheric input to the Mediterranean, *Nature* 321, 427–428, 1986.

- Loye-Pilot, M.-D. and Morelli, J. Fluctuations of ionic composition of precipitations collected in Corsica related to changes in the origins of incoming aerosols. *Journal Aerosol Science*, 19, 577–585, 1988.
- Loye-Pilot, M.D. and Martin, J.M. Saharan dust input to the western Mediterranean: An eleven year record in Corsica, pp. 191–199. In S. Guerzoni and R. Chester [eds.], *The impact of desert dust across the Mediterranean*. Kluwer, 1996.
- Mahowald, N., Baker, A., Bergametti, G., Brooks, N., Duce, R., Jickells, T., Kubilay, N., Prospero and Tegen, J. I. Atmospheric global dust cycle and iron inputs to the ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, Vol. 19, No 4, GB4025, 10, doi: 1029/2004GB002402, 2005.
- Manalis, N., Grivas, G., Protonotarios, V., Moutsatsou, A., Samara, C. and Chaloulakou, A. Toxic metal content of particulate matter (PM₁₀) within the Greater Area of Athens. *Chemosphere*, 60, 557–566, 2005.
- Manoli, E., Voutsas, D. and Samara, C. Chemical characterization and source identification/apportionment of fine and coarse air particles in Thessaloniki, Greece, *Atmos. Environ.*, 36, 949-961, 2002.
- Markaki, Z., Oikonomou, K., Koçak, M., Kouvarakis, G., Chaniotaki, A., Kubilay, N. and Mihalopoulos, N. Atmospheric deposition of inorganic phosphorus in the Levantine Basin, Eastern Mediterranean: spatial and temporal variability and its role in seawater productivity. *Limnol. Oceanogr.* 48 (4), 1557–1568, 2003.
- Markaki, Z., Loÿe-Pilot, M-D, Violaki, K., Benyahya, L. and Mihalopoulos, N. Variability of atmospheric deposition of dissolved nitrogen and phosphorus in the Mediterranean and possible link to the anomalous seawater N/P ratio, *Marine Chemistry*, Volume 120, Issues 1-4, 187-194, doi:10.1016/j.marchem.2008.10.005, 2010.
- Markaki, Z. Role of atmospheric deposition of nutrients on seawater productivity in SE Mediterranean, PhD thesis, University of Crete, Greece, 215p, 2008.
- Markakis, K., Im, U., Unal, A., Melas, D., Yenigun, O. and Incecik, S. Compilation of a GIS based high spatially and temporally resolved emission inventory for the Greater Istanbul Area. *Science of the Total Environment* (submitted), 2009.
- Martin, J.M. and Whitfield, M. The significance of the river input of chemical elements to the ocean. In: Wong, C.S., Boyle, E.A., Burton, J.D.(Eds.), *Trace Metals in sea Water*. Plenum, New York, pp. 265-296, 1983.

- Martin, J. H., Gordon, R. M. and Fitzwater, S.E. Iron in Antarctic Waters, *Nature* 345, 156-158, 1990.
- Martin, J.H., Gordon, R.M. and Fitzwater, S.E. The case for iron. *Limnol. Oceanogr.* 36 (8), 1793–1803, 1991.
- Meskhidze, N., Chameides, W. L., and Nenes, A. Dust and Pollution : A recipe for enhanced ocean fertilization. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 110, 2005.
- Migon, C., Journal, B. and Nicolas, E. Measurement of trace metal wet, dry and total atmospheric fluxes over the Ligurian Sea. *Atmospheric Environment*, 6, 889–896, 1997.
- Migon, C., and Sadroni, V. Fertilisation of surface seawater by atmospheric inputs of phosphorus: investigations within the programme DYFAMED. 2nd JGOFS Open Science Conference, Bergen, Norway, 13-17 April 2000, p. 71, 2000.
- Migon, C., Sandroni, V., Marty, J.C., Gasser, B. and Miquel, J.C. Transfer of atmospheric matter through the euphotic layer in the north-western Mediterranean: seasonal pattern and driving forces. *Deep-Sea Research II* 49, 2125-2141, 2002.
- Mihalopoulos, N., Stephanou E., Pilitsidis S., Kanakidou M. and Bousquet, P. Atmospheric aerosol composition above the Eastern Mediterranean region, *Tellus*, 49B, 314-326, 1997.
- Mitsakou, C., Kallos, G., Papantoniou, N., Spyrou, C., Solomos, S., Astitha, M., and Housiadas, C. Saharan dust levels in Greece and received inhalation doses, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 7181–7192, 2008.
- Molinelli, A.R., Madden, M.C., McGee, J. K., Stonehuerner, J.G. and Ghio, A.J. Effect of metal removal on the toxicity of particulate airborne matter from the Utah Valley. *Inh. Toxicol*, 14, 1069-1086, 2002.
- Morishita, M., Keeler, G. J., Wagner, J. G. and Harkema, J. R. Source identification of ambient PM_{2.5} during summer inhalation exposure studies in Detroit, MI. *Atmos. Environ.*, 40, 3823–3834, 2006.
- Moulin, C., Lambert, E., Dayan, U., Masson, V., Ramonet, M., Bousquet, P., Legrand, M., Balkanski, Y. J., Guelle, W., Marticorena, B., Bergametti, G. and Dulac, F. Satellite climatology of African dust transport in the Mediterranean atmosphere. *J. Geoph. Res.*, 103, 13137-13144, 1998.
- Muezzinoglu, A. and Cizmecioglu, S. C. Deposition of heavy metals in a Mediterranean climate area. *Atmospheric Research*, 81, 1–16, (2006).
- Muleski, G.E, Cowherd, Jr., C. and Kinsey, J. S. Particulate emissions from construction activities, *Journal of Air Waste Manage Assoc.*, 55 (6), 772-783, 1995.

- Muller, G. and Blaschke, R. R. Zur Entstehung des Tiefsee-Kalkschlammes im schwarzen Meer. *Naturwissenschaften*, 56, 561-562, 1969.
- Muramoto, J.A., Honjo, S., Fry, B., Hay, B. J., Howarth, R.W. and Cisne, J. L. Sulfur, iron and organic carbon fluxes in the Black Sea: sulfur isotopic evidence for origin of sulfur fluxes *Deep-Sea Res.*, Vol. 38, S1151-1187, 1991.
- Osawa M., Takahashib, K. and Hay, J. B. Shell-bearing plankton fluxes in the central Black sea, 1989–1991 *Deep-Sea Res. I*, 52, 1677–1698, 2005.
- Pacyna, J.M. and Pacyna, E.G. An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environmental Reviews*, 9, 269-298, 2001.
- Paerl, H. W., Prufert-Bebout, L. E., and Gou, C. Iron – stimulated N₂ fixation and growth in natural and cultured populations of the planktonic marine cyanobacteria *Trichodesmium* spp. *Applied Environmental Microbiology* 60, 1044 – 1047, 1994.
- Paerl, H. W. Coastal eutrophication and harmful algal blooms: Importance of atmospheric deposition and ground water as ‘new’ nitrogen and other nutrient sources. *Limnol. Oceanogr.*, 42, 1154-1165, 1997.
- Pakkanen, T.A., Hillamo, R.E., Aurela, M., Andersen, H.V., Grundahl, L., Ferm, M., Persson, K., Karlsson, V., Reissell, A., Royset, O., Floisand, I., Oyola, P. and Ganko, T. Nordic intercomparison for measurement of major atmospheric nitrogen species. *J. Aerosol Sci.*, 30, 247–263, 1999.
- Perez, N., Castillo, S., Pey, J., Alastuey, A., Viana, M., and Querol, X. Interpretation of the variability of regional background aerosols in the Western Mediterranean, *Sci. Total Environ.*, 407, 527–540, 2008.
- Pirrone, N., Costa, P. and Pacyna, J. M. Past, current and projected atmospheric emissions of trace elements in the mediterranean region. *Water Science and Technology* 39(12), 1–7, 1999.
- Prospero, J. M., Barret, K., Church, T., Dentener, F., Duce, R.A., Galloway, J.N., Levy, H., Moody, J. and Quin, P. Atmospheric deposition of nutrients to the North Atlantic Basin. *Biogeochemistry*, 35, 27-73, 1996.
- Putaud, J.-P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M. –C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglind, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodríguez, S., Schneider, Spindler, G., Ten Brink, H., Tørseth, K.

- and Wiedensohler, A. A European aerosol phenomenology - 2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmos. Environ.*, 38, 2579 – 2595, 2004.
- Puxbaum, H., Gomiscek, B., Kalina, M., Bauer, H., Salam, A., Stopper, S., Preining, O. and Hauck, H. A dual site study of PM_{2.5} and PM₁₀ aerosol chemistry in the larger region of Vienna, Austria. *Atmos. Environ.*, 38, 3949–3958, 2004.
- Querol, X., Alastuey, A., Rodriguez, S., Plana, F., Mantilla, E. and Ruiz, C.R. Monitoring of PM₁₀ and PM_{2.5} around primary particulate anthropogenic emission sources, *Atmos. Environ.*, 35, 845–858, 2001.
- Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Cusack, M., Pérez, N., Mihalopoulos, N., Theodosi, C., Gerasopoulos, E., Kubilay, N. and Koçak, M. Variability in regional background aerosols within the Mediterranean. *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 4575-4591, 2009.
- Ridame, C., Moutin, T. and Guieu, C. Does phosphate adsorption onto Saharan dust explain the unusual N/P ratio in the Mediterranean Sea? *Oceanologica Acta* 26 (2003) 629–634, 2003.
- Salma, I. and Maenhaut, W. Changes in elemental composition and mass of atmospheric aerosol pollution between 1996 and 2002 in a central European city, *Environ Pollut*, 143, 479-488, 2006.
- Salvador, P., Artinano, B., Querol, X., Alastuey, A. and Costoya, M. Characterisation of local and external contributions of atmospheric particulate matter at a background coastal site, *Atmos. Environ.*, 41, 1-17, 2007.
- Schwartz, J., Dockery D. W. and Neas, L. M. Is daily mortality associated specifically with fine particle?, *J. Air Waste Mgt Assoc.*, 46, 927—937, 1996.
- Sciare, J., Oikonomou, K., Cachier, H., Mihalopoulos, N., Andreae, M. O., Maehaut, W. and Sarda-Esteve, R. Aerosol Mass closure and reconstruction of the light scattering coefficient over the Eastern Mediterranean Sea during the MINOS campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2253-2265, 2005.
- Sciare, J., Oikonomou, K., Favez, O., Markaki, Z., Liakakou, E., Cachier, H. and Mihalopoulos, N. Long-term measurements of carbonaceous aerosols in the Eastern Mediterranean: Evidence of long-range transport of biomass burning, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 5551-5563, 2008.
- Schwartz, J., Dockery D. W. and Neas L. M. Is daily mortality associated specifically with fine particle?, *Journal Air Waste Mgt Assoc.*, 46, 927—937, 1996.

- Scoullou, M.J. Lead in coastal sediments: the case of the Elefesis Gulf. *Sci. Tot. Environ.*, 49, 199-219, 1986.
- Seinfeld, J. H and Pandis, S. N. *Atmospheric Chemistry and Physics: from air pollution to climate change*, John Wiley and sons, Inc., 1998.
- Séguret, M. J. M, Koçak, M., Theodosi, C., Ussher, S. J., Worsfold, P. J., Herut, B., Mihalopoulos, N., Kubilay, N. and Nimmo, M. Dry atmospheric deposition of soluble iron in seawater over the Levantine Basin. Revised for *Marine Chemistry*, 2011.
- Sillanpää, M., Frey, A., Hillamo, R., Pennanen, A. and Salonen, R. Organic, elemental and inorganic carbon in particulate matter of six urban environments in Europe. *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2869-2879, 2005.
- Siefert, R. L., Johansen, A.M., Hoffmann, M. R., and Pehkonen, S. O. Measurements of trace metal (Fe, Cu, Mn, Cr) oxidation states in fog and stratus clouds, *J. Air Waste Manage. Assoc.*48, 128–143, 1998.
- Sorokin, Yu. I. The Black Sea. In, *ecosystems of the world*, Ch. 11: Estuaries and enclosed seas, Vol. 26, B. H. Ketchum, editor, Elsevier, New York, pp. 253-292, 1983.
- Spindler, G., Brüggemann, E., Gnauk, T., Gruner, A., Müller, K., Tuch, Th. M., Wallasch, M. B., Wehner, A. and Herrmann, H. Size-segregated physical and chemical long-time characterization of particles depending from air mass origin at German lowlands (Saxony, Melpitz site), EMEP Particulate Matter Assessment Report, Part B, Annex A, NILU, report EMEP/CCC-Report 8/2007, ref. O-7726, 178–221, August 2007.
- Spokes, L.J. and Jickells, T.D. Factors controlling the solubility of aerosol trace metals in the atmosphere and on mixing into seawater, *Aquatic Geochemistry*, 1: 355-374, 1996.
- Statham, P. J. and Hart, V. Dissolved Iron in the Cretan Sea (Mediterranean), *Limnol. Oceanogr.*, 118 – 124, 2005.
- Sternbeck, J, Sjödin, A. and Andreasson, K. Metal emission from traffic and the influence of resuspension – results from two tunnel studies, *Atmos. Environ.*, 36, 4735-4744, 2002.
- Stookey, L. C. Ferrozine – a new spectrophotometric reagent for iron, *Anal. Chem.* 42, 779–781, 1970.
- Swietlicki E., Puri, S., Hansson, H. and Edner, H. Urban air pollution source apportionment using a combination of aerosol and gas monitoring techniques, *Atmospheric Environment*, 1996, 30, 2795-2809, 1996.

- Theodosi, C., Iron Speciation in wet and dry samples in the Eastern Mediterranean, Master Thesis, University Of Crete, Greece, 2007.
- Theodosi, C., Markaki, Z. and Mihalopoulos, N. Iron Speciation, solubility and temporal variability in wet and dry deposition in the Eastern Mediterranean, *Mar. Chem.*, 120, 100-107, 2010a.
- Theodosi, C., Markaki, Z., Tselepidis, A. and Mihalopoulos, N. The significance of atmospheric inputs of soluble and particulate major and trace metals to the Eastern Mediterranean Sea. *Mar. Chem.*, 120, 154–163, 2010b.
- Theodosi, C., Im, U., Bougiatioti, A., Zarmas, P., Yenigun, O. and Mihalopoulos, N. Chemical Composition of aerosols over Istanbul, Turkey. *Science of Total Environment*, 408, 12, 2482-2491, 2010c.
- Theodosi C., Grivas, G., Zarmas, P., Chaloulakou, A. and Mihalopoulos, N. Mass and chemical composition of size-segregated aerosols (PM₁, PM_{2.5}, PM₁₀) over Athens, Greece: local versus regional sources. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 11, 1–33, doi:10.5194/acpd-11-1-2011, 2011.
- Im, U. Mesoscale modeling of aerosol levels in İstanbul using a high resolution MM5/CMAQ air quality modeling system. PhD Thesis. Boğaziçi University, 2009.
- İm, U., Markakis, K., Unal, A., Kindap, T., Poupkou, A., İncecik, S., Yenigün, O., Melas, D., Theodosi, C. and Mihalopoulos, N. Study of a winter PM episode in Istanbul using the high resolution WRF/CMAQ Modeling System. *Atmos. Environ.*, 44. p., 3085-3094, 2010.
- Viana, M., Querol, X., Alastuey, A., Cuevas, E. and Rodriguez, S. Influence of African dust on the levels of atmospheric particulates in the Canary Islands air quality network, *Atmos. Environ.*, 36, 5861–5875, 2002.
- Viana, M., Querol, X., Ballester, F., Llop, S., Esplugues, A., Fernandez Patier, R., Garcia Dos Santos, S., and Herce, M. D. Characterising exposure to PM aerosols for an epidemiological study, *Atmos. Environ.*, 42, 1552–1568, 2008.
- Weckwerth, G. Verification of traffic emitted aerosol components in the ambient air of Cologne, Germany. *Atmos. Environ.*, 35, 5525-5536, 2001.
- Wedepohl, K.H. The composition of the continental crust. *Geochemica Cosmochimica Acta*, 59, 1217-1232, 1995.

- Yatin, M., Tuncel, S., Aras, N. K., Olmez, I., Aygun, S. and Tuncel, G. Atmospheric trace elements in Ankara, Turkey:1. Factors controlling chemical composition of fine particles, *Atmospheric Environment*, 34, 1305-1318, 2000.
- Yttri, K. E. Concentrations of particulate matter (PM₁₀, PM_{2.5}) in Norway. Annual and seasonal trends and spatial variability. EMEP Particulate Matter Assessment Report, Part B, Annex A, NILU, report EMEP/CCC-Report 8/2007, ref. O-7726, 292–307, August 2007.
- Zhang, Q. I., Carroll, J. J., Dixon, A. J. and Cort, A. Aircraft measurements of nitrogen and phosphorus in and around the Lake Tahoe Basin: Implications for possible sources of atmospheric pollutants to Lake Tahoe. *Environ. Sci. Technol.* 36, 4981-4989, 2002.
- Zhuang, G., Yi, Z., and Wallace, G. T. Iron(II) in rainwater, snow, and surface seawater from a coastal environment, *Mar. Chem.* 50, 41–50, 1995.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

ΧΡΙΣΤΙΝΑ Ν. ΘΕΟΔΟΣΗ

ΠΡΟΣΩΠΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ

<i>Επώνυμο</i>	Θεοδόση
<i>Όνομα</i>	Χριστίνα
<i>Όνομα Πατρός</i>	Νικόλαος
<i>Όνομα Μητρός</i>	Πολυχρονία
<i>Εθνικότητα</i>	Ελληνική
<i>Τόπος γέννησης</i>	Αθήνα
<i>Ημερομηνία γέννησης</i>	17 Αυγούστου 1983
<i>Μόνιμη κατοικία</i>	Φιλελλήνων, Ελούντα Λασιθίου, Τ.Κ. 72053
<i>Τηλέφωνο</i>	28410-41205 και 6947302348
<i>E-mail</i>	c_theodosi@chemistry.uoc.gr

ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ

2007 - σήμερα Εκπόνηση Διδακτορικής Διατριβής

Γενικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών, Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών (ECPL), Τμήμα Χημείας, Σχολή Θετικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Κρήτης.

Θέμα μελέτης: *‘Βιογεωχημικός κύκλος Μεταλλικών στοιχείων στην Ανατολική Μεσόγειο και Μαύρη Θάλασσα’.*

Επιβλέπων καθηγητής: Δρ. Νικόλαος Μιχαλόπουλος

2005 - 2007 Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης

Ειδίκευση “Χημεία Περιβάλλοντος και Αναλυτική Χημεία”

Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών, Τμήμα Χημείας, Σχολή Θετικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Κρήτης.

Στα πλαίσια του «Γενικού Μεταπτυχιακού Προγράμματος» με γενικό βαθμό 8.13.

Θέμα μελέτης: 'Ειδοπροσδιορισμός Σιδήρου σε Δείγματα Ατμοσφαιρικής Εναπόθεσης στην Ανατολική Μεσόγειο'.

Επιβλέπων καθηγητής: Δρ. Νικόλαος Μιχαλόπουλος

2001 - 2005 Δίπλωμα Χημικού

Πανεπιστήμιο Κρήτης, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας

Βαθμός Πτυχίου: 8.40

1998 - 2001 Ενιαίο Λύκειο Αγίου Νικολάου

Απολυτήριο Λυκείου: 17.8

ΥΠΟΤΡΟΦΙΕΣ - ΒΡΑΒΕΙΑ

2006 EUR-OCEANS Βραβείο Νέων Επιστημόνων Cape Town, Νότια Αφρική, Σεπτέμβρης 2006. "Z. Markaki, C. Theodosi, P. Zarbas, S. Pergantis, N. Mihalopoulos, "Iron Speciation, Solubility and Temporal Variability in Wet and Dry Deposition In The Eastern Mediterranean", Atmospheric Chemistry at the Interfaces, Cape Town, South Africa, 17-22 September 2006. (Poster Presentation)" (<http://www.eur-oceans.org/>)"

2006 Ετήσια Υποτροφία του κληροδοτήματος 'Μαρία Μιχαήλ Μανασσάκη' για μεταπτυχιακές σπουδές στη σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Κρήτης για το ακαδημαϊκό έτος 2006 - 2007.

2005 Βραβείο Καλής Επίδοσης *Εμμανουήλ Δρεπτάκη*, Ηράκλειο 25 Ιουλίου 2005.

2003 - 2004 Υποτροφία από το *Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών (ΙΚΥ)* (1^η με βαθμό 8.28)

2002 - 2003 Υποτροφία από το *Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών (ΙΚΥ)* (1^η με βαθμό 8.17).

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ - ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

2007 - 2010

Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας

Ερευνητικό Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών

Υπεύθυνος Καθηγητής: Δρ. Μιχαλόπουλος Νικόλαος

Διατριβή Διδακτορικού Διπλώματος: “Χημεία Περιβάλλοντος και Αναλυτική Χημεία”

Τίτλος: «Βιογεωχημικός Κύκλος Μεταλλικών Στοιχείων στην Ανατολική Μεσόγειο και Μαύρη Θάλασσα».

Φεβρουάριος 2008 - Μάρτιος 2008

Israel Oceanographic and Limnological Research (IOLR), National Institute of Oceanography (Tel-Shikmona, Haifa, Israel).

Ως μέλος του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών του Πανεπιστημίου της Κρήτης (ECPL, Ηράκλειο, Κρήτης) σε συνεργασία με το University of Plymouth (Plymouth, United Kingdom), το National Institute of Oceanography (Tel-Shikmona, Haifa, Israel) και το Institute of Marine Sciences, Middle East Technical University (Erdemli, Turkey).

Αντικείμενο: «Εκπαίδευση στη συνολική χώνευση ατμοσφαιρικών δειγμάτων με τη χρήση πυκνού υδροφθορικού οξέος (HF)».

2005 - 2007

Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας

Ερευνητικό Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών

Υπεύθυνος Καθηγητής: Δρ. Μιχαλόπουλος Νικόλαος

Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης: “Χημεία Περιβάλλοντος και Αναλυτική Χημεία”

Τίτλος: «Ειδοπροσδιορισμός Σιδήρου σε Δείγματα Ατμοσφαιρικής Εναπόθεσης στην Ανατολική Μεσόγειο».

2004 - 2005

Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας

Ερευνητικό Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών

Υπεύθυνος Καθηγητής: Δρ. Μιχαλόπουλος Νικόλαος

Διατριβή Πτυχιακής Εργασίας:

Τίτλος: «Προσδιορισμό σιδήρου σε ατμοσφαιρικά δείγματα».

2002 - 2003

Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας

Εργαστήριο Γενικής Χημείας Ι, “Γενικές Εργαστηριακές Ασκήσεις Ανοργανης Χημείας”

Υπεύθυνος Καθηγητής: Κορνήλιος Σπ.

Ως προπτυχιακή φοιτήτρια σαν βοηθός για την παρασκευή διαλυμάτων στους προπτυχιακούς φοιτητές.

ΤΕΧΝΟΓΝΩΣΙΑ-ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

- Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC)
- Φασματομετρία Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP – MS)
- Φασματοφωτομετρικός Προσδιορισμός Μορφών Σιδήρου σε Περιβαλλοντικά Δείγματα
- Φασματοφωτομετρικός Προσδιορισμός Φωσφορικών Ειδών σε Περιβαλλοντικά Δείγματα
- Θερμικός/οπτικός Αναλυτής Άνθρακα για Αερολύματα (Sunset Laboratory Inc.)
- Αναλυτής Υδατοδιαλυτού Κλάσματος Άνθρακα (TOC-V_{CSH}, Shimadzu)

ΓΛΩΣΣΕΣ

Αγγλικά : First Certificate in English, University of Cambridge, Certificate Grade B

Γερμανικά : Zertifikat Grundstufe Deutsch, Palso.

ΕΜΠΕΙΡΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ

Λειτουργικά Συστήματα

: Windows και Unix

Λογισμικά Πακέτα

: Word, Excel, Power Point και Access,
Statistica

Γλώσσα προγραμματισμού : Fortan 77

Προγράμματα επεξεργασίας δεδομένων : Origin, Statistica

ΔΙΔΑΚΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

2006 - 2007 Βοηθός στα Εργαστήρια Ανόργανης Χημείας I, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

2006 - 2007 Βοηθός στα Εργαστήρια Αναλυτικής Χημείας I, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

2007 - 2008 Βοηθός στο μάθημα της Αναλυτικής Χημείας I, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΣΕΜΙΝΑΡΙΑ

- 1. 11 - 16 Μαΐου 2008** : Σεμινάριο για αερολύματα “*Measurements of atmospheric aerosols: Aerosol physics, sampling and measurement techniques*” από το *Aerosol Course* στην *Hyvitiälä*, Φιλανδία. Οργανωμένο στα πλαίσια των ευρωπαϊκών προγραμμάτων *EUSAAR*, *EUCAARI*, *ACCENT* και *Nordic Graduate School “Biosphere – Aerosol – Cloud – Climate Interactions”* σε συνεργασία με την *Integrated Land Ecosystem – Atmosphere Processes Study iLEAPS*.
- 2. 4 - 6 Δεκεμβρίου 2008** : Επιμορφωτικό σεμινάριο 20ωρών με θέμα: ‘*Η εκπαίδευση για ένα βιώσιμο αστικό περιβάλλον*’ Κέντρο Περιβαλλοντικής Εκπαίδευσης Νεάπολης, Νεάπολη, Κρήτη, Ελλάδα, 4-6 Δεκεμβρίου 2008.

ΕΙΣΗΓΗΣΗ ΣΤΑ ΠΛΑΙΣΙΑ ΗΜΕΡΙΑΔΑΣ/ΣΕΜΙΝΑΡΙΩΝ

4 - 6 Δεκεμβρίου 2008 : Συμμετοχή με την εισήγηση « *Ατμοσφαιρική Ρύπανση και Κλιματικές Αλλαγές*» στο επιμορφωτικό σεμινάριο: ‘ *Η εκπαίδευση για ένα βιώσιμο αστικό περιβάλλον* ’ που οργάνωσε το Κέντρο Περιβαλλοντικής Εκπαίδευσης Νεάπολης, Νεάπολη, Κρήτης, Ελλάδα, 4-6 Δεκεμβρίου 2008.

ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΔΙΕΘΝΗ ΣΥΝΕΛΙΑ

1. Z. Markaki, C. Theodosi, P. Zarbas, S. Pergantis, N. Mihalopoulos, “*Iron Speciation In Environmental Samples*”, *4th International Conference on Instrumental Methods of Analysis (IMA 2005)*, Iraklion, Crete, Greece, 2-6 October **2005**. (Poster Presentation)
2. Z. Markaki, C. Theodosi, P. Zarbas, S. Pergantis, N. Mihalopoulos, “*Iron Speciation, Solubility and Temporal Variability in Wet and Dry Deposition In The Eastern Mediterranean*”, *Atmospheric Chemistry at the Interfaces, Joint CACGP, IGAC, WMO symposium*, Cape Town, South Africa, 17-22 September **2006**. (Poster Presentation) *Awarded as the best poster presentation.*
3. Z. Markaki, C. Theodosi, P. Zarbas, S. Pergantis, N. Mihalopoulos, “*Iron Speciation, Solubility and Temporal Variability in Wet and Dry Deposition In The Eastern Mediterranean*”, *7th Argo Data Management Team meeting*, Tianjin, China, 31 October - 3 November **2006**. (Poster Presentation)
4. Marie Séguret, Mustafa Koçak, Nilgün Kubilay, Barak Herut, Nikos Mihalopoulos, Christina Theodosi, Simon Ussher, Paul Worsfold, Malcolm Nimmo, “*Physical and Chemical Factors impacting upon the Dissolution of Aerosol Iron in Seawater*”, *American Society of Limnology and Oceanography (ASLO)*, Nice, France, 25-30 January **2009**. (Oral Presentation)
5. C. Theodosi, U. Im, A. Bougiatioti, P. Zarmpas, O. Yenigun and N. Mihalopoulos, “*Chemical composition and sources of aerosols over Istanbul, Turkey*”, *7th International Conference on Air Quality – Science and Application*, Istanbul, Turkey, 24-27 March **2009**. (Poster Presentation)
6. C. Theodosi, P. Zarmpas and N. Mihalopoulos, “*Atmospheric Deposition over the Mediterranean and the Black Sea*”, *Marseille T1.5. Sesame Meeting*, Marseille, France, 8-9 July **2009**. (Oral Presentation)
7. N. Mihalopoulos, C. Theodosi and Z. Markaki, “*The Significance of atmospheric inputs of dissolved and particulate trace metals to the Eastern Mediterranean seawater*”, *Our warming Planet, MOCA-09 Joint Assembly: IAMAS - IAPSO and IACS*, Montréal, Québec, Canada, 19–29 July **2009**. (Oral Presentation)
8. C. Theodosi, N. Mihalopoulos, I. Stavrakaki, S. Stavrakakis, G. Kambouri, S. Moncheva, “*Coupling between atmosphere and seawater in Black Sea: An integrated approach*”, *2nd SESAME Scientific Workshop*, Auditorium, La Citadelle, Villefranche-sur-Mer, France, 10-12 November **2009**. (Poster Presentation)

9. J. Sciare, M. Bressi, J. Nicolas, A. Feron, M. Bonnaire, V. Gherzi, A. Rosso, S. Moukhtar, P. Lameloise, N. Mihalopoulos and C. Theodosi, “The AIRPARIF-AEROSOL project: A comprehensive source apportionment study of fine aerosols (PM_{2.5}) in the region of Paris (France)”, European Geosciences Union General Assembly 2010 (EGU 2010), Vienna, Austria, 2-7 May **2010** (Poster Presentation)
10. C. Theodosi, N. Mihalopoulos, I. Stavrakaki, S. Stavrakakis, G. Kambouri, S. Moncheva, “Coupling between atmosphere and seawater in Black Sea: An integrated approach”, 39th CIESM Congress, Venice, Italy, 10 - 14 May **2010** (Poster Presentation)
11. N. Mihalopoulos, C. Theodosi and Z. Markaki, “The Significance of atmospheric inputs of dissolved and particulate trace metals to the Eastern Mediterranean seawater”, 39th CIESM Congress, Venice, Italy, 10 - 14 May **2010** (Oral Presentation)
12. M. Furger, A. Richard, C. Mohr, C. Theodosi and the FAME08 Team, “Metallic and other trace elements in aerosols in Crete, Greece - Results of the measurement campaign FAME08”, European Conference On X-Ray Spectrometry (EXRS-2010), Figueira da Foz, Coimbra, Portugal, 20-25 June **2010**. (Poster Presentation)
13. M. Furger, A. Richard, C. Mohr, C. Theodosi and the FAME08 Team, “Metallische und andere Spurenelemente in Aerosolen auf Kreta, Griechenland - Resultate der FAME08 Messkampagne”, Kurzfassungen der Meteorologentagung DACH 2010, Bonn, Deutschland, 20-24 September **2010**. (Poster Presentation)
14. C. Theodosi, Z. Markaki and N. Mihalopoulos, “The Significance of atmospheric inputs of dissolved and particulate trace metals to the Eastern Mediterranean seawater”, Geotraces Mediterranean Planning Workshop, Nice, France, 4 - 6 October **2010** (Poster Presentation)
15. N. Mihalopoulos, C. Theodosi, Z. Markaki, S. Stavrakakis, A. Tselepidis and S. Moncheva “Link between Atmospheric Deposition and downward flux of metals and carbon in Seawater: Cases of E. Mediterranean and Black Sea”, IMBER-IMBIZO2, Integrating biogeochemistry and ecosystems in a changing ocean: Regional comparisons, Heraklion, Crete, Greece 10-14 October **2010** (Oral Presentation)
16. *Hellenic Centre for Marine Research, Greece*, A. Gogou, S. Psarra, C. Frangoulis, K. Parinos, P. Mara, A. Lagaria, D. Podaras, V. Desipri, A. Mavriki, M. Hiladaki, I. Stavrakaki, K. Skaraki, V. Markantonatou, C. Theodosi, P. Zampas and M. Papathanassiou, IMBER-IMBIZO2, Integrating biogeochemistry and ecosystems in a changing ocean: Regional comparisons, Heraklion, Crete, Greece 10-14 October **2010** (Member of the Local Organizing Committee)

17. C. Theodosi, A. Gogou, A. Kokkotos, S. Stavrakakis, V. Lykousis, G. Parinos, J. Hatzianestis and N. Mihalopoulos, “Seasonal and depth-related variations of trace metals, organic, elemental carbon and molecular tracers in settling particles from the open Eastern Mediterranean Sea (NESTOR site)”, 43rd Liège Colloquium on Ocean Dynamics: Tracers of physical and biogeochemical processes, past changes and ongoing anthropogenic impacts, Liège, Belgium, 2 - 6 May **2011** (Poster Presentation)
18. C. Theodosi, S. Kleanthous, P. Zarmpas and N. Mihalopoulos, “Chemical Composition and sources of aerosols over Cyprus”, Third Urbino Symposium, Urbino-Italy, 13 - 16 September **2011** (Poster Presentation)

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΕΣ ΑΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

1. E. Koulouri, S. Saarikoski, C. Theodosi, C., Z. Markaki, E. Gerasopoulos, G. Kouvarakis, T. Mäkelä, R. Hillamo, and N. Mihalopoulos (**2008**). Chemical composition and sources of fine and coarse aerosol particles in the Eastern Mediterranean, *Atmospheric Environment*, **42**, 26, 6542-6550.
2. X. Querol, A. Alastuey, J. Pey, M. Cusack, N. Pérez, N. Mihalopoulos, C. Theodosi, E. Gerasopoulos, N. Kubilay, and M. Koçak (**2009**). Variability in regional background aerosols within the Mediterranean. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **9**, 4575-4591.
3. C. Theodosi, Z. Markaki and N. Mihalopoulos (**2010a**). Iron Speciation, solubility and temporal variability in wet and dry deposition in the Eastern Mediterranean, *Marine Chemistry*, **120**, 100-107.
4. C. Theodosi, Z. Markaki, A. Tselepidis and N. Mihalopoulos (**2010b**). The significance of atmospheric inputs of soluble and particulate major and trace metals to the Eastern Mediterranean Sea. *Marine Chemistry*, **120**, 154–163.
5. C. Theodosi, U. Im, A. Bougiatioti, P. Zarmpas, O. Yenigun and N. Mihalopoulos (**2010c**). Chemical Composition of aerosols over Istanbul, Turkey. *Science of The Total Environment*, **408**, 12, 2482-2491.
6. U. İm, Kostandinos M. Alper Unal, T. Kindap, A. Poupkou, S. İncecik, O. Yenigün, D. Melas, C. Theodosi, N. Mihalopoulos (**2010**). Study of a winter PM episode in Istanbul using the high resolution WRF/CMAQ Modeling System. *Atmospheric Environment*, **44**, p. 3085-3094.

7. M. Koçak , C. Theodosi, P. Zarnpas, U. İm, A. Bougiatioti, O. Yenigun and N. Mihalopoulos (2011). Particulate matter (PM₁₀) in Istanbul: Origin, source areas and potential impact on surrounding regions. *Atmospheric Environment, In Press, Accepted Manuscript*. [doi:10.1016/j.atmosenv.2010.10.007](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.10.007)
8. C. Theodosi, G. Grivas, P. Zarnpas, A. Chaloulakou and N. Mihalopoulos (2011). Mass and chemical composition of size-segregated aerosols (PM₁, PM_{2.5}, PM₁₀) over Athens, Greece: local versus regional sources. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 11, 1–33, 2011, [doi:10.5194/acpd-11-1-2011](https://doi.org/10.5194/acpd-11-1-2011)
9. M.J.M. Séguret, M. Koçak, C. Theodosi, S.J. Ussher, P.J. Worsfold, B. Herut, N. Mihalopoulos, N. Kubilay, M. Nimmo (2011). Dry atmospheric deposition of soluble iron in seawater over the Levantine Basin. *Revised for Marine Chemistry*.
10. M. Koçak, C. Theodosi, P. Zarnpas, M.J.M. Séguret, B. Herut, N. Mihalopoulos, M. Nimmo (2011). Influence of mineral dust transport from the Middle East and North African Deserts on Aerosol Chemical Composition and Physical Properties in the Eastern Mediterranean. **Submitted to Atmospheric Environment**.
11. C. Theodosi, S. Stavrakakis, F. Koulaki, I. Stavrakaki, S. Moncheva, E. Papanastasiou, A. Sanchez-Vidal, M. Koçak and N. Mihalopoulos (2011). The significance of atmospheric inputs of major and trace metals to Black Sea. **Submitted to Journal of Marine Systems**.

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΒΙΒΛΙΑ/ΠΡΑΚΤΙΚΑ

Θεοδόση Χ. (2009). Ατμοσφαιρική Ρύπανση και Κλιματικές Αλλαγές Κέντρο Περιβαλλοντικής Εκπαίδευσης Νεάπολης Κρήτης, ‘Η εκπαίδευση για ένα βιώσιμο αστικό περιβάλλον’. *Κέντρο Περιβαλλοντικής Εκπαίδευσης Νεάπολης Κρήτης (eds)*, 89-101 (IBSN: 978-960-89322-7-2).