

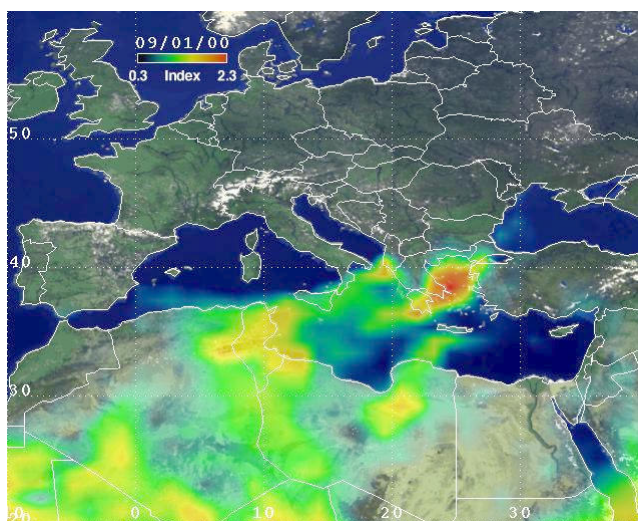


**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΜΕΣΟΣΚΟΠΙΚΗ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΟΖΟΝΤΟΣ ΚΑΙ ΛΕΠΤΩΝ
ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ**



ΣΠΥΡΙΔΑΚΗ ΑΘΗΝΑ

ΧΑΝΙΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2005

Θα ήθελα να ευχαριστήσω το Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, που με έκανε δεκτή στο Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών, καθώς και για τη βοήθεια που μου παρείχε σε υλικοτεχνική δομή και οικονομική υποστήριξη. Ιδιαίτερα ευχαριστώ το Νορβηγικό Ερευνητικό Ινστιτούτο Αέριας Ρύπανσης (NILU) για την αμέριστη βοήθειά του σε επιστημονική γνώση, άριστη συνεργασία, υλικοτεχνική υποδομή και οικονομική υποστήριξη, κατά τη διάρκεια των δύο χρόνων που έμεινα εκεί. Θα ήθελα να ευχαριστήσω το Ελληνικό και το Νορβηγικό Υπουργείο Παιδείας, για την οικονομική υποστήριξη που μου παρείχαν, μέσω υποτροφιών, κατά τα πρώτα έτη της εργασίας μου.

Ιδιαίτερα θερμά ευχαριστώ επίσης τον επιβλέπων Επίκ. καθηγητή κ. Λαζαρίδη Μιχαήλ, ο οποίος με στήριξε σε επιστημονικό και φιλικό επίπεδο. Τον ευχαριστώ για την ανάθεση της εργασίας, για την εξασφάλιση ερευνητικής θέσης στο ερευνητικό Ινστιτούτο NILU, αλλά και για την αμέριστη βοήθειά του και οικονομική υποστήριξη κατά τη διάρκεια της ερευνητικής μου δραστηριότητας. Ευχαριστώ το μέλος της κριτικής επιτροπής Καθ. κ. Γκέκα Βασίλειο, για την πολύτιμη βοήθειά του και για τη φιλία του. Ευχαριστώ θερμά τα μέλη της επιτροπής και ιδιαιτέρως τον Καθ. κ. Ραψομανίκη Σ. για την κατανόησή του και για τις χρήσιμες συμβουλές του σε επιστημονικό επίπεδο. Ευχαριστώ τον Καθ. κ. Μιχαλόπουλο (Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης), για την παραχώρηση του σταθμού της Φοινοκαλίας, για την πραγματοποίηση των μετρήσεων και για την παραχώρηση δεδομένων για τη συγκέντρωση αερίων ρύπων στο σταθμό. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπλ. Καθ. Γ. Κάλλο, από το Πανεπιστήμιο Αθηνών, για τη συνεισφορά του στην παραχώρηση των μετεωρολογικών δεδομένων από το μοντέλο RAMS. Ευχαριστώ θερμά τους κ. Ždimal V. και Smolík J., από την Τσεχική Ακαδημία Επιστημών, για την παραχώρηση των πειραματικών δεδομένων για τα ατμοσφαιρικά σωματίδια.

Ευχαριστώ τον ερευνητή κ. Solberg S., για την πολύτιμη βοήθειά του σε επιστημονικό επίπεδο, καθώς και για τη φιλία και υποστήριξή του. Τον ευχαριστώ για την παραχώρηση των δεδομένων πλευρικών ορίων (EMEP), των δεδομένων εκπομπών τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στις πρώτες προσομοιώσεις (EMEP), των ρετροπορειών ανέμου και για την αμέριστη βοήθειά του στη γραφική παρουσίαση των αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων. Θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα Αλεξανδροπούλου Β., για τη βοήθειά της στη γραφική παρουσίαση των αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων, για την παραχώρηση των αναλυτικών δεδομένων εκπομπών και για τη φιλία της. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον ερευνητή κ. Flatøy F., για την παραχώρηση των δεδομένων πλευρικών ορίων (NILU-CTM). Θερμά ευχαριστώ την ερευνήτρια κα Svendby T., για την επιστημονική βοήθεια, υποστήριξη και άριστη συνεργασία της. Θερμά ευχαριστώ τον κ. Μελετίου Άρη, για την παραχώρηση των υπολογιστών UNIX του Πολυτεχνείου Κρήτης, για την πραγματοποίηση μέρους των προσομοιώσεων. Επίσης τον ευχαριστώ για την τεχνική υποστήριξη που μου παρείχε. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω το Δρ. Κουρτίδη Κ., για την παραχώρηση βιβλιογραφικού υλικού σχετικά με το ερευνητικό πρόγραμμα PAUR.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Δαλιακόπουλο Ιωάννη και Ευσταθίου Διονύσιο, για την τεχνική υποστήριξη στους υπολογιστές. Ευχαριστώ επίσης τον Γλυτσό Θεόδωρο, για τη βοήθεια και συνεργασία του, καθώς και όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Ατμοσφαιρικών Αιωρούμενων Σωματιδίων, αλλά και των άλλων Εργαστηρίων, για το πολύ καλό κλίμα συνεργασίας. Ευχαριστώ τη Βουτετάκη Αργυρώ, για τη βοήθεια και φιλία της. Θα ήθελα τέλος να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, για την υπομονή, την αγάπη και την οικονομική βοήθεια που μου παρείχαν κατά τη διάρκεια των σπουδών μου.

Χανιά, Φεβρουάριος 2005

Η επταμελής επιτροπή αποτελείται από τους:

1. Λαζαρίδης Μ., Επ. Καθηγητής του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος (Πολυτεχνείο Κρήτης) (επιβλέπων καθηγητής)
2. Ραψομανίκης Σ., Καθηγητής του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος (Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης) (μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής)
3. Γκέκας Β., Καθηγητής του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος (Πολυτεχνείο Κρήτης) (μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής)
4. Καλογεράκης Ν., Καθηγητής του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος (Πολυτεχνείο Κρήτης)
5. Καρατζάς Γ., Αναπλ. Καθηγητής του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος (Πολυτεχνείο Κρήτης)
6. Συνολάκης Κ., Καθηγητής του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος (Πολυτεχνείο Κρήτης)
7. Νικολαΐδης Ν., Αναπλ. Καθηγητής του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος (Πολυτεχνείο Κρήτης)

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	1
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	5
ΣΥΝΟΠΤΙΚΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗΣ ΣΥΝΕΙΣΦΟΡΑΣ ΤΗΣ ΚΑΣ ΣΠΥΡΙΔΑΚΗ ΑΘΗΝΑΣ.....	10
ΕΝΟΤΗΤΑ 1	13
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ	13
1. ΑΕΡΙΑ ΦΑΣΗ.....	13
1.1 Εισαγωγή.....	13
1.2 Σύντομη επισκόπηση αέριων ατμοσφαιρικών χημικών ενώσεων στην τροπόσφαιρα.....	14
1.2.1 Όζον	14
1.2.2 Ενώσεις Αζώτου.....	14
1.2.3 Ενώσεις θείου.....	15
1.2.4 Πτητικοί υδρογονάνθρακες	15
1.2.5 Βιογενείς υδρογονάνθρακες.....	15
1.3 Χημικές Αντιδράσεις στην Ατμόσφαιρα.....	16
1.3.1 Αντιδράσεις κατά τη διάρκεια της νύχτας.....	18
1.3.2 Χημεία πτητικών υδρογονανθράκων NMVOCs	18
1.4 Στοιχεία υδατικής χημείας στην ατμόσφαιρα – αντιδράσεις σε υδατική φάση	20
1.4.1 Υδατική φάση SO ₂ σε ισορροπία	20
1.4.2 Υδατική χημεία νιτρικών ριζών	21
2. ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗ ΦΑΣΗ.....	22
2.1 Εισαγωγή.....	22
2.2 Πρωτογενείς εκπομπές ατμοσφαιρικών αιωρούμενων σωματιδίων.....	23
2.3 Δευτερογενής παραγωγή ατμοσφαιρικών αιωρούμενων σωματιδίων.....	23
2.4 Κατανομή μεγέθους σωματιδίων.....	25
2.5 Χημική σύσταση σωματιδίων.....	26
2.6 Δυναμική ατμοσφαιρικών αιωρούμενων σωματιδίων.....	27
2.6.1 Γενική δυναμική εξίσωση αεροζόλ	27
2.6.2 Δημιουργία νέων σωματιδίων	28
I. Πυρηνοποίηση.....	28
I.1 Ομογενής πυρηνοποίηση H ₂ SO ₄ -H ₂ O	29
I.2 Επίδραση προϋπάρχοντος αεροζόλ στην ομογενή πυρηνοποίηση	30
I.3 Ετερογενής πυρηνοποίηση	30
II. Συμπύκνωση και εξάτμιση	31
III. Συσσωμάτωση	33
III.1 Κίνηση Brown	33
III.2 Βαρυτική καθίζηση.....	34
III.3 Τυρβώδης ροή	34
2.6.3 Θερμοδυναμική αεροζόλ.....	35
I. Εισαγωγή.....	35
II. Θερμοδυναμική των αεροζόλ στην κατάσταση ισορροπίας (Aerosol Equilibrium Thermodynamics)	37
II.1 Χημικά δυναμικά και σταθερές ισορροπίας.....	37
II.2 Ενεργότητα νερού	38
II.3 Συντελεστές ενεργότητας.....	39
2.7 Δευτερογενής σχηματισμός ανόργανων σωματιδίων.....	40
2.8 Οργανικά σωματίδια.....	41
2.9 Κατακόρυφη κατανομή ατμοσφαιρικών αιωρούμενων σωματιδίων	42
2.10 Οριζόντια κατανομή ατμοσφαιρικών αιωρούμενων σωματιδίων.....	43
2.11 Ατμοσφαιρικοί χρόνοι ζωής και μηχανισμοί απομάκρυνσης σωματιδίων από την ατμόσφαιρα	43
2.12 Επιδράσεις αιωρούμενων σωματιδίων στο κλίμα, τα οικοσυστήματα και τη δημόσια υγεία.....	43
3 ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΑΕΡΙΩΝ ΚΑΙ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ.....	45
3.1 Ξηρή εναπόθεση	45
3.1.2 Ξηρή εναπόθεση αερίων συστατικών.....	46
3.1.3 Ξηρή εναπόθεση ατμοσφαιρικών αιωρούμενων σωματιδίων.....	47
ΕΝΟΤΗΤΑ 2	48
ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ UAM-AERO	48
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	48

2. ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ	48
3. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΑΡΧΕΙΩΝ ΕΙΣΟΔΟΥ	51
4. ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΤΗΣ ΑΕΡΙΑΣ ΦΑΣΗΣ	58
4.1 Εισαγωγή.....	58
4.2 Εξίσωση διάχυσης.....	58
4.3 Περιγραφή του χημικού μηχανισμού CBM-IV.....	59
4.3.1 Εισαγωγή.....	59
4.3.2 Ομαδοποίηση στον CBM-IV.....	60
4.3.3 Δημιουργία του CBM-IV	61
4.3.4 Γενική περιγραφή του χημικού μηχανισμού CBM-IV	62
5. ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΤΗΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΦΑΣΗΣ	65
5.1 Εισαγωγή.....	65
5.2 Προσομοίωση της κατανομής του μεγέθους των σωματιδίων.....	66
5.3 Επίδραση ομίχλης.....	67
5.4 Θερμοδυναμική αεροζόλ.....	67
6. ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΤΗΣ ΞΗΡΗΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΑΕΡΙΩΝ ΚΑΙ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ.....	69
ΕΝΟΤΗΤΑ 3.....	70
ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΑΡΧΕΙΩΝ ΕΙΣΟΔΟΥ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ.....	70
UAM-AERO.....	70
1. ΠΛΕΓΜΑ UAM-AERO	70
2. ΧΡΗΣΗ ΓΗΣ	71
3. ΜΕΤΕΩΡΟΛΟΓΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ	72
4. ΕΚΠΟΜΠΕΣ	73
4.1 Εισαγωγή.....	73
4.2 Εκπομπές ανθρωπογενών αερίων ρύπων.....	74
4.3 Βιογενείς εκπομπές αερίων ρύπων.....	76
4.3.1 Βιογενείς εκπομπές πτητικών υδρογονανθράκων (Biogenic Volatile Organic Compounds, BVOCs)	77
4.4 Εκπομπές ανθρωπογενών σωματιδιακών ρύπων.....	79
4.5 Εκπομπές σωματιδιακών ρύπων από τη φύση	82
4.5.1 Εισαγωγή.....	82
4.5.2 Εκπομπές θαλάσσιων υδροσταγονιδίων.....	82
I. Σύντομη θεωρητική εισαγωγή του φαινομένου.....	82
II. Μέθοδος υπολογισμού των εκπομπών	83
4.5.3 Εκπομπές από την επαναιώρηση σκόνης	85
I. Σύντομη θεωρητική εισαγωγή του φαινομένου.....	85
II. Μέθοδος υπολογισμού των εκπομπών	87
4.6 Αρχικές και οριακές συγκεντρώσεις του πλέγματος.....	89
4.6.1 Εισαγωγή.....	89
4.6.2 Αέριες ενώσεις	89
1. EMEP.....	89
2. Μοντέλο NILU-CTM	90
4.6.3 Σωματιδιακές ενώσεις.....	90
I. Ολική μάζα ατμοσφαιρικών αιωρούμενων σωματιδίων.....	90
II. Σωματίδια θαλάσσιου άλατος	90
III. Επαναιωρούμενη σκόνη.....	91
ΕΝΟΤΗΤΑ 4.....	95
ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΩΝ.....	95
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	95
2. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΟΣ SUB-AERO	95
2.1 Πειραματικό μέρος.....	95
2.2 Παρουσίαση και ανάλυση των αποτελεσμάτων του πειραματικού προγράμματος.....	97
3. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΩΝ	101
3.1 Εισαγωγή.....	101
3.2 Ατμοσφαιρικές συνθήκες και Μετεωρολογία.....	101
3.3 Θερινή περίοδος προσομοιώσεων	103
3.3.1 Αέρια φάση	103
I. Όζον και πρόδρομοι ρύποι (NO _x).....	103
I.1 Ημερήσια διακύμανση όζοντος και οξειδίων του αζώτου.....	109
I.2 Ξηρή εναπόθεση όζοντος	111
I.3 Τοπική μεταφορά όζοντος από τον άνεμο.....	112
I.4 Εξάρτηση των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων όζοντος από τη χρήση γης.....	115

1. Σύγκριση συγκεντρώσεων όζοντος σε θαλάσσιες και χερσαίες περιοχές	115
2. Σύγκριση συγκεντρώσεων όζοντος σε αστικές και υπαίθριες περιοχές.....	116
1.5 Κατακόρυφη κατανομή όζοντος.....	119
II. Οργανικοί ρύποι που επηρεάζουν τις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις όζοντος	121
II.1 Βιογενείς πτητικοί υδρογονάνθρακες (BVOCs).....	124
III. Πρόδρομες ενώσεις ατμοσφαιρικών αιωρούμενων σωματιδίων.....	129
III.1 Ενώσεις αζώτου (νιτρικό (HNO ₃) και νιτρώδες (HONO) οξύ)	129
1. Παρουσίαση των αποτελεσμάτων για το ερευνητικό σκάφος και την Αθήνα	131
III.2 Διοξείδιο του θείου	134
III.3 Αμμωνία.....	137
III.4 Υδροχλώριο	140
3.3.2 Σωματιδιακή φάση	142
I. Ολική μάζα σωματιδίων	142
I.1 Χημική σύσταση ατμοσφαιρικών αιωρούμενων σωματιδίων	145
1. Επίδραση περιβάλλοντος στη χημική σύσταση των σωματιδίων	148
2. Εξέταση των προσομοιώσεων για την πορεία του πλοίου.....	149
I.2 Κατανομή μεγέθους ολικής μάζας σωματιδίων.....	151
1. Επίδραση περιβάλλοντος στην κατανομή	153
I.3 Σχηματισμός σωματιδίων	154
I.4 Κατακόρυφη κατανομή σωματιδίων	156
I.5 Ξηρή εναπόθεση σωματιδίων.....	156
II. Ανθρωπογενή ανόργανα σωματίδια	159
II.1 Θεϊκά σωματίδια	159
II.2 Αμμωνιακά σωματίδια	167
II.3 Νιτρικά σωματίδια	175
III. Ανθρωπογενή οργανικά σωματίδια.....	184
III.1 Σωματίδια στοιχειακού άνθρακα	184
III.2 Σωματίδια οργανικής ύλης	190
IV. Σωματίδια από φυσικές πηγές.....	196
IV.1 Σωματίδια χλωρίου.....	196
IV.2 Σωματίδια νατρίου.....	203
IV.3 Σωματίδια σκόνης	210
3.4 Χειμερινή περίοδος προσομοιώσεων	217
3.4.1 Αέρια φάση	217
I. Όζον και πρόδρομοι ρύποι (NO _x).....	217
II. Βιογενείς υδρογονάνθρακες	222
III. Νιτρικό και νιτρώδες οξύ.....	226
IV. Υπόλοιπες ενώσεις άνθρακα και αζώτου.....	227
V. Διοξείδιο του θείου	228
VI. Αμμωνία	230
VII. Υδροχλώριο.....	231
3.4.2 Σωματιδιακή φάση	232
I. Ολική μάζα σωματιδίων	232
II. Θεϊκά σωματίδια	238
III. Ιόντα αμμωνίου.....	238
IV. Νιτρικά σωματίδια.....	240
V. Στοιχειακός άνθρακας.....	242
VI. Οργανική ύλη	245
VII. Ιόντα χλωρίου.....	246
PX. Ιόντα νατρίου	248
IX. Επαναιωρούμενη σκόνη	250
3.5 Επίδραση δεδομένων εισόδου στα αποτελέσματα του μοντέλου UAM-AERO.....	253
3.5.1 Επίδραση πλευρικών ορίων.....	253
3.5.2 Επίδραση εκπομπών.....	255
3.6 Σύγκριση με αποτελέσματα άλλων μοντέλων	256
3.7 Συμπεράσματα	258
3.8 Προτάσεις για επέκταση της επιστημονικής έρευνας.....	266
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	268
I. ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΑΡΘΡΑ	268
II. ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ, ΔΙΑΤΡΙΒΕΣ, ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΕΙΣ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ	278
III. ΒΙΒΛΙΑ.....	281
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	283
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ - Α.....	283
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ - Β.....	293
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ - Γ	300

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ - Δ	314
ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΕΣ ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ	319

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παρούσα ερευνητική εργασία εστιάζει στη μελέτη των παραμέτρων που επιδρούν στις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις του όζοντος και των λεπτών σωματιδίων στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας. Στόχος της είναι, μέσω της εμπεριστατωμένης εξέτασης των φυσικών, χημικών και μετεωρολογικών διεργασιών που ευθύνονται για τη χωρική και χρονική διακύμανσή τους, να επιτευχθεί βαθύτερη κατανόηση των μηχανισμών που οδηγούν στο σχηματισμό και τη συσσώρευση τους στην περιοχή, αλλά και η τελική κατάληξή τους στο περιβάλλον (μετατροπή σε άλλους ρύπους ή απομάκρυνση μέσω εναπόθεσης).

Η περιοχή της ΝΑ Ελλάδας παρουσιάζει ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις τροποσφαιρικού όζοντος και οξειδωτικών ρύπων, με αποτέλεσμα τη συχνή υπέρβαση των ορίων ποιότητας τα οποία έχουν τεθεί για την προστασία των πολιτών (μέση οκτάωρη συγκέντρωση όζοντος: $110 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Παρά τις προσπάθειες ελέγχου του προβλήματος, παρατηρείται αυξητική τάση στις επιφανειακές συγκεντρώσεις του τροποσφαιρικού όζοντος στην περιοχή, με επιπτώσεις στην υγεία του πληθυσμού (προβλήματα στο αναπνευστικό σύστημα, ιδιαίτερα των παιδιών) και στην καταστροφή των καλλιεργειών.

Παράλληλα με τα αυξημένα επίπεδα οξειδωτικών ρύπων, η περιοχή χαρακτηρίζεται συχνά από σωματιδιακή ρύπανση, η οποία προέρχεται είτε από ανθρωπογενείς δραστηριότητες (για παράδειγμα, τη λειτουργία θερμικών σταθμών παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και την καύση βιομάζας), είτε από φυσικές πηγές (σκόνη, υδροσταγονίδια από την επιφάνεια της θάλασσας). Αστάθμητοι παράγοντες στην περιοχή είναι η συχνή επίδραση από νέφη σκόνης προερχόμενα από την έρημο Σαχάρα και οι δασικές φωτιές, οι οποίες τη θερινή περίοδο είναι δυνατό να συντελέσουν σημαντικά στην αύξηση των τοπικών επιπέδων ρύπανσης. Τα ατμοσφαιρικά αιωρούμενα σωματίδια έχουν αρνητικές συνέπειες στην υγεία του πληθυσμού, ενώ παράλληλα συντελούν στις κλιματικές μεταβολές του πλανήτη. Η μελέτη της συγκεκριμένης περιοχής εισάγει επιπρόσθετες δυσκολίες, λόγω του πολύπλοκου τοπογραφικού ανάγλυφου (συνδυασμός ξηράς-θάλασσας, απότομες υψομετρικές διαφορές), το οποίο δυσχεραίνει τις προβλέψεις των μετεωρολογικών μοντέλων, καθώς προκαλούνται έντονες αυξομειώσεις στα ύψη αναμίξεως.

Η λεκάνη της Ανατολικής Μεσογείου χαρακτηρίζεται από υψηλές τιμές θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας και από αυξημένη φωτοχημική δραστηριότητα, η οποία μεταβάλλει σημαντικά το προφίλ των φωτοχημικών ρύπων και των προδρόμων ενώσεών τους. Οι ρύποι αυτοί παράγονται επί τόπου είτε μεταφέρονται στην περιοχή από αέριες μάζες προελεύσεως Β-ΒΔ. Η περιβαλλοντική επίδραση των ρύπων αυτών στην περιοχή έγκειται στη δημιουργία αέριας ρύπανσης και στην όξυνση και τον ευτροφισμό των θαλάσσιων οικοσυστημάτων. Η κατανόηση επομένως των διεργασιών εναπόθεσης των ενώσεων αυτών, για τον υπολογισμό της «εισροής» τους στο θαλάσσιο βιολογικό κύκλο του Αιγαίου Πελάγους και η εκτίμηση της επίδρασης που έχει στις διεργασίες αυτές η ατμόσφαιρα, ως πηγή NO_y , είναι απαραίτητη.

Περιστασιακές μετρήσεις έχουν πραγματοποιηθεί στην περιοχή (ερευνητικά προγράμματα PAUR (Hofzumahaus et al. (2002), Zerefos et al. (2002)), SUB-AERO (Lazaridis et al., (2004a,b)), όμως η συστηματική μελέτη της περιοχής άρχισε πρόσφατα, κυρίως μέσω της δημιουργίας το 1999 ενός σταθμού υποβάθρου στην περιοχή Φοινοκαλιάς του Ν. Λασιθίου (Kouvarakis et al. (2002), Bardouki et al. (2003), Sciare et al. (2003)). Είναι συνεπώς απαραίτητη η περαιτέρω έρευνα για αίτια που προκαλούν την εμφάνιση ρύπων στην περιοχή, τόσο μέσω πειραματικών (μετρήσεις πεδίου), όσο και μέσω θεωρητικών προσεγγίσεων (μέσω μοντέλων αέριας ρύπανσης). Επιπρόσθετα, η ΝΑ Ελλάδα αποτελεί το νοτιότερο άκρο της Ευρώπης και συνεπώς η μελέτη του είναι σημαντική, καθώς θα συντελέσει στην οριοθέτηση των Ευρωπαϊκών επιπέδων ρύπανσης (περιφερειακή ρύπανση Ευρώπης). Η μελέτη της περιοχής θα συμβάλει, παράλληλα, ώστε να κατανοηθούν οι εξωτερικοί παράγοντες οι οποίοι προκαλούν πρόσθετη επιβάρυνση στην περιοχή, καθώς και τις πιθανές επιρροές της Ευρώπης στις γειτονικές της περιοχές.

Υπάρχει μεγάλος αριθμός ερευνητικών εργασιών για τη μελέτη της αέριας ρύπανσης με μοντέλα ποιότητας αέρα σε μεσαία και συνοπτική κλίμακα (Binkowski and Shankar, 1995; Lurmann et al.,

1997; Ackermann et al., 1998; Pai et al., 2000). Όμως είναι περιορισμένες οι μελέτες που χρησιμοποιούν μοντέλα μεσαίας κλίμακας στην Ευρώπη, τα οποία εξετάζουν ταυτόχρονα την ατμοσφαιρική διασπορά του όζοντος και σωματιδίων καθώς και άλλων φωτοχημικών ρύπων (Ackermann et al., 1998). Στην περιοχή του Αιγαίου, προηγούμενες επιστημονικές προσπάθειες έχουν γίνει, για παράδειγμα, από τους Zerefos et al. (2002), Kallos et al (1999) Smolik et al. (2003), Lazaridis et al. (2003). Μοντέλα αέριας ρύπανσης, τα οποία έχουν κατά καιρούς χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη του όζοντος, είναι τα μοντέλα MAPS, CALGRID, CAMx, UAM-IV, UAM-V. Ακόμα πιο περιορισμένη είναι η πληροφόρηση για τα χαρακτηριστικά των φωτοχημικών ρύπων και των αιωρούμενων σωματιδίων και την κατάσταση της ποιότητας του αέρα στη νότια Ευρώπη. Στο μεγαλύτερο μέρος των πρόσφατων ερευνών οι φωτοχημικοί ρύποι και τα σωματίδια έχουν μελετηθεί ξεχωριστά, ενώ γνωρίζουμε ότι τα λεπτά σωματίδια άμεσα συνδέονται με τις αέριες συγκεντρώσεις φωτοχημικών αερίων ρύπων (Seinfeld and Pandis, 1998, Pandis et al., 1992). Μελέτες για την περιοχή του Αιγαίου Πελάγους με το μοντέλο UAM-AERO, το οποίο συνδυάζει τη μελέτη όζοντος και σωματιδίων στην ατμόσφαιρα, έχουν πραγματοποιηθεί ακόμα μόνο από την Sotiropoulou et al. (2004), με εστίαση στην περιοχή της Αθήνας.

Κύριος λόγος που έχουν γίνει μελέτες με τη χρήση μοντέλων για τη δυναμική των φωτοχημικών ρύπων και των αιωρούμενων σωματιδίων είναι ότι εκδηλώνεται ενδιαφέρον για την εύρεση των σχέσεων που υπάρχουν μεταξύ της έκθεσης των ανθρώπων στην αέρια ρύπανση (ειδικότερα των αιωρούμενων σωματιδίων και φωτοχημικών ρύπων) και αποτελεσμάτων στην υγεία. Η κατανόηση και αντιμετώπιση των επιδράσεων των ατμοσφαιρικών αιωρημάτων στην υγεία του ανθρώπου είναι δυνατή μόνο μέσω της εμβριθούς μελέτης της συμπεριφοράς τους στην ατμόσφαιρα.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η παρούσα έρευνα αποτελεί την πρώτη προσπάθεια εφαρμογής μιας τροποποιημένης έκδοσης του μοντέλου αέριας ρύπανσης UAM-AERO σε μεσοσκοπική κλίμακα στην περιοχή, σε συνδυασμό με την τροφοδοτήσή του με δεδομένα ανθρωπογενών, φυσικών και βιογενών εκπομπών υψηλής χωρικής διακριτότητας και μετεωρολογικών δεδομένων από το προγνωστικό μετεωρολογικό μοντέλο RAMS. Παράλληλα, αποτελεί την πρώτη προσπάθεια ελέγχου της πιστότητας των αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων μέσω συστηματικών μετρήσεων πεδίου στην περιοχή και την πρώτη εφαρμοσμένη χρήση αναθεωρημένων αρχείων εκπομπών στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας. Η παρούσα εργασία διεξάχθηκε στα πλαίσια του ευρωπαϊκού ερευνητικού προγράμματος SUB-AERO, το οποίο αποτέλεσε μια προσπάθεια παράλληλης εφαρμογής και συνδυασμού πειραματικών και θεωρητικών προσεγγίσεων του προβλήματος ρύπανσης της περιοχής, με τη διενέργεια συστηματικών μετρήσεων για συνολικό διάστημα 30 ημερών (21 ημέρες τον Ιούλιο, 2000 και 9 ημέρες τον Ιανουάριο, 2001).

Η συνδυασμένη χρήση μετρήσεων και μοντέλων μέσης κλίμακας μπορεί να βελτιστοποιήσει τη δυνατότητα για την κατανόηση και ποσοτικοποίηση των σχέσεων αλληλεξάρτησης μεταξύ της δραστηριότητας των πηγών εκπομπής φωτοχημικών ρύπων και λεπτών σωματιδίων και της ποιότητας της ατμόσφαιρας. Η ποσοτικοποίηση αυτή μπορεί να συντελέσει στην αποτελεσματική λήψη μέτρων από την πολιτεία, για την ελαχιστοποίηση των επιδράσεων του όζοντος και των λεπτών σωματιδίων στην περιοχή της Μεσογείου και την Ευρώπη γενικότερα.

Το ατμοσφαιρικό μοντέλο UAM-AERO αποτελεί επέκταση του UAM-IV, το οποίο αναπτύχθηκε από την Αμερικανική Υπηρεσία Περιβάλλοντος (EPA), πρωταρχικά για προβλέψεις συγκεντρώσεων όζοντος. Η βελτίωση συνίσταται στην ανάπτυξη αλγορίθμου για την προσομοίωση των αεροζόλ, όσο και στη βελτίωση και επέκταση του ήδη υπάρχοντος, για την περίπτωση των αερίων. Η δυνατότητά του για πρόβλεψη και υπολογισμό των δευτερογενών συγκεντρώσεων σωματιδίων, αποτελεί ένα ακόμα βήμα για πιο ολοκληρωμένη θεώρηση των διεργασιών που πραγματοποιούνται στην κατώτερη τροπόσφαιρα. Η ανάλυση των παραγόμενων αποτελεσμάτων θα βοηθήσει σε μεγάλο βαθμό στην πληρέστερη κατανόηση της τροποσφαιρικής φωτοχημείας, ιδιαίτερα απαραίτητης σε περιοχές που χαρακτηρίζονται από έντονη και εκτεταμένη ηλιοφάνεια. Για την πληρέστερη προσομοίωση των υπαρχόντων διεργασιών γίνεται χρήση ενός διευρυμένου, σε σχέση με τον αρχικό (Carbon-IV), κινητικού μηχανισμού, του CBM-IV (Carbon Bond Mechanism-IV), ενώ ένα μοντέλο το οποίο εξετάζει τη θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης εξασφαλίζει τη σωστή λειτουργία του μοντέλου, αναφορικά με το σχηματισμό ανόργανων αεροζόλ.

Η τροποποίηση του αρχικού κώδικα, στην περίπτωση της συγκεκριμένης προσπάθειας, αφορά στην ανάπτυξη νέων προ-επεξεργαστών για βιογενείς και φυσικές εκπομπές, καθώς και αλγορίθμων για τη μελέτη του σχηματισμού σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Σημαντικό αποτέλεσμα της όλης προσπάθειας είναι η δημιουργία αναλυτικών βάσεων δεδομένων εκπομπών βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs), με εκπροσώπους το ισοπρένιο και τα μονοτερπένια, καθώς και θαλασσιών αεροζόλ. Παράλληλα, έγινε μια προσπάθεια για τη δημιουργία και εισαγωγή δεδομένων σκόνης προερχόμενης από τη Βόρεια Αφρική (σκόνη από την έρημο Σαχάρα), η οποία αποτελεί μεγάλο ποσοστό της σωματιδιακής επιβάρυνσης στην περιοχή, σε συγκεκριμένες εποχές του έτους, όταν οι μετεωρολογικές συνθήκες το επιτρέπουν.

Τα αποτελέσματα του μοντέλου θα αξιολογηθούν βάσει μιας σειράς επιτόπιων μετρήσεων (πρόγραμμα SUB-AERO) στη θέση Φοινοκαλιά (35,32N, 25,67E), στη βόρεια πλευρά της ανατολικής Κρήτης. Ο σταθμός ανήκει στο Χημικό Τμήμα του Πανεπιστημίου Κρήτης. Η τοποθεσία αυτή θεωρείται ότι πληρεί τις προϋποθέσεις για την εξέταση των μαζών του αέρα που προέρχονται από την ηπειρωτική Ευρώπη και την Αφρική. Επιπρόσθετα, είναι αρκετά απομονωμένη, ώστε να επιτρέπει την ασφαλή εξέταση του υποβάθρου των ρύπων, γεγονός που ήταν και το ζητούμενο στην περίπτωση αυτή. Μετρήσεις στο σταθμό Φοινοκαλιάς και στο Αιγαίο Πέλαγος (Kouvarakis et al., 2002) έδειξαν ότι ο σταθμός είναι αντιπροσωπευτικός για την ευρύτερη περιοχή του Αιγαίου Πελάγους και της νησιωτικής Ελλάδας.

Για τη συγκριτική αυτή εξέταση μετρήσεων και προσομοιώσεων, θα πραγματοποιηθεί παράλληλη εξέταση των μετεωρολογικών παραμέτρων οι οποίες επηρέασαν την περιοχή κατά τη συγκεκριμένη χρονική περίοδο. Η ερμηνεία των πειραματικών αποτελεσμάτων θα γίνει με τη βοήθεια ρетроπορειών του ανέμου, οι οποίες κατασκευάστηκαν για το σκοπό της ερευνητικής εργασίας από το ερευνητικό ινστιτούτο NILU και οι οποίες καταδεικνύουν την προέλευση των αερίων μαζών που επηρέασαν την περιοχή (χρονικό διάστημα: 7 ημέρες). Ο υπολογισμός τους πραγματοποιήθηκε από το Νορβηγικό Ερευνητικό Ινστιτούτο Αέριας Ρύπανσης (NILU), με χρήση χαρτογραφημένων δεδομένων από τον Ερευνητικό Οργανισμό Μετεωρολογικής Πρόβλεψης (European Centre for Medium-Range Weather Forecasts (ECMWF), www.ecmwf.int).

Δύο προγράμματα μετρήσεων πεδίου διενεργήθηκαν στο σταθμό Φοινοκαλιάς, στην Κρήτη και ένα στο ερευνητικό πλοίο «Αιγαίο», κατά την πλεύση του στη Μεσόγειο θάλασσα (Σχήματα 1, 18). Για τον καθορισμό της πορείας πλεύσεως χρησιμοποιήθηκαν ρетроπορείες του ανέμου (72 ώρες, back/forward trajectories), ο υπολογισμός των οποίων γινόταν σε ημερήσια βάση, με σκοπό τη ανάλυση των ίδιων μαζών αέρα πάνω από το ερευνητικό σκάφος και το σταθμό Φοινοκαλιάς. Ο υπολογισμός των ρетроπορειών έγινε με το υπολογιστικό σύστημα Cm-Hysplit (Customized meteorology-Hybrid Single Lagrangian Particle Integrated Trajectory), το οποίο αποτελεί μια επέκταση του ευρέως γνωστού ατμοσφαιρικού μοντέλου Hysplit (Draxler and Hess, 1998; NOAA Air resources Laboratory, 2001). Τα μετεωρολογικά δεδομένα παρέχονταν μέσω του προγνωστικού συστήματος καιρού (περιφερειακή κλίμακα) “SKIRON” (Regional Weather Forecasting System “SKIRON”) (Nickovic et al., 2001). Οι αντίστροφες ρетроπορείες των 72-h άρχισαν να υπολογίζονται με αρχή τη 10^η Ιουλίου (10:00 τοπική ώρα). Οι δύο υπολογισμοί ρетроπορειών (ECMWF και Cm-Hysplit) ταυτίζονται σε μεγάλο βαθμό. Για τις συγκρίσεις μετρήσεων και προσομοιώσεων στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν οι ρетроπορείες ανέμου από τον ECMWF, γιατί παρείχαν πληροφόρηση για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα.

Η περιοχή προσομοίωσης εικονίζεται στο Σχήμα 1 και περιλαμβάνει το χερσαίο και θαλάσσιο χώρο μεταξύ Αθηνών και Κρήτης, την Κρήτη, καθώς και μέρος της ηπειρωτικής Ελλάδας (τμήμα Πελοποννήσου και Αττικής) (290x370 km²). Οι συντεταγμένες του έχουν οριστεί στο σύστημα UTM (ζώνη 34 (μεσημβρινός 21° E), συντεταγμένες κάτω αριστερής γωνίας στο σύστημα WGS84: Easting 692089, Northing 3868229). Η οριζόντια ανάλυση είναι 5x5 km² (58 x74 κυψελίδες), ενώ η κατακόρυφη περιλαμβάνει 5 στρώματα μεταβαλλόμενου χωρικά και χρονικά ύψους (μέγιστο ύψος: 4000 km).



Σχήμα 1: Περιοχή προσομοίωσης

Τα μετεωρολογικά δεδομένα για όλες τις υπό εξέταση περιόδους προέρχονται από το προγνωστικό μοντέλο RAMS και προμηθεύτηκαν από το Τμήμα Φυσικής του Πανεπιστημίου Αθηνών (επιστημονικός υπεύθυνος Καθ. Γ. Κάλλος). Η εκκίνησή του έγινε την 1η Ιουλίου, 2000. Τα δεδομένα παρέχονται σε γεωγραφικές συντεταγμένες και αφορούν σε τρισδιάστατες ωριαίες τιμές του πεδίου ανέμου, της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης υδρατμών στην ατμόσφαιρα, για 11 κατακόρυφα στρώματα (m), καθώς και ωριαίες τιμές ύψους αναμίξεως. Τα δεδομένα ομίχλης υπολογίστηκαν από την ατμοσφαιρική συγκέντρωση υδρατμών.

Έχουν εισαχθεί δεδομένα εκπομπών από τη βάση δεδομένων EMEP (μέσες ετήσιες τιμές σε τόννους ανά έτος για το έτος 1999, αρχικής χωρικής διακριτότητας $50 \times 50 \text{ km}^2$), τα οποία έχουν υποστεί βελτίωση ως προς τη χωρική τους ανάλυση, βάσει της χρήσης γης, της πυκνότητας πληθυσμού και της κατηγορίας πηγής εκπομπής. Παράλληλα, έχει εισαχθεί ημερήσια και ετήσια διακύμανση, καθώς και μεταβολή του ρυθμού εκπομπής, ανάλογα με την ημέρα της εβδομάδας.

Για την εκκίνηση του μοντέλου, καθώς και ως οριακές συγκεντρώσεις στα άνω και πλευρικά όρια της πλεγματικής περιοχής, χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα από το μοντέλο NILU-CTM (Chemistry Transport Model) και από το μοντέλο UNIAERO/EMEP (μέσες τιμές ρύπων ανά 6 ώρες για το έτος 1996, σε tn/yr). Στην παρούσα ερευνητική εργασία θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων με δεδομένα από το μοντέλο NILU-CTM, τα οποία παρέχουν βελτιωμένη χωρική (οριζόντια και κατακόρυφη) και χρονική (ωριαίες τιμές) ανάλυση, σε σχέση με τα δεδομένα από το μοντέλο UNIAERO/EMEP. Παράλληλα όμως χαρακτηρίζονται από χαμηλές οριακές συγκεντρώσεις όζοντος, με αποτέλεσμα την υποτίμηση των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων όζοντος στις προσομοιώσεις.

Προτού προχωρήσουμε στην ανάλυση των υπαρχόντων δεδομένων, θα ήταν χρήσιμο να αναφερθεί στο σημείο αυτό, ότι, σύμφωνα με εμπειριστατωμένες αναλύσεις αξιολόγησης του μοντέλου (Lurmann et al., 1997), τα αποτελέσματα του μοντέλου UAM-AERO, όσον αφορά στο όζον, επηρεάζονται από μια σειρά παραμέτρων, με κυριότερες τις πλευρικές οριακές συγκεντρώσεις των ρύπων (boundary inflow), το ρυθμό φωτόλυση του NO_2 , τη διεύθυνση και ταχύτητα του ανέμου, καθώς και τη νεφοκάλυψη, τις εκπομπές VOCs και NO_x , αλλά και την ακρίβεια των αποτελεσμάτων του ίδιου του μοντέλου ως προς τους ρύπους αυτούς.

Η επιλογή του κατάλληλου μεγέθους πλέγματος είναι επίσης σημαντική. Θα πρέπει να περιλαμβάνει τις μεγάλες πηγές εκπομπών στη γειτονία της υπό εξέταση θέσης (π.χ. Φοινικαλιά), σε συνδυασμό

πάντα με τις επικρατούσες διευθύνσεις ανέμου. Γενικά η μετεωρολογία παίζει σημαντικό ρόλο στη βελτιστοποίηση της επιλογής. Η ανάλυση των αποτελεσμάτων θα πρέπει πάντοτε να γίνεται λαμβάνοντας υπόψη τη διεύθυνση και την ταχύτητα των ανέμων, η οποία μπορεί, για παράδειγμα, σε περιπτώσεις μικρού μεγέθους πλέγματος, να οδηγήσει γρήγορα τους ρύπους (τόσο τους παραγόμενους, όσο και τις τιμές εκπομπών και υποβάθρου) έξω από αυτό, οδηγώντας ίσως σε λανθασμένα αποτελέσματα. Παρά το γεγονός ότι το πλέγμα το οποίο καλύπτει την εξεταζόμενη περιοχή είναι μικρών, σχετικά, διαστάσεων, η θέση του σταθμού Φοινοκαλιάς, όπου γίνεται η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων, θεωρήθηκε ότι βρίσκεται σε επαρκή απόσταση από τα πλευρικά όρια και συνεπώς δεν αναμένεται να υπάρξει σημαντικό σφάλμα στα αποτελέσματα των προσομοιώσεων.

Συνοπτική παρουσίαση της ερευνητικής συνεισφοράς της κας Σπυριδάκης Αθηνάς

Η συμβολή της συγκεκριμένης ερευνητικής δραστηριότητας σε επιστημονικό επίπεδο συνοψίζεται στη δημιουργία ενός τροποποιημένου μοντέλου για τη μελέτη της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Οι τροποποιήσεις οι οποίες έχουν εισαχθεί επικεντρώθηκαν στα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της εξεταζόμενης περιοχής (συγκεκριμένα της ΝΑ Μεσογείου και ειδικότερα της ΝΑ Ελλάδας). Με τον τρόπο αυτό, η αντιμετώπιση του προβλήματος της ρύπανσης από όζον και ατμοσφαιρικά αιωρήματα στη ΝΑ Ελλάδα γίνεται πιο ολοκληρωμένα. Επιπρόσθετα, οι προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν στην περιοχή ανέδειξαν το επίπεδο επιβάρυνσης από παράγοντες ανθρωπογενείς και φυσικούς.

Η συμβολή της συγγραφέως της διατριβής στο σύνολο της παρουσιαζόμενης εργασίας, ανάγεται σε:

- Δημιουργία αλγορίθμου για τον υπολογισμό των εκπομπών βιογενών υδρογονανθράκων (ισοπρενίου και τερπενίων) στην περιοχή της Ελλάδας και υπολογισμός τους για συγκεκριμένες χρονικές περιόδους (θερινές και χειμερινές) στη ΝΑ Ελλάδα. Παρά το γεγονός ότι η βλάστηση, από την οποία προέρχονται, είναι περιορισμένη στη ΝΑ Ελλάδα, η μελλοντική επέκταση της ερευνητικής δραστηριότητας σε ολόκληρη την ελληνική επικράτεια προϋποθέτει την εξέταση των εκπομπών αυτών, λόγω των μεγάλων δασικών εκτάσεων που καλύπτουν πολλές περιοχές της Βόρειας, ιδιαίτερα, Ελλάδας.
- Δημιουργία αλγορίθμου για τον υπολογισμό των εκπομπών θαλάσσιων υδροσταγονιδίων (νατρίου και χλωρίου) στην περιοχή της Ελλάδας και υπολογισμός τους για συγκεκριμένες χρονικές περιόδους (θερινές και χειμερινές) στη ΝΑ Ελλάδα. Η μελέτη των εκπομπών αυτών θεωρείται πρωταρχικής σημασίας για την εξεταζόμενη περιοχή, η οποία καλύπτεται στο μεγαλύτερο μέρος της από θαλάσσια επιφάνεια.
- Δημιουργία αλγορίθμου για τον υπολογισμό των εκπομπών επαναιωρούμενης σκόνης στην Ελλάδα και υπολογισμός τους για συγκεκριμένες χρονικές περιόδους (θερινές και χειμερινές) στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας. Η εξεταζόμενη περιοχή, η οποία σε συγκεκριμένα σημεία της (για παράδειγμα στη Νότια Κρήτη και τις Κυκλάδες) απειλείται άμεσα από κίνδυνο ερημοποίησης, ενώ παράλληλα χαρακτηρίζεται από εκτεταμένες ξηρές περιόδους και ισχυρούς ανέμους, αποτελεί δυνητικά μια εκτεταμένη και συνεχή πηγή σωματιδίων σκόνης στην ατμόσφαιρα. Συνεπώς η τροποποίηση του μοντέλου, ώστε να λαμβάνεται υπόψη η εξέταση της παραμέτρου αυτής, είναι πρώτιστης σημασίας.
- Δημιουργία αλγορίθμου για την οριζόντια και κατακόρυφη αναγωγή των μετεωρολογικών δεδομένων από το μοντέλο RAMS στο πλέγμα που χρησιμοποιείται από το μοντέλο UAM-AERO. Τα αποτελέσματα του μοντέλου RAMS είναι σε πλέγμα ορισμένο σε γεωγραφικές συντεταγμένες, σε αντίθεση με το πλέγμα του μοντέλου UAM-AERO, το οποίο είναι ορισμένο στο σύστημα συντεταγμένων UTM. Παράλληλα, τα μετεωρολογικά δεδομένα ήταν απαραίτητο να αναχθούν στα χρονικά και χωρικά μεταβαλλόμενα κατακόρυφα ατμοσφαιρικά στρώματα της εφαρμογής. Ο υπολογισμός των ατμοσφαιρικών στρωμάτων πραγματοποιήθηκε με βάση το ύψος αναμίξεως, για κάθε ώρα προσομοίωσης (δύο στρώματα κάτω και τρία πάνω από το ύψος αναμίξεως) και η αναγωγή πραγματοποιήθηκε με γνώμονα τη διατήρηση της συνέχειας.
- Συμβολή στη δημιουργία αλγορίθμου (πρόγραμμα IDL) για τη γραφική επεξεργασία της χωρικής κατανομής των δεδομένων εισόδου και των αποτελεσμάτων του μοντέλου. Πιο συγκεκριμένα, δημιουργήθηκε πρωτότυπο, ειδικό για το μοντέλο UAM-AERO, πρόγραμμα γραφικής επεξεργασίας των αρχείων εκπομπών, αρχικών συγκεντρώσεων, χρήσης γης, ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων, ροής ξηρής εναπόθεσης, θερμοκρασίας, συγκέντρωσης υδρατμών και ύψους αναμίξεως, το οποίο επιτρέπει την απεικόνιση της χωρικής κατανομής των παραμέτρων αυτών αλλά και την απεικόνιση της χρονικής μεταβολής (μέγιστο χρονικό διάστημα 1 ημέρας), οποιασδήποτε χημικής ένωσης ή παραμέτρου, σε οποιαδήποτε κυσελίδα επιλεγεί μέσω του κέρσορα.

- Δημιουργία αλγορίθμου για την αναγωγή των εκπομπών από τη βάση δεδομένων EMEP (γεωγραφικές συντεταγμένες, οριζόντιας διακριτότητας $50 \times 50 \text{ km}^2$ και $150 \times 150 \text{ km}^2$) στο πλέγμα της εφαρμογής (UTM, $5 \times 5 \text{ km}^2$). Η αναγωγή αυτή αφορούσε σε παλαιότερες προσομοιώσεις, οι οποίες πραγματοποιήθηκαν πριν τη δημιουργία αναθεωρημένων βάσεων δεδομένων εκπομπής (Aleksandropoulou et al., 2004). Για τις προσομοιώσεις αυτές είχαν αρχικά χρησιμοποιηθεί δεδομένα εκπομπών του έτους 1997 και μετέπειτα του έτους 1999.
- Δημιουργία αλγορίθμων για την εισαγωγή των αρχικών και οριακών συγκεντρώσεων των ρύπων στο πλέγμα της εφαρμογής. Επίσης αναγωγή των χρήσεων γης στην κατηγοριοποίηση του μοντέλου UAM-AERO και αναγωγή στο μικρότερης διακριτότητας πλέγμα της εφαρμογής.
- Τροποποίηση αλγορίθμου για εξομάλυνση ($1^{\text{ου}}$ βαθμού) του ύψους αναμίξεως (spline interpolation) πριν τη χρησιμοποίησή του στις προσομοιώσεις. Πολύπλοκα τοπογραφικά ανάγλυφα, όπως αυτό της ΝΑ Ελλάδας, όπου διάσπαρτες νησιωτικές περιοχές παρεμβάλλονται στην επίπεδη θαλάσσια επιφάνεια, ενώ απότομοι ορεινοί όγκοι ανυψώνονται στην Κρήτη, δημιουργούν συχνά αριθμητικά σφάλματα στις προβλέψεις των μοντέλων. Η διαπίστωση ανάλογων προβλημάτων κατά τις πρώτες δοκιμαστικές προσομοιώσεις επέβαλαν την πραγματοποίηση της εξομάλυνσης αυτής.
- Επεξεργασία των μετρήσεων πεδίου σωματιδίων στο σταθμό Φοινοκαλιάς, για την εύρεση των συντελεστών που χρησιμοποιήθηκαν για τη χημική σύσταση και την κατά μέγεθος κατανομή της ολικής σωματιδιακής μάζας στις αρχικές και οριακές συγκεντρώσεις που εισήχθησαν για τις προσομοιώσεις.
- Βιβλιογραφική μελέτη για την εύρεση των συντελεστών που χρησιμοποιήθηκαν για τη χημική σύσταση και την κατά μέγεθος κατανομή της ολικής σωματιδιακής μάζας στις εκπομπές σωματιδίων που χρησιμοποιήθηκαν στις προσομοιώσεις. Επίσης πραγματοποιήθηκε διαχωρισμός των εκπομπών οξειδίων του αζώτου σε NO και NO₂, σύμφωνα με δεδομένα από τη βιβλιογραφία.
- Κατηγοριοποίηση των υδρογονανθράκων σύμφωνα με τις απαιτήσεις του χημικού μηχανισμού CBM-IV, ανάλογα με το είδος του δεσμού μεταξύ των ατόμων άνθρακα ή το είδος του μορίου, στην περίπτωση αρωματικών ενώσεων.
- Δημιουργία αλγορίθμου για την κατασκευή βάσης δεδομένων ωριαίων εκπομπών αερίων και σωματιδιακών ρύπων, για την περιοχή της ΝΑ Ελλάδας.
- Πραγματοποίηση των προσομοιώσεων στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, επεξεργασία και ανάλυση των αποτελεσμάτων. Στη συγκεκριμένη εργασία παρουσιάζονται προσομοιώσεις με εκπομπές από το έτος 1999, βελτιωμένης χωρικής και χρονικής ανάλυσης, με εκπομπές αερίων και σωματιδίων από τη φύση, διαχωρισμένων ως προς τη χημική σύσταση και το μέγεθος. Οι προσομοιώσεις αυτές αποτελούν τις πλέον πρόσφατα αναθεωρημένες και παρουσιάζονται ως πιο ολοκληρωμένες. Πέρα από αυτές, πραγματοποιήθηκε πλήθος προσομοιώσεων με εκπομπές ρύπων από τα έτη 1997 και 1999 (μεταξύ των οποίων η κύρια διαφορά εντοπίζεται στην ύπαρξη (1999) ή όχι (1997) συνεισφοράς από τη διεθνή και τοπική θαλάσσια συγκοινωνία), χωρίς βελτίωση της χωρικής κατανομής, αλλά με σταδιακές βελτιώσεις ως προς τη χρονική κατανομή. Επίσης, προσομοιώσεις με σταδιακές βελτιώσεις ως προς την εξέταση ή όχι εκπομπών από τη φύση (αερίων και σωματιδίων), την ύπαρξη ή όχι εκπομπών αερίων και σωματιδιακών ρύπων, τη χρήση διαφορετικών συντελεστών μείωσης των εκπομπών σκόνης, τη χρήση διαφορετικών συντελεστών για το διαχωρισμό των εκπομπών οξειδίων του αζώτου σε NO και NO₂, ώστε να βρεθεί η βέλτιστη σύγκλιση με τα πειραματικά δεδομένα (για τις περιπτώσεις σκόνης και NO_x), χωρίς παράλληλα να υπάρξει απόκλιση από τις βιβλιογραφικές αναφορές. Επίσης, προσομοιώσεις με εξέταση αποκλειστικά της ολικής σωματιδιακής μάζας (PM₁₀) και με εξέταση της ολικής μάζας, διαχωρισμένης ως προς τα χημικά συστατικά της, αλλά χωρίς κατανομή τους σε διαφορετικά

μεγέθη. Επίσης πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις με σταδιακή βελτίωση της κατακόρυφης κατανομής των μετεωρολογικών δεδομένων, κατά την αναγωγή τους στα ατμοσφαιρικά επίπεδα του μοντέλου UAM-AERO. Η ακολουθία αυτή των διαφορετικών προσομοιώσεων επέτρεψε τη σταδιακή βελτίωση των αποτελεσμάτων, με παράλληλο έλεγχο των παραμέτρων που επιδρούν στα αποτελέσματα του μοντέλου και το βαθμό στον οποίο αυτές επιδρούν (εξέταση ποιοτική).

- Επεξεργασία των μετρήσεων (πρόγραμμα SUB-AERO, μετρήσεις ΔΙ.ΠΕ.ΧΩ. για το Ηράκλειο) και πραγματοποίηση σύγκρισης αυτών με τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων στην περιοχή.

Να διευκρινιστεί ότι το χρονικό διάστημα που απαιτείται για κάθε προσομοίωση εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της κάθε ημέρας (κυρίως τις μετεωρολογικές παραμέτρους και την επίδρασή τους στη θερμοδυναμική του σχηματισμού αεροζόλ). Για τις προσομοιώσεις οι οποίες παρουσιάζονται στη συγκεκριμένη εργασία, το χρονικό διάστημα που απαιτήθηκε για την προσομοίωση 24 ωρών, κυμάνθηκε από 14 ώρες (για παράδειγμα, προσομοίωση της 13^{ης} Ιουλίου, 2000) έως 5 ημέρες (για παράδειγμα, προσομοίωση της 16^{ης} Ιουλίου, 2000), με μέσο χρονικό διάστημα ~2-3 ημέρες. Τα αρχεία εισόδου και εξόδου, για κάθε ημέρα προσομοίωσης (24 ώρες), είναι συνολικού μεγέθους ~600 MB, σε μορφή binary, για την εξοικονόμηση υπολογιστικής μνήμης. Οι προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν σε λειτουργικό σύστημα UNIX.

ΕΝΟΤΗΤΑ 1

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

1. ΑΕΡΙΑ ΦΑΣΗ

1.1 Εισαγωγή

Ανθρωπογενείς και βιογενείς εκπομπές αερίων χημικών ενώσεων διαχέονται στην ατμόσφαιρα και μεταφέρονται με τις αέριες μάζες σε μεγάλες αποστάσεις από τις πηγές εκπομπής τους. Ειδικότερα, οι εκπεμπόμενες χημικές ενώσεις καταλήγουν στο κατώτερο στρώμα της ατμόσφαιρας, που ονομάζεται τροπόσφαιρα. Στην τροπόσφαιρα υπάρχουν χιλιάδες χημικές ενώσεις, οργανικές και ανόργανες, οι οποίες μπορεί να βρίσκονται σε αέρια, υγρή ή στερεή φάση. Οι χημικές αυτές ενώσεις αντιδρούν μεταξύ τους, μέσω πολύπλοκων χημικών αντιδράσεων, που περιγράφονται από την Ατμοσφαιρική Χημεία. Η τροποσφαιρική χημεία περιλαμβάνει πλήθος αντιδράσεων, πολλές από τις οποίες οδηγούν στο σχηματισμό οξειδωτικών ενώσεων, καθώς υπάρχει τάση των συστατικών να περιέλθουν, μέσω των χημικών αντιδράσεων, σε πιο οξειδωμένες καταστάσεις. Οι αντιδράσεις οξειδωσης υποβοηθούνται από την ηλιακή ακτινοβολία, η οποία παρέχει την απαραίτητη ενέργεια για την έναρξη των φωτοχημικών αντιδράσεων. Ο οξειδωτικός χαρακτήρας της ατμόσφαιρας έχει καταστρεπτικές συνέπειες, λόγω της διάβρωσης που προκαλείται σε υλικά, καλλιέργειες, κλπ. Σημαντικό μέρος της τροποσφαιρικής χημείας καταλαμβάνουν οι αντιδράσεις σχηματισμού και καταστροφής όζοντος, οι οποίες συνιστούν τμήμα του φωτοχημικού κύκλου αντιδράσεων.

Το μεθάνιο αποτελεί τον αφθονέστερο υδρογονάνθρακα της ατμόσφαιρας. Η οξειδωσή του και γενικότερα η χημική συμπεριφορά του καθορίζουν την τροποσφαιρική χημεία σε αρύπαντες και απομονωμένες περιοχές (χημεία υποβάθρου, background chemistry). Σε περιοχές με έντονη ανθρωπογενή δραστηριότητα, εκλύεται στην ατμόσφαιρα πλήθος οργανικών και ανόργανων συστατικών (NO_x , VOCs, αρωματικοί υδρογονάνθρακες), η χημική συμπεριφορά των οποίων διαφοροποιεί τον αρχικό κύκλο αντιδράσεων (των αρύπαντων περιοχών), με αποτέλεσμα τη δευτερογενή παραγωγή ανώτερων υδρογονανθράκων (αλδευδών, κετονών, οργανικών οξέων) και τη μετατροπή των ανόργανων συστατικών σε οξέα. Σημαντική είναι επίσης η επίδραση των βιογενών εκπομπών υδρογονανθράκων (ισοπρενίου, τερπενίων, κ.ά.) στις συγκεντρώσεις του όζοντος, καθώς αλληλεπιδρούν με οξειδωτικά συστατικά της ατμόσφαιρας (ρίζες υδροξυλίου, νιτρικές ρίζες, ατομικό οξυγόνο, όζον), οδηγώντας στην παραγωγή υδρογονανθράκων, όπως για παράδειγμα φορμαλδεΰδη. Η παραγωγή φορμαλδεΰδης υποβοηθάει την έναρξη νέων φωτοχημικών αντιδράσεων, οι οποίες οδηγούν σε παραγωγή ή καταστροφή όζοντος, ανάλογα με τη διαθέσιμη ποσότητα οξειδίων του αζώτου στην ατμόσφαιρα. Οι παραπάνω αλληλεπιδράσεις συνιστούν ένα πολύπλοκο σύστημα αντιδράσεων.

Στα τοπικά επίπεδα ρύπανσης, πέρα από τη χημεία, συμβάλλει σημαντικά η μεταφορά ρύπων από άλλες περιοχές (Long-Range-Transport, LRTAP). Ο παράγοντας αυτός είναι περισσότερο καθοριστικός για σχετικά αρρύπαντες περιοχές, όπου οι τοπικές εκπομπές είναι χαμηλές. Οι χαμηλές αυτές εκπομπές οδηγούν στην παραγωγή χημικών συστατικών σε συγκεντρώσεις οι οποίες είναι μικρότερες από τις συγκεντρώσεις οι οποίες οφείλονται στη μεταφορά από μακρινές περιοχές. Στην περίπτωση αυτή συνεπώς, τα τοπικά επίπεδα ρύπων στην ατμόσφαιρα εξαρτώνται περισσότερο από την επίδραση των απομακρυσμένων περιοχών. Σύμφωνα με στοιχεία του Προγράμματος Παρακολούθησης και Εκτίμησης της Μεταφοράς Αερίων Ρύπων στην Ευρώπη (EMEP, EMEP/MSC-W Data Note (1/2004)), οι εκτός των Ελληνικών ορίων εκπομπές NMVOCs και NO_x οφείλονται για το 92% και 72%, αντίστοιχα, των εθνικών επιπέδων όζοντος, για το έτος 2002, στην Ελλάδα. Για το ίδιο έτος, μόνο το 39% των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων $\text{PM}_{2.5}$ οφείλεται σε εθνικές εκπομπές, ενώ η επίδραση ξένων εκπομπών ευθύνεται για το 69% της τοπικής εναπόθεσης θείου και το 75% της εναπόθεσης αζώτου. Ο χρόνος παραμονής των αερίων συστατικών στην ατμόσφαιρα εξαρτάται από τη δραστηριότητά τους ως χημικά συστατικά και από παράγοντες όπως η εναπόθεση.

1.2 Σύντομη επισκόπηση αέριων ατμοσφαιρικών χημικών ενώσεων στην τροπόσφαιρα

1.2.1 Όζον

Το τροποσφαιρικό όζον αποτελεί μικρό ποσοστό του ολικού όζοντος στην ατμόσφαιρα (~10%). Παράγεται δευτερογενώς κατά τις φωτοχημικές αντιδράσεις NO_x/VOCs στην ατμόσφαιρα. Μικρό ποσοστό του εισέρχεται από τη στρατόσφαιρα, με μέγιστη ροή στο Βόρειο Ημισφαίριο κατά την περίοδο της άνοιξης. Η κατακόρυφη κατανομή του όζοντος παρουσιάζει μέγιστο μεταξύ 20-30 km (στρατοσφαιρικό στρώμα όζοντος), με τιμή εξαρτώμενη από το γεωγραφικό πλάτος και την εποχή του έτους. Στα τροποσφαιρικά ύψη, οι συγκεντρώσεις του αυξάνονται με το ύψος, λόγω των εισροών όζοντος από τη στρατόσφαιρα και λόγω της αυξημένης φωτολυτικής ικανότητας της ατμόσφαιρας σε μεγαλύτερα υψόμετρα. Οι τιμές του όζοντος εξαρτώνται από τη φωτοχημική συμπεριφορά ανθρωπογενών ρύπων (NO_x και VOCs), με αποτέλεσμα οι τιμές του να είναι μεγαλύτερες στο Βόρειο Ημισφαίριο. Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται αυξητική τάση στις τροποσφαιρικές συγκεντρώσεις όζοντος (κατά περίπου 1ppb/έτος στην Ελλάδα).

Το όζον παρουσιάζει ημερήσια και εποχιακή πορεία, με μέγιστο την άνοιξη. Στην Ελλάδα το μέγιστο εμφανίζεται κατά τη θερινή περίοδο του έτους, λόγω αυξημένης φωτοχημικής δραστηριότητας. Η ημερήσια διακύμανση του όζοντος εξαρτάται από τον τύπο του περιβάλλοντος. Συνήθως παρουσιάζεται ένα ελάχιστο κατά τις πρώτες πρωινές ώρες και ένα μέγιστο νωρίς το απόγευμα. Η συμπεριφορά αυτή σχετίζεται με τις μεταβολές του ύψους αναμίξεως και τον εγκλωβισμό υψηλών συγκεντρώσεων NO κατά τη διάρκεια της νύχτας, με αποτέλεσμα η αντίδραση $\text{NO} + \text{O}_3$ να οδηγήσει σε ελαχιστοποίηση των συγκεντρώσεων όζοντος κατά τις πρώτες πρωινές ώρες. Οι μειωμένες τιμές O_3 οφείλονται επίσης σε ξηρή εναπόθεση, η οποία δεν αντισταθμίζεται από παραγωγή κατά τη διάρκεια της νύχτας. Η μέγιστη τιμή κατά τις απογευματινές ώρες σχετίζεται με φωτοχημική παραγωγή όζοντος και μεταφορά του από άλλες περιοχές. Η δευτερογενής παραγωγή του και η μεταφορά του από τον άνεμο έχουν ως συνέπεια υψηλότερες τιμές όζοντος να εμφανίζονται σε περιφερειακές περιοχές, σε σχέση με τον πυρήνα αστικών περιοχών. Τυπικές τιμές υποβάθρου O_3 κυμαίνονται μεταξύ 20-40 ppb. Στην Ελλάδα και ειδικότερα στην περιοχή του Αιγαίου, οι συγκεντρώσεις τροποσφαιρικού όζοντος είναι ιδιαίτερα υψηλές.

Οι μέγιστες τιμές όζοντος κατά τη θερινή περίοδο σχετίζονται με την αυξημένη ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας και τις υψηλές τιμές θερμοκρασίας, οι οποίες ευνοούν τις εκπομπές BVOCs και VOCs , καθώς και τη μειωμένη παραγωγή PAN , η οποία συνεπάγεται αυξημένες συγκεντρώσεις NO_x και ριζών. Η ύπαρξη στάσιμων μετεωρολογικών συνθηκών δεν ευνοεί την ανάμιξη των αέριων μαζών, οδηγώντας επίσης σε αυξημένες συγκεντρώσεις ρύπων.

1.2.2 Ενώσεις Αζώτου

Οι σημαντικότερες ενώσεις αζώτου στην ατμόσφαιρα είναι τα N_2O , NO_x ($\equiv \text{NO} + \text{NO}_2$), HNO_3 και NH_3 . Το N_2O εκπέμπεται από φυσικές πηγές. Το NO εκπέμπεται από φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές, ενώ το μεγαλύτερο μέρος του NO_2 σχηματίζεται δευτερογενώς, κατά την οξειδωση του NO . Το HNO_3 παράγεται κατά τις καύσεις, από την αντίδραση $\text{NO} + \text{O}_2$. Σημαντικά για τη νυχτερινή τροποσφαιρική χημεία είναι τα NO_3 και N_2O_5 . Συχνά τα παράγωγα των NO_x ομαδοποιούνται ως NO_y όπου:

$$\text{NO}_y \equiv \text{HNO}_3 + \text{HONO} + \text{NO}_3 + \text{N}_2\text{O}_5 + \text{HNO}_4 + \text{PAN} + \text{RONO}_2 + \text{ROONO}_2 \quad (1)$$

Η ομαδοποίηση αυτή δίνει τη δυνατότητα εξέτασης της συνολικής επίδρασης των δραστικών ενώσεων αζώτου στην τροποσφαιρική χημεία. Η απομάκρυνση του HNO_3 γίνεται κυρίως μέσω εναπόθεσης ή μέσω του σχηματισμού νιτρικών σωματιδίων. Το NO_2 και ιδιαίτερα το NO έχουν πολύ μικρό χρόνο ζωής. Μελέτες έχουν δείξει ότι για τη μετατροπή τους σε NO_y απαιτείται χρονικό διάστημα 4-20 ωρών (Seinfeld et al., 1998). Οι μικρότερες τιμές αντιστοιχούν σε περιβάλλοντα με αυξημένα επίπεδα ρύπανσης. Η τιμή $[\text{NO}_y] - [\text{NO}_x]$ εκφράζει την απώλεια NO_x , η οποία μπορεί να εκφραστεί ως παραγωγή O_3 και συνεπώς να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων $[\text{O}_3]$ σε

μια περιοχή (Trainer et al. (1991, 1993), Chameides et al. (1992), Olszyna et al. (1994) Kleinman et al. (1994)).

Οι κυριότερες πηγές της αμμωνίας είναι από την εκτροφή ζώων, τη λίπανση καλλιεργειών (υπαίθριες) και τη βιομηχανία (αστικές). Απομακρύνεται από την ατμόσφαιρα μέσω υγρής και ξηρής εναπόθεσης και έχει μέσο χρόνο ζωής ~10 ημέρες. Οδηγεί στην παραγωγή ιόντων αμμωνίου και συμβάλλει στην ουδετεροποίηση των όξινων αεροζόλ.

1.2.3 Ενώσεις θείου

Οι κυριότερες ενώσεις θείου είναι τα H_2S , DMS (CH_3SCH_3), CS_2 , OCS και SO_2 . Σημαντική ένωση, για την παραγωγή σωματιδίων (SO_4^- και SO_3^-) και την όξινη εναπόθεση είναι επίσης το H_2SO_4 , το οποίο προκύπτει από την οξείδωση του SO_2 μέσω των:



Ο χρόνος ζωής του SO_2 βάσει της αντίδρασης αυτής είναι ~1 εβδομάδα. Τα SO_4^- , SO_3^- , H_2SO_4 και SO_2 είναι οι περισσότερο υδροδιαλυτές ενώσεις θείου. Οι πηγές του SO_2 είναι κυρίως ανθρωπογενείς (χρήση ορυκτών καυσίμων) και η απομάκρυνσή του από την ατμόσφαιρα γίνεται μέσω υγρής και ξηρής εναπόθεσης. Οι πηγές των DMS και OCS είναι κυρίως φυσικές (ωκεανοί).

1.2.4 Πτητικοί υδρογονάνθρακες

Στην κατηγορία αυτή εντάσσεται το σύνολο των υδρογονανθράκων που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα. Η προέλευσή τους είναι κυρίως ανθρωπογενής (κίνηση τροχοφόρων, χρήση διαλυτών, κ.ά.).

1.2.5 Βιογενείς υδρογονάνθρακες

Οι βιογενείς υδρογονάνθρακες (BVOCs) είναι αλκένια και κυκλοαλκένια, τα οποία εκπέμπονται από τη βλάστηση. Ο ρυθμός εκπομπής τους συνήθως εξαρτάται από το είδος του φυτού. Λόγω του διπλού δεσμού τους, αντιδρούν κατά τη διάρκεια της ημέρας με ρίζες OH^\bullet , O_3 και κατά τη διάρκεια της νύχτας με ρίζες NO_3 . Σημαντικότεροι BVOCs είναι το ισοπρένιο και τα τερπένια.

Το ισοπρένιο αποτελεί τον μεγαλύτερο σε αφθονία βιογενή υδρογονάνθρακα. Οι εκπομπές του εξαρτώνται από τη θερμοκρασία αλλά και την ύπαρξη ακτινοβολίας σε μήκη κύματος κατάλληλα για να προκαλέσουν ενεργειακά την έναρξη της φωτοσυνθετικής δραστηριότητας. Οι εκπομπές ισοπρενίου οφείλονται στη διεργασία της φωτοσύνθεσης και της αναπνοής του φυτού. Αντίθετα, οι εκπομπές τερπενίων σχετίζονται με την ποσότητα τερπενοειδών στα φύλλα του φυτού και συνεπώς είναι συνάρτηση περισσότερο της θερμοκρασίας και όχι της ακτινοβολίας.

Η εκτίμηση των εκπομπών των βιογενών υδρογονανθράκων εμπεριέχει ακόμα πολλές αβεβαιότητες. Συνήθως είναι συνδυασμός εμπειρικών αλγορίθμων εμπλουτισμένων με πληροφορίες από μετρήσεις ρυθμών εκπομπής, δεδομένων χρήσης γης και στοιχείων πυκνότητας βιομάζας (biodensity), τα οποία χρησιμοποιούνται για τη μετατροπή των ρυθμών εκπομπής των φυτών σε ροή εκπομπής υδρογονανθράκων στην ατμόσφαιρα. Οι εκπομπές ισοπρενίου υπολογίζονται συναρτήσει της φωτοσυνθετικής ακτινοβολίας και της θερμοκρασίας, ενώ οι εκπομπές τερπενίων συναρτήσουν μόνο της θερμοκρασίας. Η οξείδωση του ισοπρενίου οδηγεί σε παραγωγή HCHO, μεθακρολεΐνης (methacrolein) και μεθυλοβινυλο-κετόνης (methyl vinyl ketone), προϊόντων δραστικών, τα οποία φωτολύονται και αντιδρούν με OH^\bullet και O_3 .

1.3 Χημικές Αντιδράσεις στην Ατμόσφαιρα

Η έναρξη των φωτοχημικών αντιδράσεων στην ατμόσφαιρα οφείλεται στην ύπαρξη δραστικών ριζών, με κυριότερες τις ρίζες OH^\bullet και HO_2^\bullet . Οι ρίζες OH^\bullet χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα ($\sim 10^6$ μόρια/ cm^{-3} κατά τη διάρκεια της ημέρας) και παράγονται κυρίως κατά τη φωτόλυση του όζοντος (αντιδράσεις (A-4)-(A-5)) και του νιτρώδους οξέος (A-6):



Από τις αντιδράσεις (A-4)-(A-5) και (A-6) κυριότερη είναι η φωτόλυση του όζοντος. Η ρίζα OH^\bullet δεν αντιδρά με το O_2 , ένα από τα μεγαλύτερα σε αφθονία οξειδωτικά συστατικά της ατμόσφαιρας, με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις του να διατηρούνται σε υψηλά επίπεδα και να επιτρέπουν την αντίδρασή του με άλλα συστατικά της ατμόσφαιρας. Τα αέρια αυτά είναι στην πλειοψηφία τους οργανικά ιχνοστοιχεία (trace gases), καθώς η ρίζα OH^\bullet δεν αντιδρά απ' ευθείας με τα κυριότερα ανόργανα αέρια (NO_2 , CO_2 , N_2 , O_2 ή H_2O). Συνεπώς το τροποσφαιρικό O_3 , μέσω της παραγωγής OH^\bullet , καθορίζει έμμεσα την οξειδωτική ικανότητα της τροπόσφαιρας.

Σύμφωνα με την κλασική φωτοχημική θεωρία, η εμφάνιση όζοντος στην τροπόσφαιρα σχετίζεται με τη φωτόλυση του NO_2 :



όπου το M είναι ένα μόριο το οποίο χρειάζεται για τη διατήρηση της ενέργειας ($\text{M}=\text{O}_2$, N_2). Οι αντιδράσεις αυτές συνιστούν έναν επαναλαμβανόμενο κύκλο και δεν οδηγούν σε παραγωγή ή καταστροφή όζοντος στην ατμόσφαιρα. Για να υπάρξει παραγωγή όζοντος θα πρέπει στο παραπάνω σύστημα να παρεμβληθεί αντίδραση η οποία να οδηγεί σε οξείδωση του NO, χωρίς ταυτόχρονη καταστροφή όζοντος. Στην ατμόσφαιρα παραγωγή NO_2 μπορεί να γίνει μέσω της αντίδρασης των NO με υπεροξειδικές ρίζες (RO_2^\bullet , συνηθέστερα του HO_2^\bullet).

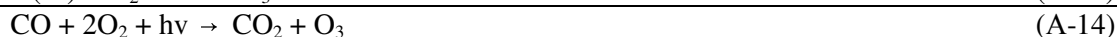
Συστατικά επομένως που καθορίζουν την παραγωγή όζοντος στην ατμόσφαιρα είναι τα οξειδία του αζώτου (NO_x) και οι πτητικοί υδρογονάνθρακες (VOCs). Η μεταβολή των συγκεντρώσεων O_3 με τη μεταβολή των συγκεντρώσεων $[\text{NO}_x]$ και $[\text{VOCs}]$ δεν είναι γραμμική. Τα NO_x ανταγωνίζονται με τους VOCs για τη δέσμευση των ριζών OH^\bullet . Για τιμές του λόγου:

$$\frac{[\text{VOCs}]}{[\text{NO}]_x} = \frac{5,5}{1} \quad (2)$$

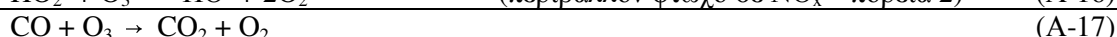
ο ρυθμός αντίδρασης VOCs-OH^\bullet ισούται με το ρυθμό αντίδρασης $\text{NO}_x\text{-OH}^\bullet$. Σε κεντρικά σημεία αστικών περιοχών και στο εσωτερικό θυσάνων, η τιμή του λόγου (1) είναι δυνατό να μειωθεί σημαντικά, με αποτέλεσμα την καταστροφή O_3 . Σε υπαίθρια περιβάλλοντα ευνοείται η παραγωγή όζοντος (τιμή λόγου $\geq \frac{5,5}{1}$). Η αύξηση των συγκεντρώσεων VOCs οδηγεί σε αύξηση των τροποσφαιρικών επιπέδων O_3 . Αντίθετα, μείωση των συγκεντρώσεων NO_x κάτω από ορισμένα όρια είναι δυνατό να προκαλέσει καταστροφή όζοντος. Τα επίπεδα NO_x επομένως είναι δυνατό να καθορίσουν την ικανότητα ενός περιβάλλοντος για παραγωγή ή καταστροφή O_3 .

Το φωτοχημικό σύστημα αντιδράσεων είναι ιδιαίτερα πολύπλοκο και για την κατανόησή του θα πρέπει να περιγραφεί σταδιακά. Θα θεωρήσουμε την απλούστερη περίπτωση, όπου στην ατμόσφαιρα υπάρχουν μόνο CO και NO_x . Σε περιβάλλον CO- NO_x , το CO δεν αντιδρά άμεσα με τα NO_x . Για την

έναρξη του φωτοχημικού κύκλου, οι ρίζες υδροξυλίου αντιδρούν στην ατμόσφαιρα με CO, σύμφωνα με τις:

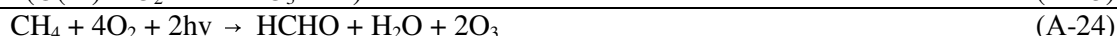
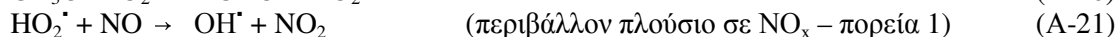


Σε περιβάλλον φτωχό σε NO_x:

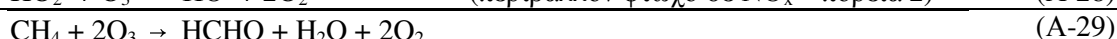
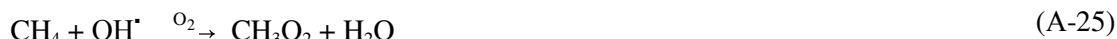


Η οξείδωση επομένως του CO οδηγεί σε παραγωγή ή καταστροφή όζοντος, ανάλογα με τη διαθέσιμη ποσότητα NO_x στην ατμόσφαιρα. Περιβάλλον πλούσιο σε NO_x θεωρείται η ατμόσφαιρα όπου ο ρυθμός παραγωγής NO_x υπερβαίνει το ρυθμό παραγωγής ελευθέρων ριζών (Kleinmann, 1991). Σε περιβάλλον φτωχό σε NO_x, οι ρίζες που βρίσκονται σε πλεόνασμα αντιδρούν μεταξύ τους και απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα.

Το μεθάνιο αποτελεί έναν από τους μεγαλύτερους σε αφθονία υδρογονάνθρακες, με αποτέλεσμα η χημεία του να συνιστά σημαντικό τμήμα της τροποσφαιρικής χημείας. Η οξείδωση του CH₄ μπορεί να θεωρηθεί ότι περιγράφει την τροποσφαιρική χημεία σε αλύπαντα περιβάλλοντα. Σε περιβάλλον πλούσιο σε NO_x, η οξείδωση του μεθανίου περιγράφεται από το κυκλικό σύστημα αντιδράσεων:



Σε περιβάλλον επομένως πλούσιο σε οξειδία του αζώτου, η οξείδωση του μεθανίου οδηγεί σε παραγωγή O₃. Απουσία επαρκών συγκεντρώσεων NO_x (περιβάλλον φτωχό σε NO_x), η ρίζα HO₂[•] θα αντιδράσει με O₃, οδηγώντας τελικά σε καταστροφή όζοντος στην ατμόσφαιρα:

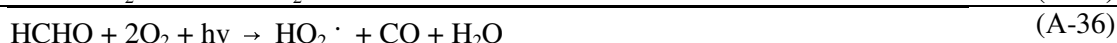


Η παραγόμενη φορμαλδεΐδη φωτολύεται (κύκλος (Α)) ή οξειδώνεται από τις ρίζες OH[•] (κύκλος (Β)). Οι αντιδράσεις έχουν την ίδια περίπου πιθανότητα να πραγματοποιηθούν (ίδιας τάξης μεγέθους τιμή ρυθμού αντίδρασης) και μπορούμε κατά μέσο όρο να θεωρήσουμε ότι έχουν σαν αποτέλεσμα την παραγωγή ενός μορίου HO₂[•]:

(Α) Φωτόλυση φορμαλδεϋδης



(Β) Οξείδωση φορμαλδεϋδης



Το αποτέλεσμα και στις δύο περιπτώσεις είναι η παραγωγή HO_2^\bullet , το οποίο, ανάλογα με τις διαθέσιμες συγκεντρώσεις NO_x , θα ακολουθήσει μία από τις προαναφερθείσες πορείες (1) ή (2), οδηγώντας σε παραγωγή ή καταστροφή όζοντος.

Το τελικό στάδιο στους παραπάνω κύκλους είναι η παραγωγή HNO_3 :



ή, στην περίπτωση χαμηλών συγκεντρώσεων NO_x :

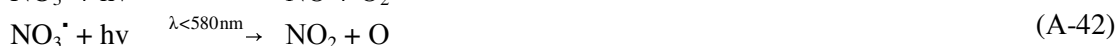
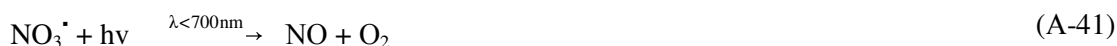


1.3.1 Αντιδράσεις κατά τη διάρκεια της νύχτας

Με τη δύση του ήλιου, τα επίπεδα OH^\bullet μειώνονται δραματικά και η έναρξη των αντιδράσεων πυροδοτείται από τις ρίζες NO_3^\bullet , τα επίπεδα των οποίων αυξάνονται τις νυχτερινές ώρες. Η παραγωγή ριζών NO_3^\bullet , η οποία οδηγεί τελικά και σε σχηματισμό N_2O_5 , γίνεται μέσω των αντιδράσεων:



Η φωτόλυση των NO_3^\bullet είναι πολύ γρήγορη, με αποτέλεσμα τα επίπεδα τους κατά τη διάρκεια της ημέρας να είναι χαμηλά και να μη συμμετέχουν ουσιαστικά στον ημερήσιο φωτοχημικό κύκλο αντιδράσεων:



Η ετερογενής υδρόλυση του N_2O_5 μπορεί να οδηγήσει σε παραγωγή σωματιδίων.

1.3.2 Χημεία πτητικών υδρογονανθράκων NMVOCs

Η τροποσφαιρική χημεία των NMVOCs βασίζεται στους παραπάνω κύκλους αντιδράσεων. Είναι όμως πιο περίπλοκη, λόγω του μεγάλου αριθμού NMVOCs.

Αλκάνια

Ακολουθούν τις αντιδράσεις του CH₄, θεωρώντας όπου -H ένα ή περισσότερα αλκύλια -R. Κατά τη διάρκεια της ημέρας αντιδρούν με ρίζες OH[•], ενώ τις νυχτερινές ώρες αντιδρούν με ρίζες NO₃[•]. Κατά τις αντιδράσεις αυτές αποσπάται ένα άτομο -H από το δεσμό C-H και σχηματίζονται RO₂[•], τα οποία στη συνέχεια αντιδρούν με NO, NO₂, HO₂[•], για την παραγωγή αντίστοιχα RONO₂, ROONO₂ και ROOH. Διαφορετικά, τα RO₂[•] θα αντιδράσουν μεταξύ τους. Για παράδειγμα, η τελική επίδραση της φωτοοξειδωσης του προπανίου είναι η μετατροπή δύο μορίων NO σε ένα μόριο NO₂, η παραγωγή ακετόνης και η επαναδημιουργία μιας ρίζας OH[•]. Στην περίπτωση των ανώτερων αλκανίων είναι δυνατή η παραγωγή νιτρικών αλκυλίων στη θέση των NO₂ και RO[•]. Τα μεγάλα RO[•] είναι δυνατό να υποστούν ισομέρεια και να αντιδράσουν με O₂.

Αλκένια

Τα αλκένια αποτελούν συστατικά της βενζίνης και συνεπώς η χημεία τους γίνεται σημαντική σε αστικά περιβάλλοντα. Οξειδώνονται από τις ρίζες OH[•], ενώ, λόγω του διπλού δεσμού C=C, αντιδρούν επίσης με τα O, O₃ και NO₃[•], τα οποία προστίθενται στο διπλό δεσμό. Η αντίδραση με O δεν είναι σημαντική, λόγω των χαμηλών συγκεντρώσεων των ατόμων O στην ατμόσφαιρα. Οι αντιδράσεις με OH[•] (ημέρα) και NO₃[•] (νύχτα) καταλήγουν, μεταξύ άλλων, σε παραγωγή HCHO στην ατμόσφαιρα.

Αρωματικοί υδρογονάνθρακες

Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες αντιδρούν με OH[•], το οποίο, στην περίπτωση ενώσεων που έχουν τη δομή του βενζολίου, αποσπά ένα άτομο -H από το δεσμό C-H, οδηγώντας στο σχηματισμό βενζαλδευδών. Αντίθετα, στην περίπτωση ενώσεων με δομή ανάλογη του τολουολίου, οι OH[•] προστίθενται στο μόριο του αρωματικού υδρογονάνθρακα. Παραδείγματα προϊόντων της οξειδωσης τολουολίου είναι η γλυοξάλη (glyoxal), η μεθυλο-γλυοξάλη (methyl-glyoxal), η 1,4-βουτενεδιάλη (1,4-butenedial) και η μεθυλο-βουτενεδιάλη (methyl butenedial).

Αλδεΐδες και ενώσεις PAN

Οι ανώτερες αλδεΐδες (RCHO) εκδηλώνουν συμπεριφορά ανάλογη της HCHO, οδηγώντας τελικά, υπό συνθήκες περίσσειας NO_x, σε παραγωγή PAN (RC(O)OONO₂) στην ατμόσφαιρα. Κατά τη διάρκεια της νύχτας, οι αλδεΐδες οξειδώνονται από τις νιτρικές ρίζες. Η αντίδραση όμως αυτή δε θεωρείται σημαντική. Οι ενώσεις της κατηγορίας PAN διασπώνται σε θερμοκρασίες υψηλότερες αυτών που επικρατούν στην ανώτερη τροπόσφαιρα. Είναι ενώσεις σχετικά δυσδιάλυτες και αντιδρούν με βραδείς ρυθμούς με τις ρίζες OH[•], συνεπώς χαρακτηρίζονται από μεγάλους ατμοσφαιρικούς χρόνους ζωής. Η ιδιότητά τους αυτή επιτρέπει τη μεταφορά των ενώσεων PAN σε μεγάλες αποστάσεις και συνεπώς δρουν, με τον τρόπο αυτό, ως δεξαμενές μεταφοράς NO_x. Κατά τη διάρκεια της νύχτας, η θερμική διάσπαση του PAN σε περιβάλλον πλούσιο σε NO_x οδηγεί στην παραγωγή μεθυλικής υπεροξειδικής ρίζας (MEOH) (RO₂[•]) η οποία μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή HCHO και τελικά στη δημιουργία δραστικών συστατικών, τα οποία θα ενεργοποιηθούν με την ανατολή του ηλίου. Οι ενώσεις PAN διασπώνται θερμικά μέσω των αντίστροφων αντιδράσεων παραγωγής τους από τις αλδεΐδες:



Κετόνες

Οξειδώνονται από τις ρίζες OH[•], οδηγώντας στο σχηματισμό αλδευδών και PAN. Η φωτόλυσή τους θεωρείται δευτερεύουσας σημασίας.

1.4 Στοιχεία υδατικής χημείας στην ατμόσφαιρα – αντιδράσεις σε υδατική φάση

Το υδατικό στοιχείο αποτελεί ένα από τα σπουδαιότερα ατμοσφαιρικά συστατικά. Αέρια συστατικά διαλύονται σε σταγονίδια (ομίχλης, νεφών), με αποτέλεσμα την παρουσία τους σε μορφή ιόντων και τη μεταβολή των ρυθμών των χημικών αντιδράσεων. Μετά την δημιουργία μιας σταγόνας στην ατμόσφαιρα, ακολουθεί διάλυση σε αυτήν των αερίων που έρχονται σε επαφή με αυτήν. Οι χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στη σταγόνα διαφοροποιούν την αρχική τιμή pH της σταγόνας. Οι μεταβολές αυτές στο pH καθορίζουν τη χρονική μεταβολή στη χημική σύσταση της σταγόνας.

Η ισορροπία ενός διαλυμένου συστατικού μεταξύ αέριας και υδατικής φάσης:



περιγράφεται από το νόμο του Henry:

$$[A(aq)] = H_A p_A \quad (3)$$

όπου H_A ($\text{mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1} \equiv \text{M atm}^{-1}$) η σταθερά του Henry, p_A (atm) η μερική πίεση του συστατικού A στην αέρια φάση και $[A(aq)]$ η μοριακότητα κατά όγκο (molarity, M) του A (moles διαλυμένου συστατικού ανά L διαλύτη) σε ισορροπία με την p_A . Η τιμή H_A είναι χαρακτηριστική του κάθε συστατικού και γενικά αυξάνεται με τη θερμοκρασία. Αέρια με τιμές $H_A > 10^5 \text{ M atm}^{-1}$ θεωρούνται ευδιάλυτα, ενώ δυσδιάλυτα είναι τα αέρια με $H_A < 10^3 \text{ M atm}^{-1}$ και μέτρια διαλυτά τα αέρια με $10^3 \text{ M atm}^{-1} < H_A < 10^5 \text{ M atm}^{-1}$. Στη δεύτερη κατηγορία κατατάσσονται τα NO, NO₂, O₃ και VOCs. Ευδιάλυτα αέρια είναι για παράδειγμα τα SO₂, HNO₃, NH₃, CO. Σε διαλυμένη μορφή είναι επίσης δυνατό να βρεθεί η HCHO.

1.4.1 Υδατική φάση SO₂ σε ισορροπία

Η υδατική χημεία του SO₂ αποτελεί μία από τις σημαντικότερες αντιδράσεις στο εσωτερικό των σταγονιδίων ομίχλης και νεφών. Κατά τη υδρόλυσή του, το SO₂ δίσταται στα ιόντα:



Η συνολική διαλυμένη ποσότητα S θα ισούται με:

$$S(\text{IV}) = [\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}] = H_{S(\text{IV})}^* p_{\text{SO}_2} \quad (4)$$

όπου $H_{S(\text{IV})}^*$ ο ενεργός συντελεστής Henry (H) για το SO₂ ο οποίος εκφράζει την αύξηση της διαλυμένης ποσότητας με την αύξηση της τιμής pH του διαλύματος πέρα από την προβλεπόμενη από το νόμο του Henry τιμή. Στην περίπτωση του SO₂, η αύξηση στην $[S(\text{IV})]$ οφείλεται σε αυξήσεις των συγκεντρώσεων $[\text{HSO}_3^-]$ και $[\text{SO}_3^{2-}]$. Από το μοριακό κλάσμα του κάθε ιόντος είναι δυνατό να υπολογιστεί ποιο θα υπερισχύσει για κάθε τιμή του pH. Για χαμηλές τιμές pH (pH < 2), όλο το θείο βρίσκεται ως SO₂·H₂O (hydrated SO₂). Για τιμές 2 < pH < 7, το μεγαλύτερο ποσοστό διαλυμένου θείου αποτελείται από HSO₃⁻ (bisulfite ion), ενώ σε διαλύματα με τιμή pH < 7 κυριαρχεί το ιόν SO₃²⁻ (sulfite ion).

Υπό μορφή S(IV) (υδατική φάση), το θείο είναι δυνατό να αντιδράσει με O₃, H₂O₂, OH[•], PAN, O₂, NO₃, NO₂, HCHO, Cl⁻² κ.ά. Παρά την ενίσχυση των ρυθμών οξειδωσης από το O₃ σε υδατική φάση, η οξειδωση του SO₂ από το υπεροξείδιο του υδρογόνου αποτελεί μια από τις σημαντικότερες αντιδράσεις οι οποίες λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό των σταγονιδίων, κυρίως λόγω των πολύ μεγάλυ-

τερων συγκεντρώσεων διαλυμένου H_2O_2 . Η αντίδραση είναι πολύ γρήγορη και έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό H_2SO_4 :



Ο ρυθμός αντίδρασης είναι ανεξάρτητος της τιμής pH. Η οξείδωση του $[\text{S(IV)}]$ από τις ρίζες OH^\bullet είναι πολύπλοκη, γιατί οδηγεί στο σχηματισμό μεγάλου αριθμού ανιόντων (HSO_3^- , HSO_5^- , SO_3^{2-} , SO_3^- , SO_4^- , SO_5^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), καθένα από τα οποία είναι δυνατό να οξειδωθεί εκ νέου από OH^\bullet , αυξάνοντας τον ολικό ρυθμό αντίδρασης. Το τελικό αποτέλεσμα είναι η μετατροπή του S(IV) σε S(VI) . Ο υπολογισμός του ρυθμού της αντίδρασης είναι πολύπλοκος, καθώς αποτελεί συνάρτηση πολλών παραμέτρων. Σε γενικές γραμμές, ο ρυθμός αντίδρασης του διαλυμένου SO_2 είναι υψηλότερος από το ρυθμό με τον οποίο αντιδρά όταν βρίσκεται σε αέρια φάση.

1.4.2 Υδατική χημεία νιτρικών ριζών

Η υδατική χημεία των νιτρικών ριζών είναι σημαντική κατά τη διάρκεια της νύχτας. Το N_2O_5 είναι ευδιάλυτο αέριο, οπότε συνήθως θεωρείται ότι στο εσωτερικό σταγονιδίων βρίσκεται εξολοκλήρου σε υδατική φάση:



Παρουσία ιόντων χλωρίου, οδηγεί στο σχηματισμό ριζών χλωρίου:



διαφορετικά συνεισφέρει στις οξειδωτικές αντιδράσεις του SO_2 , μέσω της παραγωγής θεικών ριζών:

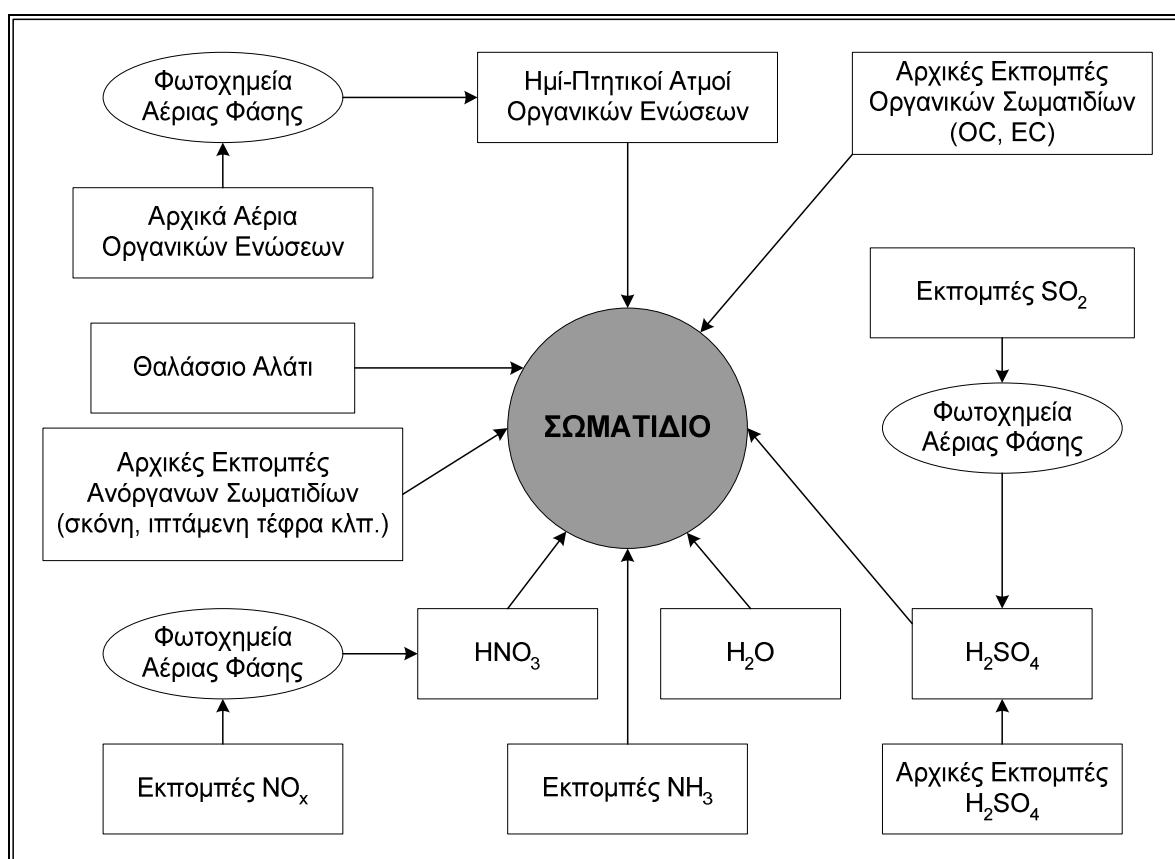


2. ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗ ΦΑΣΗ

2.1 Εισαγωγή

Ως ατμοσφαιρικά αιωρούμενα σωματίδια θεωρούνται το σύνολο των σωματιδίων που ανιχνεύονται στην ατμόσφαιρα (για παράδειγμα σκόνη, ομίχλη, αιθαλομίχλη, τέφρα, καπνός, θαλάσσια υδροσταγονίδια, σωματίδια ηφαιστειακής προέλευσης, σωματίδια αλάτων, οργανικά σωματίδια). Ο όρος «αεροζόλ» αναφέρεται στην ποσότητα υγρών ή/και στερεών σωματιδίων που αιωρούνται μέσα σε ένα αέριο μέσο (ο όρος εμπεριέχει τα σωματίδια και το μέσο αιώρησης). Η σύσταση και η συμπεριφορά των σωματιδίων συνδέεται άμεσα με εκείνη του περιβάλλοντος αερίου. Καταχρηστικά, η χρήση του όρου αεροζόλ αναφέρεται συχνά μόνο στα αιωρούμενα σωματίδια, παραλείποντας το μέσο αιώρησης (αέρας) (Seinfeld, 1998). Σε αντίθεση με τους αέριους ρύπους, τα σωματίδια δεν αποτελούν συγκεκριμένη χημική οντότητα, αλλά ένα μίγμα υλικών από διαφορετικές πηγές, ποικίλων μεγεθών, χημικής σύστασης, φάσης, σχηματοποιήσεων, φυσικών και θερμοδυναμικών ιδιοτήτων.

Ανάλογα με τα αίτια της εμφάνισής τους στην ατμόσφαιρα, τα σωματίδια διακρίνονται σε πρωτογενή και δευτερογενή. Ως πρωτογενή χαρακτηρίζονται εκείνα τα οποία εκπέμπονται απ' ευθείας στην ατμόσφαιρα και η χημική τους σύσταση παραμένει, από τη στιγμή της έκλυσής τους, αναλλοίωτη. Αντίθετα, τα δευτερογενή σωματίδια είναι προϊόντα χημικής μετατροπής προδρόμων αερίων ενώσεων (Seinfeld (1998), EPA (2003)).



Σχήμα 2: Παράγοντες που επηρεάζουν την εμφάνιση ατμοσφαιρικών αιωρουμένων σωματιδίων.

2.2 Πρωτογενείς εκπομπές ατμοσφαιρικών αιωρούμενων σωματιδίων

Οι πηγές των ατμοσφαιρικών αιωρούμενων σωματιδίων μπορεί να είναι φυσικές ή ανθρωπογενείς. Σημαντικές φυσικές πηγές σωματιδίων είναι το έδαφος, τα ηφαίστεια, οι ωκεανοί, η καύση βιομάζας. Οι φυσικές εκπομπές αεροζόλ υπερβαίνουν τις ανθρωπογενείς και επηρεάζουν τις ολικές συγκεντρώσεις σωματιδίων κυρίως σε παγκόσμια κλίμακα (Singh, 1995). Οι ανθρωπογενείς πηγές εντοπίζονται στις βιομηχανικές διεργασίες, τις διαφεύγουσες εκπομπές, τις μη βιομηχανικές καύσεις και τις εκπομπές από τα μέσα μεταφοράς. Οι εκπομπές από τα μέσα μεταφοράς σχετίζονται με την καύση πετρελαιοειδών καυσίμων και με σωματίδια από τη φθορά των ελαστικών (σωματίδια άνθρακα) και των φρένων (σωματίδια ασβέστου και άνθρακα) των τροχοφόρων. Στην πρώτη περίπτωση, η χημική σύσταση των σωματιδίων περιλαμβάνει ενώσεις μολύβδου, άνθρακα και θείου, ενώ το μέγεθός τους δεν υπερβαίνει το 1 μm .

Οι διαφεύγουσες εκπομπές περιλαμβάνουν ανθρωπογενείς εκπομπές σωματιδίων, η προέλευση των οποίων δεν μπορεί να καθοριστεί επακριβώς (Seinfeld, 1998), σχετίζεται όμως με την παραγωγή και επεξεργασία προϊόντων που προέρχονται από ορυκτά και μέταλλα, την παραγωγή και επεξεργασία τροφίμων (βιομηχανικές διαφεύγουσες εκπομπές), με εκπομπές σκόνης από τους δρόμους, κατασκευαστικές και αγροτικές δραστηριότητες και με εκπομπές από φωτιές (μη βιομηχανικές διαφεύγουσες εκπομπές). Συχνά, σε τοπικό επίπεδο, οι διαφεύγουσες εκπομπές υπερβαίνουν εκείνες των υπολοίπων πηγών. Η επίδρασή τους όμως δεν θεωρείται ιδιαίτερα σημαντική, λόγω του μεγάλου μεγέθους των σωματιδίων, το οποίο έχει σαν αποτέλεσμα τη γρήγορη βαρυτική κατακρήμνισή τους.

2.3 Δευτερογενής παραγωγή ατμοσφαιρικών αιωρούμενων σωματιδίων

Δευτερογενής παραγωγή σωματιδίων είναι δυνατό να συμβεί κατά τις χημικές αντιδράσεις ελεύθερων, απορροφημένων ή διαλυμένων αερίων (για παράδειγμα O_2 , H_2O , O_3 , ρίζες όπως OH^\bullet και NO_3^\bullet , SO_2 , NO_x και ανθρωπογενών ή βιογενών υδρογονανθράκων). Οι διεργασίες δευτερογενούς παραγωγής σωματιδίων μπορούν να οδηγήσουν είτε στο σχηματισμό νέων σωματιδίων, είτε στην προσθήκη σωματιδιακής ύλης σε προϋπάρχοντα σωματίδια. Τέτοιες διεργασίες είναι η συμύκνωση πρόδρομων αερίων ενώσεων (η οποία ευθύνεται για το μεγαλύτερο ποσοστό παραγωγής), η πυρηνοποίηση αερίων χαμηλής πτητικότητας και η συσσωμάτωση. Αναλυτικότερη περιγραφή των διεργασιών αυτών γίνεται σε επόμενη ενότητα. Τα παραγόμενα σωματίδια χαρακτηρίζονται στην πλειοψηφία τους από μικρά μεγέθη. Εξάιρεση αποτελεί η διεργασία της συσσωμάτωσης, η οποία είναι δυνατό να οδηγήσει στην εμφάνιση μεγαλύτερων σωματιδίων.

Ο δευτερογενής σχηματισμός σωματιδίων εξαρτάται από παράγοντες όπως η συγκέντρωση πρόδρομων ενώσεων, η συγκέντρωση δραστικών αερίων ενώσεων, οι ατμοσφαιρικές συνθήκες (ηλιακή ακτινοβολία και σχετική υγρασία (RH)) και ο βαθμός αλληλεπίδρασης μεταξύ των πρόδρομων αερίων ενώσεων με προϋπάρχοντα σωματίδια. Οι αέριες ενώσεις που ευθύνονται για τη δευτερογενή παραγωγή μπορεί να προέρχονται από άμεση εκπομπή (πρωτογενείς) ή να έχουν παραχθεί στην ατμόσφαιρα (δευτερογενείς). Συνεπώς η συσχέτιση των δευτερογενών σωματιδίων με τις πηγές των πρόδρομων ενώσεων τους είναι διαδικασία η οποία εμπεριέχει μεγάλη αβεβαιότητα.

Οι περισσότερες θεικές και νιτρικές ενώσεις, καθώς και μέρος των οργανικών ενώσεων που απαντώνται σε σωματιδιακή μορφή, προέρχονται από χημικές αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα. Το μεγαλύτερο ποσοστό της ανθρωπογενούς συμμετοχής στην εμφάνιση αιωρούμενων σωματιδίων σχετίζεται με δευτερογενή παραγωγή. Ανθρωπογενής δευτερογενής παραγωγή σωματιδίων παρατηρείται κατά κύριο λόγο κατά την καύση πετρελαιοειδών (fuel combustion) στα μηχανοκίνητα οχήματα και τις βιομηχανίες παραγωγής ενέργειας. Παρ' όλα αυτά, η παραγωγή σωματιδίων στην ατμόσφαιρα είναι δυνατό να οφείλεται και σε φυσικές εκπομπές, από την οξείδωση φυσικά εκπεμπόμενων θειούχων ενώσεων (DMS , CS_2 (carbon disulfide), COS (carbonyl sulphide), μεθυλικές μερκαπτάνες (methyl mercaptans), κ.ά.). Τα δευτερογενή φυσικά νιτρικά αεροζόλ προέρχονται κυρίως από βιογενείς εκπομπές NO και το 80% των σωματιδίων αυτών χαρακτηρίζονται από μεγέθη μικρότερα του 1 μm .

Πίνακας 1: Σύγκριση μεταξύ λεπτών και χονδρών σωματιδίων (Wilson and Suh, 1997).

	Λεπτά		Χονδρά
	Υπέρλεπτα	Περιοχή συσσώρευσης	
Διεργασία σχηματισμού	Καύσεις Διεργασίες σε υψηλές θερμοκρασίες Ατμοσφαιρικές αντιδράσεις		Διάσπαση μεγάλων στερεών/σταγόνων
Σχηματισμός από:	Πυρηνοποίηση Συμπύκνωση Συσσωμάτωση	Συμπύκνωση Συσσωμάτωση Χημικές αντιδράσεις αερίων πάνω/μέσα σε σωματίδια Εξάτμιση σταγονιδίων ομίχλης και νεφών, μέσα στα οποία έχουν διαλυθεί και αντιδράσει αέρια	Μηχανική καταπόνηση Εξάτμιση αφρού (spray) Αιώρηση σκόνης Χημικές αντιδράσεις αερίων πάνω/μέσα σε σωματίδια
Χημική σύσταση	Θείο Στοιχειακός άνθρακας Ενώσεις Μετάλλων Μικρής πτητικότητας οργανικές ενώσεις	Θείο, Άζωτο, Αμμώνιο και ιόντα Υδρογόνου Στοιχειακός άνθρακας Μεγάλη ποικιλία οργανικών ενώσεων Μέταλλα: ενώσεις Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe, κ.ά. Νερό	Αιωρούμενη σκόνη από έδαφος ή δρόμους Αιωρούμενη τέφρα από μη ελεγχόμενη καύση γαιάνθρακα, πετρελαίου, και ξύλου Νιτρικά/χλωριούχα αεροζόλ από HNO_3/HCl Οξείδια θραυσμάτων γήινων συστατικών (Si, Al, Ti, Fe) CaCO_3 , NaCl, θαλάσσια υδροσταγονίδια Γύρη, σπόροι Τμήματα φυτικών και ζωικών ιστών Θραύσματα ελαστικών, φρένων, δρόμου
Διαλυτότητα	Πιθανώς μεγαλύτερης διαλυτότητας από τα σωματίδια με μεγέθη στην περιοχή συσσώρευσης	Πολύ διαλυτά, υγροσκοπικά και ρευστοποιούμενα (deliquescent)	Αδιάλυτα και μη υγροσκοπικά
Πηγές	Καύσεις Μετασχηματισμός SO_2 και μερικών οργανικών συστατικών στην ατμόσφαιρα Διεργασίες σε υψηλές θερμοκρασίες	Καύση γαιάνθρακα, πετρελαίου, βενζίνης, καυσίμου ντίζελ, ξύλου Μετασχηματισμός προϊόντων NO_x , SO_2 και οργανικών συστατικών (και βιογενών, π.χ. τερπενίων) στην ατμόσφαιρα Διεργασίες σε υψηλές θερμοκρασίες	Επαναίωρηση βιομηχανικής σκόνης και χόματος από δρόμους Αιώρηση από καταπονημένα εδάφη Κατασκευαστικές και κατεδαφιστικές δραστηριότητες Μη ελεγχόμενη καύση γαιάνθρακα και πετρελαίου Θαλάσσιο αεροζόλ Βιολογικές πηγές
Ημίσειος ατμοσφαιρικός χρόνος ζωής	Μερικά λεπτά έως ώρες	Ημέρες έως εβδομάδες	Μερικά λεπτά έως ώρες
Διεργασίες απομάκρυνσης	Αύξηση μεγέθους προς την περιοχή συσσώρευσης Διάχυση σε σταγόνες βροχής	Σχηματισμός νεφοσταγονιδίων και απόπλυση μέσω βροχής Ξηρή εναπόθεση	Ξηρή εναπόθεση Απόπλυση μέσω βροχής
Μεταφορά σε αποστάσεις:	<1 έως 10/δες km	100/δες έως 1000/δες km	<1 έως 10/δες km

2.4 Κατανομή μεγέθους σωματιδίων

Το μέγεθος είναι παράμετρος καθοριστικής σημασίας για τη χημική σύσταση, τις οπτικές ιδιότητες και τους μηχανισμούς εναπόθεσης των ατμοσφαιρικών αιωρούμενων σωματιδίων (για παράδειγμα, διαμέσου του αναπνευστικού συστήματος). Τα ατμοσφαιρικά αιωρούμενα σωματίδια απαντώνται σε μεγάλη ποικιλία μεγεθών, από μερικές 10/άδες Å έως κάποιες 100/άδες μm (Seinfeld, 1998). Η κατηγοριοποίησή τους ως προς το μέγεθος μπορεί να γίνει (1) βάσει των παρατηρούμενων κατανομών (modal distribution, Whitby (1978)), (2) βάσει του 50% της διαμέτρου αποκοπής του οργάνου μετρήσεως (cut-off diameter) είτε (3) βάσει δοσιμετρικών ποσοτήτων, ή ποσοτήτων σχετιζόμενων με την έκθεση του πληθυσμού στις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις των σωματιδίων. Στην τελευταία περίπτωση ο συνηθέστερος διαχωρισμός είναι σε PM_{2.5} και PM₁₀, όπου ο δείκτης αναφέρεται στη μέγιστη αεροδυναμική διάμετρο των σωματιδίων της κατηγορίας. Ο διαχωρισμός σχετίζεται με τη δυνατότητα των PM_{2.5} να διεισδύουν στο αναπνευστικό σύστημα. Στην περίπτωση (1), διακρίνονται οι γενικότερες κατηγορίες:

Μικροί πυρήνες (nucleation mode): Σωματίδια διαμέτρου <10nm, τα οποία έχουν πολύ πρόσφατα σχηματιστεί μέσω διεργασιών πυρηνοποίησης. Τα κατώτερα όρια της κατηγορίας αυτής δεν είναι σαφώς διαχωρισμένα, συνήθως όμως θεωρούνται >3nm.

Σωματίδια Aitkin (Aitkin mode): Σωματίδια διαμέτρου 10nm<d<100nm. Προέρχονται από την πυρηνοποίηση αερίων ή από σωματίδια πυρήνων, σαν αποτέλεσμα της αύξησης του μεγέθους τους.

Σωματίδια στην περιοχή συσσώρευσης (accumulation mode): Σωματίδια διαμέτρου 0,1μm<d<(1μm έως 3μm). Δημιουργούνται κατά τη συσσωμάτωση των μικρότερων σωματιδίων ή τη συμπύκνωση αερίων συστατικών. Το μέγεθος των σωματιδίων δεν αυξάνεται πέρα από την κατηγορία αυτή. Παράλληλα, οι μηχανισμοί απομάκρυνσης των σωματιδίων στα μεγέθη αυτά είναι πολύ αργοί, με αποτέλεσμα τη συσσώρευσή τους στην περιοχή αυτή.

Υπέρλεπτα σωματίδια (ultrafine particles): Περιλαμβάνει τις κατηγορίες σωματιδίων Aitkin και πυρήνων.

Λεπτά σωματίδια (fine particles): Περιλαμβάνει τις κατηγορίες πυρήνων, σωματιδίων Aitkin και σωματιδίων με μεγέθη στην περιοχή συσσώρευσης.

Χονδρά σωματίδια (coarse particles/mode): Η κατανομή μάζας των σωματιδίων διαφέρει από την κατανομή όγκου και την αριθμητική κατανομή τους. Η κατανομή ολικής μάζας ΑΣ (αιωρούμενων σωματιδίων) συνήθως είναι διπλή (bimodal), με ελάχιστο στην περιοχή ~1 μm (διαχωριστικό όριο μεταξύ λεπτών και χονδρών σωματιδίων). Ως χονδρά χαρακτηρίζονται τα σωματίδια διαμέτρων μεγαλύτερων από το ελάχιστο στην κατανομή των ολικών σωματιδίων (συνήθως d>1μm-3μm), το οποίο διαχωρίζει τις δύο κατηγορίες (λεπτόκοκκα και χονδρόκοκκα σωματίδια).

Η διάκριση μεταξύ λεπτών και χονδρών σωματιδίων είναι καθοριστική, καθώς τα σωματίδια των δύο αυτών κατηγοριών διαφέρουν ως προς την προέλευση, τη χημική σύσταση, τις διεργασίες απομάκρυνσης από την ατμόσφαιρα αλλά και τις οπτικές ιδιότητες και τις επιδράσεις τους στην ανθρώπινη υγεία. Πρόκειται ουσιαστικά για διαφορετικούς τύπους ρύπων, γεγονός που επιβάλλει την μεμονωμένη μελέτη τους και την ανάγκη θέσπισης διαφορετικών κριτηρίων για την προστασία του πληθυσμού και των οικοσυστημάτων. Στην περιοχή μεταξύ 1μm και 3μm, όπου υπάρχει υπερκάλυψη μεταξύ των δύο κατηγοριών, η κατηγοριοποίηση μπορεί να βασιστεί στην προέλευση των σωματιδίων.

Η προέλευση των λεπτών σωματιδίων σχετίζεται κυρίως με ανθρωπογενείς δραστηριότητες (καύσεις, φωτοχημικώς παραγόμενα σωματίδια (urban haze)). Τα χονδρά σωματίδια παράγονται στην πλειοψηφία τους από μηχανικές διεργασίες και αποτελούνται τόσο από ανθρωπογενή, όσο και από φυσικά αεροζόλ (σωματίδια σκόνης, θαλάσσια υδροσταγονίδια). Χαρακτηρίζονται από μεγάλες ταχύτητες βαρυτικής κατακρήμνισης και, κατά συνέπεια, από μικρούς σχετικά χρόνους παραμονής στην ατμόσφαιρα. Εξαιτίας του γεγονότος ότι οι μηχανισμοί απομάκρυνσης είναι περισσότερο απο-

τελεσματοί στην περίπτωση των μεγάλων (coarse) και των πολύ μικρών (nuclei mode) σωματιδίων, τα σωματίδια με μεγέθη στην περιοχή συσσώρευσης (accumulation mode) έχουν πολύ μεγαλύτερους χρόνους παραμονής στην ατμόσφαιρα, σε σχέση με τα δύο άκρα της κατανομής μεγέθους. Λόγω του μικρού σχετικά χρόνου παραμονής τους στην ατμόσφαιρα, τα υπέρλεπτα και τα χονδρά σωματίδια υπερισχύουν κοντά στις πηγές εκπομπής τους. Αντίθετα, όσο απομακρυνόμαστε από την πηγή εκπομπής, υπερισχύουν τα σωματίδια με μεγέθη στην περιοχή συσσώρευσης. Τα λεπτά σωματίδια υπερισχύουν αριθμητικά έναντι των χονδρών σωματιδίων, λόγω όμως της πολύ μικρής μάζας τους, αντιστοιχούν σε πολύ μικρό ποσοστό της ολικής μάζας των αεροζόλ. Αντίθετα, τα χονδρά σωματίδια αντιπροσωπεύουν την πλειονότητα της επιφάνειας και της μάζας των αεροζόλ. Οι ως προς το μέγεθος φυσικές και χημικές ιδιότητες των σωματιδίων συνοψίζονται στον Πίνακα 1.

Τα θειικά, νιτρικά και αμμωνιακά σωματίδια έχουν προέλευση κυρίως ανθρωπογενή και ανιχνεύονται σε μικρά μεγέθη, με εξαίρεση την περίπτωση του NO_3^- , το οποίο έχει την τάση να προσκολλάται στα σωματίδια NaCl , με αποτέλεσμα να αυξάνεται το μέγεθός του και να ανιχνεύεται στην κατηγορία των χονδρών σωματιδίων. Τα γήινα θραύσματα και τα θαλάσσια υδροσταγονίδια κυριαρχούν στην κατηγορία των χονδρών σωματιδίων. Μικρό ποσοστό του SO_4^{2-} ανιχνεύεται σε μεγαλύτερα μεγέθη και έχει προέλευση φυσική (οξειδωση του DMS που εκπέμπεται από τους ωκεανούς). Τα ιχνοστοιχεία ανιχνεύονται και στις δύο κατανομές (λεπτά ή χονδρά σωματίδια), ανάλογα με τις πηγές προέλευσής τους.

2.5 Χημική σύσταση σωματιδίων

Ένα ατμοσφαιρικό αιωρούμενο σωματίδιο μπορεί να περιέχει χημικές ενώσεις ποικίλων προελεύσεων, οι οποίες ενδέχεται να έχουν σχηματιστεί από τη μίξη διαφορετικών αερίων χημικών συστατικών ή τη συσσωμάτωση ομόμοιων σωματιδίων. Τα ατμοσφαιρικά αιωρούμενα σωματίδια είναι, κατά συνέπεια, μία μίξη από άλλα μίγματα. Βρίσκονται στην ατμόσφαιρα σε στερεή, υγρή μορφή ή σε μια ενδιάμεση κατάσταση, όπου ένας στερεός πυρήνας περιβάλλεται από υγρό περίβλημα. Περιέχουν ανόργανα ιόντα, ενώσεις μετάλλων, στοιχειακό άνθρακα, οργανικές ενώσεις και ανόργανες χημικές ενώσεις από το έδαφος. Στα τελευταία συγκαταλέγονται οξείδια όπως CaCO_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , SiO_2 και Al_2O_3 . Κάποια σωματίδια είναι υγροσκοπικά και εμπεριέχουν δεσμό σωματιδίου – H_2O . Τα οργανικά σωματίδια αποτελούνται από εκατοντάδες (ή και χιλιάδες) ενώσεις, με αποτέλεσμα η μελέτη τους να καθίσταται ιδιαίτερα περίπλοκη.

Στα τροποσφαιρικά επίπεδα, σημαντικό ποσοστό οφείλεται σε ρύπανση ανθρωπογενή. Τα τροποσφαιρικά αεροζόλ περιέχουν παράγωγα του θείου (sulfates), του αζώτου (nitrates), αμμώνιο, νάτριο, χλώριο, μέταλλα (trace metals), οργανικές ενώσεις (στοιχειακό (EC) και οργανικό (OC) άνθρακα), γήινα υλικά (crustal elements) και νερό. Στις ανθρωπογενείς εκπομπές αεροζόλ κυρίαρχο συστατικό είναι τα θειούχα σωματίδια. Οι εκπομπές αυτές είναι σημαντικές κυρίως κοντά στις πηγές. Οι εκτιμήσεις δείχνουν ότι το 93-95 % των βιομηχανικών εκπομπών προέρχονται από το Βόρειο Ημισφαίριο και κατά συνέπεια και οι συγκεντρώσεις των αντίστοιχων ρύπων εμφανίζονται αυξημένες εκεί. Το Νότιο Ημισφαίριο παρουσιάζει σημαντικές εκπομπές από την καύση της γης με σκοπό τη γεωργική εκμετάλλευση.

Η χημική σύσταση των ατμοσφαιρικών αιωρούμενων σωματιδίων είναι συνάρτηση της περιοχής (για παράδειγμα αστική, υπαίθρια, θαλάσσια) από την οποία έχουν προέλθει. Η μεταφορά μεγάλης κλίμακας (υπόβαθρο) επηρεάζει την τοπική σύσταση των αεροζόλ. Μεταξύ αστικών και υπαίθριων περιοχών παρατηρείται μεγάλη διαφοροποίηση στη χημική σύσταση, αλλά όχι και την ολική συγκέντρωση αεροζόλ. Περιβάλλοντα επηρεαζόμενα από ανθρωπογενείς δραστηριότητες χαρακτηρίζονται από αυξημένες συγκεντρώσεις θεικών και νιτρικών αεροζόλ, ιόντων αμμωνίου και οργανικών συστατικών. Ο στοιχειακός άνθρακας θεωρείται ενδεικτικός παράγοντας ρύπανσης αστικής προελεύσεως. Τα αεροζόλ σε θαλάσσιες και παραθαλάσσιες περιοχές εμφανίζουν αυξημένες συγκεντρώσεις σωματιδίων NaCl . Περιοχές χωρίς έντονη βλάστηση ή σε γειτνίαση ερημοποιημένων περιοχών κυριαρχούνται συχνά από σωματίδια που προέρχονται από θραύσματα του γήινου φλοιού (crustal material). Κοντά σε πηγές NH_3 , κυρίαρχο συστατικό είναι το NH_4^+ , το οποίο ουδετεροποιεί σε μεγάλο βαθμό τα όξινα σωματίδια θειικού οξέος, σχηματίζοντας NH_4HSO_4 και $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$. Σημαντικό ποσοστό

της ολικής μάζας αεροζόλ αποτελεί συνήθως το υδατικό περιεχόμενο των σωματιδίων (particle-bound water). Περιέχεται επίσης μεγάλος αριθμός ιχνοστοιχείων, τα οποία όμως καταλαμβάνουν πολύ μικρό ποσοστό της ολικής μάζας. Διαφορές στη σύσταση παρατηρούνται και μεταξύ αστικών περιοχών ανάλογα με το αν η ρύπανση σχετίζεται με καπνομίχλη ή φωτοχημική αιθαλομίχλη. Στην πρώτη περίπτωση κυριαρχούν τα θειικά αεροζόλ και η τέφρα, ενώ στη δεύτερη περίπτωση τα οργανικά και τα νιτρικά αεροζόλ.

2.6 Δυναμική ατμοσφαιρικών αιωρούμενων σωματιδίων

2.6.1 Γενική δυναμική εξίσωση αεροζόλ

Ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης και το μέγεθος ενός αιωρούμενου στην ατμόσφαιρα σωματιδίου επηρεάζονται από πληθώρα παραμέτρων, όπως μεταφορά από άνεμο, χημικές αντιδράσεις, συμπύκνωση, εξάτμιση, συσσωμάτωση (coagulation), πυρηνοποίηση (nucleation), εκπομπές, βαρυτική καθίζηση και εναπόθεση. Η γενική μορφή της εξίσωσης που περιγράφει την επίδραση των παραμέτρων αυτών, σε σύστημα Euler και για μίγμα πολυάριθμων συστατικών (multicomponent aerosol) είναι η γενική δυναμική εξίσωση (General Dynamic Equation, GDE):

$$\begin{aligned} \frac{\partial q_i(m, \bar{x}, t)}{\partial t} + [\vec{V}(\bar{x}, t) - V_s(m) \vec{k}] \nabla q_i(m, \bar{x}, t) = H_i(m, \bar{x}, t) q_i(m, \bar{x}, t) - \frac{\partial(m q_i H_i)}{\partial m} + \\ + \int_0^m \Gamma(m', m-m', \bar{x}, t) q_i(m', \bar{x}, t) \frac{q_i(m-m', \bar{x}, t)}{m-m'} dm' - q_i(m, \bar{x}, t) \int_0^\infty \Gamma(m', m, \bar{x}, t) \frac{q_i(m', \bar{x}, t)}{m'} dm' + \\ + \nabla [\vec{K}(\bar{x}, t) \nabla q_i(m, \bar{x}, t)] + E_i(m, \bar{x}, t) + R_i(m, \bar{x}, t) + N_i(m, \bar{x}, t) \end{aligned} \quad (5)$$

όπου $q_i(m, \bar{x}, t)$ η ολική κατανομή μάζας, τέτοια, ώστε $q_i(m, \bar{x}, t) dm$ η κατανομή μάζας των συστατικών i ($i=1, 2, \dots, s$) με διαμέτρους μεταξύ $[m, m+dm]$, m_i , q_i , είναι η μάζα και η συγκέντρωση του συστατικού i σε συγκεκριμένο σωματίδιο ολικής μάζας $m = \sum_{i=1}^s m_i$ και ολικής συγκέντρωσης

$q = \sum_{i=1}^s q_i$. Επίσης, $H_i = \left(\frac{1}{m}\right) \frac{dm_i}{dt}$ είναι η αντίστροφη τιμή του χαρακτηριστικού χρόνου για τη με-

ταβολή του σωματιδίου λόγω συμπύκνωσης ή εξάτμισης του συστατικού i , όπου $H = \sum_{i=1}^s H_i$, $\Gamma(m', m) = \Gamma(m, m')$ ο συντελεστής συσσωμάτωσης (coagulation) για δυαδικό σύστημα, \bar{x} το διάνυσμα χωρικής συντεταγμένης, \vec{V} η ανυσματική ταχύτητα του ανέμου, V_s η ταχύτητα βαρυτικής καθίζησης, t ο χρόνος, \vec{k} το μοναδιαίο διάνυσμα κατά την κατακόρυφο, $\vec{K}(\bar{x}, t)$ ο τανυστής τυρβώδους διάχυσης και E_i , R_i και N_i οι ρυθμοί εκπομπής, χημικής μετατροπής και πυρηνοποίησης του συστατικού i , αντίστοιχα, στην περιοχή διαμέτρων από m έως $m+dm$.

Στη σχέση (5), ο πρώτος όρος στο αριστερό μέλος εκφράζει τον τοπικό ρυθμό μεταβολής του συστατικού i στην περιοχή διαμέτρων από m έως $m+dm$, ενώ ο δεύτερος όρος τη χωρική μεταφορά (από τον άνεμο) και την επίδραση της βαρυτικής καθίζησης στη συγκέντρωση του συστατικού. Στο δεξιό μέλος της εξίσωσης (5), ο πρώτος όρος περιγράφει τη μεταβολή στη μάζα του συστατικού λόγω συμπύκνωσης και εξάτμισης, ο δεύτερος και ο τρίτος όρος την αύξηση/μείωση, αντίστοιχα, λόγω συνάθροισης (coagulation in/out), ο τέταρτος τη διάχυση στο χώρο και οι τρεις τελευταίοι την επίδραση των τοπικών εκπομπών, της παραγωγής/κατανάλωσης του συστατικού λόγω χημικών αντιδράσεων και της αύξησης της μάζας του, λόγω πυρηνοποίησης.

2.6.2 Δημιουργία νέων σωματιδίων

Διεργασίες που επηρεάζουν την παραγωγή και το μέγεθος των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα είναι η πυρηνοποίηση αερίων, η συμπύκνωση/εξάτμιση αερίων και η συσσωμάτωση. Παραγωγή νέων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα μπορεί να συμβεί μέσω της πυρηνοποίησης προδρόμων αερίων. Η αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων οφείλεται στη συμπύκνωση αερίων πάνω σε ήδη υπάρχοντα σωματίδια ή στη συσσωμάτωση, διεργασίες οι οποίες ευνοούνται για σωματίδια μικρών μεγεθών. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η αύξηση του μεγέθους των λεπτών σωματιδίων να μην εκτείνεται πέρα από την κατηγορία της περιοχής συσσώρευσης. Αντίστροφα, η εξάτμιση αερίων συστατικών από την επιφάνεια ενός σωματιδίου οδηγεί σε μείωση των διαστάσεων του αρχικού σωματιδίου.

Κριτήριο για την πραγματοποίηση των παραπάνω διεργασιών αποτελεί η τιμή της τάσης κορεσμού S (saturation pressure) του εξεταζόμενου αερίου, η οποία ορίζεται ως ο λόγος της μερικής πίεσης p ενός συστατικού προς την τάση ισορροπίας (κόρου) των ατμών του $p^s(T)$ πάνω από επίπεδη επιφάνεια, σε θερμοκρασία T :

$$S = \frac{p}{p^s(T)} = \frac{N}{N^s(T)} \quad (6)$$

με τιμή $S=1$, $S<1$ και $S>1$ για κορεσμένο, υποκορεσμένο και υπέρκορο ατμό. Η ποσότητα N εκφράζει την αριθμητική συγκέντρωση των μορίων του συστατικού στην αέρια φάση και η $N^s(T)$ την τιμή της στην κατάσταση ισορροπίας (κορεσμού). Για να λάβει χώρα πυρηνοποίηση ή συμπύκνωση ατμών, θα πρέπει να ισχύει $S>1$. Στην περίπτωση συμπύκνωσης πάνω σε ένα σωματίδιο, η τιμή της p στην κατάσταση ισορροπίας διαφοροποιείται από την $p^s(T)$, λόγω της καμπυλότητας της επιφάνειάς τους (φαινόμενο Kelvin) και της ύπαρξης περισσότερων του ενός συστατικών. Το φαινόμενο Kelvin έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της πίεσης p με την αύξηση της καμπυλότητας του σωματιδίου, δηλαδή στην κατάσταση ισορροπίας θα ισχύει $p > p^s(T)$. Μικρά επομένως σωματίδια χαρακτηρίζονται από υψηλότερες τιμές τάσης ατμών και συνεπώς σταθεροποίηση των παραπάνω διεργασιών (εξάτμιση, συμπύκνωση) λαμβάνει χώρα αφού το μέγεθος του σωματιδίου αυξηθεί πέρα από μια κρίσιμη τιμή. Η ύπαρξη προσμίξεων στο διάλυμα έχει αντίστροφο αποτέλεσμα από το φαινόμενο Kelvin, προκαλώντας μείωση στην τιμή της p στην κατάσταση ισορροπίας. Ο ατμός ενός συστατικού μπορεί να μεταβεί σε κατάσταση υπερ-κορεσμού μέσω ισοθερμικής συμπίεσης, αδιαβατικής εκτόνωσης, ή ισοβαρικής ψύξης.

Στην κατάσταση $S>1$, το συστατικό θεωρείται συμπυκνούμενο (condensable). Παρουσία άλλων σωματιδίων, οι ατμοί του συστατικού είτε θα συμπυκνωθούν στην επιφάνεια των σωματιδίων αυτών, αυξάνοντας το μέγεθός του ή θα πυρηνοποιηθούν και ένα νέο σωματίδιο θα σχηματιστεί. Πυρηνοποίηση είναι δυνατόν να συμβεί και χωρίς την παρουσία σωματιδίων. Το ποια από τις δύο διεργασίες (συμπύκνωση ή πυρηνοποίηση) θα υπερισχύσει εξαρτάται από το ρυθμό παραγωγής συμπυκνώνων συστατικών και την επιφάνεια ή ενεργό διατομή των ήδη υπάρχοντων σωματιδίων (McMurry and Friedlander, 1979).

I. Πυρηνοποίηση

Η πυρηνοποίηση (nucleation) είναι μια μεταβολή φάσης, η οποία μπορεί να συμβεί από την υγρή στη στερεή φάση (κρυσταλλοποίηση), από την υγρή στην αέρια (σχηματισμός φυσαλίδων) ή από την αέρια στην υγρή (σχηματισμός σταγονιδίων) ή τη στερεή φάση (σχηματισμός στερεών σωματιδίων). Στην ατμόσφαιρα πυρηνοποίηση είναι η διεργασία σχηματισμού νέων σωματιδίων από την αέρια ή υγρή (συνεχή) φάση (Seinfeld, 1987). Αποτελεί μια από τις κυριότερες διεργασίες παραγωγής σωματιδίων στην ατμόσφαιρα (EMEP, 2002). Ανάλογα με τον αριθμό και τη φάση των συμμετεχόντων στη διεργασία συστατικών, διακρίνεται σε ομογενή/ετερογενή (homogeneous/heterogeneous) και ομομοριακή/ετερομοριακή (homomolecular/heteromolecular). Ομογενής θεωρείται η πυρηνοποίηση των ατμών ενός συστατικού πάνω σε εμβρυακές μορφές, αποτελούμενες από μόρια ατμών του ίδιου

συστατικού. Ετερογενής καλείται η διεργασία κατά την οποία η πυρηνοποίηση λαμβάνει χώρα σε ξένη (έτερη), προς το συστατικό που υφίσταται την πυρηνοποίηση, επιφάνεια, η οποία μπορεί να είναι ένα ιόν ή άλλο σωματίδιο (συνήθως άλατος). Η διάκριση σε ομομοριακή και ετερομοριακή πυρηνοποίηση αναφέρεται αντίστοιχα στις περιπτώσεις πυρηνοποίησης ενός ή περισσότερων συστατικών (Seinfeld, 1987). Η πυρηνοποίηση διαπιστώνεται στην αριθμητική κατανομή των σωματιδίων. Λόγω του μικρού μεγέθους των νέων σωματιδίων, η παρουσία τους δεν γίνεται αισθητή στις κατανομές μάζας ή όγκου.

Για να συμβεί πυρηνοποίηση, η αριθμητική κατανομή ενός συνόλου μορίων θα πρέπει να παρεκκλίνει από την ισορροπία και να δημιουργηθεί μια θετική (εισερχόμενη σε αυτό) ροή J μορίων ατμών. Στην κατάσταση ισορροπίας, η μερική πίεση του συστατικού ισούται με την τάση ατμών του στην κατάσταση κόρου (αγνοούμε το φαινόμενο Kelvin). Απαραίτητη προϋπόθεση επομένως για την πραγματοποίηση πυρηνοποίησης, σε σημαντικούς ρυθμούς ώστε να μη θεωρείται αμελητέα, είναι οι ατμοί του συστατικού να βρίσκονται σε κατάσταση υπερ-κορεσμού ($S > 1$). Στην περίπτωση ομογενούς πυρηνοποίησης περισσότερων του ενός συστατικών (ετερομοριακή ομογενής πυρηνοποίηση), η συνθήκη $S > 1$ δεν είναι απαραίτητο να ικανοποιείται και για τα δύο συστατικά. Πυρηνοποίηση μπορεί να λάβει χώρα στην περίπτωση που οι ατμοί των συστατικών δεν είναι υπερκορεσμένοι ως προς τα καθαρά συστατικά, αρκεί το μίγμα των ατμών να είναι υπερκορεσμένο ως προς το κοινό διάλυμα (σταγόνα) των συστατικών.

Αναλυτικότερα, στην κατάσταση ισορροπίας, ένα αραιό μίγμα αερίου συστατικού και αέρα απαρτίζεται από διακριτά μόρια (monomers) και ολιγάριθμες συναθροίσεις μορίων (clusters), σε δυναμική ισορροπία ως προς τον αριθμό των μορίων που περιέχουν. Για τιμές $S > 1$, υπάρχει περίσσεια διακριτών μορίων (monomers), σε σχέση με την κατάσταση ισορροπίας, τα οποία αλληλεπιδρούν με τις συσσωματώσεις μορίων. Ορισμένα από τα μόρια αυτά προστίθενται στις συναθροίσεις αυτές, με αποτέλεσμα την αύξηση του μεγέθους των αρχικών συσσωματώσεων. Υπάρχει μια κρίσιμη τιμή μεγέθους, πέρα από την οποία η δυναμική ισορροπία στην αριθμητική πυκνότητα των μορίων καταστρέφεται. Όταν επομένως οι διαστάσεις μιας συσσωμάτωσης υπερβούν την κρίσιμη αυτή τιμή, το μέγεθός της θα συνεχίσει να αυξάνεται με γρήγορους ρυθμούς και η συσσωμάτωση μετασχηματίζεται τελικά σε σωματίδιο (πυρήνας). Συσσωματώσεις μορίων που δεν κατορθώνουν να υπερβούν το κρίσιμο αυτό μέγεθος, θα υποστούν τελικά απώλεια μορίων και μείωση του μεγέθους τους. Ως ρυθμός πυρηνοποίησης ορίζεται ο ανά μονάδα χρόνου αριθμός των συσσωματώσεων μορίων, τα οποία επιτυγχάνουν να αυξήσουν το μέγεθός τους πέρα από την κρίσιμη τιμή. Ο ρυθμός πυρηνοποίησης μπορεί να είναι σημαντικός σε ρυπασμένες αλλά και σχετικά αρρύπαντες περιοχές (Hildemann et al., 1989; Shaw, 1989).

Ιδεατή θεωρείται η ομογενής ομομοριακή πυρηνοποίηση, δηλαδή η άμεση μετάβαση από την αέρια στην υγρή φάση. Η παρουσία όμως σωματιδίων στην ατμόσφαιρα, δυσχεραίνει την πραγματοποίησή της, γιατί ευνοείται η πυρηνοποίηση στην επιφάνεια των σωματιδίων. Σε περιβάλλοντα επιβαρυνμένα με αεροζόλ, πυρηνοποίηση παρατηρείται ευκολότερα κοντά στις πηγές εκπομπής των προδρόμων αερίων, γιατί τα νέα σωματίδια γρήγορα δεσμεύονται από τα ήδη υπάρχοντα. Επιπρόσθετα, η ομογενής ομομοριακή πυρηνοποίηση δεν είναι πρακτικά εφικτή στην ατμόσφαιρα, λόγω του πολύ μεγάλου χρόνου που απαιτείται για την πραγματοποίησή της. Οι συνηθέστερες περιπτώσεις πυρηνοποίησης στην ατμόσφαιρα περιλαμβάνουν δύο ή τρία συστατικά (διφασική ή τριφασική πυρηνοποίηση, αντίστοιχα).

I.1 Ομογενής πυρηνοποίηση H_2SO_4 - H_2O

Το σύστημα H_2SO_4 - H_2O αποτελεί ίσως το σημαντικότερο παράδειγμα ετερομοριακής πυρηνοποίησης στην ατμόσφαιρα. Η αυξημένη ενθαλπία μίξης (mixing enthalpy) του συστήματος οδηγεί στο σχηματισμό ένυδρων μορίων (hydrates) στην αέρια φάση. Τα μόρια αυτά αποτελούνται από ένα ή περισσότερα μόρια θειικού οξέος και αρκετά μόρια νερού. Από ενεργειακής απόψεως, η παρουσία των μορίων νερού μειώνει ενεργειακά τη δυνατότητα πυρηνοποίησης, παράλληλα όμως την ευνοεί από άποψη κινητικής.

Μελέτες (Doyle (1961); Mirabel and Katz (1974); Heist and Reiss (1974)) έχουν δείξει ότι το σύστημα μπορεί να δώσει υψηλούς ρυθμούς πυρηνοποίησης. Μικρές ποσότητες H_2SO_4 είναι δυνατό να προκαλέσουν την έναρξη της διεργασίας ακόμα και για τιμές $RH < 100\%$. Η αποτελεσματικότητά του οφείλεται στους ισχυρούς δεσμούς που αναπτύσσονται μεταξύ των δύο (θεικού οξέος και νερού), σε συνδυασμό με τη χαμηλή τιμή τάσης ατμών του θεικού οξέος (Mirabel et al., 1978):



Η ιδιαιτερότητα του συστήματος έγκειται στο ότι λαμβάνει χώρα πυρηνοποίηση ένυδρων μορίων H_2SO_4 , επιπρόσθετα σε αυτήν των διακριτών μορίων H_2O . Για τον υπολογισμό του ρυθμού στην περίπτωση αυτή, οι Viisanen et al. (1997), χρησιμοποίησαν την έκφραση:

$$J = \rho_v A_{AV} Z \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad (7)$$

όπου η πυκνότητα $\rho_v = \rho_{wv} + \rho_{av} + \sum_{h=1,10} \rho_h$ και οι άλλες ποσότητες υπολογίζονται για σύστημα αποτε-

λούμενο από μόρια H_2O , μόρια H_2SO_4 και ένυδρα μόρια $H_2SO_4 \cdot h(H_2O)$, $h=1,10$ (τα οποία θεωρήθηκαν ότι περιέχουν 1 μόριο θεικού οξέος και 1-10 μόρια νερού). Στη σχέση (7), η A αντιπροσωπεύει το εμβαδό της επιφάνειας του πυρήνα, η A_{AV} το μέσο ρυθμό αύξησης του μεγέθους του πυρήνα, k είναι η σταθερά Boltzmann, T η απόλυτη τιμή της θερμοκρασίας και Z είναι ο διορθωτικός παράγοντας Zeldovich (Zeldovich non-equilibrium factor):

$$Z = \frac{\gamma^{1/2} V_{AV}}{2\pi R_p^{*2} (kT)^{1/2}} \quad (8)$$

Στη σχέση (8), η ποσότητα V_{AV} ισούται με τον κρίσιμο όγκο του πυρήνα. Η συνθήκη $\frac{\partial G}{\partial n_i} = 0$, όπου n_i ($i=1,2,\dots$) ο αριθμός των μορίων του συστατικού i (που περιέχονται στη σταγόνα) επιτρέπει την εύρεση του σημείου καμψής της ελεύθερης ενέργειας Gibbs (ελάχιστη τιμή μέγιστου G , lowest free energy maximum). Η τιμή αυτή αντιπροσωπεύει ένα κατώφλι ενέργειας το οποίο πρέπει να υπερβούν τα εμβρυακά σωματίδια (embryos), ώστε να μπορέσουν να αυξήσουν το μέγεθός τους και να σταθεροποιηθούν (Mirabel et al., 1978) σε μέγεθος σωματιδίου.

1.2 Επίδραση προϋπάρχοντος αεροζόλ στην ομογενή πυρηνοποίηση

Η παρουσία ξένων σωματιδίων μειώνει το ρυθμό ομογενούς πυρηνοποίησης, λόγω της δέσμευσης των διακριτών μορίων και πολυμερών (i -mers) (Seinfeld et al., 1998). Στην περίπτωση του συστήματος H_2SO_4 - H_2O , η οξείδωση του SO_2 οδηγεί στο σχηματισμό H_2SO_4 , το οποίο είτε (α) θα υποστεί ετερομοριακή ομογενή πυρηνοποίηση με H_2O , σχηματίζοντας νέα σωματίδια H_2SO_4 - H_2O ή (β) θα εναποτεθεί στην επιφάνεια των προϋπαρχόντων σωματιδίων, όπου, υπό τις κατάλληλες συνθήκες, θα συμπυκνωθεί, αυξάνοντας το μέγεθος των αρχικών σωματιδίων. Υψηλές τιμές RH ευνοούν την πρώτη περίπτωση έναντι της δεύτερης (Seinfeld et al., 1998).

1.3 Ετερογενής πυρηνοποίηση

Ετερογενής πυρηνοποίηση είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί για σημαντικά χαμηλότερες τιμές της τάσης κόρου, S . Προκαλείται από:

1. Πυρηνοποίηση σε αδιάλυτη ξένη επιφάνεια

Ο ρυθμός πυρηνοποίησης ορίζεται ως ο ανά μονάδα χρόνου και επιφάνειας αριθμός των σχηματιζόμενων κρίσιμων πυρήνων και προκύπτει από την:

$$\Delta G = \Delta G_{\text{hom}} f(m) \quad (9)$$

όπου ΔG_{hom} η ελεύθερη ενέργεια Gibbs για ομογενή πυρηνοποίηση και $f(m)$ αδιάστατη παράμετρος (με τιμές από 0-1), η οποία καθορίζει τη γωνία επαφής μεταξύ της συσσωμάτωσης των μορίων και της επιφάνειας-ξενιστή (Seinfeld et al., 1998). Υπάρχουν ακόμα πολλές αβεβαιότητες στη θεωρητική περιγραφή του φαινομένου.

2. Πυρηνοποίηση επαγόμενη από ιόν

Η παρουσία ιόντων ευνοεί την πυρηνοποίηση γύρω από αυτά, γιατί η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ του ιόντος και των συμπυκνόμενων μορίων μειώνει την ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού των μοριακών συσσωματώσεων. Συνεπώς, η ύπαρξη ιόντων ενισχύει το ρυθμό πυρηνοποίησης, ο οποίος είναι στην περίπτωση αυτή ανάλογος της αριθμητικής πυκνότητας των ιόντων. Το φαινόμενο είναι ιδιαίτερα σημαντικό στην ιονόσφαιρα.

3. Πυρηνοποίηση από χημική μετατροπή

Πυρηνοποίηση είναι δυνατό να συμβεί επίσης κατά την αντίδραση δύο πτητικών και μη συμπυκνόμενων αερίων, κατά την οποία παράγεται ένωση εξαιρετικά χαμηλής τάσης ατμών. Ο ρυθμός πυρηνοποίησης εξαρτάται, στην περίπτωση αυτή, από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων συστατικών. Παράδειγμα πυρηνοποίησης της μορφής αυτής αποτελεί η αντίδραση:



II. Συμπύκνωση και εξάτμιση

Τα σταγονίδια που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα μεταβάλλουν συνεχώς το μέγεθός τους, λόγω της συμπύκνωσης υδρατμών πάνω στην επιφάνειά τους (αύξηση μεγέθους σωματιδίου) ή λόγω της εξάτμισης κάποιου συστατικού από την επιφάνεια του σωματιδίου (μείωση μεγέθους σωματιδίου). Οι διεργασίες αυτές εξαρτώνται από τη σχετική υγρασία της ατμόσφαιρας (η οποία καθορίζει τη διαθέσιμη συγκέντρωση υδρατμών) και από το μέγεθος του σωματιδίου.

Η συμπύκνωση (αντίστοιχα η εξάτμιση) των ατμών ενός συστατικού πάνω στην επιφάνεια ενός σωματιδίου οφείλεται στη διαφορά στη μερική πίεσης των ατμών του συστατικού που περιβάλλουν το σωματίδιο (αλλά βρίσκονται αρκετά μακριά από την επιφάνεια του) και της τάσης ισορροπίας των ατμών του συστατικού, δηλαδή στη διαφορά μεταξύ της συγκέντρωσης του συστατικού στην ατμόσφαιρα και στην επιφάνεια του σωματιδίου. Για να συμβεί συμπύκνωση ή εξάτμιση, θα πρέπει να πραγματοποιηθεί μεταφορά μάζας μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης. Οι διεργασίες αυτές ευθύνονται για μεταβολές στο μέγεθος, το σχήμα αλλά και τη χημική σύσταση των ατμοσφαιρικών αιωρούμενων σωματιδίων. Οι μεταβολές είναι γρηγορότερες για τα μικρά σωματίδια πυρήνων (nuclei) και τα σωματίδια Aitken (EMEP, 2002), ενώ δεν είναι ιδιαίτερα σημαντικές για σωματίδια διαμέτρων $>0,6\mu\text{m}$ (Seinfeld et al., 1998).

Η εξίσωση συμπύκνωσης περιγράφει μαθηματικά το ρυθμό μεταβολής, είτε της κατανομής μεγέθους ενός σωματιδίου, είτε της μάζας ή της διαμέτρου του, σαν αποτέλεσμα της εξάτμισης ή της συμπύκνωσης, θεωρώντας αμελητέες άλλες διεργασίες που επίσης επηρεάζουν το μέγεθος των σωματιδίων (για παράδειγμα εκπομπές, συσσωμάτωση, εναπόθεση, κ.ά.). Η μαθηματική περιγραφή των διεργασιών γίνεται με τους δύο πρώτους όρους της GDE (εξίσωση 5):

$$\frac{\partial q_i(m, \bar{x}, t)}{\partial t} = H_i(m, \bar{x}, t)q(m, \bar{x}, t) - \frac{\partial(mq_i H_i)}{\partial m} \quad (10)$$

όπου το πτητικό συστατικό i θεωρείται ότι μεταφέρεται μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης, ως συνθήκη η οποία εξασφαλίζει τη διατήρηση της ισορροπίας του συστήματος. Στη σχέση (10), ο όρος $H_i(m, \bar{x}, t)q(m, \bar{x}, t)$ περιγράφει τη μεταβολή στη μάζα του συστατικού και άρα στη χημική σύσταση του αεροζόλ, ενώ ο δεύτερος όρος $(\frac{\partial(mq_i H_i)}{\partial m})$ εκφράζει τη μεταβολή στο μέγεθος των σωματιδίων (Wexler et al., 1994). Συμπύκνωση ατμών πάνω στην επιφάνεια του σωματιδίου θα έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του μεγέθους του αρχικού σωματιδίου και συνεπώς τη μετατόπιση της ολικής κατανομής μάζας του αεροζόλ προς μεγαλύτερα μεγέθη. Η επίδραση στο μέγεθος των σωματιδίων διαφέρει ανάλογα με το αρχικό μέγεθος του σωματιδίου.

Ο όρος (Wexler and Seinfeld, 1990):

$$H_i = \frac{1}{m} \frac{dm_i}{dt} = \frac{2\pi D_p D_i}{m} \frac{\Delta C_i}{\frac{2\lambda}{\alpha_i D_p} + 1} \quad (11)$$

εκφράζει το αντίστροφο του χαρακτηριστικού χρόνου που απαιτείται για τη συμπύκνωση ή την εξάτμιση του συστατικού i και συνεπώς καθορίζει τις περιπτώσεις για τις οποίες οι παραπάνω διεργασίες γίνονται σημαντικές. Στη σχέση (11), η ποσότητα $\Delta C_i = C_{\infty, i} - C_{s, i}$ αντιπροσωπεύει τη διαφορά στη συγκέντρωση του συστατικού i στην αέρια φάση (ατμόσφαιρα) $C_{\infty, i}$ και στην επιφάνεια του σωματιδίου $C_{s, i}$. Τα D_p και D_i παριστάνουν αντίστοιχα τη διάμετρο του σωματιδίου και τη μοριακή διαχυτότητα (diffusivity) και το λ είναι η μέση ελεύθερα διαδρομή, για τα μόρια του αέρα.

Στην περίπτωση που η διάμετρος του σωματιδίου είναι $D_p < \lambda$, ο ρυθμός αύξησης (στην περίπτωση συμπύκνωσης) του μεγέθους του θα είναι συνάρτηση του ρυθμού των τυχαίων μοριακών συγκρούσεων μεταξύ του σωματιδίου και των μορίων των υδρατμών και ισούται με τον ολικό αριθμό των μορίων που προσκρούουν στο σωματίδιο και παραμένουν προσκολλημένα στην επιφάνειά του. Ο ρυθμός συμπύκνωσης εκφράζεται συναρτήσει του συντελεστή συμπύκνωσης α_i (accommodation coefficient), ο οποίος αντιπροσωπεύει το ποσοστό των μορίων που, κατά την πρόσκρουση με το σωματίδιο, παραμένουν προσκολλημένα στην επιφάνεια του σωματιδίου. Η τιμή του α_i επηρεάζει το μέγεθος του συμπυκνόμενου συστατικού και την ταχύτητα εξισορρόπησης μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης. Για μικρές τιμές του α , η συμπύκνωση είναι ανάλογη της ποσότητας D_p^2 , ενώ, για $\alpha=1$, η συμπύκνωση είναι ανάλογη του D_p . Στις προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν για την παρούσα ερευνητική εργασία, η τιμή του α θεωρήθηκε ίση με τη μονάδα.

Στην περίπτωση όπου $D_p > \lambda$, ο ρυθμός αύξησης θα ισούται με το ρυθμό διάχυσης των μορίων στην επιφάνεια της σταγόνας. Στην περίπτωση αυτή, η περιγραφή γίνεται μέσω της θεωρίας συσσωμάτωσης. Στην περίπτωση της συμπύκνωσης όμως, η «συσσωμάτωση» θεωρείται ότι πραγματοποιείται μεταξύ σωματιδίου και μορίων, οπότε είναι απαραίτητη η χρήση διαφορετικών συντελεστών. Όταν η μεταβολή του μεγέθους πραγματοποιείται με αργούς ρυθμούς, η θερμοκρασία στην επιφάνειά της παραμένει σταθερή και ίση με τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος αέρα. Στην αντίθετη περίπτωση, η θερμοκρασία της σταγόνας μεταβάλλεται, οπότε παρατηρείται έκλυση λανθάνουσας θερμότητας (στην περίπτωση της συμπύκνωσης).

Για αεροζόλ σε υγρή φάση, η συμπύκνωση ή η εξάτμιση του συστατικού i θα έχει σαν αποτέλεσμα τη μεταβολή του υδατικού περιεχομένου του σωματιδίου. Θεωρώντας κατάσταση ισορροπίας για το νερό, η μεταβολή αυτή H_w λόγω συμπύκνωσης/εξάτμισης ή/και μεταβολών της RH, είναι δυνατό να υπολογιστεί από την τιμή H_i , για $i=w$ (water). Η υπόθεση ότι οι υδρατμοί βρίσκονται σε ισορροπία στην ατμόσφαιρα είναι ρεαλιστική, λόγω της μεγάλης συγκέντρωσης των υδρατμών στην ατμόσφαιρα.

Στην περίπτωση αεροζόλ σε στερεή φάση, η οποία βρίσκεται σε ισορροπία με υδατικό διάλυμα, η συμπύκνωση ή εξάτμιση του συστατικού i θα επιφέρει μεταβολές στη μάζα της στερεής φάσης, αλλά όχι στο μέγεθος του σωματιδίου. Μεταβολές στην RH είναι δυνατό να προκαλέσουν τη διάλυση μέρους ή του συνόλου της στερεής φάσης. Σε περιπτώσεις όπου $RH \ll DRH_{\text{σωματιδίου}}$, μικρές μεταβολές στην RH δεν αναμένεται να οδηγήσουν στη μερική ή ολική διάλυση του σωματιδίου.

Η διεργασία της συμπύκνωσης ή της εξάτμισης της αέριας φάσης μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα μόνο σε περιπτώσεις όπου δεν παρατηρείται δημιουργία αεροζόλ από χημικές αντιδράσεις (δευτερογενής παραγωγή αεροζόλ). Υπό συνθήκες όμως συνθήκες, περιβάλλοντα μακριά από θάλασσα (όπου οι πρωτογενείς εκπομπές είναι αυξημένες), χαρακτηρίζονται από σημαντική δευτερογενή παραγωγή αεροζόλ (οργανικά, θειικά, αμμωνιακά και νιτρικά). Χαρακτηριστικό παράδειγμα συμπτωνόμενου αερίου συστατικού αποτελεί το H_2SO_4 , ενώ παραδείγματα πτητικών συστατικών είναι τα HNO_3 και H_2O .

III. Συσσωμάτωση

Τα σωματίδια που αιωρούνται στην ατμόσφαιρα είναι δυνατό, κατά την κίνησή τους, να έρθουν σε πρόσκρουση. Σε ορισμένες περιπτώσεις, η επαφή αυτή θα έχει σαν αποτέλεσμα την συνένωση των αρχικών σωματιδίων (coagulation) και το σχηματισμό ενός μεγαλύτερου (Seinfeld, 1987; Wexler et al., 1994). Η διεργασία αυτή έχει σαν αποτέλεσμα τη μεταβολή της κατανομής του μεγέθους των σωματιδίων και τη μείωση του ολικού αριθμού τους. Πραγματοποιείται συνήθως στις περιπτώσεις πυρήνων (nuclei) και σωματιδίων Aitken (EMEP, 2002). Συνεπώς καθορίζει, σε κάποιο βαθμό, την περαιτέρω πορεία των μικρών σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Η διεργασία περιγράφεται μαθηματικά από το δεύτερο και τρίτο όρο της GDE:

$$\begin{aligned} \frac{\partial q_i(m, \bar{x}, t)}{\partial t} = & \int_0^m \Gamma(m', m - m', \bar{x}, t) q_i(m', \bar{x}, t) \frac{q_i(m - m', \bar{x}, t)}{m - m'} dm' - \\ & - q_i(m, \bar{x}, t) \int_0^\infty \Gamma(m', m, \bar{x}, t) \frac{q_i(m', \bar{x}, t)}{m'} dm \end{aligned} \quad (12)$$

όπου οι συντελεστές συσσωμάτωσης $\Gamma(m', m) = \Gamma(m, m')$ είναι συναρτήσεις του σχετικού μεγέθους των εμπλεκόμενων σωματιδίων.

Συσσωμάτωση είναι δυνατό να προκληθεί από 3 ατμοσφαιρικές διεργασίες: κίνηση Brown, βαρυτική καθίζηση και τυρβώδη ροή, με επιπρόσθετη ενίσχυση του φαινομένου από τις ηλεκτρομαγνητικές δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ των μορίων (δυνάμεις Van der Waals) (Seinfeld, 1987; Wexler et al., 1994).

III.1 Κίνηση Brown

Αποτελεί την κυριότερη από τις διεργασίες που οδηγούν στη συνένωση σωματιδίων. Κατά την αιώρησή τους στην ατμόσφαιρα, τα σωματίδια υπόκεινται σε συνεχείς τυχαίες προσκρούσεις με τα μόρια του ρευστού (ατμόσφαιρα), με αποτέλεσμα η κίνησή τους να είναι τυχαία και ακανόνιστη (κίνηση Brown). Ένας αριθμός από τις τυχαίες αυτές συγκρούσεις μεταξύ των σωματιδίων καταλήγει στη συσσωμάτωσή τους στην ατμόσφαιρα.

Στην περίπτωση σύγκρουσης μεταξύ σωματιδίων ανόμοιων μεγεθών, ο συντελεστής συσσωμάτωσης δίνεται από την:

$$\Gamma_{bd} = 2\pi(D_{pl} + D_{ps})(D_l + D_s)\beta \quad (13)$$

όπου D_{pl} , D_{ps} οι διάμετροι και D_l , D_s οι διαχυτότητες μικρών και μεγάλων σωματιδίων, αντίστοιχα. Η παράμετρος β είναι διορθωτική για τις περιπτώσεις όπου η διάμετρος ενός τουλάχιστον από τα σωματίδια είναι της ίδιας ή μικρότερης τάξης μεγέθους με τη μέση ελευθέρα διαδρομή στην ατμόσφαιρα (non-continuum effects) (Seinfeld, 1987). Οι τιμές του συντελεστή Γ_{bd} κυμαίνονται γενικά από $10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$, για συνένωση ισομεγέθων σωματιδίων (τιμή σταθερή, ανεξαρτήτως μεγέθους σωματιδίων), έως $10^{-5} \text{ cm}^3/\text{s}$ για συνένωση μεταξύ δύο σωματιδίων διαμέτρων $0,01\mu\text{m}$ και $10\mu\text{m}$ (Seinfeld, 1987).

Ο χρόνος που απαιτείται για τη μείωση της μάζας των μικρότερων σωματιδίων, μέσω συνένωσης με μεγαλύτερα ή ισομεγέθη σωματίδια, είναι αντιστρόφως ανάλογος της συγκέντρωσης των σωματιδίων και αυξάνεται αναλόγως προς το $(D_{pl})^2$, με αποτέλεσμα να υπερβαίνει συνήθως την τιμή της 1h, ακόμα και για μεγάλες συγκεντρώσεις σωματιδίων στην ατμόσφαιρα (Wexler et al., 1994). Η διεργασία συνεπώς είναι σημαντική μόνο για τα μικρότερα σωματίδια, μεγέθους $0,01\mu\text{m}$, για τα οποία το χρονικό διάστημα που απαιτείται για τη μείωση της μάζας μπορεί να είναι $\tau_{bd} < 1h$. Για το λόγο αυτό, η συσσωμάτωση λόγω κίνησης Brown δε λαμβάνεται υπόψη στις προσομοιώσεις, όπου εξετάζονται σωματίδια αεροδυναμικής διαμέτρου $0,04\text{-}10\mu\text{m}$.

Οι δυνάμεις Van der Waals είναι δυνατό να ενισχύσουν το φαινόμενο κατά ένα παράγοντα ~ 2 (μέγιστη δυνατή τιμή για τα μικρότερα σωματίδια), και κατά $< 10\%$ για τα μεγαλύτερα σωματίδια (Marlow, 1981). Δευτερεύοντες παράγοντες (για παράδειγμα η αναπήδηση των σωματιδίων κατά την κρούση (particle bounce)) προκαλούν ελαττώσεις στο ρυθμό συσσωμάτωσης.

III.2 Βαρυτική καθίζηση

Στην περίπτωση αυτή, η συσσωμάτωση οφείλεται στην εξάρτηση της ταχύτητας καθίζησης από το μέγεθος των σωματιδίων. Σωματίδια μεγαλύτερης διαμέτρου καθιζάνουν γρηγορότερα, παρασύροντας τα μικρότερα σωματίδια που συναντούν στην πορεία τους. Στην περίπτωση που η επαφή οδηγήσει στη συνένωση των σωματιδίων, η ταχύτητα καθίζησης του τελικού σωματιδίου αυξάνει ακόμα περισσότερο, με αποτέλεσμα τη γρηγορότερη απομάκρυνση των αρχικών σωματιδίων από την ατμόσφαιρα.

Ο συντελεστής συσσωμάτωσης εκφράζεται, στην περίπτωση αυτή, από το γινόμενο της επιφάνειας των μεγαλύτερων σωματιδίων επί τη σχετική διανυόμενη απόσταση στη μονάδα του χρόνου (Seinfeld, 1987, σελ. 400):

$$\Gamma_{gs} = \left(\frac{\pi}{4}\right) D_{pl}^2 (V_l - V_s) \quad (14)$$

όπου V_l , V_s οι ταχύτητες καθίζησης για μεγάλα και μικρά σωματίδια, αντίστοιχα. Ο χρόνος που απαιτείται για τη συνένωση δύο σωματιδίων (με $D_{pl} \sim 0,1\mu\text{m}$), μέσω της διεργασίας αυτής, είναι της τάξης των μερικών ημερών και συνεπώς δε συμβάλλει σημαντικά στους ολικούς ρυθμούς συσσωμάτωσης.

III.3 Τυρβώδης ροή

Η τυρβώδης ροή του ρευστού (ατμόσφαιρα) προκαλεί σχετική κίνηση των σωματιδίων κατά τρόπο ανάλογο με την περίπτωση μιας στρωτής ροής. Ο συντελεστής συνένωσης προσδιορίζεται από την:

$$\Gamma_{ts} = 8\pi \sqrt{\frac{\varepsilon_k}{120\nu}} (D_{p1} + D_{p2})^3 \quad (15)$$

όπου ε_k ο ανά μονάδα μάζας ρυθμός μείωσης (dissipation) της κινητικής ενέργειας, v η κινηματική ταχύτητα (kinematic velocity) του ρευστού (Tennekes and Lumley, 1972) και $\sqrt{\frac{\varepsilon_k}{v}}$ χαρακτηριστική τιμή ρυθμού τυρβώδους διατμητικής τάσης, η οποία χρησιμοποιείται για τις μικρές κλίμακες μήκους που απαντώνται στη μελέτη της συσσωμάτωσης αεροζόλ. Σε αντίθεση με τις δύο προαναφερθείσες περιπτώσεις, ο Γ_{ts} είναι ανάλογος προς το μέγεθος τόσο των μεγάλων, όσο και των μικρότερων σωματιδίων. Ο απαιτούμενος χρόνος για την πραγματοποίηση της διεργασίας είναι πάρα πολύ μεγάλος (της τάξης των μερικών ετών), συνεπώς πρακτικά η τυρβώδης ροή δε συμβάλλει στη συνένωση σωματιδίων. Η επίδραση της τυρβώδους ροής και της διάχυσης Brown στη συνένωση των σωματιδίων είναι της ίδιας τάξης μεγέθους για σωματίδια διαμέτρου $\sim 5\mu m$ (Seinfeld, 1987).

Για τους παραπάνω λόγους, η συσσωμάτωση δεν έχει ληφθεί, γενικότερα, υπόψη στις προσομοιώσεις που θα παρουσιαστούν.

2.6.3 Θερμοδυναμική αεροζόλ

I. Εισαγωγή

Στην ατμόσφαιρα, αέρια και αεροζόλ συνυπάρχουν σε μια δυναμική ισορροπία. Η αλληλεπίδραση μεταξύ των συστατικών της ίδιας ή διαφορετικής φάσης προκαλεί συνεχείς μεταβολές στη χημική σύστασή της. Η περιγραφή της κατανομής (partitioning) των συστατικών μεταξύ αερίων και αεροζόλ (τα οποία μπορεί να βρίσκονται σε στερεή φάση, σε υδατικό διάλυμα ή και στις δύο φάσεις) απαιτεί τη γνώση των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων των αεροζόλ. Η μαθηματική περιγραφή τέτοιων συστημάτων μπορεί να γίνει μέσω της ελεύθερης ενέργειας Gibbs (G) και των χημικών δυναμικών (μ). Η χρήση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs επιτρέπει την περιγραφή των εσωτερικών ενεργειακών μεταβολών του συστήματος μέσω μακροσκοπικών παραμέτρων, όπως της θερμοκρασίας και της πίεσης.

Το χημικό δυναμικό ενός συστατικού i , το οποίο μετέχει σε μια αντίδραση j , δίνεται ως:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} \quad (16)$$

όπου U η εσωτερική ενέργεια του συστήματος (εντροπίας S , όγκου V , θερμοκρασίας T , πίεσης p και n_i μορίων του συστατικού i) διαδραματίζει ρόλο αντίστοιχο της πίεσης και της θερμοκρασίας, γιατί οι μεταβολές του αποτελούν αίτια για την πραγματοποίηση χημικών αντιδράσεων ή τη μεταφορά μάζας μεταξύ δύο φάσεων. Ένα σύστημα σε σταθερή θερμοκρασία, πίεση και με σταθερή χημική σύσταση χαρακτηρίζεται από σταθερή ελεύθερη ενέργεια Gibbs:

$$dG = 0 \quad (17)$$

Μεταβολές στο σύστημα έχουν σαν αποτέλεσμα την αύξηση της εντροπίας του, σε μια προσπάθεια διατήρησης της ισορροπίας και συνεπώς:

$$dG \leq 0 \quad (18)$$

Για τον υπολογισμό της μάζας και της σύστασης των ατμοσφαιρικών αιωρουμένων σωματιδίων σε ένα μοντέλο που περιγράφει τη δυναμική των αεροζόλ, γίνεται συνήθως η υπόθεση της ύπαρξης χημικής ισορροπίας μεταξύ της σωματιδιακής και της αέριας φάσης των πτητικών συστατικών. Η υπόθεση αυτή είναι ικανοποιητική για τις περιπτώσεις όπου το χρονικό διάστημα που απαιτείται για την επίτευξη της ισορροπίας δεν υπερβαίνει το χρόνο επαφής μεταξύ των δύο φάσεων. Στην αντίθετη περίπτωση είναι απαραίτητη η εξέταση της μεταφοράς μάζας μεταξύ των δύο φάσεων (transfer processes) (Wexler and Seinfeld, 1991). Τα παραδείγματα περιπτώσεων όπου δεν ισχύει η υπόθεση θερμοδυναμικής ισορροπίας περιορίζονται σε ψυχρά περιβάλλοντα και σε σωματίδια μεγάλου μεγέθους (χονδρά σωματίδια). Αντίθετα, η συνθήκη θερμοδυναμικής ισορροπίας ικανοποιείται από θα-

λάσσια αεροζόλ και από λεπτότερα σωματίδια (πειραματικές ενδείξεις από Hildemann et al., 1984; Quinn et al., 1992).

Για πολύ χαμηλές τιμές της RH, τα σωματίδια αλάτων βρίσκονται σε στερεή φάση. Η αύξηση της RH πέρα από μια τιμή, η οποία είναι χαρακτηριστική για κάθε άλας, προκαλεί υγροποίηση του στερεού σωματιδίου. Η τιμή της RH στην οποία συμβαίνει η μετάβαση αυτή από τη μία φάση στην άλλη ονομάζεται DRH. Περαιτέρω αύξηση της RH οδηγεί σε συμπύκνωση του νερού πάνω στην επιφάνεια του σωματιδίου, για τη διατήρηση της ισορροπίας. Αντίθετα, μείωση της RH ακριβώς κάτω από την DRH δεν οδηγεί σε κρυσταλλοποίηση του σωματιδίου, λόγω ενός φαινομένου υστέρησης (Junge (1952); Richardson and Spann (1994); Cohen et al. (1987)), κατά το οποίο το μίγμα αεροζόλ δεν στερεοποιείται, αλλά παραμένει σε κατάσταση υπερκορεσμένου υδατικού διαλύματος και κρυσταλλοποιείται σε ακόμα μικρότερες τιμές RH. Το φαινόμενο υστέρησης είναι συνάρτηση της δυναμικής του συστήματος και συνεπώς δεν είναι δυνατό να περιγραφεί με θερμοδυναμικές παραμέτρους.

Σωματίδια πολύ υγροσκοπικά, όπως για παράδειγμα το H_2SO_4 , δεν υγροποιούνται απότομα σε κάποια χαρακτηριστική τιμή της RH, αλλά το υδατικό περιεχόμενό τους αυξάνεται σταδιακά με την αύξηση της RH. Αναλυτικότερα, για τιμές $RH < DRH$, η ελεύθερη ενέργεια G του στερεού αλάτος είναι χαμηλότερη από αυτήν του διαλύματος και συνεπώς το σωματίδιο παραμένει στερεό. Με την αύξηση της RH σε τιμές $> DRH$, η ύπαρξη σε διαλυμένη μορφή ευνοείται θερμοδυναμικά, γιατί πλέον η τιμή της G για το διάλυμα έχει μικρότερη τιμή από αυτήν του στερεού σωματιδίου. Συνεπώς ακολουθεί υγροποίηση του σωματιδίου. Κατά την αντίστροφη πορεία, για τη στερεοποίηση του σωματιδίου απαιτείται η εξάτμιση όλου του υδατικού περιεχομένου του, το οποίο, από φυσικής απόψεως, είναι δύσκολο να συμβεί. Η μετάβαση από την υγρή στη στερεή φάση συμβαίνει σε τιμές της RH πολύ χαμηλότερες της DRH.

Η ενεργότητα του νερού μειώνεται με την προσθήκη δεύτερου ηλεκτρολύτη (συστατικού) στο διάλυμα, έως ότου επέλθει κατάσταση κόρου και για το δεύτερο ηλεκτρολύτη. Αυτό συμβαίνει κατά την προσθήκη κάθε νέου ηλεκτρολύτη στο διάλυμα. Συνεπώς στο σημείο DRH η ενεργότητα του νερού παίρνει ελάχιστη τιμή. Επίσης προκύπτει ότι η DRH ενός μίγματος αλάτων είναι μικρότερη των DRH των μεμονωμένων αλάτων. Η σχετική τιμή της RH ως προς την DRH κάθε συστατικού, καθορίζει σε κάθε χρονική στιγμή τη φάση στην οποία βρίσκεται το κάθε συστατικό στο διάλυμα.

Στην περίπτωση επομένως μίγματος αλάτων, η τιμή της DRH του μίγματος είναι πάντοτε μικρότερη από εκείνη των επιμέρους συστατικών (Tang and Munkelwitz, 1993; Wexler et al., 1990):

$$DRH(\alpha\lambda\alpha\varsigma_1, \alpha\lambda\alpha\varsigma_2, \dots, \alpha\lambda\alpha\varsigma_n) < \min(DRH_{\alpha\lambda\alpha\varsigma_1}, DRH_{\alpha\lambda\alpha\varsigma_2}, \dots, DRH_{\alpha\lambda\alpha\varsigma_n}) \quad (19)$$

και εξαρτάται από τη σύσταση του μίγματος. Η ελάχιστη τιμή της DRH, κάτω από την οποία το μίγμα αεροζόλ παραμένει ξηρό ανεξαρτήτως σύστασης (Tang and Munkelwitz (1993), Potukuchi and Wexler (1995a,b)), καλείται MDRH (Mutual Deliquescence Relative Humidity). Η MDRH είναι ανεξάρτητη από τη σύσταση του μίγματος (εξαρτάται από το είδος των αλάτων). Στην περιοχή τιμών RH:

$$MDRH(\alpha\lambda\alpha\varsigma_1, \alpha\lambda\alpha\varsigma_2, \dots, \alpha\lambda\alpha\varsigma_n) \leq RH < \min(DRH_{\alpha\lambda\alpha\varsigma_1}, DRH_{\alpha\lambda\alpha\varsigma_2}, \dots, DRH_{\alpha\lambda\alpha\varsigma_n}) \quad (20)$$

το μίγμα θεωρείται ότι βρίσκεται σε κατάσταση MDRH. Η υγρή φάση βρίσκεται σε κορεσμό ως προς όλα τα επιμέρους συστατικά και είναι η μόνη κατάσταση (δηλαδή η μόνη τιμή RH) όπου μπορεί να παρατηρηθεί συνύπαρξη μεταξύ υγρής και στερεής φάσης, με τη μορφή ιζήματος στο οποίο περιέχονται όλα τα επιμέρους συστατικά του συστήματος (δηλαδή όλα τα συστατικά βρίσκονται σε στερεή και υδατική κατάσταση ταυτόχρονα). Η RH (και άρα, σε χαμηλές τιμές RH, η MDRH) επηρεάζει το περιεχόμενο H_2O στα μίγματα αεροζόλ και άρα επηρεάζει έμμεσα την κατανομή (partitioning) των πτητικών συστατικών μεταξύ των διαφόρων φάσεων και το μέγεθος των σωματιδίων.

II. Θερμοδυναμική των αεροζόλ στην κατάσταση ισορροπίας (Aerosol Equilibrium Thermodynamics)

Στην περίπτωση κλειστού συστήματος αέριας φάσης και μίγματος αεροζόλ πολλών συστατικών, το οποίο βρίσκεται υπό σταθερή πίεση p και θερμοκρασία T , η συνθήκη για την ύπαρξη θερμοδυναμικής ισορροπίας γράφεται:

$$\min G(T, p, n_i), n_i \geq 0 \quad (21)$$

όπου n_i η συγκέντρωση του i -οστού συστατικού του συστήματος (σε moles/m³ αέρα). Για να ισχύει η (21) θα πρέπει όλα τα αντιδρώντα συστατικά, ανεξαρτήτου φάσεως, να ικανοποιούν, για όλες τις αντιδράσεις j , τη συνθήκη (Denbigh, 1981):

$$\sum_i \nu_{ij} \mu_i = 0 \quad (22)$$

όπου ν_{ij} ο στοιχειομετρικός συντελεστής του συστατικού i στην αντίδραση j και μ_i το χημικό δυναμικό του. Για την επίλυση του συστήματος (2) είναι επομένως απαραίτητη η εύρεση της τιμής του χημικού δυναμικού μ_i .

II.1 Χημικά δυναμικά και σταθερές ισορροπίας

Στην περίπτωση ιδανικού διαλύματος, το χημικό δυναμικό του κάθε συστατικού i δίνεται από την:

$$\mu_i(T) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i \quad (23)$$

όπου $\mu_i^\circ(T)$ το χημικό δυναμικό του καθαρού συστατικού, θεωρούμενο ότι έχει την ίδια πίεση ($p=1\text{atm}$) και θερμοκρασία T (σε K) με αυτή του διαλύματος (standard chemical potential, κανονικό χημικό δυναμικό). Στη σχέση (23), η ποσότητα a_i αντιπροσωπεύει την ενεργότητα (activity) του i -οστού συστατικού, ενώ η R την παγκόσμια σταθερά αερίων. Η ενεργότητα ορίζεται ως το γινόμενο του γραμμομοριακού κλάσματος του συστατικού i στο διάλυμα επί το συντελεστή ενεργότητας (activity coefficient) γ_i , ο οποίος είναι συνάρτηση της πίεσης και της θερμοκρασίας του διαλύματος και των γραμμομοριακών κλασμάτων όλων των συστατικών που απαρτίζουν το διάλυμα. Για ιδανικά διαλύματα, ισχύει $\gamma_i=1$. Για στερεά είναι $a_i=1$, ενώ για αέρια $a_i = p_i$ όπου p_i η μερική πίεση (σε atm) του i -οστού συστατικού. Για υδατικά διαλύματα ηλεκτρολυτών, το a_i υπολογίζεται συναρτήσει του συντελεστή ενεργότητας γ_i του συστατικού i στο νερό, των moles των κατιόντων και των ανιόντων (ν_+ και ν_- , αντίστοιχα) τα οποία εκλύονται ανά mole ηλεκτρολύτη και τις μοριακότητες κατά βάρος (molalities) των κατιόντων και των ανιόντων m_+ και m_- :

$$a_i = \gamma_i^{(\nu_+ + \nu_-)} m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-} \quad (24)$$

Για ηλεκτρολύτες ισχύει η:

$$\mu_i^\circ(T) = \nu_+ \mu_{i+}^\circ(T) + \nu_- \mu_{i-}^\circ(T) \quad (25)$$

οπότε, αντικαθιστώντας στην (22), προκύπτει ένα σύστημα εξισώσεων, η λύση του οποίου καθορίζει τη συγκέντρωση ισορροπίας του συστατικού i :

$$\prod_i a_i^{\nu_{ij}} = K_j(T) \quad (26)$$

όπου $K_j(T)$ η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης j :

$$K_j(T) = \exp\left[-\frac{\sum_i \nu_{ij} \mu_i^o(T)}{RT}\right] \quad (27)$$

Για τον υπολογισμό επομένως των ενεργοτήτων των συστατικών, μέσω των οποίων υπολογίζεται η συγκέντρωση των επιμέρους συστατικών στο σύστημα, είναι απαραίτητη η εύρεση της τιμής της σταθεράς ισορροπίας όλων των επιμέρους συστατικών. Για σταθερή τιμή πίεσης, η σταθερά ισορροπίας είναι συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας και μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση Van't Hoff:

$$\frac{d \ln K(T)}{dT} = \frac{\Delta H^o(T)}{RT^2} \quad (28)$$

όπου $\Delta H^o(T)$ η τυπική (standard) μεταβολή της ενθαλπίας της αντίδρασης στη θερμοκρασία T (Denbigh, 1981). Για μικρές μεταβολές, ισχύει:

$$\Delta H^o(T) = \Delta H^o(T_o) + \Delta c_p^o(T - T_o) \quad (29)$$

όπου $\Delta H^o(T_o)$ η μεταβολή στη θερμοκρασία αναφοράς (η οποία συνήθως λαμβάνεται ίση προς 298,15K) και $\Delta c_p^o(T)$ η μεταβολή της θερμοχωρητικότητας στη θερμοκρασία T_o . Μετά από αντικατάσταση της (29) στην (28) και ολοκλήρωση από T_o έως T , προκύπτει η ζητούμενη σχέση για την $K(T)$:

$$K(T) = K_o \exp\left\{-\left\{\frac{\Delta H^o(T_o)}{RT_o}\right\} \left(\frac{T_o}{T} - 1\right) - \frac{\Delta c_p^o}{R} \left[1 + \ln\left(\frac{T_o}{T}\right) - \frac{T_o}{T}\right]\right\} \quad (30)$$

σαν συνάρτηση της σταθεράς ισορροπίας K_o , στη θερμοκρασία T_o .

II.2 Ενεργότητα νερού

Το νερό αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα συστατικά της ατμόσφαιρας και συνεπώς μετέχει στο εξεταζόμενο σύστημα (υδατικά διαλύματα). Λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας της ατμόσφαιρας σε υδρατμούς, η RH μπορεί να θεωρηθεί ανεξάρτητη από το βαθμό υγροποίησης (deliquescence) των σωματιδίων του αεροζόλ (Basset and Seinfeld, 1983). Παραβλέποντας το φαινόμενο Kelvin, παίρνουμε (από την έκφραση για την ισορροπία φάσης μεταξύ ατμών και αεροζόλ, την οποία γράφουμε για την περίπτωση του H_2O) για την ενεργότητα του νερού a_w ότι:

$$a_w = RH, 0 \leq RH \leq 1 \quad (31)$$

Μετρώντας επομένως την τιμή της RH, γνωρίζουμε την τιμή της a_w . Στην περίπτωση μιγμάτων περισσότερων των δύο συστατικών, ο υπολογισμός της a_w γίνεται μέσω των τιμών που ισχύουν για δυαδικά συστήματα, τα οποία (δυαδικά συστήματα) θεωρούνται ότι φέρουν την ίδια τιμή a_w ή την ίδια ιονική ισχύ (ionic strength) με το μίγμα πολυάριθμων συστατικών. Μία από τις μεθόδους που έχουν αναπτυχθεί για το σκοπό αυτό, η ZRS (Robinson and Stokes, 1965), θεωρεί μίγμα πολυάριθμων συστατικών με μοριακότητες κατά βάρος m_i . Στην κατάσταση ισορροπίας, θα ισχύει:

$$\sum_i \frac{m_i}{m_{oi}(a_w)} = 1 \quad (32)$$

όπου $m_{oi}(a_w)$ η τιμή για το δυαδικό μίγμα αεροζόλ (υδατικό μίγμα του συστατικού i), το οποίο χαρακτηρίζεται από την ίδια τιμή a_w με το μίγμα των πολυάριθμων συστατικών. Από τη σχέση αυτή μπορεί να υπολογιστεί το περιεχόμενο των αεροζόλ σε νερό. Εξ' ορισμού:

$$m = \frac{M_i}{W} \quad (33)$$

όπου M_i η γραμμομοριακή συγκέντρωση του συστατικού i ανά m^{-3} αέρα ($moles/m^3$) και W η ζητούμενη τιμή του υδατικού περιεχομένου (water content) του αεροζόλ (συγκέντρωση στον αέρα (σε kg/m^3)). Συνεπώς, η υδατική συγκέντρωση στο αεροζόλ θα δίνεται από την:

$$W = \sum_i \frac{M_i}{m_{oi}(a_w)} \quad (34)$$

II.3 Συντελεστές ενεργότητας

Για την εύρεση της τιμής a_i είναι απαραίτητος ο υπολογισμός των συντελεστών ενεργότητας γ_i , ο οποίος, για την περίπτωση διαλυμάτων πολυάριθμων συστατικών, γίνεται συνήθως με μεθόδους εμπειρικές ή ημι-εμπειρικές (Bromley, 1973; Pitzer and Mayorka, 1973; Kusik and Meissner, 1973). Τα αποτελέσματα των μεθόδων αυτών δεν διαφέρουν σημαντικά (Kim et al., 1993). Θα περιγραφεί η μέθοδος που χρησιμοποιείται από το μοντέλο UAM-AERO (Bromley, 1973), η οποία έχει χρησιμοποιηθεί για τις υψηλές τιμές ιονικής ισχύος που χαρακτηρίζουν συχνά τα αεροζόλ (Saxena and Peterson, 1981; Sangster and Lenzi, 1974). Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, για έναν ηλεκτρολύτη 12, ο συντελεστής ενεργότητας γ_{12} του κατιόντος 1 και του ανιόντος 2 υπολογίζεται από την:

$$\log \gamma_{12} = -A_\gamma \frac{Z_1 Z_2 (I)^{1/2}}{1 + (I)^{1/2}} + \frac{Z_1 Z_2}{Z_1 + Z_2} \left[\frac{F_1}{Z_1} + \frac{F_2}{Z_2} \right] \quad (35)$$

Στη σχέση αυτή, τα Z_1 και Z_2 αντιπροσωπεύουν την απόλυτη τιμή των φορτίων των ιόντων του ηλεκτρολύτη 12, η I την ιονική ισχύ:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i Z_i^2 \quad (36)$$

η A_γ τη σταθερά Debye-Huckel, με τιμή $A_\gamma = 0,511 \text{ kg}^{-1/2} \text{ mole}^{-1/2}$ στους 298,15K και τα F_1, F_2 δίνονται από τις:

$$F_1 = Y_{21} \log \gamma_{12}^0 + Y_{41} \log \gamma_{14}^0 + Y_{61} \log \gamma_{16}^0 + \dots + \frac{A_\gamma I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} [Z_1 Z_2 Y_{21} + Z_1 Z_4 Y_{41} + Z_1 Z_6 Y_{61} + \dots] \quad (37)$$

$$F_2 = X_{12} \log \gamma_{12}^0 + X_{32} \log \gamma_{32}^0 + X_{52} \log \gamma_{52}^0 + \dots + \frac{A_\gamma I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} [Z_1 Z_2 X_{12} + Z_1 Z_4 X_{32} + Z_1 Z_6 X_{52} + \dots] \quad (38)$$

με:

$$Y_{21} = \left(\frac{Z_1 + Z_2}{2}\right) \left(\frac{Z_1 + Z_2}{2}\right) \frac{m_2}{1} \quad (39)$$

$$X_{12} = \left(\frac{Z_1 + Z_2}{2}\right) \left(\frac{Z_1 + Z_2}{2}\right) \frac{m_1}{1} \quad (40)$$

Στις σχέσεις (37)-(40), η μονή αρίθμηση αντιστοιχεί σε κατιόντα και η άρτια σε ανιόντα. Για την εύρεση, επομένως, των συντελεστών ενεργότητας ενός μίγματος πολυάριθμων συστατικών, είναι απαραίτητος ο υπολογισμός των δυαδικών συντελεστών ενεργότητας γ_{ij}^0 όλων των πιθανών συνδυασμών ζευγών ανιόντων και κατιόντων, σε ένα διάλυμα με τιμή ιονικής ισχύος ίση με αυτήν του πολυαπλού μίγματος. Η παράμετρος δηλαδή γ_{ij}^0 αντιπροσωπεύει το μέσο ιονικό συντελεστή ενεργότητας (mean ionic activity coefficient) του δυαδικού συνδυασμού i-j, για ένα διάλυμα το οποίο περιέχει μόνο το συγκεκριμένο ζεύγος ιόντων i-j (only i-j ions) και έχει την ίδια ιονική ισχύ με το διάλυμα πολυάριθμων συστατικών.

Ο υπολογισμός των συντελεστών ενεργότητας δυαδικών συστημάτων είναι δυνατό να γίνει με διάφορες μεθόδους. Θα περιγραφεί η μέθοδος που χρησιμοποιείται από το μοντέλο UAM-AERO (Pitzer and Mayorka, 1973), σύμφωνα με την οποία:

$$\ln \gamma_{12}^0 = Z_1 Z_2 f^\gamma + m_{12} \frac{2\nu_1 \nu_2}{\nu_1 + \nu_2} B_{12}^\gamma + m_{12}^2 \frac{2(\nu_1 \nu_2)^{3/2}}{\nu_1 + \nu_2} C_{12}^\gamma \quad (41)$$

όπου ν_1, ν_2 ο αριθμός των κατιόντων και των ανιόντων, αντίστοιχα, που υπάρχουν στο χημικό τύπο του ηλεκτρολύτη, m_{12} η μοριακότητα κατά βάρος του ηλεκτρολύτη για τη δοθείσα τιμή ιονικής ισχύος και:

$$f^\gamma = -0,392 \left[\frac{I^{1/2}}{1 + 1,2I^{1/2}} + \frac{2}{1,2} \ln(1 + 1,2I^{1/2}) \right] \quad (42)$$

$$B_{12}^\gamma = 2\beta_{12}^{(0)} + \frac{2\beta_{12}^{(1)}}{4I} [1 - e^{-2I^{1/2}} (1 + 2(I)^{1/2} 2I)] \quad (43)$$

Τα $\beta_{12}^{(0)}$, $\beta_{12}^{(1)}$ και C_{12}^γ έχουν προσδιοριστεί ημι-εμπειρικά (ημι-εμπειρικές παράμετροι).

Αναφέρουμε ως παράδειγμα το σύστημα $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$). Σε ένα σύστημα που περιέχει NH_3 , H_2SO_4 , HNO_3 και H_2O , τα τελικά προϊόντα και οι συγκεντρώσεις τους σε κάθε χρονική στιγμή εξαρτώνται από τη σχετική αναλογία των αρχικών αερίων και την τιμή της RH. Τα H_2SO_4 και HNO_3 δρουν ανταγωνιστικά ως προς την κατανάλωση της αμμωνίας. Ενεργειακά ευνοείται η αντίδραση με το H_2SO_4 , οπότε οι διαθέσιμες συγκεντρώσεις αέριας αμμωνίας θα καθορίσουν την οξύτητα του αεροζόλ. Η παρουσία NaCl οδηγεί σε αυξημένη παραγωγή νιτρικών σωματιδίων, με ταυτόχρονη έκλυση αερίου HCl .

2.7 Δευτερογενής σχηματισμός ανόργανων σωματιδίων

Τα ατμοσφαιρικά επίπεδα των θεικών και νιτρικών ιόντων καθορίζουν την οξύτητα του αεροζόλ. Περιοχές με αυξημένες εκπομπές SO_2 χαρακτηρίζονται από αυξημένη παραγωγή σωματιδίων χαμηλού pH. Ο σχηματισμός θεικών σωματιδίων στην ατμόσφαιρα οφείλεται κυρίως:

(α) στην αντίδραση σε αέρια φάση του $\text{SO}_{2(g)}$ με ρίζες OH^\bullet και τη μετατροπή του σε $\text{H}_2\text{SO}_{4(g)}$, το οποίο σχηματίζει σταγονίδια (σωματίδια σε υγρή φάση) και

(β) στην αντίδραση διαλυμένου $\text{SO}_{2(l)}$ με H_2O_2 , O_3 ή O_2 , παρουσία καταλυτών.

Οι αντιδράσεις αυτές είναι ετερογενείς.

Οι κυριότερες αντιδράσεις που οδηγούν στο δευτερογενή σχηματισμό νιτρικών αεροζόλ είναι η οξείδωση του NO_2 από τις ρίζες OH^\bullet κατά τη διάρκεια της ημέρας και ο σχηματισμός HNO_3 . Τη νύχτα οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις OH^\bullet μειώνονται και γίνονται σημαντικές οι αντιδράσεις με O_3 , που οδηγούν στην παραγωγή HNO_3 , μέσω της ενδιάμεσης παραγωγής NO_3 και N_2O_5 .

Στην ατμόσφαιρα, τα $\text{H}_2\text{SO}_{4(g)}$ και $\text{HNO}_{3(g)}$ αντιδρούν με $\text{NH}_{3(g)}$, με αποτέλεσμα την ουδετεροποίηση του μίγματος. Η αντίδραση με τα θειικά σωματίδια ευνοείται, όπως έχει αναφερθεί (Ενότητα 1, §2.6), οπότε παράγονται HSO_4^- (με τη μορφή σωματιδίου NH_4HSO_4) και SO_4^{2-} (με τη μορφή σωματιδίου $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Το $\text{HNO}_{3(g)}$ αντιδρά με την εναπομένουσα ποσότητα NH_3 . Δευτερογενή νιτρικά και θειικά σωματίδια παράγονται επίσης στην ατμόσφαιρα από την αντίδραση όξινων συστατικών, όπως τα SO_2 και HNO_3 , με μεγάλα αλκαλικά σωματίδια:



ή με άλατα πτητικών οξέων (HCl):



με τελικό αποτέλεσμα την έκλυση του πτητικού οξέος στην ατμόσφαιρα. Οι δύο τελευταίες αντιδράσεις προκαλούν διαφοροποίηση - από την αρχική - της σύστασης των αιωρούμενων θαλάσσιων υδροσταγονιδίων (σύσταση θαλασσίου ύδατος) μετά την εκπομπή τους στην ατμόσφαιρα.

Η συσσωμάτωση σωματιδίων NH_4NO_3 με όξινα θειικά σωματίδια (H_2SO_4 , NH_4HSO_4) ή η αντίδρασή τους με $\text{SO}_{3(g)}$ ή $\text{H}_2\text{SO}_{4(g)}$ οδηγεί σε έκλυση $\text{HNO}_{3(g)}$ στην ατμόσφαιρα, το οποίο, αντιδρώντας με τη διαθέσιμη NH_3 , οδηγεί σε περαιτέρω ουδετεροποίηση του αεροζόλ. Μονομερής μείωση των εκπομπών SO_2 , χωρίς ταυτόχρονη ελάττωση των εκπομπών NO_x είναι δυνατό να οδηγήσει σε αύξηση του συνολικού αριθμού σωματιδίων στην ατμόσφαιρα, καθώς η περίσσεια NH_3 , μετά τη μειωμένη δέσμευση από το H_2SO_4 , θα αντιδράσει με HNO_3 , παράγοντας δύο σωματίδια NH_4NO_3 στη θέση ενός $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (West et al. (1999); Ansari and Pandis (1998)). Η παραπάνω διαπίστωση είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στην προσπάθεια ελέγχου των ατμοσφαιρικών επιπέδων αεροζόλ.

2.8 Οργανικά σωματίδια

Τα οργανικά ατμοσφαιρικά αιωρούμενα σωματίδια διαχωρίζονται συνήθως σε στοιχειακό άνθρακα (elemental carbon (EC) ή black carbon (BC)) και σε οργανικό άνθρακα (organic carbon, OC). Η χημική δομή του EC προσομοιάζει τη δομή του ακάθαρτου γραφίτη (Seinfeld et al., 1998). Εκπέμπεται από τις ατελείς καύσεις και δεν παράγεται δευτερογενώς στην ατμόσφαιρα. Έχει χρώμα μελανό και χαρακτηρίζεται από έντονη απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας.

Ο οργανικός άνθρακας αποτελεί το ανθρακικό μέρος των οργανικών σωματιδίων (organic matter, OM) που αιωρούνται στην ατμόσφαιρα. Τα υπόλοιπα κλάσμα της μάζας OM αποτελείται από οξυγόνο, υδρογόνο, άζωτο και άλλα στοιχεία. Η χημική σύσταση των οργανικών αεροζόλ περιλαμβάνει 100/άδες διαφορετικά συστατικά. Πρωτογενώς ο OC εκπέμπεται κυρίως ως παραπροϊόν των ατελών καύσεων. Η δευτερογενής παραγωγή του στην ατμόσφαιρα σχετίζεται με διεργασίες όπως η συμπύκνωση αερίων συστατικών χαμηλής πτητικότητας, τα οποία παράγονται κατά τη φωτο-οξείδωση αερίων υδρογονανθράκων. Ο μεγάλος αριθμός των προδρόμων αερίων ενώσεων δυσχεραίνει σημαντικά την κατανόηση των μηχανισμών δευτερογενούς παραγωγής οργανικών σωματιδίων. Η μελέτη τους είναι σημαντική, λόγω της μεγάλης συμμετοχής τους στα ολικά επίπεδα ατμοσφαιρικών σωμα-

τιδίων, ιδιαίτερα σε περιπτώσεις επεισοδίων φωτοχημικής αιθαλομίχλης (Turpin and Huntzicker (1991a), (1995); Turpin et al. (1991b)).

Δευτερογενής παραγωγή οργανικών σωματιδίων μπορεί να προκύψει από αντιδράσεις πτητικών οργανικών αερίων συστατικών (για παράδειγμα αλκανίων, αλκενίων, αρωματικών ενώσεων, κυκλικών ολεφινών και τερπενίων), οι οποίες οδηγούν στην παραγωγή αερίων συστατικών χαμηλής τάσης ατμών. Αντιδράσεις της μορφής αυτής είναι δυνατό να λάβουν χώρα σε υγρή (μέσα σε σταγονίδια ομίχλης και νεφών) ή σε αέρια φάση (Graedel and Goldberg, 1983; Faust, 1994). Επιπρόσθετα, προΐοντα δραστικών υδρογονανθράκων είναι δυνατό να συμπυκνωθούν πάνω σε σωματίδια ή να πυρηνοποιηθούν, οδηγώντας στο σχηματισμό δευτερογενούς OM.

Οι Pandis et al. (1992a) προτείνουν την ύπαρξη τριών κύριων μηχανισμών δευτερογενούς παραγωγής οργανικών σωματιδίων στην ατμόσφαιρα: (α) παραγωγή από συμπύκνωση προϊόντων φωτοχημικών αντιδράσεων (π.χ. κετονών, αλδεϋδών, οργανικών οξέων και υδροπεροξειδίων, (β) μέσω προσρόφησης ημιπτητικών οργανικών ενώσεων σε υπάρχοντα στερεά σωματίδια (για παράδειγμα σε σωματίδια πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων) και (γ) κατά τη διάλυση αερίων (για παράδειγμα αλδεϋδών) μέσα σε σωματίδια, όπου υπόκεινται σε αντιδράσεις που οδηγούν στην παραγωγή OM. Στις περιπτώσεις (α) και (β), η δευτερογενής παραγωγή οργανικών σωματιδίων εξαρτάται από τη φωτοχημική δραστηριότητα και συνεπώς είναι σημαντικότερη κατά τους θερμούς μήνες του έτους. Ο δεύτερος μηχανισμός είναι συνάρτηση των μεταβολών της θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας. Καθοριστική σημασία για την έναρξη των αντιδράσεων δευτερογενούς παραγωγής OM θεωρείται ότι διαδραματίζουν αέρια όπως το O_3 και οι ρίζες OH^\bullet , NO_3^\bullet και HO_2^\bullet . Σημαντικό ρόλο στον εμπλουτισμό οργανικών ριζών με άζωτο, πιθανώς διαδραματίζουν τα HNO_2 , HNO_3 και NO_2 .

Τα οργανικά σωματίδια EC και OC ανήκουν στην κατηγορία των λεπτών σωματιδίων. Η μελέτη των οργανικών σωματιδιακών ρύπων είναι ξεχωριστής σημασίας, καθώς είναι δυνατό να αποβούν επικίνδυνα για την υγεία, ιδιαίτερα στις περιπτώσεις που εμπεριέχουν πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs), γνωστούς για την καρκινογόνο δράση τους.

2.9 Κατακόρυφη κατανομή ατμοσφαιρικών αιωρούμενων σωματιδίων

Η κατακόρυφη κατανομή μάζας των ατμοσφαιρικών αιωρούμενων σωματιδίων μπορεί να περιγραφεί από την παρακάτω σχέση:

$$M(z) = M(z=0) \exp\left(-\frac{z}{H_p}\right) \quad (44)$$

όπου H_p η κλίμακα ύψους της ατμόσφαιρας, η οποία περιγράφεται από την:

$$H_p(z) = \frac{RT(z)}{MB_{\text{αέρα}} g} \quad (45)$$

Η κλίμακα ύψους εκφράζει την ελάττωση της πίεσης με το ύψος:

$$\frac{p(z)}{p_0} = e^{-\frac{z}{H_p}} \quad (46)$$

Στις παραπάνω σχέσεις, η R αντιπροσωπεύει την παγκόσμια σταθερά των αερίων, η g την επιτάχυνση της βαρύτητας, οι $T(z)$, $p(z)$ τη θερμοκρασία και την πίεση της ατμόσφαιρας στο ύψος z και η p_0 την πίεση στην επιφάνεια της θάλασσας.

Η συγκέντρωση των σωματιδίων αναμένεται ότι μειώνεται εκθετικά με την αύξηση του ύψους από την επιφάνεια του εδάφους. Η ελάττωση αυτή συνεχίζεται μέχρι κάποιο οριακό ύψος, πάνω από το οποίο η συγκέντρωση θεωρείται ότι παραμένει σταθερή (Gras, 1991). Η κατανομή των σωματιδίων εξαρτάται επιπρόσθετα από την ύπαρξη τοπικών πηγών, καθώς και από τη δυνατότητα δευτερογενούς παραγωγής σωματιδίων (πυρηνοποίηση σε θυσάνους, κ.ο.κ.).

Η σχέση (44) περιγράφει ορθότερα την κατακόρυφη κατανομή των χονδρών σωματιδίων, τα οποία υπόκεινται σε αυξημένους ρυθμούς βαρυτικής κατακρήμνισης. Η βαρυτική κατακρήμνιση είναι δυνατό να επηρεάσει τις ταχύτητες εναπόθεσης των σωματιδίων, αυξάνοντας το ρυθμό απομάκρυνσης των μεγαλύτερων σωματιδίων. Αντίθετα, η ανάμιξη κατά την κατακόρυφο, λόγω τυρβώδους ροής του ανέμου, είναι η κυριότερη διεργασία που καθορίζει την κατακόρυφη κατανομή των μικρότερων σωματιδίων. Στην περιοχή συσσώρευσης (accumulation mode), παρατηρούνται οριζόντιες στρωματοποιήσεις αεροζόλ (Singh, 1995) στην ατμόσφαιρα.

2.10 Οριζόντια κατανομή ατμοσφαιρικών αιωρούμενων σωματιδίων

Τα ατμοσφαιρικά αιωρούμενα σωματίδια χαρακτηρίζονται από χρόνους παραμονής στην ατμόσφαιρα μικρότερους από το χρονικό διάστημα που απαιτείται για την ανάμιξη και ομογενοποίηση των αερίων μαζών, με αποτέλεσμα την μεγάλη χωρική διαφοροποίηση των συγκεντρώσεών τους. Οι υπολογισμοί επομένως και οι μετρήσεις σε μια περιοχή δεν είναι πάντοτε αντιπροσωπευτικοί για άλλες περιοχές. Ομοιογένεια στις συγκεντρώσεις των αεροζόλ παρατηρείται για αποστάσεις της τάξης των 10/δων-100/δων km (Singh, 1995).

2.11 Ατμοσφαιρικοί χρόνοι ζωής και μηχανισμοί απομάκρυνσης σωματιδίων από την ατμόσφαιρα

Τα σωματίδια απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα μέσω βαρυτικής κατακρήμνισης, ξηρής και υγρής εναπόθεσης (απόπλυση από βροχή, διάλυση σε σταγονίδια ομίχλης, κ.ά.) και εξάτμισης. Οι μηχανισμοί είναι αποτελεσματικότεροι για τα χονδρά σωματίδια, τα οποία καθιζάνουν σε σύντομα χρονικά διαστήματα. Εξαίρεση αποτελούν περιπτώσεις επεισοδίων σκόνης, στα οποία τα σωματίδια διεισδύουν σε μεγαλύτερα ατμοσφαιρικά ύψη όπου ευνοείται η μεταφορά τους σε μεγαλύτερες αποστάσεις. Τα μικρότερα σωματίδια διογκώνονται μέχρι την κατηγορία μεγεθών της περιοχής συσσώρευσης (accumulation mode), τα οποία παραμένουν για μεγάλα χρονικά διαστήματα (της τάξης των μερικών ημερών) στην ατμόσφαιρα και μεταφέρονται σε μακρινές αποστάσεις από τις πηγές εκπομπής. Η υγρή εναπόθεση αποτελεί την κυριότερη διεργασία απομάκρυνσης των λεπτών σωματιδίων.

2.12 Επιδράσεις αιωρούμενων σωματιδίων στο κλίμα, τα οικοσυστήματα και τη δημόσια υγεία

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται αύξηση στις ανθρωπογενείς εκπομπές σωματιδίων στην ατμόσφαιρα, με δυσμενείς επιπτώσεις στο περιβάλλον και την υγεία των ανθρώπων. Οι επιδράσεις των ατμοσφαιρικών αιωρούμενων σωματιδίων σχετίζονται με κλιματικές μεταβολές, μείωση της ορατότητας, επιβάρυνση του αναπνευστικού συστήματος, όξινη εναπόθεση. Τα σωματίδια έχουν την τάση να δρουν ως πυρήνες συμπύκνωσης νεφών (cloud condensation nuclei, CCN), με αποτέλεσμα τη δημιουργία νεφών σε πολύ χαμηλές τιμές τάσης κόρου. Η παρουσία μεγάλου αριθμού CCN στην ατμόσφαιρα οδηγεί σε αύξηση του αριθμού των νεφοσταγονιδίων, με παράλληλη μείωση του μεγέθους τους. Η αύξηση, συνεπώς, του μεγέθους των νεφοσταγονιδίων μέχρι την τιμή του μεγέθους μιας σταγόνας βροχής καθίσταται δυσκολότερη, με αποτέλεσμα την παράταση της ζωής των νεφών και την αύξηση της νεφοκάλυψης, με παράλληλη μείωση της συχνότητας υετού και τη διατάραξη του υδρολογικού κύκλου. Η ύπαρξη μεγαλύτερου αριθμού νεφοσταγονιδίων προκαλεί αύξηση της ανακλαστικότητας του πλανήτη. Οι παραπάνω μεταβολές στη νεφοκάλυψη και την ανακλαστικότητα επηρεάζουν το ισοζύγιο ακτινοβολίας του πλανήτη και επιβαρύνουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου (έμμε-

ση επίδραση). Ένας πυρήνας συμύκνωσης έχει διάρκεια ζωής 1 περίπου εβδομάδα, διάστημα στο οποίο είναι δυνατό να επαναλάβει τον κύκλο σχηματισμού-εξάτμισης νεφών 5-10 φορές.

Τα αεροζόλ σκεδάζουν και απορροφούν την ηλιακή και τη γήινη ακτινοβολία (άμεση επίδραση). Η σκέδαση γίνεται από τα λεπτά σωματίδια, οι διαστάσεις των οποίων είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με το μήκος κύματος του φωτός στην περιοχή του ορατού. Η απορρόφηση οφείλεται κατά κύριο λόγο στα σωματίδια στοιχειακού άνθρακα. Η επίδραση των αεροζόλ στη θέρμανση ή την ψύξη του πλανήτη διαφοροποιείται ανάλογα με τον τύπο των αεροζόλ και την ατμοσφαιρική περιοχή όπου εντοπίζονται. Οι μεγάλες ηφαιστειακές εκρήξεις, οι οποίες εισάγουν μεγάλες ποσότητες θειούχων αεροζόλ και στάχτης στη στρατόσφαιρα, μπορούν να προκαλέσουν θέρμανση της στρατόσφαιρας κατά μερικά K, συνοδευόμενη από ταυτόχρονη ψύξη της τροπόσφαιρας. Η θέρμανση της στρατόσφαιρας και η αύξηση του στρατοσφαιρικού αεροζόλ είναι δυνατό να προκαλέσουν ανύψωση στο στρώμα του όζοντος και μεταβολές στο ρυθμό καταστροφής του. Στα τροποσφαιρικά ύψη, τα θειούχα αεροζόλ θεωρείται ότι επηρεάζουν σε παγκόσμιο επίπεδο την ακτινοβολία και, έως ένα βαθμό, αντισταθμίζουν την αύξηση της θερμοκρασίας, την προερχόμενη από το φαινόμενο του θερμοκηπίου.

Μια άλλη επίδραση των αιωρούμενων σωματιδίων σχετίζεται με επιδράσεις στη δημόσια υγεία. Τα λεπτά ατμοσφαιρικά σωματίδια έχουν τη δυνατότητα να διεισδύουν, μέσω της ρινικής οδού, στο αναπνευστικό σύστημα και να εναποτίθενται στους πνεύμονες, δημιουργώντας προβλήματα άσθματος, χρόνιας βρογχίτιδας, δυσχερειών στην αναπνοή και μειωμένης λειτουργίας των πνευμόνων. Πρόσφατα, η παρουσία σωματιδίων έχει σχετιστεί επιπρόσθετα με την εμφάνιση καρδιακών προβλημάτων. Στην έμμεση επιβάρυνση της υγείας προστίθεται η ιδιότητα των σωματιδίων να δρουν ως μέσα μεταφοράς επιβλαβών συστατικών (τοξικών, καρκινογόνων (PAHs), όξινων (H_2SO_4), κλπ.). Τα αέρια που ευθύνονται για την αύξηση της όξυνσης των υδάτων σχετίζονται παράλληλα με την παραγωγή σωματιδίων. Έτσι, η εναπόθεση όξινων θειικών και νιτρικών σωματιδίων προκαλεί προβλήματα όξυνσης του εδάφους και των επιφανειακών υδάτων, μείωσης των θρεπτικών συστατικών των εδαφών, καταστροφής δασών και καλλιεργειών, με προφανείς συνέπειες στο βιολογικό κύκλο. Η αιθαλομίχλη προκαλεί καταστροφές στα κτίρια και τα μνημεία των αστικών περιοχών.

Επίσης τα σωματίδια και τα νεφροσταγονίδια που δημιουργούνται από τους CCN, δρουν ως καταλυτικές επιφάνειες για την πραγματοποίηση αντιδράσεων (για παράδειγμα του SO_2 σε H_2SO_4), ενισχύουν τις τοξικές επιδράσεις αερίων ρύπων, όπως τα SO_2 και NO_x , επηρεάζουν τα επίπεδα του όζοντος και προκαλούν αύξηση των ατμοσφαιρικών αναταράξεων.

3 ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΑΕΡΙΩΝ ΚΑΙ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Η εναπόθεση των ατμοσφαιρικών συστατικών στο έδαφος ή σε άλλες επιφάνειες αποτελεί το τελικό στάδιο απομάκρυνσής τους από την ατμόσφαιρα. Ανάλογα με τα αίτια που οδηγούν στην απομάκρυνση του συστατικού, η εναπόθεση διακρίνεται σε ξηρή και υγρή. Υγρή απόθεση (wet deposition) ονομάζεται η απομάκρυνση των συστατικών από την ατμόσφαιρα λόγω βροχής, χιονιού, ομίχλης, διάλυσης σε νεφοσταγονίδια. Αντίθετα, η μεταφορά αερίων και σωματιδιακών ενώσεων από την ατμόσφαιρα σε επιφάνειες (γης, φυτών, κτιρίων, κλπ.), απουσία βροχής, χαρακτηρίζεται ως ξηρή εναπόθεση (dry deposition).

Στη συνέχεια θα πραγματοποιηθεί σύντομη θεωρητική εισαγωγή για τη διεργασία της ξηρής εναπόθεσης των αερίων και σωματιδιακών ατμοσφαιρικών συστατικών. Η επίδραση της υγρής εναπόθεσης δεν εξετάζεται στην παρούσα ερευνητική εργασία και συνεπώς η αναλυτικότερη περιγραφή της δεν κρίνεται σκόπιμη. Η παράλειψή της δε γίνεται σε βάρος αποσκοπεί της γενικότερης σημασίας της στην πορεία και τελική κατάληξη των συστατικών στην ατμόσφαιρα.

3.1 Ξηρή εναπόθεση

Παράγοντες που επηρεάζουν την ξηρή εναπόθεση ενός συστατικού είναι οι ατμοσφαιρικές αναταράξεις, οι χημικές ιδιότητες του συστατικού και τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας εναπόθεσης (εάν είναι αδρανής, λεία, φυσική). Η ένταση των ατμοσφαιρικών αναταράξεων, ιδιαίτερα στο κατώτερο στρώμα, που κείται πλησιέστερα προς την επιφάνεια εναπόθεσης, καθορίζει το ρυθμό με τον οποίο τα διάφορα συστατικά προσεγγίζουν την επιφάνεια εναπόθεσης. Για τα αέρια, η τελική απορρόφηση από την επιφάνεια εξαρτάται από τη διαλυτότητα και τη χημική συμπεριφορά τους. Για τα σωματίδια, καθοριστικό ρόλο για την πραγματοποίηση της εναπόθεσης, παίζουν τα χαρακτηριστικά του ίδιου του σωματιδίου (μέγεθος, πυκνότητα και σχήμα).

Η ροή ξηρής εναπόθεσης (F_c) μπορεί να θεωρηθεί ανάλογη της ταχύτητας εναπόθεσης (v_d) και της συγκέντρωσης (C_z) του αποτιθέμενου συστατικού σε κάποιο ύψος αναφοράς (Seinfeld et al., 1998):

$$F_c = -v_d C_z \quad (47).$$

Στη σχέση (47), ως θετική λαμβάνεται η ροή προς το έδαφος. Η έκφραση του ρυθμού F_c μέσω της ταχύτητας εναπόθεσης απλουστεύει την ενσωμάτωση της διεργασίας της εναπόθεσης στα ατμοσφαιρικά μοντέλα. Σε γενικές γραμμές, η διεργασία της ξηρής εναπόθεσης μπορεί να διαχωριστεί σε τρία στάδια:

(1) Αεροδυναμική μεταφορά του συστατικού, διαμέσου του επιφανειακού στρώματος της ατμόσφαιρας, προς τα κάτω, σε ένα λεπτό στρώμα, το οποίο περιβάλλει την επιφάνεια εναπόθεσης. Το στρώμα αυτό είναι πάχους μερικών mm και χαρακτηρίζεται από ευστάθεια (στρώμα σχεδόν στρωτής ροής, quasi laminar layer). Το στρώμα αυτό αναφέρεται και ως στρώμα εναπόθεσης (deposition layer) (Slinn and Slinn, 1980). Η μεταφορά στο στάδιο αυτό γίνεται μέσω τυρβώδους διάχυσης του συστατικού (αερίου ή σωματιδίου).

(2) Μεταφορά του συστατικού, διαμέσου του λεπτού στρώματος εναπόθεσης, πάνω στην επιφάνεια εναπόθεσης. Στην περίπτωση εναπόθεσης αερίου, η μεταφορά γίνεται με μοριακή διάχυση, ενώ για τα ατμοσφαιρικά αιωρούμενα σωματίδια, με διάχυση Brown ή ιζηματοποίηση (sedimentation).

(3) Δέσμευση (uptake) του συστατικού από την επιφάνεια εναπόθεσης. Για τις αέριες ενώσεις, η δέσμευση γίνεται μέσω απορρόφησής τους από την επιφάνεια. Αντίθετα, οι σωματιδιακές ενώσεις προσκολλώνται πάνω στην επιφάνεια.

Βάσει της παραπάνω περιγραφής, η ταχύτητα εναπόθεσης μπορεί να περιγραφεί μέσω αντιστάσεων, από την παρακάτω σχέση:

$$v_d = \frac{1}{r_T} = \frac{1}{r_a + r_b + r_c} \quad (48).$$

όπου οι δείκτες a, b αντιστοιχούν στα προαναφερθέντα στάδια 1 και 2, 3. Στη σχέση (48), η ποσότητα r_T (s/m) αντιπροσωπεύει την ολική αντίσταση στη μεταφορά μάζας προς την επιφάνεια εναπόθεσης.

3.1.2 Ξηρή εναπόθεση αερίων συστατικών

Στην περίπτωση των αερίων, η ξηρή εναπόθεση εξαρτάται από παράγοντες μετεωρολογικούς, τα χαρακτηριστικά και την κατάσταση της επιφάνειας εναπόθεσης, καθώς και τις χημικές ιδιότητες του αερίου. Η διεργασία περιγράφεται από τη σχέση (48).

Η r_a (s/m) είναι γνωστή ως αεροδυναμική αντίσταση (aerodynamic resistance) και εκφράζει την αντίσταση στη μεταφορά μάζας από το ύψος αναφοράς έως το άνω όριο του στρώματος εναπόθεσης. Η τιμή της εξαρτάται από τις ατμοσφαιρικές αναταράξεις (ευστάθεια ατμόσφαιρας) και τα χαρακτηριστικά του επιφανειακού στρώματος της ατμόσφαιρας (το οποίο θεωρείται ότι εκτείνεται έως 10-20 m πάνω από το στρώμα εναπόθεσης. Για το λόγο αυτό, υπολογίζεται από την ίδια σχέση για αέριους και σωματιδιακούς ρύπους (STI (12/1996), Seinfeld et al. (1998)):

$$r_a = \int_{z_0}^{z_s} \frac{\varphi_H(L, z_s)}{k u_*} dz = \frac{1}{k u_*} [\ln(\frac{z_s}{z_0}) - \varphi_H(L, z_s)] \quad (49)$$

όπου z_s , z_0 , το ύψος αναφοράς (m) και το μήκος τραχύτητας (m), αντίστοιχα, k η σταθερά von Karman, L το μήκος Monin-Obukhov (m), u_* η ταχύτητα τριβής και $\varphi_H(L, z_s)$ αδιάστατη εμπειρική διορθωτική παράμετρος για την ατμοσφαιρική ευστάθεια.

Η r_b (s/m) εκφράζει την αντίσταση στη μεταφορά μάζας διαμέσου του ευσταθούς στρώματος εναπόθεσης (quasi-laminar resistance ή deposition layer resistance) και, για την περίπτωση των αερίων, οφείλεται στην κίνηση Brown και υπολογίζεται από την (Wesely, 1989):

$$r_b = \frac{5(Sc)^{2/3}}{u_*} \quad (50)$$

όπου $Sc = \frac{\nu}{D}$ ο αριθμός Schmidt, ν το κινηματικό ιξώδες του αέρα και D η διαχυτότητα Brown (Brown diffusivity).

Η r_c αποτελεί την αντίσταση της επιφάνειας (surface resistance). Αντιπροσωπεύει την ολική αντίσταση στη δέσμευση του συστατικού πάνω ή μέσα στην επιφάνεια εναπόθεσης και εξαρτάται από τη διαλυτότητα του εναποτιθέμενου συστατικού και την υγρασία της επιφάνειας εναπόθεσης (συνεπώς από το είδος της επιφάνειας (για παράδειγμα έδαφος, βλάστηση, νερό)). Για αέρια μέτριας διαλυτότητας, όπως τα SO_2 και O_3 , η ύπαρξη επιφανειακής υγρασίας είναι δυνατό να καθορίσει εάν το μόριο θα απομακρυνθεί τελικά από την ατμόσφαιρα. Για πολύ διαλυτά και χημικά δραστικά αέρια, όπως το HNO_3 , η εναπόθεση είναι μη αντιστρεπτή και συμβαίνει με γρήγορους ρυθμούς σε όλες σχεδόν τις επιφάνειες. Η θεωρητική προσέγγιση της r_c είναι πολύπλοκη και για το λόγο αυτό υπάρχει πληθώρα μελετών από διάφορους ερευνητές. Μία μορφή προσέγγισης (Wesely, 1989) είναι ο διαχωρισμός της

r_c σε επιμέρους αντιστάσεις (r_i), εξαρτώμενες από το είδος της επιφάνειας εναπόθεσης και την εποχή του έτους.

3.1.3 Ξηρή εναπόθεση ατμοσφαιρικών αιωρούμενων σωματιδίων

Στην περίπτωση των σωματιδίων, ξηρή εναπόθεση μπορεί να προκληθεί από διάχυση, σύγκρουση (impaction) και βαρυτική καθίζηση (STI, 12/1996). Εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων και περιγράφεται από την:

$$v_d = \frac{1}{r_a + r_b + r_a r_b v_g} + v_g \quad (51)$$

όπου v_g (m/s) η ταχύτητα βαρυτικής καθίζησης του εναποτιθέμενου συστατικού. Τα r_b και v_g εμπεριέχουν στην έκφρασή τους την εξάρτηση από το μέγεθος του σωματιδίου.

Η αντίσταση r_a είναι κοινή για αέρια και σωματίδια (σχέση (50)). Στην περίπτωση των σωματιδίων, η σχέση υπολογισμού της r_b (στάδιο μεταφοράς μέσα στο στρώμα εναπόθεσης) εμπεριέχει επιπρόσθετο όρο, που περιγράφει την εναπόθεση λόγω αδρανών συγκρούσεων:

$$r_d = \frac{1}{u_* [(Sc)^{2/3} + 10^{-3/St}]} \quad (52)$$

όπου $St = \frac{v_g^i u_*^2}{\nu g}$ ο αριθμός Stokes.

Η εξάρτηση της ταχύτητας ξηρής εναπόθεσης από το μέγεθος των σωματιδίων δεν είναι γραμμική. Για σωματίδια αεροδυναμικής διαμέτρου $<0,05 \mu m$, κυρίαρχος μηχανισμός ξηρής εναπόθεσης είναι η διάχυση Brown. Σωματίδια διαμέτρου $2\mu m < d_a < 20\mu m$ εναποτίθενται λόγω αδρανών συγκρούσεων (inertial impaction), ενώ, σε ακόμα μεγαλύτερα σωματίδια ($d > 20\mu m$), η εναπόθεση οφείλεται στη βαρυτική καθίζηση. Για σωματίδια με διαμέτρους μεταξύ $0,1$ και $1 \mu m$ (accumulation mode) δεν υπάρχει ικανοποιητικός μηχανισμός απομάκρυνσης από την ατμόσφαιρα. Τα σωματίδια αυτά απομακρύνονται συνήθως μέσω υγρής εναπόθεσης (βροχή ή ομίχλη). Συνεπώς η εξάρτηση της ταχύτητας v_d από το μέγεθος των σωματιδίων περιγράφεται από μία συνάρτηση υπερβολής, με ελάχιστο στην περιοχή $0,1-1\mu m$.

ΕΝΟΤΗΤΑ 2

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ UAM-AERO

1. Εισαγωγή

Μια πλήρης επιστημονική εξέταση της χημικής και δυναμικής συμπεριφοράς των ατμοσφαιρικών συστατικών προϋποθέτει τη συνδυασμένη μελέτη αερίων και σωματιδιακών ρύπων. Υπό συνθήκες ανέφελου ουρανού (clear-sky conditions), ο ρυθμός σχηματισμού δευτερογενών ανόργανων αεροζόλ (νιτρικών και θειούχων αεροζόλ) εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη χημική συμπεριφορά των πρόδρομων αερίων συστατικών τους (χημική μετατροπή NO_x σε HNO_2 και SO_2 σε H_2SO_4). Η οξείδωση των VOCs έχει σαν αποτέλεσμα το δευτερογενή σχηματισμό COCs (condensable organic species) και την τελική παραγωγή σωματιδιακών οργανικών ενώσεων (organic matter, OM) (Lurmann et al., 1997).

Για την πραγματοποίηση της παρούσας ερευνητικής εργασίας χρησιμοποιήθηκε το τρισδιάστατο ατμοσφαιρικό μεσοσκοπικό μοντέλο UAM-AERO, το οποίο είναι σχεδιασμένο ειδικά για τη μελέτη των ατμοσφαιρικών διεργασιών που επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Παρέχει δυνατότητα πρόβλεψης των μέσων ωριαίων ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων χημικά αδρανών και μη αερίων και σωματιδιακών ενώσεων, σε χωρική ανάλυση καθοριζόμενη από το χρήστη, μέσω του ορισμού ενός ευθύγραμμου πλέγματος, το οποίο καλύπτει την περιοχή ενδιαφέροντος.

Αποτελεί επέκταση του προϋπάρχοντος τρισδιάστατου φωτοχημικού ατμοσφαιρικού μοντέλου πλέγματος UAM-IV (Urban Airshed Model, System Applications International (SAI), 1990a,b,c,d), σχεδιασμένου από την EPA, για την προσομοίωση των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων του όζοντος σε περιοχές της τάξης των μερικών εκατοντάδων χιλιομέτρων. Σε αντιδιαστολή με την αρχική του έκδοση (ως UAM-IV), η οποία εξετάζει τη συμπεριφορά αποκλειστικά αερίων ενώσεων, στο UAM-AERO εμπεριέχεται αλγόριθμος για την 3-D προσομοίωση των πρωτογενών και δευτερογενών αεροζόλ. Παράλληλα, έχει πραγματοποιηθεί επέκταση και βελτίωση του ήδη υπάρχοντος (UAM-IV) για την περίπτωση αερίων. Για την πληρέστερη προσομοίωση των υπαρχόντων διεργασιών γίνεται χρήση ενός διευρυνμένου, σε σχέση με τον αρχικό (Carbon-IV), κινητικού μηχανισμού.

2. Αξιολόγηση του μοντέλου

Στην αρχική έκδοσή του, ως UAM, το μοντέλο αναπτύχθηκε το 1969 και η απόδοσή του εξετάστηκε την περίοδο 1969-1973 και εγκρίθηκε από διάφορους κριτές και την Υπηρεσία Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (EPA). Από τη στιγμή της πρώτης εφαρμογής του για ρυθμιστικούς σκοπούς (έλεγχος επιπέδων ρύπανσης, 1978) χρησιμοποιήθηκε ευρέως από διεθνείς και άλλους οργανισμούς, στις ΗΠΑ και την Ευρώπη (για παράδειγμα, Scheffe and Morris (1993)). Παραδείγματα αποτελούν οι EPA, Exxon Corporation, British-Leyland, TNO (Ολλανδικό Ερευνητικό Ινστιτούτο), Pacific Gas and Electric, Southern, California Edison Company, Παράρτημα Υγείας της Αριζόνα (Arizona Department of Health), Υπηρεσία Ποιότητας Ατμόσφαιρας της Καλιφόρνια (the South Coast (California) Air Quality Management District), Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος της Νέας Υόρκης (the New York Department of Environmental Protection), Υπηρεσία Προστασίας Ατμόσφαιρας της Γεωργίας (the Georgia State Air protection Branch), Τομέας Πηγών Ενέργειας από την Ατμόσφαιρα (the California Air Resources Board), Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος του Κονέκτικατ (the Connecticut Department of Environmental Protection) και Εθνικό Ίδρυμα Περιβαλλοντικών Σπουδών της Ιαπωνίας (the national Institute of Environmental Studies (NIES) of Japan). Το μοντέλο

έχει χρησιμοποιηθεί σε λειτουργικά συστήματα UNIVAC, CDC, Cray Research, IBM, VAX, Prime, Amdahi, Data General, Multiflow Trace, IBM/XT, UNIX και LINUX (STI, 12/1996).

Στην Ελλάδα, το μοντέλο UAM-IV έχει χρησιμοποιηθεί για εφαρμογές από την Ομάδα Περιβαλλοντικών Εφαρμογών του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Αθηνών (Varinou et al., 1999). Το μοντέλο UAM-AERO έχει χρησιμοποιηθεί από το Τμήμα Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Αιγαίου, για εφαρμογές στην Αθήνα, τη Μασσαλία (Sotiropoulou et al., 2004) και αλλού.

Παρά την ευρεία χρήση του, ιδιαίτερα στις ΗΠΑ (EPA (1991), Scheffe and Morris (1993)), υπεισέρχονται αβεβαιότητες στους υπολογισμούς του μοντέλου UAM-IV, οι οποίες όμως στην πλειοψηφία τους οφείλονται σε αβεβαιότητες των δεδομένων εισόδου που εισάγονται την εκάστοτε εφαρμογή. Σύμφωνα με αναλύσεις, για παράδειγμα της Επιτροπής Ερευνών των ΗΠΑ (National Research Council) (1991) και των Barchet et al. (1994), ανάλογα συμπεράσματα έχουν προκύψει για το σύνολο των φωτοχημικών μοντέλων πλέγματος (Hanna et al., 1998).

Σύμφωνα με τις οδηγίες της EPA (1991), η μέση κανονικοποιημένη τιμή αβεβαιότητας (average normalized bias) $(C_p - C_o)/C_o$, (όπου C η μέγιστη ημερήσια συγκέντρωση όζοντος και οι δείκτες p και o αναφέρονται αντίστοιχα σε προσομοιώσεις και παρατηρήσεις) θα πρέπει να είναι μικρότερη του 10-15%, ενώ η μέση κανονικοποιημένη απόλυτη τιμή αβεβαιότητας (average normalized absolute bias) $|C_p - C_o|/C_o$ δεν θα πρέπει να υπερβαίνει το 30-35%, για ζεύγη μετρήσεων και παρατηρήσεων μέγιστων ημερήσιων συγκεντρώσεων όζοντος που αναφέρονται στα ίδια \bar{x} και t (Hanna et al., 1996a).

Οι μελέτες αξιολόγησης του μοντέλου UAM-IV, που πραγματοποιήθηκαν πριν το 1988, αναφέρθηκαν περιληπτικά από τον Tesche (1989). Σύμφωνα με αυτές, το μοντέλο συνήθως προβλέπει σωστά τις μέγιστες συγκεντρώσεις όζοντος (κατά 5-10%), ενώ οι προβλέψεις των μέσων ωριαίων συγκεντρώσεων όζοντος έχουν αβεβαιότητα της τάξης του 25-30%.

Συγκρίσεις των προβλέψεων του μοντέλου με μετρήσεις στην πόλη της Νέας Υόρκης (Hanna and Fernau, 1997) για τη χρονική περίοδο 7-8 Ιουλίου, 1988, έδειξαν αβεβαιότητα (biases) στις προβλέψεις των μέγιστων συγκεντρώσεων όζοντος της τάξης του 12% για την 7^η και 14% για την 8^η Ιουλίου, με αντίστοιχη σχετική διασπορά στις μέσες προβλέψεις για τις ωριαίες συγκεντρώσεις όζοντος ίση προς 39% και 25%. Αναφορικά με τις προβλέψεις των μέσων ωριαίων συγκεντρώσεων των προδρόμων ρύπων του όζοντος, NO_x και VOCs, βρέθηκε υποτίμηση κατά 50%, σε ορισμένους αποδέκτες.

Η ευαισθησία του μοντέλου σε μεταβολές των παραμέτρων εισόδου έχει αναλυθεί μέσω της μεθόδου Monte Carlo (Hanna et al., 1998). Από τους ίδιους αναφέρονται αναλυτικά τα ποσοστά επίδρασης διαφόρων παραμέτρων (συνολικά 109) στα αποτελέσματα του μοντέλου UAM-IV).

Για την αξιολόγηση του χημικού μηχανισμού Carbon Bond Mechanism – IV (SAI, 1989) έχουν πραγματοποιηθεί 170 πειράματα σε θαλάμους (smog chambers) των Πανεπιστημίων UNC (University of North Carolina) και UCR (University of California at Riverside). Η επιλογή βασίστηκε στο γεγονός ότι οι θάλαμοι θεωρήθηκαν ότι αντιπροσωπεύουν τα βέλτιστα διαθέσιμα δεδομένα, όσον αφορά στις συνθήκες ακτινοβολίας και ξηρασίας, καθώς και στον αριθμό των εξεταζόμενων συστατικών και την πυκνότητα και ποιότητα δεδομένων. Βρέθηκε ότι ο CBM-IV συνιστά βελτιωμένο μηχανισμό, με καλή απόκριση και δυνατότητα για προσομοίωση της πολύπλοκης φωτοχημείας αστικών και υπαίθριων περιοχών. Παρ' όλα αυτά, αβεβαιότητες έχουν εντοπιστεί τόσο στην απόδοση του μηχανισμού, όσο και στη διαδικασία αξιολόγησης. Οι αβεβαιότητες αυτές σχετίζονται κυρίως με έλλειψη αναλυτικών πειραματικών δεδομένων και θεωρητικής γνώσης, για την πληρέστερη ανάπτυξη σημαντικών σημείων του μηχανισμού, καθώς και με ανεπάρκειες και ελλείψεις που συνδέονται με τα πειράματα σε θαλάμους (για παράδειγμα επιδράσεις των τοιχωμάτων των θαλάμων (ετερογενείς αντιδράσεις), την ένταση του φωτός και τις πηγές ελευθέρων ριζών και NO_x).

Στατιστικές αναλύσεις (sensitivity analyses) οι οποίες πραγματοποιήθηκαν για την εύρεση της ευαισθησίας του μοντέλου UAM-AERO σε μεταβολές στις εκπομπές των ρύπων έδειξαν ότι μείωση των εκπομπών αερίων υδρογονανθράκων (NMVOCs) οδηγεί σε μείωση της φωτοχημικής δραστηριότητας (ελάττωση των ρυθμών των φωτοχημικών αντιδράσεων), καθώς επίσης και της ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης των οργανικών σωματιδίων και σε ακόμα μεγαλύτερο βαθμό της ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης των σωματιδίων νιτρικού αμμωνίου. Μεμονωμένη μείωση των εκπομπών NMVOCs βρέθηκε ότι οδηγεί σε μεγαλύτερη ελάττωση των συγκεντρώσεων όζοντος, σε σχέση με την ελάττωση που προκαλείται από ισοδύναμη μείωση στις εκπομπές NMVOCs και NO_x . Οι εκπομπές SO_2 επηρεάζουν τα ατμοσφαιρικά επίπεδα των θεικών σωματιδίων (για παράδειγμα μείωση SO_2 κατά 50% οδήγησε σε μείωση 32% των λεπτών και 26-31% των χονδρών SO_4^{2-}), ενώ η μείωση των εκπομπών NO_x και της αμμωνίας επηρεάζει τα ατμοσφαιρικά επίπεδα των νιτρικών και αμμωνιακών αλάτων. Ο βαθμός επίδρασης της εκάστοτε αέριας ένωσης (NO_x ή NH_3) εξαρτάται από τη σχετική συγκέντρωσή τους στην ατμόσφαιρα, η οποία καθορίζει ποια σωματίδια ευνοούνται θερμοδυναμικώς να σχηματιστούν. Τα παραπάνω περιγράφονται αναλυτικά από τους Lurmann et al. (1997).

Η πρώτη ουσιαστικά αξιολόγηση των αποτελεσμάτων του μοντέλου UAM-AERO πραγματοποιήθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος SQAQS (California). Οι παράμετροι οι οποίες ελέγχθηκαν, σε σχέση με μετρήσεις στην περιοχή, αφορούσαν κυρίως στη μέση αβεβαιότητα (mean bias) και στο σφάλμα (error) υπολογισμού των συγκεντρώσεων οι οποίες υπερέβαιναν τα όρια προστασίας του πληθυσμού (O_3 : 60ppb, NO , NO_2 : 10ppb, PM: $1\mu\text{g}/\text{m}^3$). Τα αποτελέσματα για τις μέσες 24-h συγκεντρώσεις των παραπάνω ρύπων αναγράφονται από τους Lurmann et al., 1997. Βρέθηκε κατά το πλείστον υποτίμηση στην περίπτωση του όζοντος (μέσο σφάλμα περίπου $\pm 35\%$, για συγκεντρώσεις $> 60\text{ppb}$) και των οξειδίων του αζώτου (σε ποσοστό 6-20%, για τις μέγιστες συγκεντρώσεις). Σφάλματα στις προσομοιώσεις της ημερήσιας διακύμανσης των οξειδίων του αζώτου διαπιστώθηκε ότι επηρεάζουν κυρίως τις μικρής χρονικής διάρκειας προβλέψεις HNO_3 και σε μικρότερο βαθμό τις 24-h προβλέψεις. Υποτίμηση όζοντος και NO_x παρατηρήθηκε επίσης στις προσομοιώσεις στο σταθμό Φοινοκαλιάς.

Παρατηρήθηκε υποτίμηση των μέγιστων συγκεντρώσεων HNO_3 , τόσο σε αέρια, όσο και σε σωματιδιακή φάση (κατά 19-32% για τα PM_{10} και 10-21% για τα $\text{PM}_{2.5}$). Για το σύνολο του ανόργανου νιτρικού οξέος (αέριο HNO_3 και PM_{10}), η υποτίμηση ήταν της τάξης του 20% και αποδόθηκε, πέρα από αβεβαιότητες στην προσομοίωση της μετατροπής μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης, σε πιθανή αργή χημική παραγωγή ή γρήγορη ξηρή εναπόθεση του HNO_3 . Διαπιστώθηκε υπερτίμηση των 24-h συγκεντρώσεων NH_3 (15-17%) λόγω υπερτίμησης των ελάχιστων συγκεντρώσεων, η εξέταση όμως του μέσου κανονικοποιημένου σφάλματος έδειξε μεγάλο βαθμό υποτίμησης (κατά ποσοστό 55-63%). Η υπερτίμηση για τις μέγιστες συγκεντρώσεις ήταν της τάξης του 5-57%. Η μεγάλη αυτή απόκλιση από τις πειραματικές τιμές πιθανώς οφείλεται στο μικρής χωρικής διακριτότητας πλέγμα, το οποίο πιθανώς δεν ήταν κατάλληλο για την προσομοίωση ρύπων εξαρτώμενων από την τοπική χρήση γης, όπως η αμμωνία. Επίσης, σε μεγάλο βαθμό αποδόθηκε στην αβεβαιότητα η οποία χαρακτηρίζει γενικά τις εκπομπές αμμωνίας και ειδικότερα τις εκπομπές που χρησιμοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη εφαρμογή.

Μικρή υποτίμηση διαπιστώθηκε επίσης για τις 24-h συγκεντρώσεις NH_4^+ , με πολύ καλύτερη πρόβλεψη των 1-h συγκεντρώσεων (μέση αβεβαιότητα (mean bias) 2-12% και σφάλμα (error) 23-28%, για τα σωματίδια της κατηγορίας PM_{10}). Δεδομένων των αβεβαιοτήτων που χαρακτηρίζουν τις εκπομπές αλλά και τις προβλέψεις της αέριας αμμωνίας, οι παραπάνω τιμές θεωρούνται ιδιαίτερα καλές. Για τα λεπτά σωματίδια αμμωνίου ($\text{PM}_{2.5}$) διαπιστώθηκε, αντίθετα, πολύ μικρή υπερτίμηση (αβεβαιότητα (bias): $\pm 1,8\mu\text{g}/\text{m}^3$ και σφάλμα (error): $\pm 2,2\mu\text{g}/\text{m}^3$). Μικρότερου βαθμού ακρίβειας ήταν οι προβλέψεις για μέσες τιμές σε χρονικά διαστήματα μικρότερα των 24 ωρών (μέσο σφάλμα (mean error) $3\mu\text{g}/\text{m}^3$ ή 50-60% για τα λεπτά ($\text{PM}_{2.5}$) και 34-45% για τα χονδρά (PM_{10}) σωματίδια.

Μικρή υποτίμηση διαπιστώθηκε για τα θειικά σωματίδια, με μικρότερη αβεβαιότητα (bias) για τα χονδρά σωματίδια, σε σχέση με τα λεπτά. Μεγάλη σχετικά υποτίμηση βρέθηκε στις μέγιστες συγκεντρώσεις θεικών σωματιδίων, η οποία αποδόθηκε σε πιθανή εσφαλμένη χωρική και χρονική έκταση της ομίχλης και της οξείδωσης του SO_2 στο εσωτερικό του στρώματος ομίχλης, παράμετροι οι οποίες περιγράφονται στο μοντέλο εμπειρικά.

Υποτίμηση υπήρξε επίσης για τη μέση συγκέντρωση των λεπτών σωματιδίων οργανικής ύλης (OM), ενώ για τα χονδρά σωματίδια οι προβλέψεις θεωρήθηκαν ακριβείς. Υποτίμηση όμως διαπιστώθηκε για τις μέγιστες 24-h προβλέψεις ολικής μάζας OM (κατά ποσοστό 35% στο Riverside, όπου παρατηρήθηκαν οι μέγιστες συγκεντρώσεις). Υποτίμηση υπήρξε επίσης για τις μέγιστες 4-h τιμές. Τα αποτελέσματα αυτά αποδόθηκαν κατά κύριο λόγο σε πιθανές ανακρίβειες στις εκπομπές για τα πρωτογενή σωματίδια OM, καθώς το σφάλμα ήταν μεγαλύτερο με την αύξηση του λόγου χονδρών προς λεπτά σωματίδια OM. Σε μικρότερο βαθμό ευθύνονται πιθανώς αβεβαιότητες στους συντελεστές απόδοσης (organic yields) που χρησιμοποιούνται από το μοντέλο, κατά τη μετατροπή των COCs σε OM, στις αντιδράσεις αέριας φάσης.

Η ολική σωματιδιακή μάζα λεπτών σωματιδίων προβλέφθηκε με μεγάλη ακρίβεια, με μέση αβεβαιότητα (bias) +2% και +20% και μέσο σφάλμα (mean error) $\pm 21\%$ και $\pm 32\%$ για τα PM_{2.5}, για την 24^η και 25^η Ιουνίου, 1987, αντίστοιχα. Η ακρίβεια αυτή, η οποία διαπιστώθηκε παρά την υποτίμηση του μεγαλύτερου ποσοστού των επιμέρους σωματιδιακών ενώσεων, οφείλεται στην υπερτίμηση στα λεπτά σωματίδια σκόνης, όπως και στην περίπτωση των προσομοιώσεων της διατριβής (σταθμός Φοινοκαλιάς). Η υπερτίμηση της σκόνης οδήγησε σε υπερτίμηση των χονδρών σωματιδίων. Τα σωματίδια που προβλέφθηκαν με τη μεγαλύτερη ακρίβεια ήταν τα νιτρικά.

3. Περιγραφή των αρχείων εισόδου

Για την προσομοίωση των φυσικών και χημικών διεργασιών που συντελούνται στην ατμόσφαιρα, είναι απαραίτητη η λεπτομερής γνώση των παραμέτρων που καθορίζουν τη συμπεριφορά των ρύπων στην εξεταζόμενη περιοχή. Το μοντέλο UAM-AERO συνδυάζει δεδομένα από 15 αρχεία εισόδου, τα οποία παρέχουν τις απαραίτητες πληροφορίες για τις μετεωρολογικές παραμέτρους, τις εκπομπές, τις οριακές συγκεντρώσεις υποβάθρου αέριων και σωματιδιακών ρύπων, τις φυσικές και χημικές διεργασίες που πρέπει να εξεταστούν, τη χρήση γης και τις παραμέτρους ελέγχου της ροής του προγράμματος. Με εξαίρεση το CHEMPARM (χημικές διεργασίες και παράμετροι), τα παραπάνω αρχεία δημιουργούνται χωριστά για κάθε ημέρα προσομοίωσης.

Στο Σχήμα 3 παρουσιάζεται διαγραμματικά η δομή του μοντέλου UAM-AERO. Στην ενότητα που ακολουθεί δίνεται μια συνοπτική περιγραφή της δομής των αρχείων εισόδου του μοντέλου.

1. Αρχεία μετεωρολογικών παραμέτρων

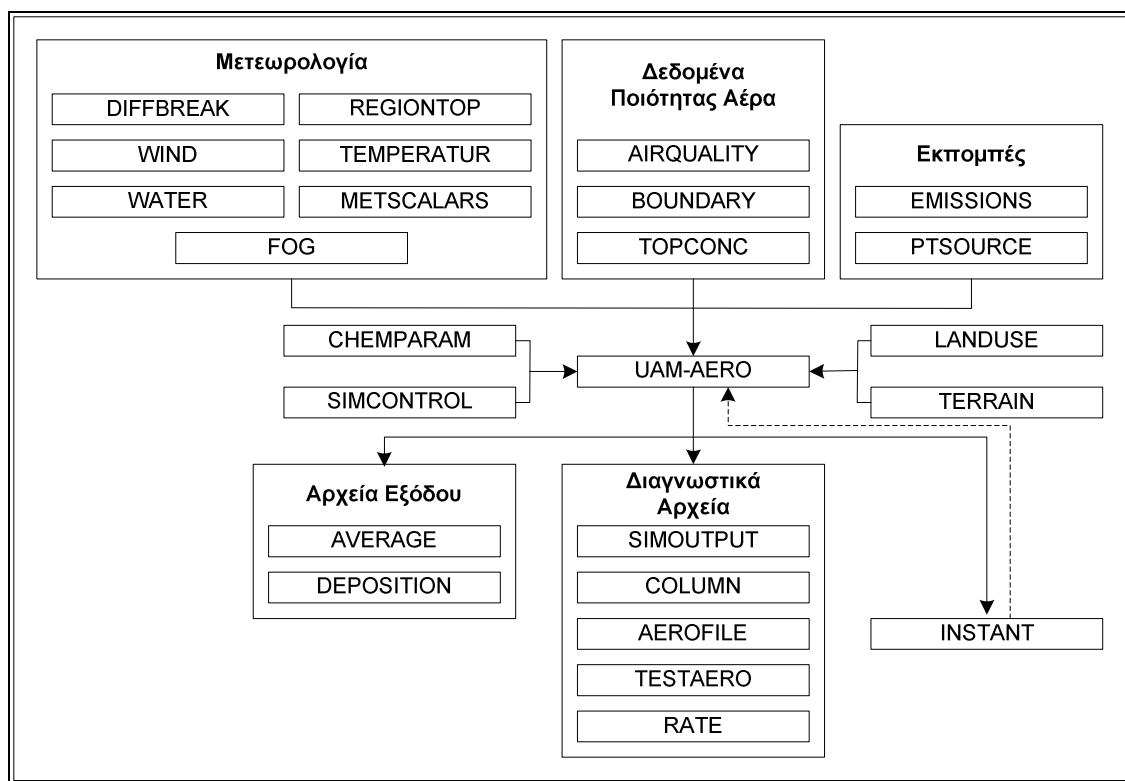
Το μοντέλο UAM-AERO χρησιμοποιεί 7 αρχεία για την άντληση πληροφοριών για τις μετεωρολογικές συνθήκες.

Αρχείο ύψους αναμίξεως (DIFFBREAK)

Περιέχονται διδιάστατες (2-D) μέσες ωριαίες τιμές ύψους αναμίξεως (σε m), ανά πλεγματοειδές σημείο (κυψελίδα) της περιοχής. Οι τιμές αντιστοιχούν στην αρχή της εκάστοτε ώρας προσομοίωσης (τιμές συνολικά 25h) και πραγματοποιείται γραμμική παρεμβολή από το μοντέλο μεταξύ της αρχής και του τέλους κάθε ώρας. Η σημασία του ύψους αναμίξεως είναι μεγάλη, γιατί καθορίζει τις κινήσεις των κατακόρυφων στρωμάτων και συνεπώς τις τιμές των τρισδιάστατων (3-D) μετεωρολογικών παραμέτρων.

Αρχείο ανέμου (WIND)

Περιέχονται 3-D μέσες ωριαίες τιμές των οριζόντιων συνιστωσών (U και V) της ταχύτητας (σε m/h) και της κατεύθυνσης του ανέμου, ανά πλεγματοειδές σημείο (κυψελίδα) και κατακόρυφο επίπεδο της περιοχής. Στο αρχείο εμπεριέχονται επίσης στοιχεία για τη μέγιστη/ελάχιστη ωριαία τιμή της ταχύτητας σε όλη την περιοχή και τις μέσες ωριαίες τιμές στις 4 πλευρές του πλέγματος. Οι κατακόρυφες συνιστώσες (W) υπολογίζονται από τις τιμές των U και V, με εσωτερικό κώδικα του μοντέλου, ο οποίος εξασφαλίζει τη διατήρηση της μάζας.



Σχήμα 3: Σχηματική απεικόνιση της δομής του μοντέλου UAM-AERO.

Αρχείο θερμοκρασίας (TEMPERATURE)

Περιέχονται 3-D μέσες ωριαίες τιμές θερμοκρασίας (σε K), ανά πλεγματικό σημείο (κυψελίδα) και κατακόρυφο επίπεδο της περιοχής. Οι τιμές αντιστοιχούν στην αρχή κάθε ώρας προσομοίωσης. Κατά την εκτέλεσή του, το μοντέλο πραγματοποιεί γραμμική παρεμβολή μεταξύ των τιμών στη αρχή και το τέλος κάθε ώρας. Συνεπώς, η τιμή της θερμοκρασίας δεν διατηρείται σταθερή στο διάστημα της 1 ώρας, αλλά μεταβάλλεται σε κάθε βήμα προσομοίωσης. Η συνθήκη αυτή επιβάλλει την εισαγωγή δεδομένων θερμοκρασίας για συνολικά 25 ώρες. Στη συγκεκριμένη εφαρμογή, στο τέλος κάθε αρχείου προστέθηκε η πρώτη ώρα της επόμενης ημέρας.

Αρχείο υδρατμών (WATER)

Περιέχονται 3-D μέσες ωριαίες τιμές ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης υδρατμών (σε ppm), ανά πλεγματικό σημείο (κυψελίδα) και κατακόρυφο επίπεδο της περιοχής. Η επεξεργασία των τιμών από το μοντέλο UAM-AERO γίνεται σε αντιστοιχία με τις τιμές της θερμοκρασίας (γραμμική παρεμβολή μεταξύ δύο συνεχόμενων ωρών), συνεπώς απαιτείται η εισαγωγή δεδομένων για 25 h προσομοίωσης.

Αρχείο ομίχλης (FOG)

Περιέχονται 2-D ωριαίες τιμές δεικτών ομίχλης, ανά πλεγματικό σημείο (κυψελίδα) της περιοχής (επίσης για συνολικό διάστημα 25h). Παρέχεται η δυνατότητα καθορισμού τριών περιπτώσεων: συνθήκες μηδενικής ομίχλης (clear) (δείκτης 1), συνθήκες αραιού στρώματος ομίχλης (haze) (δείκτης 1) και συνθήκες πυκνής ομίχλης (foggy) (δείκτης 3). Εισάγονται δεδομένα για τα δύο κατώτερα ατμοσφαιρικά στρώματα (το ανώτερο όριο των οποίων οριοθετεί το ύψος αναμίξεως) (SAI, 1990a). Ο υπολογισμός στα ανώτερα ατμοσφαιρικά στρώματα πραγματοποιείται με εσωτερικό αλγόριθμο του μοντέλου.

Για τον υπολογισμό της σχετικής υγρασίας αξιοποιούνται από το μοντέλο UAM-AERO τα ατμοσφαιρικά δεδομένα θερμοκρασίας και υδρατμών. Η εισαγωγή επομένως αναλυτικών δεδομένων υψηλής πιστότητας στα παραπάνω αρχεία είναι μεγάλης σημασίας για τον υπολογισμό, από το μοντέλο, της μετάβασης μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης (gas-aerosol partitioning) ενώσεων όπως για παράδειγμα οι $\text{HNO}_3/\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (εξάρτηση από θερμοκρασία και σχετική υγρασία), της κατά μέγεθος κατανομής της μάζας (εξάρτηση από σχετική υγρασία), του σχηματισμού και της απομάκρυνσης των ατμοσφαιρικών PM (εξάρτηση από ομίχλη και σχετική υγρασία).

Αρχείο σταθερών χωρικά μετεωρολογικών παραμέτρων (METSCALARS)

Μετεωρολογικές παράμετροι όπως η ατμοσφαιρική πίεση και η κλάση ευστάθειας (exposure class, CE), η οποία αποτελεί μέτρο της ευστάθειας της ατμόσφαιρας κοντά στο έδαφος, σαν αποτέλεσμα της θέρμανσης ή ψύξης του εδάφους, θεωρούνται ότι παραμένουν αμετάβλητες χωρικά (σε οριζόντιο επίπεδο). Στο αρχείο Metscalars περιέχονται μέσες ωριαίες τιμές (αντιστοιχούν σε όλο το διάστημα της 1 ώρας) των παραμέτρων αυτών (σε μονάδες p(atm) και CE (αδιάστατη)). Η τιμή της κλάσης ευστάθειας προκύπτει από τον Πίνακα Π-6 (Παράρτημα), σαν συνάρτηση της ζενίθειας γωνίας του ήλιου και του ποσοστού νεφοκάλυψης. Από τις τιμές της κλάσης ευστάθειας υπολογίζονται από το μοντέλο οι συντελεστές τυρβώδους διάχυσης. Η ζενίθεια γωνία θ υπολογίζεται μέσω της ρουτίνας SUNFUNC, για συγκεκριμένες τοποθεσίες και ώρες της ημέρας).

2. Αρχεία εκπομπών

Για την προσομοίωση και πρόγνωση της ατμοσφαιρικής κατάστασης είναι απαραίτητη η διοχέτευση πληροφοριών σχετικά με τις εκπομπές που υπάρχουν στην εξεταζόμενη περιοχή και την επίδραση από άλλες περιοχές (εισερχόμενη ρύπανση). Το μοντέλο UAM-AERO δέχεται στοιχεία εκπομπών και υποβάθρου, από συνολικά 5 αρχεία (από τα οποία τα 2 αφορούν σε εκπομπές και τα υπόλοιπα 3 σε πληροφορίες για το υπόβαθρο και τις συγκεντρώσεις στα όρια του πλέγματος).

Η εισαγωγή δεδομένων εκπομπής είναι καθοριστικής σημασίας για την ακρίβεια των αποτελεσμάτων του μοντέλου. Απαραίτητη είναι η εισαγωγή πληροφοριών σχετικά με ρύπους δραστηκής σημασίας για τις τροποσφαιρικές φωτοχημικές διεργασίες, όπως NO , NO_2 , HONO , SO_2 , CO , NH_3 , HCl , τις διάφορες κατηγορίες VOCs και των ατμοσφαιρικών σωματιδίων (ανά κατανομή μεγέθους και χημική σύσταση). Στην περίπτωση των εκπομπών οργανικού άνθρακα (OC), θα πρέπει στις εισαγόμενες τιμές να συνυπολογιστεί η μάζα των ατόμων O και H που συνδέονται χημικά με το άτομο C . Παρέχεται η δυνατότητα χρήσης προ-επεξεργαστών για τη μετατροπή των εκπομπών σωματιδίων από την κλίμακα $D_p < 1\mu\text{m}$, $1 < D_p < 2,5\mu\text{m}$, $0,25 < D_p < 5\mu\text{m}$ και $D_p > 10\mu\text{m}$ στις συνήθεις λογαριθμικές κλίμακες που χρησιμοποιούνται από τα μοντέλα ποιότητας της ατμόσφαιρας.

Αρχείο εκπομπών (EMISSIONS)

Περιέχονται μέσες ωριαίες τιμές εκπομπών αερίων και σωματιδιακών ρύπων, σε μονάδες moles/h για τα αέρια και g/h για τα σωματίδια. Οι τιμές αφορούν στο σύνολο των επιφανειακών εκπομπών (από πηγές εδαφικές, γραμμικές, κινούμενες, βιογενείς, σημειακές, κ.ά.). Για την περίπτωση των ατμοσφαιρικών αιωρούμενων σωματιδίων, η εισαγωγή των ρυθμών εκπομπής γίνεται σύμφωνα με την προεπιλεγμένη από το χρήστη κατανομή μεγέθους. Τα σωματίδια μπορούν να εισαχθούν ως ολικές τιμές PM ή διαχωρισμένα στη χημική σύστασή τους, ορισμένη σύμφωνα με τις προδιαγραφές του μοντέλου.

Αρχείο εκπομπών από σημειακές πηγές (PTSOURCE)

Στο αρχείο PTSOURCE καταχωρούνται τιμές παραμέτρων για εκπομπές από ανυψωμένες σημειακές πηγές, οι οποίες βρίσκονται εντός της περιοχής ενδιαφέροντος. Τα εισαγόμενα στοιχεία παρέχουν στο μοντέλο πληροφορίες για το ύψος της καμινάδας, τη θερμοκρασία των εξερχόμενων αερίων, το ρυθμό ροής (flow rate), την ανύψωση του θυσάνου, την κυψελίδα όπου σημειώνεται η έκλυση των ρύπων και το ρυθμό έκλυσης.

4. Αρχεία υποβάθρου και ορίων πλέγματος

Για την εκτέλεση του μοντέλου είναι απαραίτητη η εισαγωγή αρχικών και οριακών συνθηκών. Για την αποφυγή επιδράσεων στα αποτελέσματα του μοντέλου από τις οριακές συνθήκες που τίθενται μέσω των αρχείων αυτών, είναι απαραίτητη η επιλογή πλέγματος μεγάλων διαστάσεων, σε σχέση με την περιοχή όπου εστιάζεται η μελέτη και η εκκίνηση του μοντέλου να γίνει πολύ πριν την εξεταζόμενη χρονική περίοδο. Υπό τις συνθήκες αυτές, η επίδραση των αρχικών και των οριακών συγκεντρώσεων των ρύπων θα πρέπει να είναι αμελητέες και να καθίστανται σημαντικές μόνο στις περιπτώσεις μεταφερόμενης ρύπανσης από παρακείμενες αστικές περιοχές ή διασυννοριακής μεταφοράς.

Αρχείο αρχικών συγκεντρώσεων των ρύπων (AIRQUALITY)

Καταχωρούνται οι αρχικές συγκεντρώσεις των ρύπων, οι οποίες θα χρησιμοποιηθούν για την εκκίνηση του μοντέλου UAM-AERO (μέσες ωριαίες τιμές συγκέντρωσης των ρύπων (αερίων και σωματιδιακών), ανά πλεγματικό σημείο και κατακόρυφο επίπεδο, για συνολικό διάστημα 1h. Οι τιμές αντιπροσωπεύουν τις συγκεντρώσεις υποβάθρου των ρύπων κατά το χρονικό διάστημα πριν την πρώτη ώρα της προσομοίωσης και είναι σε ppm για τις αέρια και $\mu\text{g}/\text{m}^3$ για τις σωματιδιακές ενώσεις. Το μοντέλο θέτει προεπιλεγμένες ελάχιστες τιμές στους ρύπους για τους οποίους δεν παρέχονται ανάλογες πληροφορίες από το χρήστη. Για την περίπτωση των ατμοσφαιρικών αιωρούμενων σωματιδίων, η εισαγωγή των συγκεντρώσεων γίνεται στην προεπιλεγμένη από το χρήστη κατανομή μεγέθους. Τα σωματίδια μπορούν να εισαχθούν ως ολικές τιμές PM ή διαχωρισμένα σε επιλεγμένη από το χρήστη χημική σύσταση.

Αρχείο συγκεντρώσεων υποβάθρου πλευρικών ορίων πλέγματος (BOUNDARY)

Στο αρχείο BOUNDARY καταχωρούνται οι μέσες ωριαίες τιμές συγκεντρώσεων ρύπων (αερίων και σωματιδιακών) που αντιστοιχούν στα 4 πλευρικά όρια του πλέγματος. Η χωρική κατανομή γίνεται με χρονικό βήμα 1h, στα 5 κατακόρυφα ατμοσφαιρικά στρώματα που εξετάζονται από το μοντέλο UAM-AERO, σε μονάδες ppm για τις αέρια και $\mu\text{g}/\text{m}^3$ για τις σωματιδιακές ενώσεις. Οι συγκεντρώσεις αφορούν κυρίως σε ρύπους μεταφερόμενους από τον άνεμο. Το μοντέλο θέτει προεπιλεγμένες ελάχιστες τιμές στους ρύπους για τους οποίους δεν παρέχονται ανάλογες πληροφορίες από το χρήστη. Για την περίπτωση των ατμοσφαιρικών αιωρούμενων σωματιδίων, η εισαγωγή των συγκεντρώσεων γίνεται στην προεπιλεγμένη από το χρήστη κατανομή μεγέθους. Τα σωματίδια μπορούν να εισαχθούν ως ολικές τιμές PM ή διαχωρισμένα στη χημική τους σύσταση.

Αρχείο συγκεντρώσεων υποβάθρου άνω ορίου πλέγματος (TOPCONC)

Το αρχείο TOPCONC αντιπροσωπεύει την επίδραση ρύπων που βρίσκονται σε μεγάλα υψόμετρα μέσα στην ατμόσφαιρα και διεισδύουν στα χαμηλότερα ατμοσφαιρικά στρώματα λόγω μεταβολών του ύψους αναμίξεως, βαρυτικής κατακρήμνισης, ξηρής εναπόθεσης, κ.ά. Η μεταφορά αυτή στο μοντέλο εκφράζεται μέσω αρνητικών τιμών της κατακόρυφης συνιστώσας της ταχύτητας του ανέμου στο ανώτερο όριο του πλέγματος, οι οποίες εξαναγκάζουν τις αέρια μάζες που περιέχουν τις συγκεκριμένες συγκεντρώσεις ρύπων σε κατακόρυφη κίνηση προς τα κάτω, με αποτέλεσμα τη διείσδυσή τους μέσα στην πλεγματική περιοχή. Οι συγκεντρώσεις (σε ppm για τις αέρια και $\mu\text{g}/\text{m}^3$ για τις σωματιδιακές ενώσεις) κατανέμονται χωρικά στο UTM πλέγμα του UAM-AERO, σε 1 κατακόρυφο επίπεδο (το οποίο θεωρείται ότι βρίσκεται πάνω από το ανώτερο όριο της πλεγματικής περιοχής και με χρονικό βήμα 1h. Το μοντέλο θέτει προεπιλεγμένες ελάχιστες τιμές στους ρύπους για τους οποίους δεν παρέχονται ανάλογες πληροφορίες από το χρήστη. Για την περίπτωση των ατμοσφαιρικών αιωρούμενων σωματιδίων, η εισαγωγή των συγκεντρώσεων γίνεται στην προεπιλεγμένη από το χρήστη κατανομή μεγέθους. Τα σωματίδια μπορούν να εισαχθούν ως ολικές τιμές PM ή διαχωρισμένα στη χημική τους σύσταση.

4. Λοιπά αρχεία

Αρχείο ορισμού ανώτατου ύψους πλέγματος (REGIONTOP)

Περιέχονται οι τιμές του μέγιστου ύψους (πάνω από το έδαφος) του πλέγματος (σε m), ανά πλεγματοεικό σημείο (κυψελίδα) της περιοχής, δηλαδή του ύψους κάθε στήλης κυψελίδων, στην αρχή και στο τέλος κάθε ώρας προσομοίωσης. Παρέχεται η δυνατότητα επιλογής μεταβαλλόμενων χωρικά και χρονικά τιμών ή τιμών ορισμένων συναρτήσει του ύψους αναμίξεως, συνήθως όμως επιλέγεται σταθερή τιμή για όλο το πλέγμα. Να σημειωθεί ότι είναι εφικτή η επιλογή μέγιστου ύψους πλέγματος κατώτερου του ύψους αναμίξεως. Στην περίπτωση που η τιμή του υπερβαίνει την τιμή του ύψους αναμίξεως (περίπτωση προσομοιώσεων της παρούσας ερευνητικής εργασίας), το μοντέλο UAM-AERO θεωρεί ότι οι κυψελίδες που κείνται πάνω από το στρώμα αναμίξεως βρίσκονται στο εσωτερικό μιας θερμοκρασιακής αναστροφής.

Στη συγκεκριμένη εφαρμογή επιλέχθηκε η σταθερή τιμή των 4000m πάνω από το έδαφος. Οι τιμές αντιστοιχούν στην αρχή της ώρας προσομοίωσης και πραγματοποιείται γραμμική παρεμβολή μεταξύ της αρχής και του τέλους της κάθε ώρας. Συνεπώς, για την προσομοίωση 1 ημέρας (24h) είναι απαραίτητη η εισαγωγή υψών για συνολικά 25 h προσομοίωσης.

Αρχείο χρήσης γης (LANDUSE)

Περιέχει την επικρατέστερη κατηγορία χρήσης γης, ανά πλεγματοεικό σημείο. Τα στοιχεία του αρχείου αυτού δε μεταβάλλονται χρονικά. Οι πληροφορίες από το αρχείο LANDUSE χρησιμοποιούνται από το μοντέλο για τον υπολογισμό της ξηρής εναπόθεσης και για τη δημιουργία του αρχείου TERRAIN. Η κατηγοριοποίηση που χρησιμοποιείται από το μοντέλο παρουσιάζεται στον Πίνακα Π-4.

Αρχείο πληροφοριών για το έδαφος της περιοχής (TERRAIN)

Περιέχονται δεδομένα επιφανειακής τραχύτητας (μήκος τραχύτητας, σε m) και συντελεστές εναπόθεσης ανά κατηγορία βλάστησης (αδιάστατη ποσότητα), ανά πλεγματοεικό σημείο. Τα στοιχεία του αρχείου αυτού δε μεταβάλλονται χρονικά και κατά την κατακόρυφο. Το μοντέλο κάνει χρήση των πληροφοριών για τη βλάστηση της περιοχής μόνο στην περίπτωση που ο υπολογισμός της ξηρής εναπόθεσης έχει οριστεί να πραγματοποιείται με τον παλαιότερο εσωτερικό αλγόριθμο του μοντέλου. Στη συγκεκριμένη εφαρμογή γίνεται χρήση του νεότερου αλγόριθμου (Wesely, 1989), αλλά παράλληλα έχουν διαχωριστεί πληροφορίες βλάστησης στο μοντέλο.

Ο υπολογισμός των παραμέτρων που εισάγονται στο αρχείο γίνεται μέσω του εξωτερικού αλγόριθμου CRETER (SAI, 1990a,b,c,d,e), ο οποίος αντιστοιχίζει στον επικρατέστερο τύπο χρήσης γης (σε περίπτωση που σε μία κυψελίδα αντιστοιχούν περισσότεροι του ενός) τις τιμές του Πίνακα Π-7 (Agrone National Laboratory).

Στην περίπτωση που το αρχείο TERRAIN έχει παραληφθεί, γίνεται χρήση των προκαθορισμένων από το χρήστη (στο αρχείο SIMCONTROL), σταθερών, για όλη την περιοχή, τιμών. Η χρήση τους όμως σε πολύπλοκα εδάφη αντενδείκνυται (είναι απαραίτητος ο διαχωρισμός τουλάχιστον μεταξύ ξηράς και θάλασσας, ώστε να είναι δυνατός ο ρεαλιστικός υπολογισμός των συντελεστών εναπόθεσης). Το πλέγμα του UAM-AERO ορίζεται σε σύστημα συντεταγμένων που ακολουθεί την τοπογραφία του εδάφους. Για το λόγο αυτό δεν απαιτείται η διοχέτευση επιπρόσθετων τοπογραφικών πληροφοριών.

Αρχείο ελέγχου και καθορισμού των χημικών παραμέτρων και διεργασιών (CHEMPARM)

Στο αρχείο περιλαμβάνονται παράμετροι απαραίτητοι για τη λειτουργία του χημικού μηχανισμού. Είναι προσαρμοσμένο στο συγκεκριμένο μηχανισμό χημικής κινητικής (CBM-IV) (Kumar et al., 1995) και απαιτείται αλλαγή του σε περίπτωση επιλογής διαφορετικού μηχανισμού (SAPRC90). Δεν

απαιτούνται άλλες μετατροπές από το χρήστη. Εξαιρέση αποτελεί ο καθορισμός των παραμέτρων που σχετίζονται με την κατά μέγεθος κατανομή των ατμοσφαιρικών αιωρούμενων σωματιδίων.

Το αρχείο CHEMPARM παρέχει στο μοντέλο UAM-AERO πληροφορίες για το μέγεθος του χημικού μηχανισμού (για παράδειγμα τον αριθμό των αερίων χημικών ενώσεων, το διαχωρισμό τους σε ενώσεις δραστικές (fast reacting species) και λιγότερο δραστικές (slow reacting species), τον αριθμό των φωτολυτικών αντιδράσεων). Αναγράφονται επίσης ο αριθμός και τα όρια των κατηγοριών μεγέθους των αιωρούμενων σωματιδίων, καθώς και οι συγκεντρώσεις των φωτονίων και του H₂O, τα οποία εκλαμβάνονται ως σταθερά. Στο Σχήμα Π-1 (Παράρτημα) παρουσιάζεται το αρχείο CHEMPARM για το χημικό μηχανισμό CBM-IV. Ο διαχωρισμός σε δραστικά και λιγότερο δραστικά συστατικά γίνεται σύμφωνα με το ρυθμό αντίδρασης που χρησιμοποιείται από τον IEH (Implicit-Explicit Hybrid solver), ο οποίος επιλύει τις εξισώσεις χημικής κινητικής (Sun et al., 1994; Kumar et al., 1995).

Οι αέριες ενώσεις θεωρούνται στο σύνολό τους χημικά ενεργές. Παρέχονται επίσης πληροφορίες για τη διαλυτότητα και τους συντελεστές ξηρής εναπόθεσης (για την περίπτωση επιλογής του παλαιότερου αλγόριθμου ξηρής εναπόθεσης). Στην περίπτωση που από τις αζωτούχες ενώσεις μόνο οι πολύ δραστικές (NO, NO₂, NO₃, N₂O₅) θεωρούνται ως γρήγορα αντιδρώντα συστατικά, παρέχεται η δυνατότητα επιλογής για διατήρηση ή όχι της μάζας των αζωτούχων ενώσεων (απόδοση της διαφοράς μάζας Δm_N ως HNO₃ ή NO₂ μετά το πέρας κάθε βήματος προσομοίωσης, στην περίπτωση διατήρησης της μάζας N). Η μέθοδος IEH επιβάλλει διατήρηση της ολικής μάζας αζώτου σε ποσοστό 0,01% στην περίπτωση που το σύνολο των αζωτούχων ενώσεων θεωρείται πολύ δραστικό. Σε αντίθετη περίπτωση, το ποσοστό διατήρησης της μάζας του αζώτου ισούται με 1% (Kumar et al., 1995).

Υπό υψηλές ατμοσφαιρικές θερμοκρασίες (>283 K), η θερμική διάσπαση του HNO₄ (αντίδραση A-59) συμβαίνει πολύ γρήγορα, με αποτέλεσμα οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις του PNA να παραμένουν σε χαμηλά επίπεδα, εισάγοντας παράλληλα σημαντικές δυσχέρειες στους υπολογισμούς. Για την αποφυγή των προβλημάτων αυτών, σε θερμοκρασίες >283 K ο ρυθμός των χημικών αντιδράσεων (A-58)-(A-59) μηδενίζεται. Το σφάλμα αναμένεται να είναι αμελητέο, γιατί οι αντιδράσεις αυτές γίνονται σημαντικές μόνο για T<283 K (οπότε το PNA δρα ως δεξαμενή αποθήκευσης του NO₂, κατ' αντιστοιχία με το PAN).



Η θερμοκρασία αναφοράς, πάνω από την οποία αγνοούνται οι παραπάνω αντιδράσεις, έχει τεθεί στους 298 K (προτεινόμενη τιμή).

Οι ρυθμοί των φωτολυτικών αντιδράσεων μεταβάλλονται χρονικά και υπολογίζονται με εσωτερικό αλγόριθμο, σαν συνάρτηση της ζενίθειας γωνίας (ζ) του ήλιου. Στο αρχείο CHEMPARM καθορίζονται οι γωνίες ζ για τις οποίες θα πραγματοποιηθούν οι υπολογισμοί. Ο αριθμός των ζενίθειων γωνιών (συνολικά 11) καθορίζεται ώστε να είναι επαρκής για τον υπολογισμό ομαλοποιημένων ρυθμών φωτόλυσης (για τις αντιδράσεις 8, 9, 10, 11, 12, 13 και 14 στο παράδειγμα του αρχείου CHEMPARM).

Μετά τον καθορισμό των τιμών ζ και των αριθμών αναφοράς (α/α) των αντιδράσεων για τις οποίες υπολογίζονται οι ρυθμοί φωτόλυσης, αναγράφονται πληροφορίες σχετικά με τους ρυθμούς των αντιδράσεων στους 298 K, οι οποίες:

(α) σε περίπτωση φωτολυτικών αντιδράσεων, αναγράφονται χωριστά ως ρυθμοί για κάθε ζενίθεια γωνία (11 τιμές ρυθμών, σε min⁻¹),

(β) σε περίπτωση αντιδράσεων εξαρτώμενων από τη θερμοκρασία, αναγράφονται οι σταθερές A, B και C, που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των ρυθμών k, από τη σχέση:

$$k = A \left(\frac{T}{T_{\text{ref}}} \right)^C e^{\left(\frac{-B}{RT} \right)} \quad (53)$$

όπου T η θερμοκρασία της κυψελίδας, T_{ref} η θερμοκρασία αναφοράς (298 K) και R η σταθερά των αερίων (0,0019872 Kcal/K). Παρέχονται επίσης οι τιμές των μεταβλητών και σταθερών στοιχειομετρικών συντελεστών των αντιδράσεων, αναλυτική περιγραφή των οποίων παρέχεται από τους Kumar et al. (1995),

(γ) σε περίπτωση αντιδράσεων με σταθερό ρυθμό, αναγράφεται η τιμή του ρυθμού.

Αρχείο ελέγχου των παραμέτρων ροής του προγράμματος (SIMCONTROL)

Στο αρχείο αυτό καθορίζονται οι παράμετροι που καθορίζουν τη ροή και τις επιλογές της εκάστοτε προσομοίωσης. Απαιτείται η δημιουργία νέου αρχείου για κάθε ημέρα προσομοίωσης, με δυνατότητα καθορισμού χρονικών διαστημάτων προσομοίωσης μικρότερων των 24 h.

Το αρχείο SIMCONTROL περιέχει πληροφορίες για τις αέριες και σωματιδιακές ενώσεις, τους ρυθμούς αντίδρασης που χρησιμοποιούνται και τους συντελεστές διαφόρων φυσικών διεργασιών (mechanistical coefficients) (σταθερές τιμές μήκους τραχύτητας και συντελεστή ξηρής εναπόθεσης, επιλογή αλγόριθμου υπολογισμού της ξηρής εναπόθεσης). Παρέχεται η δυνατότητα επιλογής της προσομοίωσης ή όχι των αεροζόλ, με επιπρόσθετη δυνατότητα διευκρίνησης εάν αυτά θεωρούνται αδρανή. Εισάγονται πληροφορίες για τον αριθμό των κατηγοριών μεγέθους των αεροζόλ (με επιπρόσθετες πληροφορίες για την αύξηση του μεγέθους τους, που πρέπει να εισαχθεί από το μοντέλο υπό συνθήκες ομίχλης).

Επιπρόσθετα παρέχεται η δυνατότητα επιλογής (μεταξύ 3) αλγορίθμων ισορροπίας των αεροζόλ, ανάλογα με τον επιζητούμενο βαθμό αποδοτικότητας, όσον αφορά στις απαιτήσεις σε υπολογιστικό χρόνο. Στη συγκεκριμένη εφαρμογή επιλέχθηκε η χρήση της Έκδοσης 1.5 (Version 1.5), η οποία χαρακτηρίζεται από το μικρότερο βαθμό ακρίβειας, όμως προτείνεται από τους κατασκευαστές (STI), λόγω του μικρού υπολογιστικού χρόνου που απαιτεί. Η χρήση λεπτομερών αρχείων εισόδου (μετεωρολογικών, εκπομπών, υποβάθρου) σε συνδυασμό με το μεγάλο αριθμό των χημικών συστατικών που εξετάζονται από το μοντέλο (συνολικά 128), αυξάνει σημαντικά τις υπολογιστικές απαιτήσεις των προσομοιώσεων.

Καθορίζονται οι γεωγραφικές συντεταγμένες και ο μεσημβρινός του πλέγματος (στο κέντρο του πλέγματος), η χρονική διάρκεια, η ημερομηνία και παράμετροι ροής της προσομοίωσης (σε σχέση με το βήμα προσομοίωσης κατά την οριζόντιο και την κατακόρυφο, τον έλεγχο των σφαλμάτων και το βήμα επαναπροσαρμογής των αεροζόλ στην αρχική κλίμακα μεγέθους (παράμετρος NTAERO)).

Παρέχεται επίσης η δυνατότητα καταγραφής αναλυτικών πληροφοριών αναφορικά με την αναπροσαρμογή των μεγεθών των ατμοσφαιρικών αιωρούμενων σωματιδίων σε καθορισμένα από το χρήστη πλεγματικά σημεία.

Στη συγκεκριμένη εφαρμογή έχει επιλεγθεί η χρήση του αναθεωρημένου αλγορίθμου ξηρής εναπόθεσης των ρύπων (Wesely, 1989). Ο τοπικός χρόνος έχει διαφορά +2h από τον παγκόσμιο χρόνο (UT). Ένα παράδειγμα αρχείου SIMCONTROL παρουσιάζεται στο Σχήμα Π-2.

Το μεγάλο πλήθος και μέγεθος των αρχείων εισόδου, σε συνδυασμό με τις εκάστοτε υπολογιστικές δυνατότητες και τις απαιτήσεις για εξοικονόμηση υπολογιστικού κόστους, επιβάλλει τη διοχέτευση των αρχείων εισόδου σε μορφή binary. Εξαιρέση αποτελούν τα CHEMPARM, LANDUSE και SIMCONTROL.

4. Προσομοίωση της αέριας φάσης

4.1 Εισαγωγή

Για τον υπολογισμό των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων των αερίων συστατικών, το μοντέλο UAM-AERO λαμβάνει υπόψη τις σημαντικότερες φυσικές και χημικές διεργασίες που επηρεάζουν τις τιμές τους: εκπομπές, οριζόντια και κατακόρυφη μεταφορά και διασπορά ρύπων, ξηρή εναπόθεση, χημικές μετατροπές σε αέρια και υγρή φάση. Μια σειρά βελτιώσεων και αναθεωρήσεων ως προς τον αρχικό αλγόριθμο του UAM-IV έχει πραγματοποιηθεί (Kumar et al., 1995), με σημαντικότερη τη δυνατότητα επιλογής περισσότερων του ενός μηχανισμών χημικής κινητικής των αερίων ενώσεων (SAPRC90 (Carter, 1990) ή CBM-IV (Gery et al., 1988)). Παράλληλα, ενσωματώθηκε η παραγωγή H_2SO_4 από την οξείδωση SO_2 και σωματιδίων οργανικών ενώσεων (COCs) από την οξείδωση αερίων οργανικών ενώσεων, βάσει των αποδόσεων τους σε οργανικό αεροζόλ (organic aerosol yields) που αναφέρονται από τον Pandis et al., (1992a,b). Ο υπολογισμός των ρυθμών αντίδρασης των αερίων συστατικών γίνεται από το τρισδιάστατο πλέον πεδίο θερμοκρασιών και συγκέντρωσης υδρατμών, που χρησιμοποιείται από το μοντέλο UAM-AERO. Πραγματοποιήθηκε ανάπτυξη βελτιωμένου αλγόριθμου για τον υπολογισμό της ξηρής εναπόθεσης των αερίων συστατικών (Wesely, 1989) και βελτίωση των αριθμητικών μεθόδων που χρησιμοποιούνται για την επίλυση των εξισώσεων χημικής κινητικής (Sun et al., 1994; Chock et al., 19994; Kumar et al., 1995). Παράλληλα, έχουν εισαχθεί τροποποιήσεις για την ελαχιστοποίηση των αριθμητικών σφαλμάτων κατά την κατακόρυφη μεταφορά και την εναπόθεση των ρύπων, μέσω του υπολογισμού τους σε μικρά χρονικά βήματα.

4.2 Εξίσωση διάχυσης

Η βάση της λειτουργίας του UAM-AERO ανάγεται στη μαθηματική επίλυση της εξίσωσης ατμοσφαιρικής διάχυσης (Atmospheric Diffusion Equation, ADE) για κάθε συστατικό i , στην οποία εμπεριέχονται όροι για την περιγραφή των εκπομπών, των χημικών αντιδράσεων, αλλά και της μεταφοράς, διάχυσης, διασποράς και απομάκρυνσης, μέσω ξηρής εναπόθεσης, των ρύπων:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{\partial(uc_i)}{\partial x} + \frac{\partial(vc_i)}{\partial y} + \frac{\partial(wc_i)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} \left(K_H \frac{\partial c_i}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_H \frac{\partial c_i}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_V \frac{\partial c_i}{\partial z} \right) + R_i + S_i + L_i \quad (54)$$

όπου c_i η συγκέντρωση του ρύπου i , $u(x,y,z,t)$, $v(x,y,z,t)$, $w(x,y,z,t)$ οι οριζόντιες και κατακόρυφες συνιστώσες της ταχύτητας του ανέμου, $K_H(x,y,z,t)$ και $K_V(x,y,z,t)$ ο οριζόντιος και κατακόρυφος, αντίστοιχα, συντελεστής τυρβώδους διάχυσης και R_i , S_i και $L_i(x,y,z,t)$ οι ρυθμοί χημικής παραγωγής, εκπομπής και εναπόθεσης του ρύπου i .

Ο όρος $\frac{\partial(uc_i)}{\partial x} + \frac{\partial(vc_i)}{\partial y} + \frac{\partial(wc_i)}{\partial z}$ εκφράζει τη μεταφορά του

ρύπου από τον άνεμο, ενώ ο $\frac{\partial}{\partial x} \left(K_H \frac{\partial c_i}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_H \frac{\partial c_i}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_V \frac{\partial c_i}{\partial z} \right)$ την επίδραση της τύρβης στη

διάχυση του ρύπου. Ο ρυθμός εκπομπής S_i εξαρτάται από τις εκπομπές των προδρόμων ενώσεων του i και τις χρονικές και χωρικές μεταβολές τους. Η επίλυση της (1) γίνεται με τη χρήση αριθμητικών μεθόδων (μέθοδος πεπερασμένων διαφορών), σε μικρά χρονικά βήματα. Οι διαφορετικές διεργασίες αντιμετωπίζονται χωριστά (operational splitting). Το μοντέλο (α) επιλύει αρχικά την εξίσωση διάχυσης και μεταφοράς κατά την κατεύθυνση x , και y , (β) εισάγει τις εκπομπές των συστατικών και επιλύει την εξίσωση κατακόρυφης μεταφοράς και διάχυσης και (γ) τέλος πραγματοποιεί τις χημικές αντιδράσεις μεταξύ των ρύπων.

Η υπό εξέταση περιοχή καλύπτεται από τρισδιάστατο ευθύγραμμο πλέγμα σταθερών οριζόντιων διαστάσεων. Η κατακόρυφη διάσταση των κυψελίδων διαφοροποιείται χωρικά και χρονικά και καθορίζεται με βάση το ύψος αναμίξεως, το άνω όριο του πλέγματος και το μέγιστο και ελάχιστο επιτρεπόμενο ύψος της κυψελίδας, όπως αυτά επιλέγονται από το χρήστη. Οι συγκεντρώσεις

υπολογίζονται σε 5 κατακόρυφα ατμοσφαιρικά επίπεδα, 2 από τα οποία οριοθετούνται κάτω από το ύψος αναμίξεως, για τη βελτιστοποίηση της ανάλυσης των συγκεντρώσεων κοντά στο έδαφος.

Παράγοντες που επηρεάζουν την ατμοσφαιρική συγκέντρωση των φωτοχημικών ρύπων (για παράδειγμα, του όζοντος) είναι η χωρική και χρονική διακύμανση των εκπομπών προδρόμων ρύπων του (συγκεκριμένα των NO_x , VOCs, για την περίπτωση του όζοντος), το πεδίο ανέμου, οι χημικές αντιδράσεις (ιδιαίτερα των NO_x και VOCs), η δυναμική του μετεωρολογικού στρώματος αναμίξεως, η ημερήσια διακύμανση της θερμοκρασίας και της ηλιακής ακτινοβολίας, η ξηρή εναπόθεση, το υπόβαθρο των ρύπων (ιδιαίτερα των NO_x και VOCs). Το μοντέλο UAM-AERO εξετάζει τις παραμέτρους αυτές.

Το μοντέλο UAM-AERO προσομοιώνει τη μεταφορά των ρύπων από τον άνεμο μεταξύ γειτονικών κυψελίδων, καθώς και την κατακόρυφη και οριζόντια τυρβώδη διάχυσή τους. Οι διεργασίες αυτές είναι αρκετά σημαντικές, καθώς επηρεάζουν το βαθμό ανάμιξης των εκπεμπόμενων συστατικών, την αραίωσή τους και την εμφάνισή των ρύπων σε αποστάσεις μακριά από τις πηγές εκπομπής (Wang, 1998). Για τη μεταφορά από τον άνεμο εισάγονται από το χρήστη οριζόντια πεδία ανέμου για κάθε κατακόρυφο στρώμα και πλεγματική κυψελίδα. Η κατακόρυφη συνιστώσα του ανέμου υπολογίζεται από την εξίσωση διατήρησης της μάζας. Η τυρβώδης διάχυση (τυρβώδης διασπορά) θεωρείται ανάλογη της χωρικής μεταβολής της συγκέντρωσης των ρύπων, με συντελεστή αναλογίας το 3-D συντελεστή τυρβώδους ανάμιξης (eddy diffusivity coefficient) K_x , K_y , K_z , η τιμή του οποίου έχει υπολογιστεί θεωρητικά, μέσω της κλάσης ευστάθειας της ατμόσφαιρας.

Η εξέταση της χημικής συμπεριφοράς των αερίων ενώσεων γίνεται με το χημικό μηχανισμό CBM-IV (Carbon Bond Mechanism – Version IV), μέσω της αριθμητικής επίλυσης ενός πεπλεγμένου συστήματος διαφορικών εξισώσεων (περισσότερες από 80 χημικές αντιδράσεις και 33 χημικά συστατικά). Για την περίπτωση των πολύ δραστικών συστατικών (low-mass fast-reacting species), η επίλυση γίνεται με τη μέθοδο Gear, ενώ για τις ελεύθερες ρίζες που δεν αντιδρούν στον CBM-IV με άλλες ρίζες, η επίλυση βασίζεται στην υπόθεση ότι οι συγκεντρώσεις τους είναι σχεδόν σταθερές (quasi-steady-state assumption, QSSA). Για τα υπόλοιπα συστατικά χρησιμοποιείται η αριθμητική μέθοδος Crank-Nicholson.

4.3 Περιγραφή του χημικού μηχανισμού CBM-IV

4.3.1 Εισαγωγή

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η παραγωγή όζοντος και άλλων φωτοχημικών ρύπων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη χημική συμπεριφορά των προδρόμων ρύπων τους. Η πολυπλοκότητα όμως των φωτοχημικών συστημάτων εισάγει αυξημένες υπολογιστικές απαιτήσεις. Για το λόγο αυτό, η ανάπτυξη των κινητικών μηχανισμών γίνεται με οδηγό την επίτευξη της βέλτιστης αντιπροσώπευσης της χημικής συμπεριφοράς των αερίων συστατικών, με το μικρότερο δυνατό υπολογιστικό κόστος. Η επιλογή του κινητικού μηχανισμού που θα χρησιμοποιηθεί από ένα μοντέλο ποιότητας της ατμόσφαιρας καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την ποιότητα των αποτελεσμάτων του.

Το μοντέλο UAM-AERO παρέχει τη δυνατότητα επιλογής μεταξύ δύο χημικών μηχανισμών: του CBM-IV (Carbon Bond Mechanism – Version IV (Gery et al., 1988) και του SAPRC90 (Carter, 1990). Στην παρούσα ερευνητική εργασία, το μοντέλο UAM-AERO έχει συνδυαστεί με το χημικό μηχανισμό CBM-IV (Carbon Bond Mechanism – Version IV). Ο μηχανισμός CBM-IV αποτελεί «συμπύκνωση» του CBM-EX (CBM-Expanded), μια βελτιωμένη έκδοση του CBM-III ((Killus and Whitten, 1982). Ο CBM-IV έχει αναπτυχθεί για την εξέταση των ατμοσφαιρικών φωτοχημικών διεργασιών που παρατηρούνται σε αστικά και περιαστικά/υπαίθρια (regional) περιβάλλοντα και οι οποίες έχουν ως αποτέλεσμα την παραγωγή όζοντος και άλλων φωτο-οξειδωτικών συστατικών (φωτοχημικές αντιδράσεις NO_x , VOCs). Βασίζεται σε μηχανιστικά, κινητικά και φωτολυτικά δεδομένα από τις μελέτες των Atkinson and Lloyd (1984) και Hampson et al. (1984) και αποτελείται από 82 φωτοχημικές και χημικές αντιδράσεις (33 χημικά συστατικά). Η αριθμητική επίλυση του συστήματος

πεπλεγμένων διαφορικών εξισώσεων που περιγράφουν το χημικό μηχανισμό γίνεται, όπως έχει αναφερθεί, μέσω του Implicit-Explicit Hybrid solver (IEH).

Το μεγάλο πλήθος των δραστικών αερίων οργανικών ενώσεων που συμμετέχουν στην παραγωγή φωτο-οξειδωτικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα επιβάλλει την ομαδοποίησή τους, για την αντιπροσώπευσή τους στα μοντέλα αέριας ρύπανσης. Η ιδιαιτερότητα του συγκεκριμένου μηχανισμού έγκειται στην ομαδοποίηση των οργανικών ενώσεων ανάλογα με το είδος του δεσμού των ατόμων άνθρακα που περιέχουν (structural/carbon bond-lumping approach). Η τεχνική αυτή έχει το πλεονέκτημα ότι απαιτείται μικρότερος αριθμός ομαδοποιήσεων, σε σχέση με άλλες τεχνικές (για παράδειγμα στην τεχνική ομαδοποίησης ανάλογα με το είδος των μορίων (molecular-lumping approach, μηχανισμός SAPRC90)). Στις περιπτώσεις όπου θεωρείται απαραίτητο, πραγματοποιείται επιπρόσθετη ομαδοποίηση ως προς το είδος του μορίου.

4.3.2 Ομαδοποίηση στον CBM-IV

Η αντιπροσώπευση των χημικών ενώσεων στο μηχανισμό CBM-IV διαφέρει ανάλογα με το είδος της ένωσης:

(1) *Ανόργανες ενώσεις*

Στην κατηγορία αυτή ανήκει το σύνολο των ανόργανων ενώσεων. Στο μηχανισμό CBM-IV περιέχονται ανόργανες ενώσεις σημαντικές για την περιγραφή των χημικών διεργασιών που οδηγούν τελικά στην παραγωγή όζοντος στην ατμόσφαιρα (π.χ. NO_x , HO_x , κ.ά). Οι ανόργανες ενώσεις δεν υφίσταται ομαδοποίηση.

(2) *Οργανικές ενώσεις που δεν υφίστανται ομαδοποίηση*

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν η φορμαλδεΐδη, το αιθένιο ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) και το ισοπρένιο. Η διάκριση από τον CBM-IV των ενώσεων αυτών οφείλεται στη χημική τους συμπεριφορά, στη μεγάλη τους δραστικότητα ή σε άλλες ιδιαιτερότητες που τις χαρακτηρίζουν. Για παράδειγμα, η φορμαλδεΐδη χαρακτηρίζεται από μεγάλη δραστικότητα και διαφορετική χημική συμπεριφορά σε σχέση με τις υπόλοιπες καρβονυλικές ενώσεις, ενώ παράλληλα διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη χημεία της τροπόσφαιρας. Το αιθένιο ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) αντιδρά με πολύ αργούς ρυθμούς, σε σχέση με τα υπόλοιπα αλκένια, ενώ αποτελεί σημαντικό ποσοστό των εκπεμπόμενων VOCs. Το ισοπρένιο αποτελεί τον αντιπροσωπευτικότερο υδρογονάνθρακα βιογενούς προελεύσεως, με αυξημένους ρυθμούς αντίδρασης με οξειδωτικές ρίζες (NO_3 και OH) και σημαντική επίδραση στις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις του O_3 .

(3) *Οργανικές ενώσεις ομαδοποιημένες σύμφωνα με το είδος των δεσμών μεταξύ των ατόμων άνθρακα που περιέχουν*

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι υπόλοιπες οργανικές ενώσεις, με εξαίρεση τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Η ομαδοποίηση σύμφωνα με τον τύπο του δεσμού C-C διαχωρίζει τις οργανικές ενώσεις σε τρεις κύριες ομάδες:

Ομάδα PAR: Αντιπροσωπεύει τον απλό δεσμό και περιλαμβάνει ένα άτομο άνθρακα (C-). Η ομάδα αυτή χρησιμοποιείται για την περιγραφή της χημείας των αλκανίων και της πλειοψηφίας των αλκυλικών ομάδων.

Ομάδα OLE: Αντιπροσωπεύει το διπλό δεσμό μεταξύ δύο ατόμων άνθρακα ($\text{C}=\text{C}$) (η ομάδα περιλαμβάνει τα δύο άτομα άνθρακα). Η ομάδα αυτή χρησιμοποιείται για την περιγραφή της χημείας των 1-αλκενίων.

Ως ιδιαίτερη ομάδα αλκενίων, χρησιμοποιείται επιπρόσθετα η:

Ομάδα OLE2: Αντιπροσωπεύει την ομάδα των τερπενίων (BVOCs).

Ομάδα ALD2: Αντιπροσωπεύει την ομάδα C-CHO και χρησιμοποιείται για την περιγραφή της χημείας της ακεταλδεΐδης, των ανώτερων αλδεϋδών και των ανώτερων αλκενίων (τα οποία στην ατμόσφαιρα μετατρέπονται γρήγορα σε αλδεϋδες).

(4) οργανικές ενώσεις που ομαδοποιούνται ανάλογα με το είδος των μορίων τους

Η ομαδοποίηση αυτή χρησιμοποιείται για την περίπτωση των αρωματικών υδρογονανθράκων. Διακρίνονται δύο ομάδες ενώσεων:

Ομάδα TOL: Αντιπροσωπεύει αρωματικές ενώσεις 7 ατόμων άνθρακα. Χρησιμοποιείται για την κατηγοριοποίηση των μονο-αλκυλοβενζοϊκών ενώσεων και η χημεία της βασίζεται σε εκείνη του τολουενίου.

Ομάδα XYL: Αντιπροσωπεύει αρωματικές ενώσεις 8 ατόμων άνθρακα. Χρησιμοποιείται για την κατηγοριοποίηση των δι- και τρι-αλκυλοβενζοϊκών ενώσεων και η χημεία της βασίζεται σε εκείνη του m-ξυλενίου.

4.3.3 Δημιουργία του CBM-IV

Ο μεγάλος αριθμός αντιδράσεων που περιέχεται στον CBM-EX δυσχεραίνει τη δυνατότητα ενσωμάτωσής του σε μεγάλα μοντέλα ελέγχου της ποιότητας της ατμόσφαιρας. Για τη μείωση του υπολογιστικού κόστους, σε συνδυασμό πάντοτε με τη διατήρηση της αξιοπιστίας των λαμβανόμενων αποτελεσμάτων, χρησιμοποιήθηκαν 4 διαφορετικές τεχνικές προσέγγισης: (1) απαλοιφή ενώσεων, η παρουσία των οποίων στο μηχανισμό δεν κρίθηκε ιδιαίτερα σημαντική, (2) δημιουργία και χρήση μιας γενικευμένης ρίζας υπεροξειδίου, (3) μαθηματικοί και αλγεβρικοί χειρισμοί για τη μείωση του αριθμού των αντιδράσεων και (4) ομαδοποίηση των δευτερογενών προϊόντων.

(1) Αναλυτικότερα, η πρώτη μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για την απαλοιφή των αντιδράσεων οξείδωσης της φορμαλδεΐδης από τις ρίζες HO₂[•]. Λόγω της μεγάλης ταχύτητας επανασχηματισμού της φορμαλδεΐδης, ο κύκλος αυτός αντιδράσεων είναι ουσιαστικά χωρίς ιδιαίτερη σημασία στο συνολικό αποτέλεσμα.

Στην περίπτωση της μεθυλοξυλικής ρίζας (MEO), ως αντιπροσωπευτικότερη διεργασία απομάκρυνσής της από την ατμόσφαιρα θεωρήθηκε η αντίδρασή της με O₂ για την παραγωγή FORM + HO₂[•]. Οι υπόλοιπες αντιδράσεις παραλήφθηκαν από το μηχανισμό. Επίσης, μια σειρά προϊόντων (όπως H₂, CO₂ και διάφορα οξειδωμένα οργανικά (π.χ. PROX, FACD, ACAC και EPOX) και οργανικά νιτρικά συστατικά (π.χ. MEN₃, NTR και PBZN)), τα οποία δε συμμετέχουν ως αντιδρώντα στο μηχανισμό, κρίθηκε σκόπιμο να παραληφθούν.

(2) Για την περαιτέρω απλούστευση του μηχανισμού, οι οργανικές ρίζες υπεροξειδίων που αντιδρούν με NO για την παραγωγή NO₂, αντικαταστάθηκαν από τα προϊόντα της αντίδρασης αυτής. Παράλληλα, εισήχθηκε η χρήση τελεστών (γενικευμένη ρίζα υπεροξειδίου (XO₂ και XO₂N)), οι οποίοι αντιπροσωπεύουν αντίστοιχα την οξείδωση ενός μορίου NO σε NO₂ κατά την αντίδραση:



και το σχηματισμό αζωτούχων ενώσεων από την προσθήκη NO σε ρίζες υπεροξειδίων:



Η προσέγγιση αυτή χρησιμοποιήθηκε για την απαλοιφή των MEO₂, RO₂ και RO₂R, τα οποία παράγονται κατά την οξείδωση των PAR, αλλά και άλλων ριζών υπεροξειδίων. Η αντιπροσώπευση των

αντιδράσεων μεταξύ των ριζών υπεροξειδίων, οι οποίες θεωρούνται αρκετά σημαντικές στις περιπτώσεις χαμηλών συγκεντρώσεων NO, γίνεται μέσω της αντίδρασης:



(3) Κατά την τρίτη τεχνική, χρησιμοποιήθηκαν διάφοροι μαθηματικοί χειρισμοί για τη σύντμηση πολλών αντιδράσεων σε μία, με τη χρήση πραγματικών (όχι ακέραιων) στοιχειομετρικών συντελεστών για τη διατήρηση της σωστής αναλογίας μεταξύ των προϊόντων. Ανάλογες τεχνικές χρησιμοποιήθηκαν για τη συγχώνευση των πολλαπλών αντιδράσεων PAR, TOL και XYL.

(4) Η τεχνική της ομαδοποίησης δευτερογενών προϊόντων χρησιμοποιήθηκε στη χημεία του ισοπρενίου. Το αρχικό πολύπλοκο σύστημα αντιδράσεων απλοποιήθηκε συνδυάζοντας μείωση του αριθμού των αντιδράσεων, με παράλληλη αντικατάσταση των προϊόντων τους από ομάδες ενώσεων ήδη χρησιμοποιούμενες από τον CBM-IV. Για παράδειγμα, τα μόρια μεθακρολεΐνης (methacrolein) και μεθυλο-βινυλο- (methylvinyl) (διπλοί δεσμοί άνθρακα) αντικαταστάθηκαν από το συνδυασμό ETH και OLE.

4.3.4 Γενική περιγραφή του χημικού μηχανισμού CBM-IV

Το σύστημα αντιδράσεων του χημικού μηχανισμού CBM-IV παρουσιάζεται στο Παράρτημα (Πίνακας Π-2). Στον Πίνακα Π-1 (Παράρτημα) αναγράφονται οι συμβολισμοί που έχουν χρησιμοποιηθεί για τις διάφορες ενώσεις ή ομάδες ενώσεων. Στη συνέχεια περιγράφονται συνοπτικά οι αντιδράσεις που περιέχονται στο μηχανισμό CBM-IV.

I. Ανόργανη τροποσφαιρική χημεία

Η τροποσφαιρική χημεία των ανόργανων συστατικών περιλαμβάνει φωτολυτικές και θερμοχημικές αντιδράσεις όζοντος, οξειδίων του αζώτου, μονοξειδίου του άνθρακα, υπεροξειδίου του οξυγόνου, ριζών OH[•] και HO₂[•], καθώς και νιτρικών, νιτρωδών και υπεροξειδικών νιτρικών οξέων (peroxynitric acids).

II. Οργανική τροποσφαιρική χημεία

Περιλαμβάνει σύστημα αντιδράσεων που περιγράφουν τη χημική συμπεριφορά των αλδευδών, των αλκανίων, των αλκενίων, των αρωματικών υδρογονανθράκων και των βιογενών υδρογονανθράκων (ισοπρένιο, τερπένια).

1. Φορμαλδεΰδη

Η φωτόλυσή της θεωρείται ότι αποτελεί τη σημαντικότερη πηγή ελευθέρων ριζών στην ατμόσφαιρα. Επίσης αντιδρά με τα OH[•], O και NO₃[•].

2. Αλδεΰδες μεγαλύτερου μοριακού βάρους

Η χημική τους συμπεριφορά θεωρείται ανάλογη με εκείνη της ακεταλδεΰδης. Οι ALD2 φωτολύονται εκλύοντας ελεύθερες ρίζες στην ατμόσφαιρα, ενώ παράλληλα, κατά τη διάρκεια της ημέρας, αντιδρούν με γρήγορους ρυθμούς με τις ρίζες OH[•]. Κυριότερη πηγή απώλειάς τους μετά τη δύση του ήλιου είναι η αντίδρασή τους με τις ρίζες NO₃[•]. Σε γενικές γραμμές, όλες οι αντιδράσεις μεταξύ ALD2 και ριζών αναμένεται να οδηγήσουν σε ρίζες C₂O₃ (acylperoxy radicals) οι οποίες με τη σειρά τους οδηγούν στο σχηματισμό PAN (peroxyacyl nitrate, CH₃C(O)O₂NO₂), αλκυλικών υπεροξειδικών ριζών (alkylperoxy radicals, MEO₂) και τελικά φορμαλδεΰδης (HCHO). Μεγάλης σημασίας για τη χημεία του PAN είναι επίσης οι αντιδράσεις οι οποίες λαμβάνουν χώρα μεταξύ υπεροξειδικών ριζών (peroxy-peroxy radicals reactions). Υπό συνθήκες χαμηλών ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων NO_x οι

αντιδράσεις αυτές γίνονται ανταγωνιστικές των αντιδράσεων μεταξύ υπεροξειδικών ριζών και NO (peroxy-NO reactions).

3. Αλκάνια και αλκυλικές ομάδες

Απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα μέσω αντίδρασης με τη ρίζα OH[•]. Σημαντική για το έναυσμα της τροποσφαιρικής φωτοχημείας θεωρείται η οξείδωση του μεθανίου, το υπόβαθρο του οποίου λαμβάνεται σταθερό και ίσο με 1,85 ppm κατά τον υπολογισμό των σταθερών των αντιδράσεων. Με τον τρόπο αυτό, η οξείδωση του μεθανίου έχει ενσωματωθεί στις σταθερές αντιδράσεων. Οι δευτεροταγείς και τριτοταγείς ρίζες υπεροξειδίων που παράγονται από τις αντιδράσεις των αλκανίων με τις ρίζες OH[•] ομαδοποιούνται ως RO₂R, ενώ οι πρωτοταγείς, από τις αντιδράσεις των αλκανίων, ως RO₂. Τα υπεροξείδια αυτά στη συνέχεια αντιδρούν με το NO είτε για την οξείδωσή του σε NO₂ (και την επακόλουθη παραγωγή αλδευδών, κετονών και της γενικευμένης αλκοξυλικής ρίζας ROR), είτε για το σχηματισμό νιτρικών παραγώγων, μέσω της προσάρτησης του NO από τα υπεροξείδια αυτά. Οι ρίζες ROR, με τη σειρά τους, ανάλογα με το μίγμα των εμπλεκόμενων υδρογονανθράκων, θα σχηματίσουν τελικά διάφορες νιτρικές ενώσεις (nitrates), θα διασπαστούν ή θα ισομεριστούν.

Η «συμπύκνωση» του αρχικού συστήματος αντιδράσεων για την εισαγωγή στον CBM-IV έγινε βάσει των ακόλουθων προσεγγίσεων:

1. Οι αντιδράσεις παραγωγής νιτρικών αλκυλίων από ανώτερα αλκάνια δεν λαμβάνονται υπόψη, γιατί η απόσπαση του υδροξυλίου από αυτά επιφέρει συνήθως τη διάσπασή τους.

2. Τα πρωτοταγή, δευτεροταγή και τριτοταγή άτομα άνθρακα ομαδοποιούνται ως PAR. Έχει πραγματοποιηθεί σύμπτυξη των αντιδράσεων των τριών αυτών ομάδων με τη ρίζα OH[•] σε μία μόνο αντίδραση.

3. Η εισαγωγή των χημικών τελεστών:

- $\text{XO}_2 \Rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$: το NO οξειδώνεται σε NO₂ από υπεροξειδικές ρίζες
- $\text{XO}_2\text{N} \Rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{NTR}$: το NO αντιδρά με υπεροξειδικές ρίζες για το σχηματισμό νιτρικών αλκυλίων

επιτρέπει την ομαδοποίηση των αντιδράσεων που προκύπτουν από τον ίδιο μηχανισμό. Η αρχική ομάδα αντιδράσεων:



με χρήση των παραπάνω τελεστών γράφεται:



4. Λόγω της βραδύτητας της φωτόλυσης και του ρυθμού απώλειας (μέσω αντίδρασης με ρίζες OH[•]) της ακετόνης και των ανώτερων κετονών, οι αντιδράσεις των κετονών παραλείπονται και η ακετόνη αντιπροσωπεύεται ως 2PAR.

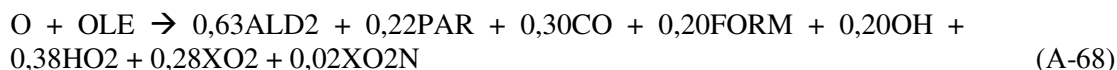
4. Αιθένιο και αλκένια

Ο δεσμός C=C είναι δυνατό να αντιδράσει με O, OH[•], O₃ και NO₃[•]. Το αιθένιο (ETH) αποτελεί το μεγαλύτερο σε συγκέντρωση αλκένιο στην ατμόσφαιρα, ενώ η οξείδωσή του είναι πολύ βραδύτερη από εκείνη των ανώτερων αλκενίων και δεν παράγει PAN ως προϊόν οξείδωσης. Οι ιδιαιτερότητές του αυτές έχουν σαν αποτέλεσμα η χημική συμπεριφορά του να εξετάζεται μεμονωμένα στον CBM-IV, ως ETH, ενώ οι διπλοί δεσμοί των υπόλοιπων 1-αλκενίων να ομαδοποιούνται ως OLE. Οι αντι-

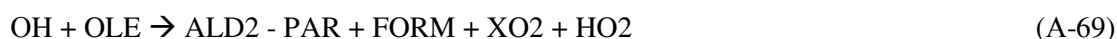
δράσεις των τελευταίων με τα O, OH[•], O₃ και NO₃[•] αντιπροσωπεύονται από εκείνες του προπενίου και του βουτενίου.

Η χημεία των αλκενίων στο μηχανισμό CBM-IV περιγράφεται μέσω των παρακάτω ομαδοποιήσεων:

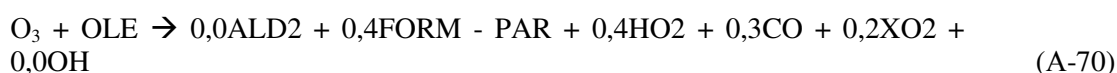
1. Αντιδράσεις O+OLE: Οι τέσσερις πιθανές αντιδράσεις ομαδοποιούνται σε μία, με χρήση κλασματικών στοιχειομετρικών συντελεστών (αλγεβρικός συνδυασμός αντιδράσεων). Οι επακόλουθες αντιδράσεις των υπεροξειδικών ριζών (RO₂) (η συγκέντρωση των οποίων θεωρείται ότι βρίσκεται σε δυναμική ισορροπία (steady-state)) αντιπροσωπεύονται από τους τελεστές XO₂ και XO₂N. Η μοναδική αντίδραση μεταξύ O και OLE στο μηχανισμό CBM-IV είναι η:



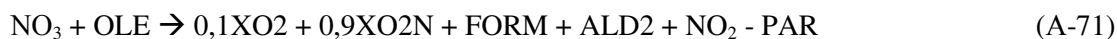
2. Αντιδράσεις OH+OLE: Τα κυριότερα προϊόντα είναι οι αλδεΐδες (ALD2) και οι μεθυλικές υπεροξειδικές ρίζες (methyl-peroxy radicals) (MEO₂). Οι επακόλουθες αντιδράσεις του MEO₂ (θεωρούμενου ότι βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας (steady-state)) αντιπροσωπεύονται από τον τελεστή XO₂:



3. Αντιδράσεις O₃+OLE: Αντιπροσωπεύονται από τη χημεία των προϊόντων (δισθενείς ελεύθερες ρίζες (biradicals)) των αντιδράσεων O₃+OLE.:



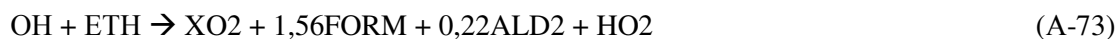
4. Αντιδράσεις NO₃+OLE: Γίνεται χρήση των τελεστών XO₂ και XO₂N για την αντικατάσταση του PNO₂ και απαλείφονται οι δινιτρικές ενώσεις (dinitrate species):



5. Αντιδράσεις O+ETH: Γίνεται η υπόθεση ότι MEO₂ == FORM + HO₂ + XO₂:



6. Αντιδράσεις OH+ETH: Μέσω του τελεστή XO₂ γίνεται απαλοιφή των αιθυλικών υπεροξειδικών ριζών (ETO₂):



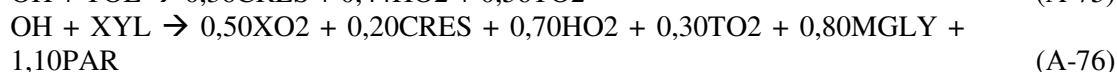
7. Αντιδράσεις O₃+ETH: Αντιπροσωπεύονται από τη χημεία των προϊόντων των αντιδράσεων O₃+ETH:



5. Αρωματικοί υδρογονάνθρακες

Η χημική συμπεριφορά των αρωματικών υδρογονανθράκων διαχωρίζεται σε δύο ομάδες:

1. Περιλαμβάνονται οι αντιδράσεις με ρίζες OH[•], καθώς και οι αντιδράσεις απόσπασης και προσθήκης ομάδων:



όπου παραλείπονται τα προϊόντα της βενζαλεδεΐδης και τα $\text{BO}_2 \equiv \text{XO}_2 + \text{HO}_2$ και $\text{XLO}_2 \equiv \text{XO}_2 + \text{HO}_2 + \text{PAR}$.

2. Περιλαμβάνονται οι αντιδράσεις των προϊόντων της ομάδας (1) με διάφορα οξειδωτικά συστατικά (NO , OH^\bullet , O_3 , NO_3^\bullet):



Υπό συνθήκες χαμηλών συγκεντρώσεων NO (για παράδειγμα, κατά τις νυχτερινές ώρες) επικρατεί η:



6. Ισοπρένιο

Η αντίδρασή του με O , OH^\bullet , O_3 και NO_3^\bullet παράγει MVK (μεθυλο-βυνιλο-κετόνη), MACR (macrolein) και HCHO (φορμαλδεΐδη).

5. Προσομοίωση της σωματιδιακής φάσης

5.1 Εισαγωγή

Το μοντέλο UAM-AERO παρέχει τη δυνατότητα υπολογισμού των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων των σημαντικότερων πρωτογενών και δευτερογενών σωματιδιακών ρύπων, όπως θεικών (SO_4^-) και νιτρικών (NO_3^-) σωματιδίων, σωματιδίων αμμωνίου (NH_4^+), χλωρίου (Cl^-), νατρίου (Na^+), στοιχειακού άνθρακα (EC) και οργανικής ύλης (OM), σταγονιδίων νερού (H_2O) και υλικού από την επιφάνεια του εδάφους. Το μέγεθος των αιωρουμένων σωματιδίων είναι καθοριστικό για την περαιτέρω πορεία τους στην ατμόσφαιρα. Το μοντέλο παρέχει τη δυνατότητα υπολογισμού της συγκέντρωσης της ολικής μάζας των σωματιδίων PM_{10} ή $\text{PM}_{2,5}$, είτε των συγκεντρώσεων των επιμέρους σωματιδιακών χημικών συστατικών, σε μία, 4 ή 8 κατηγορίες μεγέθους για αεροδυναμικές διαμέτρους σωματιδίων d_a από $0,04\mu\text{m}$ έως $10\mu\text{m}$ και μία ή περισσότερες κατηγορίες για $d_a > 10\mu\text{m}$ (έως $30\mu\text{m}$), παρουσία ομίχλης.

Τα σωματίδια ίδιου μεγέθους θεωρούνται από το μοντέλο της ίδιας χημικής σύστασης (internally mixed aerosol assumption), ενώ η ξηρή εναπόθεση και η βαρυτική καθίζηση υπολογίζονται συναρτήσει του μεγέθους τους. Οι συγκεντρώσεις των ανόργανων συστατικών υπολογίζονται βάσει των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων του συστήματος $\text{SO}_4^-/\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-/\text{NH}_4^+/\text{Na}^+/\text{H}_2\text{O}$ (Pilin and Seinfeld, 1987; Pandis, 1996a). Εμπεριέχεται αλγόριθμος για τον υπολογισμό της μεταφοράς μάζας μεταξύ αέρας και σωματιδιακής φάσης κατά τις διεργασίες της συμπύκνωσης και εξάτμισης, ενώ ειδικοί αλγόριθμοι έχουν αναπτυχθεί για τη μαθηματική προσέγγιση της επίδρασης της ομίχλης στους ρυθμούς των φωτολυτικών αντιδράσεων των αερίων συστατικών, στις αντιδράσεις SO_4^- και NO_3^- μέσα στα υδροσταγονίδια (υγρή φάση) και στο μέγεθος των αεροζόλ (λόγω της συμπύκνωσης και της εξάτμισης των υδροσταγονιδίων, κ.ο.κ.).

Για τον υπολογισμό των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων των παραπάνω συστατικών σε κάθε πλεγματική περιοχή, επιλύεται από το μοντέλο UAM-AERO αριθμητικά η GDE (σχέση (5), για κάθε συστατικό:

$$\frac{\partial q_i(\mathbf{m}, \bar{\mathbf{x}}, t)}{\partial t} + \bar{\mathbf{V}}(\bar{\mathbf{x}}, t) \nabla q_i(\mathbf{m}, \bar{\mathbf{x}}, t) = H_i(\mathbf{m}, \bar{\mathbf{x}}, t) q(\mathbf{m}, \bar{\mathbf{x}}, t) - \frac{\partial(m q_i H_i)}{\partial \mathbf{m}} + \nabla[\bar{\mathbf{K}}(\bar{\mathbf{x}}, t) \nabla q_i(\mathbf{m}, \bar{\mathbf{x}}, t)] + E_i(\mathbf{m}, \bar{\mathbf{x}}, t) \quad (\text{A-78})$$

όπου η επίδραση της βαρυτικής καθίζησης, της συσσωμάτωσης, των χημικών αντιδράσεων και της πυρηνοποίησης έχουν παραληφθεί. Η εξίσωση (55) επιλύεται με τη μέθοδο διαχωρισμού των μεταβλητών, η οποία εξασφαλίζει προσεγγίσεις ικανοποιητικής ακρίβειας για μικρά χρονικά βήματα εκτελέσεως των υπολογισμών. Ο υπολογισμός της μεταφοράς των αεροζόλ γίνεται σε αντιστοιχία με τις μεταβλητές που χρησιμοποιούνται για τη μεταφορά στην αέρια φάση, με μοναδικό περιορισμό τη χρήση σταθερής κλίμακας μεγέθους για το σύνολο των πλεγματικών σημείων.

Το μοντέλο UAM-AERO υπολογίζει μέσες ωριαίες συγκεντρώσεις των ατμοσφαιρικών συστατικών. Συνεπώς, διεργασίες με χρονικές απαιτήσεις για την πραγματοποίησή τους μεγαλύτερες του διαστήματος αυτού (συσσωμάτωση) δεν θεωρούνται σημαντικές. Η πυρηνοποίηση είναι σημαντική σε περιπτώσεις αυξημένων συγκεντρώσεων $\text{SO}_{2(g)}$, σε συνδυασμό με μειωμένη ολική ποσότητα αεροζόλ (Wexler et al. 1994). Οι χημικές αντιδράσεις που θα μπορούσαν να θεωρηθούν σημαντικές είναι η οξείδωση του SO_2 , για το σχηματισμό H_2SO_4 και η αντίδραση του N_2O_5 με αεροζόλ H_2O (H_2O σε σωματιδιακή φάση), που οδηγεί στο σχηματισμό HNO_3 . Οι ετερογενείς όμως αντιδράσεις σχηματισμού των παραγόμενων οξέων (H_2SO_4 και HNO_3) είναι πολύ αργές και για το λόγο αυτό δεν εξετάζονται από το μοντέλο (Wexler et al. 1994).

Ένα μοντέλο ισορροπίας (SEUILIB) εξασφαλίζει τη σωστή λειτουργία του αλγορίθμου, αναφορικά με το σχηματισμό ανόργανων αεροζόλ.

5.2 Προσομοίωση της κατανομής του μεγέθους των σωματιδίων

Ο διαχωρισμός των σωματιδίων ανάλογα με το μέγεθός τους επιτρέπει την πληρέστερη μελέτη των χημικών διεργασιών και της εναπόθεσης των ατμοσφαιρικών αιωρημάτων. Το μοντέλο UAM-AERO παρέχει τη δυνατότητα κατηγοριοποίησης των σωματιδίων σε ένα ή περισσότερα μεγέθη. Τα σωματίδια κάθε κατηγορίας θεωρούνται ότι έχουν το ίδιο μέγεθος και ομοιόμορφη χημική σύσταση (internally mixed aerosol) (Gelbard et al., 1980; Seigneur et al., 1986). Η κλίμακα μεγέθους που χρησιμοποιείται από το μοντέλο είναι λογαριθμική (Πίνακας Π-17), παρέχεται όμως η δυνατότητα αντικατάστασής ανάλογα με τις απαιτήσεις της εκάστοτε εφαρμογής. Η επιλογή της κλίμακας έγινε με γνώμονα τη δυνατότητα για αναλυτικότερη εξέταση των λεπτών σωματιδίων, χωρίς υπερβολική επιβάρυνση σε υπολογιστικό χρόνο, με παράλληλη δυνατότητα διάκρισής τους σε $\text{PM}_{2.5}$ και PM_{10} (Lurmann et al., 1997), μεγέθη που χρησιμοποιούνται για ιατρικούς σκοπούς.

Η συμπύκνωση/εξάτμιση και γενικά οι μετατροπές μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης προκαλούν μεταβολές στο μέγεθος των σωματιδίων. Η κατανομή των σωματιδίων στη χρησιμοποιούμενη κλίμακα μεγέθους γίνεται με τη μέθοδο των μεταβαλλόμενων κατηγοριών (moving section technique) (Gelbard, 1990; Kim and Seinfeld, 1990). Η ολική ποσότητα f μεταφερόμενου υλικού σε μία κατηγορία μεγέθους είναι ανάλογη του αριθμού των σωματιδίων που υπάρχουν στην κατηγορία αυτή και του ρυθμού συμπύκνωσης/εξάτμισης για την περίπτωση ενός σωματιδίου:

$$f = \frac{2n\pi D_p D_i (C_{ai} - C_{ei})}{\beta + 1} \bigg/ \int_0^\infty \frac{2n\pi D_p D_i (C_{ai} - C_{ei})}{\beta + 1} dD_p \quad (56)$$

όπου D_p η διάμετρος του σωματιδίου, D_i η μοριακή διαχυτότητα (diffusivity) του συστατικού i που υφίσταται συμπύκνωση/εξάτμιση, n ο αριθμός των σωματιδίων στη συγκεκριμένη κατηγορία μεγέθους και $(C_{ai} - C_{ei})$ η διαφορά μεταξύ της ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης (C_{ai}) και της επιφανειακής συγκέντρωσης ισορροπίας (C_{ei}) του σωματιδίου. Το β εξαρτάται από το μέγεθος του σωματιδίου και από το συντελεστή συμπύκνωσης α (accommodation coefficient), μέσω της:

$$\beta = \frac{2\lambda}{\alpha D_p} \quad (57)$$

όπου λ η μέση ελευθέρα διαδρομή των μορίων στον αέρα. Οι τιμές του α κυμαίνονται από 1 (για συμύκνωση υδρατμών) έως 10^{-4} . Υπενθυμίζεται ότι στο μοντέλο UAM-AERO, η τιμή του λαμβάνεται ίση προς $\alpha = 1$ (Pandis et al., 1993).

Για τον υπολογισμό της κατανομής σε μεγέθη της μάζας των ανόργανων σωματιδίων, η ολική ποσότητα που συμυκνώνεται ή εξατμίζεται (η οποία υπολογίζεται από τη SEQUILIB), διαμοιράζεται στις διάφορες κατηγορίες μεγεθών, σύμφωνα με την εξίσωση (56). Στην περίπτωση των οργανικών ενώσεων, η ποσότητα αυτή υπολογίζεται από την ολική συγκέντρωσή τους στην αέρια φάση. Για τον υπολογισμό της μεταβολής του μεγέθους των σωματιδίων, το μοντέλο χρησιμοποιεί μια εσωτερικώς μεταβαλλόμενη κλίμακα μεγέθους. Μετά το πέρας των υπολογισμών, οι τελικές ποσότητες ανάγονται, μέσω μιας διαδικασίας παρεμβολής, η οποία εξασφαλίζει τη διατήρηση της μάζας (mass-conserving cubic spline-fitting procedure), στην αρχική σταθερή κλίμακα μεγεθών που χρησιμοποιείται από το μοντέλο. Η χρήση σταθερής κλίμακας μεγέθους είναι απαραίτητη για τη διευκόλυνση των υπολογισμών της μεταφοράς (λόγω ανέμου) και τυρβώδους ροής (ταυτόχρονη εξέταση αερίων και σωματιδίων) (Lurmann et al., 1997).

5.3 Επίδραση ομίχλης

Η επίδραση της ομίχλης εντοπίζεται στην απορρόφηση διαλυτών αερίων (για παράδειγμα HNO_3 , SO_2 , CO_2) από τα σταγονίδια της ομίχλης, στη γρηγορότερη απομάκρυνση αερίων και αεροζόλ από την ατμόσφαιρα (μέσω υγρής εναπόθεσης, αλλά και αύξησης του μεγέθους των σωματιδίων) και στην αυξημένη παραγωγή σωματιδίων από αντιδράσεις υγρής φάσης (STI, 12/1996). Η οξείδωση του SO_2 σε υγρή φάση (aqueous-phase oxidation) χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερους ρυθμούς, σε σχέση με τις αντιδράσεις του σε αέρια φάση (Calvert and Stockwell, 1983). Επίσης, η ύπαρξη ομίχλης διαφοροποιεί την κατακόρυφη κατανομή της έντασης της ηλιακής ακτινοβολίας (μέσα και έξω από το στρώμα ομίχλης) και συνεπώς τις τιμές των ρυθμών φωτόλυσης των ατμοσφαιρικών συστατικών (VOCs , NO_x , SO_2).

Σε περιπτώσεις ύπαρξης ομίχλης, το μοντέλο UAM-AERO αυξάνει το μέγεθος των σωματιδίων, θεωρώντας μια επιπλέον κατηγορία μεγέθους, διαμέτρου $d > 10 \mu\text{m}$ (συνήθως $10 \mu\text{m} < d < 30 \mu\text{m}$). Το ποσοστό αύξησης υπολογίζεται από την επιπλέον ποσότητα H_2O που απορροφάται από το σωματίδιο (αντιδράσεις ισορροπίας των αεροζόλ). Όλες οι διεργασίες (για παράδειγμα ξηρή εναπόθεση, αλγόριθμος SEQUILIB) υπολογίζονται από τις ήδη υπάρχουσες σχέσεις (που ισχύουν για τις περιπτώσεις απουσίας ομίχλης), θεωρώντας αυξημένο μέγεθος σωματιδίων. Για $\text{RH} > 80\%$, εξετάζονται αντιδράσεις υδατικής φάσης για την περίπτωση του $\text{SO}_{2(g)}$, ενώ ο ρυθμός υδρόλυσης του N_2O_5 αυξάνεται κατά έναν παράγοντα ίσο με 5 ή 50 (για συνθήκες αιθαλομίχλης (haze) και ομίχλης (fog), αντίστοιχα). Επιβάλλεται μείωση και αύξηση κατά 30% των ρυθμών φωτόλυσης μέσα και έξω από το στρώμα ομίχλης, το οποίο θεωρείται ότι μπορεί να εκτείνεται μέχρι το ύψος ανάμιξης. Οι παράμετροι που χρησιμοποιούνται είναι εμπειρικές.

5.4 Θερμοδυναμική αεροζόλ

Η κατανομή μεταξύ σωματιδιακής και αέριας φάσης βασίζεται στην υπόθεση επίτευξης θερμοδυναμικής ισορροπίας μεταξύ των δύο καταστάσεων, μέσα σε χρονικά διαστήματα μικρότερα των χρονικών βημάτων των υπολογισμών του μοντέλου. Παρεκκλίσεις από την ισορροπία έχουν παρατηρηθεί σε περιπτώσεις πολύ πτητικών ενώσεων, λόγω περιορισμών που εισάγονται στην περιγραφή της μεταφοράς μάζας μεταξύ των δύο φάσεων, υπό σύγχρονες συνθήκες χαμηλών θερμοκρασιών και μειωμένων ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων αεροζόλ (Wexler and Seinfeld, 1990). Το σφάλμα που μπορεί να εισαχθεί σε μια τέτοια περίπτωση αντισταθμίζεται από την εξοικονόμηση υπολογιστικού χρόνου και κόστους, τα οποία θα απαιτούνταν για την πραγματοποίηση αναλυτικότερων υπολογισμών μεταφοράς μάζας μεταξύ των δύο φάσεων (Pandis et al., 1993).

Για τον υπολογισμό των ολικών ποσοτήτων των ανόργανων σωματιδίων και του υδατικού περιεχομένου τους, γίνεται χρήση του αλγόριθμου εξισορρόπησης SEQUILIB (Inorganic Multicomponent

Atmospheric Aerosol Equilibrium Model) (Pandis and Seinfeld, 1987 και Pandis, 1996a), ο οποίος εξασφαλίζει τη σωστή ενσωμάτωση της παραγωγής ανόργανων αεροζόλ στο αρχικό μοντέλο UAM-IV. Το μοντέλο αυτό εξετάζει το σύστημα (Pilinīs et al., 1987):

Αέρια φάση: NH_3 , HCl , HNO_3 , H_2O

Υγρή φάση: H_2O , NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , H^+ , Na^+ , Cl^- , HSO_4^- , H_2SO_4

Στερεή φάση: Na_2SO_4 , NaHSO_4 , NaCl , NaNO_3 , NH_4Cl , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$

μέσω των αντιδράσεων ισορροπίας και των σταθερών που αναγράφονται στον Πίνακα Π-3. Λόγω της πολύ χαμηλής τάσης ατμών του, το H_2SO_4 θεωρείται αποκλειστικά σε φάση αεροζόλ, όπου αντιδρά με NaCl ή NH_3 . Η ίδια υπόθεση έχει γίνει και για την περίπτωση του Na^+ (Nenes et al., 1998). Ο βαθμός ουδετεροποίησης των θειικών συστατικών (sulfates) καθορίζεται από τις διαθέσιμες ποσότητες NaCl και NH_3 . Τα πιθανά παραγόμενα συστατικά εξαρτώνται από τις τιμές των λόγων:

$$R_{\text{SO}_4} = \frac{[\text{Na}^+] + [\text{NH}_4^+]}{[\text{SO}_4^{2-}]} \quad \text{και} \quad R_{\text{Na}} = \frac{[\text{Na}^+]}{[\text{SO}_4^{2-}]} \quad (58)$$

οι οποίοι καθορίζουν εάν το εξεταζόμενο μίγμα είναι πλούσιο ή φτωχό σε θείο και νάτριο. Λαμβάνοντας υπόψη τις διαθέσιμες συγκεντρώσεις των Na , NH_3 , HNO_3 , HCl και H_2SO_4 , σε συνδυασμό με την ατμοσφαιρική θερμοκρασία και τη σχετική υγρασία (RH), το μοντέλο SEQUILIB υπολογίζει τις τιμές των λόγων (58). Η τιμή των λόγων αυτών θα καθορίσει ποιες από τις αντιδράσεις του Πίνακα Π-3 προβλέπεται να πραγματοποιηθούν. Οι υπολογισμοί θα γίνουν μόνο για το υποσύνολο αυτό των αντιδράσεων, σε συνδυασμό με υπολογισμούς για τον προσδιορισμό της ποσότητας νερού που περιέχεται στα αεροζόλ (σχέσεις (31), (33)) (Nenes et al., 1998).

Η εξάρτηση της μερικής τάσης των ατμών ενός συστατικού από τη σφαιρικότητα των σωματιδίων (φαινόμενο Kelvin, Kelvin effect) θεωρείται αμελητέα. Η παραδοχή είναι ρεαλιστική για σωματίδια αεροδυναμικής διαμέτρου $>0,1 \mu\text{m}$, περιοχή στην οποία ανήκει η συντριπτική πλειοψηφία της μάζας των αεροζόλ που εξετάζεται από το μοντέλο. Για τιμές RH μικρότερες της DRH καθενός από τα επιμέρους συστατικά, εισάγεται η υπόθεση θερμοδυναμικής ισορροπίας μεταξύ στερεής φάσης και ιόντων, ενώ για RH μικρότερη της κατώτερης τιμής DRH (των επιμέρους συστατικών), το μίγμα αεροζόλ θεωρείται στερεό (Nenes et al., 1998).

Ο υπολογισμός των συντελεστών ενεργότητας για την περίπτωση αεροζόλ πολυάριθμων συστατικών (multicomponent activity coefficients) γίνεται σύμφωνα με τη μέθοδο Bromley (1973), ενώ οι συντελεστές ενεργότητας των επιμέρους δυαδικών συστημάτων (binary activity coefficients) υπολογίζονται με τη μέθοδο Pitzer (Pitzer, 1979). Για την περίπτωση του νερού, οι χρησιμοποιούμενοι συντελεστές ενεργότητας έχουν εξαχθεί σύμφωνα με τη μέθοδο ZSR (Stokes and Robinson, 1966). Αναλυτικότερη περιγραφή των ανωτέρω μεθόδων έχει προηγηθεί στην Ενότητα 1, §2.6.3.

Η υπόθεση θερμοδυναμικής ισορροπίας έχει εφαρμοστεί και στην περίπτωση των οργανικών συστατικών (condensable organic vapors, COCs). Συμπύκνωση λαμβάνει χώρα όταν η συγκέντρωση των ατμών υπερβαίνει την τιμή της τάσης ατμών των COCs. Εξάτμιση παρατηρείται υπό συνθήκες υποκορεσμού της αέριας φάσης. Η χαμηλή τάση ατμών (0,1 ppt) που έχει εισαχθεί (Pandis et al., 1992a), έχει σαν αποτέλεσμα τη θεώρηση του συνόλου σχεδόν του οργανικού υλικού σε φάση αεροζόλ.

Τα οργανικά σωματίδια έχουν τη δυνατότητα να μεταβάλλουν τις υγροσκοπικές ιδιότητες των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα (Saxena et al., 1995). Λόγω των αβεβαιοτήτων που υπάρχουν αναφορικά με την περιγραφή των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των δευτερογενών οργανικών συστατικών, δεν εξετάζεται η προσρόφησή τους σε ξηρά σωματίδια (Pankow, 1987) ή η διάλυσή τους σε διαλύματα υδατικά ή άλλων δευτερογενών οργανικών συστατικών (Pandis et al., 1993). Συνεπώς το μοντέλο δεν πραγματοποιεί υπολογισμούς για την ποσότητα ύδατος που απορροφάται ή αποβάλλεται

από τα οργανικά σωματίδια και οι προαναφερθείσες διαφοροποιήσεις που είναι δυνατό να προκαλούνται στην υγροσκοπική συμπεριφορά των σωματιδίων δεν λαμβάνονται υπόψη από το μοντέλο (STI, 12/1996).

6. Προσομοίωση της ξηρής εναπόθεσης αερίων και σωματιδίων

Το μοντέλο UAM-AERO υπολογίζει την ξηρή εναπόθεση αερίων και σωματιδιακών ατμοσφαιρικών συστατικών (moles/h), στη χωρική ανάλυση του πλέγματος που έχει καθοριστεί από το χρήστη. Ο αριθμός των αερίων ρύπων που θεωρούνται ότι υφίστανται ξηρή εναπόθεση έχει αυξηθεί, σε σχέση με τους αρχικούς υπολογισμούς του Wesely (1989). Για τον υπολογισμό της ολικής εναπόθεσης κάθε ρύπου, αξιολογούνται δεδομένα χρήσης γης, επιφανειακής θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας, τραχύτητας του εδάφους, επιφανειακής ταχύτητας ανέμου, συνθηκών ευστάθειας της ατμόσφαιρας και στιγμιαίας έντασης της ηλιακής ακτινοβολίας. Η τελευταία υπολογίζεται συναρτήσει του τόπου, της ημερομηνίας και της ώρας, υπό συνθήκες μηδενικής νεφοκάλυψης.

Στην περίπτωση των αερίων, η εναπόθεση υπολογίζεται από τη σχέση (48) (Ενότητα 1, §3.1.2). Η τιμή της r_c υπολογίζεται σε αντιστοιχία με το είδος της επιφάνειας και την εποχή του έτους (Wesely, 1989). Εναλλακτικά, παρέχεται η δυνατότητα επιλογής μιας ελαφρώς διαφοροποιημένης προσέγγισης, η οποία χρησιμοποιείται στα μοντέλα UAM-V (Gray et. al., 1991) και CALPUFF (Sciare et. al., 1990). Για την περίπτωση εναπόθεσης σε υγρή επιφάνεια λόγω υετού ή δρόσου, έχουν εισαχθεί στο μοντέλο UAM-AERO τροποποιήσεις στον υπολογισμό της r_c (Wesely, 1989), ενώ παράλληλα έχει διαφοροποιηθεί ο υπολογισμός της για εναπόθεση πάνω σε νερό (Sehmel, 1980):

$$r_c = \frac{1}{3.94 \times 10^{-5} H^* T u_*} \quad (59)$$

όπου $T(K)$ η επιφανειακή θερμοκρασία του αέρα και u_* η ταχύτητα τριβής του νερού. Θα πρέπει να σημειωθεί όμως ότι το μοντέλο δεν είναι προσαρμοσμένο για να εξετάζει περιόδους υετού.

Για τα σωματίδια χρησιμοποιείται η σχέση (52). Ο υπολογισμός γίνεται ανά κατηγορία μεγέθους (ως προς τη γεωμετρική μέση διάμετρο μάζας (geometric mass mean diameter)) και πραγματοποιείται για κάθε χρονικό βήμα προσομοίωσης. Στην περίπτωση εξέτασης σωματιδίων ενός μόνο μεγέθους, η κατανομή για τον υπολογισμό της ταχύτητας εναπόθεσης (v_d) θεωρείται λογαριθμική γύρω από μια μέση τιμή γεωμετρικής μέσης διαμέτρου μάζας (καθοριζόμενης από το μοντέλο, με δυνατότητα διαφοροποίησής της από το χρήστη). Όπως έχει προαναφερθεί, σε περίπτωση ύπαρξης ομίχλης, το μοντέλο λαμβάνει υπόψη την αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων κατά τον υπολογισμό της ξηρής εναπόθεσης.

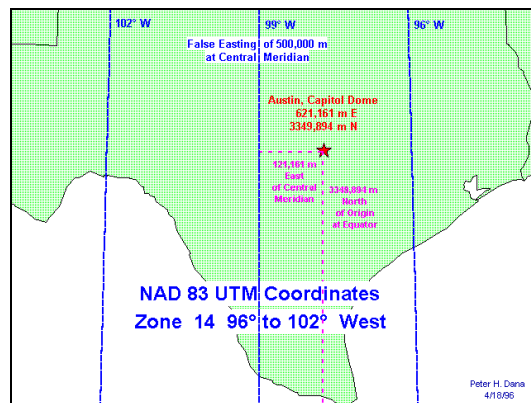
ΕΝΟΤΗΤΑ 3

ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΑΡΧΕΙΩΝ ΕΙΣΟΔΟΥ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ

UAM-AERO

1. Πλέγμα UAM-AERO

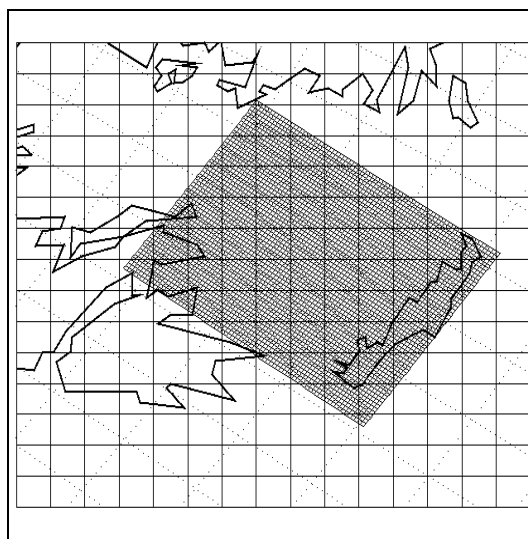
Το μοντέλο UAM-AERO χρησιμοποιεί πλέγμα ορισμένο στο Παγκόσμιο Εγκάρσιο Μερκατορικό σύστημα συντεταγμένων (Universal Transverse Mercator Coordinate System, UTM). Στο σύστημα συντεταγμένων UTM, η Γη είναι διαμοιρασμένη σε ένα σύστημα ζωνών πλάτους 6° , παράλληλων προς τους μεσημβρινούς της Γης. Κάθε θέση καθορίζεται από την ανατολική (Easting) και βόρεια (Northing) συντεταγμένη της. Οι συντεταγμένες αυτές ορίζονται αντίστοιχα ως οι αποστάσεις (σε m) από τον κεντρικό μεσημβρινό και τον Ισημερινό της Γης. Λόγω του ελλειψοειδούς σχήματος της Γης (GRS 80), όπως ορίζεται από το σύστημα WGS84 (Μπαντέλας κ.ά., 1999), οι συντεταγμένες UTM δεν ακολουθούν επακριβώς την κατεύθυνση του γεωγραφικού μήκους και πλάτους και απαιτείται η εφαρμογή διαδικασίας παρεμβολής, για τη μετάβαση μεταξύ των δύο συστημάτων (Σχήμα 4).



Σχήμα 4: Παράδειγμα συστήματος συντεταγμένων UTM σε περιοχή των ΗΠΑ.

Η ΝΔ γωνία του πλέγματος τοποθετήθηκε σε συντεταγμένες 692.089 m ανατολικά (E) από τον κεντρικό μεσημβρινό και 3.868.229 m βόρεια (N) του Ισημερινού, στο γεωδαιτικό σύστημα αναφοράς WGS84. Με αρχή τη γωνία αυτή αναπτύχθηκε παράλληλα προς τον κεντρικό μεσημβρινό ένα πλέγμα $n_x=58$ (κατεύθυνση ανατολική) και $n_y=74$ (κατεύθυνση βόρεια) πλεγματικών κυψελίδων, οριζόντιων διαστάσεων $5 \times 5 \text{ km}^2$. Το πλέγμα αυτό εικονίζεται στο Σχήμα 5. Οι γεωγραφικές συντεταγμένες των 4 γωνιών του πλέγματος αυτού, το οποίο καλύπτει το ΝΑ τμήμα της ελληνικής επικράτειας, είναι:

$$\begin{aligned} \text{ΝΔ: } (\varphi, \lambda) &= (34^\circ 56' 08'', 23^\circ 06' 02''), \\ \text{ΒΔ: } (\varphi, \lambda) &= (38^\circ 16' 05'', 23^\circ 11' 05''), \\ \text{ΒΑ: } (\varphi, \lambda) &= (38^\circ 09' 05'', 26^\circ 30' 03''), \\ \text{ΝΑ: } (\varphi, \lambda) &= (34^\circ 50' 10'', 26^\circ 16' 02''). \end{aligned} \quad (60)$$

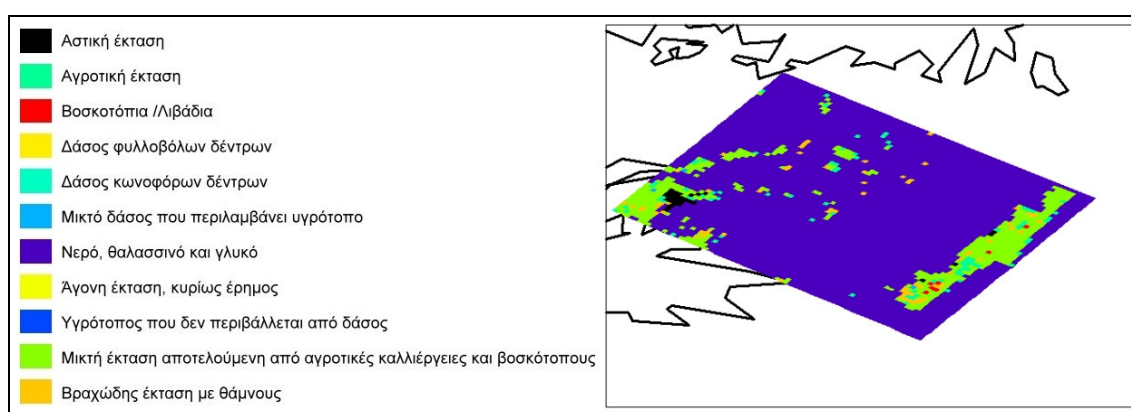
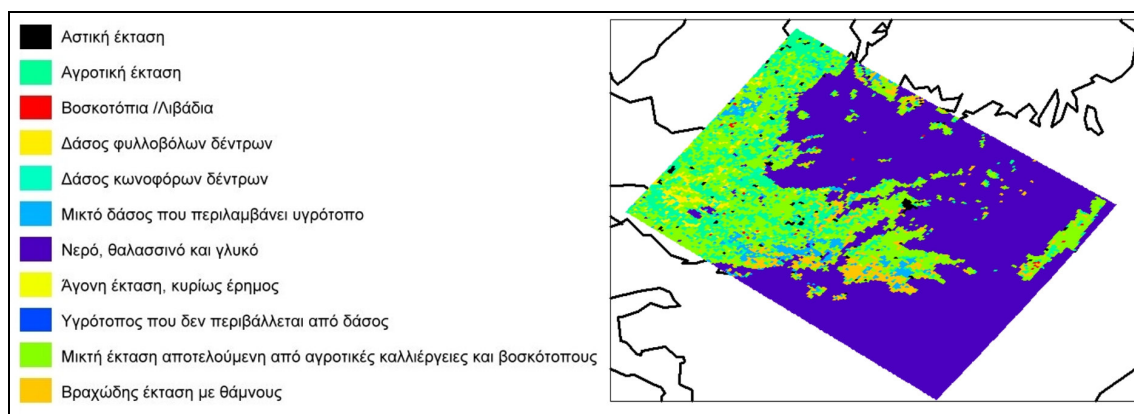


Σχήμα 5: Το πλέγμα UTM, όπως ορίστηκε για τις προσομοιώσεις με το μοντέλο UAM-AERO, στο ερευνητικό πρόγραμμα SUBAERO.

2. Χρήση γης

Οι χρήσεις της γης επηρεάζουν τη χημική σύσταση των εκπομπών αερίων και σωματιδίων, τις μεταβολές του ύψους αναμίξεως κατά τη διάρκεια της ημέρας, τις διεργασίες απομάκρυνσης των ρύπων από την ατμόσφαιρα και συνεπώς τα ατμοσφαιρικά επίπεδα συγκεντρώσεων αερίων και σωματιδιακών ρύπων.

Αναλυτικά δεδομένα χρήσης γης διατέθηκαν (Εργαστήριο Φυσικής της Ατμόσφαιρας του ΑΠΘ (Καθηγητής κ. Δ. Μελάς)) για την ευρύτερη περιοχή της Ελλάδας και τμήμα της Βαλκανικής χερσονήσου, σε πλέγμα υψηλής χωρικής διακριτότητας ($1 \times 1 \text{ km}^2$, $n_x=1871$, $n_y=1891$). Οι συντεταγμένες UTM της ΝΑ γωνίας του πλέγματος στο οποίο ήταν κατανεμημένες οι χρήσεις γης ήταν 262089m E και 3668229m N. Πραγματοποιήθηκε προσαρμογή των δεδομένων στο πλέγμα της εφαρμογής του μοντέλου UAM-AERO και αναγωγή των τιμών χρήσεων γης σε πλέγμα χωρικής διακριτότητας $5 \times 5 \text{ km}^2$ και στην κατηγοριοποίηση που χρησιμοποιείται από το μοντέλο UAM-AERO (Πίνακας Π-4) (Skiba et al., 2001; Kumar and Lurmann, 1996; Lurmann et al., 1997). Αναλυτικότερα, μία πλεγματική κυψελίδα του νέου πλέγματος χρήσεων γης ($5 \times 5 \text{ km}^2$) αντιστοιχεί σε 25 πλεγματικές κυψελίδες του αρχικού πλέγματος ($1 \times 1 \text{ km}^2$). Για την αναγωγή των τιμών στο νέο πλέγμα έγινε η παραδοχή ότι η τιμή που πλειονοφεί στις 25 κυψελίδες του πλέγματος $1 \times 1 \text{ km}^2$ θα λαμβάνεται ως αντιπροσωπευτικότερη τιμή για τη μία κυψελίδα του πλέγματος $5 \times 5 \text{ km}^2$. Στους Πίνακες Π-4 και Π-5 (Παράρτημα) αναγράφονται η κατηγοριοποίηση των χρήσεων γης που χρησιμοποιείται από το μοντέλο UAM-AERO και η αντιστοιχία που χρησιμοποιήθηκε για την αναγωγή σε αυτήν των διαθέσιμων δεδομένων χρήσης γης. Στο Σχήμα 6 (β) εικονίζονται οι χρήσεις γης στη ΝΑ Ελλάδα.



Σχήμα 6: Χρήσεις γης (κατηγορίες UAM-AERO) (α) στον Ευρύτερο Ελληνικό χώρο (β) στην περιοχή προσομοίωσης.

3. Μετεωρολογικά δεδομένα

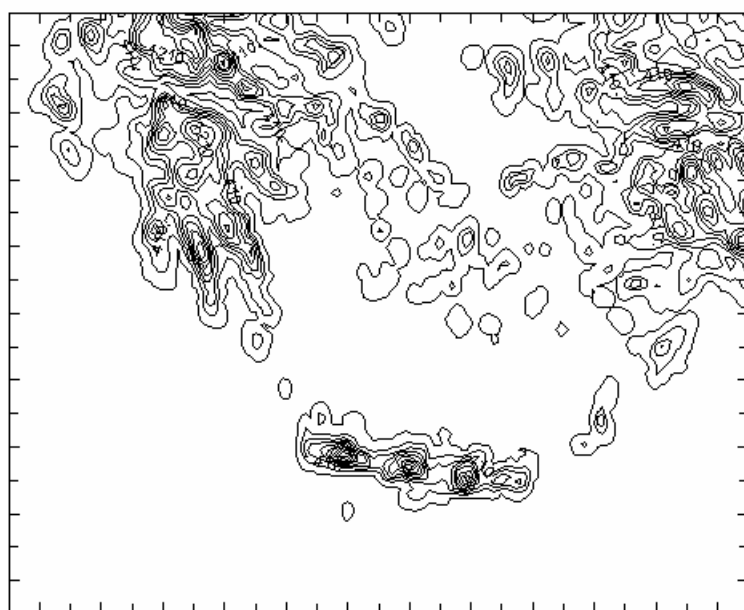
Η χωρική και χρονική ανάλυση, καθώς και η πιστότητα των μετεωρολογικών παραμέτρων επηρεάζουν σημαντικά τις εκτιμήσεις των μοντέλων αέριας ρύπανσης. Για παράδειγμα, όπως έχει ήδη αναφερθεί, η ύπαρξη ομίχλης επηρεάζει το μέγεθος και τους ρυθμούς εναπόθεσης των σωματιδιακών ρύπων. Η κατεύθυνση του ανέμου επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη χημική σύσταση της ατμόσφαιρας, γιατί μεταφέρει αέριους και σωματιδιακούς ρύπους από περιοχές οι οποίες βρίσκονται εκτός της εξεταζόμενης περιοχής. Το πεδίο ανέμου καθορίζεται εν μέρει από την τοπογραφία, ιδιαίτερα σε περιόδους νηνεμίας. Η ΝΑ Ελλάδα χαρακτηρίζεται από πολύπλοκο τοπογραφικό ανάγλυφο, στο οποίο κυριαρχεί το υδατικό στοιχείο και όπου παρατηρούνται έντονες μεταβολές στο ύψος αναμίξεως, λόγω της ύπαρξης μεγάλου αριθμού νησιωτικών περιοχών. Επιπρόσθετα, η περιοχή χαρακτηρίζεται από έντονη ηλιοφάνεια και ισχυρούς ανέμους. Οι παραπάνω παράγοντες επιβάλλουν τη χρήση μετεωρολογικών παραμέτρων υψηλής χωρικής και χρονικής διακριτότητας, για την περιγραφή της μετεωρολογίας της περιοχής.

Για τον υπολογισμό των μετεωρολογικών παραμέτρων (πεδίο ανέμου, θερμοκρασία, ύψος αναμίξεως, ομίχλη και υδρατμοί) χρησιμοποιήθηκε το προγνωστικό μετεωρολογικό μοντέλο Regional Atmospheric System (RAMS, Version 4.29) (Walko and Tremback, 1996; Pielke et al., 1992). Οι προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν από την Ομάδα Μοντελοποίησης Ατμοσφαιρικών Διεργασιών και Πρόγνωσης Καιρού (Τομέας Εφαρμοσμένης Φυσικής, Τμήμα Φυσικής, Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Υπεύθυνος Καθηγητής Γ. Κάλλος). Το μοντέλο RAMS αναπτύχθηκε στο Colorado State University, σε συνεργασία με την ASTER Division of Mission Research Corporation. Αποτελεί το συνδυασμό ενός μη-υδροστατικού μοντέλου νέφωσης (Tripoli and Cotton, 1982) και ενός υδροστατικού μοντέλου μέσης κλίμακας (Mahrer and Pielke, 1977) και βρίσκει εφαρμογή στην προσο-

μοίωση ατμοσφαιρικών φαινομένων χωρικής αναλύσεως από μερικά m έως μερικές δεκάδες km. (Varinou et al., 1999). Για μια σύντομη περιγραφή του μοντέλου και των δυνατοτήτων που παρέχει στο χρήστη, ο αναγνώστης παραπέμπεται στην εργασία του Pielke et al. (1992).

Τρισιδιάστατα μετεωρολογικά δεδομένα παραχωρήθηκαν για τη θερμοκρασία, τη συγκέντρωση υδρατμών και το πεδίο ανέμου (10 ή 11 κατακόρυφα ατμοσφαιρικά στρώματα). Πραγματοποιήθηκε οριζόντια και κατακόρυφη γραμμική παρεμβολή για την αναγωγή των μετεωρολογικών δεδομένων στο πλέγμα UTM, μέσω ειδικών αλγορίθμων που αναπτύχθηκαν για τη συγκεκριμένη εφαρμογή, οι οποίοι εξασφάλιζαν τη συνέχεια της μάζας σε όλα τα επίπεδα. Η κατακόρυφη γραμμική παρεμβολή βασίστηκε στις τιμές του ύψους αναμίξεως, οι οποίες χρησιμεύουν για τον υπολογισμό των χωρικά και χρονικά μεταβαλλόμενων κατακόρυφων ατμοσφαιρικών στρωμάτων που χρησιμοποιούνται από το μοντέλο UAM-AERO (5 κατακόρυφα επίπεδα, μέγιστο ύψος: 4km) και στα οποία ανάχθηκαν τα μετεωρολογικά δεδομένα.

Η περιοχή που εξετάζεται στη συγκεκριμένη εφαρμογή χαρακτηρίζεται από έντονες μεταβολές στην τοπογραφία. Μεταβολές της μορφής αυτής είναι δυνατό να εισάγουν αριθμητικά σφάλματα στις εκτιμήσεις του μοντέλου UAM-AERO. Για την αποφυγή των σφαλμάτων αυτών πραγματοποιήθηκε εξομάλυνση 1^{ου} βαθμού στις τιμές του ύψους αναμίξεως. Εξαίρεση αποτέλεσε η 13^η Ιανουαρίου, για την οποία θεωρήθηκε απαραίτητη η πραγματοποίηση εξομάλυνσης 2^{ου} βαθμού στις τιμές του ύψους αναμίξεως. Ο υπολογισμός των δεικτών ομίχλης έγινε από τις τιμές της σχετικής υγρασίας, όπως προέκυψαν από τη συγκέντρωση υδρατμών στην ατμόσφαιρα. Τα χαρακτηριστικά των μετεωρολογικών αρχείων που κατασκευάστηκαν αναγράφονται στον Πίνακα Π-8.



**163x111 πλεγματοικά
σημεία**

$\Delta x = 0.055^0$
 $\Delta y = 0.045^0$

ΝΔ: 34.00 γ.π, 20.00 γ.μ.

ΝΑ: 34.00 γ.π, 28.965 γ.μ.

ΒΔ: 38.995 γ.π, 20.00 γ.μ.

ΒΑ: 38.995 γ.π, 28.965 γ.μ.

Σχήμα 7: Τοπογραφική ανάλυση (διαστήματα 200 m). Πηγή: Final Report of SUB-AERO (Kallos et al., 2003)¹.

4. Εκπομπές

4.1 Εισαγωγή

Οι εκπομπές έχουν κατανεμηθεί χωρικά και έχουν αποδοθεί στο πλέγμα που χρησιμοποιήθηκε για την εφαρμογή του μοντέλου UAM-AERO (5x5 km²) (Αλεξανδροπούλου, 2002). Οι εκτιμηθείσες εκπομπές βασίστηκαν στην υπάρχουσα βάση δεδομένων για αέριες και σωματιδιακές ανθρωπογενείς εκπομπές, όπως δίδονται από την Ελλάδα στην Επιτροπή Οικονομικών των Ηνωμένων Εθνών, στα πλαίσια του Προγράμματος Παρακολούθησης και Εκτίμησης της Μεταφοράς Αέριων Ρύπων στην

¹ γ.π.: γεωγραφικό πλάτος, γ.μ.: γεωγραφικό μήκος.

Ευρώπη (Vestreng et al., EMEP-MSC/W Note, 1/2003; 2004), για τα έτη 1999 (αέριοι ρύποι) και 1995 (σωματιδιακοί ρύποι). Οι εκπομπές αυτές κατανέμονται χωριστά για κάθε κατηγορία πηγών, σύμφωνα με την οδηγία CORINAIR. Για την εκτίμηση των εκπομπών από τη φύση, χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι υπολογισμού που δίνονται στον «Οδηγό Απογραφής Ατμοσφαιρικών Εκπομπών» (CORINAIR) (EMEP/WMO, 1997).

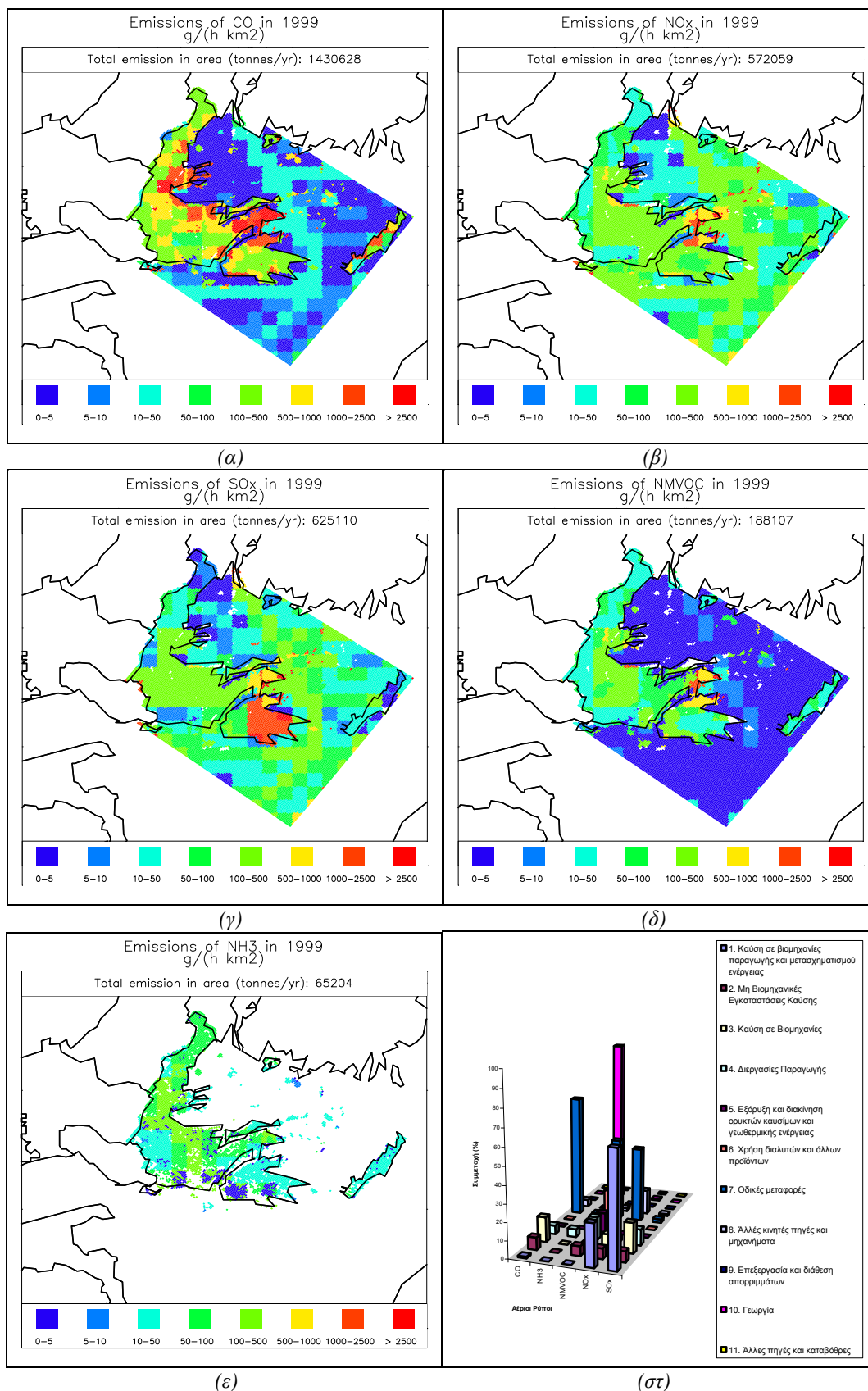
4.2 Εκπομπές ανθρωπογενών αερίων ρύπων

Δεδομένα ανθρωπογενών εκπομπών αερίων ρύπων (σε μονάδες moles/h) έχουν εισαχθεί για τους: NO_x , SO_x , NMVOCs (πτητικοί υδρογονάνθρακες πλην μεθανίου), CO και NH_3 . Σύμφωνα με τα επίσημα στοιχεία του EMEP, οι μέσες ετήσιες εκπομπές των ανωτέρω ρύπων στην περιοχή της Ελλάδας ήταν, για το έτος 1999: 529.200,1 tn SO_x , 214.378,9 tn NMVOCs, 378.179,6 tn NO_x , 1.485.000 tn CO και 65.860,14 tn NH_3 . Για τους ρύπους NO_x , SO_x , NMVOCs και CO εμπεριέχονται οι εκπομπές από τη θαλάσσια συγκοινωνία (τοπική και διεθνή). Για την αμμωνία συμπεριλαμβάνονται οι εκπομπές από τις γεωργικές καλλιέργειες (χρήση λιπασμάτων) και την εκτροφή ζώων. Οι εκπομπές παρέχονται ως μέσες ετήσιες τιμές (tn/yr), σε κάρναβο χωρικής διακριτότητας $50 \times 50 \text{ km}^2$ (σε μεμονωμένες περιπτώσεις $150 \times 150 \text{ km}^2$).

Έχει πραγματοποιηθεί βελτίωση στη χωρική ανάλυση για το σύνολο των αερίων ρύπων. Στην παρούσα προσέγγιση έχουν χρησιμοποιηθεί όλα τα διαθέσιμα δεδομένα εκπομπών και χαρακτηριστικά των κελιών του πλέγματος. Οι εκπομπές από κάθε κατηγορία πηγών έχουν κατανεμηθεί χωριστά στα κελιά, με κριτήριο τη χωροθέτηση της πηγής στο πλέγμα και την πυκνότητα πληθυσμού της κάθε πλεγματικής κυψελίδας. Οι θαλάσσιες και χερσαίες εκπομπές αποδόθηκαν στα αντίστοιχα κελιά (ή ποσοστά κελιών). Οι αέριες εκπομπές που προέρχονται από μη βιομηχανικές εγκαταστάσεις καύσης, τη χρήση διαλυτών και την οδική κυκλοφορία κατανεμήθηκαν βάσει της πυκνότητας πληθυσμού. Οι εκπομπές που προέρχονται από επιφανειακές πηγές εκτιμήθηκαν βάσει στατιστικών χωρικών και επιφανειακών δεδομένων. Οι εκπομπές ρύπων από τη γεωργία κατανεμήθηκαν στα κελιά από όπου προέρχονται, σύμφωνα με τα δεδομένα χρήσεων γης. Για το μονοξείδιο του άνθρακα, οι αέριες εκπομπές από μη βιομηχανικές εγκαταστάσεις καύσης αποδόθηκαν σε αστικές περιοχές, ενώ οι βιομηχανικές εκπομπές αποδόθηκαν στους θερμικούς σταθμούς της ΔΕΗ. Οι κατανομές για το σύνολο της Ελληνικής επικράτειας, που έχουν γίνει από το Εργαστήριο Αιωρούμενων Σωματιδίων του Πολυτεχνείου Κρήτης για το έτος 1999, δίνονται στο Σχήμα 8 (Αλεξανδρουπούλου, 2002).

Διαπιστώθηκε μικρή μείωση στις ολικές τιμές εκπομπών, όπως προέκυψαν μετά την βελτίωση της χωρικής ανάλυσης, η οποία αποδίδεται κυρίως στον αποκλεισμό εκπομπών προερχόμενων από περιοχές εκτός των ελληνικών εθνικών ορίων. Η διαφορά αυτή εκτιμήθηκε ως αμελητέα για όλους τους ρύπους. Εξαίρεση αποτελεί το μονοξείδιο του άνθρακα, όπου παρατηρήθηκε μείωση κατά ποσοστό 10-20%, λόγω της απόδοσης των εκπομπών από τις καύσεις σε βιομηχανίες παραγωγής και μετασχηματισμού ενέργειας αποκλειστικά στους θερμικούς σταθμούς της ΔΕΗ, σύμφωνα πάντοτε με τις αναφορές από το πρόγραμμα EMEP. Μέρος των εκπομπών CO δεν κατέστη δυνατό να αποδοθεί σε συγκεκριμένη πηγή, σύμφωνα με τα διαθέσιμα στοιχεία χρήσεων γης, οπότε δεν συμπεριελήφθη στα τελικά αποτελέσματα. Η ελάττωση των αερίων εκπομπών CO ενδέχεται να οδηγήσει σε υποτίμηση των ατμοσφαιρικών επιπέδων CO και των ρύπων που επηρεάζονται από αυτό.

Έχει πραγματοποιηθεί επιπρόσθετα χημικός διαχωρισμός των πτητικών αερίων υδρογονανθράκων σε C_2H_6 , nC_4H_{10} , C_2H_4 , C_3H_6 , ο-ξυλένιο, HCHO και CH_3CHO , καθώς επίσης ομαδοποίησή τους στις κατηγορίες που χρησιμοποιούνται από το χημικό μηχανισμό CBM-IV. Ο χημικός διαχωρισμός έγινε ανά κατηγορία πηγής (Πίνακας Π-10), σύμφωνα με τη μεθοδολογία του προγράμματος EMEP, η οποία βασίζεται σε λεπτομερή ανάλυση της χημικής σύστασης των VOCs στο Ηνωμένο Βασίλειο (UK) (PORG, 1993) (EMEP Report, 1999). Οι αέριοι πτητικοί υδρογονάνθρακες χαρακτηρίζονται από διαφορετικό δυναμικό παραγωγής όζοντος στην ατμόσφαιρα, καθώς επίσης και από διαφορετικούς χρόνους παραμονής στην ατμόσφαιρα. Συνεπώς ο χημικός διαχωρισμός των εκπομπών NMVOCs θεωρείται απαραίτητος όταν εξετάζονται χημικές αντιδράσεις οι οποίες οδηγούν στην εμφάνιση οξειδωτικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα.



Σχήμα 8: Χωρική κατανομή (α) CO, (β) NO_x, (γ) SO_x, (δ) NMVOCs, (ε) NH₃, στην Ελλάδα, για το έτος 1999. Πηγή: Vestreng et al.(EMEP-MSC/W Note 1/2003; 2004), Αλεξανδροπούλου (2002). (στ) Συμμετοχή της εκάστοτε κατηγορίας πηγών στις εκπομπές αερίων ρύπων.

Έχει εισαχθεί χρονική βελτίωση των αερίων εκπομπών, με διάκριση σε ημερήσιες και νυχτερινές εκπομπές (όπου ως ημέρα λαμβάνεται το χρονικό διάστημα 07:00-18:00, τοπική ώρα). Η διαφοροποίηση έγινε ανά κατηγορία πηγών εκπομπής, σύμφωνα με τον Πίνακα Π-11 (Παράρτημα). Οι εκπομπές από τη διεθνή θαλάσσια συγκοινωνία θεωρήθηκαν σταθερές.

Παράλληλα, έχει εισαχθεί ημερήσια και μηνιαία (εποχιακή) διακύμανση για τις εκπομπές των αερίων ρύπων NO_x , SO_x , NMOCs και CO από τις καύσεις σε βιομηχανίες παραγωγής και μετασχηματισμού ενέργειας (κατηγορία 1), τις μη βιομηχανικές εγκαταστάσεις καύσης (κατηγορία 2), τις καύσεις σε βιομηχανίες (κατηγορία 3), τις οδικές μεταφορές (κατηγορία 7) και, ειδικότερα για τους NMVOCs, επιπρόσθετα από τη χρήση διαλυτών (κατηγορία 6). Η διακύμανση βασίστηκε στην ημερήσια (day-to-day) μεταβολή των συντελεστών εκπομπής των αερίων ρύπων (πρόγραμμα GENEMIS/EUROTRACK) (EMEP, 1998). Για παράδειγμα, ρύποι εξαρτώμενοι από την κυκλοφορία των αυτοκινήτων, εμφανίζουν μειωμένες εκπομπές κατά τη διάρκεια του Σαββατοκύριακου.

Επεξεργασία δεδομένων εκπομπών ανθρωπογενών ρύπων σε παλαιότερες εφαρμογές

Σε παλαιότερες εφαρμογές του μοντέλου, η ημερήσια διακύμανση των αερίων ρύπων είχε περιοριστεί σε διαφοροποίηση μεταξύ ημερήσιων (08:00-19:00) (πολλαπλασιασμός επί το συντελεστή 1,5) και νυχτερινών (20:00-07:00) (πολλαπλασιασμός επί το συντελεστή 0,5) εκπομπών. Οι συντελεστές που χρησιμοποιήθηκαν προτείνονται από το EMEP. Δεν είχε πραγματοποιηθεί άλλη χρονική και χωρική βελτίωση των εκπομπών, πέρα από την κατανομή τους σε πλεγματικά κελιά διαστάσεων $5 \times 5 \text{ km}^2$.

Πίνακας 2: Πηγές αερίων ρύπων στην Ελλάδα, κατά το έτος 1999. Πηγή: Vestreng et al.(EMEP-MS/W Note 1/2003; 2004).

Κατηγορία πηγής	CO	NH ₃	NMVOC	NO _x	SO _x
1. Καύση σε βιομηχανίες παραγωγής και μετασχηματισμού ενέργειας	✓			✓	✓
2. Μη βιομηχανικές εγκαταστάσεις καύσης	✓		✓	✓	✓
3. Καύση σε βιομηχανίες	✓		✓	✓	✓
4. Διεργασίες παραγωγής	✓	✓	✓	✓	✓
5. Εξόρυξη και διακίνηση ορυκτών καυσίμων και γεωθερμικής ενέργειας			✓		
6. Χρήση διαλυτών και άλλων προϊόντων			✓		
7. Οδικές μεταφορές	✓	✓	✓	✓	✓
8. Άλλες κινητές πηγές και μηχανήματα	✓		✓	✓	✓
9. Επεξεργασία και διάθεση απορριμμάτων					
10. Γεωργία		✓		✓	
11. Άλλες πηγές και καταβόθρες (Φύση)					

4.3 Βιογενείς εκπομπές αερίων ρύπων

Από τη βιόσφαιρα εκπέμπονται μεγάλες ποσότητες αερίων στην ατμόσφαιρα, οι οποίες περιλαμβάνουν το μονοξείδιο και το διοξείδιο του άνθρακα, τα οξείδια του αζώτου, τις πτητικές οργανικές ενώσεις, το μεθάνιο, τους υδρογονάνθρακες και τα θειούχα αέρια. Οι κύριες πηγές αερίων ρύπων από τη βιόσφαιρα είναι η βλάστηση, οι δασικές πυρκαγιές, το έδαφος, οι αστραπές, οι υγρότοποι, οι ωκεανοί, τα ηφαίστεια, ο άνθρωπος και η άγρια πανίδα. Η ποσοτική αναλογία αερίων εκπομπών από τη βιόσφαιρα και ανθρωπογενών εκπομπών ποικίλλει ανάλογα με το ρύπο. Οι εκπομπές των οξειδίων του αζώτου, για παράδειγμα, προέρχονται κυρίως από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, ενώ αντιθέτως τα φυτά αποτελούν την κύρια πηγή εκπομπών υδρογονανθράκων στον πλανήτη. Σημαντική συνεισφορά από βιογενείς πηγές υπάρχει για την αμμωνία, για την οποία υπολογίζεται ότι οι σημαντικότερες εκπομπές της στην ατμόσφαιρα προέρχονται από την εκτροφή ζώων. Οι βιογενείς αέριοι ρύποι διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην ατμοσφαιρική χημεία και επηρεάζουν την παραγωγή

των δευτερογενών ρύπων (αέριων και σωματιδιακών) και την ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα. Η βίοςφαιρα ωστόσο αποτελεί και καταβόθρα για ορισμένους ρύπους, όπως το μεθάνιο και το διοξείδιο του άνθρακα.

4.3.1 Βιογενείς εκπομπές πτητικών υδρογονανθράκων (Biogenic Volatile Organic Compounds, BVOCs)

Η έρευνα επικεντρώθηκε αποκλειστικά στην εκτίμηση των εκπομπών VOCs και συγκεκριμένα στις περιπτώσεις ισοπρενίου και τερπενίων. Η βλάστηση αποτελεί πηγή εκπομπής ισοπρενίου, τερπενίων, αλκοολών, αλδεϋδών και άλλων οξυγονωμένων αέριων ενώσεων. Στις υψηλές θερμοκρασίες των θερινών περιόδων του έτους (~30°C), οι ρυθμοί έκλυσης βιογενών πτητικών υδρογονανθράκων αυξάνονται σημαντικά. Από τις εκλυόμενες ενώσεις, σημαντικότερη, λόγω της αφθονίας της, σε σχέση με τις άλλες βιογενείς εκπομπές, αλλά και της επίδρασής της στις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις όζοντος, θεωρείται το ισοπρένιο (Chameides et al., 1992; Trainer et al., 1987). Η παραγωγή ισοπρενίου αποτελεί παραπροϊόν των διεργασιών φωτοσύνθεσης και εκπνοής του φυτού. Εκπέμπεται παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας, η οποία είναι απαραίτητη για την εκκίνηση της φωτοσυνθετικής δραστηριότητας.

Επιστημονικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν επίσης τα μονο-τερπένια, τα οποία αντιδρούν στην ατμόσφαιρα με τις ρίζες OH[•] και το O₃ και σχηματίζουν δευτερογενώς παραγόμενα αιωρούμενα σωματίδια (π.χ. Johansson and Janson, 1993; Hov et al., 1983). Τα αποτελέσματα διαφόρων ερευνών αποδίδουν στα τερπένια ρόλο δευτερογενή στα Ευρωπαϊκά επίπεδα όζοντος, σε σύγκριση με το ρόλο του ισοπρενίου (MacKenzie et al., 1991; Simpson 1992; Simpson and Builtjes, 1991). Σε αντίθεση με τις εκπομπές ισοπρενίου, οι οποίες συνδέονται άμεσα με την ηλιακή ακτινοβολία, οι εκπομπές τερπενίων εξαρτώνται πρώτιστα από διεργασίες βιοχημικές (από τη διαθέσιμη ποσότητα τερπενίων στα έλαια του φυλλώματος και από την τάση ατμών τους) και άρα από τη θερμοκρασία και το είδος του φυτού. Κυριότεροι εκπρόσωποι τερπενίων θεωρούνται τα α-πινένιο, β-πινένιο και λιμονένιο. Οι οξυγονωμένες ενώσεις, παρά τους σχετικά υψηλούς ρυθμούς εκπομπής τους, δεν αναμένεται να έχουν υψηλή χημική δραστηριότητα και συνεπώς δεν παρουσιάζουν επιστημονικό ενδιαφέρον.

Η εκτίμηση των εκπομπών βιογενών υδρογονανθράκων βασίζεται στη μεθοδολογία του «Οδηγού Απογραφής Ατμοσφαιρικών Εκπομπών» CORINAIR. Οι εκπομπές ισοπρενίου θεωρούνται συνάρτηση της θερμοκρασίας και της ηλιακής ακτινοβολίας, ενώ οι εκπομπές τερπενίων μόνο της θερμοκρασίας. Ο υπολογισμός του ρυθμού εκπομπής F (σε μgm⁻²h⁻¹) έγινε σύμφωνα με τη μεθοδολογία των Guenther et al. (1993) και Geron et al., (1999), με χρήση βελτιωμένων συντελεστών εκπομπής, αντιπροσωπευτικών για την Ευρωπαϊκή ήπειρο. Παράλληλα, συνδυάστηκαν πληροφορίες για τη χρήση γης. Ο ρυθμός εκπομπής, F, υπολογίστηκε βάσει της:

$$F = (\text{Πυκνότητα βιομάζας}) \times (\text{Συντελεστής εκπομπής}) \times (\text{Συντελεστής διόρθωσης}) \quad (61)$$

Στη σχέση (61) η ποσότητα F αντιπροσωπεύει την ανά g μάζας φυλλώματος και ώρα εκπεμπόμενη μάζα άνθρακα (σε μονάδες μg). Ο υπολογισμός της πυκνότητας βιομάζας (σε g/m²) έγινε με βάση τη διεθνή βιβλιογραφία (χρήση σχετικών Πινάκων), σε συνδυασμό με στοιχεία από το Υπουργείο Γεωργίας (www.minagric.gr) αναφορικά με ποιο είδος βλάστησης θεωρείται επικρατέστερο στις ελληνικές δασικές εκτάσεις. Οι συντελεστές εκπομπής προέκυψαν από τη διεθνή βιβλιογραφία (Simpson et al., 1995), σε συμφωνία με την οδηγία CORINAIR. Οι τιμές των ανωτέρω συντελεστών της σχέσης (61) αναγράφονται στον Πίνακα Π-16 (Παράρτημα).

Ο συντελεστής διόρθωσης αποτελεί μια αδιάστατη περιβαλλοντική παράμετρο η οποία χρησιμεύει για την περιγραφή των επιδράσεων στις βιογενείς εκπομπές από περιβαλλοντικούς παράγοντες, όπως είναι η θερμοκρασία (C_T) και η ηλιακή ακτινοβολία (C_L):

$$\text{Συντελεστής διόρθωσης} = C_T \times C_L \quad (62)$$

Για την περίπτωση του ισοπρενίου, ο υπολογισμός του συντελεστή διόρθωσης γίνεται σύμφωνα με τους Simpson et al. (1995) και Guenther et al. (1993):

$$C_{L_{iso}} = \frac{\alpha C_{LI} L}{\sqrt{1 + \alpha^2 L^2}} \quad (63)$$

όπου τα $\alpha = 0,0027$ και $C_{LI} = 1,066$ είναι εμπειρικές σταθερές, ενώ η L ($m^{-2}s^{-1}$) αντιπροσωπεύει τη ροή φωτοσυνθετικά ενεργής ακτινοβολίας, σε μmole φωτονίων (μήκους κύματος 400-700 nm).

Η εξάρτηση του συντελεστή διόρθωσης από τη θερμοκρασία (C_T) περιγράφεται από την σχέση:

$$C_{T_{iso}} = \frac{\exp\left[\frac{C_{T1}(T - T_S)}{RT_S T}\right]}{1 + \exp\left[\frac{C_{T2}(T - T_M)}{RT_S T}\right]} \quad (64)$$

όπου T η θερμοκρασία του φυλλώματος, $T_S = 303$ K, $R = 8.314$ $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ η παγκόσμια σταθερά των αερίων, $C_{T1} = 95000$ Jmol^{-1} , $C_{T2} = 230000$ Jmol^{-1} και $T_M = 314$ K εμπειρικοί συντελεστές, οι οποίοι έχουν μετρηθεί για τρεις διαφορετικές ποικιλίες φυτών και εξασφαλίζουν την ισχύ της (64) για διάφορα είδη βλάστησης (Guenther et al., 1993).

Για τις εκπομπές μονοτερπενίων, ο υπολογισμός του συντελεστή διόρθωσης γίνεται με τη βοήθεια των (Pierce et al., 1990; Simeonidis et al., 1999):

$$C_{T_{terp}} = \exp[0,0739(T - 303,15)] \quad (65)$$

$$C_{L_{terp}} = 1 \quad (66)$$

όπου θεωρείται ότι $T_S = T$.

Οι τιμές της φωτοσυνθετικά ενεργής ακτινοβολίας μεταβάλλονται χωρικά και χρονικά. Για τον υπολογισμό ωριαίων τιμών της L , ανά κυψελίδα πλέγματος, χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο μεταφοράς ακτινοβολίας (Radiative Transfer Model) των Thomas and Stamnes (1990). Υπολογίστηκαν ωριαίες τιμές ροής ακτινοβολίας F_λ (σε $\text{J m}^{-2} \text{s}^{-1}$) για τις 4 γωνίες του πλέγματος UAM-AERO, θεωρώντας ως αντιπροσωπευτικές για το μήνα Ιούλιο, συνθήκες θερινής περιόδου μέσω γεωγραφικών πλατών, μηδενικής νεφοκάλυψης και σταθερή τιμή στήλης όζοντος 290 DU (τιμή ολικού όζοντος πάνω από την Κρήτη για τη 19^η Ιουλίου, 2000). Κατά τρόπο αντίστοιχο υπολογίστηκαν οι ωριαίες τιμές ροής ακτινοβολίας F_λ και για τη χειμερινή περίοδο. Για τη μετατροπή της F_λ σε L ($\mu\text{moles m}^{-2} \text{s}^{-1}$), όπου L ο αριθμός των φωτονίων που φτάνουν στο έδαφος, χρησιμοποιήθηκε η:

$$L(\lambda) = 10 \sum_{\lambda=400}^{700,10} \frac{F_\lambda \lambda 10^9}{hc A 10^{-6}} \quad (67)$$

όπου λ (nm) το μήκος κύματος, $c = 3,0 \cdot 10^8$ m/s η ταχύτητα του φωτός, $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js η σταθερά Planck, $A = 6,022 \cdot 10^{23}$ ο αριθμός Avogadro και $E = hc$ η ενέργεια ενός φωτονίου. Η τιμή της $L(\lambda)$, ανά κυψελίδα πλέγματος, προέκυψε με γραμμική παρεμβολή των τιμών που υπολογίστηκαν για τις 4 γωνίες του πλέγματος. Ο υπολογισμός της $L(\lambda)$ πραγματοποιήθηκε για τη χειμερινή και τη θερινή περίοδο του έτους.

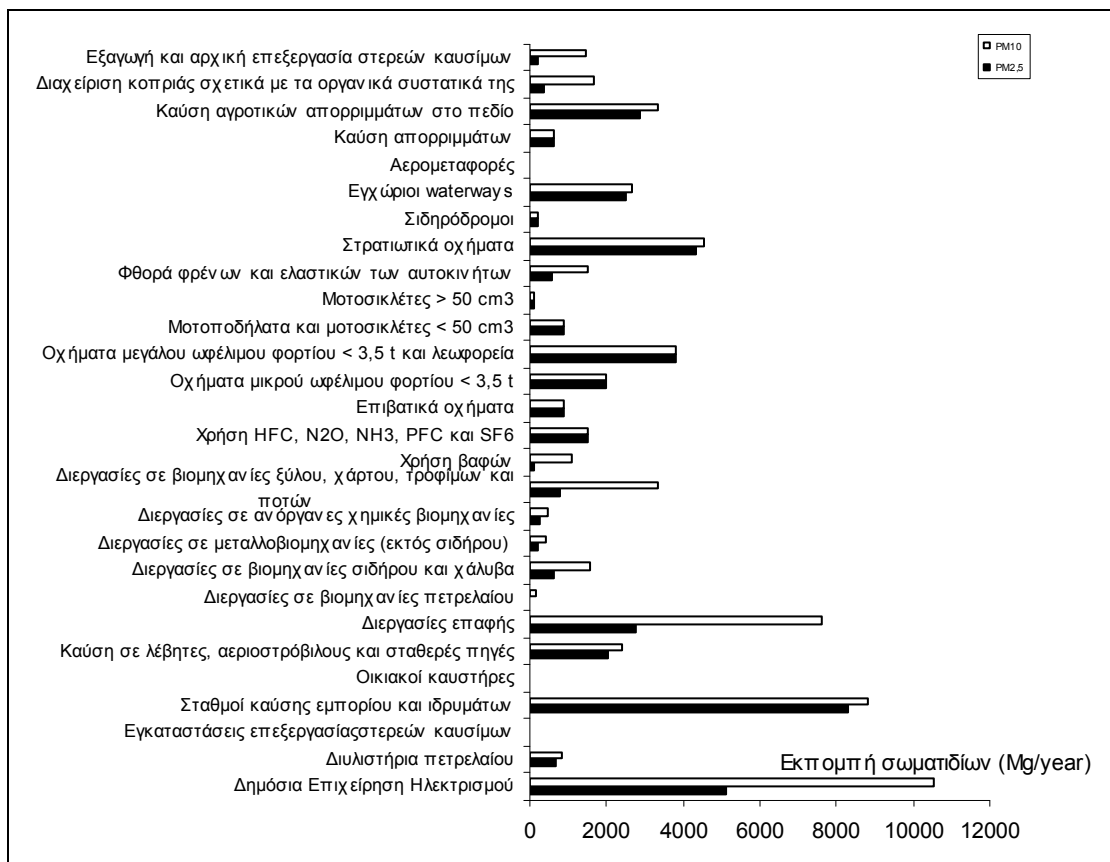
4.4 Εκπομπές ανθρωπογενών σωματιδιακών ρύπων

Οι εκπομπές βασίστηκαν στις μέσες ετήσιες πρωτογενείς εκπομπές $PM_{2.5}$ (41869,45 tn/yr) και PM_{10} (62439,5 tn/yr) ανά κατηγορία πηγής, όπως δίδονται από τη βάση δεδομένων του EMEP/TNO για το έτος 1995 (EMEP, 2002; EMEP/MSC-W, 2002; Tarrason 2002). Στο Σχήμα 9 παρουσιάζεται η συμμετοχή των διαφόρων πηγών εκπομπής σωματιδίων στις ετήσιες τιμές των ατμοσφαιρικών αιωρούμενων σωματιδίων στην Ελλάδα (Αλεξανδροπούλου, 2002). Αυξημένα ποσοστά σωματιδιακών εκπομπών προέρχονται από τους θερμικούς σταθμούς της ΔΕΗ, τις βιομηχανικές και μη βιομηχανικές εγκαταστάσεις καύσεως και την κυκλοφορία των οχημάτων (Σχήμα 9), (Aleksandropoulou et al., 2004).

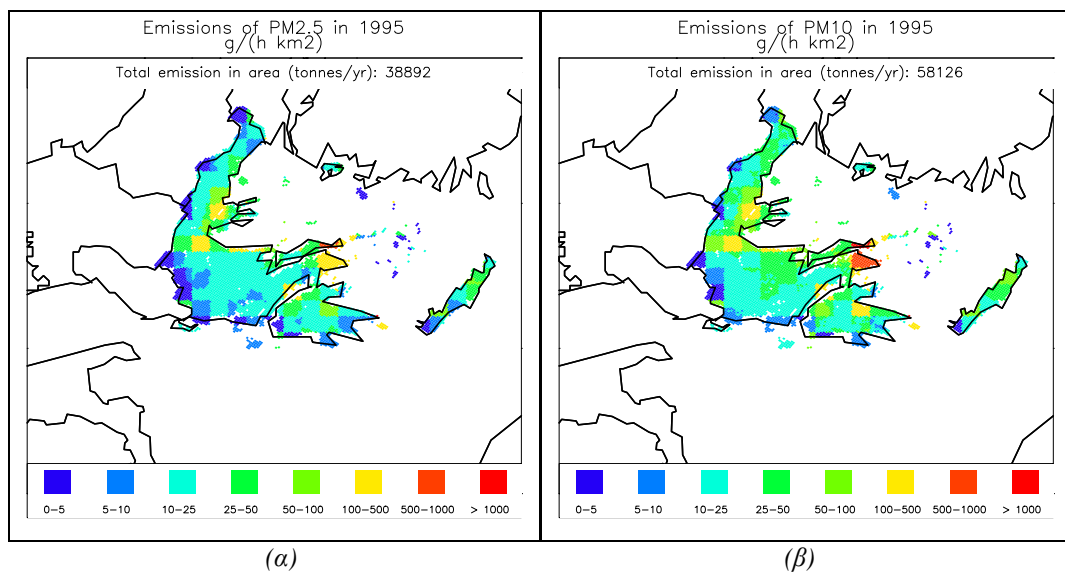
Πραγματοποιήθηκε βελτίωση της χωρικής κατανομής των εκπομπών αυτών, ακολουθώντας τη μεθοδολογία που αναπτύχθηκε στην παραπάνω ενότητα (αέριες ανθρωπογενείς εκπομπές, §4.2). Ο διαχωρισμός ως προς τη χημική σύσταση των σωματιδιακών εκπομπών πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με μεθοδολογία που ακολουθείται στο πρόγραμμα EMEP/TNO. Στην περίπτωση των $PM_{2.5}$, ο χημικός διαχωρισμός βασίζεται στη μέθοδο των Andersson-Sköld and Simpson (2001), κατά την οποία τα λεπτά σωματίδια ($PM_{2.5}$) αποτελούνται από στοιχειακό άνθρακα (EC), οργανικό άνθρακα (OC) και σκόνη (mineral dust). Ο χημικός διαχωρισμός έγινε ανά κατηγορία πηγής (Πίνακας Π-9, Παράρτημα). Οι συντελεστές αναλογίας του OC προσανέζηθηκαν κατά 40%, για τη μετατροπή του σε οργανική ύλη (OM), με παράλληλη μείωση των συντελεστών αναλογίας EC και σκόνης κατά το ίδιο ποσοστό. Ο όρος «οργανική ύλη» αναφέρεται στη συνολική μάζα των οργανικών ενώσεων που ανιχνεύονται στην ατμόσφαιρα. Η μάζα των ατόμων άνθρακα που υπάρχουν σε μια οργανική ένωση θεωρείται ότι αποτελεί το 60% της συνολικής μάζας της ένωσης, ενώ ποσοστό 40% οφείλεται στα υπόλοιπα στοιχεία (N, O, H) τα οποία υπάρχουν στην ένωση αυτή. Οι πρωτογενείς εκπομπές χονδρών σωματιδίων (PM_{10} - $PM_{2.5}$) αποδίδονται ως σωματίδια σκόνης. Παρά την εποχιακή εξάρτηση της σύστασης των εκπομπών αυτών, ελλείψει αναλυτικών στοιχείων για την τοπική χημική σύσταση των εκπομπών σωματιδίων, ο παραπάνω διαχωρισμός θεωρήθηκε αμετάβλητος κατά τη διάρκεια του έτους.

Για την κατά μέγεθος κατανομή των σωματιδιακών εκπομπών στην ατμόσφαιρα της Ελλάδας έχουν αξιοποιηθεί πληροφορίες από τη διεθνή βιβλιογραφία (Seinfeld et al., 1998; EMEP/MSC-W, 2002). Τα σωματίδια στοιχειακού άνθρακα (EC) είναι προϊόντα ατελούς καύσης, με εκπομπές αποκλειστικά πρωτογενείς. Θεωρείται γενικά ότι ποσοστό άνω του 85% των ολικών εκπομπών EC αποτελείται από σωματίδια αεροδυναμικής διαμέτρου $<0,2\mu m$ (Venkataraman and Frieland, 1994a). Σύμφωνα με τους Hildemann et al. (1991b), η πλειοψηφία των σωματιδίων οργανικού άνθρακα έχει διαστάσεις μεταξύ $0,1-0,2\mu m$ (Hildemann et al., 1991b). Το EMEP θεωρεί ισοκατανομή των οργανικών συστατικών (EC και OC) μεταξύ σωματιδίων Aitken (Aitken mode) και σωματιδίων με μεγέθη στην περιοχή συσσώρευσης (accumulation mode) (ποσοστά 15% σε σωματίδια Aitken και 85% σε σωματίδια με μεγέθη στην περιοχή συσσώρευσης). Η κατανομή των οργανικών σωματιδίων, όπως υπολογίστηκε βάσει των συντελεστών του Πίνακα Π-12 (Παράρτημα), παρουσιάζεται στα Σχήματα 11(α), 11(β).

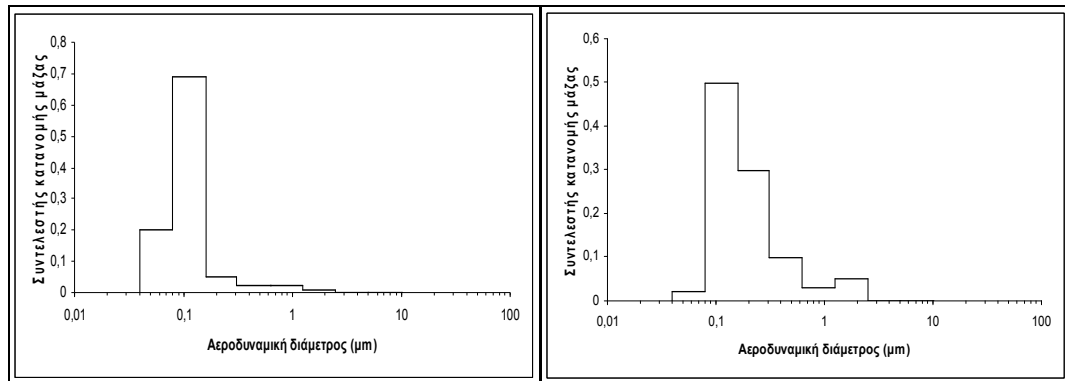
Η κατανομή μάζας των σωματιδίων σκόνης εκτιμήθηκε χωριστά για σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο $0,04 < d < 2,5\mu m$ και $2,5 < d < 10\mu m$ (Πίνακας Π-12, Παράρτημα). Ο διαχωρισμός έγινε βάσει των κατανομών που έχουν παρατηρηθεί στην περιοχή κατά τις περιόδους προσομοίωσης (πρόγραμμα SUB-AERO), κατατάσσοντας παράλληλα τα λεπτά σωματίδια σκόνης στην κατηγορία μεγεθών της περιοχής συσσώρευσης ($0,1 < d < 2,5\mu m$) (EMEP/MSC-W, 2002). Η διαγραμματική απεικόνιση των κατανομών παρουσιάζεται στα Σχήματα 11(γ), 11(δ) για τη θερινή και 11(ε), 11(στ) για τη χειμερινή περίοδο. Για τα οργανικά σωματίδια χρησιμοποιήθηκε η ίδια κατανομή για όλο το έτος.



Σχήμα 9: Συμμετοχή της εκάστοτε κατηγορίας πηγών στις εκπομπές σωματιδίων (Πηγή: Berdowski et al. (1998))

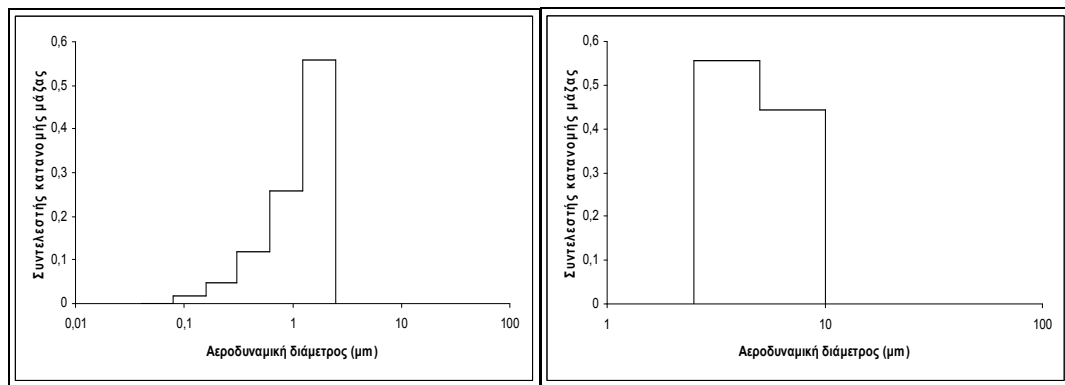


Σχήμα 10: Χωρική κατανομή εκπομπών ατμοσφαιρικών (α) λεπτών ($PM_{2.5}$) και (β) ολικής μάζας (PM_{10}) αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή της Ελλάδας, για το έτος 1999. (Πηγή: Αλεξανδροπούλου, 2002).



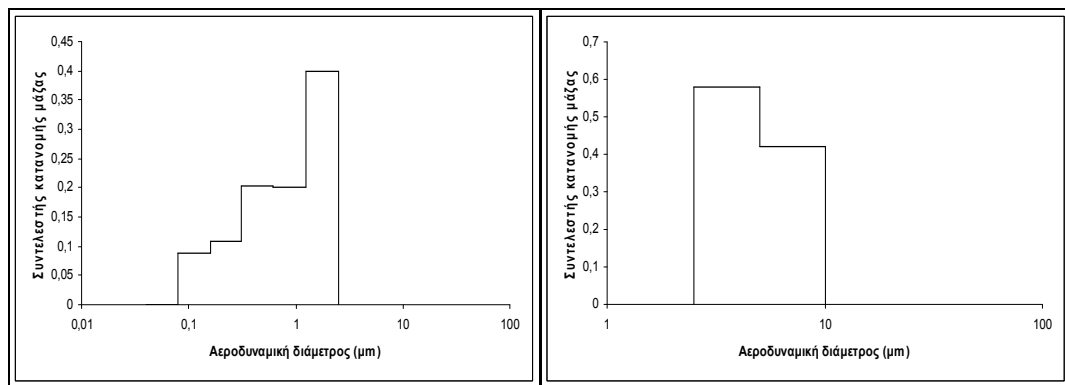
(α)

(β)



(γ)

(δ)



(ε)

(στ)

Σχήμα 11: Κατανομή μάζας σωματιδίων (α) στοιχειακού άνθρακα από PM_{10} , (β) οργανικής ύλης από PM_{10} , (γ) επαναιωρούμενης σκόνης από $PM_{2.5}$ (Ιούλιος 2000), (δ) επαναιωρούμενης σκόνης από PM_{10} - $PM_{2.5}$ (Ιούλιος 2000), (ε) επαναιωρούμενης σκόνης από $PM_{2.5}$ (Ιανουάριος 2001), (δ) επαναιωρούμενης σκόνης από PM_{10} - $PM_{2.5}$ (Ιανουάριος 2001)¹.

¹ Προσομοιώσεις.

4.5 Εκπομπές σωματιδιακών ρύπων από τη φύση

4.5.1 Εισαγωγή

Σε παγκόσμια κλίμακα, οι εκλυόμενες ποσότητες αιωρούμενων σωματιδίων από τις φυσικές πηγές είναι πολύ υψηλότερες από αυτές που προέρχονται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες (Seinfeld and Pandis, 1998). Πρωτογενή αιωρούμενα σωματίδια είναι η σκόνη από το έδαφος (για παράδειγμα, επαναιώρηση σωματιδίων σκόνης λόγω διάβρωσης από τον άνεμο), αιωρούμενα σωματίδια που προέρχονται από εκρήξεις ηφαιστειών, θραύσματα μετεωριτών, τα σταγονίδια από τη θάλασσα, καθώς και αιωρούμενα σωματίδια από πυρκαγιές δασών. Οι σωματιδιακές εκπομπές από τη φύση περιλαμβάνουν και δευτερογενώς παραγόμενα σωματίδια από τη μετατροπή των θεικών, νιτρικών και αμμωνιακών αλάτων, καθώς και των υδρογονανθράκων. Οι εκπομπές θεωρούνται φυσικές στην περίπτωση που οι αέριες ενώσεις προέρχονται από φυσικές πηγές.

4.5.2 Εκπομπές θαλάσσιων υδροσταγονιδίων

I. Σύντομη θεωρητική εισαγωγή του φαινομένου

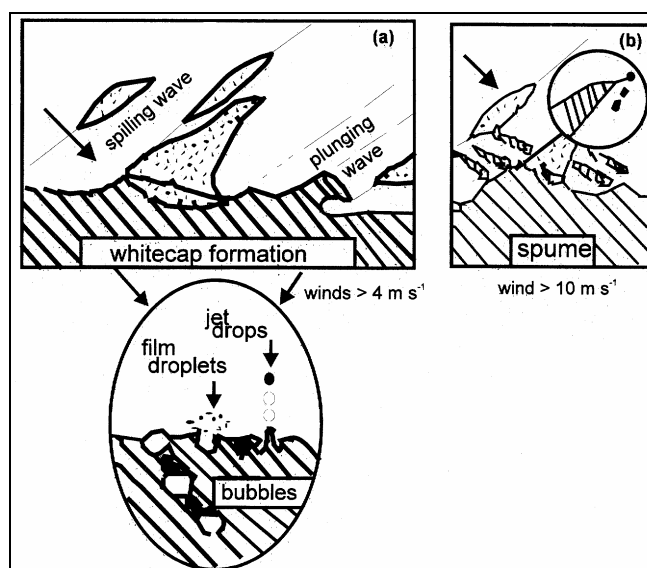
Η περιοχή της ΝΑ Ελλάδας αποτελείται στο μεγαλύτερο μέρος της από θάλασσα (Αιγαίο Πέλαγος, Κρητικό Πέλαγος). Συνεπώς η συμμετοχή των θαλάσσιων υδροσταγονιδίων είναι σημαντική, για τον υπολογισμό της ολικής μάζας αεροζόλ. Έτσι, έχει δοθεί ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην περιγραφή της εκπομπής θαλάσσιου άλατος στην ατμόσφαιρα παράκτιων και ωκεάνιων περιοχών. Τα θαλάσσια αεροζόλ εκλύουν στην ατμόσφαιρα ρίζες αλογόνων (Cl και Br), μεταβάλλοντας την οξύτητα των αερίων μαζών (φαινόμενο όξινης βροχής) (Pryor and Sorensenm 2000; Ericsson et al., 1999; Zellner, 1999) και την τροποσφαιρική και στρατοσφαιρική χημεία του όζοντος. Τα υδροσταγονίδια θαλάσσιου άλατος συμμετέχουν, εκτός των άλλων, στις παρατηρούμενες κλιματικές μεταβολές, επηρεάζοντας το ισοζύγιο ακτινοβολίας του πλανήτη, είτε σκεδάζοντας άμεσα την ακτινοβολία, είτε ως πιθανοί πυρήνες συμπίκνωσης νεφών (Seinfeld and Pandis, 1998).

Οι υπάρχουσες στη βιβλιογραφία ερευνητικές προσπάθειες περιορίζονται σε σωματίδια διαμέτρων 1,6-7 μm (Monahan et al., 1986) ή >7 μm (Smith et al., 1993). Μετρήσεις πεδίου όμως έχουν δείξει την ύπαρξη σημαντικού αριθμού σωματιδίων με διαμέτρους <1 μm . Οι Dowd and Smith (1997) παρατήρησαν τριπλές (με τρεις διακριτές περιοχές) αριθμητικές κατανομές πρωτογενών εκπομπών θαλάσσιου αεροζόλ: «σταγονίδια αφρού» (spume mode), «σταγονίδια πίδακα» (jet mode) και «σταγονίδια φυσαλίδας» (film drop mode), με μέσες διαμέτρους 12 μm , 2 μm και 200 nm, αντίστοιχα. Περιγραφή της εκπομπής υπέρλεπτων σωματιδίων επιχειρήθηκε πρόσφατα (Mårtensson et al., 2003).

Η ύπαρξη αεροζόλ θαλάσσιας προελεύσεως σχετίζεται με την εκπομπή υδροσταγονιδίων θαλάσσιου άλατος (sea-salt) στην ατμόσφαιρα, ως αποτέλεσμα της δράσης του ανέμου στην επιφάνεια της θάλασσας (Singh, 1995). Η διεργασία συνεπώς είναι συνάρτηση της ταχύτητας του ανέμου, u (Σχήμα 12). Για μεγάλες τιμές u ($u > 10\text{-}12\text{ m/s}$), τμήμα από τις παρυφές των κυμάτων (αφρός κυμάτων) αποκόπτεται και εισέρχεται στην ατμόσφαιρα (άμεσος μηχανισμός). Η διεργασία αυτή συμβάλλει στον εμπλουτισμό της ατμόσφαιρας με χονδρά σωματίδια (Grini et al., 2000). Σε μικρότερες ταχύτητες ανέμου, οι εκπομπές προέρχονται από τη θραύση των φυσαλίδων που δημιουργούνται κατά την πρόσκρουση των κυμάτων σε ξένη επιφάνεια ή στην επιφάνεια της θάλασσας (breaking waves) (π.χ. Blanchard, 1963) (έμμεσος μηχανισμός). Η παραγωγή στην περίπτωση αυτή επιτυγχάνεται μέσω δύο διεργασιών, οι οποίες οδηγούν στο σχηματισμό αεροζόλ διαφορετικών μεγεθών: τα σταγονίδια φυσαλίδας (film drops) και τα σταγονίδια πίδακα (jet drops). Τα σταγονίδια φυσαλίδας (μεγέθους <1 μm (sub-micron)) παράγονται κατά τη ρήξη του λεπτού επιφανειακού περιβλήματος (από θαλάσσιο ύδωρ) το οποίο περιβάλλει τη φυσαλίδα (Spiel, 1998). Μέρος των σταγονιδίων που δημιουργούνται κατά τη ρήξη παρασύρεται από τον άνεμο και εισέρχεται στην ατμόσφαιρα. Το εναπομένον τμήμα του περιβλήματος της θαλάσσιας φυσαλίδας είναι ασταθές και διαχωρίζεται σε μικρότερα σταγονί-

δια. Μέρος των σωματιδίων αυτών εισέρχεται στην ατμόσφαιρα, ενώ το υπόλοιπο προσπίπτει στην επιφάνεια της θάλασσας, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μικρού πίδακα θαλασσίου ύδατος. Η «κατάρρευση» (break up) του πίδακα αυτού έχει σαν αποτέλεσμα την εκπομπή μεγαλύτερων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα (διαμέτρου $>1 \mu\text{m}$) (super-micron range)), καλούμενων jet drops (π.χ. Blanchard and Woodcock, 1957; Spiel, 1998).

Τα εκπεμπόμενα σωματίδια αποτελούνται από νερό, θαλάσσιο άλας, οργανικές ενώσεις, ιούς και βακτήρια, που προέρχονται από τα ανώτερα και επιφανειακά επίπεδα της θάλασσας. Η ροή σωματιδίων προς την ατμόσφαιρα εξαρτάται από τη θερμοκρασία του νερού, την αλμυρότητά του (salinity), τη χημική του σύσταση, την περιεκτικότητα του επιφανειακού στρώματος σε οργανικές ενώσεις (organic surface films), την ταχύτητα του ανέμου και τη χωρική κατανομή της κατεύθυνσης και ταχύτητας των κυμάτων (wave field) (Nilsson et al., 2001).



Σχήμα 12: Σχηματική απεικόνιση της δημιουργίας θαλάσσιων υδροσταγονιδίων.

II. Μέθοδος υπολογισμού των εκπομπών

Για τον υπολογισμό των εκπομπών υδροσταγονιδίων από τη θάλασσα ακολουθήθηκε η μέθοδος που αναφέρεται στην εργασία των Grini et al. (2000). Ο υπολογισμός της εκπεμπόμενης ποσότητας Na και Cl γίνεται ανά πλεγματικό κελί, για 8 κατηγορίες μεγέθους των σωματιδίων (0,04-0,08, 0,08-0,16, 0,16-0,31, 0,31-0,62, 0,62-1,25, 1,25-2,5, 2,5-5,0, 5,0-10,0). Τα μετεωρολογικά στοιχεία ανέμου προέρχονται από το προγνωστικό μετεωρολογικό μοντέλο RAMS.

Η ροή σωματιδίων F (σωματίδια $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$) στην ατμόσφαιρα εξαρτάται από την ταχύτητα του ανέμου και το μέγεθος του σωματιδίου, το οποίο θεωρείται συνάρτηση της σχετικής υγρασίας της ατμόσφαιρας (RH), γιατί τα σχηματιζόμενα σωματίδια απορροφούν νερό, με αποτέλεσμα να διογκώνονται. Η ακτίνα r του υγρού σωματιδίου υπολογίζεται από την:

$$r = \alpha r_d^\beta \quad (68)$$

όπου r_d είναι η ακτίνα του ξηρού σωματιδίου και (Fitzgerald, 1975):

$$\beta = e \frac{0,00077 (RH)}{1,009 - (RH)} \quad \text{και} \quad \alpha = 1,62e \frac{0,066 (RH)}{\Phi - (RH)} \quad (69)$$

με $\Phi = 1,2$ για τα σωματίδια NaCl, για τιμές $RH < 97\%$. Η σχέση (68) ισχύει για σωματίδια με r_d μέχρι $5 \mu m$, όμως στην παρούσα εργασία έχει χρησιμοποιηθεί για όλα τα μεγέθη σωματιδίων ($0,04 \mu m < d < 10 \mu m$, όπου d η διάμετρος του σωματιδίου). Για τον υπολογισμό της αναλογίας μεταξύ υγρού και ξηρού σωματιδίου θεωρήθηκε $RH=80\%$, τιμή αποδεκτή για το λεπτό ατμοσφαιρικό στρώμα που κείται ακριβώς πάνω από την επιφάνεια της θάλασσας. Στον Πίνακα αναγράφονται τιμές του λόγου r/r_d , για 4 διαφορετικές τιμές σχετικής υγρασίας. Για $RH=80\%$, η απορρόφηση νερού έχει ως συνέπεια το διπλασιασμό του μεγέθους του σωματιδίου (Fitzgerald, 1975):

$$r_d = 0,5 r \quad (70)$$

Από την τιμή της ακτίνας του ξηρού σωματιδίου είναι δυνατό να υπολογιστούν ο όγκος (m^3) και η μάζα (kg) του ξηρού σωματιδίου:

$$V_d = \frac{4\pi}{3} r_d^3 10^{-18} \text{ και } M_d = V_d \rho \quad (71)$$

όπου $\rho \sim 2200 \text{ kg m}^{-3}$ η πυκνότητα του ξηρού θαλάσσιου άλατος (West, 1977). Η πυκνότητα του υγρού σωματιδίου ισούται προς $\sim 1,15 \text{ g/cm}^3$. Στους παραπάνω υπολογισμούς, το σωματίδιο άλατος θεωρείται ότι καταλαμβάνει μέσα στο υγρό σωματίδιο όγκο ίσο με αυτόν του ξηρού σωματιδίου. Ο συνολικός επομένως όγκος του υγρού σωματιδίου θα ισούται με το άθροισμα των επιμέρους όγκων του νερού και του ξηρού σωματιδίου. Στην πραγματικότητα όμως, ο ολικός όγκος που προκύπτει κατά την ανάμιξη άλατος και νερού είναι μικρότερος από το άθροισμα των επιμέρους όγκων.

Οι παραπάνω ποσότητες υπεισέρχονται στις σχέσεις υπολογισμού της ροής θαλασσίων υδροσταγονιδίων F (σωματίδια $m^{-2} s^{-1}$) στην ατμόσφαιρα. Ο υπολογισμός γίνεται ανάλογα με την ταχύτητα του ανέμου (έμμεσος ή άμεσος μηχανισμός) και το μέγεθος του σωματιδίου. Για σωματίδια με $r < 7 \mu m$, χρησιμοποιείται η προσέγγιση από τον Monahan et al. (1986), η οποία βασίζεται στον εμπειρικό προσδιορισμό της αφρώδους επιφάνειας του κύματος (whitecap cover) συναρτήσει της ταχύτητας του ανέμου:

Έμμεσος μηχανισμός (ταχύτητες ανέμου $u < 10 \text{ m/s}$, παραγωγή σταγονιδίων φουσαλίδας (film drops) και πίδακα (jet drops):

$$\frac{\partial F}{\partial r} = 1,373 U^{3,41} r^{-3} (1 + 0,057 r^{1,05}) 10^{1,19 e^{-B^2}} \quad (72)$$

όπου U η ταχύτητα του ανέμου σε ύψος 10 m από την επιφάνεια της θάλασσας και το B δίνεται από τη σχέση:

$$B = \frac{0,380 - \log r}{0,650} \quad (73)$$

Άμεσος μηχανισμός (ταχύτητες ανέμου $u > 10 \text{ m/s}$, παραγωγή φουσαλίδων αφρού (spume-mechanism):

$$\frac{\partial F}{\partial r} = 6,45 - 4e^{2,08U} r^{-3} e^{-dval^2} \quad (74)$$

όπου η παράμετρος $dval$ υπολογίζεται από την:

$$dval = 2,18 (1,88 - \log r) \quad (75)$$

Ανάλογοι μηχανισμοί έχουν προταθεί και από άλλους ερευνητές (Pryor and Sorensen (2000), Gong et al. (1997a)). Ο μηχανισμός για ταχύτητες ανέμου $u > 10 \text{ m/s}$ (άμεσος μηχανισμός) παραλείφθηκε στον τελικό υπολογισμό, μετά από διαπίστωση ότι οι τιμές περιείχαν μεγάλο βαθμό αβεβαιότητας.

Για τον υπολογισμό των εκπομπών θαλάσσιων υγροσταγονιδίων από ταχύτητες $u > 10$ m/s χρησιμοποιήθηκε η σχέση για τον έμμεσο μηχανισμό.

Για σωματίδια ακτίνας $r > 7 \mu\text{m}$, θεωρήθηκε ακριβέστερη η προσέγγιση από τον Smith et al., (1993), η οποία χρησιμοποιείται για την περιγραφή των μηχανισμών άμεσης και έμμεσης εκπομπής θαλασσίων υδροσταγονιδίων:

$$\frac{\partial F}{\partial r} = \sum_{i=1}^2 A_i e^{f_i \ln \frac{r}{R_{oi}}} \quad (76)$$

όπου $f_1 = 3,1$, $f_2 = 3,3$, $R_{01} = 2,1 \mu\text{m}$, $R_{02} = 9,2 \mu\text{m}$, $\log A_1 = 0,0676U + 2,43$ και $\log A_2 = 0,0959U^{1/2} - 1,476$.

Η ολική εκπεμπόμενη μάζα σωματιδίων NaCl (σε g/h) υπολογίζεται μέσω της:

$$M_{r,\text{tot}} = F A M_d 3,610^6 dr \quad (77)$$

ενώ η ολική μάζα Na και Cl (σε g/h) από τις:

$$M(\text{Na}) = \sum_{r=1}^{20} M_{r,\text{tot}} \frac{AW(\text{Na})}{AW(\text{Na}) + AW(\text{Cl})} \quad \text{και} \quad M(\text{Cl}) = \sum_{r=1}^{20} M_{r,\text{tot}} \frac{AW(\text{Cl})}{AW(\text{Na}) + AW(\text{Cl})} \quad (78)$$

όπου το A αντιπροσωπεύει το εμβαδόν της κυψελίδας για την οποία υπολογίζονται οι εκπομπές και $AW(\text{Na}) = 22,990 \text{ g (mole)}^{-1}$ και $AW(\text{Cl}) = 35,453 \text{ g (mole)}^{-1}$ τα ατομικά βάρη των Na και Cl, αντίστοιχα.

Πίνακας 3: Ο λόγος υγρών και ξηρών σωματιδίων αλατιού από τη θάλασσα (r/r_d) συναρτήσει της σχετικής υγρασίας του αέρα (Πηγή: Seinfeld et al., 1999)

RH%	80	85	90	95
r/r_d	2,0	2,1	2,4	3,0

4.5.3 Εκπομπές από την επαναιώρηση σκόνης

Ι. Σύντομη θεωρητική εισαγωγή του φαινομένου

Η τυρβώδης ροή του αέρα εισάγει στην ατμόσφαιρα σωματίδια, τα οποία αποκολλούνται από επιφάνειες με μειωμένη συνοχή μεταξύ των συστατικών τους (διάβρωση επιφανειών). Η συνολική εκλυόμενη ποσότητα αιωρίσιμου υλικού εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων της επιφάνειας, την επιφανειακή ταχύτητα του ανέμου, την υγρασία και την τραχύτητα της επιφάνειας, καθώς και τη χρήση γης στην εξεταζόμενη περιοχή, η οποία καθορίζει το βαθμό καταπόνησης της επιφάνειας και άρα το βαθμό συνοχής μεταξύ των σωματιδίων της. Ο βαθμός συνοχής μιας επιφάνειας εξαρτάται επίσης από τη χημική σύσταση της επιφάνειας (ηλεκτροστατικές δυνάμεις, δυνάμεις Van der Waals μεταξύ των μορίων, επιφανειακή τάση).

Υψηλές ταχύτητες ανέμου δυνητικά φέρουν την απαραίτητη ενέργεια για την επαναιώρηση σωματιδίων. Η πιθανότητα όμως που υπάρχει ώστε, υπό τις συνθήκες αυτές, το σωματίδιο να εισέλθει τελικά στην ατμόσφαιρα, εξαρτάται επιπρόσθετα από την αεροδυναμική διάμετρο του σωματιδίου, σε συνδυασμό με την τραχύτητα της επιφάνειας. Επίπεδες επιφάνειες δεν ευνοούν την επαναιώρηση σωματιδίων, καθώς δεν παρεμβάλλεται στη ροή του ανέμου μεγάλη ενεργός επιφάνεια. Για παρά-

δειγμα, σωματίδια διαμέτρου $<20\mu\text{m}$, τα οποία βρίσκονται σε μια επίπεδη επιφάνεια, παρασύρονται δυσκολότερα από ασθενείς ανέμους, λόγω της μικρής αεροδυναμικής επιφάνειας που καταλαμβάνουν.

Η διάβρωση μιας επιφάνειας από τον άνεμο διευκολύνεται όταν, μεταξύ του δυνητικά διαβρώσιμου υλικού (σωματίδια διαμέτρου $<2\text{mm}$) παρεμβάλλεται μικρός αριθμός μη διαβρώσιμου υλικού (σωματίδια διαμέτρου $>2\text{mm}$) της επιφάνειας. Η ενεργός επιφάνεια του μη διαβρώσιμου υλικού, η οποία παρεμβάλλεται στη ροή του ανέμου, αυξάνει την τυρβώδη διατμητική τάση του ανέμου γύρω από τα εμπόδια αυτά, με αποτέλεσμα την ευκολότερη επαναιώριση του διαβρώσιμου υλικού που βρίσκεται στη γειτονία των εμποδίων. Μεγάλη αριθμητική πυκνότητα όμως μη διαβρώσιμου υλικού δρα προστατευτικά για τα μικρότερα σωματίδια, εμποδίζοντας τη αιώρησή τους από τον άνεμο.

Παράγοντας επιβαρυντικός για την επαναιώριση σωματιδίων στην ατμόσφαιρα αποτελεί επίσης η υγρασία της επιφάνειας και το υδατικό περιεχόμενο των σωματιδίων. Η υγρασία της επιφάνειας απορροφάται από τα σωματίδια και προκαλεί τη διόγκωσή τους. Παράλληλα, αυξάνονται οι τάσεις συνοχής μεταξύ των σωματιδίων, με αποτέλεσμα τη μείωση της πιθανότητας αποκόλλησής τους από την επιφάνεια και συνεπώς της εισαγωγής τους στην ατμόσφαιρα.

Ξηρά, αφυδατωμένα εδάφη σχηματίζουν επιφανειακή κρούστα, κάτω από την οποία υπάρχουν εγκλωβισμένα σωματίδια σκόνης. Η επιφανειακή κρούστα διαρρηγνύεται εύκολα υπό την επίδραση βάρους (περπάτημα, κίνηση οχημάτων). Τα εδάφη αυτά συνιστούν επομένως δεξαμενές αποθήκευσης (reservoirs) επαναιωρήσιμου υλικού, το οποίο εύκολα εισέρχεται στην ατμόσφαιρα, μετά την καταστροφή της προστατευτικής επιφάνειας (επιφανειακή κρούστα). Οι επιφάνειες αυτές μπορούν να θεωρηθούν δυνητικά ως συνεχείς πηγές αιωρίσιμου υλικού, αφού, σε άτακτα χρονικά διαστήματα, ελευθερώνουν μεγάλες ποσότητες σκόνης.

Η κατάσταση της επιφάνειας (βαθμός καταπόνησης από ανθρωπογενείς ή φυσικές δραστηριότητες, για παράδειγμα από την κίνηση οχημάτων, την πραγματοποίηση κατασκευαστικών εργασιών, τη μεταφορά υλικών, τη βόσκηση ζώων, κ.ά.) επηρεάζει σημαντικά την ολική μάζα των εκπομπών. Μια επιφάνεια η οποία βρίσκεται σε περιοχές όπου παρατηρείται αυξημένη συχνότητα εμφάνισης παραγόντων διαβρωτικών (για παράδειγμα συχνή εμφάνιση ισχυρών ανέμων ή συχνή κίνηση οχημάτων σε οδικά δίκτυα χωρίς επίστρωση ασφάλτου) περιέχει αυξημένο επιφανειακό φορτίο (δηλαδή αυξημένες ποσότητες σκόνης στην επιφάνειά της) και συνεπώς μετατρέπεται δυνητικά σε συνεχή πηγή αιωρούμενου υλικού, το οποίο παρασύρεται από τον άνεμο.

Η τιμή της ταχύτητας του ανέμου για την οποία παρατηρείται κίνηση των συστατικών του εδάφους αποτελεί το κατώφλιο ταχύτητας τριβής u_c^* και αποτελεί μέτρο της επίδρασης της τραχύτητας της επιφάνειας. Η τιμή κατωφλίου της ταχύτητας τριβής εμπεριέχει την επίδραση όλων των προαναφερθέντων παραμέτρων (ταχύτητα ανέμου, αριθμητική πυκνότητα μη διαβρώσιμου υλικού, επιφανειακή τραχύτητα, δυνάμεις συνοχής μεταξύ των σωματιδίων) στην πιθανότητα εισαγωγής επαναιωρήσιμου υλικού στην ατμόσφαιρα. Για τιμές ταχύτητας ανέμου $u > u_c^*$, η αιώρηση ενός σωματιδίου και η απόστασή κατά την οποία θα μεταφερθεί εξαρτάται από τη σχέση ισορροπίας μεταξύ της ταχύτητας του ανέμου και της ταχύτητας βαρυντικής κατακρήμνισης του σωματιδίου.

Τα μοντέλα που χρησιμοποιούνται για την προσομοίωση της επαναιώρησης σκόνης βασίζονται είτε σε ισορροπία δυνάμεων, είτε σε ισορροπία ενέργειας. Στην πρώτη περίπτωση θεωρείται ότι η επαναιώρηση πραγματοποιείται μόνο όταν οι αεροδυναμικές ανωστικές δυνάμεις αποκτούν μεγαλύτερη τιμή από τις δυνάμεις συνοχής μεταξύ των σωματιδίων. Στα μοντέλα αυτά συνήθως λαμβάνεται υπόψη η στοχαστική φύση των ανωστικών δυνάμεων που προκαλούνται από την τυρβώδη ροή του ανέμου.

II. Μέθοδος υπολογισμού των εκπομπών

Ο υπολογισμός, για την εξεταζόμενη περιοχή, των μέσων ωριαίων εκπομπών επαναιωρούμενης σκόνης από τη δράση του ανέμου, βασίστηκε στην ερευνητική δραστηριότητα των Droppo and Buck (1996) (μοντέλο MEPAS) και Cowherd et al. (1985). Ο υπολογισμός πραγματοποιήθηκε ανά πλεγματικό κελί, συναρτήσει της ταχύτητας ανέμου από το προγνωστικό μετεωρολογικό μοντέλο RAMS. Το έδαφος θεωρήθηκε επιφάνεια περιορισμένης δυνατότητας διάβρωσης, δηλαδή ως επιφάνεια η οποία είναι δυνατό να εκλύσει πεπερασμένη ποσότητα υλικού (μετά από ορισμένο χρονικό διάστημα, η ποσότητα διαβρώσιμου υλικού στην επιφάνεια θα εξαντληθεί). Η μέθοδος δίνει αποτελέσματα συγκρίσιμα με τα αποτελέσματα άλλων μεθόδων για διάφορα είδη επιφανειών (Whelan et al., 1989).

Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, ο μέσος ρυθμός εκπομπής (E_{10} (σε $g\ m^{-2}\ h^{-1}$)) σωματιδίων σκόνης αεροδυναμικής διαμέτρου μικρότερης των $10\mu m$ (PM_{10}), ανά μονάδα επιφάνειας (όπου η επιφάνεια θεωρείται ότι χαρακτηρίζεται από περιορισμένη δυνατότητα διάβρωσης), προκύπτει από την:

$$E_{10} = 8,3 \times 10^{-4} \left[\frac{f p(u) (1 - v)}{\frac{PE}{50}} \right] \quad (79)$$

όπου f η συχνότητα (πλήθος/μήνα) με την οποία το έδαφος υπόκειται σε μηχανική καταπόνηση, δηλαδή το πλήθος των δραστηριοτήτων οι οποίες οδηγούν σε έκθεση νέου υλικού του εδάφους στη δράση του ανέμου. Παραδείγματα τέτοιων ενεργειών είναι η καλλιέργεια του εδάφους, διάφορες κατασκευαστικές και μεταλλευτικές δραστηριότητες, η οδική κυκλοφορία, κ.ά.. Η ποσότητα u αντιπροσωπεύει τη μέγιστη ταχύτητα του ανέμου στα χρονικά διαστήματα μεταξύ των καταπονήσεων. Η τιμή της έχει αναχθεί στο ύψος αναφοράς των $7m$. Η συνάρτηση $p(u)$ εκφράζει την πιθανότητα διάβρωσης (g/m^2), ενώ η v την επιφανειακή φυτοκάλυψη ή την κάλυψη από οικοδομήματα (κλάσμα). Η ποσότητα PE είναι αδιάστατη και εκφράζει την επίδραση της υγρασίας.

Η πιθανότητα διάβρωσης $p(u)$ προσδιορίζεται από τις:

$$p(u) = 6,7(u - u_k), u \leq u_k \quad (80)$$

$$p(u) = 0, u < u_k \quad (81)$$

όπου u_k η κρίσιμη τιμή της ταχύτητας του ανέμου, υπολογισμένη στο ύψος αναφοράς των $7m$ (m/s):

$$u_k = \frac{1}{r} u_c^* \ln\left(\frac{z}{z_o}\right) \quad (82)$$

Στη σχέση αυτή, $r=0,4$ είναι η σταθερά von Karman (αδιάστατη ποσότητα), z το ύψος αναφοράς ($7m$, Gwenther et al., 1985) και z_o (m) το μήκος τραχύτητας της επιφάνειας, το οποίο καθορίζει ουσιαστικά το ύψος των εμποδίων που παρεμβάλλονται στην πορεία του ανέμου, δηλαδή την τραχύτητα της επιφάνειας.

Η τιμή κατωφλίου της ταχύτητας τριβής u_c^* (m/s) λαμβάνεται ως μέτρο της πιθανότητας διάβρωσης μιας επιφάνειας από τη δράση του ανέμου και υπολογίζεται συναρτήσει της χρήσης γης από την (Gillete et al., 1980):

$$u_c^* = \frac{N \exp[0,412 \ln(X) + 4,17]}{100} \quad (83)$$

όπου η ποσότητα X (mm) είναι συνάρτηση της περιεκτικότητας της επιφάνειας σε άμμο:

$$X = (0,0106) \times (\text{Ποσοστό άμμου}) + 0,05 \quad (84)$$

και ο N είναι ένας αδιάστατος διορθωτικός συντελεστής που αντιπροσωπεύει την επίδραση από την ύπαρξη μη διαβρώσιμων στοιχείων και συνεπώς εξαρτάται από το είδος του εδάφους. Τα αποτελέσματα της σχέσης (84) θεωρούνται ικανοποιητικά για εδάφη με περιεκτικότητα σε άμμο μεγαλύτερη του 75%. Τα υπόλοιπα είδη εδάφους θεωρούνται ως μη διαταραγμένα. Η τιμή κατωφλίου της ταχύτητας τριβής έχει ληφθεί $u_c^* > 0,75$ m/s (επιφάνεια περιορισμένης δυνατότητας διάβρωσης (Cowherd et al. (1985), Marshall (1971))).

Στη σχέση (79) η ποσότητα PE αποτελεί το συντελεστή διόρθωσης ως προς την επίδραση της υγρασίας. Υπολογίζεται από τις μέσες μηνιαίες τιμές νετού και θερμοκρασίας (η οποία αντιπροσωπεύει την επίδραση της εξάτμισης):

$$PE_{\text{index}} = \sum_{i=1}^{n=12} 115 \left(\frac{P}{\frac{228,6}{5} T_c + 558,8} \right)^{\left(\frac{10}{9}\right)} \quad (85)$$

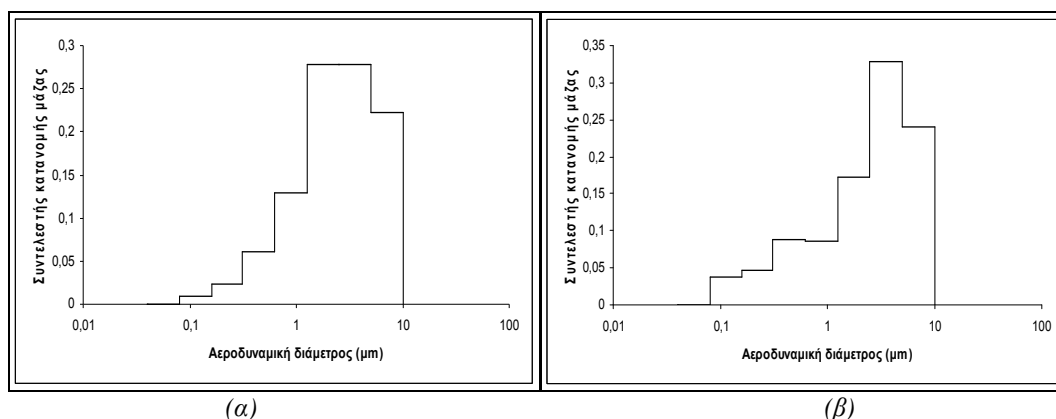
όπου P (mm) η μηνιαία ποσότητα ατμοσφαιρικών κατακρημνίσεων, T_c (K) η θερμοκρασία και n ο αριθμός των μηνών ενός έτους ($n_{\text{ολικό}}=12$). Για τον προσδιορισμό της PE χρησιμοποιήθηκε η τιμή της μέσης μηνιαίας βροχόπτωσης στην Αθήνα για το έτος 1997 ($P = 606,501$ mm), όπως αναφέρεται από τη Στατιστική Υπηρεσία, θεωρώντας μοναδιαία μηνιαία συχνότητα μηχανικών καταπονήσεων ($f=1$ ανά μήνα) (δεν παρατηρήθηκε διαφοροποίηση των αποτελεσμάτων για υπολογισμό με $f=30$ ανά μήνα (Aleksandropoulou et al., 2004)).

Ο τελικός ρυθμός εκπομπής (F_{10} (σε g/s)) σωματιδίων σκόνης, αεροδυναμικής διαμέτρου μικρότερης των $10\mu\text{m}$ (PM_{10}), λόγω της διάβρωσης μιας επιφάνειας από τον άνεμο, υπολογίζεται πολλαπλασιάζοντας το ρυθμό E_{10} (σχέση (79)) επί το εμβαδόν A (σε m^2) της εξεταζόμενης επιφάνειας (δηλαδή της κάθε κυψελίδας):

$$F_{10} = E_{10} A \quad (86)$$

Οι εκτιμηθείσες εκπομπές επαναιωρούμενης σκόνης προστέθηκαν στις εκπομπές σκόνης από τη βάση δεδομένων EMEP/TNO (Berdowski et al., 1998), θεωρώντας ίδια κατανομή μάζας ως προς το μέγεθος. Παρατηρήθηκε όμως υπερτίμηση των ολικών εκπεμπόμενων ποσοτήτων σκόνης στην περιοχή, μετά την προσθήκη των εκπομπών σκόνης που υπολογίστηκαν με την προαναφερθείσα μέθοδο. Για να μειωθούν οι συγκεντρώσεις σκόνης λόγω των, σύμφωνα με τα παραπάνω, εκτιμηθέντων εκπομπών, στα επίπεδα τα οποία έχουν οι μετρούμενες συγκεντρώσεις, οι παραπάνω εκπομπές μειώθηκαν κατά ένα παράγοντα ίσο με 5. Παρόμοια μεθοδολογία ακολουθείται από την EPA (2003) λόγω του γεγονότος ότι ο υπολογισμός των εκπομπών σκόνης παρουσιάζει γενικά μεγάλο βαθμό ανακρίβειας και δε θεωρείται αξιόπιστος.

Για την κατά μέγεθος κατανομή μάζας της επαναιωρούμενης σκόνης χρησιμοποιήθηκαν οι συντελεστές από τον Πίνακα Π-15.



Σχήμα 13: Κατανομή μάζας σωματιδίων επαναιωρούμενης σκόνης: (α) θερινή περίοδος, (β) χειμερινή περίοδος¹.

4.6 Αρχικές και οριακές συγκεντρώσεις του πλέγματος

4.6.1 Εισαγωγή

Στην ενότητα αυτή θα παρουσιαστούν στοιχεία για τις αρχικές συγκεντρώσεις των αερίων και σωματιδιακών ρύπων που χρησιμοποιήθηκαν για την εκκίνηση του μοντέλου UAM-AERO (πρώτη ώρα υπολογιστικής προσομοίωσης). Επίσης θα αναφερθούν πληροφορίες για τις συγκεντρώσεις των ρύπων στα όρια της πλεγματικής περιοχής (πλευρικά όρια και άνω όριο πλέγματος ΝΑ Ελλάδας). Οι αρχικές και οι οριακές συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκαν έχουν καταταξιωθεί σε κάρναβο 5x5km². Για τους αέριους ρύπους, χρησιμοποιήθηκαν (α) στοιχεία από τις προσομοιώσεις του μοντέλου UNIAERO/EMEP και (β) τα αποτελέσματα του μοντέλου NILU-CTM (NILU-Chemical Transport Model), το οποίο έχει αναπτυχθεί από το Νορβηγικό Ινστιτούτο Αέριας Ρύπανσης (NILU) (Flatøy et al., 1993). Πραγματοποιήθηκαν διαφορετικές υπολογιστικές προσομοιώσεις, βάσει των δεδομένων από κάθε προαναφερθείσα πηγή αναφοράς. Σε κάθε περίπτωση προσομοιώσεων, οι συγκεντρώσεις στα όρια του πλέγματος προέρχονταν από την ίδια πηγή αναφοράς με τις συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την εκκίνηση του μοντέλου UAM-AERO. Οι συγκεντρώσεις των σωματιδιακών ρύπων έχουν εκτιμηθεί βάσει των εφαρμογών του μοντέλου EMEP για την περιοχή της Ευρώπης (ApSimon et al., 2001) και του μοντέλου CTM-2 (Grini, 2000).

4.6.2 Αέριες ενώσεις

1. EMEP

Δεδομένα συγκεντρώσεων για τις οριακές συνθήκες των υπολογιστικών προσομοιώσεων δόθηκαν για τους αέριους ρύπους που αναγράφονται στον Πίνακα Π-18 (Παράρτημα), ως μέσες 6-h επιφανειακές συγκεντρώσεις αερίων ρύπων για το έτος 1996, χωρικής διακριτότητας 50x50km². Οι παραπάνω τιμές συγκεντρώσεων προήλθαν από το μοντέλο UNIAERO/EMEP (EMEP-MSC/W, 1/2003). Πραγματοποιήθηκε οριζόντια χωρική κατανομή σε κάρναβο 5x5km² (UTM) και αναγωγή σε χρονική ανάλυση 1-h (τοπική ώρα). Για τους αέριους πτητικούς υδρογονάνθρακες χρησιμοποιήθηκε η ομαδοποίηση του CBM-IV.

¹ Προσομοιώσεις.

2. Μοντέλο NILU-CTM

Το μοντέλο NILU-CTM (Flatøy et al. (1993), Hov et al. (1997)) χρησιμοποιήθηκε για την εκτίμηση των μέσων ωριαίων συγκεντρώσεων των αερίων ρύπων που αναγράφονται στον Πίνακα Π-18. Ο υπολογισμός πραγματοποιήθηκε από το Νορβηγικό Ινστιτούτο Αέριας Ρύπανσης (NILU), για τις περιόδους 1/07/00-30/7/00 και 20/12/00-20/01/01 και σε 5 κατακόρυφα ατμοσφαιρικά επίπεδα (100m, 1000m, 2000m, 3000m και 4000m). Πραγματοποιήθηκε αναγωγή σε τοπική ώρα και μετατροπή των μονάδων σε ppm. Για τους αέριους πτητικούς υδρογονάνθρακες χρησιμοποιήθηκε η ομαδοποίηση του CBM-IV.

Η παρούσα εργασία θα αναφερθεί σε υπολογιστικές προσομοιώσεις με δεδομένα συγκεντρώσεων στα όρια του πλέγματος από το μοντέλο NILU-CTM. Η επιλογή για χρήση των δεδομένων αυτών βασίστηκε στη βελτιωμένη χρονική και χωρική ανάλυσή τους, η οποία εξασφαλίζει ρεαλιστικότερη αντιπροσώπευση των ατμοσφαιρικών επιπέδων και των διακυμάνσεών τους στα όρια της πλεγματικής περιοχής. Οι συγκεντρώσεις των ρύπων στα πλευρικά όρια μιας πλεγματικής περιοχής αντιπροσωπεύουν τη ρύπανση η οποία μεταφέρεται από τον άνεμο. Η ρύπανση αυτή προέρχεται από περιοχές εκτός των ορίων του πλέγματος και είναι δυνατό να επηρεάσει σημαντικά τα εκτιμώμενα τοπικά επίπεδα ρύπανσης, ιδιαίτερα σε πλεγματικές περιοχές μικρών διαστάσεων, όπως η εξεταζόμενη (ΝΑ Ελλάδα).

4.6.3 Σωματιδιακές ενώσεις

I. Ολική μάζα ατμοσφαιρικών αιωρούμενων σωματιδίων

Η εκτίμηση των αρχικών και των οριακών συγκεντρώσεων των σωματιδιακών ρύπων βασίστηκε σε αναφορές της βιβλιογραφικής βάσης δεδομένων της ApSimon et al. (2001). Η βάση αυτή παρέχει εκτιμήσεις για τη διασυνοριακή μεταφορά των σωματιδίων PM_{10} στην Ευρώπη, σε χωρική ανάλυση $50 \times 50 km^2$. Οι εκτιμηθείσες ολικές τιμές PM_{10} διαχωρίστηκαν χημικά σε SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , σκόνη και οργανικά σωματίδια (EC και OM) και κατανεμήθηκαν κατά μέγεθος. Για την πραγματοποίηση των διαχωρισμών αυτών αξιοποιήθηκαν στοιχεία των μετρήσεων πεδίου στο σταθμό υποβάθρου της Φοινοκαλιάς (Ν. Λασιθίου Κρήτης), για τις εξεταζόμενες χρονικές περιόδους.

Για την κατά μέγεθος κατανομή των οργανικών σωματιδίων αξιοποιήθηκαν βιβλιογραφικές αναφορές (Seinfeld et al., 1998). Σύμφωνα με τις αναφορές αυτές, η κατανομή μάζας του στοιχειακού άνθρακα (EC) είναι διπλή (bimodal), με τη μέγιστη συγκέντρωση μάζας να οφείλεται σε σωματίδια διαμέτρων 0,05-0,12 μm (mode I) και 0,5-1,0 μm (mode II) (Nunes and Pio, 1993; Venkataraman and Frieland, 1994b). Η κατανομή μάζας των οργανικών σωματιδιακών ενώσεων (OM) στην ατμόσφαιρα θεωρείται επίσης διπλή, με μέγιστες συγκεντρώσεις μάζας σε σωματίδια με αεροδυναμικές διαμέτρους ~0,2 μm και ~1 μm (Pickle et al., 1990; Mylonas et al., 1991). Παράλληλα, συνδυάστηκε με τα παραπάνω ο διαχωρισμός που χρησιμοποιήθηκε για το μοντέλο UNIAERO/EMEP (EMEP-MS/W, 1/2003), όπου ο στοιχειακός άνθρακας θεωρείται ότι έχει διαστάσεις από 0,02-10 μm και ο οργανικός άνθρακας από διαμέτρους μικρότερες των 0,02 μm έως 2,5 μm .

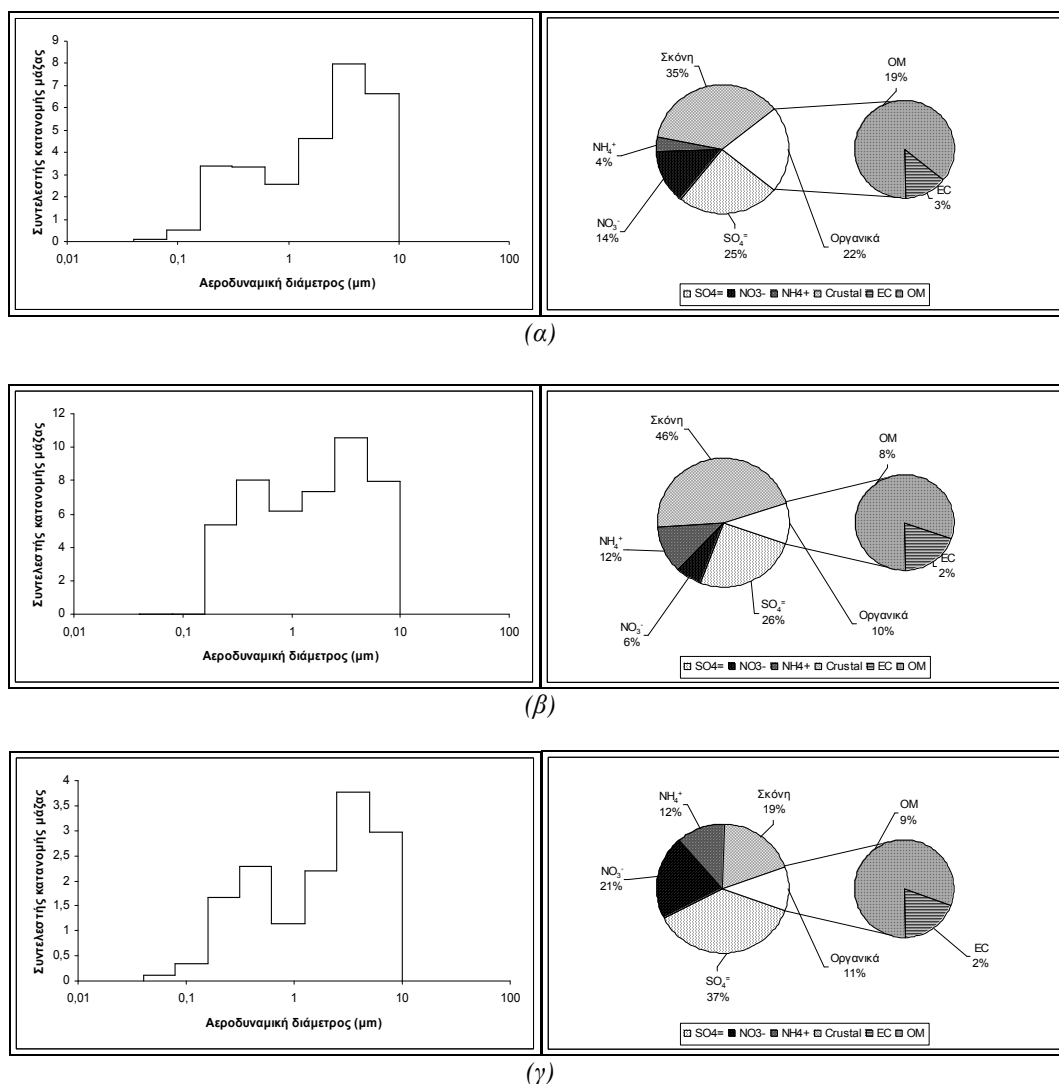
II. Σωματίδια θαλάσσιου άλατος

Η εκτίμηση των πλεγματικών οριακών συγκεντρώσεων βασίστηκε στα αποτελέσματα του μοντέλου CTM-2 (Grini, 2000). Η κατανομή μάζας των εκτιμηθέντων συγκεντρώσεων ιόντων Na^+ και Cl^- βασίστηκε σε πληροφορίες από τις μετρήσεις πεδίου του ερευνητικού προγράμματος SUB-AERO (σταθμός Φοινοκαλιάς) για τις εξεταζόμενες χρονικές περιόδους.

III. Επαναιωρούμενη σκόνη

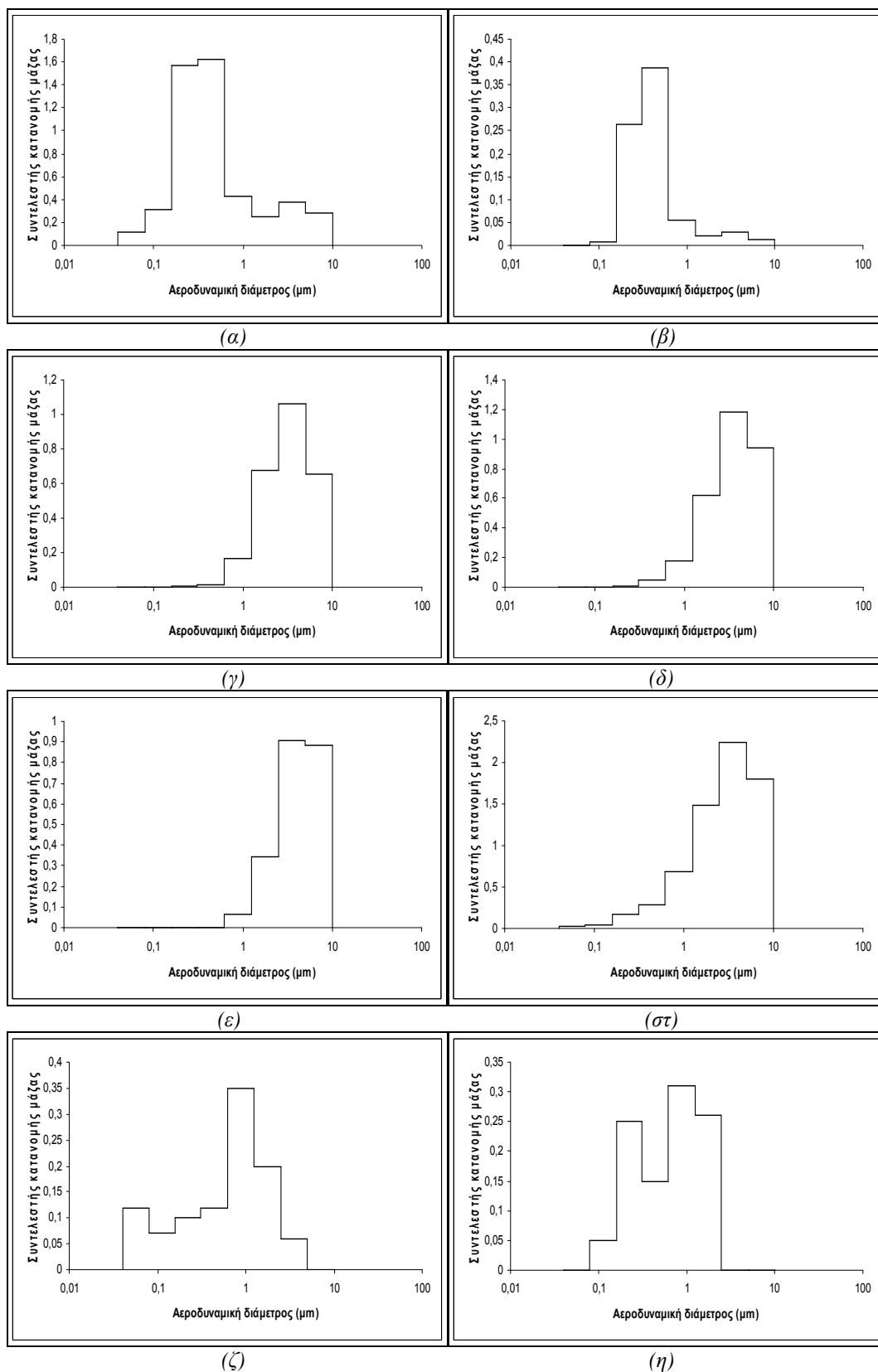
Για την εκτίμηση των συγκεντρώσεων επαναιωρούμενης σκόνης χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων από το μοντέλο EMEP (ApSimon et al., 2001). Οι εκτιμηθείσες τιμές προστέθηκαν στις συγκεντρώσεις σκόνης που υπολογίστηκαν από την ολική μάζα PM_{10} , θεωρώντας ίδια κατά μέγεθος κατανομή της μάζας τους.

Στον Πίνακα Π-13 (Παράρτημα) αναγράφεται η χημική σύσταση των συγκεντρώσεων για τις χρονικές περιόδους 12-16 Ιουλίου (2000), 25-30 Ιουλίου (2000) και 6-14 Ιανουαρίου (2001). Τα ανωτέρω παρουσιάζονται διαγραμματικά στο Σχήμα (14). Στον Πίνακα Π-14 (Παράρτημα) περιέχονται οι συντελεστές κατανομής μάζας για τις τρεις αυτές χρονικές περιόδους. Στα Σχήματα (14) έως (17) παρουσιάζεται η κατανομή μάζας των σωματιδίων για τη θερινή και τη χειμερινή περίοδο προσομοιώσεων.



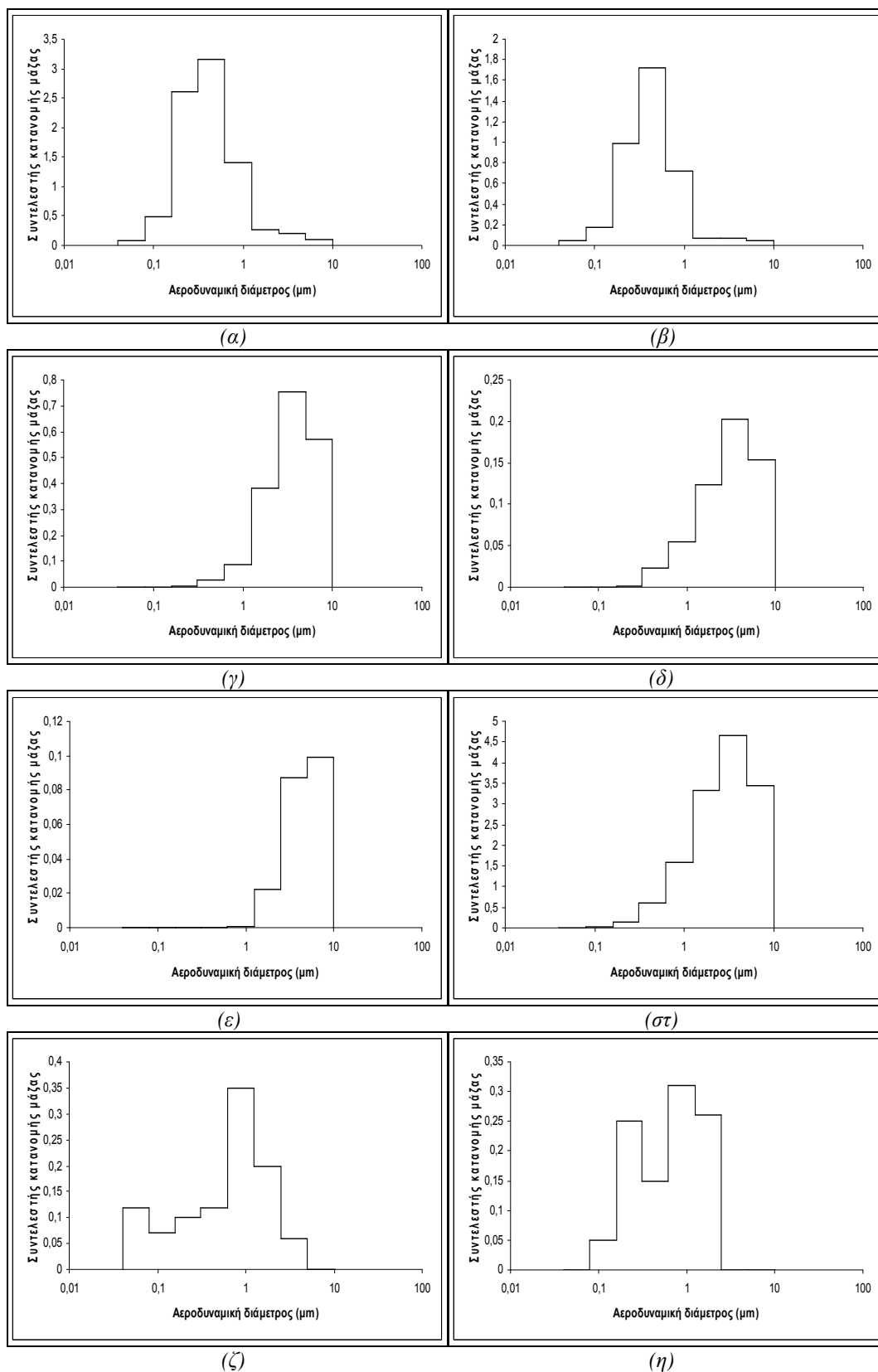
Σχήμα 14: Ποσοστιαία χημική σύσταση και κατά μέγεθος κατανομή ολικής μάζας σωματιδίων (πλην θαλασσίου αεροζόλ) στα πλευρικά και άνω όρια της πλεγματικής περιοχής, για την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, 2000, (β) 26-30 Ιουλίου, 2000, (γ) 7-14 Ιανουαρίου, 2001¹. Η ίδια χημική σύσταση χρησιμοποιήθηκε για τις αρχικές συγκεντρώσεις των ρύπων¹.

¹ Προσομοιώσεις.



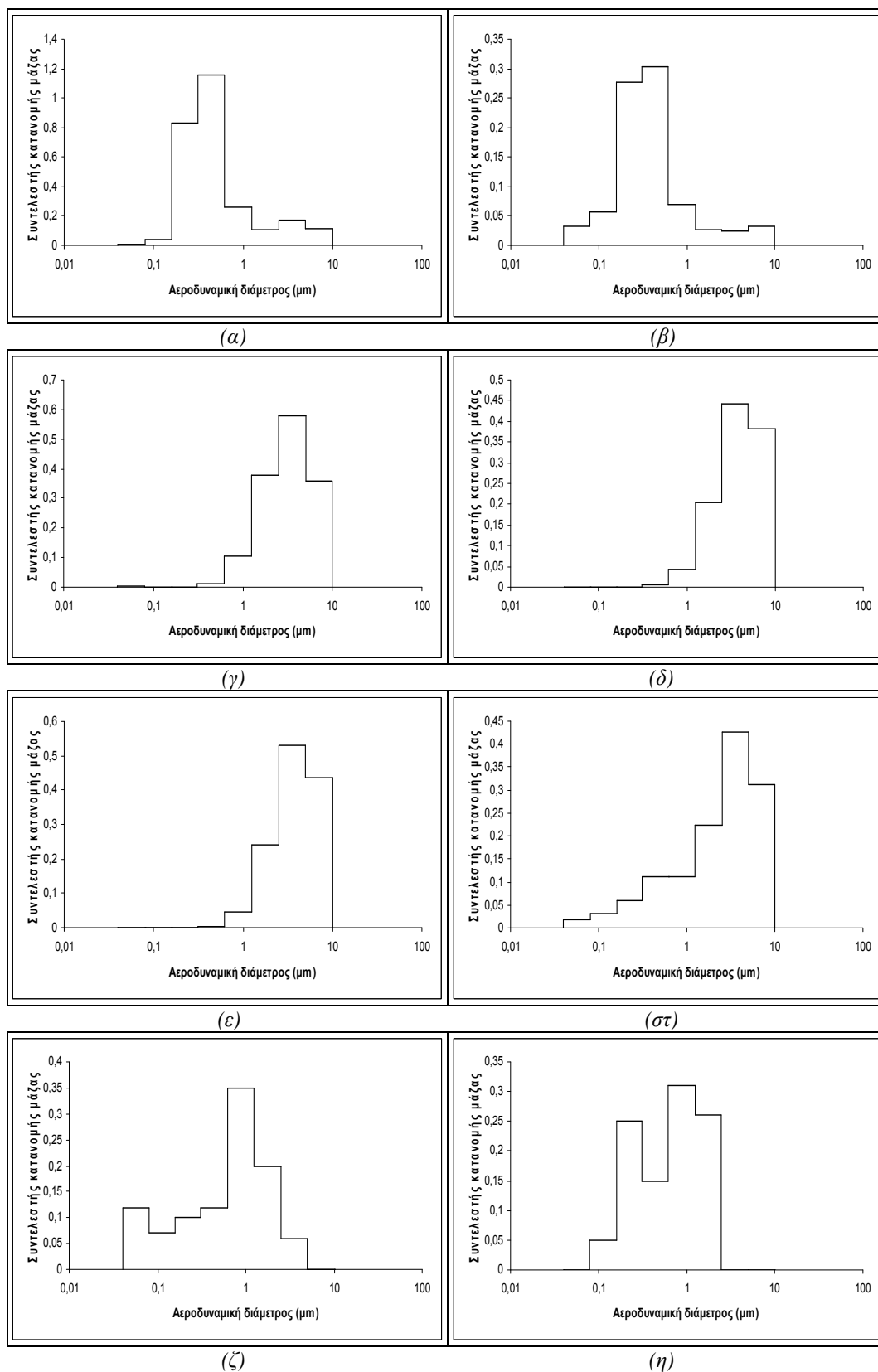
Σχήμα 15: Κατανομή μάζας σωματιδίων (α) SO_4^{2-} , (β) NH_4^+ , (γ) NO_3^- , (δ) Na^+ , (ε) Cl^- , (στ) επαναιωρούμενης σκόνης, (ζ) EC, (η) OM, για την περίοδο 13-16 Ιουλίου, 2000¹.

¹ Προσομοιώσεις.



Σχήμα 16: Κατανομή μάζας σωματιδίων (α) SO_4^{2-} , (β) NH_4^+ , (γ) NO_3^- , (δ) Na^+ , (ε) Cl^- , (στ) επαναιωρούμενης σκόνης, (ζ) EC, (η) OM, για την περίοδο 26-30 Ιουλίου, 2000¹.

¹ Προσομοιώσεις.



Σχήμα 17: Κατανομή μάζας σωματιδίων (α) SO_4^{2-} , (β) NH_4^+ , (γ) NO_3^- , (δ) Na^+ , (ε) Cl^- , (στ) επαναιωρούμενης σκόνης, (ζ) EC, (η) OM, για την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου, 2001¹.

¹ Προσομοιώσεις.

ΕΝΟΤΗΤΑ 4

ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΩΝ

1. Εισαγωγή

Η ανάλυση με τη χρήση του μοντέλου UAM-AERO έχει επικεντρωθεί στη μελέτη του όζοντος και άλλων οξειδωτικών ενώσεων στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται επίσης στη μελέτη των σωματιδιακών ρύπων στην περιοχή, καθώς και των παραγόντων που επηρεάζουν την εμφάνιση των προαναφερθέντων ρύπων στην ατμόσφαιρα της ΝΑ Ελλάδας.

Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων του UAM-AERO έγινε μέσω σύγκρισης με μια σειρά επιτόπιων μετρήσεων (πρόγραμμα SUB-AERO) στη θέση Φοινοκαλιά (35.32N, 25.67E) του Ν. Λασιθίου, στη ΒΑ ακτή της Κρήτης (~25 km από την πόλη του Αγ. Νικολάου (πληθυσμός ~10.000), υψόμετρο 150 m, θέση 90° - 270° προς τη θάλασσα). Η επιλογή του συγκεκριμένου σταθμού για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων του μοντέλου οφείλεται πρώτιστα στην ύπαρξη μετρήσεων πεδίου για τη χρονική περίοδο των προσομοιώσεων. Επιπρόσθετα, ο σταθμός Φοινοκαλιά αποτελεί το μοναδικό σταθμό υποβάθρου στην εξεταζόμενη περιοχή και έναν από τους ελάχιστους σταθμούς υποβάθρου όζοντος (σταθμοί Φοινοκαλιάς Ν. Λασιθίου, Λιβαδίου Ν. Θεσσαλονίκης (Kouvarakis et al., 2000; 2002) και Αλιάρτου Ν. Αττικής (EMEP/CCC-Report 1/2001)) οι οποίοι αναφέρονται στη βιβλιογραφία (Kouvarakis et al., 2002). Η τοποθεσία αυτή θεωρείται ότι πληρεί τις προϋποθέσεις για την εξέταση των μαζών του αέρα που προέρχονται από την ηπειρωτική Ευρώπη, κατά τη θερινή κυρίως περίοδο. Επιπρόσθετα, είναι αρκετά απομονωμένη, ώστε να επιτρέπει την ασφαλή εξέταση του υποβάθρου των ρύπων, γεγονός που ήταν και το ζητούμενο στην περίπτωση αυτή. Στη βιβλιογραφία (Mihalopoulos et al., 1997) περιγράφεται λεπτομερώς ο σταθμός της Φοινοκαλιάς και αναφέρονται τιμές συγκεντρώσεων για τα κυριότερα διαλυτά ιόντα που συλλέχθηκαν στην περιοχή, σε συνολικό χρονικό διάστημα ενός έτους.

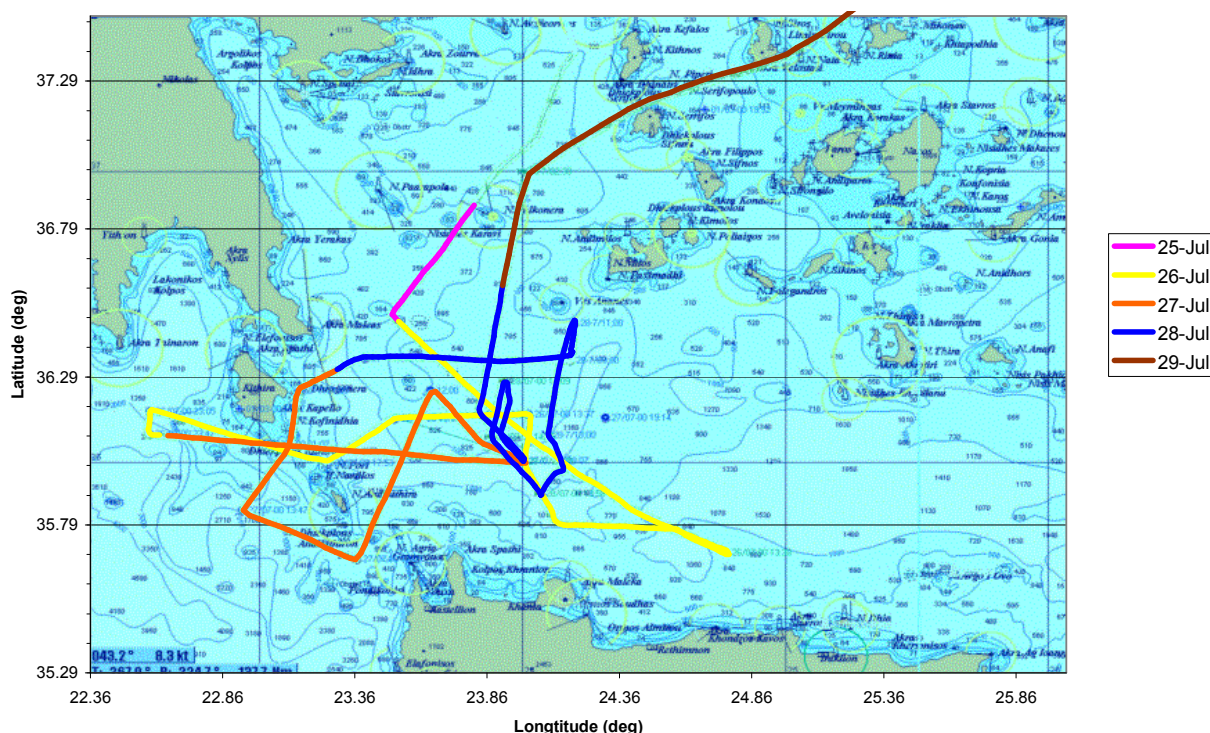
Ο σταθμός λειτουργεί από το Μάρτιο του έτους 2000 και θεωρείται αντιπροσωπευτικός για την ευρύτερη περιοχή της ΝΑ Μεσογείου. Συνεπώς, η επιπρόσθετη σύγκριση των αποτελεσμάτων του μοντέλου με τις μέσες τιμές των μετρήσεων στο σταθμό Φοινοκαλιάς, εδραιώνει το θεωρητικό υπόβαθρο του μοντέλου UAM-AERO και επιτρέπει τη χρήση των λαμβανόμενων αποτελεσμάτων για την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων, αναφορικά με τις ατμοσφαιρικές διεργασίες που επηρεάζουν την περιοχή και των οποίων οι μηχανισμοί ενδεχομένως δεν έχουν πλήρως διαλευκανθεί.

2. Περιγραφή του προγράμματος SUB-AERO

2.1 Πειραματικό μέρος

Η πρώτη σειρά μετρήσεων του προγράμματος “Subgrid Scale Investigations of Factors Determining the Occurrence of Ozone and Fine Particles” (SUB-AERO) αφορά στην περίοδο 8 έως 30 Ιουλίου, 2000, την οποία ακολούθησε μία μικρότερης διάρκειας χειμερινή περίοδος (6 έως 14 Ιανουαρίου, 2001). Ο σκοπός της δεύτερης αυτής περιόδου ήταν κυρίως ο έλεγχος του υποβάθρου των ρύπων κατά τους χειμερινούς μήνες (όταν η επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας εμφανίζεται σαφώς ασθενέστερη) και η σύγκριση αυτών με τις μετρηθείσες τιμές κατά τη θερινή περίοδο. Η θερινή περίοδος περιλαμβάνει επιπρόσθετα μία εβδομάδα μετρήσεων στην ατμόσφαιρα πάνω από το πλοίο “Αιγαίο” (25 έως 29 Ιουλίου, 2000), που είχε παραχωρηθεί για το σκοπό αυτό από το ΕΛΚΕΘΕ Αθηνών και το οποίο πραγματοποιούσε διαδρομές στη θαλάσσια περιοχή μεταξύ Αθηνών και Κρήτης (πιο συγκεκριμένα μεταξύ 36,80N και 36,50N γεωγραφικού πλάτους και 22,40E και 24,88E γεωγραφικού μήκους).

"Aegaeo" route 25-29 July



Σχήμα 18: Σχηματική απεικόνιση της πορείας πλεύσης του ερευνητικού σκάφους «Αιγαίο».

Στον Πίνακα 4 αναγράφονται τα όργανα μέτρησης που χρησιμοποιήθηκαν στις διάφορες χρονικές περιόδους και φάσεις του ερευνητικού προγράμματος SUB-AERO. Σκοπός του θαλάσσιου προγράμματος μετρήσεων ήταν η μέτρηση μιας σειράς ρύπων (O_3 , NO_2 , $HONO$, HNO_3 , SO_2 και σωματιδιακού στοιχειακού άνθρακα) στην περιοχή και, μέσω της κατασκευής ρετροπορειών ανέμου (back/forward trajectories), η παρακολούθηση των αερίων μαζών πριν τη διέλευσή τους από το σταθμό Φοινοκαλιάς. Έτσι, βασισμένο στις μετεωρολογικές προγνώσεις από το Πανεπιστήμιο Αθηνών (πρόγραμμα Skiron), το πλοίο πραγματοποιούσε μετρήσεις σε μάζες αέρα που μετά από μερικές ώρες θα διέρχονταν επάνω από την περιοχή της Φοινοκαλιάς. Οι μετρήσεις στο σταθμό Φοινοκαλιάς αφορούσαν επιπρόσθετα στη μέτρηση διοξειδίου του θείου. Η θερινή είναι μια περίοδος που χαρακτηρίζεται από μεγάλο αριθμό πυρκαγιών σε ολόκληρη την Ελλάδα και από την επίδραση από Αφρικανικές αέριες μάζες (νέφη σκόνης).

Τα δείγματα που συλλέχθηκαν από τα συστήματα απογυμνωτών/φίλτρων (denuders/filterpacks) αναλύθηκαν με τη μέθοδο της Ιοντικής Χρωματογραφίας (Ion Chromatography, IC), για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων HCl , HNO_3 , $HONO$, NO_2 , SO_2 , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- και NH_4^+ . Τα δείγματα από τον προσκρουστή χαμηλής πίεσης (low-pressure cascade impactor) αναλύθηκαν αρχικά σταθμικά και στη συνέχεια ένα ποσοστό των φίλτρων αναλύθηκε με IC για την εύρεση κοινών ανιόντων και κατιόντων, καθώς επίσης και με PIXE (proton-induced X-ray emission), για τον προσδιορισμό συγκεκριμένων χημικών στοιχείων (Al, Si, K, Ca, Ti, Fe, S, Cl, Pb, Zn, Cu, Ni, Mn, Cr και V). Λεπτομέρειες της ανάλυσης IC δίνονται από την Bardouki et al. (2002). Όλα τα δείγματα από τις μετρήσεις των προσκρουστών αναλύθηκαν με τη μέθοδο PIXE.

2.2 Παρουσίαση και ανάλυση των αποτελεσμάτων του πειραματικού προγράμματος

Κατά τη μελέτη της χρονικής διακύμανσης των PM_{10} και PM_{10} , κατά τη θερινή περίοδο μετρήσεων στο σταθμό Φοινοκαλιάς, εντοπίστηκαν τρεις διακριτές περιόδους. Κατά την πρώτη περίοδο (10-17 Ιουλίου, 2000) η συγκέντρωση μάζας των PM_{10} κυμάνθηκε μεταξύ 20 και $40 \mu g/m^3$. Κατά τη δεύτερη περίοδο (18-25 Ιουλίου, 2000) διατηρήθηκε σταθερή στα $30 \mu g/m^3$ περίπου και στη συνέχεια αυξήθηκε έως τα $\sim 70 \mu g/m^3$ (27-28 Ιουλίου, 2000), ακολουθούμενη από πτώση στα $35 \mu g/m^3$ (30 Ιουλίου, 2000). Η συγκέντρωση των PM_{10} παρουσίασε τάση αύξησης καθ' όλη την περίοδο των μετρήσεων, από την τιμή των $\sim 5 \mu g/m^3$, έως την τιμή των $\sim 15 \mu g/m^3$ (οι τιμές αντιστοιχούν στην πρώτη και τελευταία ημέρα μετρήσεων). Οι κατανομές μάζας ήταν στην πλειονοψηφία διπλές, με μέση διάμετρο των επιμέρους κατανομών στα 0,4 και 5 μm περίπου και με ελάχιστο μεταξύ τους περίπου στο 1 μm . Κατανομές της μορφής αυτής φαίνεται να είναι συνήθεις για ατμοσφαιρικά αεροζόλ που έχουν συλλεχθεί και από άλλους ερευνητές, (σε διαφορετικές τοποθεσίες και από διαφορετικούς προσκρουστές) (βλ. για παράδειγμα Hovarth et al., 1996).

Πίνακας 4: Παρουσίαση οργάνων μέτρησης στο ερευνητικό πρόγραμμα SUB-AERO.

Προσδιοριστέα	Όργανο/ Τεχνική μέτρησης	Μεθοδολογία	Πλοίο	Σταθμός Φοινοκαλιάς (Θερινό Πρόγραμμα μετρήσεων)	Σταθμός Φοινοκαλιάς (Χειμερινό Πρόγραμμα μετρήσεων)
Συντελεστές σκέδασης αεροζόλ	NEPHELOMETER	Μετρήσεις σκέδασης αεροζόλ σε 3 μήκη κύματος (450:550:700nm)		✱	✱
Αριθμητική συγκέντρωση αεροζόλ	LASER AEROSOL SPECTROMETER (LAS-X)	Μετρήσεις αεροζόλ διαμέτρου 16 κατηγορίες μεγέθους διαμέτρου 0,1 - 3 μm .		✱	✱
Αριθμητική συγκέντρωση αεροζόλ	SCANNING MOBILITY PARTICLE SIZER (SMPS)	Μετρήσεις συγκέντρωσης αεροζόλ διαμέτρου 3 -1000nm.	✱	✱	
Στοιχειακός άνθρακας	AETHEOLOMETER	Μετρήσεις οπτικής εξασθένησης εναποτιθέμενου αεροζόλ, για την εύρεση των συγκεντρώσεων BC.	✱	✱	✱
Ατμοσφαιρική συγκέντρωση αερίου O_3	OZONE ANALYSER	Φωτομετρική ανάλυση συγκεντρώσεων O_3 στα 245nm.	✱	✱	
Συγκέντρωση συστατικών σε αέρια και σωματιδιακή φάση	DENUDER/ FILTER PACKS IMPACTORS	Ανάλυση με ιοντική χρωματογραφία των αερίων: HCl, HNO ₃ , HONO, NO ₂ και των SO ₂ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , NH ₄ ⁺ και H ⁺ .	✱	✱	✱
Συγκέντρωση συστατικών σε σωματιδιακή φάση	BERNER IMPACTORS	Ανάλυση σταθμική, ανάλυση με ιοντική χρωματογραφία των: Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , Na ⁺ , Mg ⁺ , K ⁺ , Ca ⁺ και με μέθοδο PIXE των: Al, Si, K, Ca, Ti, Fe, S, Cl, Pb, Zn, Cu, Ni, Mn, Cr, Br και V	✱	✱	✱

Στο ερευνητικό πλοίο παρατηρήθηκε ίδιας μορφής αύξηση των συγκεντρώσεων PM_{10} με αυτήν στο σταθμό Φοινοκαλιάς. Επίσης παρατηρήθηκαν υψηλότερες συγκεντρώσεις PM_1 και PM_{10} , σε σχέση με το σταθμό Φοινοκαλιάς. Όπως και στον επίγειο σταθμό Φοινοκαλιάς, οι συγκεντρώσεις στο πλοίο ήταν κατά κύριο λόγο διπλές, με μέσες τιμές διαμέτρων της κάθε κατανομής μεταξύ 0,3-0,4 μm και 4-5 μm και ελάχιστα μεταξύ των δύο κατανομών στο $\sim 1 \mu m$.

Κατά τη χειμερινή περίοδο μετρήσεων (7-13 Ιανουαρίου, 2001) οι τιμές PM_1 και PM_{10} στο σταθμό Φοινοκαλιάς ήταν μειωμένες, σε σχέση με τη θερινή περίοδο. Η μέση ημερήσια συγκέντρωση των PM_1 παρουσίασε μια τάση μείωσης καθ' όλη τη διάρκεια των μετρήσεων, από τα 9 έως τα 4 $\mu g/m^3$ (οι τιμές αντιστοιχούν στην πρώτη και τελευταία ημέρα μετρήσεων), με ελάχιστη τιμή στα $\sim 2 \mu g/m^3$, κατά μέσα περίπου της περιόδου (9 και 10 Ιανουαρίου). Οι μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις των PM_{10} κυμάνθηκαν μεταξύ 10 και 20 $\mu g/m^3$, με τη χρονική διακύμανση και των δύο (PM_1 και PM_{10}) να εμφανίζεται ομαλοποιημένη, σε σχέση με αυτήν της θερινής περιόδου. Με μία μόνο εξαίρεση, όλες οι κατανομές μάζας ήταν διπλές, με μέσες διαμέτρους των κατανομών στα 0,3-0,4 μm και 4-5 μm και το μεταξύ τους ελάχιστο στο $\sim 1 \mu m$. Να σημειωθεί ότι η συλλογή των δειγμάτων κατά τη χειμερινή περίοδο μετρήσεων πραγματοποιήθηκε με αέριες μάζες προέλευσης από διάφορες διευθύνσεις. Σύμφωνα με τις αντίστροφες ρетроπορείες του προγράμματος HYSPLIT4 Trajectory Model, η προέλευση των αερίων μαζών που διήλθαν πάνω από το σταθμό Φοινοκαλιάς κατά την πρώτη ημέρα των μετρήσεων ήταν προελεύσεως Βορείως της Ελλάδας, ανακυκλώθηκαν Νοτίως της Κρήτης και έφτασαν στη Φοινοκαλιά από τα Νότια. Την επόμενη ημέρα επικράτησαν Νότιοι άνεμοι, μεταφέροντας αέριες μάζες από την Αφρική. Τις επόμενες 4 ημέρες οι αέριες μάζες προσέγγισαν το σταθμό Φοινοκαλιάς από τα ΒΔ.

Επιπρόσθετα, πραγματοποιήθηκαν χημικές αναλύσεις αερίων ρύπων (όζοντος, διοξειδίου του αζώτου, νιτρώδους και νιτρικού οξέος) τόσο κατά τη θερινή (σταθμός Φοινοκαλιάς και πλοίο), όσο και κατά τη χειμερινή περίοδο, με χρήση πρωτότυπων τεχνικών ανάλυσης (Mikuška and Večeřa, 2000). Σε γενικές γραμμές, μικρές μόνο διαφοροποιήσεις παρατηρήθηκαν στις συγκεντρώσεις των αερίων ρύπων σε κάθε περίοδο. Κατά τη χειμερινή περίοδο οι συγκεντρώσεις του NO_2 κυμάνθηκαν κυρίως μεταξύ 0,2-1,5 ppb, ενώ οι συγκεντρώσεις του όζοντος μεταξύ 30-50 ppb. Οι χειμερινές αυτές τιμές NO_2 και O_3 ήταν κατά μέσο όρο χαμηλότερες από εκείνες του Ιουλίου (0,5-3 ppb(v/v) NO_2). Η συγκέντρωση όζοντος κατά τη θερινή περίοδο ήταν 40-80 ppb(v/v). Οι μετρήσεις στο πλοίο έδειξαν έναν αριθμό επεισοδίων με γρήγορες μεταβολές, τόσο του NO_2 , όσο και του O_3 . Οι μεταβολές που παρατηρήθηκαν μπορούν να αποδοθούν σε χημικές αντιδράσεις στην αέρια φάση. Το O_3 ελαττώθηκε λόγω της παρουσίας NO στην ατμόσφαιρα, το οποίο προήλθε από τις εκπομπές NO_x , κατά την καύση ορυκτών καυσίμων. Παρουσία O_3 , το NO μετατρέπεται γρήγορα σε NO_2 , ακολουθούμενο από περαιτέρω οξείδωση του NO_2 , η οποία οδηγεί στο σχηματισμό μιας σειράς ενώσεων, με σπουδαιότερα τα $HONO$ και HNO_3 . Τα επεισόδια αυτά μπορούν πολύ απλά να συσχετιστούν με γεγονότα στα οποία το σημείο δειγματοληψίας των οργάνων ανάλυσης διήλθε από θύσανο καυσαερίων (για παράδειγμα, από παραπλέοντα σκάφη). Οι συγκεντρώσεις των $HONO$ και HNO_3 στο σταθμό Φοινοκαλιάς ήταν χαμηλότερες κατά τη θερινή περίοδο μετρήσεων και κυμάνθηκαν κυρίως μεταξύ 0,13-0,07 ppb και 0,45-0,04 ppb, αντίστοιχα. Οι συγκεντρώσεις τους στην ατμόσφαιρα πάνω από το Αιγαίο Πέλαγος ήταν κυρίως κάτω των 50 ppt (v/v).

Συνοπτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων των μετρήσεων υπάρχει στους Πίνακες 5, 6 και 7. Ο Πίνακας 5 συνοψίζει τα φυσικά χαρακτηριστικά της σωματιδιακής ύλης και ο Πίνακας 6 παρουσιάζει τη μέση χημική σύσταση του αεροζόλ. Ο Πίνακας 7 περιλαμβάνει τη μέση συγκέντρωση ορισμένων αερίων, συμπεριλαμβανομένου και αυτών που βρίσκονται σε ισορροπία με τις ενώσεις αεροζόλ.

Πίνακας 5 : Παρουσίαση αποτελεσμάτων μετρήσεων σωματιδιακών ενώσεων για τη θερινή και τη χειμερινή περίοδο. Φυσικά χαρακτηριστικά σωματιδίων.

Παράμετρος	Σταθμός Φοινοκαλιάς (θερινή περίοδος)	Σταθμός Φοινοκαλιάς (χειμερινή περίοδος)	Αιγαίο Πέλαγος (θερινή περίοδος)
PM ₁ (μg/m ³)	12,5 ± 4,9	4,6 ± 2,1	20,2 ± 5,5
PM _{χονδρά} (PM ₁₀ – PM ₁) (μg/m ³)	21,0 ± 10,6	10,0 ± 4,4	33,5 ± 14,7
Aitken (10-100 nm) (cm ⁻³)	0,85e3	1,55e3	1,05e3
Αριθμητική συγκέντρωση (cm ⁻³)	1,68e3 (8,7-316 nm)	1,99e3 (7,23-294 nm)	3,47e3 (14,9-723 nm)
Συντελεστής σκέδασης 550 nm	4,42 x 10 ⁻⁵ m ⁻¹	1,83 x 10 ⁻⁵ m ⁻¹	-
Συντελεστής απορρόφησης	6,34 x 10 ⁻⁶ m ⁻¹	1,40 x 10 ⁻⁶ m ⁻¹	-

Πίνακας 6: Παρουσίαση αποτελεσμάτων μετρήσεων σωματιδιακών ενώσεων για τη θερινή και τη χειμερινή περίοδο. Χημική σύσταση αεροζόλ.

Παράμετρος	Σταθμός Φοινοκαλιάς (θερινή περίοδος)	Σταθμός Φοινοκαλιάς (χειμερινή περίοδος)	Αιγαίο Πέλαγος (θερινή περίοδος)
SO ₂ (μg/m ³)	6,88 ± 0,96	2,36 ± 0,38	8,51
NO ₃ (μg/m ³)	2,75 ± 0,41	1,53 ± 0,23	2,86
Cl (μg/m ³)	2,28 ± 0,36	2,06 ± 0,30	1,98
NH ₄ (μg/m ³)	2,38 ± 0,38	0,77 ± 0,086	1,53
Λεπτά(PM ₁) Σωματίδια σκόνης (ng/m ³)	455 ± 458	220 ± 96	490 ± 329
Χονδρά(PM ₁₀ -PM ₁) Σωματίδια σκόνης (ng/m ³)	3215 ± 3373	553 ± 373	7016 ± 5015
Λεπτά(PM ₁) Ιχνοστοιχεία (ng/m ³)	23 ± 9	11 ± 4	45 ± 8
Χονδρά (PM ₁₀ -PM ₁) Trace Elements (ng/m ³)	14 ± 6	5 ± 2	28 ± 8
BC (μg/m ³)	0,44 ± 0,16	0,15 ± 0,04	0,63 ± 0,22
OC (μg/m ³)	1,32 ± 0,61	0,45 ± 0,19	3,64 ± 0,62

Πίνακας 7: Παρουσίαση αποτελεσμάτων μετρήσεων αερίων ενώσεων για τη θερινή και τη χειμερινή περίοδο.

Παράμετρος	Σταθμός Φοινοκαλιάς (θερινή περίοδος) (ppbv)	Σταθμός Φοινοκαλιάς (χειμερινή περίοδος) (ppbv)	Αιγαίο Πέλαγος (θερινή περίοδος) (ppbv)
O ₃	60	41,7	5,94 ¹
NO ₂	2,25 ¹ (10-20/7)	0,52 ¹	7,1 ¹
NO	<0,05	<0,05	
SO ₂	0,84 ²		1,56 ²
HNO ₃	0,45 ² (20-30/7) 0,15 ³ (10-20/7)	0,04 ³	0,33 ²
HONO	0,13 ³ (10-20/7)	0,07 ³	0,12 ²
HCl			5,37 ²
NH ₃			0,87 ²

¹ Από μετρήσεις με πρωτότυπους ανιχνευτές όζοντος και διοξειδίου του αζώτου με τη μέθοδο της χημειω-
ταύγειας.

² Από μετρήσεις με δακτυλιοειδή απογυμνωτή (annular denuder).

³ Από μετρήσεις με πρωτότυπη τεχνική απογύμνωσης μέσω διάχυσης σε υγρό (wet effluent diffusion
denuder)/ανίχνευση με τη μέθοδο της χημειωταύγειας.

Οι αυξημένες συγκεντρώσεις ατμοσφαιρικών αιωρούμενων σωματιδίων κατά τη θερινή περίοδο οφείλονται κυρίως σε επαναιώρηση σκόνης από το έδαφος, η οποία παράγεται τοπικά ή μεταφέρεται από περιφερειακές πηγές. Η υπόθεση αυτή υποστηρίζεται από τη μεγάλη αύξηση στη συγκέντρωση χονδρών σωματιδίων, όπως προέκυψε από τις μετρήσεις της θερινής περιόδου. Από την άλλη πλευρά, οι αριθμητικές συγκεντρώσεις των σωματιδίων εμφανίζονται υψηλότερες κατά τη χειμερινή περίοδο, κυρίως λόγω αυξημένης συνεισφοράς από σωματίδια με μεγέθη στην περιοχή Aitken. Η απουσία άμεσων πηγών εκπομπής στην περιοχή και η σποραδική φύση των μέγιστων στις συγκεντρώσεις τους (Smolik et al., 2003) οδηγεί στην υπόθεση ότι υπεύθυνα για τις παρατηρήσεις αυτές κατά τη χειμερινή περίοδο ήταν επεισόδια πυρηνοποίησης τα οποία πραγματοποιήθηκαν αντίθετα στην κατεύθυνση του ανέμου (upwind).

Οι μετρήσεις στο Αιγαίο Πέλαγος πραγματοποιήθηκαν σε μια περίοδο όπου επικρατούσαν στάσιμες μετεωρολογικές συνθήκες στην περιοχή και καταδεικνύουν σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις μάζας και αριθμού αεροζόλ, οι οποίες πιθανώς οφείλονται σε τοπικές χερσαίες πηγές και παραπλέοντα πλοία. Ανάλογη συμπεριφορά παρατηρήθηκε στο σταθμό Φοινοκαλιάς κατά την αντίστοιχη χρονική περίοδο.

3. Παρουσίαση αποτελεσμάτων προσομοιώσεων

3.1 Εισαγωγή

Η ανάλυση των προσομοιώσεων έχει διαχωριστεί σε δύο χρονικές περιόδους (θερινή και χειμερινή). Η θερινή περίοδος (13-16 Ιουλίου και 26-30 Ιουλίου) στοχεύει στην εξέταση των διεργασιών και των παραμέτρων που επηρεάζουν τα τοπικά επίπεδα ρύπανσης. Η χειμερινή περίοδος (7-14 Ιανουαρίου) συντελεί στη μελέτη των εποχιακών μεταβολών των ρύπων στην περιοχή. Παράλληλα στοχεύει στην εύρεση των συγκεντρώσεων υποβάθρου στην ατμόσφαιρα της Κρήτης. Παράλληλα με τις συγκρίσεις με τα αποτελέσματα των μετρήσεων πεδίου στο σταθμό Φοινοκαλιάς, έγινε μια προσπάθεια παρακολούθησης της πορείας του πλοίου, για την περίοδο 26-29 Ιουλίου, 2000.

3.2 Ατμοσφαιρικές συνθήκες και Μετεωρολογία

Οι συνοπτικές συνθήκες πάνω από την Κεντρική και Ανατολική Μεσόγειο τον Ιούλιο του 2000 χαρακτηρίστηκαν από ένα σύστημα υψηλών πιέσεων πάνω από την Κεντρική και Ανατολική Μεσόγειο και τη Βόρεια Αφρική. Η διέλευση πάνω από τα σχετικά ρηχά εμπόδια πάνω από τη Νότια Ευρώπη, προς τα Βαλκάνια και τη Μαύρη Θάλασσα, είχε σαν αποτέλεσμα την ενίσχυση της βαθμίδας πίεσης πάνω από τη ΝΔ Τουρκία και τα Στενά των Δαρδανελίων. Αποτέλεσμα αυτού ήταν η επικράτηση Δυτικής ροής την 15^η και 16^η Ιουλίου, ενώ, τις επόμενες 7 ημέρες, υπήρξε επικράτηση των Ετησίων (Μελτέμια). Η εξασθένηση της βαθμίδας πίεσης πάνω από τη ΝΔ Τουρκία είχε σαν συνέπεια την επέκταση των υψηλών πιέσεων προς τα ανατολικά. Ένα ασθενές Βόρειο ρεύμα αέρα εγκαταστάθηκε πάνω από το κεντρικό και ΝΑ Αιγαίο Πέλαγος, ενώ ευνοήθηκε η ανάπτυξη κυκλοφορίας μέσης κλίμακας στις ηπειρωτικές αλλά και παραθαλάσσιες περιοχές της Ελλάδας και της Τουρκίας.

Μετά τη διέλευση του συστήματος χαμηλών πιέσεων, επικράτησε σταδιακή εγκατάσταση του Βόρειου ρεύματος των Ετησίων. Μεταξύ 18 – 28 Ιουλίου 2000, οι αέριες μάζες έφταναν στο σταθμό Φοινοκαλιάς από Βόρειες διευθύνσεις, με προέλευση κατά κύριο λόγο από τη Δυτική ακτή της Μαύρης Θάλασσας και, κατά τις τελευταίες 3 ημέρες της περιόδου, κατά τις οποίες παρατηρήθηκαν οι μέγιστες συγκεντρώσεις μάζας αιωρουμένων σωματιδίων, από το Αιγαίο Πέλαγος. Κατά τις τελευταίες δύο ημέρες, οι ρετροπορείες δείχνουν προέλευση των αερίων μαζών από τη Βόρεια Κρήτη. Οι αέριες μάζες κινήθηκαν αρχικά προς Αφρική και στη συνέχεια άλλαξαν κατεύθυνση, προσεγγίζοντας τελικά το σταθμό Φοινοκαλιάς από τα ΝΑ.

Κατά τη χειμερινή περίοδο, οι μετεωρολογικές συνθήκες χαρακτηρίστηκαν από ένα χαμηλό σύστημα πιέσεων, το οποίο στις 6 Ιανουαρίου εγκαταστάθηκε πάνω από το ανατολικό τμήμα της Μεσογείου. Μια σχετικά ισχυρή Βόρεια ροή ήταν εμφανής πάνω από τη ΒΑ Μεσόγειο, η οποία εξασθένησε κατά τις επόμενες 24 ώρες, καθώς το σύστημα χαμηλών πιέσεων απομακρύνθηκε προς τη Μέση Ανατολή. Προς τα Δυτικά, ένα εκτεταμένο βαρομετρικό χαμηλό από τον Ατλαντικό κάλυπτε την Κεντρική και Νότια Ευρώπη. Το σύστημα αυτό διήλθε πάνω από την Κεντρική Μεσόγειο στις 8 Ιανουαρίου και στη συνέχεια κινήθηκε ΒΑ πάνω από τα Βαλκάνια, προς τη Μαύρη Θάλασσα. Από την 8^η προς την 9^η Ιανουαρίου μια Νότια συνοπτική ροή εγκαταστάθηκε πάνω από την περιοχή ενδιαφέροντος. Η σταδιακή απομάκρυνση του συστήματος χαμηλών πιέσεων προς την κατεύθυνση της Μαύρης Θάλασσας είχε σαν αποτέλεσμα τη σταδιακή ανάπτυξη ενός υψηλού βαρομετρικού συστήματος πάνω από την Κεντρική Μεσόγειο. Τη 10^η Ιανουαρίου μια σχετικά ισχυρή ΒΔ συνοπτική ροή εμφανίστηκε πάνω από το κεντρικό και ΝΑ τμήμα της Μεσογείου, η οποία εξασθένησε τις επόμενες 24 ώρες. Στις 11 και 12 Ιανουαρίου η συνοπτική ροή πάνω από την περιοχή ενδιαφέροντος ήταν σχετικά ασθενής. Η ροή του ανέμου πάνω από την ξηρά καθοριζόταν από τα τοπογραφικά χαρακτηριστικά της κάθε περιοχής. Πάνω από τη θαλάσσια περιοχή του Αιγαίου εγκαταστάθηκε ένα ασθενές Βόρειο ρεύμα, ενώ πάνω από την κεντρική Μεσόγειο και το Ιόνιο Πέλαγος η συνοπτική ροή ήταν Δυτική. Τη 13^η Ιανουαρίου ένα νέο χαμηλό βαρομετρικό κατέφθασε στην κεντρική Μεσόγειο από τα Δυτικά, ενώ ένα ισχυρό αντικυκλωνικό σύστημα επικράτησε πάνω από την κεντρική και Ανατολική Ευρώπη. Οι συνοπτικές αυτές συνθήκες ευνόησαν την ανάπτυξη μιας ισχυρής βαθμίδας πίεσης πάνω από τη ΒΑ

Μεσόγειο. Μια ισχυρή Νότια ροή ήταν εμφανής πάνω από το Ιόνιο Πέλαγος και το Νότιο τμήμα του Αιγαίου Πελάγους, ενώ μια ισχυρή Α-ΒΑ ροή επικράτησε προς τα Βόρεια.

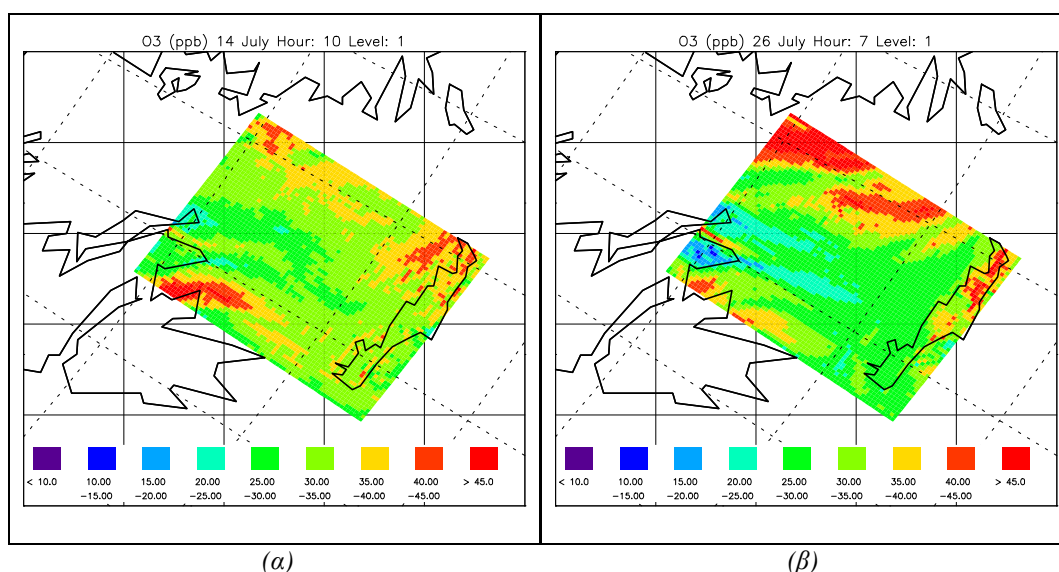
3.3 Θερινή περίοδος προσομοιώσεων

3.3.1 Αέρια φάση

Στην ενότητα αυτή θα εξεταστούν οι ρύποι οι οποίοι σχετίζονται με την εμφάνιση όζοντος στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας. Εξετάζεται η συμβολή των οξειδίων του αζώτου (NO_x και NO_y) και συγκρίνονται τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων με μετρήσεις στο σταθμό υποβάθρου της Φοινοκαλιάς. Γίνεται μια σύντομη επισκόπηση στην επίδραση των υδρογονανθράκων στην παραγωγή και κατανάλωση όζοντος σε αστικές και υπαίθριες περιοχές, με εστίαση στην εμφάνιση βιογενών υδρογονανθράκων στην περιοχή και στην επίδρασή τους στα τοπικά επίπεδα όζοντος. Τέλος, εξετάζονται αέριοι ρύποι οι οποίοι συμβάλλουν στην εμφάνιση σωματιδίων στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας (HNO_3 , NH_3 , HCl , SO_2).

Ι. Όζον και πρόδρομοι ρύποι (NO_x)

Η εμφάνιση όζοντος στην ατμόσφαιρα μιας περιοχής συνδέεται με την ύπαρξη σε αυτήν οξειδίων του αζώτου και υδρογονανθράκων, καθώς το όζον, ως ρύπος δευτερογενής, δεν εκπέμπεται απ' ευθείας από πηγές. Σημαντικό ρόλο στα ατμοσφαιρικά επίπεδα όζοντος διαδραματίζει επίσης η μεταφορά του από τον άνεμο, καθώς σε περιβάλλοντα μακριά από τους αστικούς πυρήνες, όπου οι φωτοχημικές διεργασίες δεν είναι ιδιαίτερα αυξημένες, το όζον είναι δυνατό να παραμείνει έως και 5-6 ημέρες στην ατμόσφαιρα. Ο υψηλός αυτός, σχετικά, χρόνος παραμονής, επιτρέπει τη μεταφορά του σε μεγάλες αποστάσεις (διασυννοριακή μεταφορά). Η εξάρτηση από το τοπικό πεδίο ανέμου έχει ως αποτέλεσμα η χωρική κατανομή του όζοντος (Σχήμα 19) να διαφοροποιείται κατά τρόπο ανεξάρτητο από ημέρα σε ημέρα.

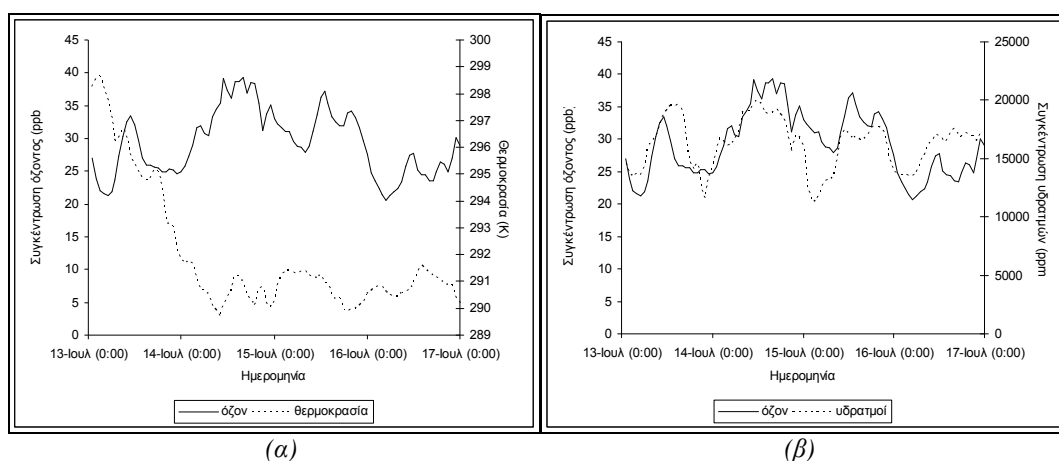


Σχήμα 19: Χωρική κατανομή όζοντος στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου. Διαφαίνεται η διασυννοριακή μεταφορά του, μέσω των πλευρικών ορίων της εξεταζόμενης περιοχής. Επίσης η παραγωγή του εκτός των αστικών πυρήνων και η καταστροφή του μέσα σε αυτούς¹.

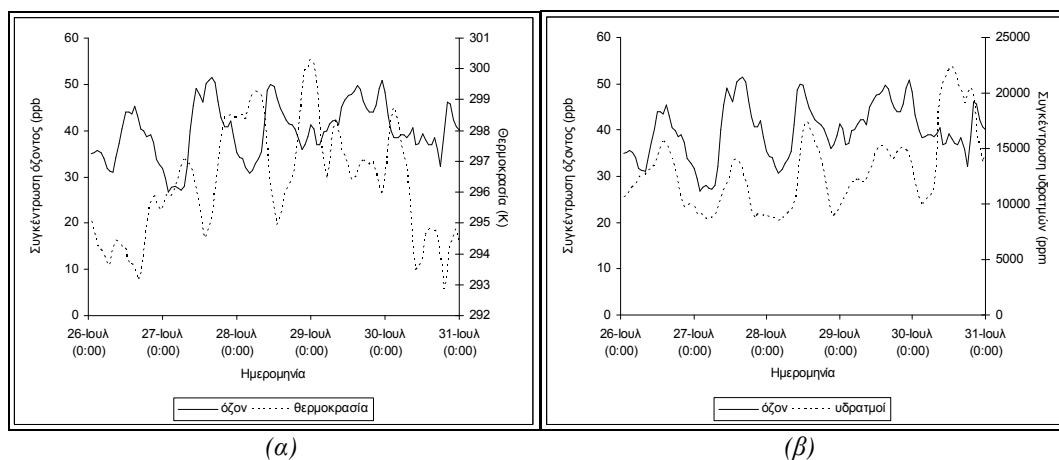
Η μέση συγκέντρωση όζοντος στο σταθμό υποβάθρου της Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 13-16 Ιουλίου, βρέθηκε ίση προς 29,2 ppb. Τα επίπεδα αυτά είναι χαμηλά, (καθώς προσεγγίζουν τις χειμερινές συγκεντρώσεις όζοντος). Η απόκλιση από τη μέση μετρηθείσα συγκέντρωση κατά την ίδια περίοδο

¹ Προσομοιώσεις.

(49,29 ppb, σφάλμα¹ προσομοιώσεων: 40,18%) οφείλεται στη χρήση πλευρικών οριακών συγκεντρώσεων από το μοντέλο NILU-CTM, όπου, όπως έχει αναφερθεί, οι συγκεντρώσεις όζοντος είναι υποτιμημένες, κατά τη θερινή περίοδο. Παρά την αναμενόμενη όμως υποτίμηση των επιπέδων όζοντος, η επιλογή για τη χρήση των συγκεκριμένων δεδομένων βασίστηκε, όπως αναφέρθηκε, στη βελτιωμένη χωρική και χρονική τους ανάλυση, σε σχέση με τα δεδομένα από το μοντέλο UNIAERO/EMEP, η οποία εξασφαλίζει ορθότερη και ρεαλιστικότερη προσομοίωση των χωρικών και χρονικών μεταβολών των ατμοσφαιρικών ρύπων. Μετά το πέρας της παρούσας ανάλυσης, θα παρουσιαστούν σε συντομία αποτελέσματα για το όζον, από προσομοιώσεις οι οποίες πραγματοποιήθηκαν με δεδομένα πλευρικών ορίων από το μοντέλο UNIAERO/EMEP.



Σχήμα 20: Σύγκριση χρονικής μεταβολής όζοντος και (α) θερμοκρασίας, (β) υδρατμών, κατά την περίοδο 13-16 Ιουλίου, 2000².



Σχήμα 21: Σύγκριση χρονικής μεταβολής όζοντος και (α) θερμοκρασίας, (β) υδρατμών, κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου, 2000¹.

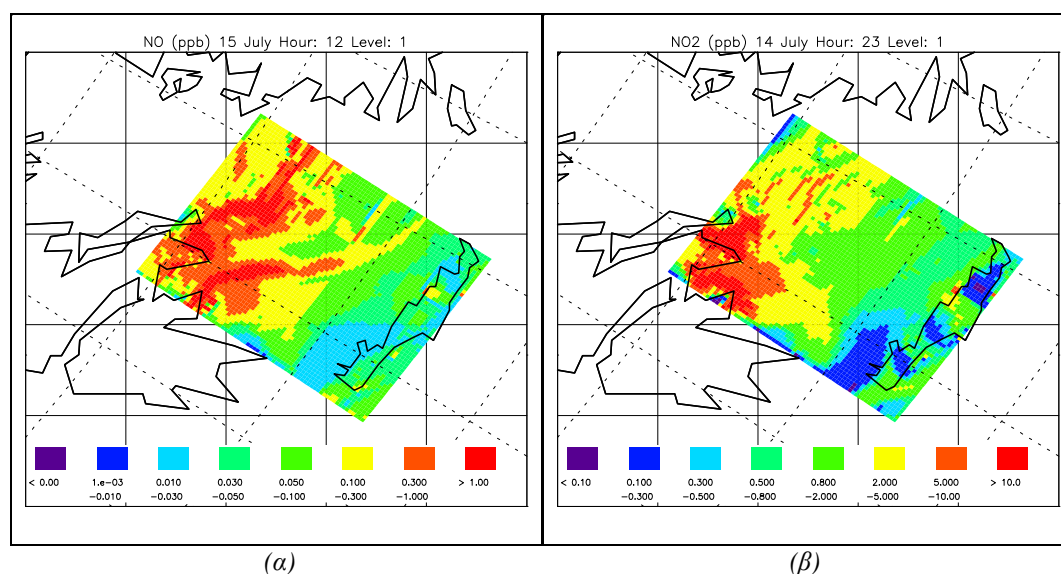
Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η εξεταζόμενη θερινή περίοδος εμπεριέχει ιδιομορφίες, οι οποίες οφείλονται στην εμφάνιση νέφους καπνού (Κουβαράκης, 2002) στην περιοχή πάνω από το Νότιο Αιγαίο Πέλαγος (13-18 Ιουλίου) και η οποία είναι δυνατό να προκάλεσε τη μείωση που παρατηρήθηκε στις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις όζοντος κάτω από τα συνηθισμένα επίπεδα (Σχήμα 23(α)). Η ελάττωση του όζοντος στις μετρήσεις πιθανώς οφείλεται σε καταστροφή του από τις αυξημένες συγκεντρώσεις NO_x. Μέγιστη συγκέντρωση όζοντος στις προσομοιώσεις (39,26 ppb) διαπιστώθηκε στις

¹ Το σφάλμα για τους αέριους ρύπους έχει υπολογιστεί από την $\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|C_{pi} - C_{oi}|}{C_{oi}}$, όπου N ο αριθμός των τιμών και C η μέση ωριαία συγκέντρωση όζοντος (οι δείκτες p και o αναφέρονται αντίστοιχα σε προσομοιώσεις και παρατηρήσεις).

² Προσομοιώσεις.

14 Ιουλίου (16:00) (Σχήμα 23(α)). Κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου, τα επίπεδα όζοντος αυξήθηκαν ελαφρώς (μέση τιμή περιόδου: 39,94 ppb, σφάλμα: 30,09%), με τις μέγιστες συγκεντρώσεις στις προσομοιώσεις να ανέρχονται έως και τα 51,44 ppb (27 Ιουλίου, 16:00) (Σχήμα 23(β)). Συγκεντρώσεις όζοντος παραπλήσιες της μέγιστης τιμής του σημειώθηκαν επίσης την 29^η Ιουλίου (23:00). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στην εργασία του Κουβαράκη (2002), η μέση τιμή του όζοντος τον Ιούλιο στο σταθμό Φοινοκαλιάς είναι 64,6 ppb. Η τιμή αυτή προέκυψε από μετρήσεις κατά την περίοδο Σεπτέμβριος 1999 - Φεβρουάριος 2001.

Η σύγκλιση μεταξύ μετρήσεων και προσομοιώσεων, όσον αφορά στη χρονική μεταβολή του όζοντος, είναι βελτιωμένη κατά την περίοδο 13-16 Ιουλίου. Σύμφωνα με τις προσομοιώσεις, η εμφάνιση όζοντος στο σταθμό της Φοινοκαλιάς τη 13^η Ιουλίου οφείλεται κυρίως σε μεταφορά και, σε μικρότερο βαθμό, σε παράλληλη παραγωγή του από αέριες μάζες οι οποίες διεισδύουν από τα Δυτικά όρια του πλέγματος. Η μεταφορά όζοντος και προδρόμων ρύπων του από την Αθήνα και γενικότερα την ηπειρωτική Ελλάδα συνεισέφερε σε μικρό, επίσης, ποσοστό. Την επόμενη ημέρα, Β-ΒΑ άνεμοι μεταφέρουν υψηλές ποσότητες όζοντος από τη Βόρεια Ελλάδα και τα παράλια της Τουρκίας. Μετά τις πρώτες απογευματινές ώρες, ο άνεμος πνέει από κατευθύνσεις ΒΔ και στη συνέχεια Δυτικές (επίδραση από Αθήνα και Δυτική Μεσόγειο). Το πεδίο ανέμου δε διαφοροποιείται σημαντικά τη 15^η Ιουλίου, όμως οι ρυπασμένες αέριες μάζες από την Αθήνα επηρεάζουν περισσότερο το Αιγαίο Πέλαγος, και σε μικρότερο βαθμό το σταθμό. Παράλληλα, οι συγκεντρώσεις στα Δυτικά όρια της πλεγματικής περιοχής είναι χαμηλές. Η αύξηση του όζοντος τις μεσημβρινές ώρες οφείλεται κυρίως σε τοπική επίδραση από την ευρύτερη περιοχή του Ηρακλείου. Αντίθετα, τις βραδινές ώρες οφείλεται περισσότερο σε αυξημένη διακρατική μεταφορά από Δυτικές κατευθύνσεις. Την τελευταία ημέρα (16 Ιουλίου), χαμηλές συγκεντρώσεις όζοντος και προδρόμων ρύπων του μεταφέρονται από τα Δυτικά όρια της περιοχής. Μικρή αύξησή τους από τη ΝΔ γωνία δημιουργεί τη μικρή κορυφή της 16^{ης} Ιουλίου (Σχήμα 23α).



Σχήμα 22: Χωρική κατανομή (α) NO και (β) NO₂ στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, κατά τη θερινή περίοδο προσομοιώσεων¹.

Στις μετρήσεις, η μικρή αύξηση του όζοντος τη 13^η Ιουλίου οφείλεται σε μεταβολή της προέλευσης των αερίων μαζών τις απογευματινές ώρες από Αφρικανικές σε Ευρωπαϊκές περιοχές και συνεπώς στην επίδραση ελαφρώς πιο ρυπασμένων μαζών. Κατά ανάλογο τρόπο ερμηνεύονται οι υπόλοιπες αυξομειώσεις στις μετρηθείσες συγκεντρώσεις όζοντος (Σχήμα 23), με την επίδραση ρυπασμένων αερίων μαζών Ευρωπαϊκής προελεύσεως να προκαλεί άνοδο των τοπικών επιπέδων όζοντος. Η ελάττωση των συγκεντρώσεων όζοντος στο σταθμό (μετρήσεις) οφείλεται σε πιο καθαρές αέριες μάζες, προερχόμενες από τη Μεσόγειο και τον Ατλαντικό Ωκεανό. Συνεπώς, οι διαφορές μεταξύ μετρήσεων

¹ Προσομοιώσεις.

και προσομοιώσεων οφείλονται κυρίως στην προέλευση των αερίων μαζών, η οποία μπορεί να είναι διαφορετική από την κατεύθυνση πνοής του ανέμου στην περιοχή. Επίσης, η θερμοκρασία η οποία είχε προβλεφθεί από το μετεωρολογικό μοντέλο RAMS ήταν χαμηλή, για τη συγκεκριμένη εποχή του έτους, στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας. Η διαφορά αυτή αναμένεται ότι θα έχει επηρεάσει τα τοπικά επίπεδα όζοντος, στις περιπτώσεις που η εμφάνισή του οφείλεται σε τοπική παραγωγή (λόγω φωτοχημικών αντιδράσεων μεταξύ ρύπων από τοπικές εκπομπές ή εκπομπές οι οποίες μεταφέρθηκαν από τον άνεμο στην περιοχή του σταθμού).

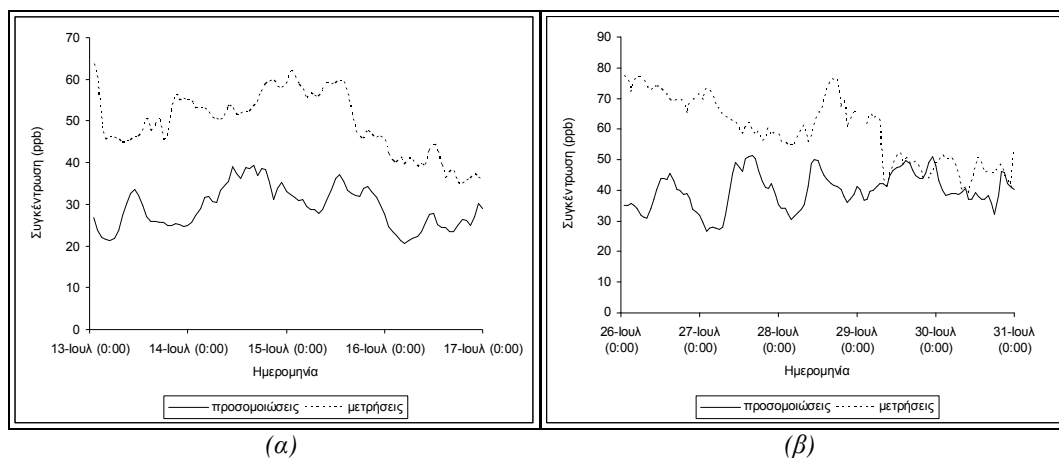
Κατά τη δεύτερη θερινή περίοδο προσομοίωσης, τα ατμοσφαιρικά επίπεδα όζοντος παρουσιάζουν πτωτική τάση στις μετρήσεις, η οποία είναι δυνατό να οφείλεται στην παρουσία νέφους σκόνης από την 27^η Ιουλίου, η επίδραση του οποίου ήταν εμφανής στις μετρήσεις όζοντος μέχρι και την τελευταία ημέρα προσομοίωσης (30 Ιουλίου). Η ελάττωση του όζοντος λόγω αυξημένης ξηρής εναπόθεσης στην επιφάνεια της σκόνης (και γενικότερα των σωματιδίων) εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις τους στην ατμόσφαιρα και δεν έχει προσδιοριστεί πειραματικά για τη συγκεκριμένη περίπτωση. Η επίδραση νεφών από σωματίδια σκόνης δεν περιλαμβάνεται στις προσομοιώσεις, με αποτέλεσμα οι προκαλούμενες αυξομειώσεις στα επίπεδα όζοντος να μην είναι δυνατό να προβλεφθούν.

Η εμφάνιση όζοντος στο σταθμό της Φοινοκαλιάς, αλλά και ολόκληρο το Αιγαίο Πέλαγος, κατά την περίοδο αυτή, οφείλεται και πάλι στη μεταφορά του από εξωτερικές του πλέγματος περιοχές, η οποία καθορίζεται από την κατεύθυνση πνοής του ανέμου. Οι μεγαλύτερες διακυμάνσεις στις προσομοιώσεις, κατά την περίοδο 26-29 Ιουλίου, οφείλονται πιθανώς σε υψηλότερους ρυθμούς καταστροφής και επανασηματισμού του όζοντος στην περιοχή της Αθήνας, οι οποίοι διαπιστώθηκαν από τα διαγράμματα χωρικής κατανομής όζοντος στην περιοχή (Σχήμα 37). Η αύξηση στις μετρήσεις όζοντος την περίοδο 28-29 Ιουλίου οφείλεται επιπρόσθετα στα υψηλότερα, από την περίοδο 13-16 Ιουλίου, επίπεδα NO₂ στην περιοχή (Σχήμα 24), τα οποία προήλθαν από τη μεταφορά ρυπασμένων αερίων μαζών από τη Αθήνα, λόγω της επικράτησης, την περίοδο αυτή, ΒΔ ανέμων στην περιοχή. Πολύ καλή ταύτιση μετρήσεων και προσομοιώσεων παρατηρείται μετά τις μεσημβρινές ώρες της 29^{ης} Ιουλίου. Η ταύτιση αυτή είναι πιθανό να οφείλεται στην πτώση της θερμοκρασίας τις ημέρες αυτές, με αποτέλεσμα η διαφορά της από τις τιμές της στις προσομοιώσεις να μην υπερβαίνει τους 3°C, για την 29^η Ιουλίου.

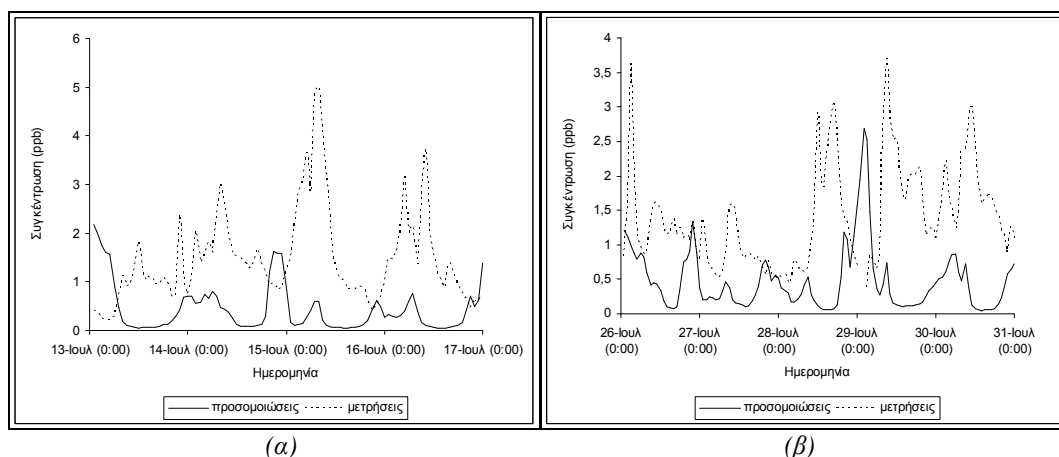
Η τοπική παραγωγή όζοντος εξαρτάται από τα τοπικά επίπεδα οξειδίων του αζώτου και υδρογονανθράκων. Στους υδρογονάνθρακες θα γίνει σύντομη αναφορά σε επόμενη ενότητα. Τα οξείδια του αζώτου είναι ρύποι ανθρωπογενείς και συνεπώς οι συγκεντρώσεις τους είναι υψηλότερες στις αστικές περιοχές. Λόγω της μεγάλης χημικής τους δραστηριότητας δεν παραμένουν στην ατμόσφαιρα για μεγάλα χρονικά διαστήματα, τα οποία να επιτρέπουν τη μεταφορά τους σε μεγάλες αποστάσεις. Ωστόσο, σε μεσοσκοπική κλίμακα, μειωμένες συγκεντρώσεις οξειδίων του αζώτου μεταφέρονται από την Αθήνα, πάνω από το Αιγαίο Πέλαγος. Παράλληλα, το ίδιο το Αιγαίο Πέλαγος χαρακτηρίζεται από σχετικά υψηλές εκπομπές οξειδίων του αζώτου, οι οποίες προέρχονται από τις τοπικές θαλάσσιες συγκοινωνίες.

Όσον αφορά στη χρονική μεταβολή των οξειδίων του αζώτου, η σύγκριση μεταξύ προσομοιώσεων και μετρήσεων στη Φοινοκαλιά είναι ικανοποιητική, ιδιαίτερα στην περίπτωση του NO. Οι χαμηλές όμως συγκεντρώσεις του NO₂ στις προσομοιώσεις αποτελούν επιπρόσθετο παράγοντα υποβάθμισης των συγκεντρώσεων όζοντος. Η μέση συγκέντρωση NO, κατά την περίοδο 13-16 Ιουλίου, βρέθηκε 0,036 ppb (μέγιστη τιμή: 0,26 ppb, 15 Ιουλίου, 8:00), ενώ του NO₂ ίση προς 0,43 ppb (μέγιστη τιμή: 2,18 ppb, 13 Ιουλίου, 1:00). Όπως προέκυψε από τις προσομοιώσεις, η εμφάνιση των μέγιστων συγκεντρώσεών τους στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στην Αθήνα (σε κοντινές αποστάσεις από αυτήν), ενώ, στην περιοχή του σταθμού Φοινοκαλιάς, οι τοπικές εκπομπές από το Ηράκλειο φαίνεται να είναι πιο σημαντικές, ιδιαίτερα σε περιόδους που οι άνεμοι πνέουν από την κατεύθυνση της πόλης. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις NO₂ τη 13^η Ιουλίου οφείλονται περισσότερο σε τοπικές εκπομπές, ενώ τη 14^η (23:00) Ιουλίου υπάρχει ενίσχυσή τους και από την περιοχή της πρωτεύουσας. Ελάττωση προκαλείται όταν οι συνθήκες δεν ευνοούν τις τοπικές εκπομπές ή όταν ο άνεμος μεταφέρει μάζες αέρα από περιοχές οι οποίες βρίσκονται έξω από την εξεταζόμενη πλεγματική περιοχή. Λόγω του μικρού χρόνου παραμονής τους στην ατμόσφαιρα, οι συγκεντρώσεις των οξειδίων του αζώτου στα πλευρικά όρια είναι συνήθως χαμηλές, με εξαίρεση, όπως είναι φυσικό, τα

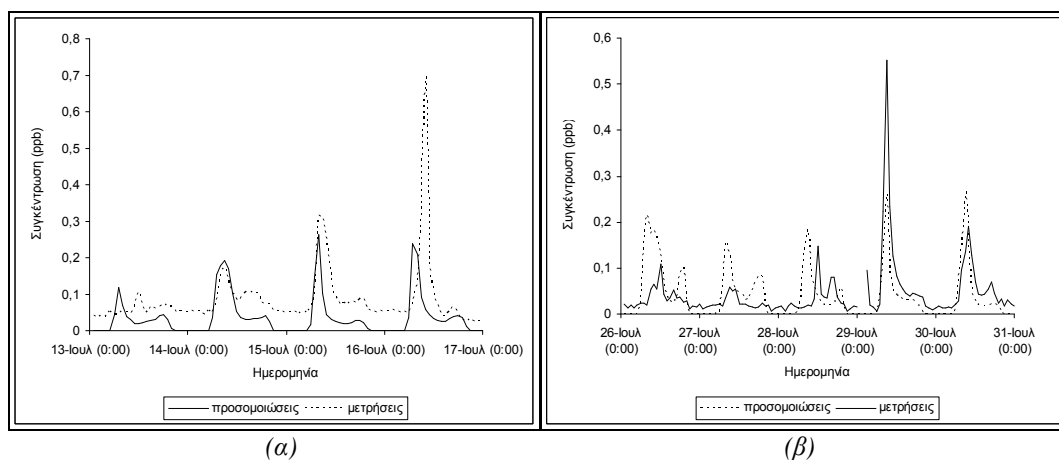
πλευρικά όρια στην περιοχή της Αθήνας και της Πελοποννήσου. Η κορυφή στις συγκεντρώσεις NO_2 τη 14^η Ιουλίου (23:00) οφείλεται σε επίδραση από την Αθήνα, λόγω στροφής του ανέμου από Βόρειες σε ΒΔ διευθύνσεις.



Σχήμα 23: Χρονική διακύμανση όζοντος, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, 2000, (β) 26-30 Ιουλίου, 2000. Σύγκριση με μετρήσεις¹.

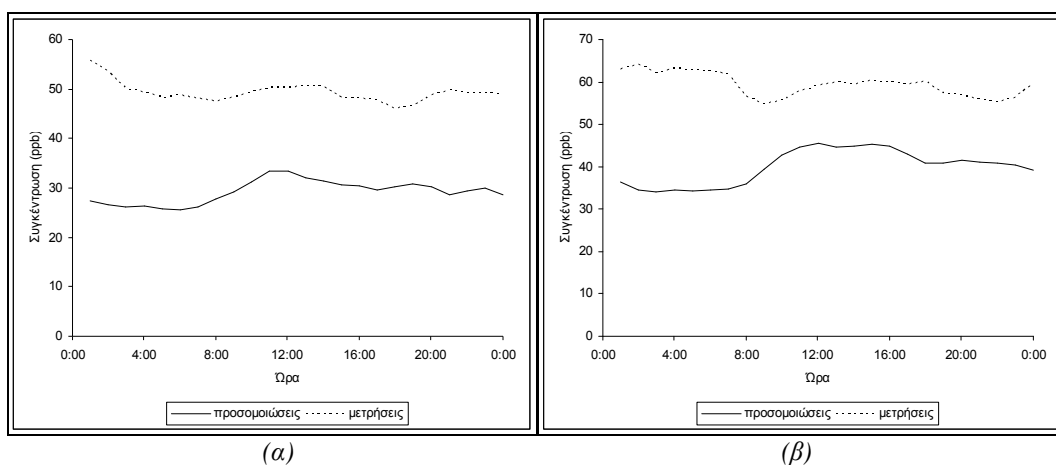


Σχήμα 24: Χρονική διακύμανση διοξειδίου του αζώτου, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, 2000, (β) 26-30 Ιουλίου, 2000. Σύγκριση με μετρήσεις¹.

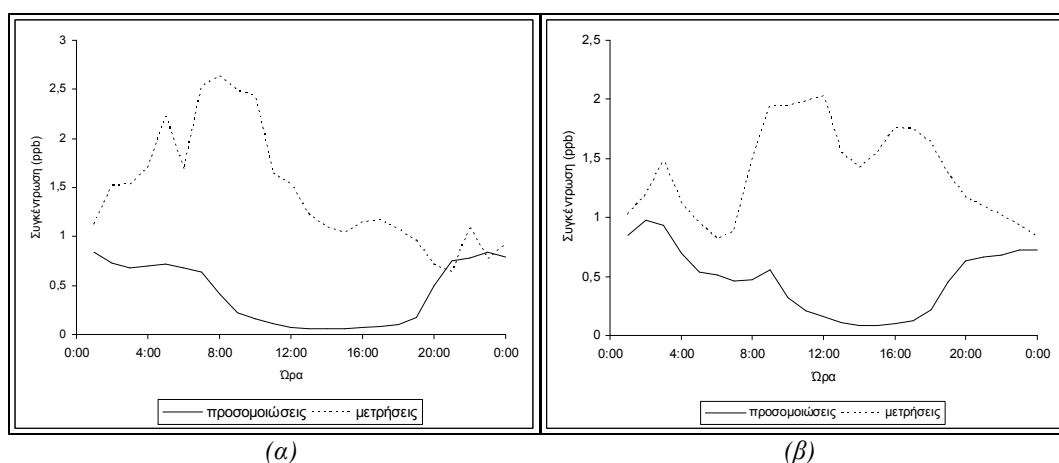


Σχήμα 25: Χρονική διακύμανση μονοξειδίου του αζώτου, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, 2000, (β) 26-30 Ιουλίου, 2000. Σύγκριση με μετρήσεις¹.

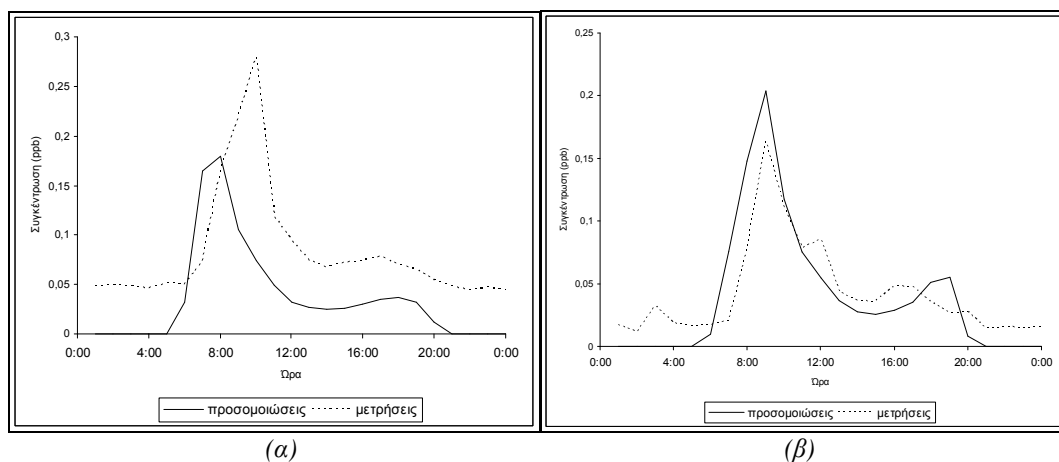
¹ Μετρήσεις από Bardouki et al., 2003.



Σχήμα 26: Ημερήσια διακύμανση όζοντος, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, 2000, (β) 26-30 Ιουλίου, 2000. Σύγκριση με μετρήσεις¹.



Σχήμα 27: Ημερήσια διακύμανση διοξειδίου του αζώτου, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, 2000, (β) 26-30 Ιουλίου, 2000. Σύγκριση με μετρήσεις¹.



Σχήμα 28: Ημερήσια διακύμανση μονοξειδίου του αζώτου, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, 2000, (β) 26-30 Ιουλίου, 2000. Σύγκριση με μετρήσεις¹.

¹ Μετρήσεις από Bardouki et al., 2003.

Κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου, οι μέσες συγκεντρώσεις των οξειδίων του αζώτου NO και NO₂ αυξήθηκαν ελαφρώς σε 0,04 ppb και 0,47 ppb, αντίστοιχα. Οι μέγιστες τιμές, οι οποίες παρατηρήθηκαν στις 28-29 Ιουλίου (0,27 ppb και 2,69 ppb, αντίστοιχα) οφείλονται σε αθροιστικές εκπομπές από το Ηράκλειο και την Αθήνα.

Τα χαμηλά επίπεδα NO_x στις προσομοιώσεις οφείλονται κυρίως στις χαμηλές εκπομπές οξειδίων του αζώτου που αναφέρθηκαν από το πρόγραμμα EMEP και, μερικώς, στις χαμηλές συγκεντρώσεις τους στα πλευρικά όρια της πλεγματικής περιοχής. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι, όπως αναφέρθηκε, για παράδειγμα, για την περίοδο 13-18 Ιουλίου, η θερινή περίοδος χαρακτηρίστηκε από μεγάλο αριθμό δασικών πυρκαγιών, οι οποίες είναι πιθανό να αποτέλεσαν επιπρόσθετο παράγοντα αύξησης των NO_x στην περιοχή (μετρήσεις). Οι συγκεντρώσεις οι οποίες έχουν βρεθεί από τις προσομοιώσεις είναι αντιπροσωπευτικές υπαίθριων περιοχών. Η μέτρηση υψηλότερων συγκεντρώσεων ανθρωπογενών ρύπων πιθανώς αποτελεί ένδειξη ότι στο σταθμό υποβάθρου υπάρχει ισχυρή επίδραση από ρυπασμένες περιοχές.

1.1 Ημερήσια διακύμανση όζοντος και οξειδίων του αζώτου

Η ημερήσια διακύμανση του όζοντος καθορίζεται από τα ατμοσφαιρικά επίπεδα NO_x, τη γεωγραφική θέση (είδος περιβάλλοντος), το βαθμό επίδρασης της περιοχής από μεταφερόμενες αέριες μάζες και την περιεκτικότητά τους σε O₃, καθώς και την ημερήσια διακύμανση του ρυθμού εναπόθεσης. Η μέση ημερήσια μεταβολή των συγκεντρώσεων όζοντος σε όλη τη θερινή περίοδο προσομοιώσεων στο σταθμό Φοινοκαλιάς είναι της τάξης των ~10 ppb (μετρήσεις και προσομοιώσεις). Μέγιστες συγκεντρώσεις βρέθηκαν κατά τη διάρκεια της ημέρας, με κύριο μέγιστο τις πρώτες μεσημβρινές ώρες (11:00-12:00) και ένα ή δύο δευτερεύοντα μέγιστα κατά τις βραδινές ώρες (19:00-20:00 και 23:00). Το εύρος του κύριου μέγιστου είναι διευρυνμένο χρονικά, κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου.

Η σύγκριση με τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τα ημερήσια επίπεδα είναι ικανοποιητική και για τις δύο περιόδους (Σχήμα 26). Η παρέκκλιση στα νυχτερινά επίπεδα όζοντος πιθανώς οφείλεται σε τοπικές αναδιατάξεις στο ύψος αναμίξεως, οι οποίες δεν είναι δυνατό να προβλεφθούν στα 5x5km² χωρικής ανάλυσεως μετεωρολογικά δεδομένα, καθώς και σε παρεκκλίσεις, από τις μετρήσεις, του προφίλ ημερήσιας διακύμανσης NO₂ στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά τη χρονική περίοδο που εξετάζεται (Σχήμα 27). Η σχέση όμως αναλογίας ημερήσιων-νυχτερινών επιπέδων όζοντος, όπως προβλέφθηκε από τις προσομοιώσεις, συμφωνεί με το μέσο ετήσιο προφίλ όζοντος (έτος 1999) στο σταθμό Φοινοκαλιάς, το οποίο εμφανίζει ελάχιστες τιμές κατά τις πρώτες πρωινές ώρες (8:00-9:00), κύριο μέγιστο κατά τη διάρκεια της ημέρας (16:00-18:00) και δευτερεύον μέγιστο τις νυχτερινές ώρες (22:00) (Κουβαράκης, 2002). Η μέση αυτή ημερήσια πορεία θεωρείται χαρακτηριστική παραθαλάσσιων υπαίθριων περιοχών, οι οποίες βρίσκονται σε περιβάλλον όπου υπάρχουν NO_x.

Η ημερήσια διακύμανση του NO₂ εξαρτάται κυρίως από τη διακύμανση του NO και την ύπαρξη ακτινοβολίας, απαραίτητης για την έναρξη της φωτοχημικής δραστηριότητας. Πέρα από τη μετατροπή του σε NO και την παραγωγή O₃, το NO₂ οξειδώνεται κατά τη διάρκεια της ημέρας από τις ρίζες υδροξυλίου, σε HNO₃. Η προβλεπόμενη από το μοντέλο ημερήσια διακύμανση του NO₂ εμφανίζει δύο μέγιστα, κατά τις πρωινές και τις νυχτερινές ώρες (Σχήμα 27). Το κύριο μέγιστο, το οποίο κάνει την εμφάνισή του μετά τη δύση του ήλιου, πιθανώς οφείλεται σε αναπροσαρμογές του στρώματος αναμίξεως, σε συνδυασμό με μείωση της κατανάλωσης και παραγωγή NO₂ κατά τη διάρκεια της νύχτας (για παράδειγμα από την αντίδραση NO+NO₃). Η μείωση του ύψους αναμίξεως κατά τη διάρκεια της νύχτας έχει σαν αποτέλεσμα τη συσσώρευση των ποσοτήτων NO₂ που παρήχθησαν από φωτοχημικές διεργασίες (μετατροπή NO+O₃ σε NO₂) λίγο πριν τη δύση του ήλιου. Πράγματι, παρατηρείται μικρή αύξηση NO και ταυτόχρονη μείωση O₃ αργά το απόγευμα, λίγο πριν την αύξηση NO₂ (Σχήματα 27, 28). Η απουσία ηλιακής ακτινοβολίας για την κατανάλωση του NO₂ κατά τη διάρκεια της νύχτας επιτείνει τη συσσώρευση και συνεπώς την αύξηση των συγκεντρώσεων. Το πρωινό μέγιστο στο NO₂ βρίσκεται σε συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα και οφείλεται επίσης στη μετατροπή του NO που εκπέμπεται κυρίως από την κίνηση των τροχοφόρων, σε NO₂. Η μετατροπή αυτή γίνεται είτε μέσω αντίδρασης με όζον (οπότε δεν οδηγούμαστε σε παραγωγή όζοντος), είτε μέσω ριζών RO₂^{*} (οπότε επέρχεται παραγωγή όζοντος). Το μοντέλο δεν προβλέπει τα μέγιστα τα

οποία οφείλονται στην διακύμανση της κίνησης των τροχοφόρων κατά τη διάρκεια της ημέρας (διατήρηση των πρωινών (7:00) υψηλών συγκεντρώσεων μέχρι τις 10:00, εμφάνιση δευτερευόντων αυξήσεων στις 12:00 και στις 16:00), καθώς δεν έχουν εισαχθεί ανάλογες παράμετροι στις εκπομπές NO και NO₂.

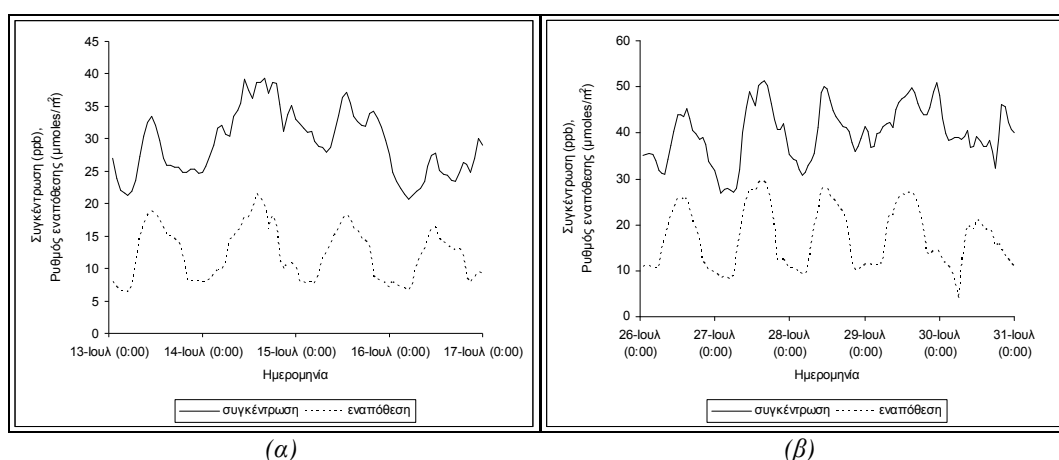
Η ημερήσια διακύμανση του NO₂, όπως έχει προβλεφθεί από τις προσομοιώσεις, προσομοιάζει τις αναμενόμενες μεταβολές στα επίπεδα NO₂, σε μια περιοχή με χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπων (σταθμός υποβάθρου). Η μετρηθείσα ημερήσια διακύμανση του διοξειδίου του αζώτου προσομοιάζει περισσότερο τη διακύμανση σε περιοχές με επιδράσεις από ανθρωπογενή ρύπανση. Οι επιδράσεις αυτές πιθανώς οφείλονται στην αυξημένη τουριστική κίνηση που παρατηρείται στην περιοχή κατά τη θερινή περίοδο. Όπως θα δειχθεί αργότερα, η σύγκλιση μετρήσεων και προσομοιώσεων για τη χειμερινή περίοδο, όταν η τοπική τουριστική κίνηση είναι ελαττωμένη, είναι πολύ καλή, γεγονός το οποίο ενισχύει τον παραπάνω ισχυρισμό.

Το NO εμφανίζει μέγιστες τιμές κατά τις πρώτες πρωινές ώρες (9:00) και ένα δευτερεύον μέγιστο το βράδυ (7:00). Οι αυξημένες τιμές NO κατά τις πρωινές ώρες αποδίδονται στην αύξηση της κυκλοφορίας των οχημάτων. Η ημερήσια διακύμανση NO δεν είναι πολύ έντονη, λόγω της απουσίας κυκλοφοριακού φόρτου στην περιοχή του σταθμού Φοινοκαλιάς. Επίσης, λόγω του γεγονότος ότι η χρονική ανάλυση των εκπομπών δεν επιτρέπει την παρακολούθηση της ημερήσιας διακύμανσης των ρύπων που οφείλονται στην κίνηση των τροχοφόρων (αφού έχει εισαχθεί ημερήσια διακύμανση μόνο ανάλογα με το εάν είναι ημέρα-νύχτα), με αποτέλεσμα οι παρατηρούμενες μεταβολές στις μετρήσεις να μην παρατηρούνται στις προβλέψεις του μοντέλου. Παρατηρείται μικρή αύξηση της τιμής του πρωινού μέγιστου NO και NO₂ κατά την περίοδο 26-30, καθώς και μικρή χρονική μετακίνησή του (Σχήματα 27β, 28β). Οι διαφοροποιήσεις αυτές έχουν προβλεφθεί από το μοντέλο UAM-AERO.

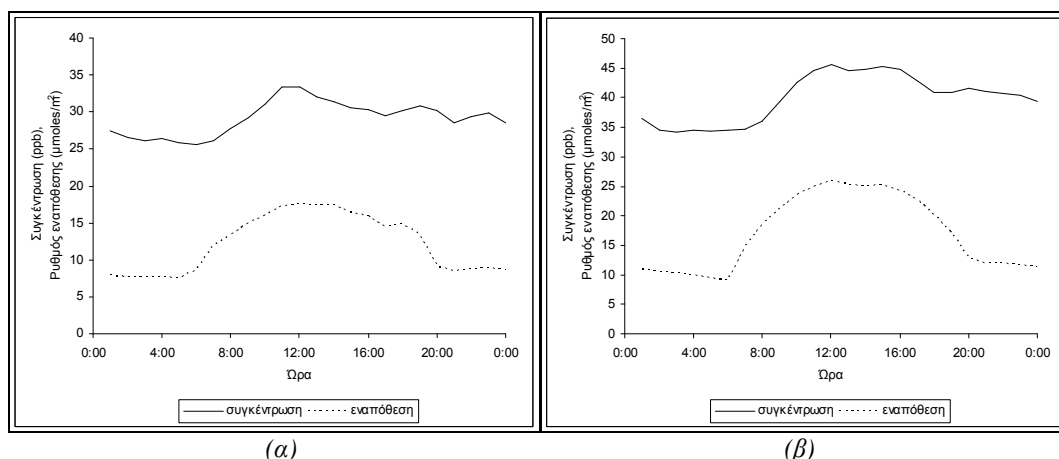
Η παραπάνω ημερήσια διακύμανση μπορεί να εξηγήσει τη μεταβολή, κατά τη διάρκεια ενός εικοσιτετραώρου, στις τιμές όζοντος στην περιοχή, όπως προβλέφθηκαν από τις προσομοιώσεις, καθώς και τη διαφοροποίησή τους από τις μετρήσεις. Οι έλλειψη εκπομπών NO (και συνεπώς, έμμεσα, NO₂) κατά τη διάρκεια της ημέρας, έχει σαν αποτέλεσμα την κατανάλωση όλων των διαθέσιμων ποσοτήτων NO₂ για την παραγωγή όζοντος (πρωινό μέγιστο (και στις δύο περιόδους) και μεσημβρινό μέγιστο εμφανίζεται μόνο κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου, λόγω εντονότερων διακυμάνσεων και χρονικής μετατόπισης των μέγιστων (peak values) στην ημερήσια διακύμανση του NO₂). Η μείωση των συγκεντρώσεων όζοντος κατά τη διάρκεια της νύχτας οφείλεται στην κατανάλωσή του από τα οξείδια του αζώτου, καθώς και στην παύση της παραγωγής του, λόγω έλλειψης ακτινοβολίας και συνεπώς διακοπής της φωτοχημικής δραστηριότητας.

1.2 Ξηρή εναπόθεση όζοντος

Η ξηρή εναπόθεση γενικά επιδρά σημαντικά στις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις του όζοντος. Η μέση ροή ξηρής εναπόθεσης όζοντος στο σταθμό Φοινοκαλιάς υπολογίστηκε σε $12,15 \mu\text{moles m}^{-2} \text{h}^{-1}$ για την περίοδο 13-16 Ιουλίου και σε $17,01 \mu\text{moles m}^{-2} \text{h}^{-1}$ για την περίοδο 26-30 Ιουλίου. Η μέση ταχύτητα εναπόθεσης του όζοντος στη βιβλιογραφία θεωρείται $\sim 0,5 \text{ cm/s}$, τιμή η οποία, για μια τυπική συγκεντρώση όζοντος ίση προς 10^{12} μόρια/ m^3 θα έδινε ροή ίση προς $F = O_3 \cdot v_d \cdot \Delta T = 10^{12} \text{ μόρια/cm}^3 \cdot 0,5 \text{ cm/s} \cdot 3600 \text{ h/s} \cdot 1000 \text{ m}^2/\text{cm}^2 = 1,8 \cdot 10^{19} \text{ μόρια m}^{-2} \text{h}^{-1}$, η οποία αντιστοιχεί σε $30 \mu\text{moles m}^{-2} \text{h}^{-1}$. Σε παραθαλάσσιους σταθμούς, όπως ο σταθμός Φοινοκαλιάς, δεν παρατηρείται έντονη ημερήσια διακύμανση του στρώματος αναμίξεως και συνεπώς η μείωση του ύψους του κατά τη διάρκεια της νύχτας δεν είναι τόσο σημαντική, ώστε η εναπόθεση να επηρεάσει σημαντικά τις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις του όζοντος. Πιθανώς να υπήρξε μικρή επίδραση κατά τη διάρκεια της νύχτας την περίοδο 26-30 Ιουλίου.



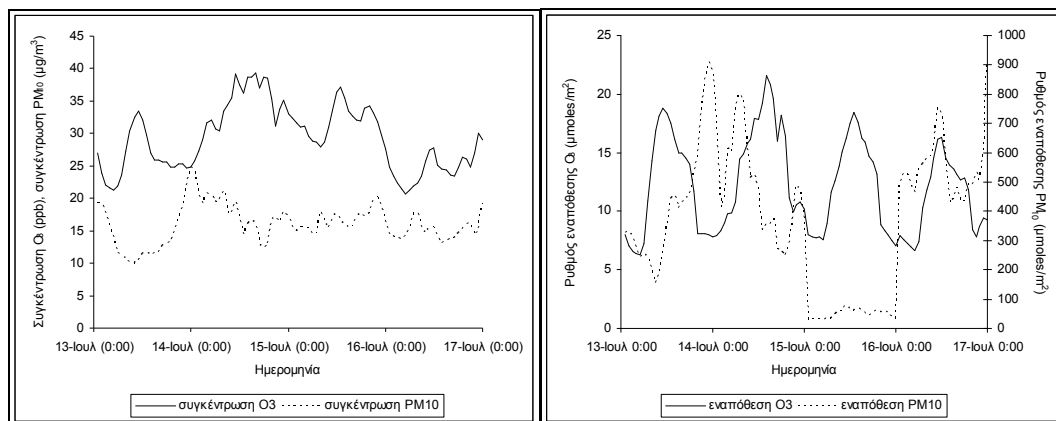
Σχήμα 29: Χρονική μεταβολή ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης και ρυθμού ροής εναπόθεσης όζοντος, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, 2000, (β) 26-30 Ιουλίου, 2000¹.



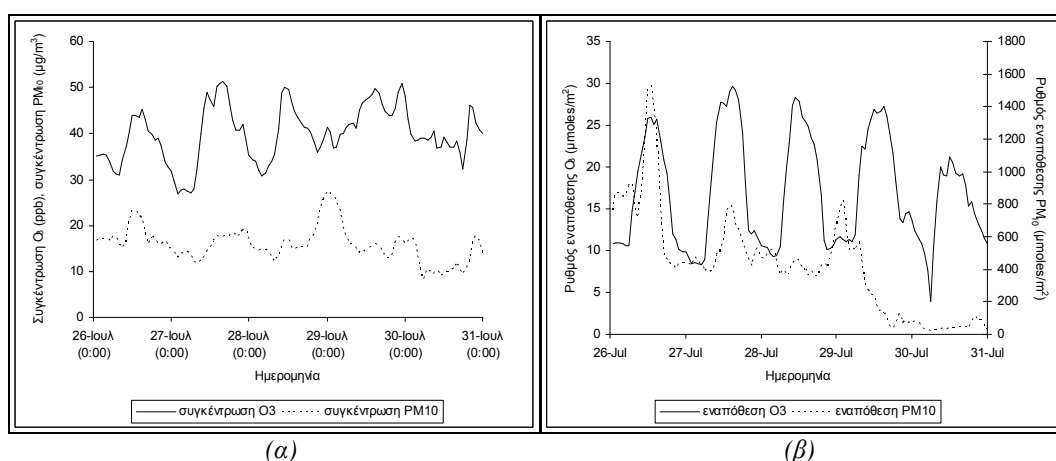
Σχήμα 30: Ημερήσια διακύμανση ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης και ρυθμού ροής εναπόθεσης όζοντος, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, 2000, (β) 26-30 Ιουλίου, 2000¹.

Σε μια προσπάθεια παράλληλης εξέτασης όζοντος και σωματιδίων κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου, κατασκευάστηκε συγκριτικό διάγραμμα των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων και των ρυθμών εναπόθεσης των δύο συστατικών στο σταθμό Φοινοκαλιάς. Μετά την αύξηση στις συγκεντρώσεις των σωματιδίων την 29^η Ιουλίου, παρατηρείται αντίστροφη συμπεριφορά στις μεταβολές των δύο συστατικών. Αντίστοιχη μεταβολή στη συμπεριφορά μεταξύ των δύο συστατικών διαπιστώθηκε σε περιόδους υψηλότερων συγκεντρώσεων σωματιδίων, κατά την πρώτη περίοδο.

¹ Προσομοιώσεις.



Σχήμα 31: Χρονική μεταβολή (α) ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης και (β) ρυθμού ροής εναπόθεσης όζοντος και ολικής μάζας σωματιδίων, κατά την περίοδο 13-16 Ιουλίου, 2000¹.



Σχήμα 32: Χρονική μεταβολή (α) ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης και (β) ρυθμού ροής εναπόθεσης όζοντος και ολικής μάζας σωματιδίων, κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου, 2000¹.

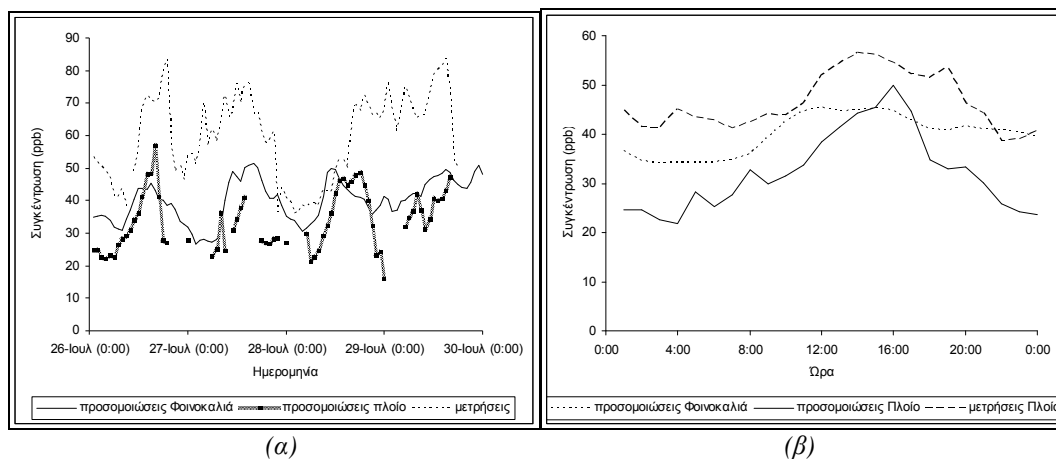
1.3 Τοπική μεταφορά όζοντος από τον άνεμο

Συνθήκες ξηρής ατμόσφαιρας, σε συνδυασμό με την ύπαρξη ισχυρών ανέμων, απαντώνται συχνά κατά τη θερινή περίοδο στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας και ευνοούν τη μεταφορά ρύπων. Άνεμοι Β-ΒΔ έχουν σαν αποτέλεσμα τη μεταφορά αερίων μαζών από την ευρύτερη περιοχή της Αθήνας και συνεπώς την αύξηση της ανθρωπογενούς ρύπανσης στην περιοχή. Τα τοπικά επίπεδα όζοντος στο σταθμό Φοινοκαλιάς επηρεάζονται τόσο από Β-ΒΔ ανέμους, οι οποίοι μεταφέρουν συχνά υψηλές συγκεντρώσεις όζοντος από την Αθήνα (παραγωγή όζοντος κατά τη μεταφορά), όσο και από τα Βόρεια και Δυτικά πλευρικά όρια (διασυνοριακή ρύπανση).

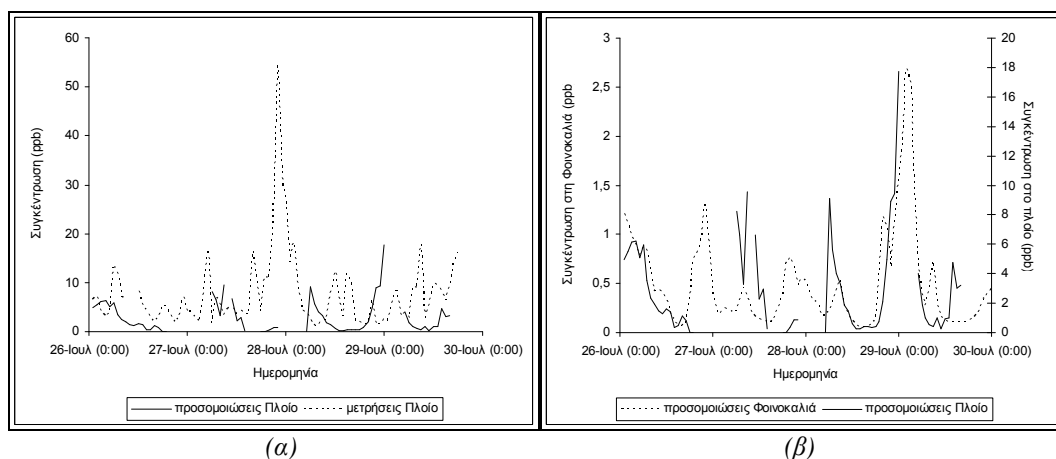
Ένα παράδειγμα μεταφοράς ρύπων πάνω από την περιοχή του ΝΑ Αιγαίου Πελάγους δόθηκε κατά την ερμηνεία της χρονικής διακύμανσης των οξειδίων του αζώτου στο σταθμό Φοινοκαλιάς. Δεύτερο παράδειγμα μπορεί να δειχθεί μέσω της συγκριτικής παράθεσης των αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων για το σταθμό και για το πλοίο «Αιγαίο» (Σχήμα 33(α)), η διαδρομή πλεύσης του οποίου καθοριζόταν ώστε να υπάρχει ταύτιση των αερίων μαζών οι οποίες θα διέρχονταν από τις δύο περιοχές. Στο ίδιο διάγραμμα παρουσιάζεται μια σύγκριση μεταξύ των προσομοιώσεων και των μετρήσεων πεδίου στο πλοίο Αιγαίο, σε μια προσπάθεια ελέγχου της ορθότητας των αποτελεσμάτων των προσο-

¹ Προσομοιώσεις.

μοιώσεων. Παρατηρείται πολύ καλή συσχέτιση, τόσο μεταξύ των μετρήσεων και των προσομοιώσεων, όσο και μεταξύ των προσομοιώσεων στο σταθμό Φοινοκαλιάς και στο πλοίο Αιγαίο. Οι τιμές όζοντος στο ερευνητικό σκάφος (σφάλμα: 42,85%) εμφανίζονται ελαφρώς μειωμένες, σε σχέση με τις συγκεντρώσεις του στο σταθμό Φοινοκαλιάς. Η διαφοροποίηση όμως δεν είναι σημαντική. Η μείωση αυτή αποδίδεται σε αυξημένες συγκεντρώσεις προδρόμων ρύπων του όζοντος στο πλοίο. Η καταστροφή του όζοντος στο σκάφος «Αιγαίο» πιθανώς σχετίζεται με την αύξηση που βρέθηκε στις συγκεντρώσεις HNO_3 και HONO , λόγω παραγωγής τους από τα NO και NO_2 .



Σχήμα 33: (α) Χρονική μεταβολή και (β) ημερήσια διακύμανση συγκέντρωσης όζοντος στο σταθμό Φοινοκαλιάς και στο ερευνητικό σκάφος, κατά την περίοδο 26-29 Ιουλίου, 2000. Σύγκριση με μετρήσεις¹.



Σχήμα 34: (α) Χρονική μεταβολή διοξειδίου του αζώτου στο ερευνητικό σκάφος. Σύγκριση με μετρήσεις¹. (β) Σύγκριση χρονικής μεταβολής διοξειδίου του αζώτου στο ερευνητικό σκάφος και στο σταθμό Φοινοκαλιάς, την περίοδο 26-29 Ιουλίου, 2000².

Στο Σχήμα 33(β) παρουσιάζεται ανάλογη σύγκριση για την ημερήσια διακύμανση του όζοντος. Παρατηρείται εντονότερη μεταβολή στο πλοίο Αιγαίο. Το αποτέλεσμα αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των μετρήσεων και πιθανώς οφείλεται σε υψηλότερους φωτοχημικούς ρυθμούς μέσα στις αέριες μάζες πάνω από το πλοίο, οι οποίοι οδηγούν σε παραγωγή και καταστροφή του όζοντος κατά τη μεταφορά του προς το σταθμό. Η ύπαρξη αυξημένης φωτοχημικής δραστηριότητας στο πλοίο είναι πιθανό να σχετίζεται με το γεγονός ότι το χρονικό διάστημα το οποίο έχει παρέλθει από την εκπομπή των οξειδίων του αζώτου από πηγές οι οποίες βρίσκονται στην ηπειρωτική Ελλάδα είναι μικρότερο, σε σχέση με το χρονικό διάστημα που απαιτήθηκε για την άφιξη των αερίων μαζών στο σταθμό. Τις ημέρες που παρατηρείται επίδραση των ίδιων αερίων μαζών στις δύο περιοχές (κά-

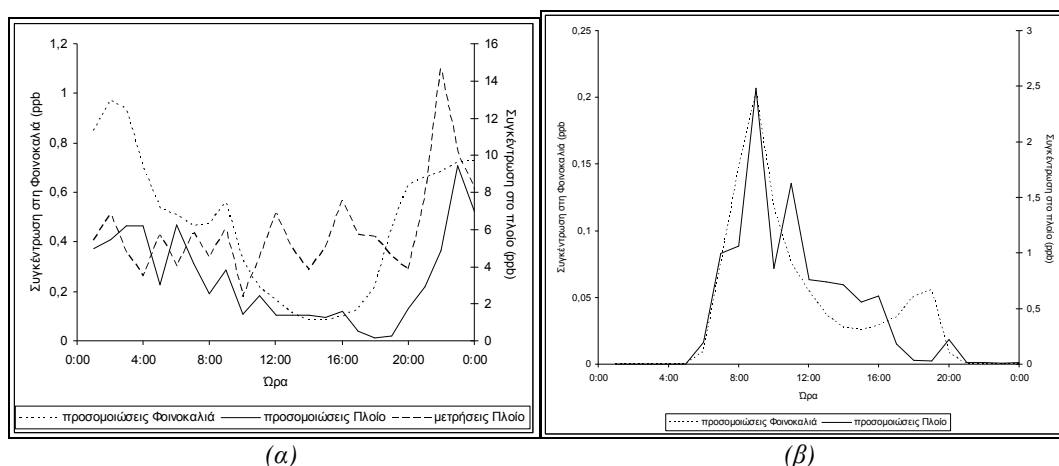
¹ Μετρήσεις από Smolik et al., 2003.

² Προσομοιώσεις.

ποιες ώρες την 26^η και την 29^η Ιουλίου) η διαφορά στις μέσες ωριαίες συγκεντρώσεις του όζοντος είναι αμελητέα.

Στο Σχήμα 34 παρατίθενται ανάλογες συγκρίσεις για το NO₂. Παρατηρείται γενικά καλή ταύτιση των προσομοιώσεων στις δύο τοποθεσίες την 26^η και 29^η Ιουλίου, όταν το πεδίο ανέμου δείχνει τη διέλευση των ίδιων μαζών αέρα από τις δύο περιοχές. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων του μοντέλου UAM-AERO με τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο πλοίο κατά την ίδια χρονική περίοδο εισάγει επιπρόσθετες δυσχέρειες, λόγω της συνεχούς μεταβολής της θέσης του πλοίου. Η χρονική συσχέτιση μετρήσεων και προσομοιώσεων στο ερευνητικό σκάφος «Αιγαίο» παρουσιάζει συμπεριφορά ανάλογη με τις αντίστοιχες συγκρίσεις στο σταθμό Φοινοκαλιάς. Ορισμένες εξαιρέσεις οφείλονται κυρίως σε μετεωρολογικές παραμέτρους και λιγότερο σε εσφαλμένους υπολογισμούς από το μοντέλο UAM-AERO. Στην περίπτωση των μετρήσεων δεν παρατηρήθηκε ανάλογη συσχέτιση μεταξύ των επιπέδων ρύπανσης στις δύο περιοχές. Η ασυμφωνία αυτή οφείλεται πιθανώς σε επιπρόσθετους αστάθμητους παράγοντες που υπεισέρχονται συχνά σε πειραματικές μετρήσεις.

Οι αυξημένες συγκεντρώσεις NO και NO₂ στο ερευνητικό σκάφος, οι οποίες ευθύνονται για τη χημική παραγωγή και καταστροφή όζοντος κατά τη μεταφορά των αερίων μαζών πάνω από το Αιγαίο Πέλαγος, οφείλονται πιθανώς εν μέρει στις στάσιμες μετεωρολογικές συνθήκες που επικρατούσαν τοπικά. Η ημερήσια διακύμανση εμφανίζεται εντονότερη, αποτέλεσμα που πιθανώς οφείλεται, όπως αναφέρθηκε, σε αυξημένους φωτοχημικούς ρυθμούς στην ατμόσφαιρα πάνω από το πλοίο, οι οποίοι ευνοούνται από τη στασιμότητα των μετεωρολογικών συνθηκών στην περιοχή. Οι αυξημένες τιμές ενδεχομένως σχετίζονται επίσης με την αμεσότερη, σε σχέση με το σταθμό Φοινοκαλιάς, γειτνίαση της περιοχής με την Αθήνα και την ηπειρωτική Ελλάδα γενικότερα και συνεπώς με ρυπασμένες περιοχές (για παράδειγμα θερμικός σταθμός Μεγαλόπολης) οι οποίες συνεισφέρουν στα τοπικά επίπεδα ρύπανσης κατά τις περιόδους επικράτησης ανέμων Βόρειων ή ΒΔ στην περιοχή. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις οξειδίων του αζώτου στην περιοχή αυτή είναι πιθανό επίσης να οφείλονται στην αμεσότερη γειτνίαση σε τοπικές πηγές εκπομπής (πλοία στην περιοχή), σε σχέση με την περιοχή της Φοινοκαλιάς, η οποία επηρεάζεται κυρίως από την ευρύτερη περιοχή του Ηρακλείου (αστικό κέντρο και θερμικός σταθμός ΔΕΗ), τόσο όσον αφορά σε άμεσες (κυκλοφορία οχημάτων), όσο και σε έμμεσες εκπομπές (για παράδειγμα εκπομπές CO, οι οποίες οδηγούν σε αυξημένη φωτοχημική δραστηριότητα).



Σχήμα 35: (α) Ημερήσια διακύμανση διοξειδίου του αζώτου στο ερευνητικό σκάφος και στο σταθμό Φοινοκαλιάς, την περίοδο 26-29 Ιουλίου, 2000. Σύγκριση με μετρήσεις στο ερευνητικό σκάφος¹. (β) Σύγκριση ημερήσιας διακύμανσης μονοξειδίου του αζώτου στο ερευνητικό σκάφος και στο σταθμό Φοινοκαλιάς, την περίοδο 26-29 Ιουλίου, 2000².

¹ Μετρήσεις από Smolik et al., 2003.

² Προσομοιώσεις.

Το ημερήσιο προφίλ του NO₂ στο ερευνητικό πλοίο χαρακτηρίζεται από αυξημένες συγκεντρώσεις κατά τη διάρκεια της νύχτας και μειωμένες κατά τη διάρκεια της ημέρας. Η διακύμανση αυτή είναι συνέπεια της έντονης φωτοχημικής δραστηριότητας, των ανακατανομών του στρώματος αναμίξεως και της ταχύτητας και κατεύθυνσης του ανέμου στην περιοχή. Η μορφή αυτή του προφίλ του NO₂ καθορίζει, όπως αναφέρθηκε, την ημερήσια πορεία του όζοντος στην περιοχή. Σε σχέση με το σταθμό Φοινοκαλιάς, οι ημερήσιες διακυμάνσεις των προδρόμων ρύπων του όζοντος είναι μεγαλύτερες στο πλοίο «Αιγαίο».

Η μέση τιμή των ρύπων O₃, NO, και NO₂ στο πλοίο Αιγαίο κυμάνθηκε αντίστοιχα στα 33,62 ppb, 0,62 ppb και 2,86 ppb, ενώ παρατηρήθηκαν αυξήσεις έως και τα 57 ppb, 6,7 ppb και 17,7 ppb, αντίστοιχα. Στις συγκεντρώσεις όζοντος διαπιστώθηκε μέση ημερήσια διακύμανση 29,86 ppb, έναντι των 11,4 ppb στο σταθμό Φοινοκαλιάς. Αντίστοιχα, η μέση ημερήσια διακύμανση των NO και NO₂ βρέθηκε 2,48 ppb και 9,51 ppb (σταθμός Φοινοκαλιάς: NO: 0,2 ppb, NO₂: 0,89 ppb).

1.4 Εξάρτηση των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων όζοντος από τη χρήση γης

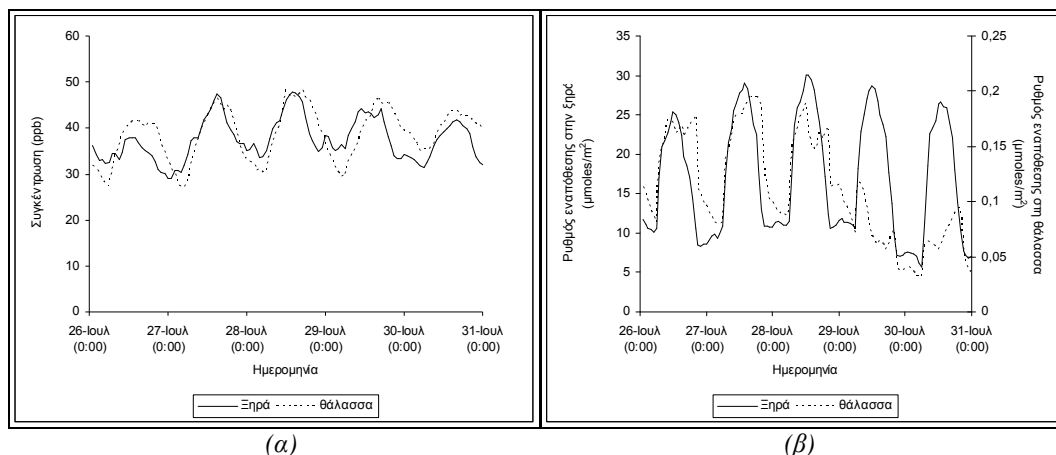
Οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις των ρύπων εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τα περιβάλλοντα από τα οποία διέρχονται οι αέριες μάζες κατά τη μεταφορά τους από τον άνεμο, πριν την άφιξή τους στην εξεταζόμενη περιοχή, καθώς και από το περιβάλλον της περιοχής της οποίας η ποιότητα της ατμόσφαιρας εξετάζεται. Η χρήση γης μιας περιοχής καθορίζει τις εκπομπές, τις αντιδράσεις παραγωγής ή καταστροφής των ρύπων και τους μηχανισμούς απομάκρυνσής τους από την ατμόσφαιρα πάνω από την περιοχή. Συνεπώς, αστικές περιοχές χαρακτηρίζονται από αυξημένες συγκεντρώσεις ενώσεων θείου, νιτρικών, υδρογονανθράκων και γενικά, ενώσεων οξειδωτικών. Περιοχές με έντονη βλάστηση περιέχουν αυξημένες συγκεντρώσεις βιογενών ρύπων, ενώ θαλάσσια περιβάλλοντα χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις θαλάσσιου αεροζόλ (NaCl). Πέρα από τις εκπομπές, το είδος του περιβάλλοντος είναι δυνατό να επηρεάσει τους ρυθμούς απομάκρυνσης των ρύπων. Για παράδειγμα, η ξηρή εναπόθεση πολλών ρύπων διαφοροποιείται σε ξηρά και θάλασσα, ευνοώντας ή εμποδίζοντας τη μεταφορά τους πάνω από το Αιγαίο Πέλαγος. Παράδειγμα αντίστοιχης μεταβολής για το όζον παρουσιάζεται στο Σχήμα 36.

Στα Σχήματα 38-40 παρουσιάζεται μια σύγκριση (περίοδος 26-30 Ιουλίου) των μέσων ωριαίων συγκεντρώσεων και των ημερήσιων διακυμάνσεων O₃, NO, NO₂, σε διάφορα είδη περιβάλλοντος. Τα αποτελέσματα για την περίπτωση της ξηράς και της θάλασσας αποτελούν μέσες τιμές 10 τυχαίων πλεγματικών κελιών από το εσωτερικό της Κρήτης και το Αιγαίο Πέλαγος, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα για την περίπτωση της Αθήνας και της πόλης του Ηρακλείου βασίζονται στις μέσες τιμές για τις αντίστοιχες πλεγματικές περιοχές (22 κελιά για την Αθήνα και 2 κελιά για την πόλη του Ηρακλείου). Τα συμπεράσματα είναι ενδεικτικά, καθώς δεν έχουν εισαχθεί σημαντικές διαφοροποιήσεις μεταξύ θαλάσσιων και χερσαίων περιοχών, πέραν του διαχωρισμού χερσαίων και θαλάσσιων εκπομπών στα αντίστοιχα πλεγματικά κελιά. Επιπρόσθετα, η υποβάθμιση των εκπομπών από τις αναφορές του EMEP έχει σαν αποτέλεσμα η πόλη του Ηρακλείου να μην περιέχει σημαντικές τοπικές εκπομπές, καθώς αναλυτικά στοιχεία δεν υπήρχαν διαθέσιμα. Από την άλλη πλευρά, η πόλη της Αθήνας, για την οποία διατίθενται αναλυτικότερα στοιχεία εκπομπών, βρίσκεται πολύ κοντά στα όρια της πλεγματικής περιοχής και συνεπώς τα εξαγόμενα αποτελέσματα ενδέχεται να υπόκεινται σε αυξημένη επίδραση των συνοριακών συνθηκών.

1. Σύγκριση συγκεντρώσεων όζοντος σε θαλάσσιες και χερσαίες περιοχές

Δεν διαπιστώθηκε σημαντική μεταβολή των συγκεντρώσεων όζοντος μεταξύ ξηράς και θάλασσας. Όπως έχει αναφερθεί, σύμφωνα με τις προσομοιώσεις, ποσοστό >90% του όζοντος στο σταθμό Φοινοκαλιάς οφείλεται σε μεταφορά από άλλες περιοχές. Το ποσοστό αυτό δεν αναμένεται να διαφοροποιείται σημαντικά στο εσωτερικό της Κρήτης, συνεπώς η παραπάνω σταθερότητα στις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις όζοντος μεταξύ χερσαίων και θαλάσσιων περιοχών οφείλεται στη μεταφορά του από άλλες περιοχές, χωρίς μεταβολή των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεών του, λόγω του αμελητέου ρυθμού εναπόθεσής του πάνω από θαλάσσια περιβάλλοντα (Σχήμα 36). Τα

παραπάνω συμπεράσματα έχουν επαληθευτεί πειραματικά στο ερευνητικό πρόγραμμα SUB-AERO (σύγκριση μεταξύ μετρήσεων στο ερευνητικό σκάφος και στο σταθμό Φοινοκαλιάς). Ανάλογες διαπιστώσεις έχουν γίνει για την περιοχή αυτή και από άλλους ερευνητές (Κουβαράκης (2002)).



Σχήμα 36: (α) Ατμοσφαιρική συγκέντρωση και (β) ρυθμός ροής εναπόθεσης όζοντος σε χερσαίο και θαλάσσιο περιβάλλον, κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου, 2000¹.

Η μικρή μείωση των επιπέδων όζοντος πάνω από την ξηρά οφείλεται στους αυξημένους ρυθμούς ξηρής εναπόθεσης σε χερσαία περιβάλλοντα. Η εναπόθεση του όζοντος σε χερσαία περιβάλλοντα μπορεί να γίνει αρκετά σημαντική κατά τις νυχτερινές ώρες της ημέρας, λόγω της μείωσης του ύψους αναμίξεως σε χερσαίες περιοχές. Παρ' όλα αυτά, παράδειγμα επίδρασης της ξηρής εναπόθεσης στα ατμοσφαιρικά επίπεδα όζοντος αποτελεί πιθανώς η μείωση που παρατηρείται στο ρυθμό εναπόθεσης πάνω από τη θάλασσα την 29^η και 30^η Ιουλίου. Ανάλογη μείωση δεν παρατηρείται στην ξηρά. Η διαφοροποίηση αυτή στους δύο ρυθμούς εναπόθεσης συνοδεύεται από ταυτόχρονη σχετική αύξηση των επιπέδων όζοντος στη θάλασσα.

Η διαφοροποίηση των ρυθμών εναπόθεσης του όζοντος στους δύο τύπους περιβάλλοντος έχει σαν αποτέλεσμα τη συχνή διαπίστωση σε μετρήσεις απότομων αυξομειώσεων των συγκεντρώσεών του στο Αιγαίο Πέλαγος, λόγω της απότομης διαφοροποίησης του ύψους αναμίξεως πάνω από τη θάλασσα και από τα νησιά. Οι συγκεντρώσεις όζοντος στον παραθαλάσσιο σταθμό της Φοινοκαλιάς είναι ελαφρώς αυξημένες σε σχέση με τις συγκεντρώσεις στο εσωτερικό της Κρήτης κατά την περίοδο 29-30 Ιουλίου, καθώς δεν παρατηρείται ανάλογη μείωση στο ρυθμό εναπόθεσης των δύο περιοχών. Ως παραθαλάσσιος, ο σταθμός Φοινοκαλιάς δε χαρακτηρίζεται από έντονες αυξομειώσεις του ύψους αναμίξεως και συνεπώς του ρυθμού εναπόθεσης του όζοντος. Παράλληλα όμως ο ρυθμός εναπόθεσης είναι αυξημένος, σε σχέση με τη θαλάσσια περιοχή. Η διαφορά η οποία διαπιστώθηκε στις συγκεντρώσεις του όζοντος στο πλοίο και στην τυχαία θαλάσσια περιοχή οφείλεται στη διέλευση του πλοίου από πιο ρυπασμένες, κατά τη συγκεκριμένη χρονική περίοδο, περιοχές.

2. Σύγκριση συγκεντρώσεων όζοντος σε αστικές και υπαίθριες περιοχές

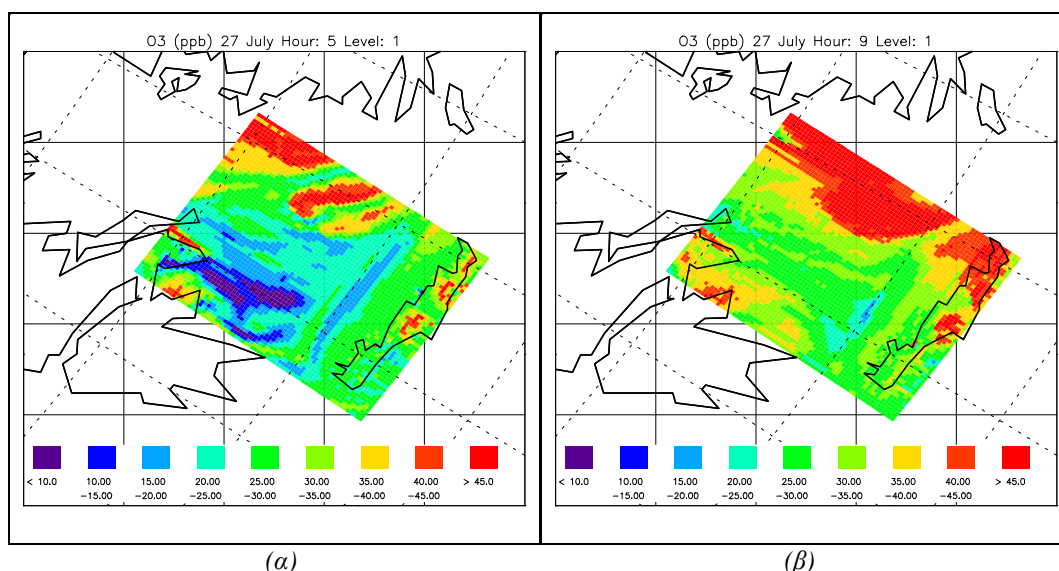
Παρατηρήθηκαν γρήγορες μεταβολές στις συγκεντρώσεις όζοντος στην περιοχή της Αθήνας. Η διαπίστωση αυτή, που έγινε μέσω της μελέτης της χρονικής διακύμανσης της χωρικής κατανομής όζοντος στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, αποτελεί ένδειξη έντονης φωτοχημικής δραστηριότητας, η οποία είναι αναμενόμενη στα Μεσογειακά γεωγραφικά πλάτη. Η καταστροφή όζοντος οφείλεται πιθανώς σε κατανάλωσή του από τα NO_x. Στην πραγματικότητα, πρόκειται για μετατόπιση της ισορροπίας της αντίδρασης:



¹ Προσομοιώσεις.

προς το NO₂ και παρατηρείται σε όλα τα ρυπασμένα περιβάλλοντα (ozone titration). Οι γρήγορες μεταβολές στη χωρική κατανομή του όζοντος στην περιφερειακή περιοχή της Αθήνας ενισχύουν την άποψη για φωτοχημική δραστηριότητα (εναλλαγή παραγωγής και καταστροφής όζοντος) η οποία συμβαίνει σε μικρές χρονικές κλίμακες (σύντομα χρονικά διαστήματα) και είναι χαρακτηριστική των Μεσογειακών πλατών. Παράλληλα, οι αυξημένες, όπως βρέθηκε, συγκεντρώσεις H₂O₂ κατά τη θερινή περίοδο (σε σχέση με τον Ιανουάριο) αποτελούν ένδειξη της έντονης αυτής φωτοχημικής δραστηριότητας στα Μεσογειακά πλάτη, κατά τις θερμές εποχές του έτους.

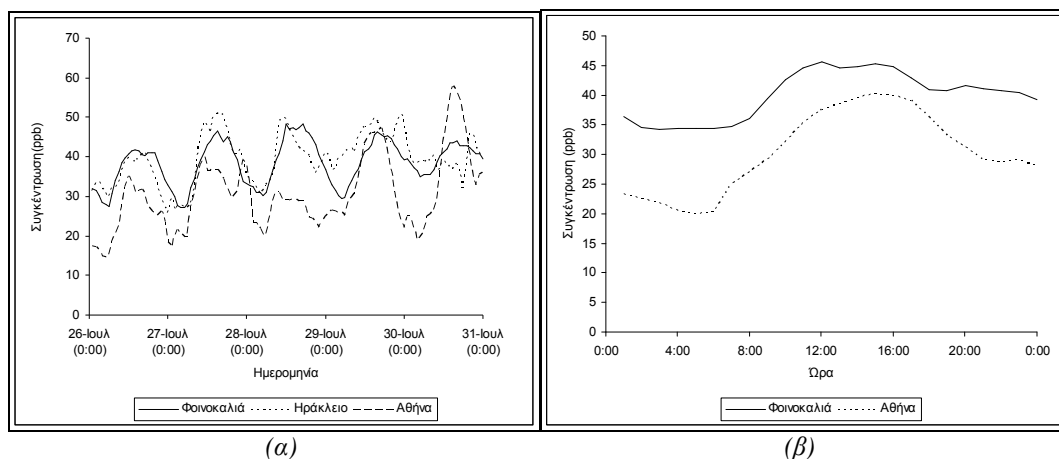
Όσον αφορά στη μέση συγκέντρωση όζοντος, κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου παρατηρούνται μειωμένα επίπεδα στην πόλη της Αθήνας, σε σχέση με όλες τις άλλες περιοχές. Αντίθετα οι συγκεντρώσεις του στην Αθήνα κατά την περίοδο 13-16 Ιουλίου είναι οι υψηλότερες στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας. Η διαφορά όμως στις μέσες συγκεντρώσεις μεταξύ των περιοχών είναι μικρή και, όπως ήδη έχει αναφερθεί, η αναλογία μεταξύ των μέσων ημερήσιων συγκεντρώσεων στην Αθήνα και στο σταθμό Φοινοκαλιάς διαφοροποιείται από ημέρα σε ημέρα. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις στην Αθήνα σε ορισμένες ημέρες σχετίζονται περισσότερο με διασυννοριακή μεταφορά και όχι με την τοπική παραγωγή.



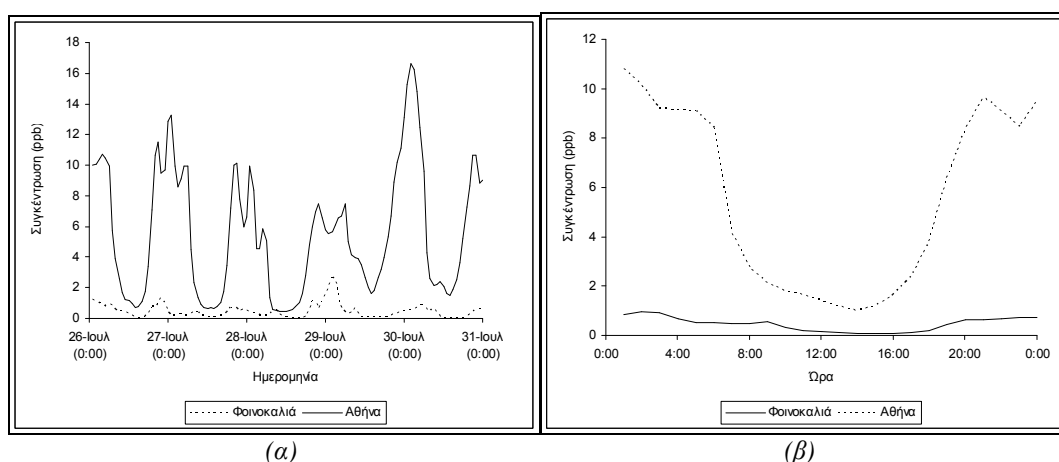
Σχήμα 37: Χωρική κατανομή όζοντος στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας κατά τη θερινή περίοδο προσομοιώσεων. Φαίνονται οι γρήγορες μεταβολές στις συγκεντρώσεις του στην περιοχή έξω από την Αθήνα: (α) καταστροφή όζοντος από τα οξείδια του αζώτου, (β) παραγωγή όζοντος από τα οξείδια του αζώτου¹.

Τα υψηλότερα επίπεδα σε υπαίθριες περιοχές οφείλονται στη δευτερογενή προέλευση του όζοντος, το οποίο παράγεται φωτοχημικά κατά τη μεταφορά, από τον άνεμο, των προδρόμων ρύπων του έξω από τα μεγάλα αστικά κέντρα, όπου πραγματοποιήθηκαν στην πλειονότητά τους οι εκπομπές τους. Η μεταφορά αυτή των προδρόμων ρύπων του όζοντος σε μικρές αποστάσεις έξω από τους αστικούς πυρήνες, σε συνδυασμό με τη μεταφορά του όζοντος, μετά το σχηματισμό τους στις περιαστικές περιοχές, έχει σαν αποτέλεσμα οι περιαστικές και απομακρυσμένες από αυτές περιοχές να εμφανίζουν υψηλότερες συγκεντρώσεις όζοντος από τους αστικούς πυρήνες. Επιπρόσθετα, τα αστικά περιβάλλοντα περιέχουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων και οξειδίων του αζώτου, τα οποία καταστρέφουν το όζον, οδηγώντας σε παραγωγή φορμαλδεΐδης και νιτρικών συστατικών. Το αποτέλεσμα αυτό επιβεβαιώνεται από την έκθεση της Διεύθυνσης Περιβάλλοντος (Υ.ΠΕ.ΧΩ.ΔΕ.) για την περιοχή της Αθήνας (Υ.ΠΕ.ΧΩ.ΔΕ. (2000; 2001)), σύμφωνα με την οποία υπερβάσεις των ορίων όζοντος παρατηρούνται σε περιφερειακούς σταθμούς μέτρησης, ενώ στο κέντρο της πόλης οι τιμές βρίσκονται κάτω από τα όρια.

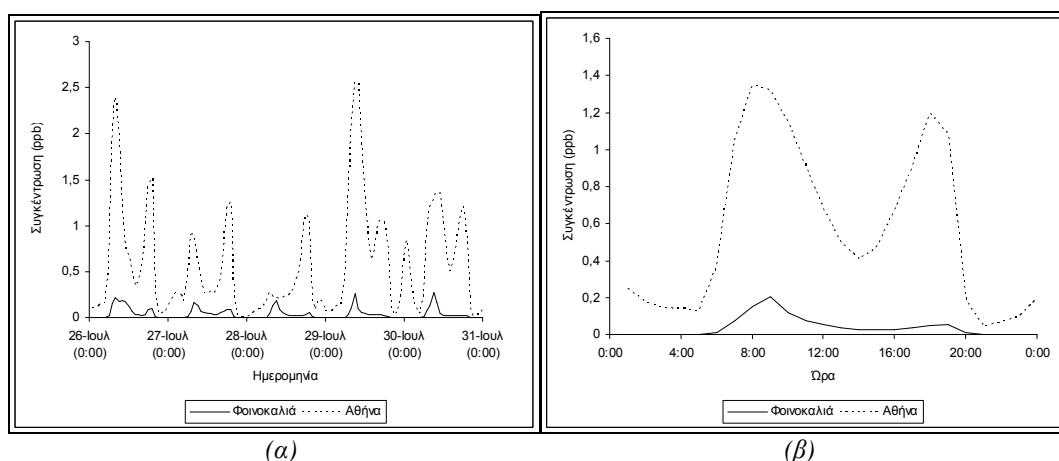
¹ Προσομοιώσεις.



Σχήμα 38: (α) Χρονική μεταβολή και (β) ημερήσια διακύμανση ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης όζοντος σε αστικές και υπαίθριες περιοχές, κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου, 2000¹.



Σχήμα 39: (α) Χρονική μεταβολή και (β) ημερήσια διακύμανση ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης διοξειδίου του αζώτου σε αστικές και υπαίθριες περιοχές, κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου, 2000¹.



Σχήμα 40: (α) Χρονική μεταβολή και (β) ημερήσια διακύμανση ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης μονοξειδίου του αζώτου σε αστικές και υπαίθριες περιοχές, κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου, 2000¹.

Η διαφοροποίηση μεταξύ Ηρακλείου και σταθμού Φοινοκαλιάς ή ενδοχώρας της Κρήτης δεν είναι σημαντική. Η παραπάνω συμπεριφορά για την Αθήνα δε διαπιστώνεται για την πόλη του Ηρακλείου, λόγω της περιορισμένης παραγωγής όζοντος σε αυτή από τις μειωμένες εκπομπές οξειδίων του αζώτου και υδρογονανθράκων στην περιοχή. Επιπρόσθετα, η χωρική διακριτότητα του πλέγματος δεν επιτρέπει τη μελέτη του αστικού πυρήνα πόλεων περιορισμένων διαστάσεων.

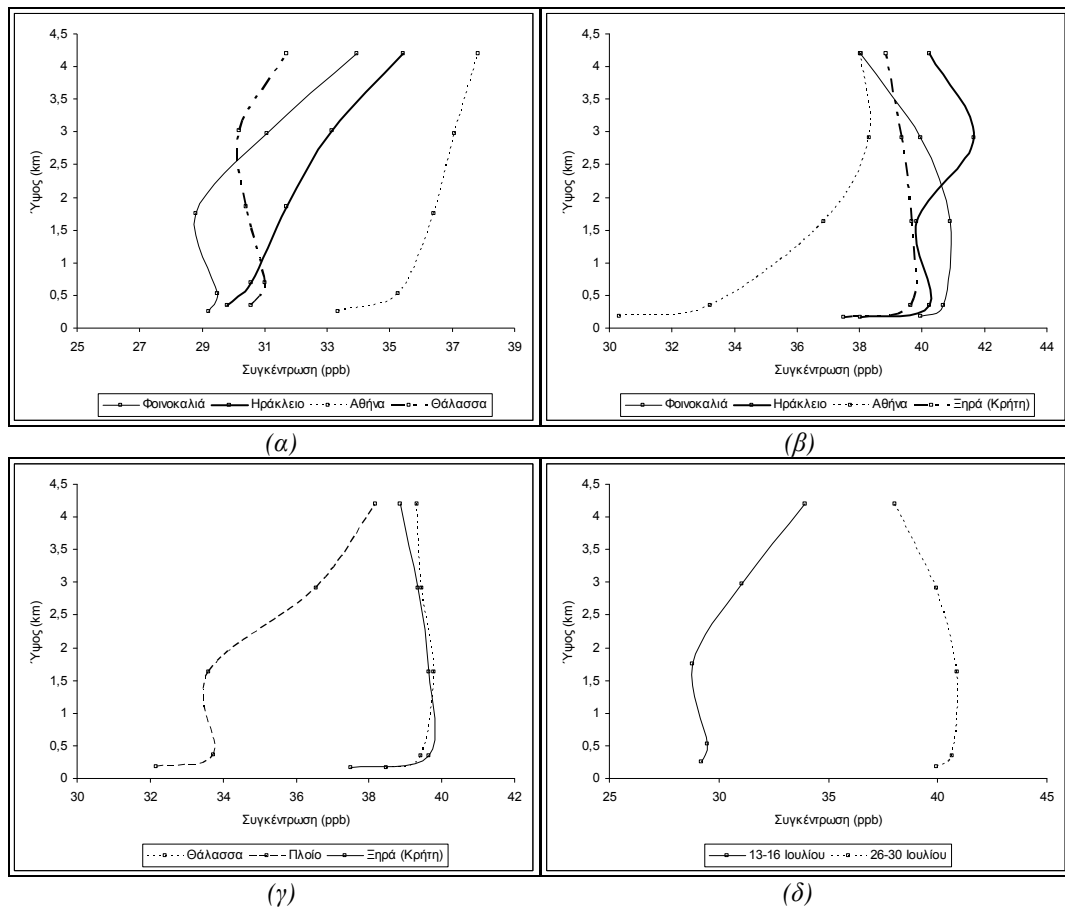
¹ Προσομοιώσεις.

Οι συγκεντρώσεις NO και NO₂ στην Αθήνα κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου υπολογίζονται κατά ένα παράγοντα της τάξης του 10 μεγαλύτερες από τις συγκεντρώσεις στο σταθμό Φοινοκαλιάς, με μεγαλύτερη ημερήσια διακύμανση. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η 29^η Ιουλίου, όταν καταγράφεται αύξηση NO₂ στο σταθμό Φοινοκαλιάς, ενώ στην Αθήνα παρατηρείται μείωση. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις NO_x στις αστικές περιοχές σχετίζονται με τους προαναφερθέντες υψηλούς ρυθμούς καταστροφής του όζοντος στην Αθήνα, σε συνδυασμό με παράλληλη αυξημένη παραγωγή όζοντος κατά τη μεταφορά των ρυπασμένων αυτών αερίων μαζών πάνω από το Αιγαίο Πέλαγος και την Κρήτη. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ανάλογα αποτελέσματα δεν είχαν προκύψει σε προηγούμενες προσομοιώσεις, όπου η χωρική κατανομή των εκπομπών δεν είχε αναθεωρηθεί.

Η ημερήσια διακύμανση του NO στην Αθήνα εμφανίζει δύο μέγιστα (8:00 και 18:00). Σύμφωνα με την έκθεση του Υ.ΠΕ.ΧΩ.ΔΕ. για το έτος 2000, οι μεγαλύτερες τιμές των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων NO, εμφανίζονται το πρωί (8:00-10:00) και το βράδυ (21:00-23:00), λόγω της επικράτησης ευνοϊκών, για τη συσσώρευση των ρύπων, μετεωρολογικών συνθηκών, σε συνδυασμό με την αυξημένη χρήση της κεντρικής θέρμανσης και την ύπαρξη κυκλοφοριακής αιχμής κατά τα χρονικά αυτά διαστήματα. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις NO₂ παρουσιάζουν μια χρονική υστέρηση (10:00-12:00), η οποία είναι απαραίτητη για τη δημιουργία τους από το NO, ενώ οι τιμές O₃ είναι μέγιστες κατά τις πρώτες μεταμεσημβρινές ώρες (Υ.ΠΕ.ΧΩ.ΔΕ., 2000; 2001), όταν η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας είναι μέγιστη. Η διαφοροποίηση που παρατηρείται στις προσομοιώσεις πιθανώς σχετίζεται με παραγωγή NO₂ και από άλλες πηγές (για παράδειγμα ρίζες RO^{*}), συσσώρευσή του κατά τη διάρκεια της νύχτας και γρήγορη κατανάλωσή του κατά τη διάρκεια της ημέρας. Επιπρόσθετα, τα στοιχεία για την Αθήνα αναφέρονται σε μέσες ετήσιες τιμές, οπότε, αφ' ενός μεν περιλαμβάνουν και χειμερινή επίδραση, αφ' ετέρου δε είναι ομαλοποιημένα, σε σχέση με τη συμπεριφορά των παραπάνω ρύπων στις μικρότερες χρονικές περιόδους που εξετάζονται στις προσομοιώσεις. Η ημερήσια διακύμανση του NO₂ εμφανίζει πρωινή αύξηση νωρίτερα από το σταθμό Φοινοκαλιάς. Το προφίλ αυτό σχετίζεται με την πρωινή κυκλοφορία των μηχανοκίνητων οχημάτων και η χρονική μετατόπιση που παρατηρείται στο σταθμό της Φοινοκαλιάς αποτελεί ένδειξη μεταφοράς ρύπανσης.

1.5 Κατακόρυφη κατανομή όζοντος

Η μελέτη της κατακόρυφης μεταβολής των ρύπων είναι ποιοτική, καθώς η κατακόρυφη ανάλυση που παρέχεται από το μοντέλο UAM-AERO είναι περιορισμένη. Οι συγκεντρώσεις του όζοντος αυξάνονται με την απομάκρυνση από την επιφάνεια της Γης, μέχρι το ύψος αναμίξεως. Η αύξηση αυτή αποτελεί ένδειξη έντονης εναπόθεσης στα επιφανειακά στρώματα. Με εξαίρεση την Αθήνα, όπου τα τοπικά επίπεδα όζοντος συνεχίζουν να αυξάνονται υψομετρικά, η συμπεριφορά του κατακόρυφου προφίλ του όζοντος στις υπόλοιπες περιοχές διαφέρει μεταξύ των δύο θερινών περιόδων. Αμελητέες διαφορές διαπιστώνονται μεταξύ χερσαίων και θαλάσσιων περιοχών, σε μεγαλύτερα ύψη. Η ιδιαιτερότητα που διαπιστώνεται, για την περίοδο 26-30 Ιουλίου στο ερευνητικό πλοίο και στην πόλη του Ηρακλείου, πιθανώς σχετίζεται με την επίδραση κοινών αερίων μαζών σε μεγαλύτερα ύψη στις δύο περιοχές, καθώς το κατακόρυφο προφίλ του όζοντος εξαρτάται από το πεδίο ανέμου στα διάφορα ύψη.

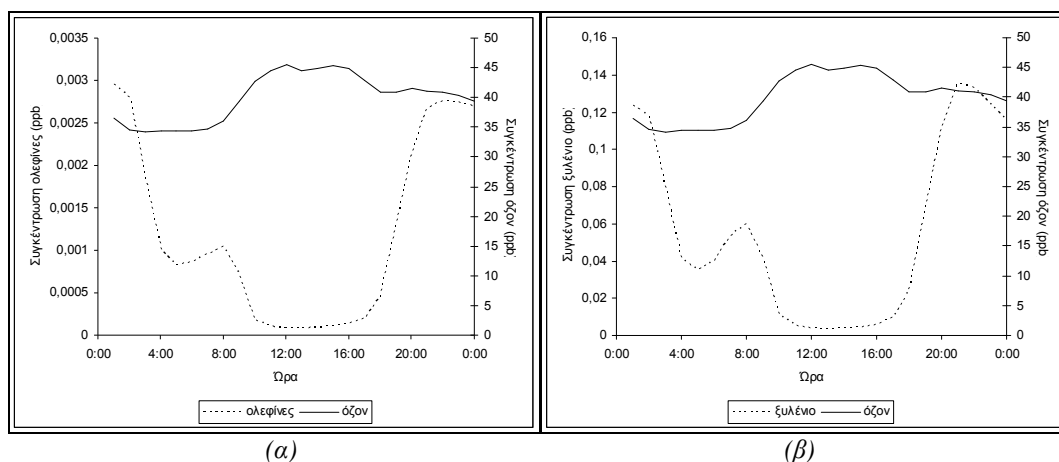


Σχήμα 41: Κατακόρυφη κατανομή όζοντος σε διάφορα περιβάλλοντα, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β), (γ) 26-30 Ιουλίου. (δ) Σύγκριση μεταξύ των δύο θερινών περιόδων¹.

¹ Προσομοιώσεις.

II. Οργανικοί ρύποι που επηρεάζουν τις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις όζοντος

Σύμφωνα με το μηχανισμό CBM-IV, το όζον καταστρέφεται μέσω αντίδρασης με πτητικούς υδρογονάνθρακες και συγκεκριμένα με ισοπρένιο, ολεφίνες, αρωματικούς υδρογονάνθρακες (OPEN) και αιθένιο. Στο Σχήμα 42 παρουσιάζεται ένα παράδειγμα κατανάλωσης όζοντος από ξυλένιο και ολεφίνες, για την περίοδο 26-30 Ιουλίου.

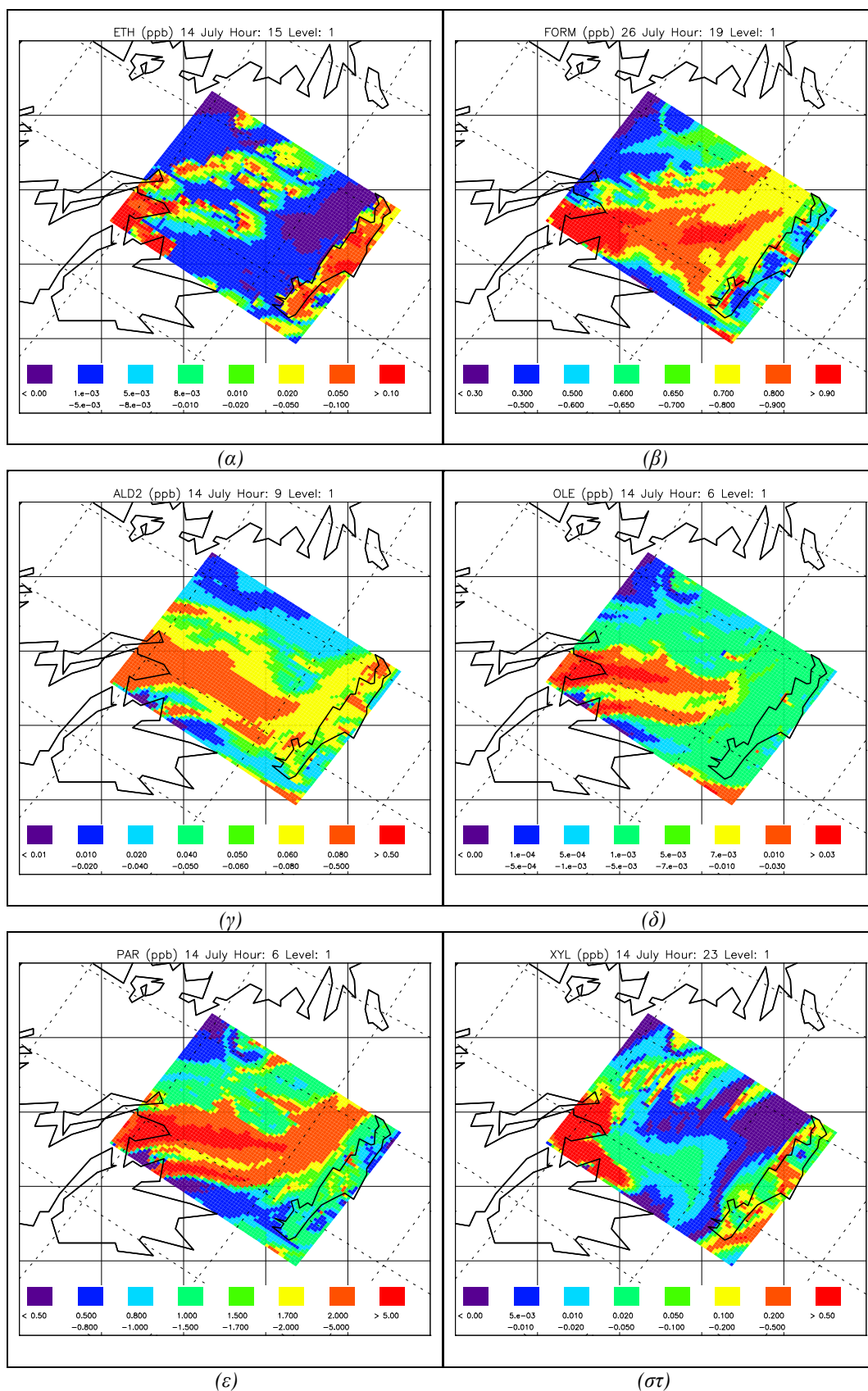


Σχήμα 42: Σύγκριση ημερήσιας διακύμανσης (α) όζοντος και ολεφινών, (β) όζοντος και ξυλενίου, στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου¹.

Η χωρική κατανομή των υδρογονανθράκων (Σχήμα 43) δείχνει μέγιστες συγκεντρώσεις πάνω από χερσαία περιβάλλοντα. Λόγω της παραγωγής τους κυρίως από αίτια ανθρωπογενή, οι εκπομπές των υδρογονανθράκων είναι συγκεντρωμένες στις αστικές περιοχές, από όπου, υπό την επίδραση του ανέμου, επηρεάζουν την υπόλοιπη περιοχή της ΝΑ Ελλάδος. Μέγιστες συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων στο Αιγαίο Πέλαγος και στο σταθμό της Φοινοκαλιάς παρατηρούνται όταν οι άνεμοι ευνοούν τη μεταφορά τους από αστικές περιοχές. Εξαίρεση αποτελούν οι βιογενείς υδρογονάνθρακες, για τους οποίους θα ακολουθήσει λεπτομερέστερη αναφορά. Διαπιστώθηκαν χαμηλά επίπεδα φορμαλδεΰδης για την καλοκαιρινή περίοδο στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, τα οποία προφανώς σχετίζονται με τα χαμηλά επίπεδα όζοντος, καθώς υπάρχει χημική εξάρτηση μεταξύ των δύο ρύπων.

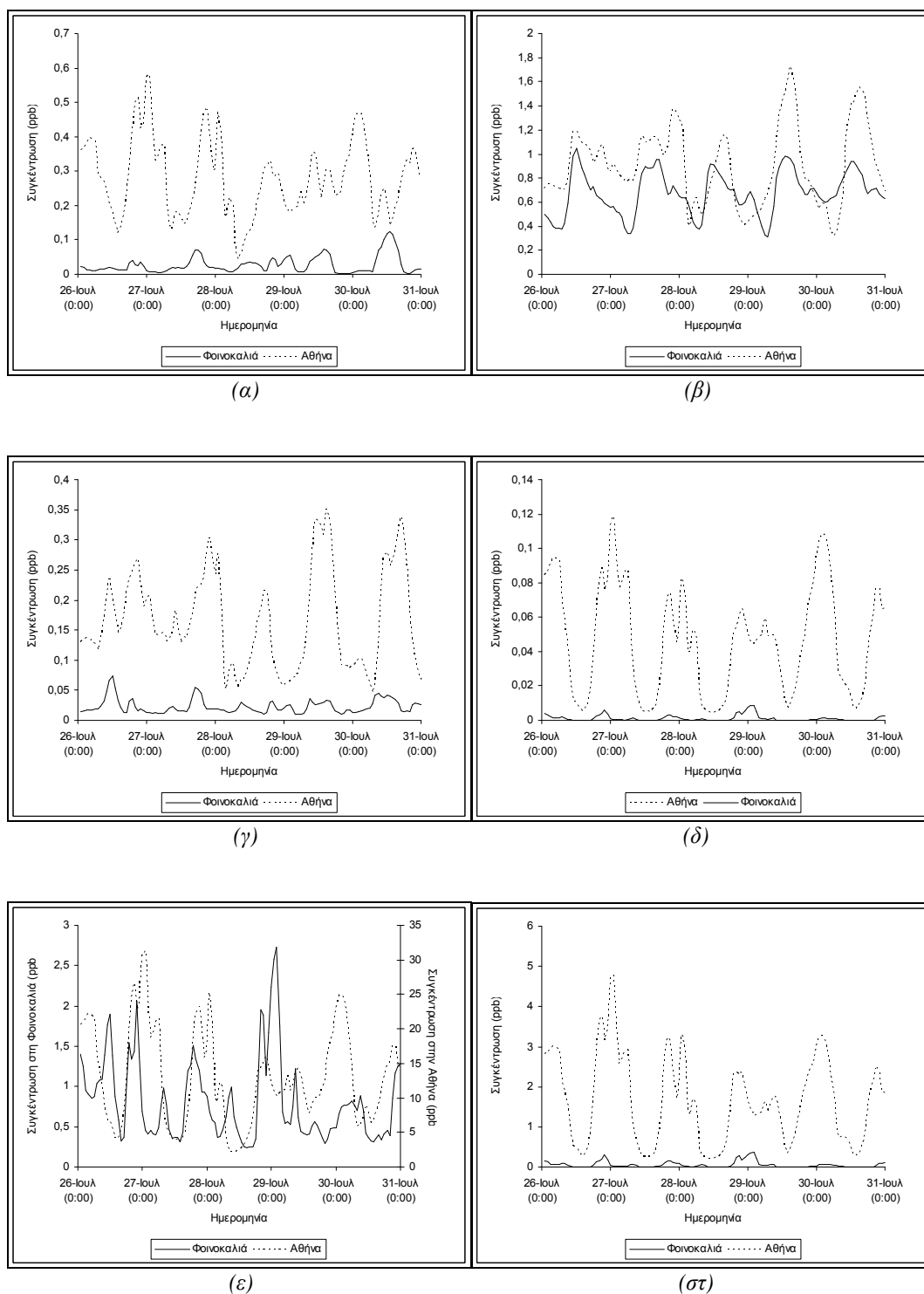
Από τις συγκρίσεις στα Σχήματα 44 και 45, γίνεται εμφανές ότι στα αστικά περιβάλλοντα, τόσο η μέση ατμοσφαιρική συγκέντρωση, όσο και η μέση ημερήσια διακύμανση των περισσότερων πτητικών υδρογονανθράκων είναι πολύ υψηλότερη από τα αντίστοιχα μεγέθη σε υπαίθριες περιοχές (σταθμός Φοινοκαλιάς). Αξιοσημείωτη είναι η αλλαγή στην ημερήσια διακύμανση ορισμένων υδρογονανθράκων (για παράδειγμα του αιθενίου), στις δύο διαφορετικές περιοχές. Κάτι ανάλογο δεν παρατηρήθηκε για τις παραφίνες και αποδίδεται στα αυξημένα επίπεδα ρύπανσης στις αστικές περιοχές, που έχουν ως αποτέλεσμα την κατανάλωση ρύπων όπως το αιθένιο κατά τη διάρκεια της ημέρας. Κατά τη διάρκεια της νύχτας, που η φωτοχημική δραστηριότητα βρίσκεται σε ύφεση, σημειώνεται αύξηση των συγκεντρώσεων του αιθενίου. Στο Σχήμα 46 διαπιστώνεται ανάλογο αποτέλεσμα για το μονοξείδιο του άνθρακα.

¹ Προσομοιώσεις.



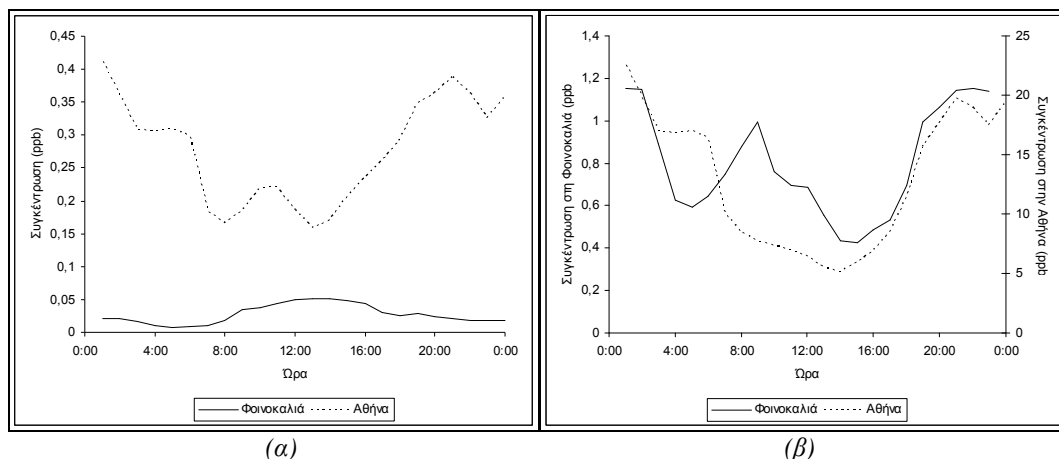
Σχήμα 43: Χωρική κατανομή επιλεγμένων πτητικών υδρογονανθράκων στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, κατά τη θερινή περίοδο προσομοιώσεων: (α) αιθένιο, (β) φορμαλδεΐδη, (γ) αλδεΐδες, (δ) ολεφίνες, (ε) παραφίνες, (στ) ξυλάνιο¹.

¹ Προσομοιώσεις.

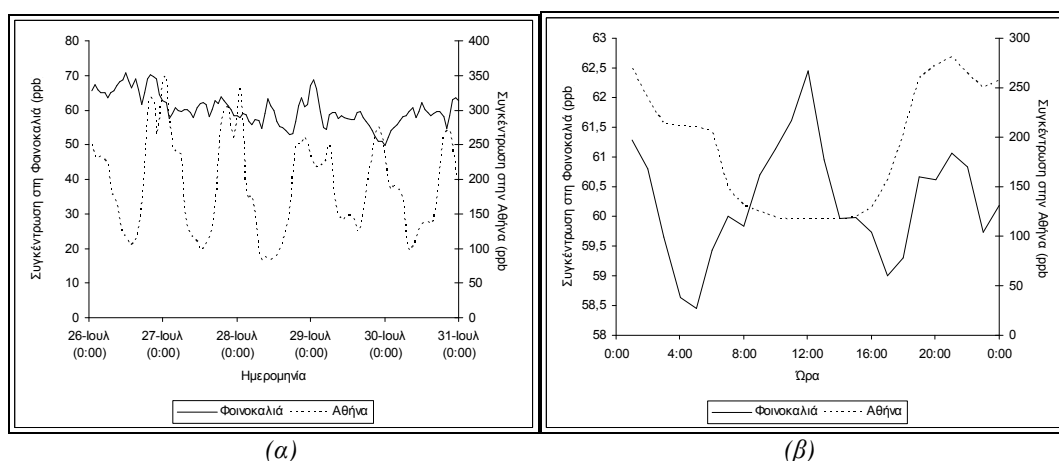


Σχήμα 44: Σύγκριση της χρονικής μεταβολής των μέσων ωριαίων συγκεντρώσεων στην Αθήνα και στο σταθμό Φοινοκαλιάς, για τους προαναφερθέντες αέριους πτητικούς υδρογονάνθρακες: (α) αιθάνιο, (β) φορμαλδεΰδη, (γ) αλδεΰδες, (δ) ολεφίνες, (ε) παραφίνες, (στ) ξυλένιο¹.

¹ Προσομοιώσεις.



Σχήμα 45: Σύγκριση της ημερήσιας διακύμανσης στην Αθήνα και στο σταθμό Φοινοκαλιάς, για τους αέριους πτητικούς υδρογονάνθρακες (α) αιθένιο, (β) παραφίνες¹.



Σχήμα 46: Σύγκριση (α) της χρονικής μεταβολής των μέσων ωριαίων συγκεντρώσεων και (β) της ημερήσιας διακύμανσης, στην Αθήνα και στο σταθμό Φοινοκαλιάς, για το μονοξείδιο του άνθρακα¹.

Π.1 Βιογενείς πτητικοί υδρογονάνθρακες (BVOCs)

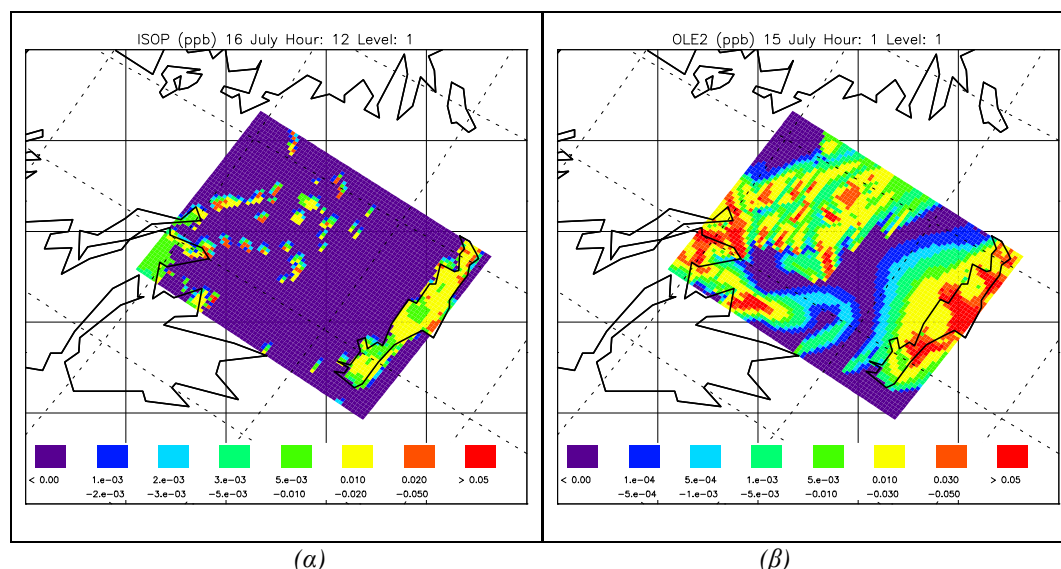
Η συμβολή των βιογενώς εκπεμπόμενων υδρογονανθράκων μπορεί να αποβεί πολύ σημαντική για τις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις του όζοντος. Ιδιαίτερα σε περιοχές με υψηλές συγκεντρώσεις πρόδρομων του όζοντος ρύπων είναι καθοριστική. Μπορεί να επηρεάσει ή ακόμα και να οδηγήσει σε αδιέξοδο τις προσπάθειες ελέγχου της εμφάνισής του, σε περιοχές όπου οι βιογενείς εκπομπές τέτοιων πρόδρομων ρύπων συναγωνίζονται τις ανθρωπογενείς.

Πέρα από την καταστροφή όζοντος που προκαλείται από τους VOCs, οι βιογενείς υδρογονάνθρακες είναι δυνατό να οδηγήσουν επίσης σε παραγωγή όζοντος στην ατμόσφαιρα, μέσω της παραγωγής NO_2 . Έτσι, μέσω της παραγωγής όζοντος, είναι δυνατό να επηρεάσουν τον οξειδωτικό χαρακτήρα της ατμόσφαιρας, σε περιοχές με έντονη βλάστηση. Για το σκοπό αυτό, παράλληλα με το γεγονός ότι η επίδραση των βιογενών ρύπων στη συνολική επιβάρυνση της ατμόσφαιρας συνήθως παραλείπεται κατά τη μελέτη της ποιότητας της ατμόσφαιρας αστικών και άλλων περιοχών, θα παρουσιαστούν αναλυτικότερα τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων για το ισοπρένιο και τα τερπένια.

Όπως αναφέρθηκε στη θεωρητική εισαγωγή, οι εκπομπές ισοπρενίου και τερπενίων κυριαρχούν στις εκπομπές από τα δάση της ελληνικής επικράτειας. Σύμφωνα με μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί για την περιοχή της Ελλάδας, το ισοπρένιο αντιπροσωπεύει το 64%, ενώ το α-πινένιο καταλαμβάνει ποσοστό μονάχα 5% και τα μονο-τερπένια 2,8%. Το υπόλοιπο 27,6% χαρακτηρίζεται ως άγνωστο.

¹ Προσομοιώσεις.

Από αυτά, το πρώτο επιδρά σημαντικά στην παραγωγή όζοντος, ενώ ο ρόλος των μονοτερπενίων είναι δευτερεύων και άρα λιγότερο καθοριστικός. Όμως, τα προϊόντα των τερπενίων, είναι δυνατό να οδηγήσουν σε παραγωγή όζοντος στην ατμόσφαιρα.

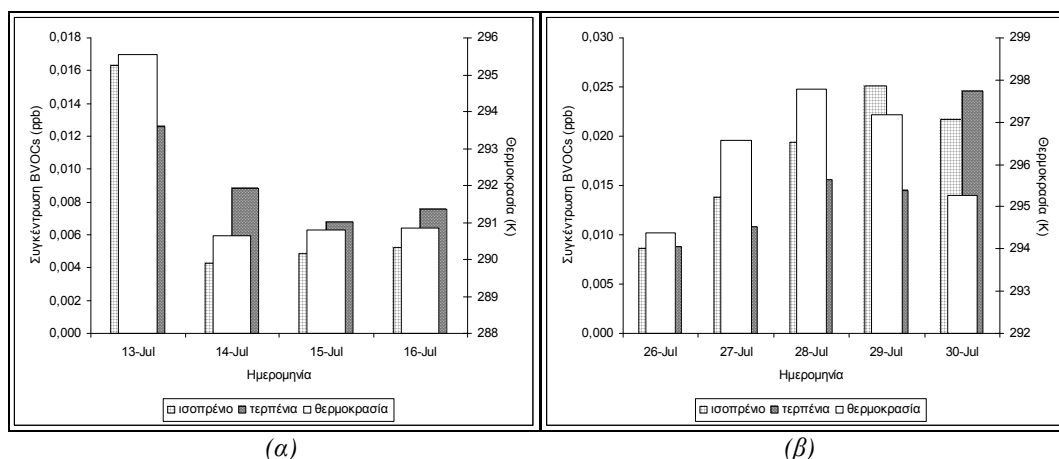


Σχήμα 47: Χωρική κατανομή βιογενών πτητικών υδρογονανθράκων στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, κατά τη θερινή περίοδο προσομοιώσεων: (α)ισοπρένιο, (β) τερπένια¹.

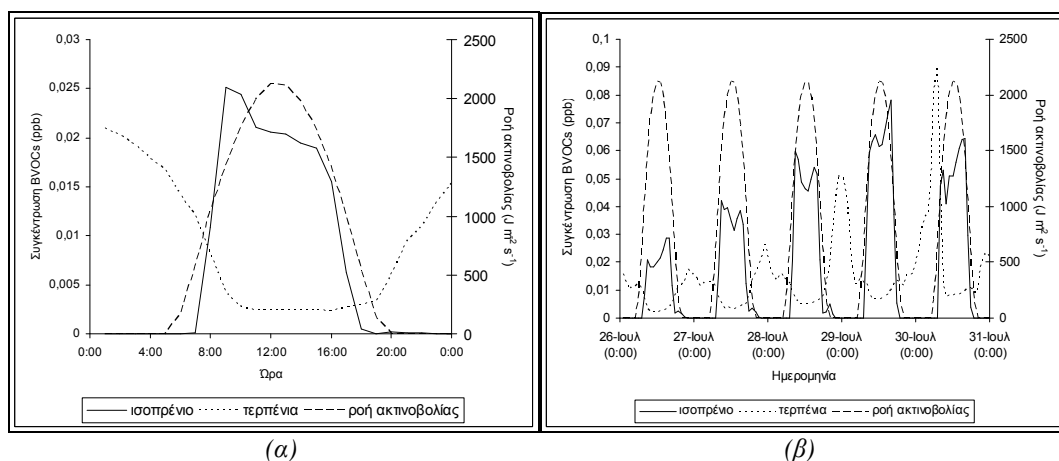
Η προέλευσή τους από τη βλάστηση έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση αμελητέων συγκεντρώσεων BVOCs πάνω από θαλάσσιες επιφάνειες (Αιγαίο Πέλαγος, Σχήμα 47). Οι εκπομπές ισοπρενίου ευνοούνται από τη ύπαρξη ακτινοβολίας και υψηλών θερμοκρασιών. Οι μεταβολές που συντελούνται στην ατμόσφαιρα καθορίζουν αντίστοιχα το μέγεθος της μεταβολής στις συγκεντρώσεις των βιογενών υδρογονανθράκων. Η εξάρτηση αυτή από τις μεταβολές της μέσης τιμής της θερμοκρασίας, για τη θερινή περίοδο, παρουσιάζεται στο διάγραμμα. Η απόκλιση η οποία διαπιστώνεται την 30^η Ιουλίου πιθανώς οφείλεται σε μειωμένη κατανάλωση ή αυξημένη παραγωγή των βιογενών ρύπων κατά την ημέρα αυτή. Η ημερήσια μεταβολή του ισοπρενίου καθορίζεται κυρίως από την ύπαρξη ακτινοβολίας (ημέρα), η οποία είναι απαραίτητη για τις φωτοσυνθετικές διεργασίες των φυτών. Αντίθετα, η παραγωγή τερπενίων, κατά την αναπνοή των φυτών, ευνοείται κατά τη διάρκεια όλου του εικοσιτετράωρου, με αποτέλεσμα να εμφανίζονται υψηλότερα επίπεδα τις νυχτερινές ώρες, όταν οι ρυθμοί οξειδωσης και η τυρβώδης ανάμιξη στην ατμόσφαιρα είναι ελάχιστα. Η διαφορά στη χρονική διακύμανση των εκπομπών ισοπρενίου και τερπενίων οφείλεται, πέραν των όσων αναφέρθηκαν στη θεωρητική εισαγωγή, στο ότι το ισοπρένιο εκπέμπεται λόγω των φωτοσυνθετικών διεργασιών των φυτών, ενώ τα τερπένια από κωνοφόρα δέντρα, τα οποία περιέχουν τερπενοειδή. Η επίδραση της ημερήσιας μεταβολής της θερμοκρασίας, αν και υπαρκτή, είναι δευτερεύουσα, σε σχέση με την ακτινοβολία.

Η μέση συγκέντρωση ισοπρενίου στο σταθμό υποβάθρου της Φοινοκαλιάς υπολογίστηκε σε 0,008 ppb κατά την περίοδο 13-16 Ιουλίου και 0,018 ppb κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου. Οι αντίστοιχες τιμές για τα τερπένια είναι 0,009 ppb και 0,015 ppb. Η αύξηση των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων βιογενών ρύπων κατά τη δεύτερη περίοδο προφανώς σχετίζεται με υψηλότερους ρυθμούς εκπομπής τους (λόγω αύξησης της θερμοκρασίας). Ο έλεγχος της ακρίβειας των αποτελεσμάτων δεν είναι δυνατός, λόγω έλλειψης μετρήσεων, συνεπώς τα αποτελέσματα θεωρούνται ενδεικτικά.

¹ Προσομοιώσεις.



Σχήμα 48: Σύγκριση της μέσης ημερήσιας συγκέντρωσης βιογενών υδρογονανθράκων με τη μέση ημερήσια τιμή της θερμοκρασίας στο σταθμό Φοινοκαλιάς, για την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου¹.



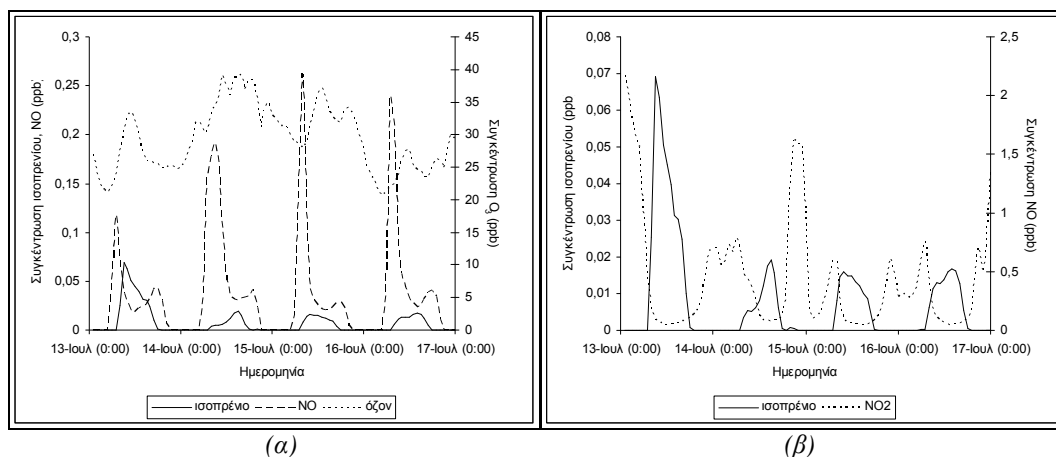
Σχήμα 49: (α) Σύγκριση της μέσης ημερήσιας διακύμανσης βιογενών υδρογονανθράκων με τη μέση ημερήσια τιμή της ροής ακτινοβολίας στο σταθμό Φοινοκαλιάς, για την περίοδο 13-16 Ιουλίου, (β) Σύγκριση της χρονικής μεταβολής βιογενών υδρογονανθράκων με τη χρονική μεταβολή της ροής ακτινοβολίας, για την περίοδο 26-30 Ιουλίου¹.

Το ισοπρένιο αντιδρά πολύ γρήγορα, τόσο με τις νιτρικές ρίζες (NO_3), όσο και με τις ρίζες OH . Η ιδιότητά του αυτή, σε συνδυασμό με την επίσης γρήγορη αντίδρασή του με το όζον, του προσδίδει χρόνο ζωής στην ατμόσφαιρα της τάξης μονάχα των μερικών ωρών. Η οξείδωσή του παράγει καρβονύλια όπως μεθυλο-βινυλο-κετόνη (MVK), μακρολεϊνη (macrolein, MACR) και φορμαλδεΰδη, τα οποία με τη σειρά τους οδηγούν στη δημιουργία υπεροξυ-ακετυλικών ριζών, που, σε συνδυασμό με το ατμοσφαιρικό NO_2 , οδηγούν τελικά στο σχηματισμό PAN. Η εμφάνιση PAN στην ατμόσφαιρα ευνοεί τη μεταφορά NO_x σε μεγάλες αποστάσεις, μέσω της αποθήκευσής τους με τη μορφή των αδρανών αζωτούχων αυτών παραγώγων του ισοπρενίου.

Η υπόθεση αυτή καταδεικνύει το σημαντικό ρόλο του ισοπρενίου στη φωτοχημική παραγωγή της τροπόσφαιρας. Αύξηση του ρύπου αυτού «μεταφράζεται» σε αύξηση, τόσο του επιφανειακού O_3 (άμεσα από οξείδωση του ισοπρενίου), όσο και του όζοντος της ελεύθερης τροπόσφαιρας, από την αυξημένη διασυννοριακή (μεγάλης κλίμακας) μεταφορά NO_x με τη μορφή PAN και άλλων αζωτούχων ενώσεων, που παράγονται από την ύπαρξη του ισοπρενίου. Μπορεί επομένως το ισοπρένιο να επηρεάσει, τόσο τις τοπικές, όσο και τις παγκόσμιες τιμές φωτοχημικών ρύπων. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι πρόσφατες θεωρητικές μελέτες αποδίδουν αύξηση του (υπολογιζόμενου από τα μοντέλα) όζοντος στην ελεύθερη τροπόσφαιρα κατά (10-40)% και του PAN κατά 1 τάξη μεγέθους, λόγω των χημικών αντιδράσεων που προκαλούνται από το ισοπρένιο.

¹ Προσομοιώσεις.

Η ταυτόχρονη ύπαρξη ισοπρενίου και υψηλών συγκεντρώσεων NO_x ευνοεί την παραγωγή όζοντος, σε βάρος της παραγωγής οξειδίων. Η επίδραση επομένως του ισοπρενίου αναμένεται να είναι διαφορετική σε αστικές και απομονωμένες περιοχές. Η επίδραση στις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις τα οξείδια του αζώτου είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτήν των βιογενών υδρογονανθράκων, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων στις συγκεκριμένες προσομοιώσεις. Έχει διατυπωθεί στη βιβλιογραφία η υπόθεση ότι, σε ημέρες που κυριαρχούν οι βιογενείς εκπομπές έναντι των ανθρωπογενών, πάνω από τη μισή της συνολικά παραγόμενης ποσότητας όζοντος μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη βιογενών εκπομπών. Παράδειγμα αποτελεί η φωτόλυση της φορμαλδεΐδης, που, μέσω της παραγωγής ριζών και, παρουσία ικανοποιητικών συγκεντρώσεων NO_x , μπορεί να ευθύνεται για σημαντικό ποσοστό της παραγωγής όζοντος σε ρυπασμένες περιοχές.

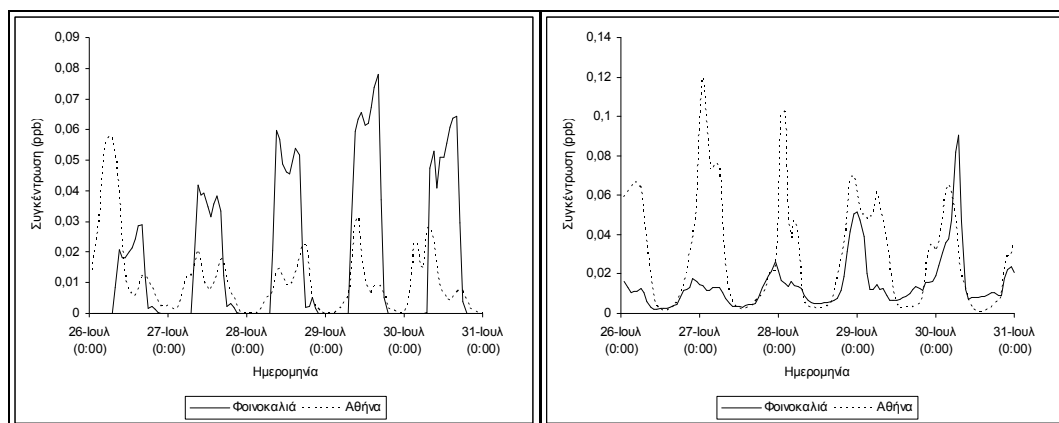


Σχήμα 50: (α) Σύγκριση χρονικής μεταβολής μέσης ωριαίας συκέντρωσης (α) ισοπρενίου, μονοξειδίου του αζώτου και όζοντος, (β) ισοπρενίου και διοξειδίου του αζώτου, για την περίοδο 13-16 Ιουλίου¹.

Η ύπαρξη, πολλές φορές, σε απομονωμένες περιοχές, παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων ισοπρενίου, τιμών όζοντος χαμηλότερων των αναμενόμενων, μπορεί να ερμηνευτεί από την απουσία αντίστοιχα αυξημένων συγκεντρώσεων των οξειδίων του αζώτου. Αντίθετα, έχει παρατηρηθεί ότι σε αστικές περιοχές με υψηλές τιμές NO_x , για παράδειγμα από την κίνηση των τροχοφόρων, οι αυξημένες εκπομπές ισοπρενίου συνοδεύονται από σημαντική αύξηση στις τιμές O_3 . Παρατίθεται συγκριτικό διάγραμμα της ημερήσιας διακύμανσης των τριών αυτών ρύπων (Σχήμα 50).

Σε αστικά περιβάλλοντα (Αθήνα), η συγκέντρωση ισοπρενίου εμφανίζεται μειωμένη, σε σχέση με το σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά τη διάρκεια της ημέρας (Σχήμα 51α). Αντίθετα, κατά τη διάρκεια της νύχτας, παρατηρήθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις ισοπρενίου στον αστικό πυρήνα της Αθήνας. Στο Σχήμα 46 (χωρική κατανομή) είναι εμφανής η χημική καταστροφή του ισοπρενίου κατά τη διάρκεια της ημέρας, τόσο στην Αθήνα, όσο και στο Ηράκλειο και τα Χανιά. Αντίθετη συμπεριφορά χαρακτηρίζει τα τερπένια, τα οποία έχουν μικρότερες συγκεντρώσεις κατά τη διάρκεια της ημέρας, ενώ τα επίπεδά τους αυξάνονται σημαντικά κατά τη διάρκεια της νύχτας, ιδιαίτερα σε αστικές περιοχές. Το αποτέλεσμα αυτό σχετίζεται τόσο με τις εκπομπές βιογενών υδρογονανθράκων, όσο και με την αλληλεπίδρασή τους με άλλες ενώσεις στις αστικές περιοχές. Η παύση της φωτοχημικής δραστηριότητας, σε συνδυασμό με την ύπαρξη εκπομπών κατά τη διάρκεια της νύχτας, ευνοεί τη συσσώρευση τερπενίων μετά τη δύση του ήλιου. Ένδειξη για αυξημένη κατανάλωση ισοπρενίου στα αστικά κέντρα αποτελεί η σύγκριση της ημερήσιας διακύμανσής του σε σχέση με τη διακύμανσή του στον υπαίθριο σταθμό Φοινοκαλιάς (Σχήμα 52α). Η κατανάλωση του ισοπρενίου οδηγεί, όπως έχει αναφερθεί, στο σχηματισμό νιτρικών και οργανικών ενώσεων (φορμαλδεΐδη, PAN) (Σχήμα 53).

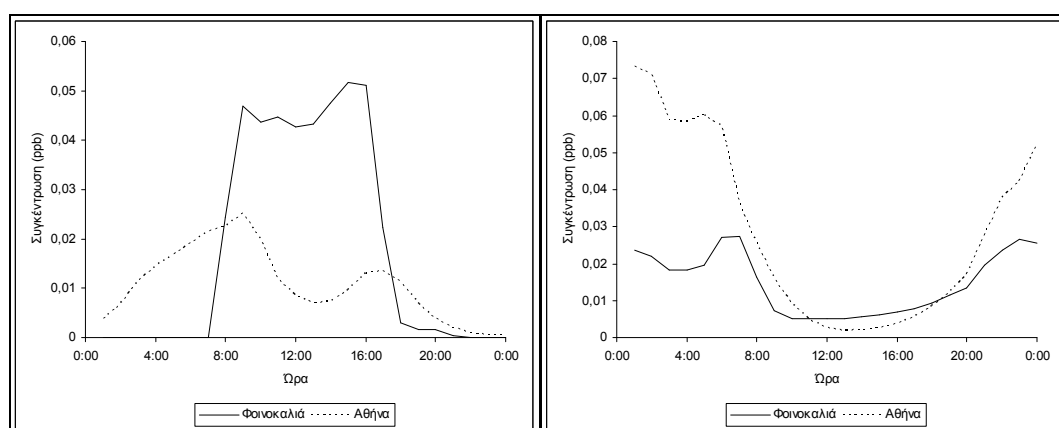
¹ Προσομοιώσεις.



(α)

(β)

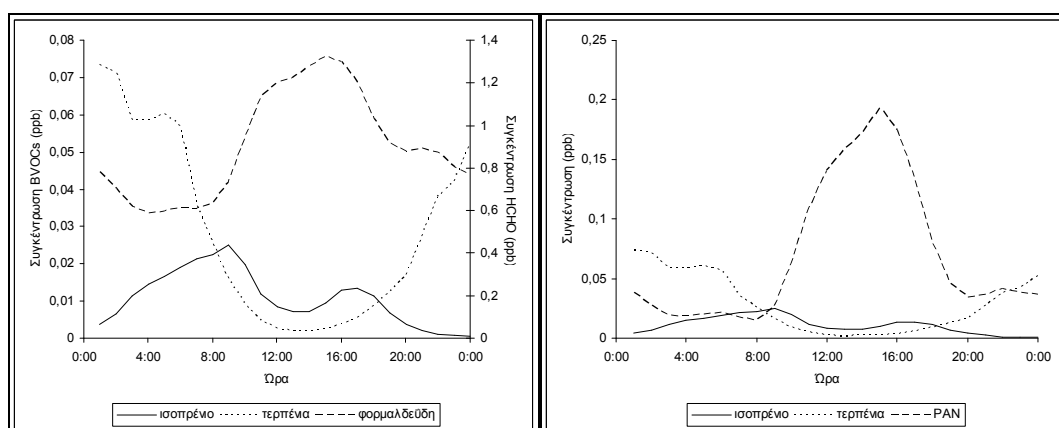
Σχήμα 51: Σύγκριση της χρονικής μεταβολής των μέσων ωριαίων συγκεντρώσεων, στην Αθήνα και στο σταθμό Φοινικαλιάς, για τα (α) ισοπρένιο και (β) τερπένια, κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου, 2000¹.



(α)

(β)

Σχήμα 52: Σύγκριση της ημερήσιας διακύμανσης των μέσων ωριαίων συγκεντρώσεων, στην Αθήνα και στο σταθμό Φοινικαλιάς, για τα (α) ισοπρένιο και (β) τερπένια, κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου, 2000¹.



(α)

(β)

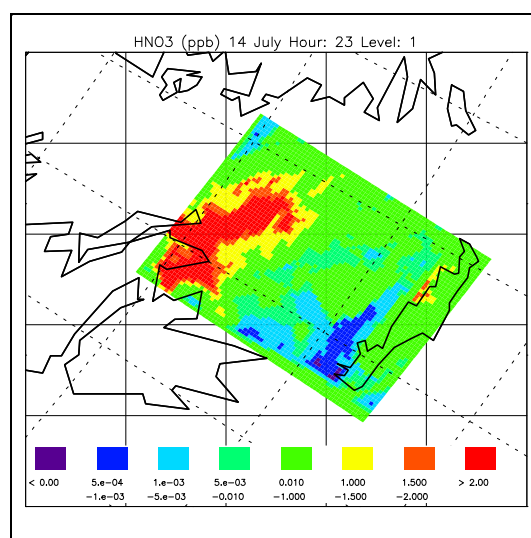
Σχήμα 53: Σύγκριση της ημερήσιας διακύμανσης των μέσων ωριαίων συγκεντρώσεων μεταξύ ισοπρενίου, τερπενίων και (α) φορμαλδεΐδης, (β) PAN, στην Αθήνα, κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου, 2000¹.

¹ Προσομοιώσεις.

III. Πρόδρομες ενώσεις ατμοσφαιρικών αιωρούμενων σωματιδίων

III.1 Ενώσεις αζώτου (νιτρικό (HNO_3) και νιτρώδες (HONO) οξύ)

Οι δραστικές ενώσεις του αζώτου ($\text{NO}_y = \text{HNO}_3, \text{HONO}, \text{PAN}, \text{NO}_3^\cdot, \text{N}_2\text{O}_5$) επηρεάζουν τη φωτοχημική δραστηριότητα της ατμόσφαιρας, τόσο κατά τη διάρκεια της ημέρας, όσο και τη νύχτα ($\text{NO}_3^\cdot, \text{N}_2\text{O}_5$), όταν οι συγκεντρώσεις των ριζών υδροξυλίου είναι αμελητέες. Θα μελετηθούν σε συντομία το νιτρικό και το νιτρώδες οξύ, λόγω της σπουδαιότητάς τους, αλλά και της επιπρόσθετης συνεισφοράς τους στην εμφάνιση σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Παρά τη μεγάλη σημασία τους στην τροποσφαιρική χημεία, πολύ λίγοι ερευνητές έχουν ασχοληθεί με τη μέτρηση των ενώσεων αυτών σε θαλάσσιο περιβάλλον. Περιορισμένος αριθμός δεδομένων μετρήσεων HNO_3 υπάρχουν για το θαλάσσιο στρώμα αναμίξεως, ενώ για το HONO δεν υπάρχουν αξιόπιστα δεδομένα.



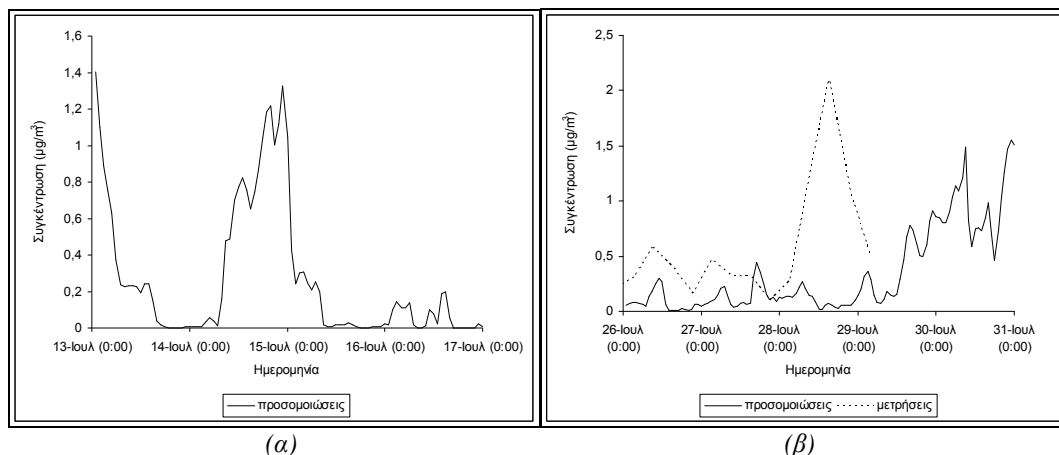
Σχήμα 54: Χωρική κατανομή HNO_3 στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, κατά τη θερινή περίοδο προσομοιώσεων¹. Διαφαίνεται η αστική προέλευση του ρύπου (Αθήνα και Ηράκλειο).

Κύρια πηγή HNO_3 και HONO στην ατμόσφαιρα είναι αντίστοιχα η επανασύνδεση $\text{NO}_2 + \text{OH}^\cdot$ και $\text{NO} + \text{OH}^\cdot$. Κατά τη διάρκεια της ημέρας, το HONO φωτολύεται στην ατμόσφαιρα από τη UV ακτινοβολία, για την παραγωγή NO και OH^\cdot . Συνεπώς το HONO αποτελεί σημαντική πηγή ριζών OH^\cdot στην ατμόσφαιρα. Τόσο το HONO, όσο και το HNO_3 , είναι σημαντικοί οξειδωτικοί παράγοντες στην ατμόσφαιρα. Οι μέσες συγκεντρώσεις νιτρικού και νιτρώδους οξέος στο σταθμό Φοινοκαλιάς βρέθηκαν 0,264 ppb και ~0,0015 ppb για την περίοδο 13-16 Ιουλίου και 0,344 ppb, ~0,002 ppb για την περίοδο 26-30 Ιουλίου. Τα επίπεδα είναι χαμηλά, τόσο στις προσομοιώσεις, όσο και στις μετρήσεις και πιθανώς για αυτό ευθύνονται τα χαμηλά ατμοσφαιρικά επίπεδα προδρόμων ρύπων (NO, NO_2), η διάσπαση του HONO από την έντονη ηλιακή ακτινοβολία (θερινή περίοδος), οι υψηλοί ρυθμοί εναπόθεσης των συστατικών αυτών πάνω από στεριά και θάλασσα και η μετατροπή του HNO_3 σε σωματίδια (ιόντα NO_3^-) ή η αλληλεπίδρασή του με αυτά (για παράδειγμα με σωματίδια NaCl , για το σχηματισμό NaNO_3).

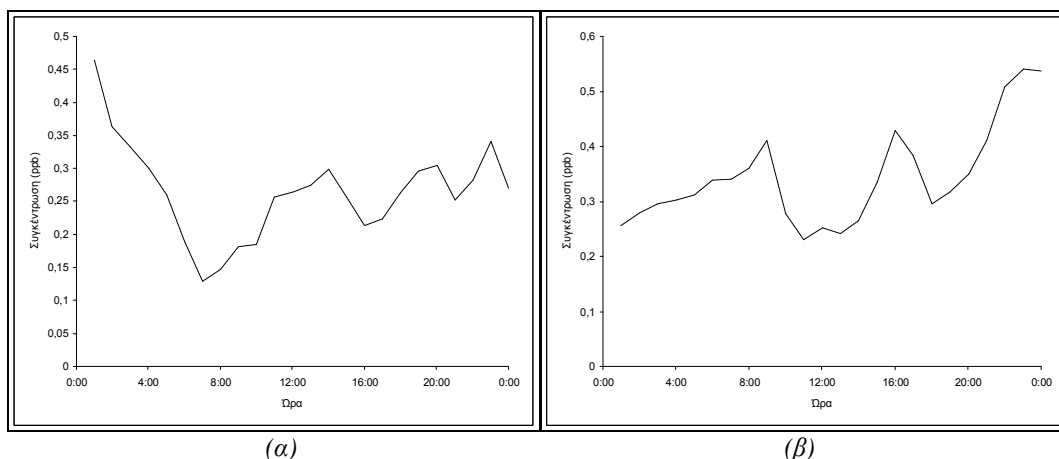
Σε σχέση με τις μετρήσεις στο σταθμό Φοινοκαλιάς, παρατηρείται υποτίμηση των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων HONO στα αποτελέσματα των προσομοιώσεων. Η υποτίμηση αυτή πιθανώς οφείλεται στον αυξημένο αριθμό πυρκαγιών, ο οποίος επιβεβαιώθηκε και από τις μετρήσεις των οργανικών ρύπων (BC) κατά τη συγκεκριμένη περίοδο στην περιοχή. Οι αυξημένες εκπομπές NO από τις δασικές πυρκαγιές, παράγοντας ο οποίος δεν συνυπολογίζεται στις προσομοιώσεις, είναι πιθανό να ευθύνονται για τις υψηλότερες τιμές HONO στις μετρήσεις. Μέγιστες τιμές στο σταθμό Φοινοκαλιάς κατά τη θερινή περίοδο υπολογίστηκαν στις 30 Ιουλίου (1,55 ppb HNO_3 και 0,0154 ppb HONO). Ο

¹ Προσομοιώσεις.

περιορισμένος αριθμός μετρήσεων που υπάρχει για τη συγκεκριμένη χρονική περίοδο δεν επιτρέπει την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων, σε σχέση με την ακρίβεια με την οποία έχουν προβλεφθεί. Μέγιστες συγκεντρώσεις HNO_3 και HONO στην περιοχή σημειώνονται όταν υπάρχει επίδραση από αστικές περιοχές.



Σχήμα 55: Χρονική διακύμανση μέσω ωριαίων συγκεντρώσεων HNO_3 στο σταθμό Φοινοκαλιάς, την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου. Οι μετρήσεις αναφέρονται σε μέσες 6-h συγκεντρώσεις¹.



Σχήμα 56: Ημερήσια διακύμανση μέσω ωριαίων συγκεντρώσεων HNO_3 στο σταθμό Φοινοκαλιάς, την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου. Οι μετρήσεις αναφέρονται σε μέσες 6-h συγκεντρώσεις².

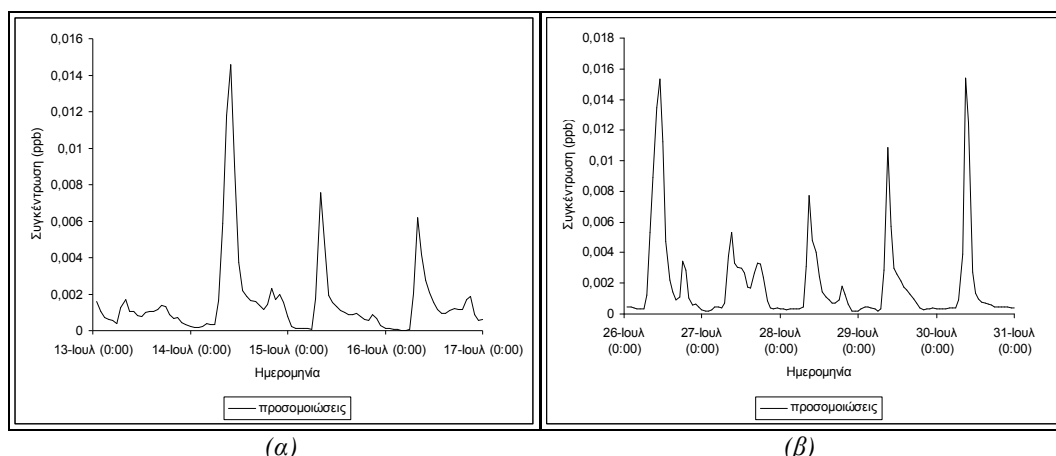
Η ημερήσια διακύμανση του HNO_3 διαφοροποιείται από ημέρα σε ημέρα, γεγονός που αποτελεί πιθανώς ένδειξη επίδρασης τόσο από τοπική παραγωγή, όσο και από μεταφορά. Η μέση ημερήσια διακύμανση παρουσιάζει μέγιστες τιμές κατά τη διάρκεια της νύχτας, με επιπλέον μέγιστα τις πρωινές, αλλά και τις απογευματινές ώρες. Η διακύμανση αυτή προσομοιάζει την ημερήσια πορεία ρύπων που εξαρτώνται από την κυκλοφορία των αυτοκινήτων. Παρατηρείται διαφοροποίηση μεταξύ των δύο περιόδων, αντίστοιχη της διαφοροποίησης στις διακυμάνσεις NO_2 , γεγονός που αποτελεί ένδειξη προέλευσης του HNO_3 κυρίως από τη μετατροπή του NO_2 (και λιγότερο από διασυννοριακή μεταφορά).

Η ημερήσια μεταβολή του HONO εξαρτάται από την ημερήσια πορεία των ριζών OH^\bullet , με αποτέλεσμα να παρουσιάζει χαμηλές συγκεντρώσεις κατά τη διάρκεια της νύχτας. Η ημερήσια πορεία του

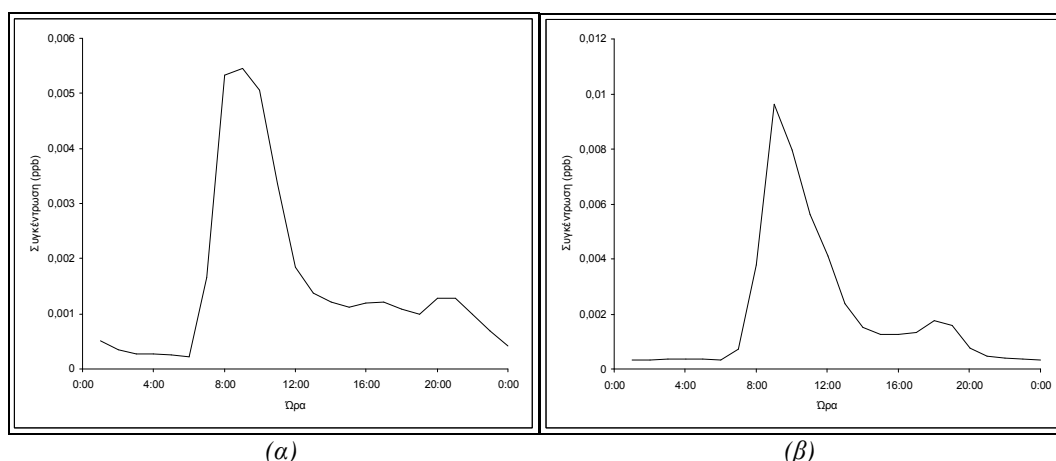
¹ Μετρήσεις από Colbeck et al., 2001.

² Προσομοιώσεις.

προσομοιάζει την ημερήσια μεταβολή του NO, με μέγιστες συγκεντρώσεις τις πρώτες πρωινές ώρες και ένα μικρό δευτερεύον μέγιστο τις πρώτες βραδινές ώρες.



Σχήμα 57: Χρονική διακύμανση μέσω ωριαίων συγκεντρώσεων HONO στο σταθμό Φοινοκαλιάς, την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου¹.



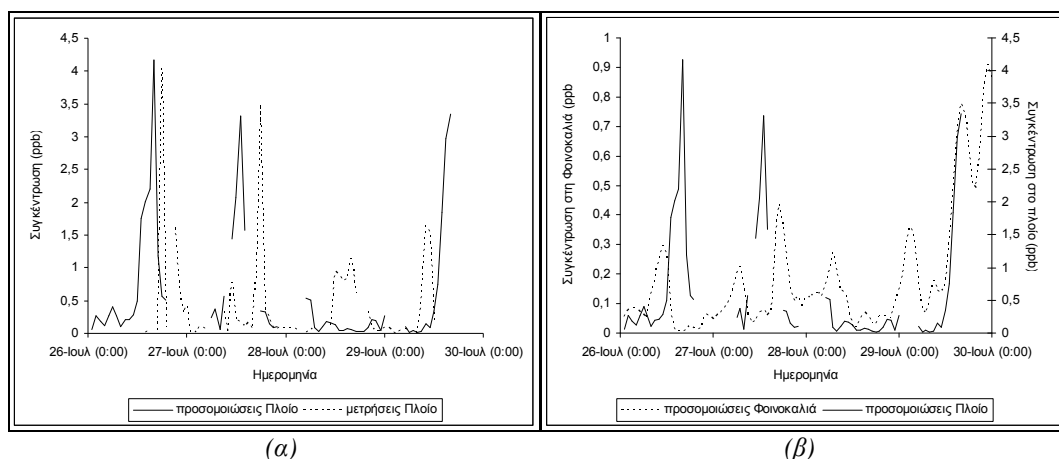
Σχήμα 58: Ημερήσια διακύμανση μέσω ωριαίων συγκεντρώσεων HONO στο σταθμό Φοινοκαλιάς, την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου¹.

1. Παρουσίαση των αποτελεσμάτων για το ερευνητικό σκάφος και την Αθήνα

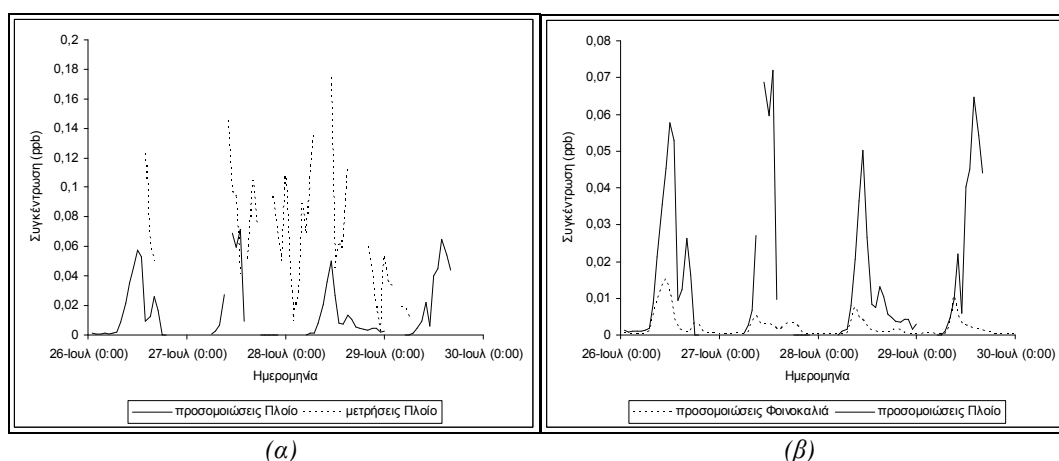
Η σύγκριση των συγκεντρώσεων νιτρικού και νιτρώδους οξέος μεταξύ του ερευνητικού σκάφους και του σταθμού Φοινοκαλιάς έδωσε αποτελέσματα αντίστοιχα με τη σύγκριση για τα NO και NO₂. Σύσχετιση διαπιστώθηκε κυρίως την 26^η και 29^η Ιουλίου. Στην περίπτωση του HNO₃ υπάρχει σύγκλιση μεταξύ μετρήσεων και προσομοιώσεων. Αντίθετα, διαπιστώθηκε μικρή υποτίμηση των συγκεντρώσεων HONO.

Παρά τις προσπάθειες ελαχιστοποίησης των επιδράσεων από την καπνοδόχο του πλοίου, παρατηρήθηκαν περιπτώσεις με έντονες διακυμάνσεις, σύντομης χρονικής διάρκειας, οι οποίες στην πλειοψηφία τους αποδίδονται σε επιδράσεις από το πλοίο Αιγαίο ή από παραπλέοντα πλοία. Συνεπώς στις περιπτώσεις αυτές αναμένεται να υπάρχει ασυμφωνία μεταξύ των προσομοιώσεων και των μετρήσεων. Πιθανώς σε επιδράσεις της μορφής αυτής να οφείλεται η ασυμφωνία στην περίπτωση του HONO. Σε γενικές γραμμές παρατηρούνται εντονότερες ημερήσιες διακυμάνσεις στις προσομοιώσεις του ερευνητικού πλοίου.

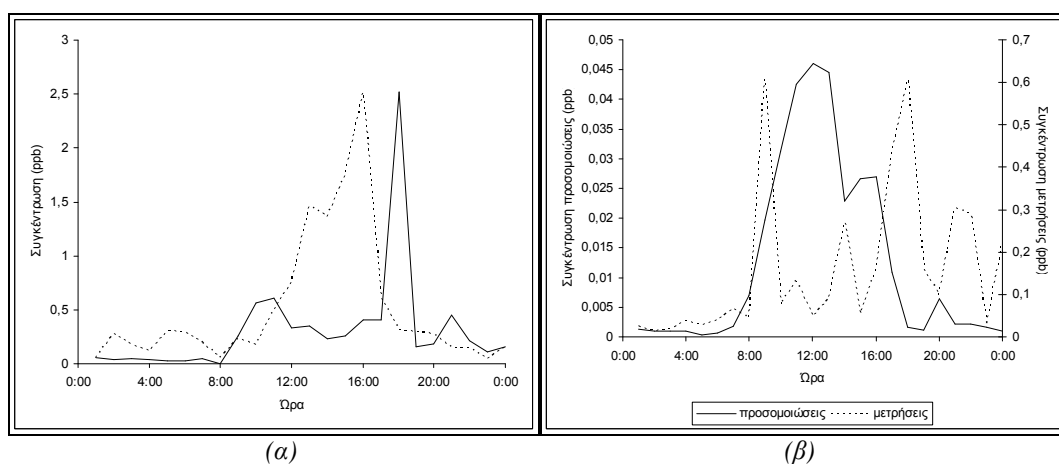
¹ Προσομοιώσεις.



Σχήμα 59: Χρονική μεταβολή μέσων ωριαίων συγκεντρώσεων HNO_3 στο ερευνητικό σκάφος. Σύγκριση με μετρήσεις¹. (β) Χρονική μεταβολή μέσων ωριαίων συγκεντρώσεων HNO_3 στο ερευνητικό σκάφος και στο σταθμό Φοινικαλιάς, την περίοδο 26-29 Ιουλίου, 2000.



Σχήμα 60: Χρονική μεταβολή μέσων ωριαίων συγκεντρώσεων HONO στο ερευνητικό σκάφος. Σύγκριση με μετρήσεις¹. (β) Χρονική μεταβολή μέσων ωριαίων συγκεντρώσεων HONO στο ερευνητικό σκάφος και στο σταθμό Φοινικαλιάς, την περίοδο 26-29 Ιουλίου, 2000².



Σχήμα 61: Ημερήσια διακύμανση (α) HNO_3 , (β) HONO στο ερευνητικό σκάφος, κατά την περίοδο 26-29 Ιουλίου. Σύγκριση μεταξύ μετρήσεων¹ και προσομοιώσεων.

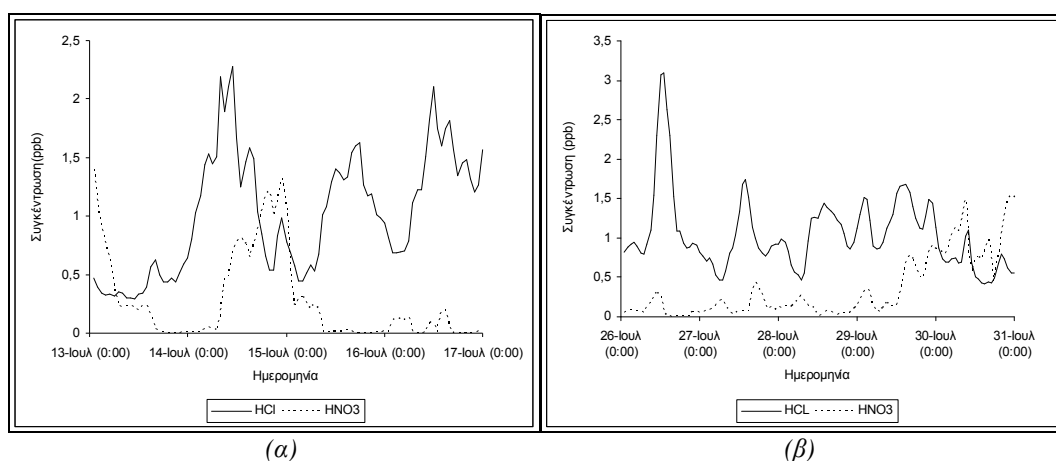
¹ Μετρήσεις από Eleftheriadis et al.

² Προσομοιώσεις.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τόσο η μέτρηση, όσο και η προσομοίωση των ενώσεων HNO_3 και HONO εμπεριέχουν μεγάλο βαθμό αβεβαιότητας, λόγω της φύσης των ρύπων. Το HNO_3 εναποτίθεται με υψηλούς ρυθμούς επάνω σε όλες τις επιφάνειες και ιδιαίτερα τις υδάτινες, εμφανίζοντας μεγάλες τοπικές βαθμίδες στις συγκεντρώσεις του, οι οποίες είναι δύσκολο να προβλεφθούν από ένα μοντέλο πλέγματος μέσης κλίμακας, ενώ παράλληλα η μέτρησή του είναι πολύ δύσκολη. Το HONO αντιδρά πολύ γρήγορα, με αποτέλεσμα να εμφανίζει επίσης μεγάλες αυξομειώσεις, παρουσία ηλιακού φωτός. Οι αβεβαιότητες αυτές δεν ευνοούν τη σύγκριση μετρήσεων και προσομοιώσεων και συνεπώς η παρουσίασή τους γίνεται κυρίως ποιοτικά και λόγω της μετέπειτα εξέτασης της σωματιδιακής φάσης τους (νιτρικά σωματίδια). Η μέτρηση και μελέτη τους δυσχεραίνεται περισσότερο σε θαλάσσια περιβάλλοντα, λόγω της απορρόφησης HNO_3 από τα θαλάσσια υδροσταγονίδια και της καταστροφής, στη συνέχεια, του HNO_3 , μέσω αντίδρασης με το νάτριο που περιέχεται σε αυτά:



και την έκλυση HCl στην ατμόσφαιρα.

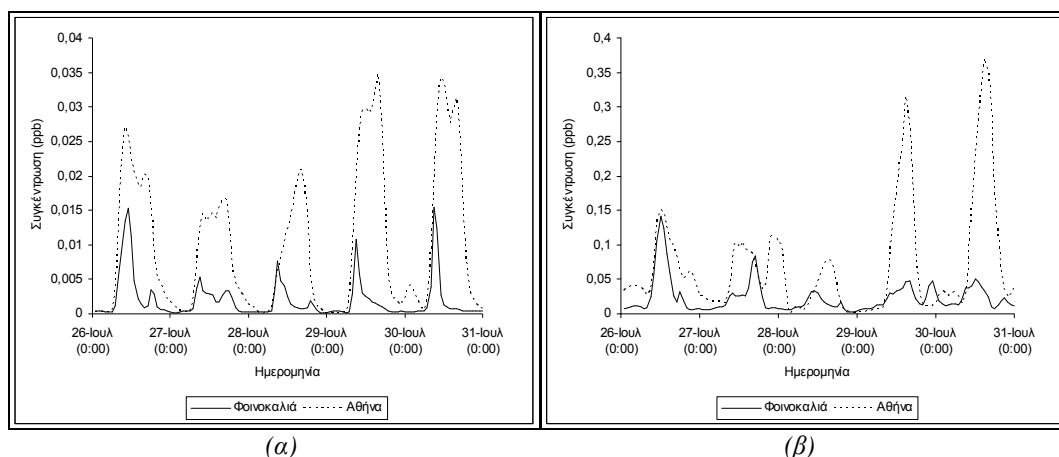


Σχήμα 62: Σύγκριση χρονικής διακύμανσης μέσων ωριαίων συγκεντρώσεων HNO_3 και HCl στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου¹.

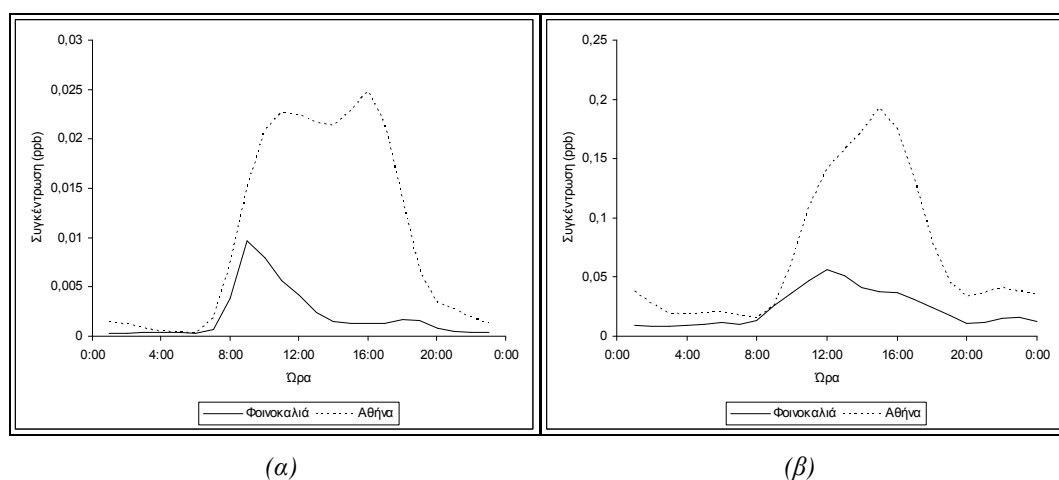
Όπως αναφέρθηκε, οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις HNO_3 επιδρούν στην εμφάνιση νιτρικών σωματιδίων στην ατμόσφαιρα, αλλά και στις συγκεντρώσεις των ιόντων χλωρίου και νατρίου (A-89) και μπορούν να εξηγήσουν μερικώς τις παρατηρούμενες μεταβολές στην αέρια φάση του χλωρίου.

Σε αστικές περιοχές (Αθήνα, Σχήμα 63), οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις των αζωτούχων ενώσεων είναι αυξημένες, λόγω των υψηλών τοπικών εκπομπών. Παράλληλα μεταβάλλεται, σε σχέση με τις υπαίθριες περιοχές, η ημερήσια διακύμανσή τους (Σχήμα 64), λόγω της διαφορετικής ημερήσιας διακύμανσης των εκπομπών. Οι διαφοροποιήσεις αυτές προβλέφθηκαν από το μοντέλο UAM-AERO.

¹ Προσομοιώσεις.



Σχήμα 63: Σύγκριση χρονικής μεταβολής σε αστικές (Αθήνα) και υπαίθριες (σταθμός Φοινοκαλιάς) περιοχές, των αερίων (α) HONO και (β) PAN, κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου¹.



Σχήμα 64: Σύγκριση ημερήσιας διακύμανσης σε αστικές (Αθήνα) και υπαίθριες (σταθμός Φοινοκαλιάς) περιοχές, των αερίων (α) HONO και (β) PAN, κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου¹.

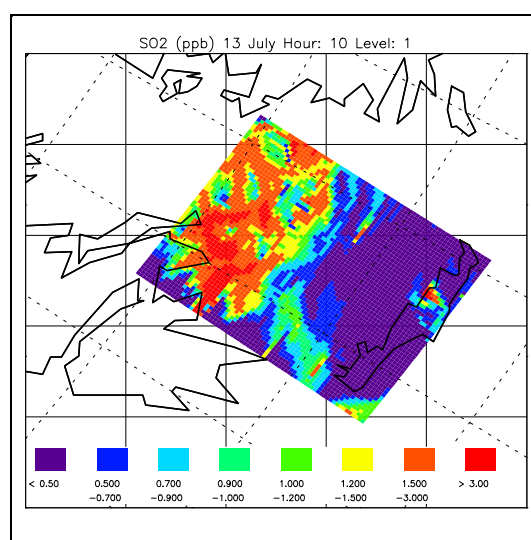
III.2 Διοξείδιο του θείου

Το διοξείδιο του θείου χρησιμοποιείται από το μοντέλο για την παραγωγή θεικών ιόντων και η μελέτη του θα συσχετιστεί κυρίως με την εμφάνιση θεικών σωματιδίων στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας. Η προέλευσή του στις προσομοιώσεις είναι ανθρωπογενής και συνεπώς εμφανίζει μέγιστες συγκεντρώσεις σε αστικές περιοχές. Σημαντική συνεισφορά στις τοπικές συγκεντρώσεις SO₂ στη ΝΑ Ελλάδα υπάρχει επίσης από τη μεταφορά ρυπασμένων αερίων μαζών από την ηπειρωτική Ελλάδα, τα Βαλκάνια και την Κεντρική και Ανατολική Ευρώπη. Σε περιπτώσεις Ανατολικών ανέμων, παρατηρείται επίδραση και από τα παράλια της Τουρκίας. Οι επικρατέστεροι όμως άνεμοι στην περιοχή είναι Β-ΒΔ και Δυτικοί, με αποτέλεσμα την επιβάρυνση της τοπικής ατμόσφαιρας κυρίως από την Αθήνα και την Ευρώπη.

Η μέση ατμοσφαιρική συγκέντρωση διοξειδίου του θείου, κατά την περίοδο 13-16 Ιουλίου, ισούται με 0,81 ppb (μέγιστη συγκέντρωση 2,31 ppb). Κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου, τα αντίστοιχα ποσά κυμάνθηκαν σε 0,59 ppb και 2,08 ppb. Οι συγκεντρώσεις αναφέρονται στο σταθμό Φοινοκαλιάς. Σύγκριση με μετρήσεις με απογυμνωτές (Bardouki et al., 2003) (χρονικής ανάλυσεως 6-h) είναι δυνατό να γίνει μόνο για τη δεύτερη περίοδο. Οι μετρήσεις από τους Colbeck et al. (2001) αναφέρονται σε μέση 12/ωρη τιμή, συνεπώς η σύγκριση με τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων είναι, έως ένα βαθμό, ενδεικτική λόγω ελλείψεως αναλυτικών μετρήσεων. Παρατηρείται σύγκλιση της χρονι-

¹ Προσομοιώσεις.

κής μεταβολής, ενώ η μέση τιμή SO_2 , όσον αφορά στις μετρήσεις των Colbeck et al. (2001) είναι υποτιμημένη. Η σύγκριση με τις μετρήσεις με απογυμνωτές (Bardouki et al., 2003) έδειξε σύγκλιση των τιμών, με εξαίρεση την 28^η Ιουλίου, όταν καταγράφηκε μεγάλη αύξηση στα ατμοσφαιρικά επίπεδα SO_2 στο σταθμό Φοινοκαλιάς. Η αύξηση αυτή προφανώς οφείλεται σε μεταφορά από την ηπειρωτική Ελλάδα, τα Βαλκάνια και την Ευρώπη, κατά αντιστοιχία με τις μεταβολές που παρατηρήθηκαν σε άλλους ανθρωπογενείς ρύπους (NO_2), καθώς τα διαγράμματα προέλευσης των αερίων μαζών (ρετροπορείες ανέμου, ECMWF) έδειξαν ότι οι αέριες μάζες διήλθαν πάνω από την Αττική και την Πελοπόννησο (Κόρινθος), πριν την άφιξή τους στην περιοχή μέτρησης (σταθμός Φοινοκαλιάς).

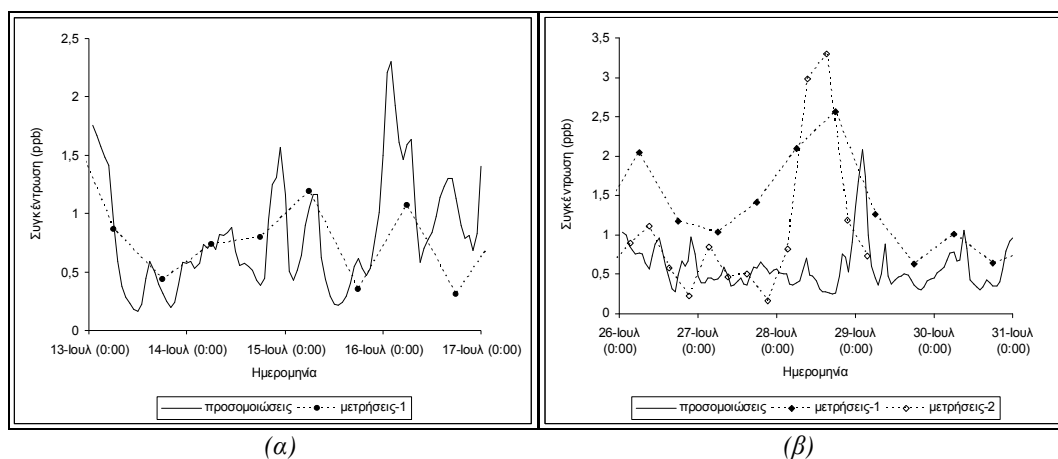


Σχήμα 65: Χωρική κατανομή διοξειδίου του θείου στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, κατά τη θερινή περίοδο προσομοιώσεων¹. Φαίνεται η επίδραση των αστικών κέντρων. Διαφαίνεται η παραγωγή του ρύπου στις αστικές περιοχές (Αθήνα, Ηράκλειο).

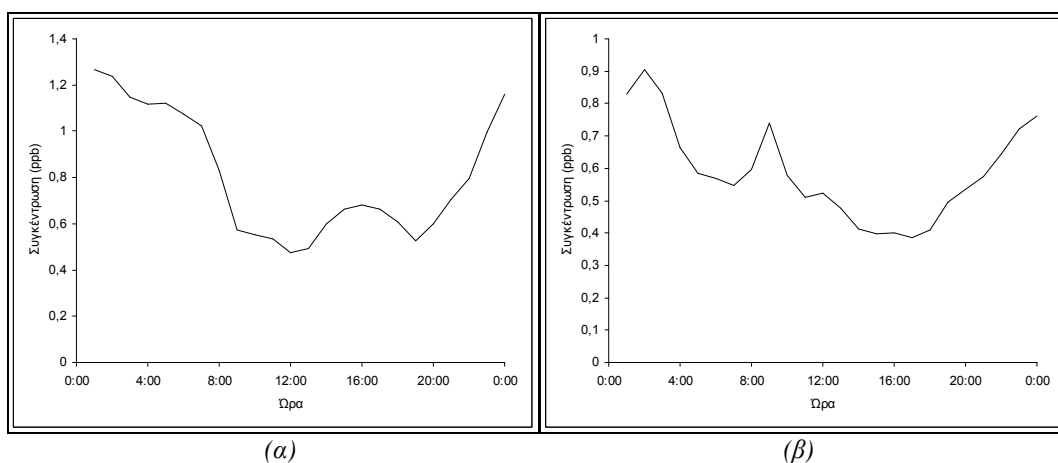
Η μέγιστη συγκέντρωση SO_2 κατά την περίοδο 13-16 Ιουλίου (προσομοιώσεις, Σχήμα 66α) σημειώθηκε στις 16 Ιουλίου (16:00) και οφείλεται σε μεταφορά από περιοχές οι οποίες βρίσκονται Δυτικά της ΝΑ Ελλάδας και, σε μικρότερο βαθμό, από την περιοχή του Ηρακλείου. Ο τελευταίος ισχυρισμός υποστηρίζεται και από το ότι δεν παρατηρήθηκε ανάλογη αύξηση στις συγκεντρώσεις NO_2 . Επίδραση από την περιοχή της Αθήνας και του Ηρακλείου υπάρχει τη 13^η και τη 15^η Ιουλίου. Η αύξηση της 29^{ης} Ιουλίου (2:00), η οποία διαπιστώθηκε και για την περίπτωση του NO_2 , της αμμωνίας και πολλών υδρογονανθράκων (παραφίνες, ολεφίνες, ξυλένιο), σχετίζεται με αθροιστική επιβάρυνση σε ρύπανση από την Αθήνα και το Ηράκλειο.

Η μέση ημερήσια διακύμανση του διοξειδίου του θείου διαφοροποιείται κατά τη διάρκεια της ημέρας, στις δύο περιόδους προσομοιώσεων (Σχήμα 67). Μέγιστες συγκεντρώσεις βρέθηκαν κατά τη διάρκεια της νύχτας και τις πρώτες πρωινές ώρες. Η διακύμανση αυτή οφείλεται στην αντίστοιχη διακύμανση των εκπομπών SO_2 και στις μεταβολές του θειικού οξέος (αμελητέες τιμές κατά τη διάρκεια της νύχτας), στο οποίο μετατρέπεται το SO_2 . Στη συνέχεια, στο μοντέλο UAM-AERO, το H_2SO_4 μετατρέπεται στο σύνολό του σε θειικά ιόντα. Η διαφοροποίηση μεταξύ των δύο περιόδων προσομοιάζει την παρατηρηθείσα στην ημερήσια διακύμανση του NO_2 και πιθανώς οφείλεται σε μεταβολή των εκπομπών ή του πεδίου ανέμου στην περιοχή, αντιπροσωπεύοντας, ανάλογα με την περίπτωση, το προφίλ αρύπαντων ή ρυπασμένων περιοχών. Σύμφωνα με το μέσο ημερήσιο προφίλ (τριετής τιμή) στο σταθμό Φοινοκαλιάς (Κουβαράκης (2002)), μέγιστες συγκεντρώσεις SO_2 παρατηρούνται μεταξύ 6:00-9:00 και 18:00-21:00, με ενδιάμεσο ελάχιστο στις ~13:00. Οι μικρότερες συγκεντρώσεις έχουν μετρηθεί κατά τη διάρκεια της νύχτας ~4:00. Με εξαίρεση την αύξηση κατά τη διάρκεια της νύχτας, το προφίλ αυτό δεν διαφέρει σημαντικά από το προφίλ που βρέθηκε στις προσομοιώσεις.

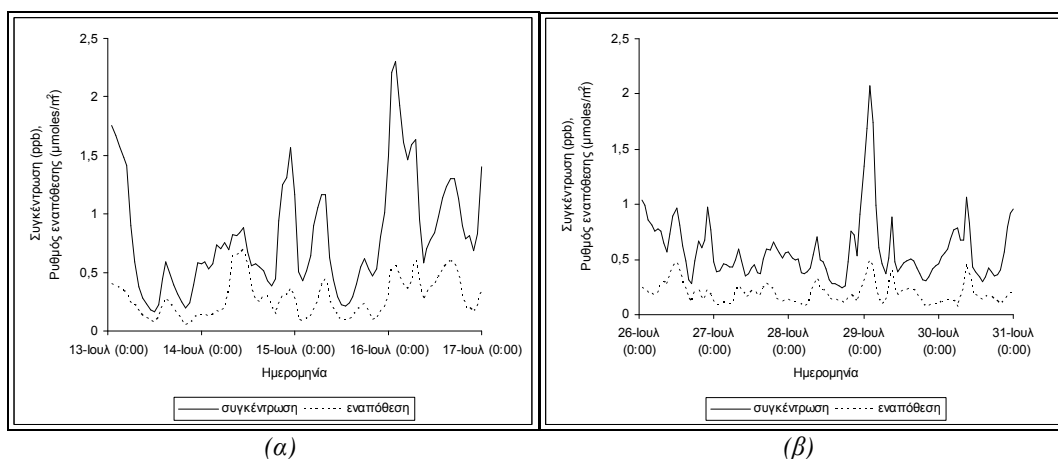
¹ Προσομοιώσεις.



Σχήμα 66: Χρονική διακύμανση διοξειδίου του θείου, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, 2000, (β) 26-30 Ιουλίου, 2000. Σύγκριση με μετρήσεις¹.



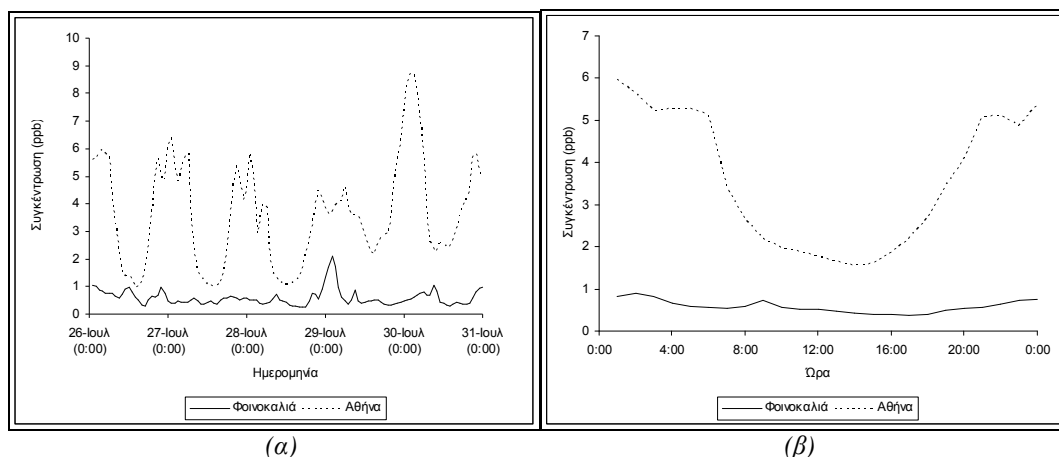
Σχήμα 67: Ημερήσια διακύμανση διοξειδίου του θείου, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, 2000, (β) 26-30 Ιουλίου, 2000².



Σχήμα 68: Χρονική διακύμανση ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης και ρυθμού ροής εναπόθεσης του διοξειδίου του θείου, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, 2000, (β) 26-30 Ιουλίου, 2000².

¹ Μετρήσεις από (α) μετρήσεις-1 (12-h): Colbeck et al., (2001) (β) μετρήσεις-1 (12-h): Colbeck et al., (2001) και μετρήσεις-2 (6-h): Bardouki et al. (2003).

² Προσομοιώσεις.



Σχήμα 69: Σύγκριση της (α) χρονικής μεταβολής και (β) της ημερήσιας διακύμανσης των μέσων ωριαίων συγκεντρώσεων, στην Αθήνα και στο σταθμό Φοινοκαλιάς, για το διοξείδιο του θείου¹.

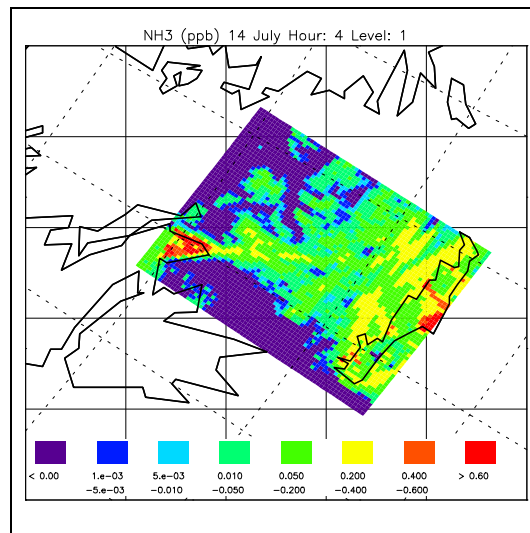
Η ξηρή εναπόθεση του διοξειδίου του θείου είναι σημαντική για τα υδατικά οικοσυστήματα και θα εξεταστεί εν συντομία, σε συνδυασμό με την εναπόθεση της σωματιδιακής φάσης του θείου.

Λόγω των επικρατούντων ανέμων στην περιοχή, η μεγαλύτερη επιβάρυνση σε εκπομπές διοξειδίου του θείου στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας προέρχεται από την περιοχή της Αθήνας και από την ηπειρωτική Ελλάδα, όπου σημειώνονται οι μεγαλύτερες εκπομπές και συγκεντρώσεις. Η επιβάρυνση στο σταθμό Φοινοκαλιάς ήταν σημαντικότερη κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου, λόγω των Δυτικών ανέμων που έπνεαν κατά το διάστημα 13-16 Ιουλίου. Παρατηρείται σύγκλιση μεταξύ των συγκεντρώσεων διοξειδίου του θείου στις δύο περιοχές για όλη την περίοδο (με μικρότερες, φυσικά, συγκεντρώσεις SO₂ στο σταθμό). Εξαίρεση αποτέλεσαν ίσως η 28^η Ιουλίου (μεγάλη αύξηση στο σταθμό Φοινοκαλιάς) και η βραδινή περίοδος μεταξύ της 29^{ης} και 30^{ης} Ιουλίου, όταν έπνεαν Δυτικοί άνεμοι στην περιοχή και συνεπώς η επίδραση στο σταθμό προήλθε από το Ηράκλειο και όχι από την περιοχή της Αθήνας.

III.3 Αμμωνία

Πηγές αέριας αμμωνίας υπάρχουν σε αστικές και υπαίθριες περιοχές (διεργασίες παραγωγής, χρήση λιπασμάτων στις καλλιέργειες, εκτροφή ζώων, οδικές μεταφορές), με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις της να είναι αυξημένες και σε μη αστικές περιοχές (Σχήμα 70). Η αμμωνία θα μας απασχολήσει ως πρόδρομη αέρια ένωση σωματιδιακών ρύπων (συγκεκριμένα των ιόντων αμμωνίου). Η μέση συγκέντρωση αμμωνίας στο σταθμό Φοινοκαλιάς κατά την περίοδο 13-16 Ιουλίου βρέθηκε 0,11 ppb, με μέγιστη τιμή 0,43 ppb. Κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου, τα επίπεδα της αέριας αμμωνίας αυξήθηκαν σε 0,42 ppb (μέση τιμή συγκέντρωσης περιόδου), φτάνοντας έως και τα 0,93 ppb. Οι συγκεντρώσεις της βρέθηκαν υψηλότερες στην Αθήνα, σε σχέση με το σταθμό Φοινοκαλιάς, λόγω των αυξημένων εκπομπών αμμωνίας στις αστικές περιοχές. Παράλληλα, η περιφέρεια της Αττικής περιλαμβάνει καλλιεργούμενες εκτάσεις, οι οποίες συνεισφέρουν στα ολικά επίπεδα αέριας αμμωνίας στην περιοχή. Στην εξεταζόμενη περιοχή, μέγιστες εκπομπές αμμωνίας σημειώνονται στο νομό Αττικής, ενώ πάνω από το Αιγαίο Πέλαγος θεωρούνται αμελητέες.

¹ Προσομοιώσεις.



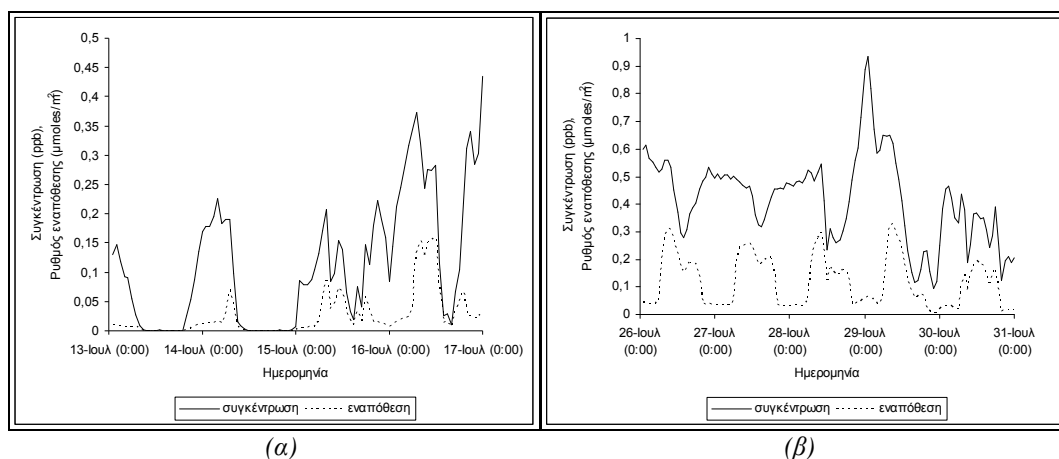
Σχήμα 70: Χωρική κατανομή των συγκεντρώσεων της αμμωνίας στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, κατά τη θερινή περίοδο προσομοιώσεων. Διαφαίνεται η αστική (Αθήνα) και η μη αστική (πεδιάδα Μεσσαράς) προέλευση του ρύπου. Επίσης η μεταφορά του από τα αστικά κέντρα σε άλλες περιοχές, πάνω από το Αιγαίο Πέλαγος.

Διαπιστώνεται αύξηση των συγκεντρώσεων αμμωνίας τη 16^η Ιουλίου. Ανάλογη συμπεριφορά παρατηρήθηκε στα τοπικά επίπεδα HNO_3 και δε σχετίζεται με ανάλογες αυξήσεις στην Αθήνα, αλλά με υψηλότερα επίπεδα αμμωνίας, τα οποία οδηγούνται από την Κρητική ενδοχώρα στην ατμόσφαιρα πάνω από το σταθμό Φοινοκαλιάς. Κατά την περίοδο μεταξύ 13 και 15 Ιουλίου, οι άνεμοι που προσεγγίζουν το σταθμό από τη Δυτική πλευρά του, μεταφέρουν μικρότερες ποσότητες αμμωνίας από την Κρητική ενδοχώρα και την πόλη του Ηρακλείου στο σταθμό Φοινοκαλιάς, σε σχέση με τη 16^η Ιουλίου, όταν οι άνεμοι γίνονται Δ-ΝΔ και υπάρχει αυξημένη επίδραση από την πεδιάδα της Μεσσαράς. Τη 16^η Ιουλίου υπάρχει έντονη παραγωγή αμμωνίας πάνω από την Κρήτη και το Αιγαίο Πέλαγος, η οποία πιθανώς σχετίζεται με αλληλεπίδραση της σωματιδιακής φάσης της (ιόντα αμμωνίου) με νιτρικά ιόντα ή ιόντα χλωρίου, σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

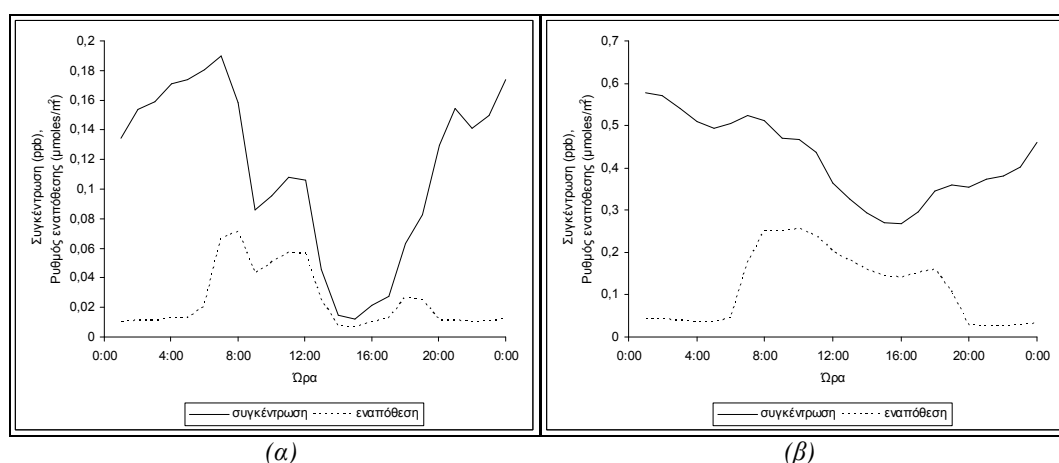


Η αντίστροφη χρονική μεταβολή μεταξύ HCl-NH_3 (Σχήμα 73) και $\text{HNO}_3\text{-NH}_3$ (Σχήματα 55 και 71), υποστηρίζει τον παραπάνω ισχυρισμό.

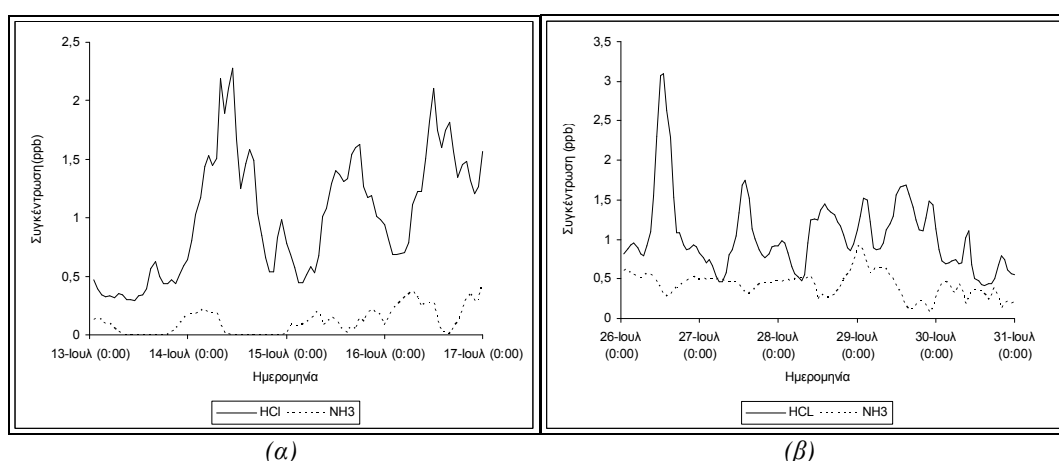
Παρατηρείται αύξηση των συγκεντρώσεων αμμωνίας κατά τη διάρκεια της νύχτας. Το προφίλ αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με τη μέση τριετή ημερήσια διακύμανσή της στο σταθμό Φοινοκαλιάς (Κουβαράκης, 2002), σύμφωνα με την οποία, μέγιστες συγκεντρώσεις σημειώνονται μεταξύ 6:00-9:00 και 18:00-21:00, ενώ ελάχιστες τις μεσημβρινές ώρες (12:00-15:00). Η διακύμανση παραμένει σταθερή σε όλη τη θερινή περίοδο. Ο ρυθμός εναπόθεσης της αμμωνίας επηρεάζει τις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις της και είναι σημαντικός για τα οικοσυστήματα. Η αύξηση του ρυθμού εναπόθεσης κατά τη διάρκεια της ημέρας αποτελεί επιπρόσθετο παράγοντα μείωσης των ημερήσιων συγκεντρώσεων αμμωνίας στο σταθμό Φοινοκαλιάς. Σε αστικές περιοχές (Αθήνα), η ημερήσια μεταβολή των τοπικών εκπομπών έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των μέγιστων τιμών (εντονότερη διακύμανση), χωρίς άλλη ιδιαίτερη μεταβολή του ημερήσιου προφίλ.



Σχήμα 71: Χρονική διακύμανση της ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης και του ρυθμού ροής εναπόθεσης της αμμωνίας, στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, 2000, (β) 26-30 Ιουλίου, 2000¹.

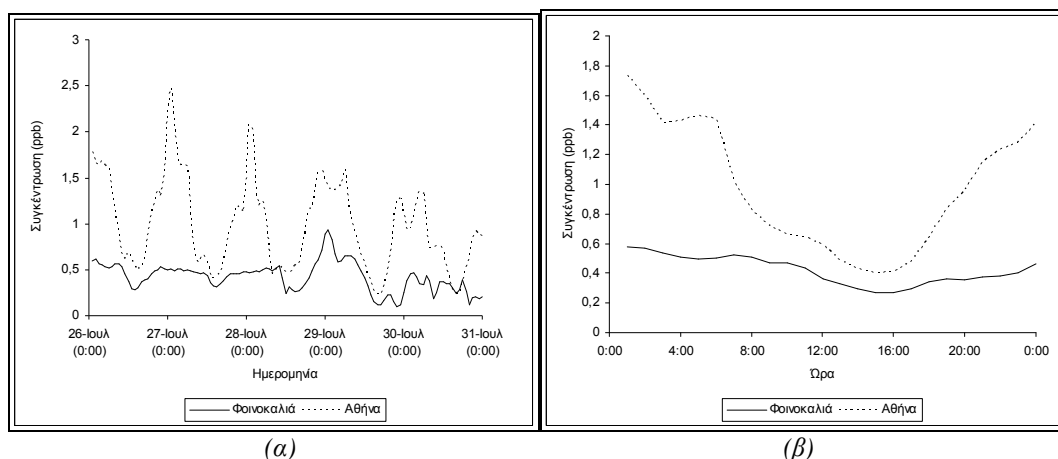


Σχήμα 72: Ημερήσια διακύμανση της ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης και του ρυθμού ροής εναπόθεσης της αμμωνίας, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, 2000, (β) 26-30 Ιουλίου, 2000¹.



Σχήμα 73: Σύγκριση χρονικής διακύμανσης μέσω ωριαίων συγκεντρώσεων HCl και NH₃ στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου¹.

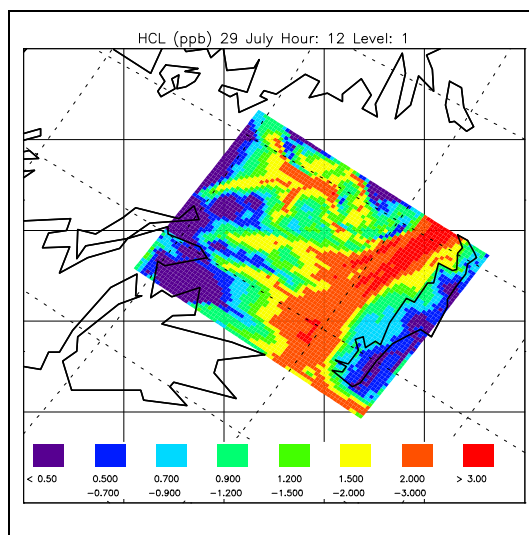
¹ Προσομοιώσεις.



Σχήμα 74: Σύγκριση της (α) χρονικής μεταβολής και (β) της ημερήσιας διακύμανσης των μέσων ωριαίων συγκεντρώσεων, στην Αθήνα και στο σταθμό Φοινοκαλιάς, για την αμμωνία¹.

III.4 Υδροχλώριο

Κατά αντιστοιχία με την περίπτωση της αμμωνίας, το υδροχλώριο θα εξεταστεί ως η αέρια φάση του χλωρίου. Σημαντική πηγή HCl, σε θαλάσσιες ιδιαίτερα περιοχές, αποτελεί η μετατροπή του σωματιδιακού χλωρίου, το οποίο προέρχεται από τα θαλάσσια υδροσταγονίδια, σε αέριο HCl. Η μέση ημερήσια συγκέντρωση του αερίου HCl στο σταθμό Φοινοκαλιάς βρέθηκε 1,012 ppb και 1,045 ppb, κατά τις περιόδους 13-16 και 26-30, αντίστοιχα. Μέγιστη τιμή κατά την πρώτη περίοδο σημειώθηκε τη 14^η Ιουλίου (11:00, τιμή 2,28 ppb) και, κατά τη δεύτερη περίοδο, την 26^η Ιουλίου (13:00, τιμή 3,1 ppb). Οι μέγιστες αυτές συγκεντρώσεις σχετίζονται με την επικράτηση ΒΔ ανέμων και τη μεταφορά, πάνω από το Αιγαίο Πέλαγος, αυξημένων επιπέδων HCl, προερχόμενων, όπως αναφέρθηκε, από τη μετατροπή του σωματιδιακού χλωρίου σε αέριο.

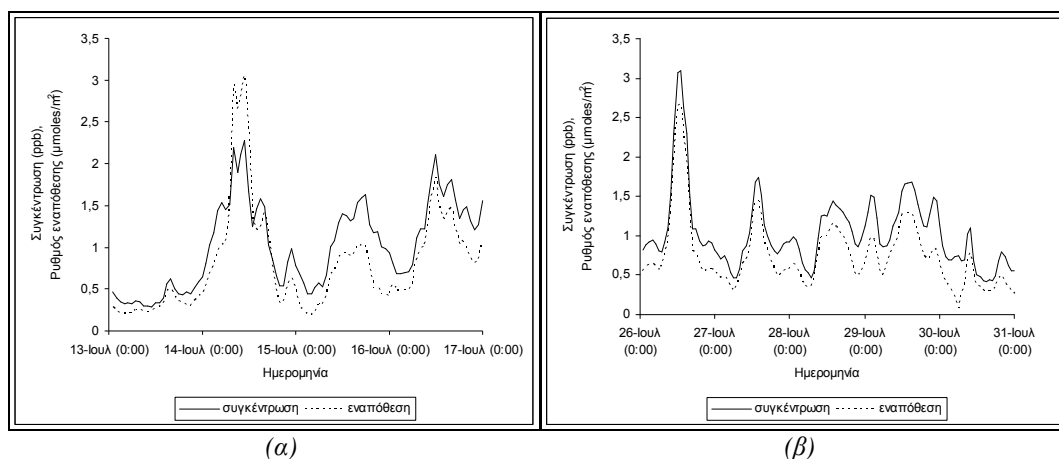


Σχήμα 75: Χωρική κατανομή των συγκεντρώσεων του υδροχλωρίου στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, κατά τη θερινή περίοδο προσομοιώσεων¹.

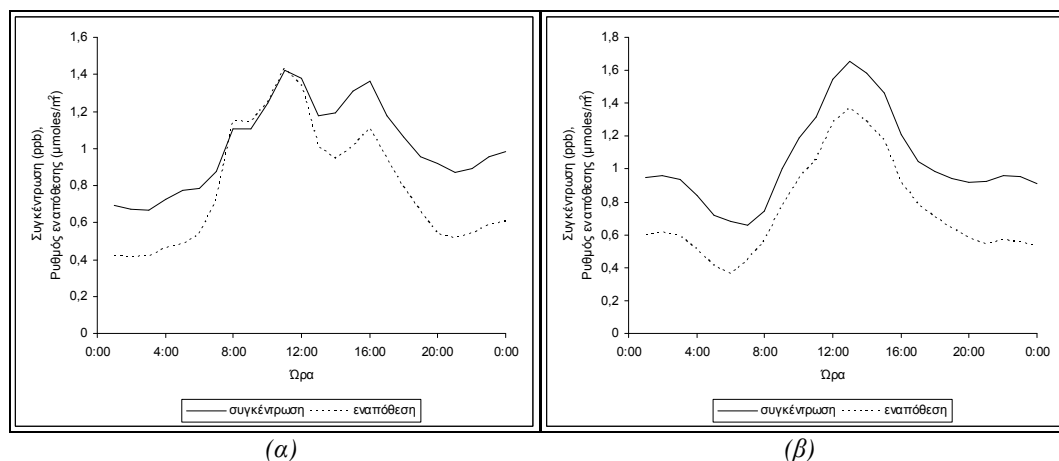
Υψηλές συνεπώς συγκεντρώσεις HCl παρατηρούνται στο σταθμό Φοινοκαλιάς και τη Βόρεια Κρήτη γενικότερα με ανέμους Β-ΒΔ-ΒΑ, οπότε εισέρχονται στην τοπική ατμόσφαιρα μάζες οι οποίες έχουν διέλθει από το Αιγαίο Πέλαγος. Λόγω των πηγών προελεύσεως του HCl (θαλάσσια οικοσυστήματα), οι συγκεντρώσεις εμφανίζονται υψηλότερες πάνω από παραθαλάσσιους σταθμούς και από το Αιγαίο

¹ Προσομοιώσεις.

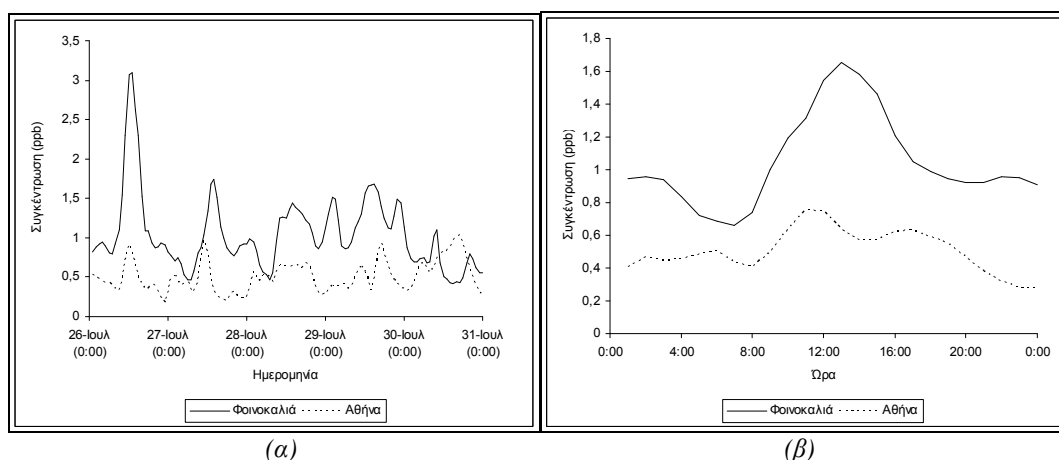
Πέλαγος (Σχήμα 78). Σε αστικές περιοχές, όπως για παράδειγμα στην Αθήνα (Σχήμα 77), παρατηρούνται τα μικρότερα ατμοσφαιρικά επίπεδα υδροχλωρίου.



Σχήμα 76: Χρονική μεταβολή της ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης και του ρυθμού ροής εναπόθεσης του υδροχλωρίου, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, 2000, (β) 26-30 Ιουλίου, 2000¹.



Σχήμα 77: Ημερήσια διακύμανση της ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης και του ρυθμού ροής εναπόθεσης του υδροχλωρίου, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, 2000, (β) 26-30 Ιουλίου, 2000¹.

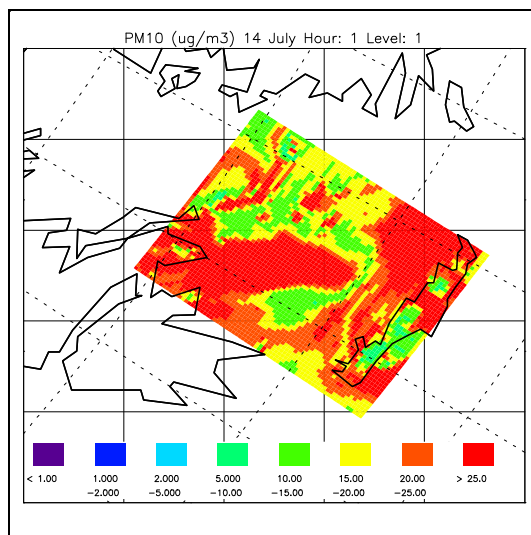


Σχήμα 78: Σύγκριση της (α) χρονικής μεταβολής και (β) της ημερήσιας διακύμανσης των μέσων ωριαίων συγκεντρώσεων, στην Αθήνα και στο σταθμό Φοινικαλιάς, για το υδροχλώριο¹.

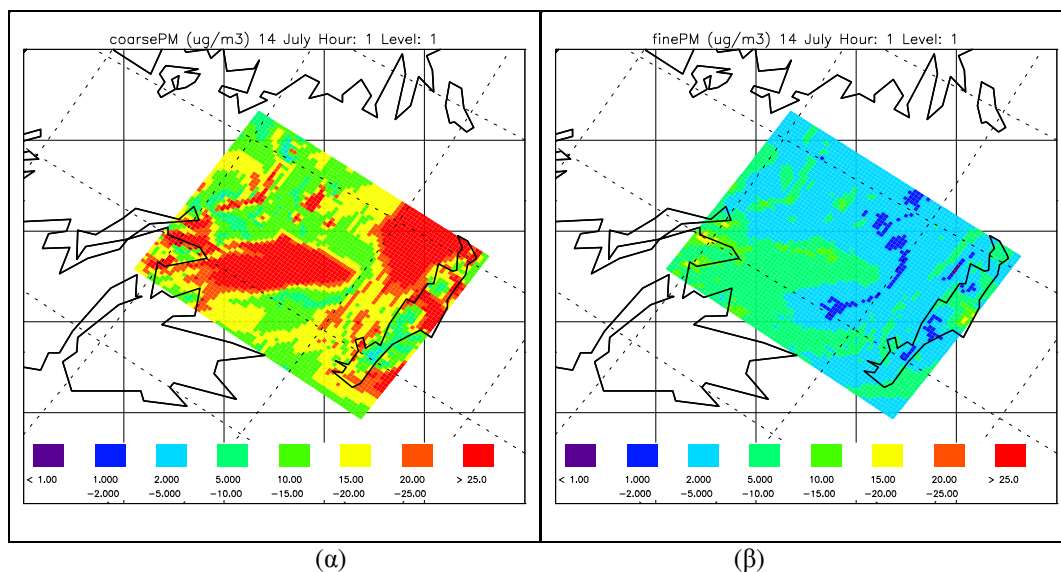
¹ Προσομοιώσεις.

3.3.2 Σωματιδιακή φάση

Ι. Ολική μάζα σωματιδίων



Σχήμα 79: Χωρική κατανομή ολικής μάζας σωματιδίων PM₁₀ στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, κατά τη θερινή περίοδο προσομοιώσεων¹.

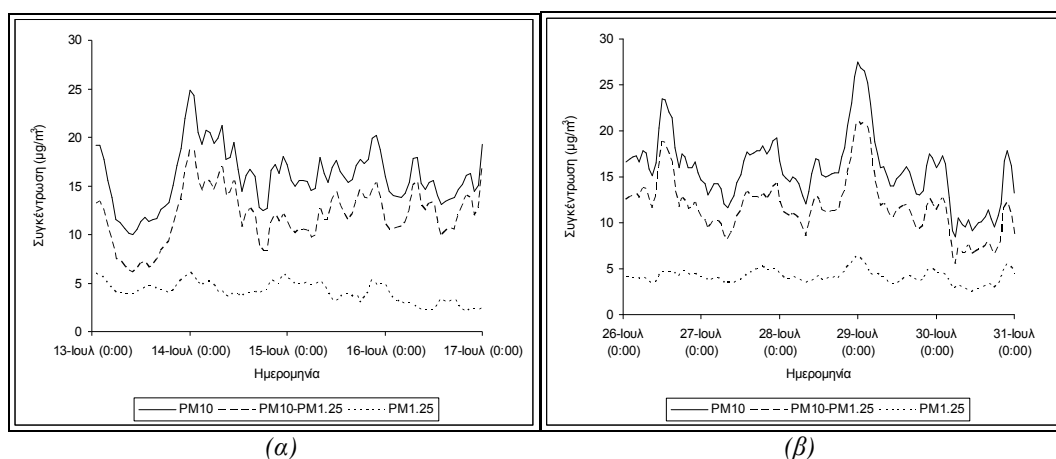


Σχήμα 80: Χωρική κατανομή μάζας (α) χονδρών και (β) λεπτών σωματιδίων (PM₁₀), στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, κατά τη θερινή περίοδο προσομοιώσεων¹.

Στο Σχήμα 79 παρουσιάζεται η χωρική κατανομή της ολικής μάζας σωματιδίων στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας. Παράλληλα, στο Σχήμα 80 παρουσιάζεται η χωρική κατανομή λεπτών ($d < 1,25 \mu\text{m}$) και χονδρών ($1,25 \mu\text{m} < d < 10 \mu\text{m}$) σωματιδίων στην ίδια περιοχή και για την ίδια χρονική στιγμή. Η προέλευση των σωματιδιακών ρύπων είναι φυσική και ανθρωπογενής, με αποτέλεσμα να παρατηρούνται σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις σε όλη την εξεταζόμενη περιοχή. Η εκπομπή υδροσταγονιδίων από το Αιγαίο Πέλαγος αποτελεί σημαντική πηγή φυσικού αεροζόλ στην περιοχή. Παράλληλα, οι χερσαίες περιοχές συνεισφέρουν στην ολική μάζα αεροζόλ μέσω της επανειώρησης σωματιδίων σκόνης και

¹ Προσομοιώσεις.

τα μεγάλα αστικά κέντρα επιβαρύνουν την περιοχή κυρίως με δευτερογενή αεροζόλ, προερχόμενα από τη μεταβολή φάσης πρόδρομων αερίων ρυπογόνων ενώσεων. Συνεπώς η χωρική κατανομή της συγκέντρωσης αεροζόλ στη περιοχή εξαρτάται από το μέγεθος των εξεταζόμενων σωματιδίων, καθώς και από τη μεταφορά τους από τον άνεμο. Η ολική μάζα των σωματιδίων οφείλεται κυρίως στη μάζα των χονδρών σωματιδίων, οι συγκεντρώσεις των οποίων είναι υψηλές τόσο σε υπαίθριες (χερσαίες ή θαλάσσιες), όσο και σε αστικές περιοχές. Στο Σχήμα 81 παρουσιάζεται η χρονική μεταβολή της μέσης ωριαίας συγκέντρωσης ολικής μάζας (PM_{10}), λεπτών ($PM_{1.25}$) και χονδρών ($PM_{10-PM_{1.25}}$) σωματιδίων στο σταθμό Φοινοκαλιάς.



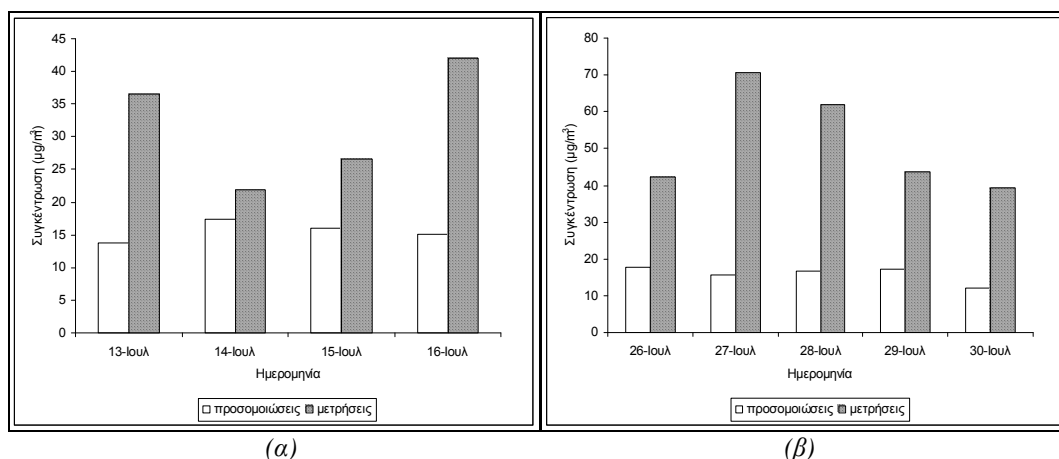
Σχήμα 81: Χρονική διακύμανση μέσης ωριαίας συγκέντρωσης σωματιδίων, στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου¹.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων, η μέση συγκέντρωση της ολικής μάζας ξηρών σωματιδίων στο σταθμό Φοινοκαλιάς διατηρήθηκε σε σταθερά σχετικά επίπεδα κατά τη θερινή περίοδο, με μέση τιμή $\sim 15.87 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Οι συγκεντρώσεις και στις δύο περιόδους είναι χαμηλότερες από τις αντίστοιχες από μετρήσεις (Πίνακας Π-22 (Παράρτημα)). Θα πρέπει να διευκρινιστεί ότι, σε αντίθεση με τις προσομοιώσεις, οι μετρήσεις δεν αναφέρονται σε ξηρή μάζα αεροζόλ. Συνεπώς μέρος της παρατηρούμενης ασυμφωνίας μεταξύ των αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων και των μετρήσεων οφείλεται στο υδατικό περιεχόμενο της μετρηθείσας μάζας αεροζόλ, η συγκέντρωση του οποίου δεν είναι δυνατό να υπολογιστεί. Στο Σχήμα 82 παρουσιάζεται μια σύγκριση μεταξύ της μέσης συγκέντρωσης μάζας στις προσομοιώσεις και στις πειραματικές αναλύσεις για κάθε χρονική περίοδο (σταθμός Φοινοκαλιάς, 13-16 Ιουλίου, 26-30 Ιουλίου).

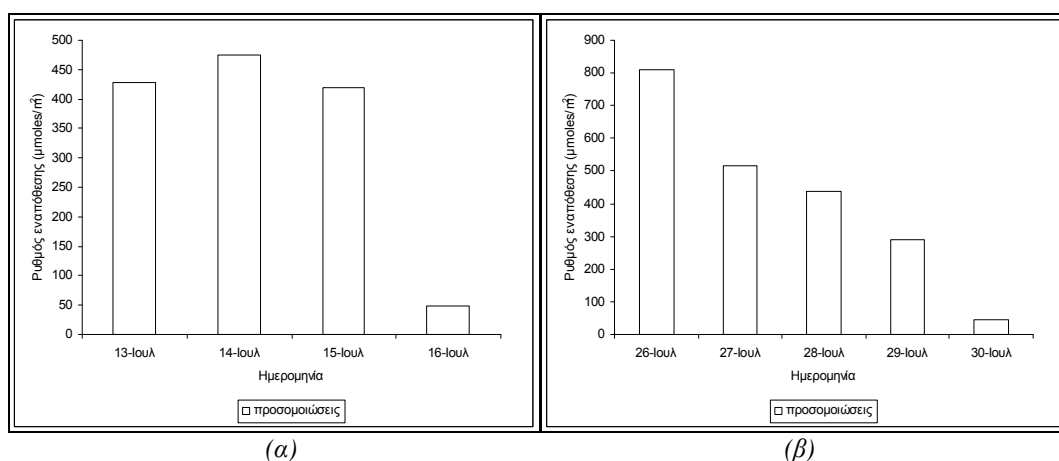
Η αύξηση στις συγκεντρώσεις των σωματιδίων, η οποία σημειώνεται από το βράδυ της 13^{ης} Ιουλίου και διατηρείται όλη την επόμενη ημέρα, οφείλεται σε μεταβολή των ανέμων από Δυτικούς σε ΒΔ (Σχήμα 81), με αποτέλεσμα να μεταφέρονται ρυπασμένες αέριες μάζες από την Αθήνα στο σταθμό Φοινοκαλιάς. Λόγω της χημικής αδράνειάς τους, η οποία τους δίνει τη δυνατότητα μεταφοράς σε σχετικά μεγάλες αποστάσεις, επιδράσεις από μεταβολές του πεδίου ανέμου είναι εμφανέστερες σε σωματιδιακούς ρύπους από ότι σε δραστικούς αέριους ρύπους (για παράδειγμα NO_x). Η επικράτηση Δυτικών ανέμων κατά την υπόλοιπη περίοδο, οδήγησε εκ νέου σε μείωση των συγκεντρώσεων σωματιδίων στην περιοχή. Τη 15^η Ιουλίου, μεταφέρονται υψηλές συγκεντρώσεις από τα Δυτικά πλευρικά όρια στην ατμόσφαιρα πάνω από το Αιγαίο Πέλαγος. Λόγω στροφής του ανέμου, μικρή ποσότητα των σωματιδίων αυτών οφείλεται στην περιοχή της Αθήνας. Οι υψηλές αυτές συγκεντρώσεις όμως διήλθαν πάνω από το σταθμό τις τελευταίες μόνο ώρες της ημέρας, οπότε δεν επηρέασαν σημαντικά τα τοπικά επίπεδα σωματιδίων. Όμως οι μειωμένοι ρυθμοί εναπόθεσης δε συνετέλεσαν σε σημαντική ελάττωση των ατμοσφαιρικών επιπέδων των σωματιδίων, με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις τους να παραμείνουν στα ίδια επίπεδα με τη 14^η Ιουλίου. Κατά τρόπο ανάλογο ερμηνεύονται οι υψηλές συγκεντρώσεις, οι οποίες παρατηρήθηκαν την 26^η και 29^η Ιουλίου. Μετά τις πρώτες απογευματινές ώρες της 29^{ης} Ιουλίου, άνεμοι οι οποίοι προσέγγισαν το σταθμό από Δυτικές κατευθύνσεις, οδήγησαν σε σταδιακή μείωση των συγκεντρώσεων. Συνεπώς, υψηλότερες συγκεντρώσεις σωματιδίων στο

¹ Προσομοιώσεις.

σταθμό Φοινοκαλιάς διαπιστώθηκαν με ανέμους Β-ΒΔ και χαμηλότερες με ανέμους Δυτικούς και ΝΔ.



Σχήμα 82: Χρονική διακύμανση μέσης ημερήσιας συγκέντρωσης ολικής μάζας σωματιδίων (PM_{10}), στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου. Σύγκριση με μετρήσεις¹.



Σχήμα 83: Χρονική διακύμανση μέσου ημερήσιου ρυθμού ροής εναπόθεσης ολικής μάζας σωματιδίων (PM_{10}), στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου².

Σύμφωνα με τις μετρήσεις (περίοδος 13-16 Ιουλίου), οι υψηλότερες συγκεντρώσεις σωματιδίων καταγράφηκαν τη 13^η και 16^η Ιουλίου (Σχήμα 82). Η ασυμφωνία των προσομοιώσεων με τα αποτελέσματα αυτά οφείλεται στην επίδραση Αφρικανικών αερίων μαζών τη 13^η Ιουλίου (νέφος σκόνης), οι οποίες προσέγγισαν το σταθμό από διευθύνσεις κυρίως Δυτικές (ρετροπορείες ανέμου, Παράρτημα-Δ). Το μοντέλο UAM-AERO δεν εξετάζει την εισροή σκόνης από άλλες περιοχές, με αποτέλεσμα την ασυμφωνία μεταξύ πειράματος και πρόβλεψης στις τιμές των αιωρουμένων σωματιδίων. Επιπρόσθετα, μέρος των αερίων μαζών που επηρέασαν την περιοχή είχαν προέλευση από τον Ατλαντικό Ωκεανό. Παράλληλα, η διέλευση όλων αυτών των μαζών πάνω από τη Μεσόγειο θάλασσα, πριν την άφιξή τους στο σταθμό Φοινοκαλιάς, είχε ως συνέπεια τον επιπρόσθετο εμπλουτισμό τους με υψηλές συγκεντρώσεις θαλασσίου αεροζόλ. Η πτώση των μετρημένων συγκεντρώσεων Na^+ και Cl^- κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου, όταν οι αέριες μάζες δεν είναι Μεσογειακής προελεύσεως, ενισχύει τον παραπάνω ισχυρισμό. Από την άλλη πλευρά, οι Δυτικοί άνεμοι δεν ευνοούν την εμφάνιση υψηλών συγκεντρώσεων σωματιδίων θαλασσίου αεροζόλ στο σταθμό Φοινοκαλιάς, με αποτέλεσμα, στις προσομοιώσεις, στις οποίες δε λαμβάνεται (λόγω των Δυτικών ανέμων) υπόψη ο παραπάνω εμπλουτισμός, να υπολογίζονται μικρότερες συγκεντρώσεις θαλασσίων αεροζόλ στο σταθμό. Κατά ανάλογο τρόπο (Δ-ΝΔ άνεμοι, οι οποίοι δεν ευνοούν τις υψηλές συγκεντρώσεις $NaCl$ στις προσομοιώσεις, με-

¹ Μετρήσεις από Smolik et al., 2003.

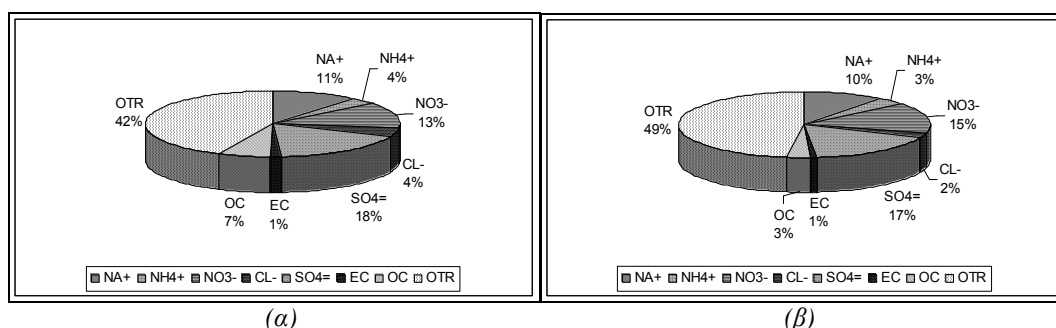
² Προσομοιώσεις.

ταφέρουν αέριες μάζες από τον Ατλαντικό Ωκεανό και τη Μεσόγειο Θάλασσα, με αποτέλεσμα την εμφάνιση υψηλών συγκεντρώσεων NaCl στις μετρήσεις) ερμηνεύεται η διαφορά μεταξύ μετρήσεων και προσομοιώσεων για τη 16^η Ιουλίου. Στις 14 και 15 Ιουλίου η προέλευση των αερίων μαζών συμπίπτει με τη διεύθυνση του ανέμου στην περιοχή (B-BΔ) και υπάρχει σύγκλιση μεταξύ προσομοιώσεων και μετρήσεων. Η ανάλυση αυτή καταδεικνύει τη σημασία που έχει η ταύτιση της προέλευσης των αερίων μαζών που επηρεάζουν την περιοχή ενδιαφέροντος, με τη διεύθυνση πνοής του ανέμου.

Κατά τρόπο ανάλογο ερμηνεύεται η ασυμφωνία μεταξύ μετρήσεων και προσομοιώσεων κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου. Το νέφος σκόνης, το οποίο επηρέασε την περιοχή, ήταν πολύ πυκνότερο από το νέφος της 13^{ης} Ιουλίου, με δραματική αύξηση των τοπικών συγκεντρώσεων σωματιδίων πάνω από το σταθμό Φοινοκαλιάς, αλλά και ολόκληρη την περιοχή του ΝΑ Αιγαίου Πελάγους. Αναλυτικότερη συζήτηση θα γίνει κατά την εξέταση της επίδρασης της προέλευσης των αερίων μαζών, αλλά και της κατεύθυνσης του ανέμου, στη χημική σύσταση των σωματιδίων.

1.1 Χημική σύσταση ατμοσφαιρικών αιωρούμενων σωματιδίων

Κάθε αεροζόλ αποτελείται από ένα πλήθος σωματιδίων διαφορετικών μεγεθών, σχημάτων και χημικών συστατικών. Η χημική σύσταση των ατμοσφαιρικών αιωρούμενων σωματιδίων εξαρτάται από τον τύπο περιβάλλοντος (αστικό - υπαιθριο, χερσαίο - θαλάσσιο), την εγγύτητα πηγών εκπομπής είτε σωματιδίων (πρωτογενείς εκπομπές PM), είτε προδρόμων αερίων ρύπων (δευτερογενής παραγωγή στην ατμόσφαιρα). Οι δυσκολίες που υφίστανται στην ταυτοποίηση της πληθώρας των υλικών που απαντώνται σε σωματιδιακή μορφή στην ατμόσφαιρα και η αδυναμία πλήρους κατανόησης και θεωρητικής περιγραφής των διεργασιών που οδηγούν στη δευτερογενή παραγωγή των οργανικών, κυρίως, σωματιδίων, εισάγουν ένα σημαντικό παράγοντα αβεβαιότητας στα αποτελέσματα των πειραματικών, αλλά και των θεωρητικών, μέσω μοντέλων αέριας ρύπανσης, προσεγγίσεων του προβλήματος.



Σχήμα 84: Χημική σύσταση ολικής μάζας σωματιδίων (PM₁₀), στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου¹.

Όπως έχει αναφερθεί, το μοντέλο UAM-AERO παρέχει τη δυνατότητα προσομοίωσης θειούχων (SO₄⁼) και νιτρικών (NO₃⁻) σωματιδίων, σωματιδίων αμμωνίου (NH₄⁺), οργανικής ύλης (OM), στοιχειακού άνθρακα (EC), σωματιδίων που προέρχονται φυσικές πηγές (επαναιωρούμενης σκόνης και σωματιδίων θαλάσσιου αεροζόλ (Na⁺, Cl⁻)). Στα Σχήματα 85(α) και 86(α) παρουσιάζεται η ημερήσια μεταβολή της χημικής σύστασης των ατμοσφαιρικών αιωρούμενων σωματιδίων στο σταθμό Φοινοκαλιάς. Παράλληλα, δίνονται τα ποσοστά συμμετοχής τους στην ολική μάζα των ατμοσφαιρικών αιωρημάτων (Σχήμα 84). Ως επικρατέστερα συστατικά κατά την περίοδο 13-16 Ιουλίου εμφανίζονται η επαναιωρούμενη σκόνη (42%) και τα θειικά ιόντα (18%). Ακολουθούν τα νιτρικά ιόντα και τα ιόντα νατρίου (με ποσοστό 13% και 11%, αντίστοιχα), η οργανική ύλη (7%), τα ιόντα αμμωνίου NH₄⁺ (4%) και Cl⁻ (4%) και ο στοιχειακός άνθρακας (με ποσοστό μόλις 1%). Τα αντίστοιχα ποσοστά για την περίπτωση των μετρήσεων παρουσιάζονται στο Σχήμα Π-11. Να σημειωθεί ότι στις μετρήσεις δεν περιλαμβάνονται οργανικά σωματίδια (EC, OM), συνεπώς μικρό μέρος της ασυμφωνίας μεταξύ των πειραματικών αποτελεσμάτων και των προσομοιώσεων οφείλεται σε αυτό. Η αναλογία

¹ Προσομοιώσεις.

των συστατικών δε μεταβάλλεται σημαντικά κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου. Η περίοδος 26-30 Ιουλίου χαρακτηρίζεται από αύξηση των σωματιδίων σκόνης (ποσοστό επί ολικής μάζας 49%) και μείωση της οργανικής ύλης (ποσοστό 3%) (Σχήμα 84).

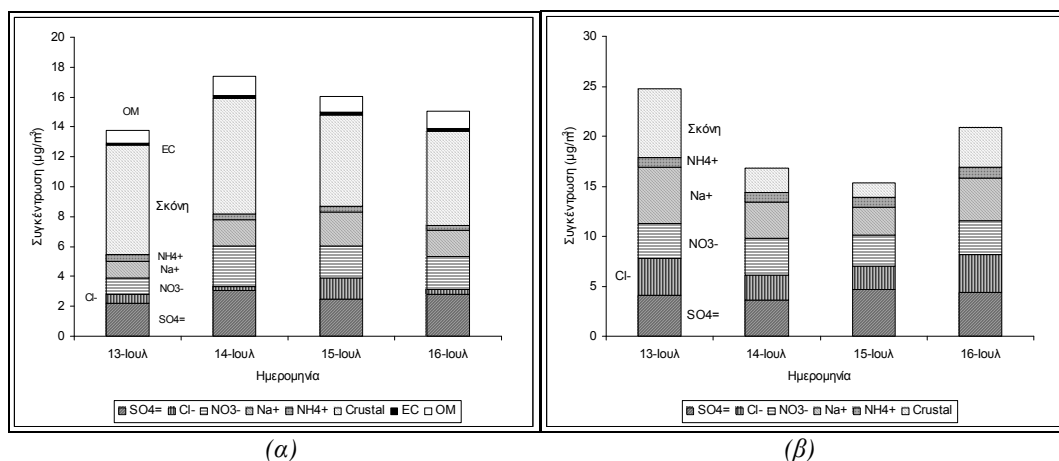
Συνεπώς, στο σταθμό Φοινοκαλιάς, η μεγαλύτερη επιβάρυνση κατά τη θερινή περίοδο προέρχεται από την επαναιωρούμενη σκόνη (προέλευση φυσική) και τα θειικά ιόντα (προέλευση ανθρωπογενής στις προσομοιώσεις), ενώ η μικρότερη από το στοιχειακό άνθρακα (EC), το αμμωνιακό άλας (NH_4^+) και τα ιόντα χλωρίου (Cl^-). Οι τιμές αυτές οφείλονται σε μεγάλο βαθμό στα μεγέθη των εν λόγω σωματιδίων (επαναιωρούμενη σκόνη: χονδρά σωματίδια, NH_4^+ , EC: λεπτά σωματίδια). Αξίζει προσοχής η περίπτωση των ιόντων χλωρίου, τα οποία, παρά το γεγονός ότι το εξεταζόμενο περιβάλλον είναι παραθαλάσσιο, εμφανίζουν πολύ μειωμένες ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις. Ανάλυση των αιτιών που οδηγούν στη μείωση αυτή θα ακολουθήσει στη σχετική ενότητα. Στο σύνολο φυσικών και ανθρωπογενών ρυπαντών, ποσοστό 42% (34% λόγω ανόργανων σωματιδίων) αποδίδεται σε ανθρωπογενείς παράγοντες, ενώ 58% σε ρύπανση από αίτια φυσικά (43% επαναιωρούμενη σκόνη, 15% θαλάσσιο αεροζόλ). Κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου, η ανθρωπογενής ρύπανση μειώνεται σε 40% (36% λόγω ανόργανων σωματιδίων), με αύξηση της φυσικής σε 60%, οφειλόμενη στα υψηλά επίπεδα σκόνης (47%). Το υπόλοιπο 13% αποδίδεται στα θαλάσσια αεροζόλ. Σύγκριση με τα αντίστοιχα αποτελέσματα των μετρήσεων (ανόργανα ανθρωπογενή σωματίδια, σκόνη, θαλάσσιο αεροζόλ) γίνεται στο Παράρτημα (Σχήμα Π-5). Στα λεπτά σωματίδια (Παράρτημα, Σχήμα Π-6) κυριαρχούν τα θειικά ιόντα (με ποσοστό επί της ολικής μάζας λεπτών σωματιδίων 45% και 43%), τα σωματίδια σκόνης (29% και 34%) και τα ιόντα αμμωνίου (13% και 14%), ενώ, στα χονδρά σωματίδια, κυριαρχούν τα σωματίδια σκόνης (47% και 52%), τα νιτρικά σωματίδια (17% και 21%) και οι εκπομπές από τη θάλασσα (ιόντα νατρίου, 13% και 14%).

Η χημική σύσταση των ατμοσφαιρικών σωματιδίων επηρεάζεται από τις μεταβολές της κατεύθυνσης του ανέμου. Άνεμοι B-BΔ μεταφέρουν στην περιοχή σωματίδια προελεύσεως ανθρωπογενούς (SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , OM, EC). Άνεμοι οι οποίοι προσεγγίζουν το σταθμό Φοινοκαλιάς από δυτικές, ως προς την περιοχή, κατευθύνσεις, οι οποίοι, λόγω του προσανατολισμού του σταθμού (90° - 270°) είναι στην πραγματικότητα ελαφρώς ΝΔ, ελαττώνουν τη συγκέντρωση του θαλασσιού αεροζόλ στην περιοχή. Οι Δυτικοί άνεμοι ενισχύουν τη συμμετοχή θαλασσιού αεροζόλ (Na^+ , Cl^-), ενώ Νότιοι άνεμοι αυξάνουν τα ποσοστά επαναιωρούμενης σκόνης (από το εσωτερικό της Κρήτης) στην περιοχή. Τα αποτελέσματα αυτά του μοντέλου βρίσκονται σε συμφωνία με συμπεράσματα που έχουν προκύψει από άλλους ερευνητές για το σταθμό, κατά την 3/ετία 1998-2001 (Κουβαράκης, 2002) και με τα αποτελέσματα των μετρήσεων πεδίου του προγράμματος SUB-AERO κατά τη χρονική περίοδο των προσομοιώσεων (Smolik et al., 2003).

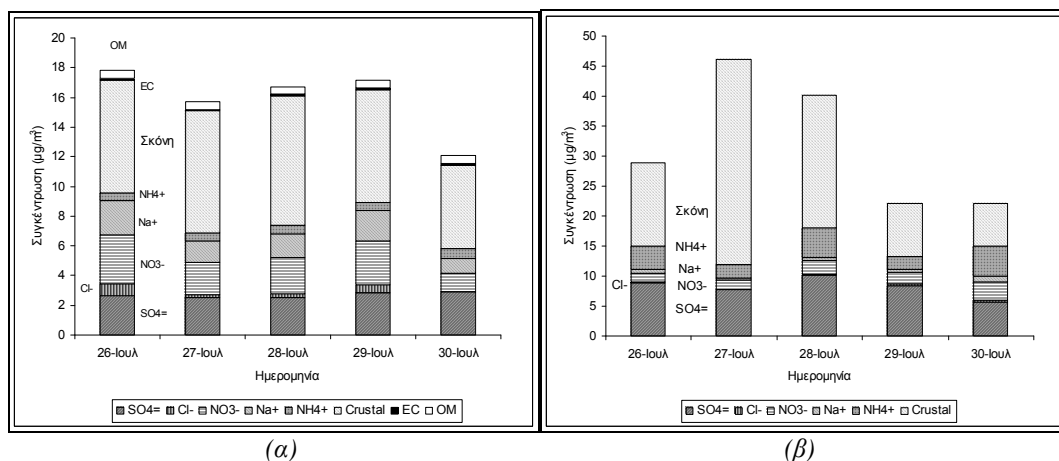
Στα Σχήματα 85 και 86 παρουσιάζεται μια σύγκριση της ημερήσιας μεταβολής της χημικής σύστασης της ολικής μάζας σωματιδίων (PM_{10}) μεταξύ μετρήσεων και προσομοιώσεων, στο σταθμό Φοινοκαλιάς, σε μια προσπάθεια εύρεσης των αιτιών που οδήγησαν στην ασυμφωνία μεταξύ τους. Η προσέγγιση του θέματος με τον τρόπο αυτό θα συντελέσει στη μελλοντική βελτίωση των αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων. Παράλληλα, θα συμβάλλει στην κατανόηση των παραμέτρων που ευθύνονται για τις μεταβολές στην εμφάνιση των σωματιδίων σε μια περιοχή. Στις μετρήσεις δεν συμπεριλαμβάνεται η συνεισφορά των οργανικών σωματιδίων. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι υπάρχει μικρή υπερίμηση των τοπικών εκπομπών σκόνης, η οποία γίνεται εμφανής τις ημέρες που η επίδραση των Αφρικανικών αερίων μαζών είναι ελαττωμένη (περίοδος 13-16 Ιουλίου). Η ανάλυση θα επικεντρωθεί στην περίοδο 26-30 Ιουλίου.

Στις 26 Ιουλίου, η προέλευση των αερίων μαζών στην ατμόσφαιρα πάνω από το σταθμό Φοινοκαλιάς είναι από την Αφρική και την Ευρώπη, με ισοκατανομή μεταξύ ανθρωπογενούς (σωματίδια θειικά, νιτρικά, αμμωνίου) και φυσικής ρύπανσης (επαναιωρούμενα σωματίδια σκόνης). Οι άνεμοι πνέουν στην περιοχή από B-BΔ κατευθύνσεις, με αποτέλεσμα να προκύπτουν από τις προσομοιώσεις υψηλότερες, σε σχέση με τις μετρήσεις, συγκεντρώσεις θαλασσιού αεροζόλ. Η αύξηση στις συγκεντρώσεις θαλασσιού αεροζόλ οδήγησε σε υψηλότερες συγκεντρώσεις νιτρικών ιόντων. Η σχετική αναλογία όμως ανθρωπογενούς και φυσικής ρύπανσης έχει προβλεφθεί σωστά.

Στις 27 Ιουλίου, στο σταθμό Φοινοκαλιάς μετρήθηκε σημαντική αύξηση των επιπέδων αεροζόλ, η οποία οφείλεται σε αύξηση των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων σκόνης (Παράρτημα-Δ), λόγω της διέλευσης Αφρικανικών αερίων μαζών από την περιοχή, μετά από διέλευση πάνω από το Αιγαίο Πέλαγος, όπως δείχνουν οι ρετροπορείες του ανέμου. Αντίθετα, οι εκτιμήσεις του μοντέλου UAM-AERO δείχνουν μικρή μείωση στην ολική μάζα PM_{10} , οφειλόμενη σε μείωση των σωματιδίων ανθρωπογενούς και θαλάσσιας προελεύσεως (οργανικά και ανόργανα), λόγω στροφής, για μικρό χρονικό διάστημα, των ανέμων προς Δυτικές διευθύνσεις και συνεπώς εισροής λιγότερο ρυπασμένων αερίων μαζών στην περιοχή. Η μείωση της ανθρωπογενούς και θαλάσσιας επιβάρυνσης παρατηρείται και στην περίπτωση των μετρήσεων, όμως αντισταθμίζεται από τα υψηλά επίπεδα εισερχόμενης σκόνης.



Σχήμα 85: Ημερήσια διακύμανση της χημικής σύστασης της ολικής μάζας σωματιδίων (PM_{10}), στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 13-16 Ιουλίου. Σύγκριση μεταξύ (α) προσομοιώσεων και (β) μετρήσεων¹.



Σχήμα 86: Ημερήσια διακύμανση της χημικής σύστασης της ολικής μάζας σωματιδίων (PM_{10}), στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου. Σύγκριση μεταξύ (α) προσομοιώσεων και (β) μετρήσεων¹.

Στροφή των ανέμων προς βορειότερες κατευθύνσεις, με παράλληλη ενίσχυσή τους την 28^η Ιουλίου, έχει σαν αποτέλεσμα μικρή αύξηση των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων NaCl και συνεπώς της ολικής μάζας PM_{10} , στις προσομοιώσεις. Οι ρετροπορείες ανέμου δείχνουν ότι οι αέριες μάζες διήλθαν από μεγαλύτερο μέρος ηπειρωτικής Ευρώπης, σε σχέση με την 27^η Ιουλίου, καθώς επίσης και από επιβαρυνμένες περιοχές της Ελλάδας (Αθήνα, Θεσσαλονίκη, Πελοπόννησος), με αποτέλεσμα την αύξηση της ανθρωπογενούς ρύπανσης. Παράλληλα, η διέλευσή τους πάνω από το Αιγαίο Πέλαγος γίνεται σε χαμηλότερα ατμοσφαιρικά ύψη, με αποτέλεσμα τη μέτρηση υψηλότερων, σε σχέση με την 27^η Ιουλίου, συγκεντρώσεων θαλάσσιου αεροζόλ (συμφωνία με τις προσομοιώσεις). Παράλληλα ό-

¹ Μετρήσεις από Smolik et al., 2003.

μως αυξήθηκαν οι ρύποι ανθρωπογενούς προελεύσεως, ενώ η επίδραση των αφρικανικών αερίων μαζών στα επίπεδα σκόνης μειώθηκε, αλλά παρέμεινε ισχυρή. Η μεταβολή στα ανθρωπογενή σωματίδια δε βρέθηκε στις προσομοιώσεις, καθώς σχετίζεται με την προέλευση των αερίων μαζών και όχι με την κατεύθυνση του ανέμου, η οποία δε μεταβλήθηκε σημαντικά μεταξύ των δύο ημερών.

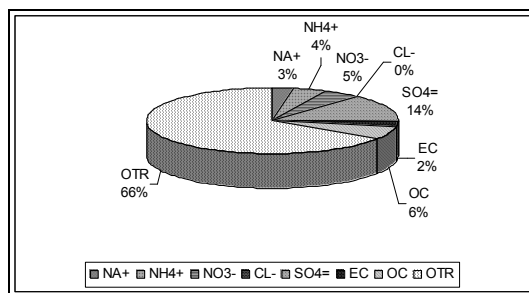
Κατά ανάλογο τρόπο είναι δυνατό να ερμηνευτούν οι διαφορές για την υπόλοιπη περίοδο. Χαρακτηριστικά αναφέρεται η στροφή του ανέμου προς Ν-ΝΔ κατευθύνσεις την 30^η Ιουλίου, η οποία οδήγησε σε μείωση όλων των σωματιδίων στις προσομοιώσεις (με εξαίρεση τα θεικά σωματίδια), καθώς και σε μικρή αύξηση στα νιτρικά ιόντα, λόγω διέλευσης των αερίων μαζών πάνω από το Ηράκλειο. Αύξηση των συγκεντρώσεων αμμωνίου (ανθρωπογενές σωματίδιο) διαπιστώθηκε στις μετρήσεις, με παράλληλη αύξηση στις συγκεντρώσεις θαλάσσιου αεροζόλ, λόγω προσέγγισης των αερίων μαζών στο σταθμό Φοινοκαλιάς, μετά από στροφή τους πάνω από το Λιβυκό Πέλαγος. Κατά τις δύο τελευταίες ημέρες, η επίδραση του νέφους σκόνης είχε εξασθενήσει σημαντικά.

Οι μεταβολές επομένως των μέσων ημερήσιων συγκεντρώσεων των σωματιδίων που απαρτίζουν ένα αεροζόλ αντικατοπτρίζουν τις μεταβολές στην κατεύθυνση και ταχύτητα του ανέμου στην περιοχή. Παρατηρείται αντίστοιχη μεταβολή για ρύπους κοινής προελεύσεως, με αύξηση των ανθρωπογενών και θαλάσσιων σωματιδίων κατά την ενίσχυση των Β-ΒΔ ανέμων (14 Ιουλίου).

Σε περιοχές, για παράδειγμα, με μικρή συνεισφορά από τοπικές πηγές, η μεταφορά από τον άνεμο αποτελεί τον κυριότερο παράγοντα επιβάρυνσης. Οι προβλέψεις επομένως του μοντέλου εξαρτώνται και στην περίπτωση των σωματιδίων από την ταύτιση της κατεύθυνσης του ανέμου και της προέλευσης των αερίων μαζών που επηρεάζουν την περιοχή. Τα αποτελέσματα του μοντέλου είναι ικανοποιητικά για σωματίδια με προέλευση ανθρωπογενή. Οι αβεβαιότητες που υπεισέρχονται στον υπολογισμό των εκπομπών και του υποβάθρου των σωματιδίων από φυσικές πηγές εισάγουν αβεβαιότητες και στα αποτελέσματα του μοντέλου. Ο ακριβής υπολογισμός του θαλάσσιου αεροζόλ σε μια περιοχή όπως η Νότια Ελλάδα, η οποία είναι στο μεγαλύτερο μέρος της θαλάσσια και νησιωτική, είναι καθοριστικός για τις μεταβολές στις συγκεντρώσεις των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Λόγω της συχρότητας με την οποία εμφανίζονται στην περιοχή, ανάλογα σημαντική είναι η δυνατότητα πρόβλεψης της επίδρασης από νέφη σκόνης. Επαναλαμβάνεται, για λόγους υπενθύμισης, ότι οι μέγιστες τιμές ολικής μάζας αεροζόλ προβλέπονται για ανέμους Βόρειους, με μικρή μείωση κατά την επικράτηση Δυτικών ανέμων στην περιοχή.

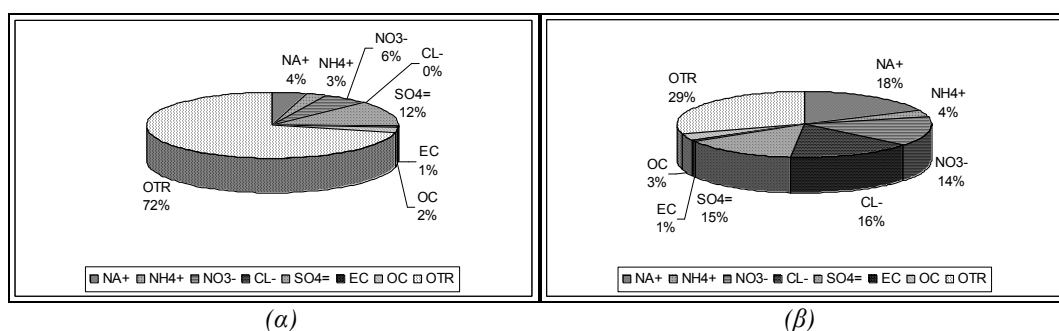
1. Επίδραση περιβάλλοντος στη χημική σύσταση των σωματιδίων

Από τα παραπάνω έγινε εμφανές ότι η επίδραση του περιβάλλοντος στη χημική σύσταση των σωματιδίων είναι καθοριστική, καθώς οι τοπικές εκπομπές εμπλουτίζουν τις διερχόμενες αέριες μάζες με διάφορα συστατικά, ενώ παράλληλα, ανάλογα με το υδατικό περιεχόμενο της ατμόσφαιρας σε μια περιοχή, είναι δυνατό να μεταβληθεί το μέγεθος των σωματιδίων που προϋπήρχαν στις αέριες μάζες. Η χημική σύσταση των σωματιδίων σε αστικές περιοχές (Αθήνα) διαφέρει από τη χημική τους σύσταση στην ύπαιθρο (Σχήμα 87). Για παράδειγμα, για την περίοδο 26-30 Ιουλίου, τα θεικά σωματίδια καταλαμβάνουν μόλις ποσοστό 3% των χονδρών σωματιδίων στην Αθήνα, έναντι των 7% στο σταθμό Φοινοκαλιάς. Μειωμένα είναι επίσης τα ποσοστά θαλάσσιου αεροζόλ. Τα μεγάλα ποσοστά σκόνης πιθανώς οφείλονται μερικώς σε επίδραση από τα πλευρικά όρια της πλεγματικής περιοχής. Επίσης είναι δυνατό να αποδοθούν στην αυξημένη κατασκευαστική δραστηριότητα, η οποία υπάρχει σε αστικά περιβάλλοντα. Από την άλλη πλευρά, ο σταθμός της Φοινοκαλιάς είναι παραθαλάσσια περιοχή, με αποτέλεσμα να επιβαρύνεται περισσότερο από θαλάσσια αεροζόλ και λιγότερο από επαναιωρούμενη σκόνη, λόγω των επικρατούντων Β-ΒΔ ανέμων στην περιοχή. Οι ίδιοι άνεμοι (Β-ΒΔ) οδηγούν στην Αθήνα σκόνη από την ηπειρωτική Ελλάδα. Τα υψηλά ποσοστά σκόνης αλλοιώνουν την εικόνα για τα υπόλοιπα σωματίδια. Στο Σχήμα Π-8 φαίνεται η σύγκριση μεταξύ Αθήνας και σταθμού Φοινοκαλιάς, χωρίς τη συμμετοχή της σκόνης. Τα ποσοστά των ανθρωπογενών σωματιδίων στην αστική περιοχή είναι, όπως ήταν αναμενόμενο, υψηλότερα, σε σχέση με τα ποσοστά τους στην ύπαιθρο.



Σχήμα 87: Ποσοστιαία χημική σύσταση ολικής μάζας σωματιδίων PM_{10} , στην Αθήνα, κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου¹.

Αντίστοιχα, σε θαλάσσιο περιβάλλον βρέθηκε σημαντική μείωση των ατμοσφαιρικών επιπέδων σκόνης (ποσοστό 29%), σε σχέση με χερσαία περιβάλλοντα (ποσοστό 72%), όπου αντίστοιχα διαπιστώνονται μικρότερες συγκεντρώσεις θαλάσσιου αεροζόλ (Σχήμα 88).



Σχήμα 88: Ποσοστιαία χημική σύσταση ολικής μάζας σωματιδίων PM_{10} , (α) σε χερσαίο και (β) σε θαλάσσιο περιβάλλον, κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου¹.

2. Εξέταση των προσομοιώσεων για την πορεία του πλοίου

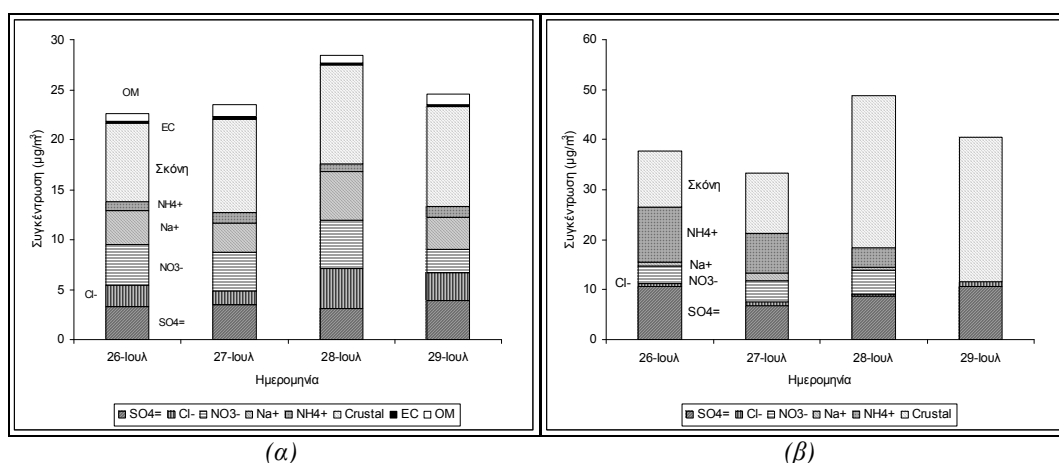
Σύμφωνα με όσα έχουν μέχρι τώρα αναλυθεί, προκύπτει ότι οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις των σωματιδίων σε μια περιοχή καθορίζονται σε μεγάλο βαθμό από το πεδίο ανέμου. Παράλληλα όμως επηρεάζονται και από τις διεργασίες στις οποίες υπόκεινται και οι οποίες σχετίζονται με τη διαδρομή την οποία διανύουν πριν τη διέλευσή τους από την περιοχή ενδιαφέροντος. Σύμφωνα με το πεδίο ανέμου στη ΝΑ Ελλάδα για την 26^η και 29^η Ιουλίου, αέριες μάζες οι οποίες επηρέασαν τα αποτελέσματα στο ερευνητικό πλοίο Αιγαίο διήλθαν στη συνέχεια από το σταθμό Φοινοκαλιάς. Συνεπώς, η παράλληλη εξέταση των αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων στις δύο περιοχές είναι δυνατό να βοηθήσει στην κατανόηση των παραγόντων που επηρεάζουν τις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις των αεροζόλ, κατά τη διέλευσή τους από θαλάσσιες περιοχές. Η επίδραση των ωκεάνιων περιοχών στις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις των ρύπων δεν έχει ερευνηθεί συστηματικά και είναι σημαντική για την Ελλάδα, η οποία περιλαμβάνει εκτεταμένες θαλάσσιες και νησιωτικές περιοχές.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μετρήσεων (Σχήμα 90α), η συγκέντρωση ολικής μάζας σωματιδίων στο ερευνητικό πλοίο ήταν υψηλότερη, σε σχέση με την αντίστοιχη στο σταθμό Φοινοκαλιάς. Η αύξηση αυτή οφείλεται στις υψηλές συγκεντρώσεις θαλάσσιου αεροζόλ στο Αιγαίο Πέλαγος, σε συνδυασμό με τους παράγοντες που επηρέασαν τις συγκεντρώσεις των αερίων ρύπων στο πλοίο «Αιγαίο», οι οποίοι έχουν ήδη αναφερθεί στη σχετική ενότητα.

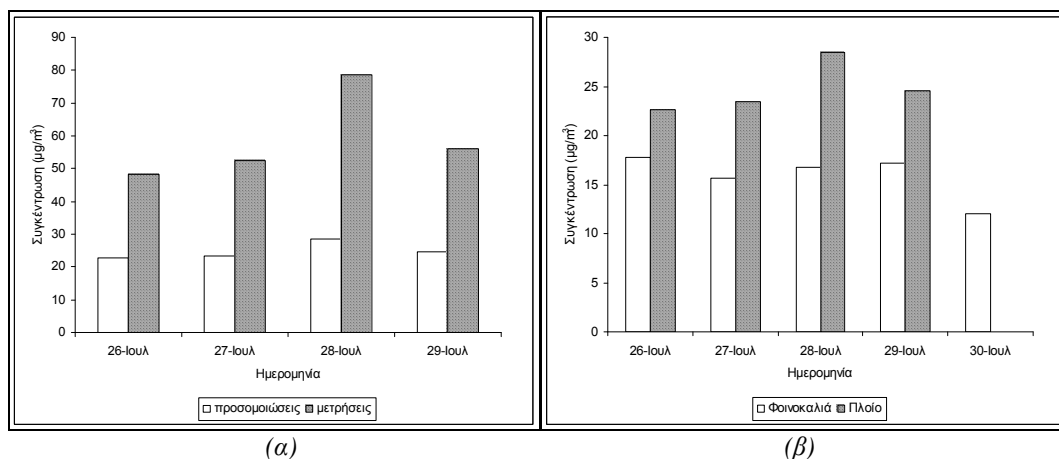
Υψηλότερες συγκεντρώσεις, σε σχέση με την ολική μάζα σωματιδίων στο σταθμό της Φοινοκαλιάς, διαπιστώθηκε επίσης στις προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν κατά μήκος της πορείας πλεύσεως του ερευνητικού σκάφους (Σχήμα 90α). Η αύξηση, η οποία διαπιστώθηκε στην περίπτωση των προσομοιώσεων, σχετίζεται κυρίως με υψηλά επίπεδα θαλάσσιου αεροζόλ και υψηλότερες συγκε-

¹ Προσομοιώσεις.

ντρώσεις σωματιδίων ανθρωπογενούς προελεύσεως από την ηπειρωτική Ελλάδα και τα πλευρικά όρια της περιοχής. Το γεγονός ότι παρατηρήθηκε ανάλογη συμπεριφορά και στις αναλύσεις των μετρήσεων πεδίου, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η διαφοροποίηση μεταξύ των δύο περιοχών (πλοίο και σταθμός) πιθανώς σχετίζεται σε μεγαλύτερο βαθμό με την προσέγγιση του πλοίου σε ρυπασμένες περιοχές της ηπειρωτικής Ελλάδας και στις στάσιμες μετεωρολογικές συνθήκες που επικρατούσαν στην περιοχή και λιγότερο με τη γειτνίαση (σε ορισμένες περιπτώσεις) της θέσης του πλοίου με τα πλευρικά όρια της εξεταζόμενης περιοχής. Η παράμετρος αυτή θα ήταν δυνατό να επηρεάσει τα αποτελέσματα του μοντέλου, σε περίπτωση που μεγάλο μέρος της πορείας πλεύσεως βρισκόταν κοντά στα όρια της πλεγματικής περιοχής.



Σχήμα 89: Ημερήσια διακύμανση της χημικής σύστασης της ολικής μάζας σωματιδίων (PM_{10}), στο ερευνητικό σκάφος «Αιγαίο», κατά την περίοδο 26-29 Ιουλίου. Σύγκριση μεταξύ (α) προσομοιώσεων και (β) μετρήσεων¹.



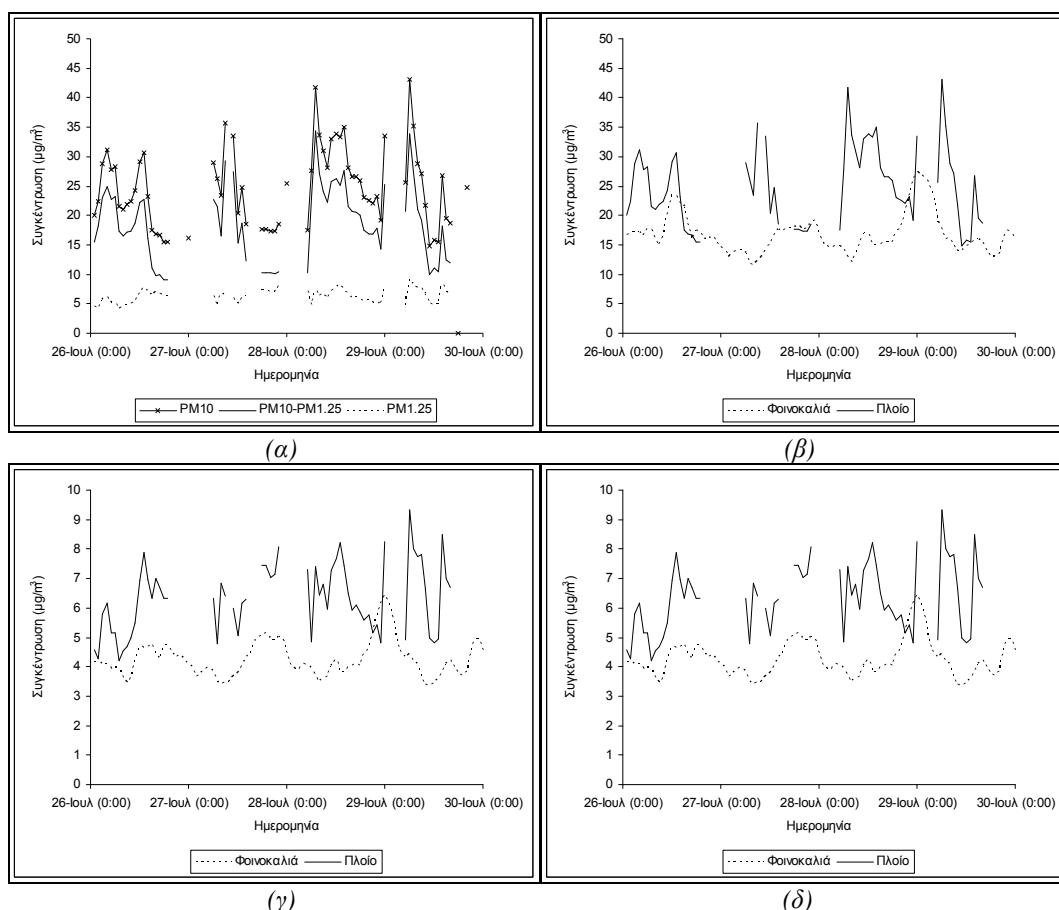
Σχήμα 90: Χρονική διακύμανση μέσης ημερήσιας συγκέντρωσης ολικής μάζας σωματιδίων (PM_{10}), στο ερευνητικό πλοίο «Αιγαίο», κατά την περίοδο 26-29 Ιουλίου. (α) Σύγκριση με μετρήσεις¹. (β) Σύγκριση με σταθμό Φοινικαλιάς².

Συμμεταβολή σωματιδίων μεταξύ πλοίου και Φοινικαλιάς (Σχήμα 91(α)) υπάρχει την 26^η και 29^η Ιουλίου. Ανάλογη συμπεριφορά διαπιστώθηκε και από τα χονδρά σωματίδια (Σχήμα 91(β)), όμως η συμμεταβολή είναι καλύτερη για τα λεπτά σωματίδια, λόγω της δυνατότητάς τους για μεταφορά σε μεγαλύτερες αποστάσεις. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι, στο χρονικό διάστημα μεταξύ των πρώτων απογευματινών ωρών της 29^{ης} και 30^{ης} Ιουλίου, υπήρχε ανακύκλωση των αερίων μαζών στην περιοχή του Αιγαίου Πελάγους, με αποτέλεσμα να διέρχονται πάνω από την Αθήνα (από κατευθύνσεις N-NΔ-Δ), πριν την κατεύθυνσή τους προς νοτιότερα γεωγραφικά πλάτη, τα οποία προσέγγιζαν από κατευθύνσεις B-BΔ. Το αποτέλεσμα ήταν να μη μεταφέρονται οι ίδιες ποσότητες ρύπων στο σταθμό και στο πλοίο (και πιθανώς σε αυτή την επιπρόσθετη επίδραση από Αθήνα να οφείλονται οι

¹ Μετρήσεις από Smolik et al., 2003.

² Προσομοιώσεις.

αυξημένες συγκεντρώσεις ρύπων στο πλοίο). Η μεταφορά ολικής μάζας σωματιδίων πάνω από την πορεία πλεύσης του «Αιγαίου» και στη συνέχεια πάνω από το χερσαίο σταθμό υποβάθρου την 26^η και 29^η Ιουλίου έγινε εμφανής και κατά την εξέταση των διαγραμμάτων χωρικής κατανομής των PM₁₀. Τα ατμοσφαιρικά αιωρούμενα σωματίδια αποτελούν ένα μίγμα διαφορετικών συστατικών και ποικίλων μεγεθών και προελεύσεων. Συνεπώς η συμπεριφορά τους στην ατμόσφαιρα είναι η συνισταμένη των επιδράσεων από όλα τα σωματίδια που απαρτίζουν το μίγμα αεροζόλ. Τα αίτια της συμπεριφοράς αυτής θα αναλυθούν κατά την εξέταση των μεμονωμένων σωματιδιακών ενώσεων.



Σχήμα 91: (α) Χρονική μεταβολή μέσης ωριαίας συγκέντρωσης ολικής μάζας, λεπτών και χονδρών σωματιδίων στο ερευνητικό πλοίο, κατά την περίοδο 26-29 Ιουλίου. Σύγκριση (β) ολικής μάζας, (γ) λεπτών σωματιδίων και (δ) χονδρών σωματιδίων, με τις αντίστοιχες ποσότητες στο σταθμό Φοινικαλιάς¹.

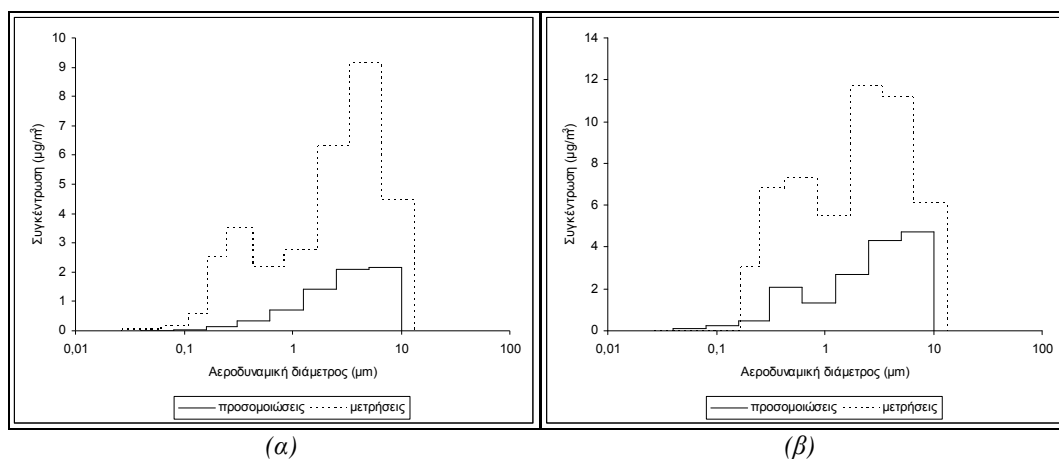
1.2 Κατανομή μεγέθους ολικής μάζας σωματιδίων

Η κατά μέγεθος κατανομή των σωματιδίων είναι ο κυριότερος παράγοντας καθορισμού της συμπεριφοράς τους στην τροπόσφαιρα και συνεπώς επηρεάζει το χρόνο παραμονής και τους μηχανισμούς απομάκρυνσής τους από αυτήν (Junge (1977), Wesley et al. (1977), Offenberg et al. (2002)). Επιπρόσθετα, το μέγεθος των σωματιδίων επηρεάζει άμεσα το βαθμό διείσδυσής τους στον ανθρώπινο οργανισμό κατά την εισπνοή και επομένως το βαθμό επικινδυνότητάς τους για τη δημόσια υγεία (Brown et al. (1950), Schwartz and Marcus (1990), Offenberg et al. (2002)).

Η κατά μέγεθος κατανομή της ολικής μάζας σωματιδίων αποτελείται από δύο διακριτές περιοχές (bimodal), με μέγιστα μεταξύ 0,31-0,62 µm και μεταξύ 5-10 µm. Στην κατηγορία των λεπτών σωματιδίων συνεισφέρουν σωματίδια που προέρχονται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες (κίνηση τροχοφόρων, βιομηχανίες, εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας). Σωματίδια προερχόμενα από φυσικές πηγές (σκόνη, θαλάσσιο αεροζόλ) αποτελούν τα υψηλότερα ποσοστά στα μεγάλα μεγέθη

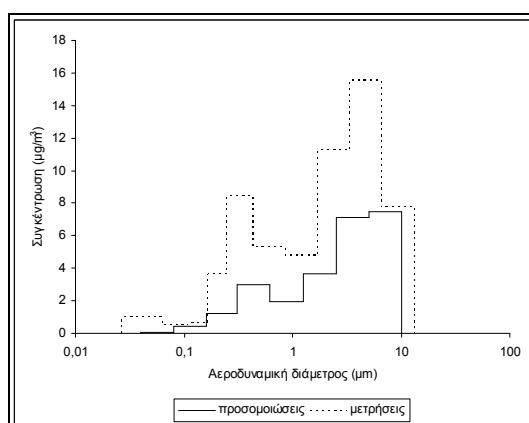
¹ Προσομοιώσεις.

(χονδρά σωματίδια). Κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου, διαπιστώνεται διεύρυνση των περιοχών όπου εμφανίζονται τα μέγιστα σε κάθε κατανομή (mode), με αυξημένη συμμετοχή λεπτών σωματιδίων 0,62-1,25 μm και χονδρών σωματιδίων 2,5-5 μm στην ολική μάζα. Η διαφοροποίηση αυτή οφείλεται στην επίδραση από τις Αφρικανικές μάζες αέρα, καθώς σε μεγάλες αποστάσεις είναι δυνατό να μεταφερθούν σωματίδια μικρότερων, σχετικά, διαστάσεων. Επίσης μεταφέρονται μεγαλύτερες ποσότητες ανθρωπογενών ρύπων από την περιοχή της Αθήνας στο σταθμό Φοινοκαλιάς (λεπτά σωματίδια). Η διεύρυνση στην περιοχή των χονδρών σωματιδίων, η οποία οφείλεται κυρίως στην αύξηση των σωματιδίων σκόνης και του θαλάσσιου αεροζόλ, έχει προβλεφθεί στις προσομοιώσεις. Η απόκλιση από την αύξηση που παρατηρήθηκε στα σωματίδια διαμέτρων 0,62-1,25 μm οφείλεται στο ότι δε συνυπολογίζεται στις προσομοιώσεις η μεταφορά σκόνης από την έρημο Σαχάρα.



Σχήμα 92: Κατανομή ως προς το μέγεθος της μάζας σωματιδίων στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου. Σύγκριση με μετρήσεις¹.

Η ολική μάζα λεπτών και χονδρών σωματιδίων στο σταθμό Φοινοκαλιάς κυμάνθηκε σε σταθερά επίπεδα στις δύο θερινές περιόδους, με μέσες τιμές για τα λεπτά σωματίδια: 4,07 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (13-16 Ιουλίου) και 4,12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (13-16 Ιουλίου) και για τα χονδρά σωματίδια: 11,84 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (13-16 Ιουλίου) και 11,71 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (13-16 Ιουλίου). Ο λόγος λεπτών προς χονδρά σωματίδια κυμάνθηκε μεταξύ 0,34 – 0,35 (ποσοστό λεπτών σωματιδίων επί της ολικής μάζας PM_{10} : 26%). Αντίστοιχα, στο πλοίο, ο λόγος λεπτών προς χονδρά σωματίδια βρέθηκε ελαφρά αυξημένος (0,4), με ποσοστό λεπτών σωματιδίων επί της ολικής μάζας PM_{10} ίσο προς 28%.

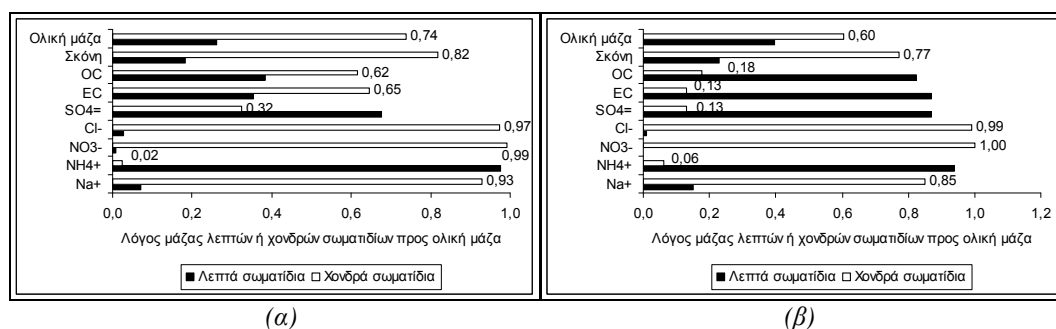


Σχήμα 93: Κατανομή ως προς το μέγεθος της μάζας σωματιδίων στο ερευνητικό πλοίο, κατά την περίοδο 26-29 Ιουλίου. Σύγκριση με μετρήσεις¹.

¹ Μετρήσεις από Smolik et al., 2003.

1. Επίδραση περιβάλλοντος στην κατανομή

Σε αστικά περιβάλλοντα, η προέλευση των σωματιδίων και ιδιαίτερα των θεικών, νιτρικών αμμωνιακών και οργανικών, είναι κυρίως δευτερογενής, με αποτέλεσμα η κατανομή μεγέθους της ολικής μάζας PM να είναι μετατοπισμένη προς μικρότερα μεγέθη (Σχήμα 94). Κατά την περίοδο 13-16 Ιουλίου, ο λόγος χονδρών προς λεπτά σωματίδια είναι μεγαλύτερος στο σταθμό Φοινοκαλιάς, σε σχέση με την πόλη του Ηρακλείου (Σχήμα 95). Κατά τη δεύτερη χρονική περίοδο, η επίδραση των Αφρικανικών αερίων μαζών σε όλη την ατμόσφαιρα της Κρήτης διαφοροποιεί τη συνήθη κατάσταση και οι κατανομές σε όλη την περιοχή της Κρήτης και το Νότιο Αιγαίο είναι ομοιόμορφες. Μεγαλύτερη αύξηση των λεπτών σωματιδίων διαπιστώθηκε, όπως ήταν αναμενόμενο, στην ευρύτερη περιοχή της Αθήνας. Στο Σχήμα 95 παρουσιάζεται μια σύγκριση μεταξύ Αθήνας και σταθμού Φοινοκαλιάς, για την περίοδο 26-30 Ιουλίου, καθώς και μεταξύ Ηρακλείου και σταθμού Φοινοκαλιάς, για την περίοδο 13-16 Ιουλίου.

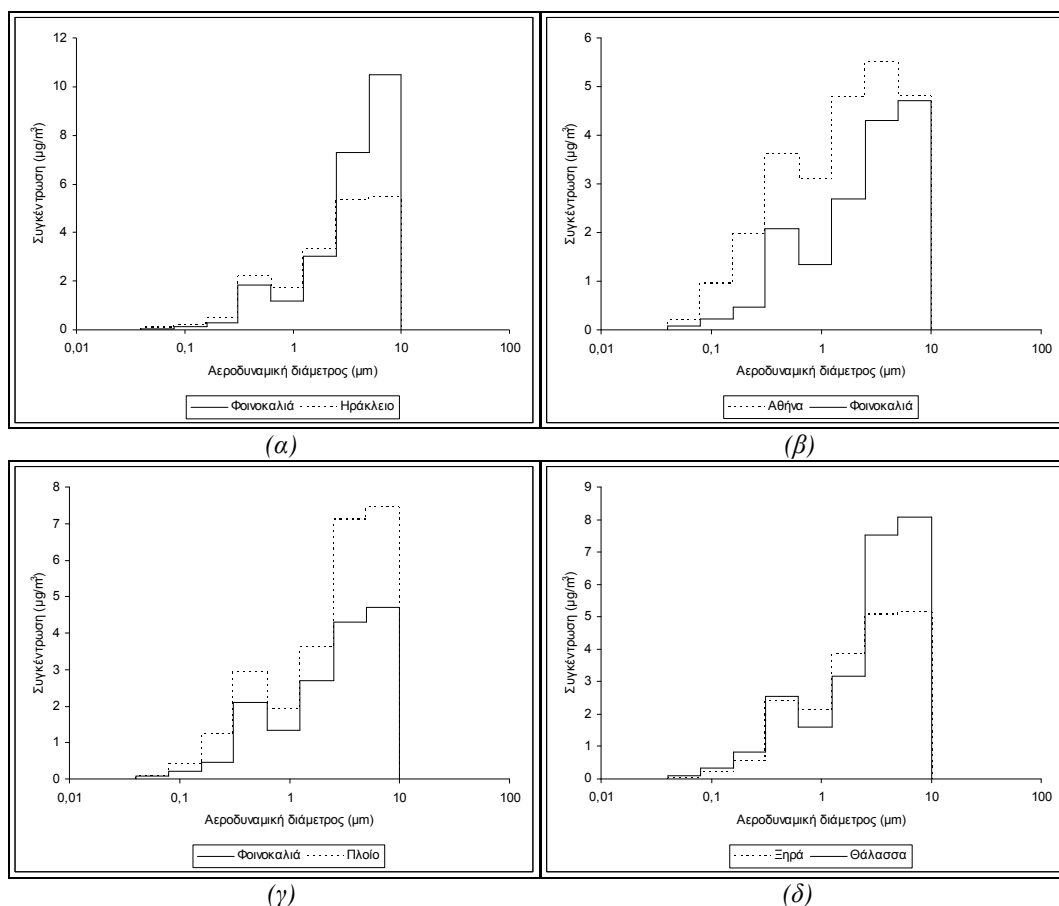


Σχήμα 94: Ποσοστιαία κατανομή σωματιδίων σε λεπτά και χονδρά (α) στο σταθμό Φοινοκαλιάς και (β) στην Αθήνα, για την περίοδο 26-30 Ιουλίου¹. Τα αποτελέσματα είναι ανάλογα και για την περίοδο 13-16 Ιουλίου.

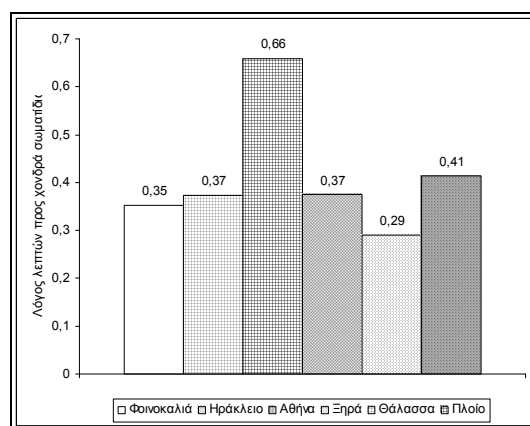
Θαλάσσια περιβάλλοντα χαρακτηρίζονται από υψηλότερες συγκεντρώσεις θαλασσίου αεροζόλ, ενώ υπαίθρια χερσαία περιβάλλοντα από υψηλότερες συγκεντρώσεις σκόνης (Σχήματα 88 και Π-9). Τα σωματίδια αυτά είναι και στις δύο περιπτώσεις στην πλειοψηφία τους χονδρά (Σχήμα 94), συνεπώς η κατανομή της ολικής μάζας είναι, στις περιπτώσεις αυτές, συνάρτηση κυρίως της ταχύτητας και της διεύθυνσης του ανέμου, η οποία καθορίζει την κατανομή, ως προς το μέγεθος, των εκπομπών θαλασσίου αεροζόλ (θαλάσσιο περιβάλλον) και επαναιωρούμενης σκόνης (χερσαίο περιβάλλον). Οι τοπικές διαφορές μεταξύ των κατανομών θαλασσίου αεροζόλ και σκόνης προκαλούν αντίστοιχα διαφοροποιήσεις στην κατανομή μεγέθους των ολικών σωματιδίων στις δύο περιοχές (θαλάσσιο και χερσαίο περιβάλλον). Το χρονικό διάστημα που εξετάζεται είναι πολύ μικρό και οι συνθήκες ιδιόμορφες, για τη γενίκευση των συμπερασμάτων για την περιοχή του Νότιου Αιγαίου. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι, κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου, στην ενδοχώρα της Κρήτης εμφανίστηκαν αυξημένες συγκεντρώσεις σωματιδίων αεροδυναμικής διαμέτρου 0,32-0,62 μm και 1,25-2,5 μm , σε σχέση με την ατμόσφαιρα πάνω από το Αιγαίο Πέλαγος. Επίσης η επίδραση γειτονικών αστικών περιοχών καθορίζει την κατανομή στα μικρά μεγέθη σωματιδίων (λεπτά σωματίδια).

Συνοψίζοντας, αναφέρουμε ότι η αναλογία λεπτών προς χονδρά σωματίδια είχε μέγιστη τιμή στην Αθήνα (0,66), σε χερσαίες περιοχές κυμάνθηκε μεταξύ 0,35-0,37 (με τη μικρότερη τιμή στην υπαίθρια παραθαλάσσια περιοχή (σταθμός Φοινοκαλιάς)) και παρουσίασε ελάχιστες τιμές πάνω από το Αιγαίο πέλαγος (Σχήμα 94). Ειδικότερα, αυξημένα ποσοστά λεπτών σωματιδίων σε αστικά περιβάλλοντα (Αθήνα), έχουν τα ανθρωπογενή σωματίδια ($\text{SO}_4^{=}$, EC, OM).

¹ Προσομοιώσεις.



Σχήμα 95: Κατανομή ως προς το μέγεθος της μάζας σωματιδίων σε διάφορα περιβάλλοντα, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β), (γ), (δ) 26-30 Ιουλίου¹.



Σχήμα 96: Σύγκριση λόγου λεπτών προς χονδρά σωματίδια σε διάφορα περιβάλλοντα, κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου¹.

1.3 Σχηματισμός σωματιδίων

Ο λόγος των κατιόντων προς τα ανιόντα στο σταθμό Φοινοκαλιάς βρέθηκε 0,4 κατά την περίοδο 13-16 Ιουλίου και 0,42 κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου. Συνεπώς $4,53 \mu\text{g}/\text{m}^3$ θα παραμείνουν σε μορφή ιόντων (ποσοστό 28,4% της ολικής μάζας) κατά την πρώτη περίοδο και $4,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (ποσοστό 29,6%) κατά τη δεύτερη περίοδο. Η υπόλοιπη μάζα σωματιδίων αναμένεται ότι θα ουδετεροποιηθεί, μέσω των αλληλεπιδράσεων οι οποίες συμβαίνουν μεταξύ των ιόντων (Πίνακας Π-3).

¹ Προσομοιώσεις.

Όπως αναφέρθηκε στη θεωρητική εισαγωγή, η μεγάλη οξύτητα των σωματιδίων οφείλεται σχεδόν εξολοκλήρου στα H_2SO_4 και NH_4HSO_4 . Συνεπώς η οξύτητα των σωματιδίων εξαρτάται από το βαθμό οξειδωσης του SO_2 σε SO_3 , για το σχηματισμό τελικά H_2SO_4 και από το ποσό αμμωνίας που υπάρχει διαθέσιμο, για την αντίδραση με το H_2SO_4 . Άρα, στην περίπτωση που αέριο SO_3 ή H_2SO_4 , ή σωματίδια που περιέχουν H_2SO_4 ή NH_4HSO_4 έρθουν σε επαφή με σωματίδια που περιέχουν NH_4NO_3 , θα επακολουθήσει έκλυση HNO_3 , το οποίο, αντιδρώντας με την υπομένουσα NH_3 , θα ενισχύσει ακόμα περισσότερο την ουδετεροποίηση του οξέος. Σε ατμόσφαιρες με μικρές ποσότητες NH_4NO_3 , παρατηρείται η ύπαρξη σωματιδίων με ισχυρή οξειδωτική ικανότητα. Καθώς όμως οι εκπομπές SO_2 μειώνονται σε βαθμό που να υπάρχει περίσσειμα αμμωνίας για την ουδετεροποίηση του H_2SO_4 , αρχίζει ο σχηματισμός σωματιδίων NH_4NO_3 . Συνεπώς εκπομπές και ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις αμμωνίας αντίστοιχες εκείνων των SO_2 και H_2SO_4 είναι σημαντικές για τον προσδιορισμό της οξύτητας της ατμόσφαιρας και της συγκέντρωσης σωματιδιακού NH_4NO_3 (EPA, 2003).

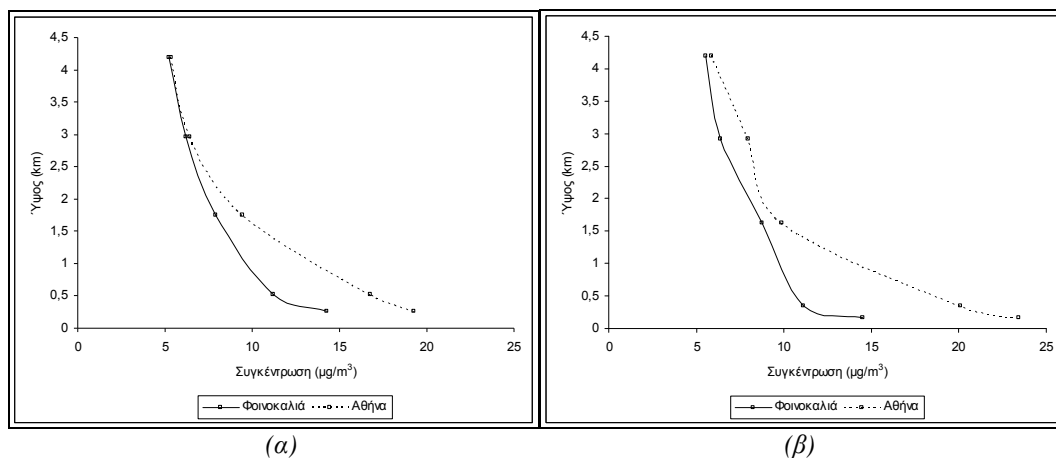
Σε μία ατμόσφαιρα επομένως με περίσσεια θεικών σωματιδίων, ο λόγος $\text{SO}_4^{2-}/\text{NH}_4^+$ καθορίζει την πιθανότητα σχηματισμού σωματιδίων NH_4NO_3 . Στον Πίνακα αναγράφονται οι τιμές του λόγου για τις τρεις εξεταζόμενες περιόδους. Παρατηρείται περίσσεια θεικών σωματιδίων καθ' όλη τη χρονική περίοδο (μέση τιμή λόγου 7,039). Συνεπώς δεν ευνοείται ο σχηματισμός σωματιδίων NH_4NO_3 κατά τη συγκεκριμένη περίοδο. Αντίστοιχα ισχύουν και για τη δεύτερη περίοδο (23-26 Ιουλίου), με λόγο θεικών προς αμμωνιακά άλατα ίσο προς 4,90. Το αποτέλεσμα αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με άλλους ερευνητές (Bardouki et al, 2003) και με τις μετρήσεις από το πρόγραμμα SUB-AERO. Οι τιμές του λόγου σε διάφορα περιβάλλοντα, καθώς και η σύγκριση με τις μετρήσεις (όπου υπάρχουν) παρουσιάζεται στον Πίνακα 8.

Για το σχηματισμό ενός σωματιδίου $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ δεσμεύονται 1 ιόν SO_4^{2-} και 2 ιόντα NH_4^+ . Συνεπώς, η ποσότητα του σχηματιζόμενου $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ θα καθορίζεται από την ποσότητα ιόντων NH_4^+ (μέση τιμή περιόδου για το $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: $1,1273 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Οι πολύ μικρές τιμές H^+ δεν επιτρέπουν το σχηματισμό NH_4HSO_4 . Η περίσσεια θεικών ιόντων θα χρησιμοποιηθεί για το σχηματισμό Na_2SO_4 (μέση τιμή περιόδου για το $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: $0,62 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (13-16 Ιουλίου), $0,82 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (26-30 Ιουλίου)). Η συνολική όμως ποσότητα Na_2SO_4 θα εξαρτηθεί από τη διαθέσιμη ποσότητα νατρίου (λόγος Na^+/Cl^-), καθώς μέρος του θα δεσμευτεί επίσης από νιτρικά άλατα, για το σχηματισμό NaNO_3 .

Πίνακας 8: Μέση τιμή λόγου θεικών και αμμωνιακών αλάτων και λόγου ιόντων θαλασσιού αεροζόλ, σε διάφορα περιβάλλοντα.

Χρονική περίοδος	Θέση	Λόγος $\text{SO}_4^{2-}/\text{NH}_4^+$		Λόγος Na^+/Cl^-	
		Προσομοιώσεις	Μετρήσεις	Προσομοιώσεις	Μετρήσεις
13-16 Ιουλίου	Σταθμός Φοινοκαλιάς	7,039	4,28	4,72	1,32
26-30 Ιουλίου	Σταθμός Φοινοκαλιάς	4,90	2,22	4,71	2,74
7-13 Ιανουαρίου	Σταθμός Φοινοκαλιάς	3,53	3,15	13,77	0,87
7-14 Ιανουαρίου	Σταθμός Φοινοκαλιάς	3,46	-	5,60	-
26-29 Ιουλίου	Ερευνητικό σκάφος	3,59	1,66	1,41	1,50
26-30 Ιουλίου	Ηράκλειο	4,61	-	4,69	-
26-30 Ιουλίου	Αθήνα	2,85	-	35,19	-
26-30 Ιουλίου	Θάλασσα	4,12	-	1,15	-
26-30 Ιουλίου	Ξηρά	4,55	-	23,93	-

1.4 Κατακόρυφη κατανομή σωματιδίων



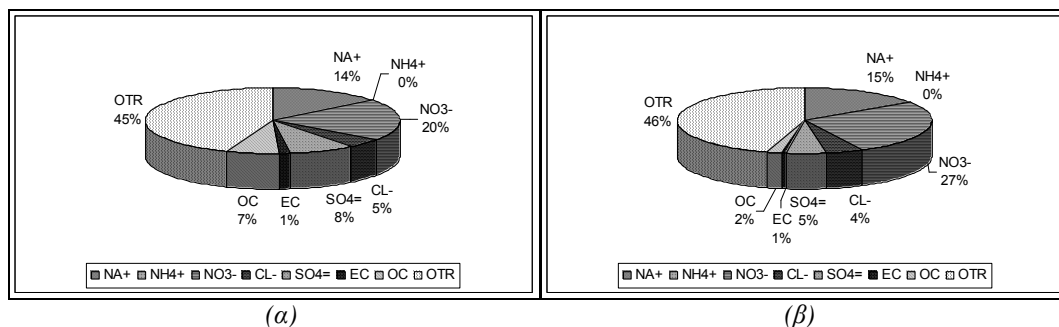
Σχήμα 97: Κατακόρυφη κατανομή σωματιδίων στο σταθμό Φοινοκαλιάς και στην Αθήνα, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου¹.

Η κατακόρυφη κατανομή της ολικής μάζας σωματιδίων (PM_{10}) μειώνεται με την απομάκρυνση από το έδαφος. Το αποτέλεσμα αυτό επιβεβαιώνεται από θεωρητικές προσεγγίσεις στην κατακόρυφη κατανομή σωματιδίων (Seinfeld and Pandis, 1998) και αφορά περισσότερο στα χονδρά σωματίδια, για τα οποία ο μηχανισμός απομάκρυνσης μέσω βαρυτικής καθίζησης είναι αποτελεσματικότερος. Διαφοροποιήσεις από την κατανομή αυτή είναι δυνατό να παρατηρηθούν σε ειδικές περιπτώσεις, όπως για παράδειγμα κατά την επίδραση νέφους σκόνης από την Αφρική, όπου τα σωματίδια συνήθως μεταφέρονται σε μεγάλα, σχετικά, ατμοσφαιρικά ύψη. Δε διαπιστώθηκε σημαντική μεταβολή στην κατακόρυφη κατανομή μεταξύ αστικού και υπαίθριου περιβάλλοντος. Κάτω από το στρώμα αναμίξεως, οι συγκεντρώσεις PM_{10} εμφανίζονται υψηλότερες στην ευρύτερη περιοχή της Αθήνας. Σε μεγαλύτερα ύψη τα επίπεδα είναι πολύ χαμηλά, με αποτέλεσμα να μην υπάρχει διαφοροποίηση μεταξύ των δύο περιοχών. Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων συμφωνούν με τις θεωρητικές προσεγγίσεις (Ενότητα 1, §2.9).

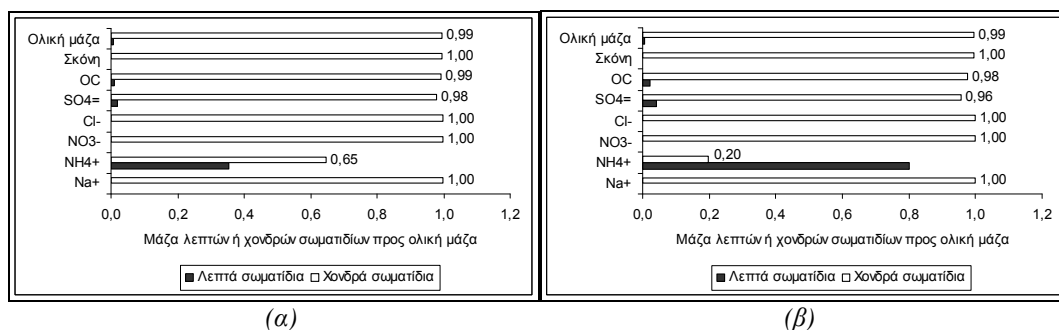
1.5 Ξηρή εναπόθεση σωματιδίων

Πέρα από τους μετεωρολογικούς παράγοντες, η εναπόθεση των σωματιδίων εξαρτάται από το μέγεθός τους, αλλά και τη συνολική μάζα τους στην ατμόσφαιρα. Το μεγαλύτερο ποσοστό εναπόθεσης σωματιδίων οφείλεται στα σωματίδια σκόνης και στα νιτρικά ιόντα (Σχήμα 97). Πράγματι, στην περίπτωση των χονδρών σωματιδίων (τα οποία καθορίζουν τους ρυθμούς εναπόθεσης της ολικής μάζας PM), το 65% της εναπόθεσης αποδίδεται στα νιτρικά ιόντα και τα σωματίδια σκόνης, κατά την περίοδο 13-16 Ιουλίου (Σχήμα Π-10(β)). Τα χονδρά επομένως σωματίδια, λόγω του μεγέθους τους, ευθύνονται σχεδόν αποκλειστικά για την εμφάνιση εναπόθεσης (Σχήμα 100), με ποσοστό 99% επί του συνολικού ρυθμού, ο οποίος, για την περίοδο 13-16 Ιουλίου, κυμάνθηκε σε $375,05 \mu\text{moles m}^{-2} \text{h}^{-1}$ και για την περίοδο 26-30 Ιουλίου, σε $420,20 \mu\text{moles m}^{-2} \text{h}^{-1}$. Με εξαίρεση τα ιόντα NH_4^+ , ο ρυθμός εναπόθεσης των οποίων καθορίζεται στην πρώτη περίοδο από τα χονδρά σωματίδια (με ποσοστό 65%), ενώ στη δεύτερη περίοδο από τα λεπτά σωματίδια (80%), για τα υπόλοιπα σωματίδια η εναπόθεση οφείλεται σχεδόν αποκλειστικά στα χονδρά σωματίδια (Σχήμα 98).

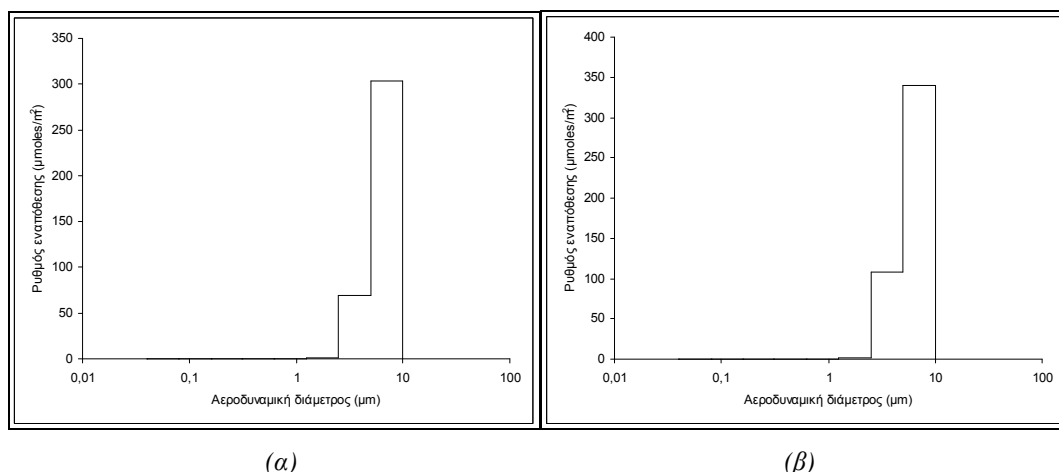
¹ Προσομοιώσεις.



Σχήμα 98: Ποσοστιαία χημική σύσταση εναποτιθέμενης ολικής μάζας σωματιδίων (PM_{10}) στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου¹.



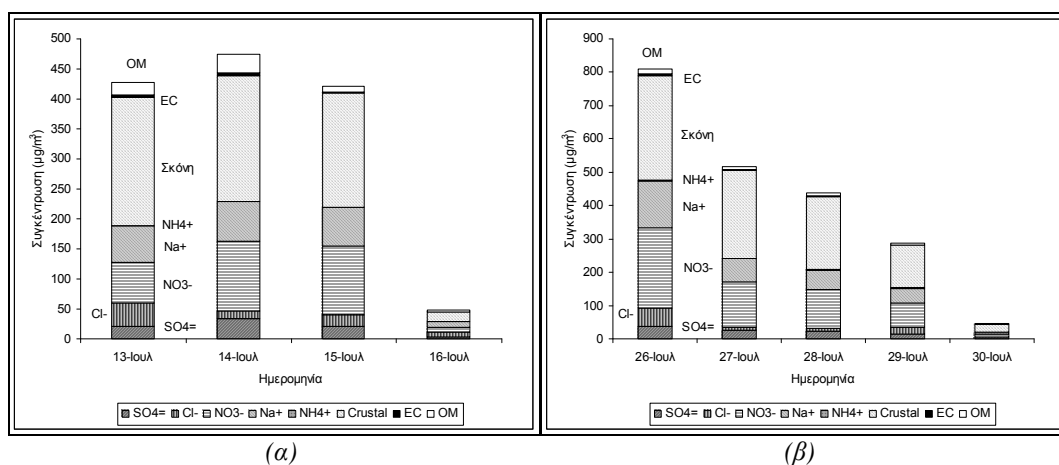
Σχήμα 99: Ποσοστιαία κατανομή εναποτιθέμενης μάζας σωματιδίων σε λεπτά και χονδρά, στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου¹.



Σχήμα 100: Ρυθμός ροής εναπόθεσης ολικής μάζας σωματιδίων στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου και (β) 26-30 Ιουλίου¹.

Η ξηρή εναπόθεση των σωματιδίων είναι δυνατό να διαφέρει σημαντικά μεταξύ διαδοχικών ημερών. Ένα παράδειγμα για τη μέση ημερήσια διακύμανση της χημικής σύστασης της εναποτιθέμενης σωματιδιακής μάζας στο σταθμό Φοινοκαλιάς παρουσιάζεται στο Σχήμα 101.

¹ Προσομοιώσεις.



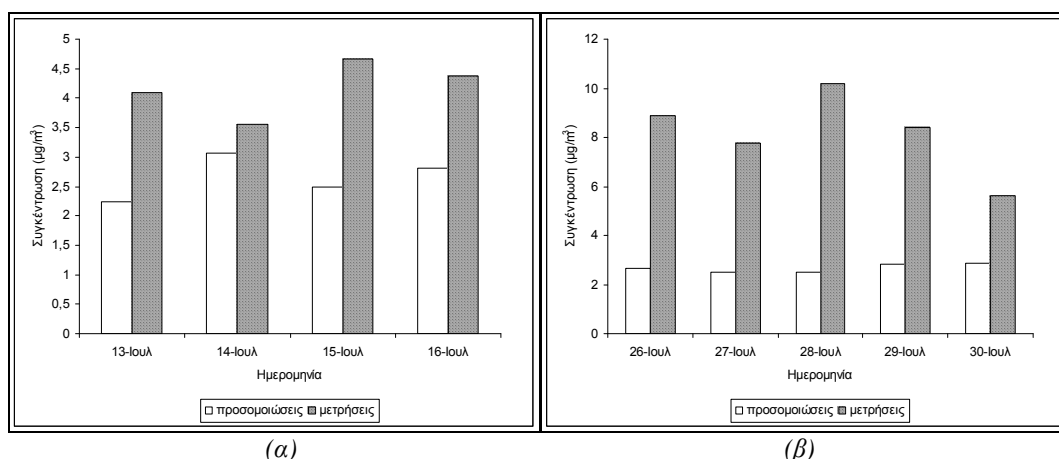
Σχήμα 101: Ημερήσια διακύμανση της χημικής σύστασης της ολικής εναποτιθέμενης μάζας σωματιδίων, στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου¹.

¹ Προσομοιώσεις.

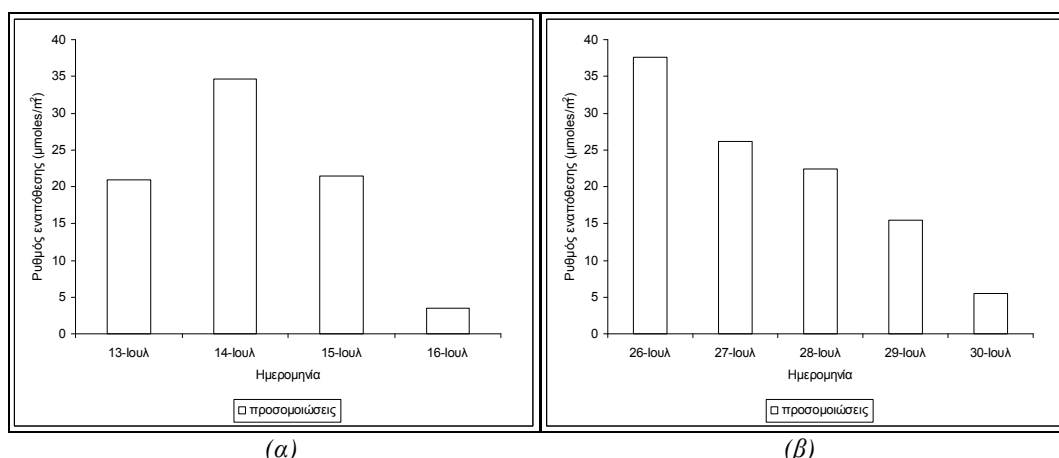
II. Ανθρωπογενή ανόργανα σωματίδια

II.1 Θεικά σωματίδια

Η μέση αριθμητική ημερήσια τιμή της συγκέντρωσης μάζας των θεικών σωματιδίων στο σταθμό Φοινοκαλιάς, για τις θερινές περιόδους προσομοιώσεων 13-16 Ιουλίου και 26-30 Ιουλίου, είναι αντίστοιχα 2,84 και 2,67 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Η σύγκριση με τα πειραματικά αποτελέσματα (Σχήμα 102) είναι ικανοποιητική για την περίοδο 13-16 Ιουλίου (σφάλμα: 35,38%). Οι πειραματικές τιμές αναφέρονται στο σύνολο των θεικών σωματιδίων στην ατμόσφαιρα της περιοχής και συνεπώς εμπεριέχουν θεικά σωματίδια θαλάσσιας προελεύσεως (DMS και θεικά συστατικά τα οποία περιλαμβάνονται στη σύσταση του θαλασσίου ύδατος), τα οποία δεν συνυπολογίζονται στις προσομοιώσεις. Συνεπώς, μικρή υποτίμηση των θεικών συγκεντρώσεων θεωρείται φυσιολογική. Είναι δυνατός ο προσεγγιστικός υπολογισμός των θεικών σωματιδίων θαλάσσιας προελεύσεως, εάν θεωρήσουμε ότι η συγκέντρωσή τους είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των ιόντων Na^+ , κατά παράγοντα ίσο με τη σχέση αναλογίας θείου και νατρίου στα θαλάσσια ύδατα. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, η συγκέντρωση των θεικών σωματιδίων, που δεν προέρχονται από την εξάτμιση ή τη συμπύκνωση θαλασσίων υδάτων (non-sea salt SO_4^- , nss- SO_4^-), μπορεί να υπολογιστεί σύμφωνα με την:



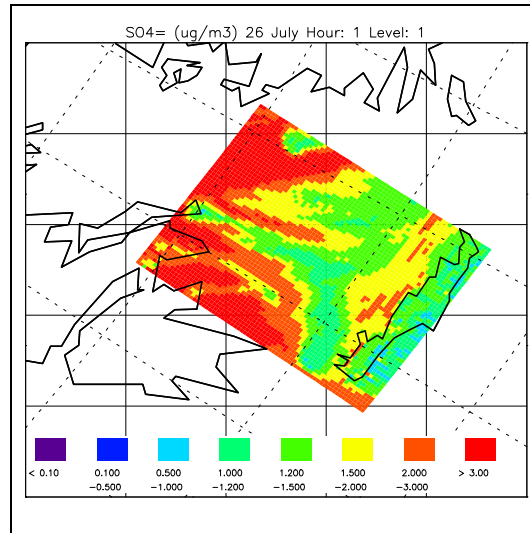
Σχήμα 102: Χρονική διακύμανση μέσης ημερήσιας συγκέντρωσης ολικής μάζας θεικών σωματιδίων στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου και (β) 26-30 Ιουλίου. Σύγκριση με μετρήσεις¹.



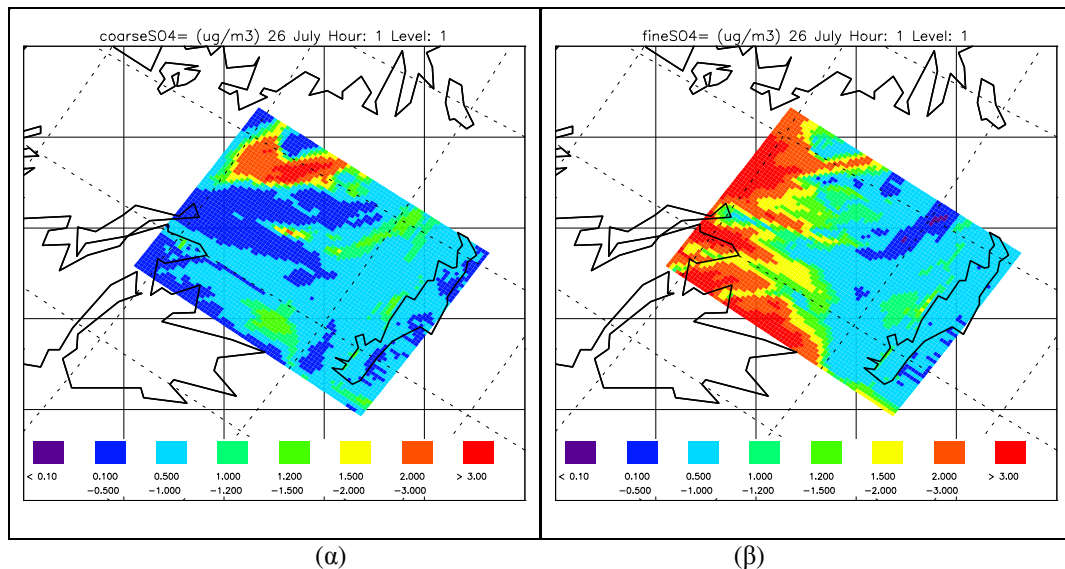
Σχήμα 103: Χρονική διακύμανση μέσου ημερήσιου ρυθμού ροής εναπόθεσης ολικής μάζας θεικών σωματιδίων, στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου².

¹ Μετρήσεις από Smolik et al., 2003.

² Προσομοιώσεις.



Σχήμα 104: Χωρική κατανομή μέσης ωριαίας συγκέντρωσης ολικής μάζας θεικών σωματιδίων, στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, κατά τη θερινή περίοδο προσομοιώσεων¹.



Σχήμα 105: Χωρική κατανομή μάζας (α) χονδρών και (β) λεπτών θεικών σωματιδίων (SO_4^-), στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας. Διαφαίνεται η μεγαλύτερη συμμετοχή των λεπτών σωματιδίων στην ολική μάζα (Σχήμα 104) πάνω από αστικές περιοχές (Αθήνα) ενώ των χονδρών μόνο πάνω από το Αιγαίο Πέλαγος¹.

$$ss-SO_4^- = 0,252 Na^+ \quad (87)$$

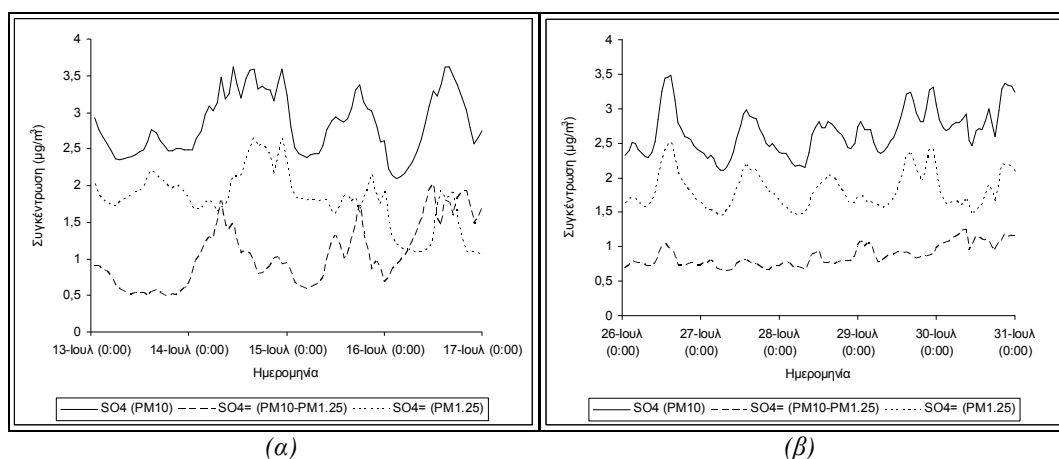
$$\text{μάζα } (nss-SO_4^-) = \text{ολική μάζα } (SO_4^-) - \text{μάζα } (ss-SO_4^-) \quad (88)$$

Η σύγκριση παρουσιάζεται στον Πίνακα Π-22 και είναι πολύ καλή για την περίοδο 13-16 Ιουλίου, κατά την οποία η μέση συγκέντρωση SO_4^- στο σταθμό Φοινοκαλιάς βρέθηκε ίση προς $2,84 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ελαφρά μειωμένη σε σχέση με τη μέση μετρηθείσα τιμή ($4,17 \mu\text{g}/\text{m}^3$) (Σχήμα 102, Πίνακας Π-22). Η διαφορά μεταξύ πειράματος και προσομοιώσεων αυξήθηκε κατά τη δεύτερη περίοδο, όταν, σύμφωνα με τις προσομοιώσεις, βρέθηκαν κατά μέσο όρο $2,67 \mu\text{g}/\text{m}^3$ θεικών ιόντων στο σταθμό Φοινοκαλιάς. Αντίθετα, στις μετρήσεις βρέθηκε σημαντική αύξηση στις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις σωματιδίων του θείου. Η μεταβολή αυτή σχετίζεται με αύξηση των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων αερίου θείου (SO_2) και συνεπώς υψηλότερους ρυθμούς παραγωγής θεικών σωματιδίων στην περιοχή. Οι μετεωρολογικές παράμετροι και τα επίπεδα εκπομπών και πλευρικών οριακών συγκεντρώσεων που χρησιμοποιήθηκαν στις προσομοιώσεις είχαν ως αποτέλεσμα τον υπολογισμό (προσομοιώσεις) μειωμένων ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων διοξειδίου του θείου στο σταθμό Φοινοκαλιάς. Επιπρό-

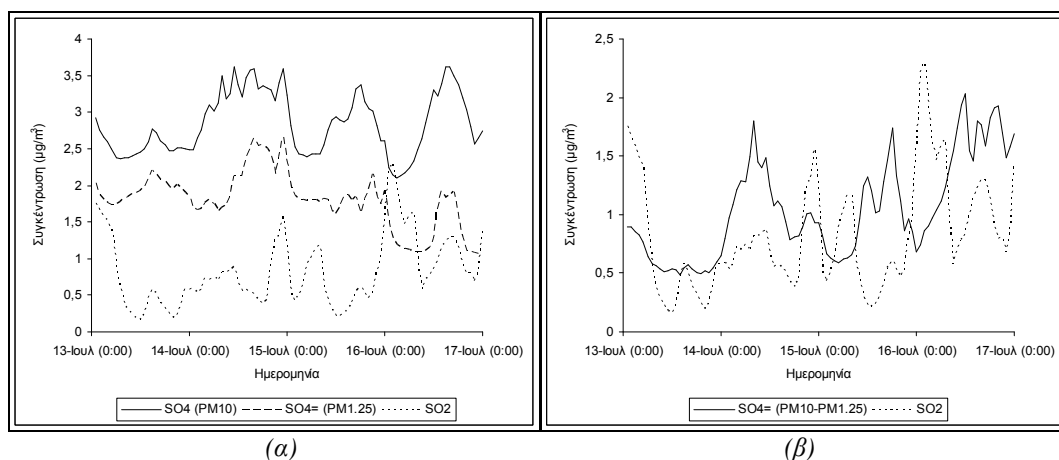
¹ Προσομοιώσεις.

σθετα, η μεγάλη αύξηση που παρατηρήθηκε στις μετρήσεις είναι πιθανό να συνδέεται με μεταβολή των διαστάσεων (μεγέθυνση) των θεικών σωματιδίων, λόγω της διέλευσης των αερίων μαζών σε χαμηλά ύψη πάνω από το Αιγαίο Πέλαγος, πριν τη μέτρησή τους στο σταθμό Φοινοκαλιάς ή με προσκόλλησή τους στα σωματίδια σκόνης που μεταφέρθηκαν στην περιοχή, με αποτέλεσμα την αύξηση της μάζας, αλλά όχι της αριθμητικής συγκέντρωσης SO_4^- στην ατμόσφαιρα πάνω από το σταθμό Φοινοκαλιάς. Μεταβολές αυτού του είδους δεν είναι δυνατό να προβλεφθούν από το μοντέλο UAM-AERO.

Η χωρική κατανομή των θεικών σωματιδίων (Σχήματα 104, 105) καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από την κατανομή των δευτερογενών θεικών σωματιδίων και συνεπώς των ανθρωπογενών πηγών SO_2 . Ο υγροσκοπικός όμως χαρακτήρας των θεικών σωματιδίων οδηγεί συχνά σε αύξηση του μεγέθους τους, ιδιαίτερα σε περιβάλλοντα νησιωτικά, με αποτέλεσμα η ολική μάζα τους να καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό και από τα χονδρά σωματίδια (για παράδειγμα, Σχήματα 104, 105, 106). Η ίδια συμπεριφορά διαπιστώνεται και στις δύο θερινές περιόδους. Από τη συγκριτική παρουσίαση της χρονικής μεταβολής των θεικών σωματιδίων με τη μεταβολή του θείου σε αέρια φάση (SO_2), για την περίοδο 13-16 Ιουλίου (Σχήμα 107), είναι δυνατό να διαπιστωθεί η προέλευση των σωματιδίων (τόσο των λεπτών, όσο και των χονδρών) από τη μετατροπή φάσης του διοξειδίου του θείου, μετά την οξείδωσή του σε θεικό οξύ.



Σχήμα 106: Χρονική μεταβολή μέσης ωριαίας συγκέντρωσης ολικής μάζας, λεπτών και χονδρών θεικών ιόντων, στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου¹.

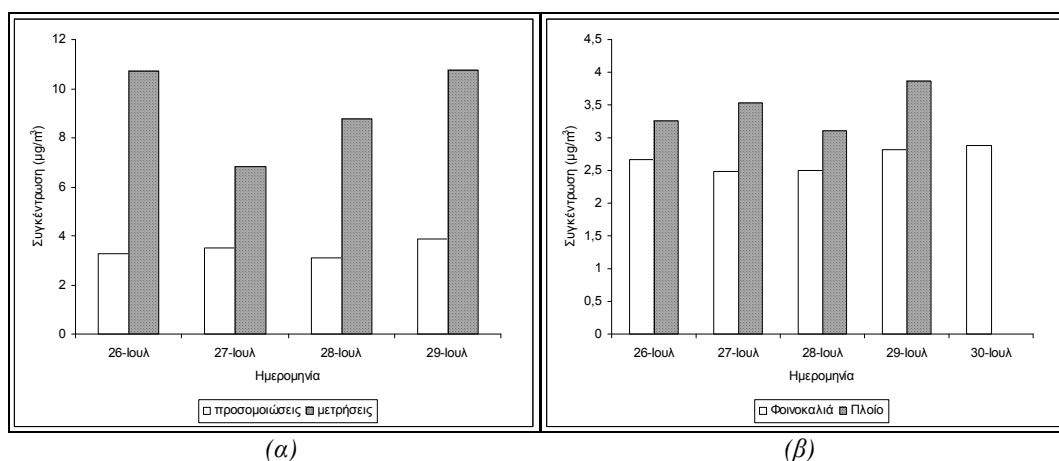


Σχήμα 107: Σύγκριση της χρονικής μεταβολής αέριας και σωματιδιακής φάσης θείου, στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 13-16 Ιουλίου¹.

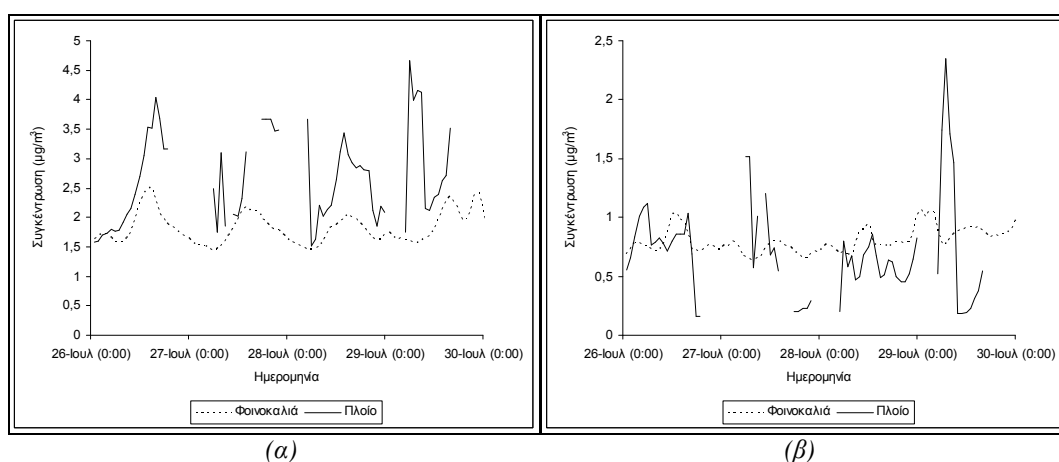
¹ Προσομοιώσεις.

Παράλληλα με τη δευτερογενή παραγωγή, οι φυσικές εκπομπές θείου από τα φυτά και τους ωκεανούς συνεισφέρουν κατά ένα μικρό, σχετικά, ποσοστό στις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις SO_4^{2-} . Τα αποτελέσματα όμως των προσομοιώσεων δεν περιλαμβάνουν φυσικές εκπομπές θεικών σωματιδίων, συνεπώς η ύπαρξη χονδρών θεικών σωματιδίων οφείλεται κατά κύριο λόγο στην απορρόφηση H_2O από τα δευτερογενή SO_4^{2-} , καθώς και στην προσκόλλησή τους σε υδροσταγονίδια θαλάσσιου αεροζόλ και τη δημιουργία σωματιδίων Na_2SO_4 . Οι αυξημένες τιμές των χονδρών θεικών σωματιδίων πάνω από το Αιγαίο Πέλαγος ενισχύουν την άποψη αυτή.

Μέγιστες συγκεντρώσεις παρατηρήθηκαν τη 16^η Ιουλίου (3,62, 16:00) (ανάλογες συγκεντρώσεις βρέθηκαν και τη 14^η Ιουλίου) και την 26^η Ιουλίου (3,49, 15:00) (Σχήμα 107). Τη 16^η Ιουλίου, όταν Δυτικοί-Νοτιοδυτικοί άνεμοι επηρεάζουν την περιοχή και αέριες μάζες από το εσωτερικό της Κρήτης και τα Δυτικά πλευρικά όρια διέρχονται από το σταθμό Φοινοκαλιάς, η μάζα των χονδρών θεικών σωματιδίων υπερτερεί της μάζας των λεπτών. Η ξηρή εναπόθεση είναι δυνατό να συνετέλεσε στην αύξηση αυτή, καθώς οι ρυθμοί εναπόθεσης, οι οποίοι ελαττώνουν σχεδόν αποκλειστικά τα χονδρά σωματίδια, είναι μειωμένοι την ημέρα αυτή (Σχήμα 103). Η εναπόθεση αποτελεί παράγοντα ο οποίος είναι δυνατό να επηρεάσει τις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις των θεικών ιόντων.



Σχήμα 108: Χρονική διακύμανση μέσης ημερήσιας συγκέντρωσης ολικής μάζας θεικών σωματιδίων, στο ερευνητικό πλοίο, κατά την περίοδο 26-29 Ιουλίου. (α) Σύγκριση με μετρήσεις¹. (β) Σύγκριση με σταθμό Φοινοκαλιάς².



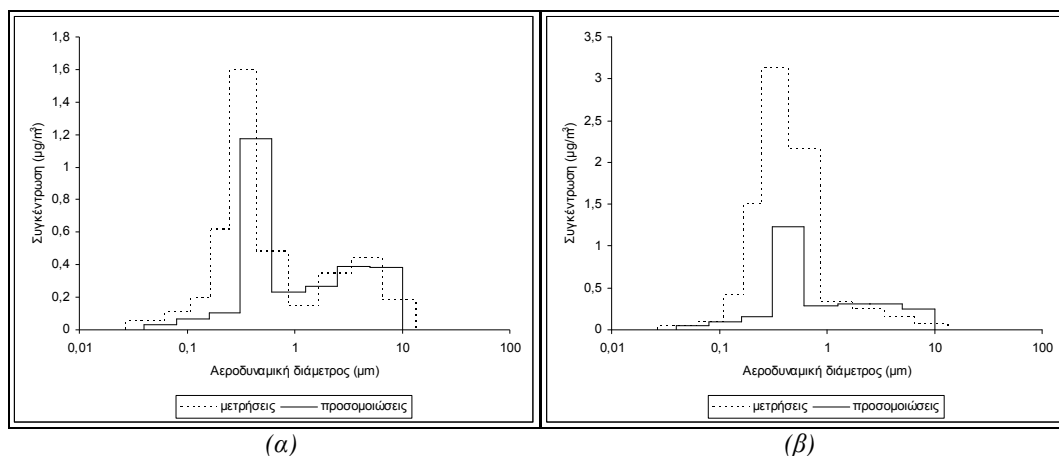
Σχήμα 109: Χρονική μεταβολή μέσης ωριαίας συγκέντρωσης (α) λεπτών και (β) χονδρών σωματιδίων στο ερευνητικό πλοίο, κατά την περίοδο 26-29 Ιουλίου. Σύγκριση με τις αντίστοιχες ποσότητες στο σταθμό Φοινοκαλιάς².

¹ Μετρήσεις από Smolik et al., 2003.

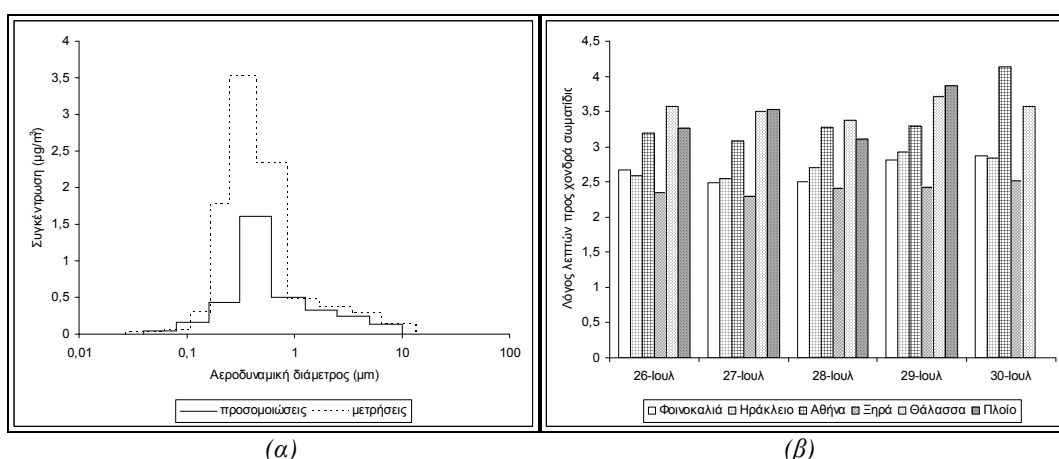
² Προσομοιώσεις.

Στο ερευνητικό σκάφος «Αιγαίο» παρατηρήθηκε αύξηση στην ολική μάζα θεικών σωματιδίων, σε σχέση με το σταθμό Φοινοκαλιάς (Σχήμα 108). Η μέση συγκέντρωση των θεικών σωματιδίων ανήλθε στα $3,38 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($2,69 \mu\text{g}/\text{m}^3$ λεπτά και $0,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ χονδρά σωματίδια) και η σχετική διακύμανση από ημέρα σε ημέρα βρίσκεται σε συμφωνία με τις πειραματικές αναλύσεις, για τις ημέρες όπου δε σημειώθηκε σημαντική επίδραση από το Αφρικανικό νέφος σκόνης στις δύο περιοχές, δηλαδή στις 26 και 29 Ιουλίου. Στις προσομοιώσεις διαπιστώνεται συσχέτιση των συγκεντρώσεων των θεικών σωματιδίων όλων των μεγεθών για την 26^η και 29^η Ιουλίου, όταν οι αέριες μάζες διέρχονται από την πορεία πλεύσης του σκάφους πριν την άφιξή τους στο σταθμό Φοινοκαλιάς.

Συνεπώς, από τα παραπάνω συνάγεται ότι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις θεικών αλάτων, τόσο στο ερευνητικό σκάφος, όσο και στο σταθμό Φοινοκαλιάς, διαπιστώνονται όταν οι δύο περιοχές βρίσκονται υπό την επίδραση Δυτικών και Β-ΒΔ ανέμων, οι οποίοι μεταφέρουν θεικές ενώσεις από την περιοχή του Ηρακλείου (αστικό κέντρο και θερμικός σταθμός ΔΕΗ), είτε από τα Δυτικά πλευρικά όρια της περιοχής (μεταφερόμενη ρύπανση από Δυτικούς ανέμους) ή από την περιοχή της Αθήνας και την ηπειρωτική Ελλάδα (Β-ΒΔ άνεμοι). Αντιθέτως, Νότιοι άνεμοι προκαλούν μείωση στις συγκεντρώσεις θεικών ιόντων στο σταθμό Φοινοκαλιάς.



Σχήμα 110: Κατανομή ως προς το μέγεθος της μάζας των θεικών σωματιδίων στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου. Σύγκριση με μετρήσεις¹.

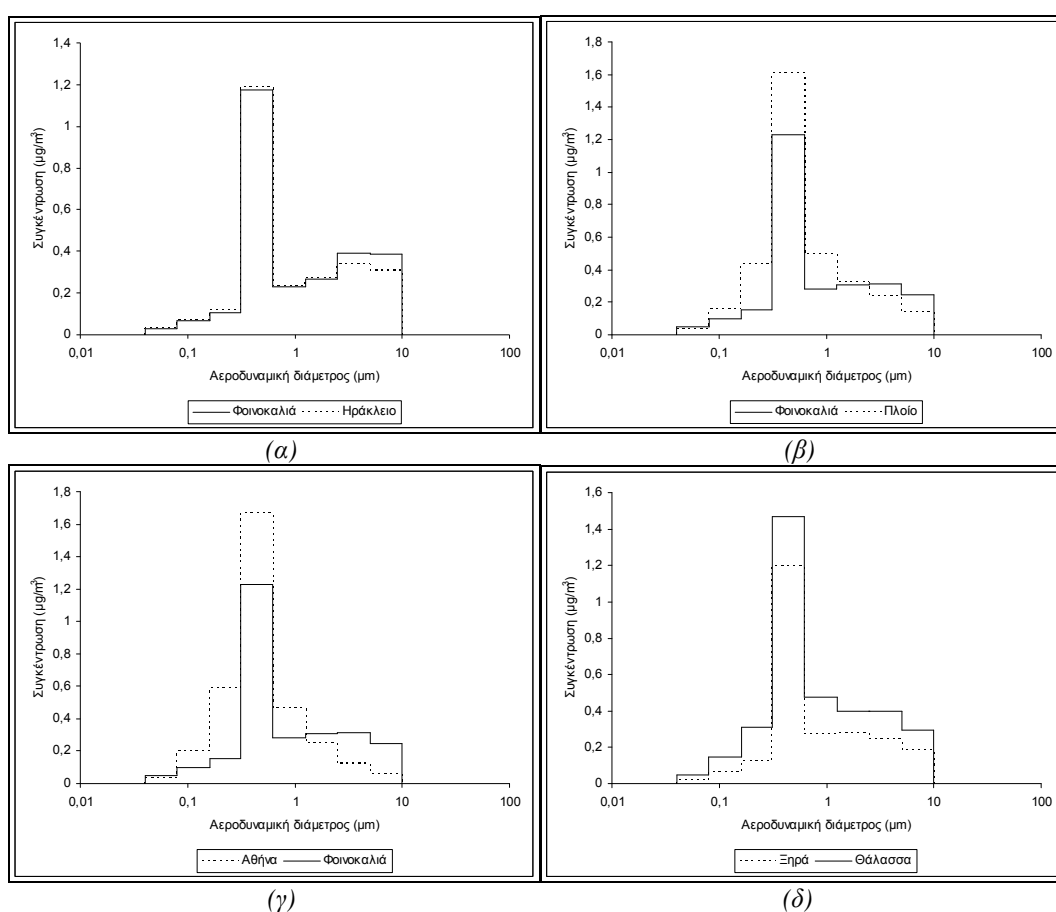


Σχήμα 111: (α) Κατανομή ως προς το μέγεθος της μάζας των θεικών σωματιδίων στο ερευνητικό πλοίο, κατά την περίοδο 26-29 Ιουλίου. Σύγκριση με μετρήσεις¹. (β) Ημερήσια διακύμανση του λόγου λεπτών προς χονδρά θειικά σωματίδια, σε διάφορα περιβάλλοντα, κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου².

¹ Μετρήσεις από Smolik et al., 2003.

² Προσομοιώσεις.

Λόγω της αυξημένης συμμετοχής χονδρών σωματιδίων στην ολική μάζα τους, τα θειικά σωματίδια έχουν διπλή κατανομή (bimodal), με μέγιστα στις περιοχές 0,31-0,62 μm και 2,5-5 μm . Η κατανομή βρίσκεται σε συμφωνία με τις μετρήσεις με Προσκρουστή Berner (Berner Impactor) στην ίδια περιοχή (Σχήμα 109). Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η εμφάνιση του κύριου μέγιστου στην περιοχή των λεπτών σωματιδίων οφείλεται στη δευτερογενή προέλευση των θεικών σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Η μέση ολική μάζα λεπτών θεικών σωματιδίων υπολογίστηκε ίση προς 1,79 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ και 1,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ για τις περιόδους 13-16 Ιουλίου και 26-30 Ιουλίου, αντίστοιχα. Οι αντίστοιχες τιμές συγκέντρωσης χονδρών θεικών σωματιδίων στο σταθμό Φοινοκαλιάς βρέθηκαν ίσες προς 1,045 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ και 0,86 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Παρατηρείται επομένως αύξηση του λόγου λεπτών προς χονδρά θειικά σωματίδια κατά τη δεύτερη χρονική περίοδο (1,71 και 2,10, αντίστοιχα). Η διαφοροποίηση αυτή στο μέγεθος των σωματιδίων οφείλεται στην αυξημένη επίδραση, στο σταθμό Φοινοκαλιάς, από αέριες μάζες της ηπειρωτικής Ελλάδας (ανθρωπογενή σωματίδια, τα οποία είναι μικρότερου μεγέθους από τα φυσικά), κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου. Αντίθετα, στην πρώτη περίοδο υπάρχει συχνότερη επίδραση από τα πλευρικά όρια.

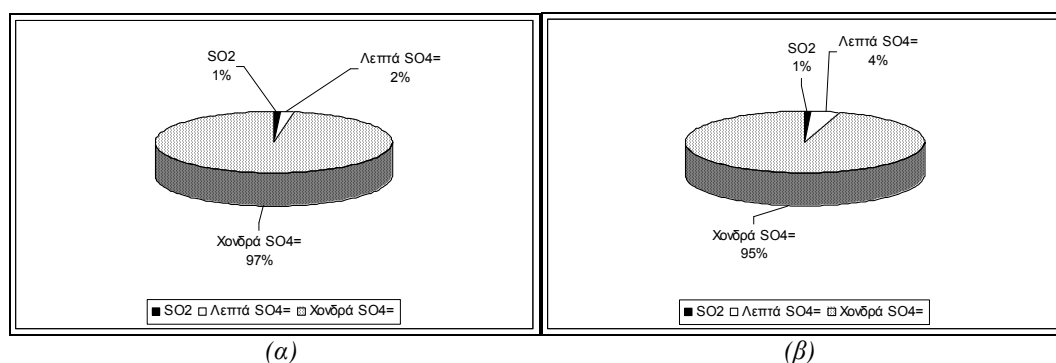


Σχήμα 112: Κατανομή ως προς το μέγεθος της μάζας των θεικών σωματιδίων σε διάφορα περιβάλλοντα, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β), (γ), (δ) 26-30 Ιουλίου¹.

Σε αστικά περιβάλλοντα, τα θειικά σωματίδια κυριαρχούνται από λεπτά σωματίδια (Σχήμα 111(β)), λόγω των αυξημένων εκπομπών διοξειδίου του θείου από την κυκλοφορία των οχημάτων, τη θέρμανση και τη βιομηχανική δραστηριότητα. Παρατηρείται παράλληλα μείωση των χονδρών θεικών σωματιδίων, καθώς δεν έχει πραγματοποιηθεί χρονική και χωρική απομάκρυνση από τις πηγές εκπομπής, σε βαθμό που να επιτρέπει την αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων, μετά την παραγωγή τους στην ατμόσφαιρα. Η επίδραση του θερμικού σταθμού της ΔΕΗ, τόσο στην πόλη του Ηρακλείου, όσο και στο σταθμό της Φοινοκαλιάς, έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση ίδιας κατανομής στις

¹ Προσομοιώσεις.

δύο περιοχές, με μικρή αύξηση του ποσοστού χονδρών σωματιδίων στο σταθμό Φοινοκαλιάς (Σχήμα 112(α)). Στο πλοίο οι τιμές λεπτών σωματιδίων εμφανίζονται αυξημένες, πιθανώς λόγω επίδρασης από την ηπειρωτική Ελλάδα. Υψηλότερες συγκεντρώσεις λεπτών και χονδρών σωματιδίων SO_4^- βρέθηκαν σε θαλάσσιο περιβάλλον, χωρίς ουσιαστική διαφοροποίηση στην κατανομή. Η αλληλεπίδραση των θεικών ιόντων με τα υδροσταγονίδια της θάλασσας και συγκεκριμένα τα ιόντα νατρίου, καθώς και η μεταφορά αστικών αερίων μαζών, πιθανώς ευθύνονται για το αποτέλεσμα αυτό. Δεν παρατηρείται ουσιαστική διαφοροποίηση στην κατανομή μεγέθους των θεικών ιόντων σε ξηρά και θάλασσα.



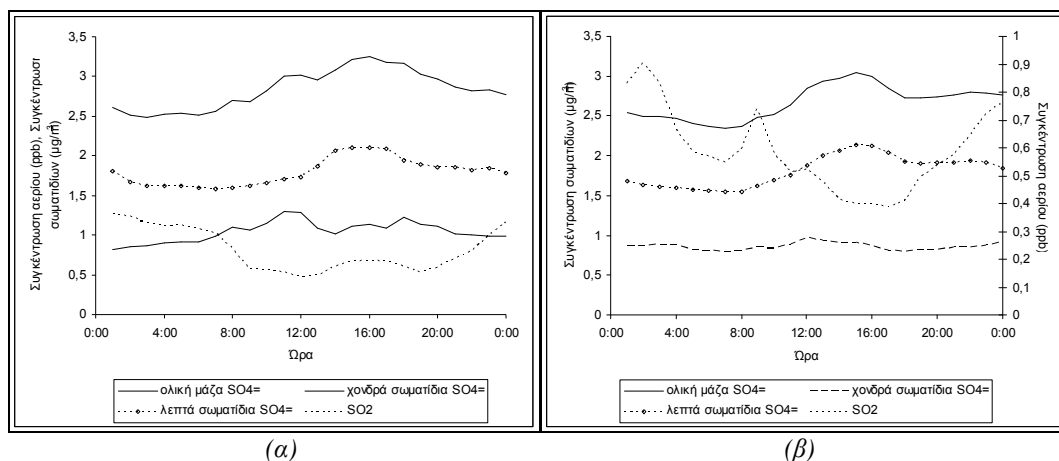
Σχήμα 113: Ξηρή εναπόθεση αέριας και σωματιδιακής φάσης του θείου στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου και (β) 26-30 Ιουλίου¹. Ποσοστιαία κατανομή.

Σημαντικοί ρυθμοί ροής ξηρής εναπόθεσης διαπιστώνονται για τα χονδρά θεικά σωματίδια (ανέρχονται στα $110,17 \mu\text{moles m}^{-2} \text{h}^{-1}$). Υπό κατάλληλες συνθήκες (απουσία μηχανισμών ουδετεροποίησής τους), η εναπόθεση των όξινων θεικών σωματιδίων σε υδάτινες επιφάνειες είναι δυνατό να προκαλέσει αύξηση στην τιμή pH των υδάτινων περιοχών, προκαλώντας ή επιτείνοντας προβλήματα όξινης εναπόθεσης και καταστροφής υδροβιότοπων. Η αέρια φάση του θείου καταλαμβάνει μικρά ποσοστά της ξηρής εναπόθεσης, η οποία καθορίζεται από τα χονδρά σωματίδια (Σχήμα 113).

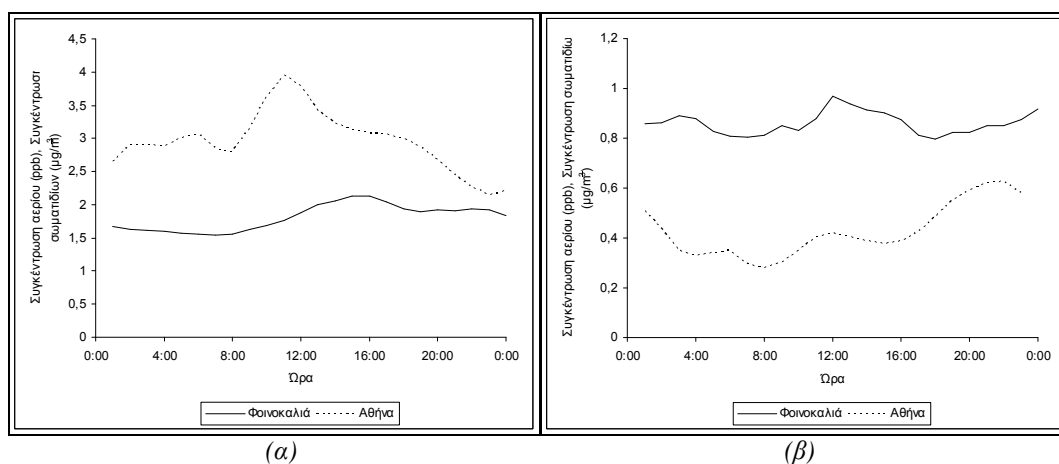
Ο ρυθμός ροής εναπόθεσης της ολικής μάζας θεικών ιόντων αυξάνεται σε χερσαίες επιφάνειες ($6,25 \mu\text{moles m}^{-2} \text{h}^{-1}$), σε σχέση με υδατικές επιφάνειες ($3,43 \mu\text{moles m}^{-2} \text{h}^{-1}$). Οι τιμές αντιστοιχούν στην περίοδο 26-30 Ιουλίου. Ο λόγος του ρυθμού εναπόθεσης λεπτών και χονδρών θεικών ιόντων βρέθηκε μεγαλύτερος πάνω σε θαλάσσιες επιφάνειες (θάλασσα: 0,155, ξηρά: 0,067), σε αντίθεση με τον αντίστοιχο λόγο μεταξύ των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων των θεικών ιόντων, ο οποίος βρέθηκε μεγαλύτερος σε χερσαίες περιοχές (θάλασσα: 2,25, ξηρά: 2,38). Το αποτέλεσμα αυτό αποτελεί ένδειξη για γρηγορότερη απομάκρυνση των χονδρών σωματιδίων πάνω από την ξηρά. Η αντιστροφή αυτή στους λόγους λεπτών προς χονδρά σωματίδια ενδέχεται να οφείλεται στους πολύ υψηλότερους ρυθμούς εναπόθεσης των χονδρών σωματιδίων, σε αντίθεση με τις ατμοσφαιρικές τους συγκεντρώσεις, όπου παρατηρείται κυριαρχία των λεπτών θεικών σωματιδίων.

Η ημερήσια διακύμανση των θεικών ιόντων εξαρτάται από την ημερήσια διακύμανση του θείου σε αέρια φάση (SO_2) (Σχήμα 114). Τα θεικά ιόντα έχουν στις προσομοιώσεις αυξημένες τιμές κατά τη διάρκεια της ημέρας, συμπεριφορά η οποία οφείλεται στην κατανάλωση των διαθέσιμων ποσοτήτων SO_2 στην ατμόσφαιρα. Η κατανάλωση αυτή μπορεί να ερμηνεύσει την απόκλιση της ημερήσιας διακύμανσης του αερίου SO_2 από την αναμενόμενη, καθώς στο μοντέλο UAM-AERO θεωρείται αδρανές και ουσιαστικά χρησιμοποιείται αποκλειστικά για την παραγωγή αεροζόλ.

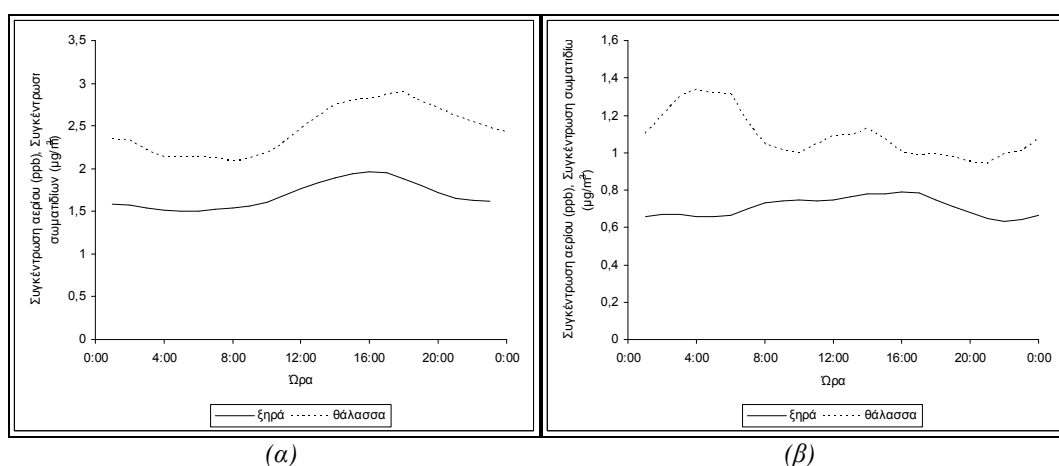
¹ Προσομοιώσεις.



Σχήμα 114: Ημερήσια διακύμανση ολικής μάζας, λεπτών και χονδρών σωματιδίων θείου στο σταθμό Φοινικαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου¹.



Σχήμα 115: Ημερήσια διακύμανση (α) λεπτών και (β) χονδρών σωματιδίων θείου στο σταθμό Φοινικαλιάς και στην Αθήνα, κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου¹.

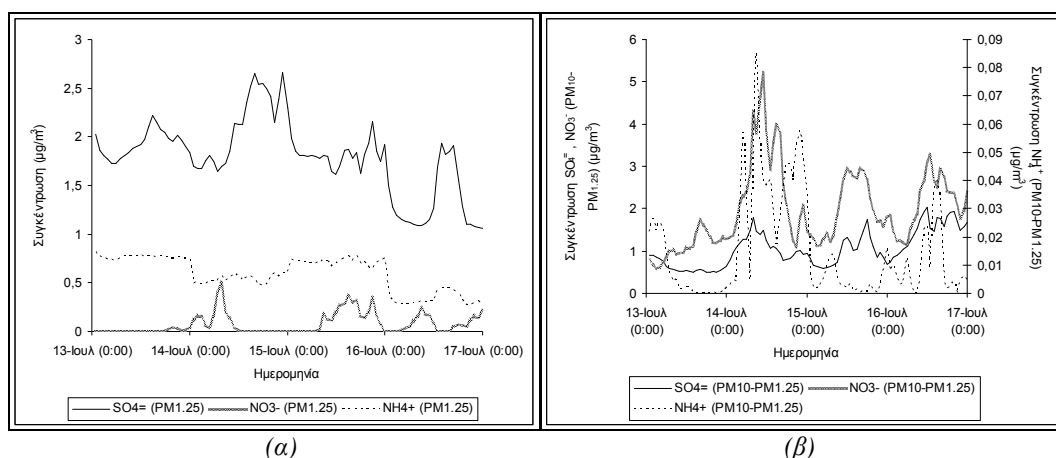


Σχήμα 116: Ημερήσια διακύμανση (α) λεπτών και (β) χονδρών σωματιδίων θείου σε χερσαίες και θαλάσσιες περιοχές, κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου¹.

¹ Προσομοιώσεις.

Η ημερήσια μεταβολή της συγκέντρωσης θεικών ιόντων διαφοροποιείται ελαφρώς στην Αθήνα (προσομοιώσεις, Σχήμα 115), σε σχέση με το σταθμό Φοινοκαλιάς, χαρακτηριζόμενη από μεγαλύτερο πλάτος διακύμανσης και από τη χρονική μετατόπιση των μέγιστων συγκεντρώσεων λεπτών ιόντων προς μικρότερες ώρες της ημέρας, κατά αντιστοιχία με τη συμπεριφορά του αερίου SO₂ στις δύο περιοχές. Η συσχέτιση μεταξύ των δύο περιοχών είναι καλύτερη για τα λεπτά σωματίδια, τα οποία είναι ελαφρύτερα και συνεπώς είναι δυνατό να μεταφερθούν σε μεγαλύτερες αποστάσεις. Ανάλογη συσχέτιση παρατηρείται μεταξύ θάλασσας και ξηράς (Σχήμα 116), η οποία, δεδομένης της απουσίας φυσικών εκπομπών θεικών σωματιδίων στα αποτελέσματα των προσομοιώσεων, πιθανώς οφείλεται στην επίδραση της Αθήνας στις συγκεντρώσεις θεικών ιόντων πάνω από το Αιγαίο Πέλαγος. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι, δεδομένης της απουσίας αναλυτικής ημερήσιας διακύμανσης στις εκπομπές αερίων και σωματιδιακών ρύπων, τα αποτελέσματα αυτά είναι ενδεικτικά (η διευκρίνιση ισχύει για όλους τους ρύπους).

Όπως έχει αναφερθεί, τα θειικά ιόντα ενώνονται με ιόντα αμμωνίου, σχηματίζοντας σωματίδια (NH₄)₂SO₄. Διαπιστώθηκε γενικά συµμεταβολή των ανθρωπογενών ανόργανων σωματιδίων μικρών μεγεθών, η οποία δικαιολογείται από την κοινή περιοχή προέλευσής τους (αστικά περιβάλλοντα). Ο συντελεστής συσχέτισης μεταξύ αμμωνιακών και θεικών σωματιδίων είναι, για την περίοδο 26-30 Ιουλίου, ίσος προς 0,84. Η αύξηση του μεγέθους των νιτρικών ιόντων έχει ως συνέπεια τη μεταβολή της χρονικής τους διακύμανσης και τη διαφοροποίηση της συμπεριφοράς τους από τα υπόλοιπα ανθρωπογενή σωματίδια (Σχήμα 117). Συµμεταβολή διαπιστώθηκε επίσης μεταξύ οργανικών και ανόργανων σωματιδίων ανθρωπογενούς προελεύσεως (για παράδειγμα, ο συντελεστής συσχέτισης μεταξύ των σωματιδίων θείου και οργανικής ύλης βρέθηκε ίσος προς 0,7).



Σχήμα 117: Παράδειγμα συµμεταβολής ανθρωπογενών (α) λεπτών και (β) χονδρών σωματιδίων στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 13-16 Ιουλίου¹.

Π.2 Αμμωνιακά σωματίδια

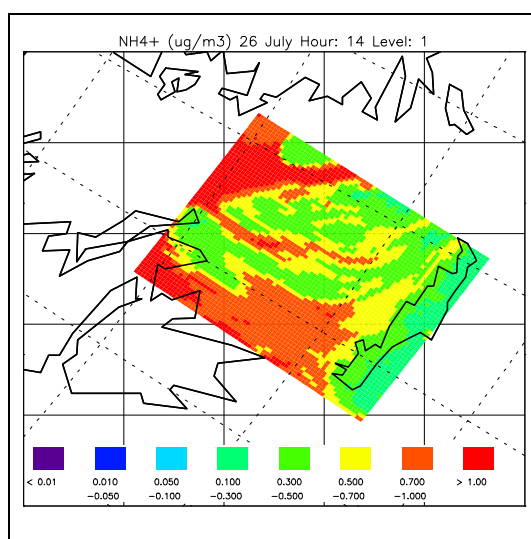
Η προέλευση των ιόντων αμμωνίου σχετίζεται με τη μετατροπή φάσης της αέριας αμμωνίας (Σχήμα 123). Η μέση συγκέντρωση ολικής μάζας ιόντων αμμωνίου στην ατμόσφαιρα πάνω από το σταθμό Φοινοκαλιάς βρέθηκε ίση με 1,29 µg/m³, με αυξημένες συγκεντρώσεις κατά την περίοδο 13-16 Ιουλίου (2,034 µg/m³), έναντι της περιόδου 26-30 Ιουλίου (0,55 µg/m³). Η προέλευση του ρύπου είναι κυρίως ανθρωπογενής και συνεπώς παρουσιάζει αυξημένες συγκεντρώσεις πάνω από κατοικημένες και καλλιεργούμενες περιοχές (λιπάσματα που περιέχουν αμμωνία, εκτροφή ζώων). Η χωρική κατανομή εξαρτάται σχεδόν αποκλειστικά από τα λεπτά σωματίδια (Σχήματα 118, 119, 122).

Διαπιστώθηκε υποτίμηση των μέσων ημερήσιων ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων αμμωνίου στο σταθμό Φοινοκαλιάς (Σχήμα 120). Οι προσομοιώσεις έδωσαν σταθερές, σχετικά, μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις. Η συμπεριφορά αυτή επιβεβαιώνεται πειραματικά κατά την περίοδο 13-16 Ιουλίου,

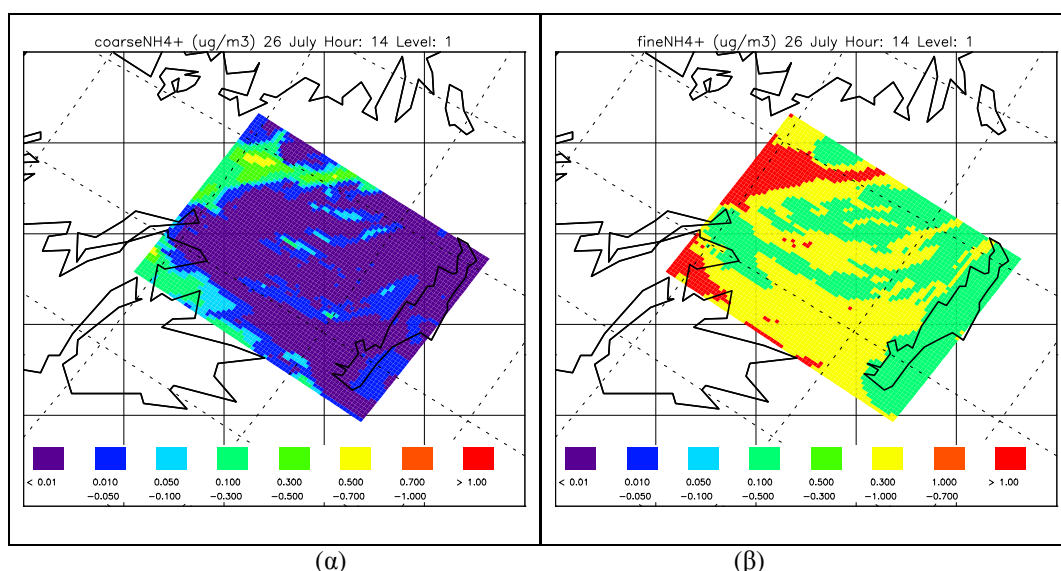
¹ Προσομοιώσεις.

διαφοροποιείται όμως στο διάστημα 26-30 Ιουλίου, όταν αυξάνονται σημαντικά οι συγκεντρώσεις των ιόντων αμμωνίου στην ατμόσφαιρα και υπερβαίνουν αυτές των νιτρικών ιόντων, γεγονός ασυνήθιστο για την περιοχή. Η συμπεριφορά αυτή προσομοιάζει τις μεταβολές οι οποίες παρατηρήθηκαν στα θειικά σωματίδια. Συνεπώς, η εξήγηση του φαινομένου ενδεχομένως να βρίσκεται στα αίτια που οδήγησαν στην αύξηση των θειικών ιόντων στο σταθμό Φοινοκαλιάς.

Στο σταθμό Φοινοκαλιάς, τα λεπτά ιόντα αμμωνίου παρουσίασαν αυξητική τάση υπό την επιρροή Β-ΒΔ αλλά και Ν-ΝΔ ανέμων. Στην πρώτη περίπτωση, για τη συμπεριφορά αυτή οφείλεται η μεταφορά υψηλών συγκεντρώσεων αστικής ρύπανσης από την Αθήνα. Στη δεύτερη, η μεταφορά ρύπανσης από την πόλη του Ηρακλείου και τη γεωργικά και κτηνοτροφικά ανεπτυγμένη ενδοχώρα της Κρήτης.



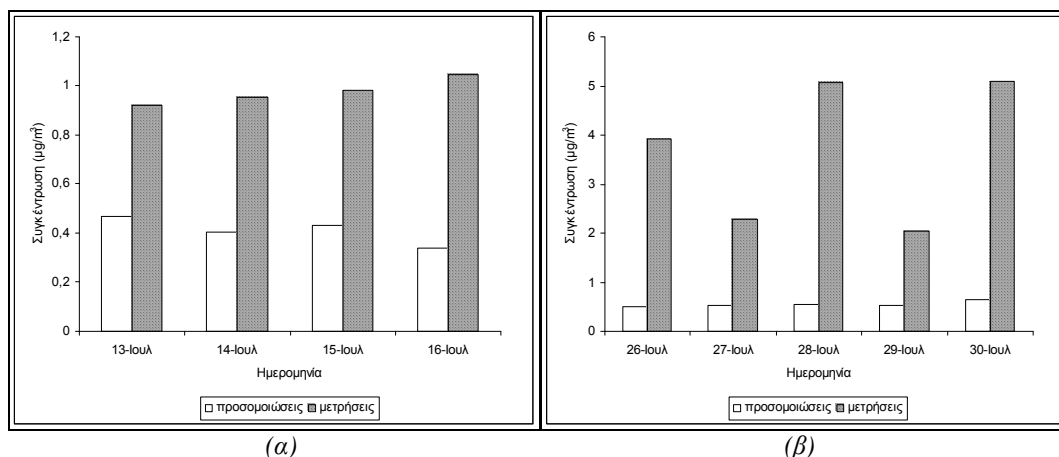
Σχήμα 118: Χωρική κατανομή μέσης ωριαίας συγκέντρωσης ολικής μάζας σωματιδίων αμμωνίου, στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, κατά τη θερινή περίοδο προσομοιώσεων¹.



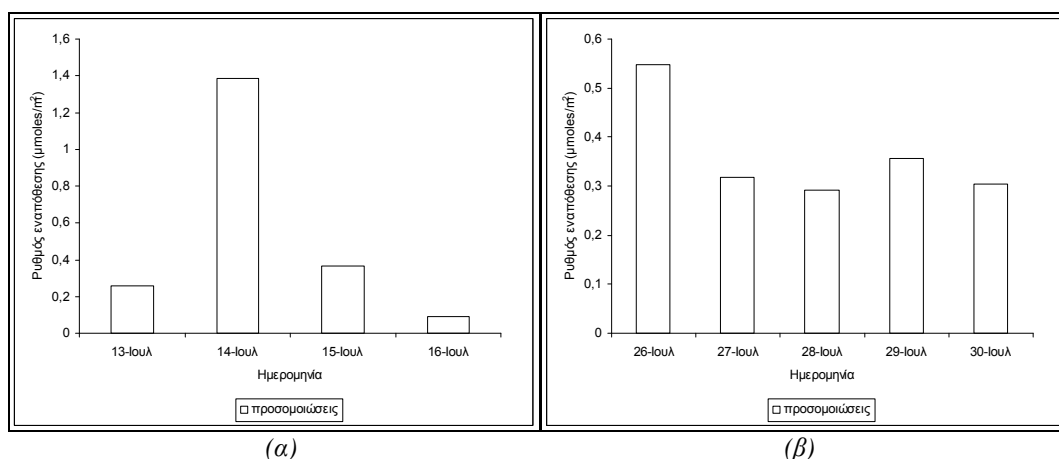
Σχήμα 119: Χωρική κατανομή μάζας (α) χονδρών και (β) λεπτών σωματιδίων αμμωνίου (NH_4^+), στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, κατά τη θερινή περίοδο προσομοιώσεων¹.

¹ Προσομοιώσεις.

Η μέση ατμοσφαιρική συγκέντρωση των ιόντων NH_4^+ κατά μήκος της πορείας πλεύσης του ερευνητικού σκάφους υπολογίστηκε ίση προς $0,93 \mu\text{g}/\text{m}^3$, με λόγο λεπτών προς χονδρά σωματίδια ίσο προς 25,92 (λεπτά σωματίδια: $0,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, χονδρά σωματίδια: $0,03 \mu\text{g}/\text{m}^3$), μικρότερο από τον αντίστοιχο λόγο στο σταθμό Φοινοκαλιάς. Με εξαίρεση την 27^η Ιουλίου, όπου, σύμφωνα με τις μετρήσεις, προβλέπεται μείωση των συγκεντρώσεων NH_4^+ στο πλοίο, η χρονική σύγκλιση μετρήσεων και προσομοιώσεων είναι ικανοποιητική. Παρατηρείται όμως και στην περίπτωση του πλοίου υποτίμηση των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων NH_4^+ . Τα πειραματικά αποτελέσματα για την 29^η Ιουλίου είχαν μηδενικές τιμές και παραλείφθηκαν ως ανακριβή. Η σύγκριση της χρονικής διακύμανσης των συγκεντρώσεων ολικής μάζας ιόντων αμμωνίου στο πλοίο και στο σταθμό Φοινοκαλιάς (Σχήματα 125, 126) δείχνουν μεταφορά πάνω από το Αιγαίο Πέλαγος, με κατεύθυνση προς το σταθμό, κατά την 26^η και 29^η Ιουλίου.



Σχήμα 120: Χρονική διακύμανση μέσης ημερήσιας συγκέντρωσης ολικής μάζας σωματιδίων αμμωνίου στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου και (β) 26-30 Ιουλίου. Σύγκριση με μετρήσεις¹.



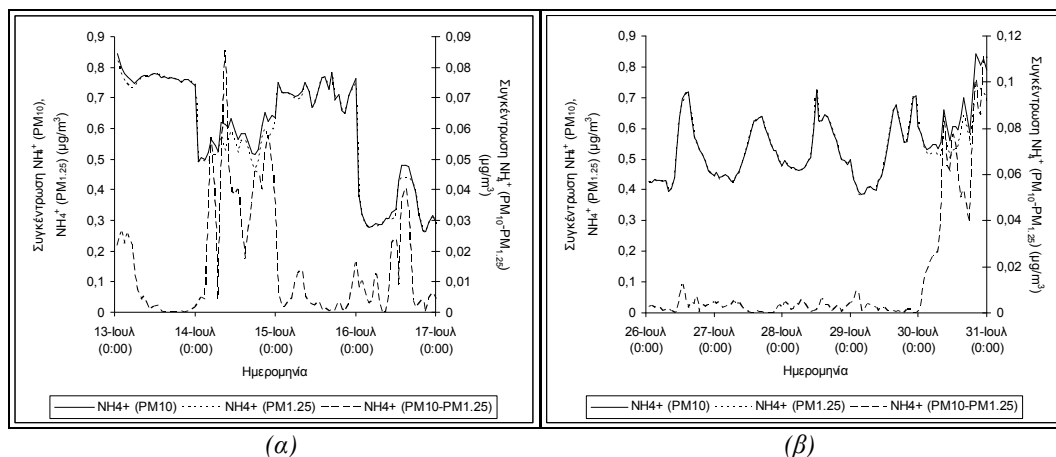
Σχήμα 121: Χρονική διακύμανση μέσου ημερήσιου ρυθμού εναπόθεσης ολικής μάζας σωματιδίων αμμωνίου, στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου².

Σε συμφωνία με την προέλευση των σωματιδίων (ανθρωπογενής) και με τα πειραματικά αποτελέσματα, η κατανομή των ιόντων αμμωνίου είναι μονή (monomodal), με μέγιστο στην περιοχή 0,31-0,62 μm . Παρά την υποτίμηση των συγκεντρώσεων, η σύγκλιση ως προς την κατανομή μεγέθους είναι ικανοποιητική για όλη τη θερινή περίοδο. Η ολική μάζα λεπτών και χονδρών ιόντων NH_4^+ βρέθηκε αντίστοιχα $0,59 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και $0,014 \mu\text{g}/\text{m}^3$ κατά την περίοδο 13-16 Ιουλίου και 0,53

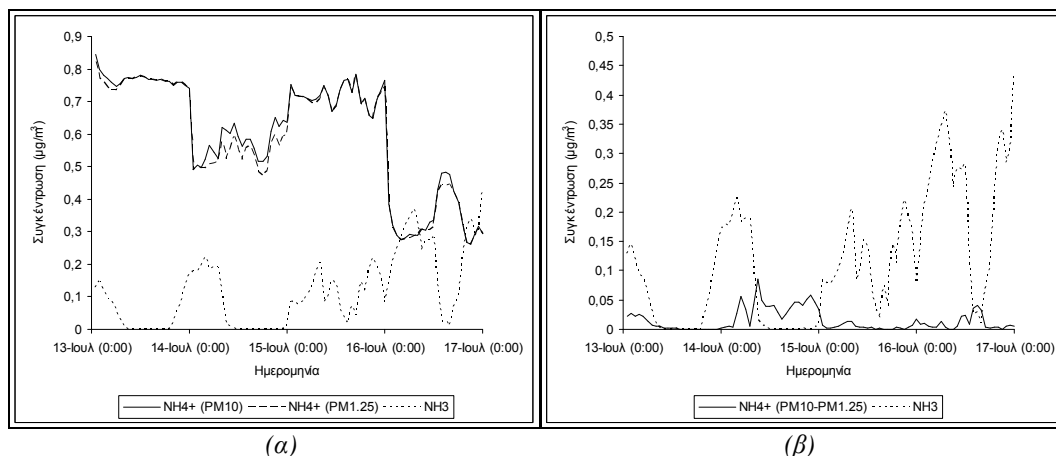
¹ Μετρήσεις από Smolik et al., 2003.

² Προσομοιώσεις.

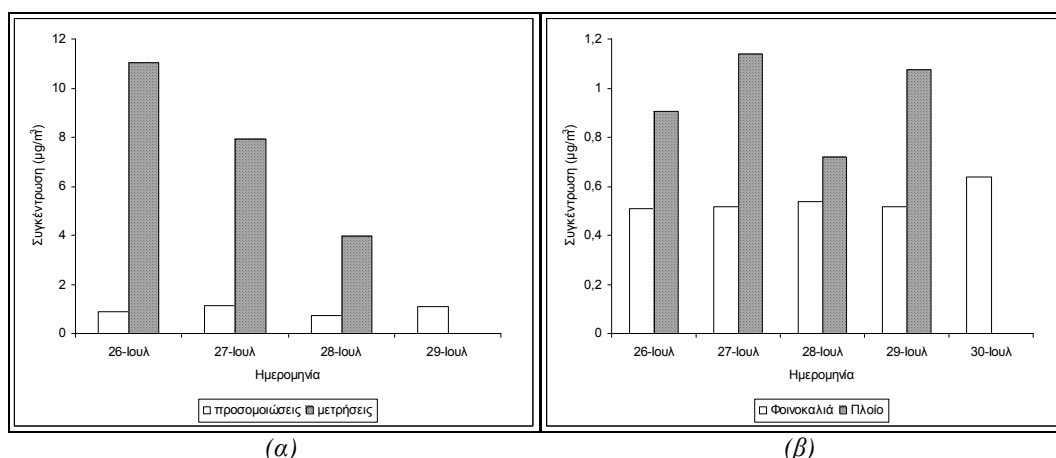
$\mu\text{g}/\text{m}^3$ και $0,013 \mu\text{g}/\text{m}^3$ κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου, με λόγο λεπτών προς χονδρών σωματιδίων ίσο προς ~44 και ~48, αντίστοιχα.



Σχήμα 122: Χρονική μεταβολή μέσης ωριαίας συγκέντρωσης ολικής μάζας, λεπτών και χονδρών ιόντων αμμωνίου, στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου¹.



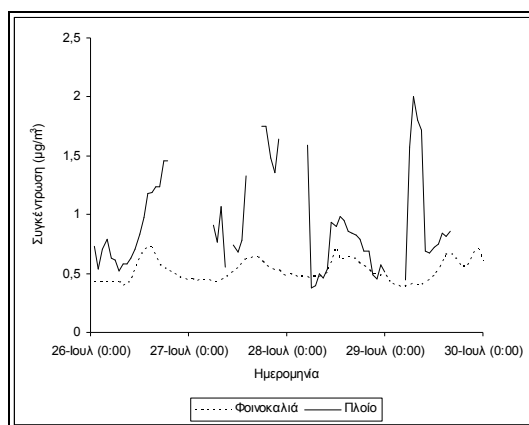
Σχήμα 123: Σύγκριση της χρονικής μεταβολής αέριας και σωματιδιακής φάσης αμμωνίας, στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 13-16 Ιουλίου¹.



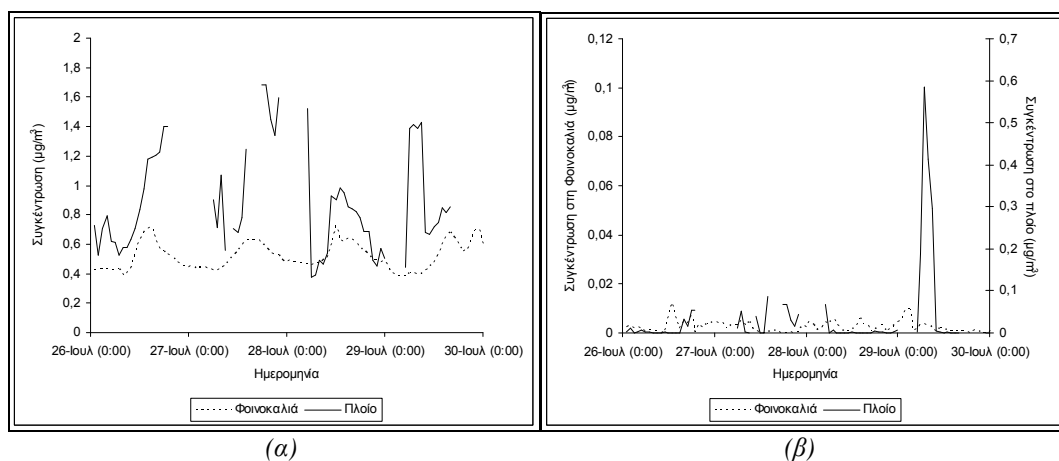
Σχήμα 124: Χρονική διακύμανση μέσης ημερήσιας συγκέντρωσης ολικής μάζας σωματιδίων αμμωνίου, στο ερευνητικό πλοίο, κατά την περίοδο 26-29 Ιουλίου. (α) Σύγκριση με μετρήσεις². (β) Σύγκριση με σταθμό Φοινοκαλιάς¹.

¹ Προσομοιώσεις.

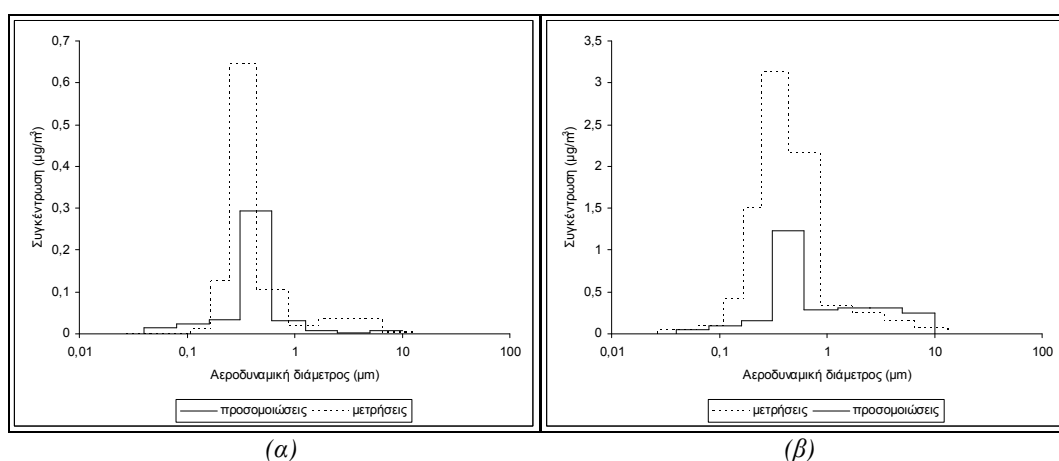
² Μετρήσεις από Smolik et al., 2003.



Σχήμα 125: Χρονική μεταβολή μέσης ωριαίας συγκέντρωσης μάζας σωματιδίων αμμωνίου στο ερευνητικό πλοίο, κατά την περίοδο 26-29 Ιουλίου. Σύγκριση με τις αντίστοιχες ποσότητες στο σταθμό Φοινοκαλιάς¹.



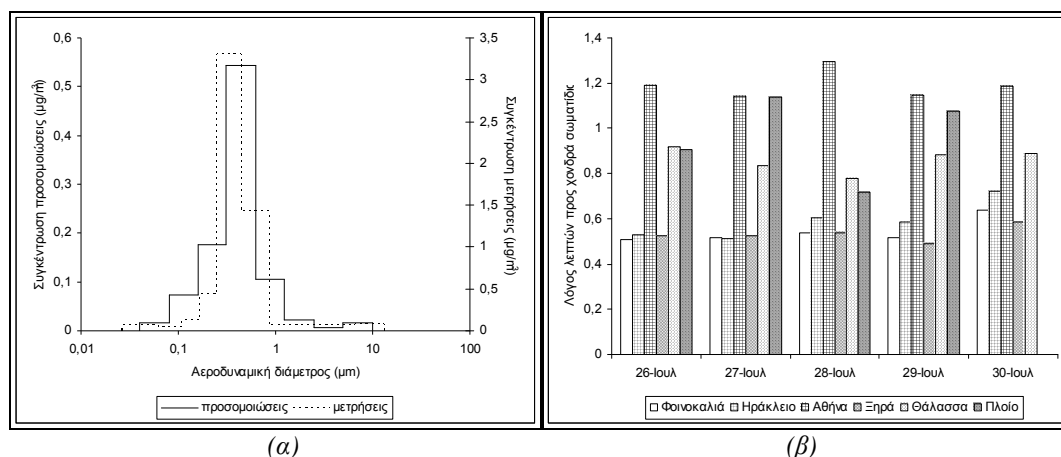
Σχήμα 126: Χρονική μεταβολή μέσης ωριαίας συγκέντρωσης (α) λεπτών και (β) χονδρών σωματιδίων στο ερευνητικό πλοίο, κατά την περίοδο 26-29 Ιουλίου. Σύγκριση με τις αντίστοιχες ποσότητες στο σταθμό Φοινοκαλιάς¹.



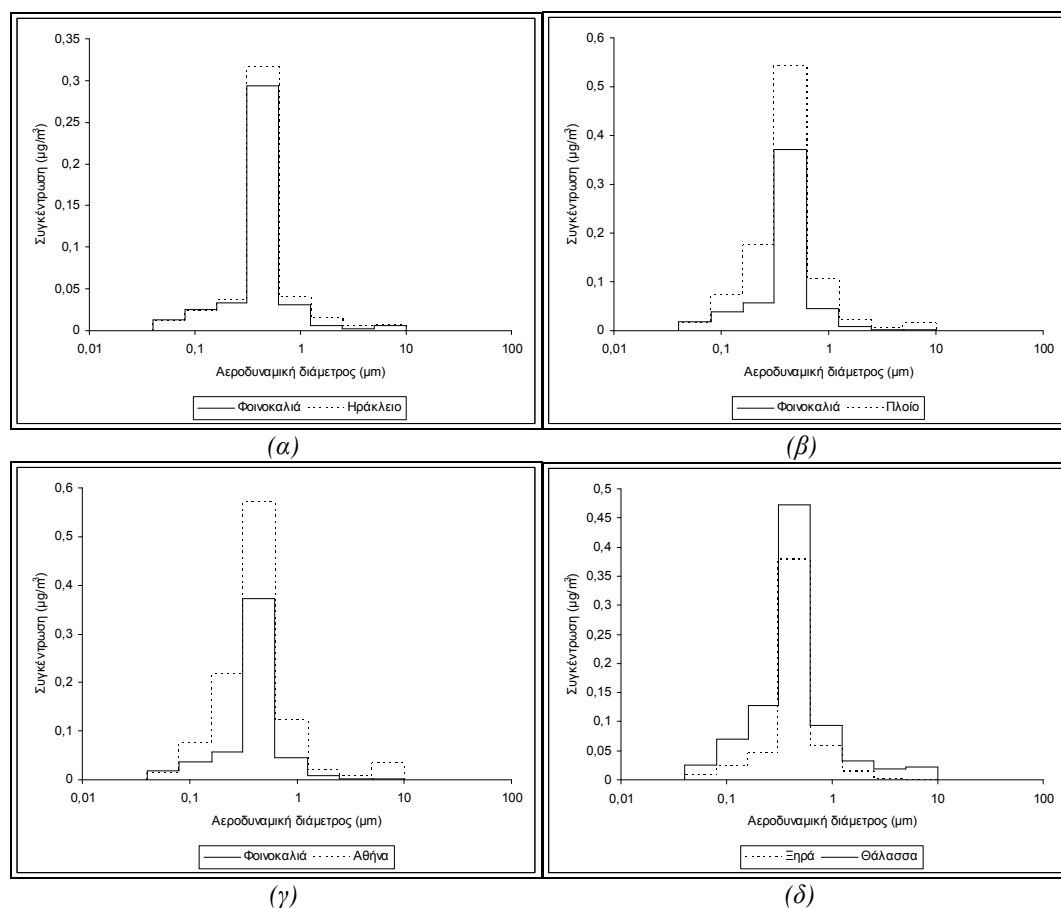
Σχήμα 127: Κατανομή ως προς το μέγεθος της μάζας των σωματιδίων αμμωνίου στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου. Σύγκριση με μετρήσεις².

¹ Προσομοιώσεις.

² Μετρήσεις από Smolik et al., 2003.



Σχήμα 128: (α) Κατανομή ως προς το μέγεθος της μάζας των σωματιδίων αμμωνίου στο ερευνητικό πλοίο, κατά την περίοδο 26-29 Ιουλίου. Σύγκριση με μετρήσεις¹. (β) Ημερήσια διακύμανση του λόγου λεπτών προς χονδρά σωματίδια αμμωνίου, σε διάφορα περιβάλλοντα, κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου².



Σχήμα 129: Κατανομή ως προς το μέγεθος της μάζας των σωματιδίων αμμωνίου σε διάφορα περιβάλλοντα, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β), (γ), (δ) 26-30 Ιουλίου².

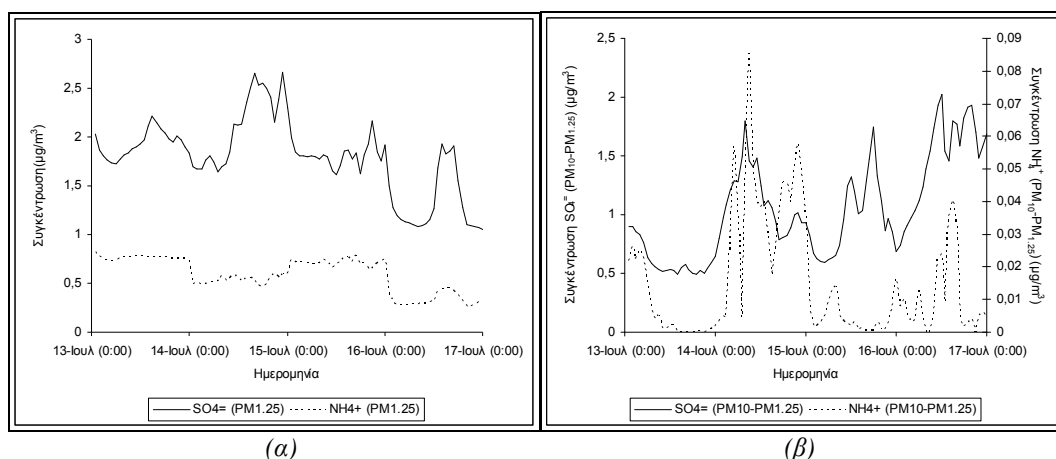
Ελαφρώς αυξημένα ποσοστά λεπτών σωματιδίων βρέθηκαν για την πόλη του Ηρακλείου. Η σχετική αύξηση του λόγου των λεπτών προς τα χονδρά σωματίδια είναι μεγαλύτερη για την αστική περιοχή της Αθήνας, όπου παρατηρείται αύξηση στα ποσοστά σωματιδίων με διαμέτρους μεταξύ 0,16-0,31 μm , με παράλληλη μείωση των ποσοστών χονδρών σωματιδίων. Η ερμηνεία της διαφοροποίησης αυ-

¹ Μετρήσεις από Smolik et al., 2003.

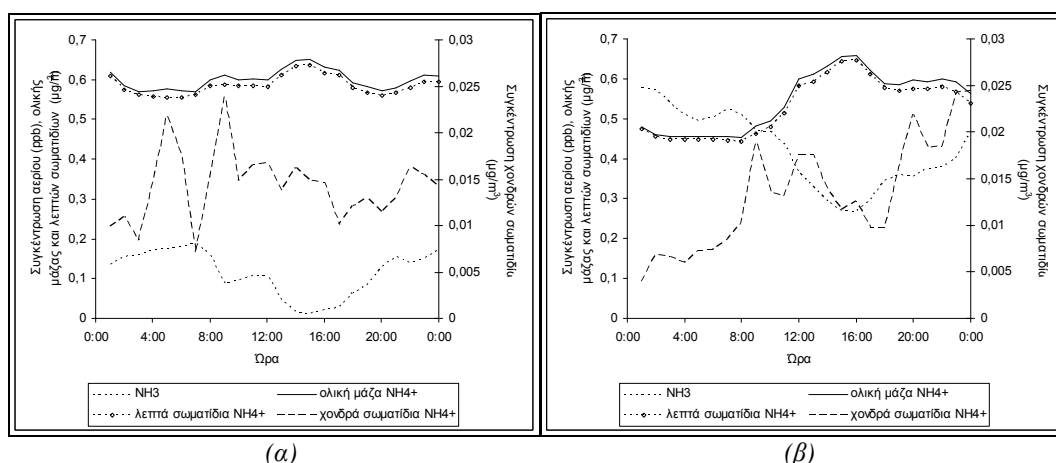
² Προσομοιώσεις.

τής στις δύο περιοχές είναι ανάλογη με την περίπτωση των θεικών ιόντων. Αύξηση στα ποσοστά λεπτών προς χονδρά σωματίδια παρατηρείται και στην περίπτωση του πλοίου. Σε θαλάσσιο περιβάλλον η κατανομή διευρύνεται ελαφρώς προς μεγαλύτερα μεγέθη σωματιδίων, ενώ παράλληλα αυξάνεται η συμμετοχή λεπτών σωματιδίων. Η διαφοροποίηση όμως δεν είναι σημαντική, ώστε να επιτρέψει την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων.

Δεν αναμένεται ο σχηματισμός σωματιδίων NH_4NO_3 . Όπως αναφέρθηκε στην περίπτωση των θεικών ιόντων, το σύνολο των ιόντων αμμωνίου αναμένεται ότι δεσμεύεται από τα θειικά ιόντα. Στο Σχήμα 130 παρουσιάζεται η χρονική μεταβολή των ιόντων θείου και αμμωνίου. Τα αποτελέσματα αναφέρονται στο σταθμό Φοινοκαλιάς (13-16 Ιουλίου). Ανάλογη συμπεριφορά διαπιστώθηκε σε όλα τα περιβάλλοντα και τις χρονικές περιόδους προσομοίωσης. Ο συντελεστής συσχέτισης μεταξύ των δύο σωματιδίων είναι 0,84, για την περίοδο 26-30 Ιουλίου. Ασυμφωνία στη μεταβολή των λεπτών σωματιδίων παρατηρείται τις βραδινές ώρες της 14^{ης} Ιουλίου, η οποία ενδεχομένως οφείλεται σε διαφορετικές συγκεντρώσεις στα Δυτικά πλευρικά όρια, τα οποία επηρέασαν τις συγκεντρώσεις στο σταθμό τη συγκεκριμένη ημέρα. Την ίδια ημέρα παρατηρείται σημαντική αύξηση στα επίπεδα χονδρών ιόντων NH_4^+ .

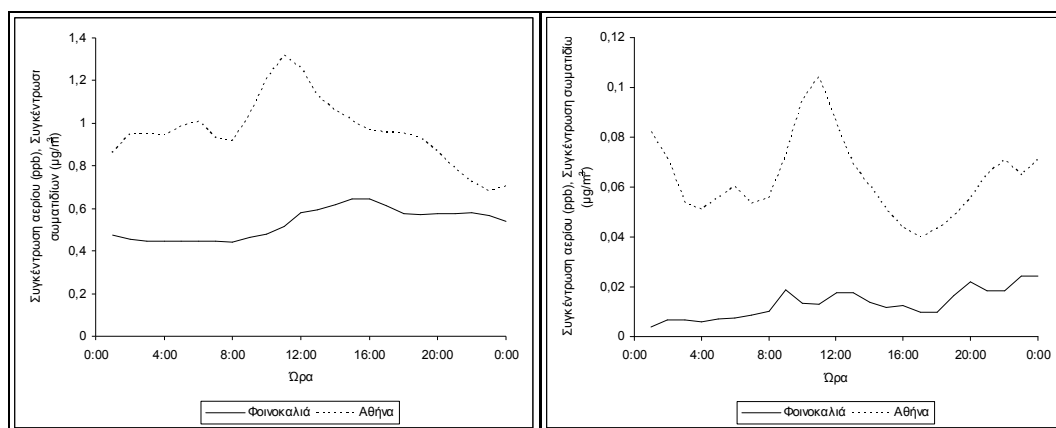


Σχήμα 130: Παράδειγμα συμμεταβολής (α) λεπτών και (β) χονδρών σωματιδίων αμμωνίου και θείου στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 13-16 Ιουλίου¹.



Σχήμα 131: Ημερήσια διακύμανση ολικής μάζας, λεπτών και χονδρών σωματιδίων αμμωνίου στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου¹.

¹ Προσομοιώσεις.



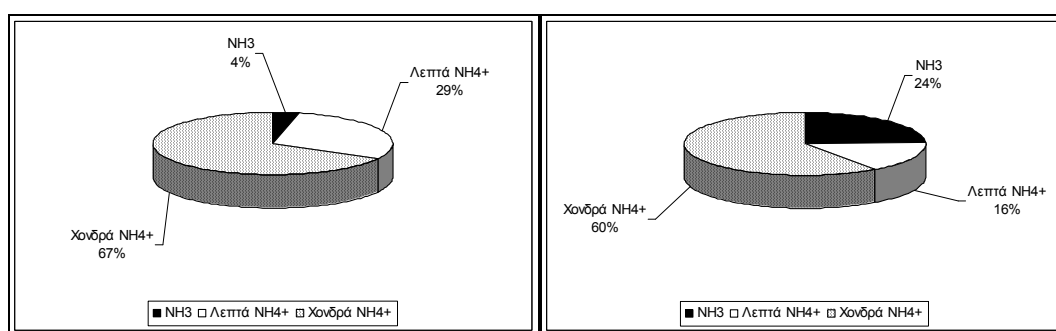
(α)

(β)

Σχήμα 132: Ημερήσια διακύμανση (α) λεπτών και (β) χονδρών σωματιδίων αμμωνίου στο σταθμό Φοινοκαλιάς και στην Αθήνα, κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου¹.

Η ημερήσια διακύμανση των ιόντων αμμωνίου εξαρτάται από την ημερήσια διακύμανση της αμμωνίας. Στο Σχήμα 131 παρουσιάζεται η εξάρτηση αυτή, η οποία γίνεται εμφανέστερη στη διακύμανση των λεπτών σωματιδίων. Σε αντίθεση με την αέρια φάση, η ημερήσια διακύμανση της σωματιδιακής αμμωνίας εμφανίζει μέγιστες συγκεντρώσεις κατά τη διάρκεια της ημέρας, με κύριο μέγιστο τις πρώτες απογευματινές ώρες. Η ίδια διακύμανση εμφανίζεται και στις δύο θερινές περιόδους. Λόγω κοινής ανθρωπογενούς προέλευσης, τα θειικά και τα νιτρικά ιόντα εμφανίζουν όμοια ημερήσια διακύμανση σε αστικά και υπαίθρια περιβάλλοντα. Διαφοροποίηση παρατηρείται στη συμπεριφορά των χονδρών σωματιδίων.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει ο συσχετισμός των ρυθμών εναπόθεσης λεπτών και χονδρών ιόντων NH_4^+ . Σε γενικές γραμμές, η κατά μέγεθος κατανομή δε διαφέρει από την κατανομή των υπόλοιπων σωματιδιακών ρύπων. Σημαντικοί επομένως ρυθμοί εναπόθεσης υπολογίστηκαν για τα χονδρά ιόντα αμμωνίου. Εξαιρέσεις παρουσιάστηκαν την 15^η Ιουλίου και καθ' όλη τη δεύτερη θερινή περίοδο, όταν παρατηρήθηκε μεγάλη μείωση των ρυθμών εναπόθεσης, με αποτέλεσμα τη μετατόπιση της κατανομής προς τα λεπτά σωματίδια. Ανάλογη συμπεριφορά δεν παρατηρήθηκε σε άλλους σωματιδιακούς ρύπους και αποδίδεται στην εμφάνιση των ιόντων αμμωνίου στην ατμόσφαιρα, σχεδόν αποκλειστικά σε μικρά μεγέθη.



(α)

(β)

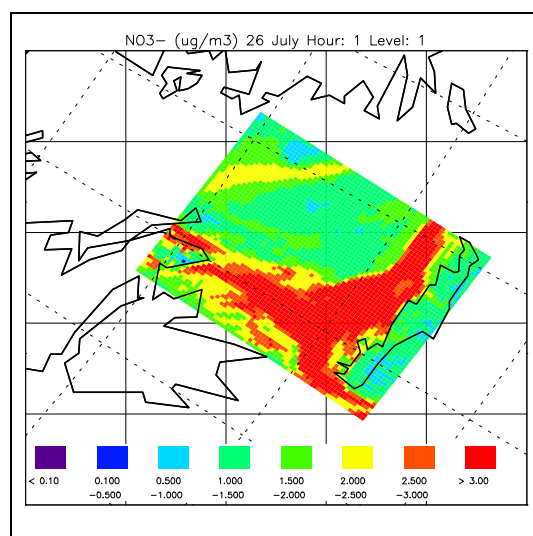
Σχήμα 133: Ξηρή εναπόθεση αέριας και σωματιδιακής φάσης της αμμωνίας στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου και (β) 26-30 Ιουλίου¹.

Η εναπόθεση των ενώσεων του αζώτου είναι δυνατό να προκαλέσει προβλήματα ευτροφισμού στα οικοσυστήματα. Κατά την περίοδο 13-16 Ιουλίου, η εναπόθεση οφείλεται σχεδόν αποκλειστικά στα σωματιδιακή φάση της αμμωνίας. Αντίθετα, κατά τη δεύτερη θερινή περίοδο, βρέθηκε αυξημένη συμμετοχή της αέριας NH_3 (24%) στο συνολικό ρυθμό εναπόθεσης στην περιοχή, μεγαλύτερη από

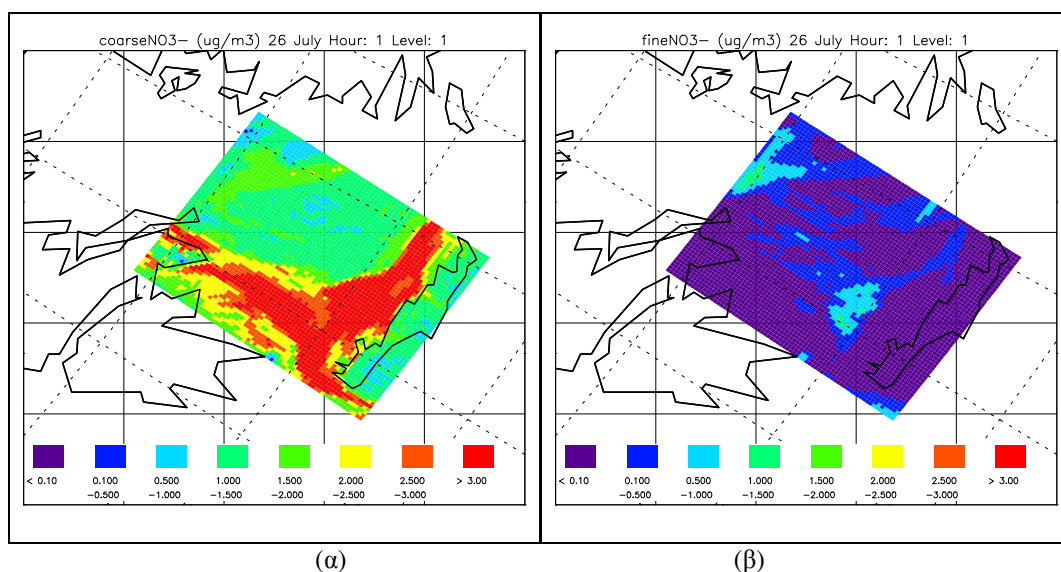
¹ Προσομοιώσεις.

τη συνεισφορά των λεπτών σωματιδίων στο συνολικό ρυθμό εναπόθεσης. Ποσοστό 60% οφείλεται τα χονδρά σωματίδια NH_4^+ , τα οποία, παρά τις μικρές συγκεντρώσεις τους στην ατμόσφαιρα, λόγω του μεγέθους τους χαρακτηρίζονται από υψηλούς ρυθμούς εναπόθεσης. Το αποτέλεσμα αυτό για τη συμπεριφορά των ιόντων αμμωνίου κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου βρίσκεται σε συμφωνία με μετρήσεις τριετούς διάρκειας στο σταθμό Φοινοκαλιάς (Κουβαράκης, 2002). Μετρήθηκαν μεγαλύτερα ποσοστά εναπόθεσης αέριας φάσης (46%). Η σύγκριση είναι ποιοτική, καθώς τα αποτελέσματα αναφέρονται σε διαφορετικές χρονικές περιόδους.

II.3 Νιτρικά σωματίδια

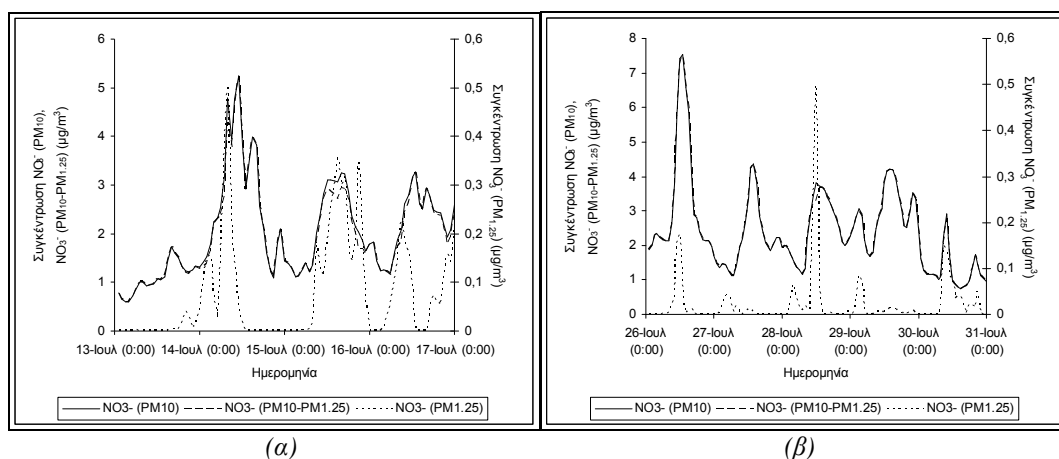


Σχήμα 134: Χωρική κατανομή μέσης ωριαίας συγκέντρωσης ολικής μάζας νιτρικών σωματιδίων, στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, κατά τη θερινή περίοδο προσομοιώσεων¹.

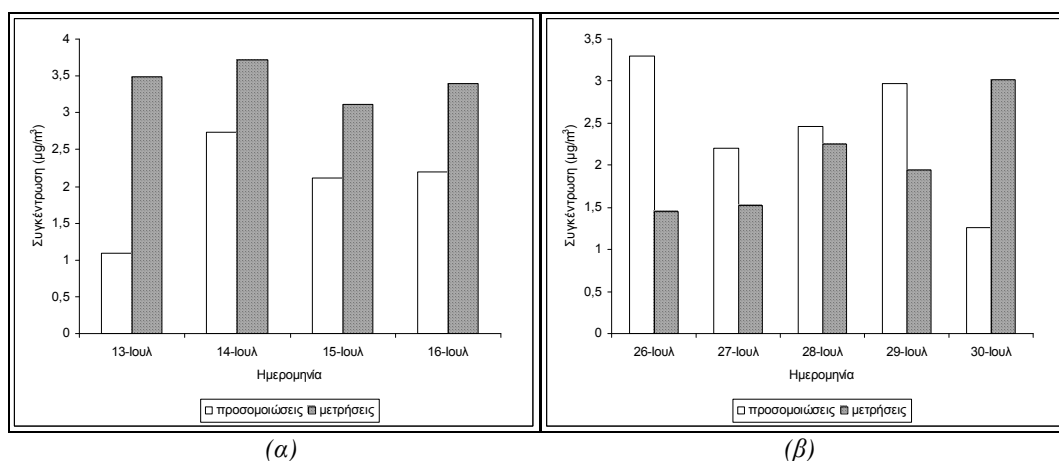


Σχήμα 135: Χωρική κατανομή μάζας (α) χονδρών και (β) λεπτών νιτρικών σωματιδίων (NO_3^-), στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, κατά τη θερινή περίοδο προσομοιώσεων¹.

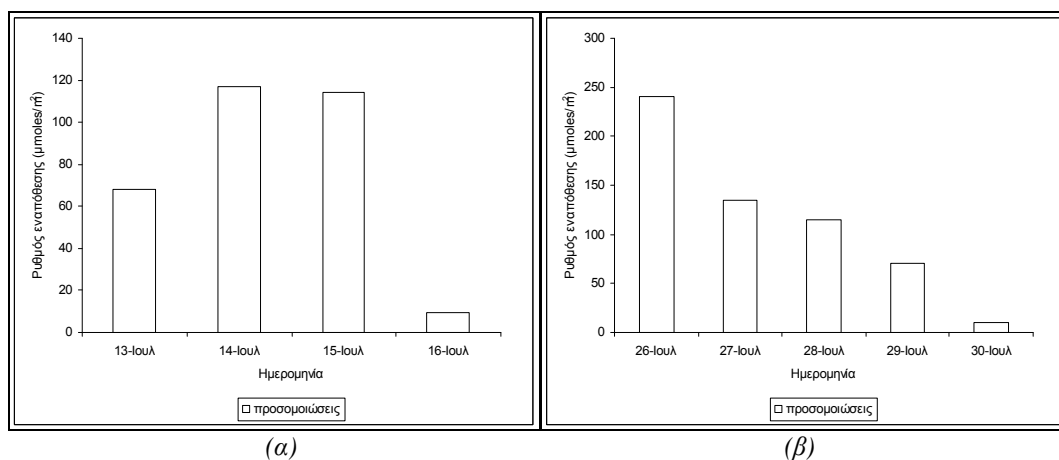
¹ Προσομοιώσεις.



Σχήμα 136: Χρονική μεταβολή μέσης ωριαίας συγκέντρωσης ολικής μάζας, λεπτών και χονδρών νιτρικών ιόντων, στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου¹.



Σχήμα 137: Χρονική μεταβολή μέσης ημερήσιας συγκέντρωσης ολικής μάζας νιτρικών σωματιδίων στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου και (β) 26-30 Ιουλίου. Σύγκριση με μετρήσεις².

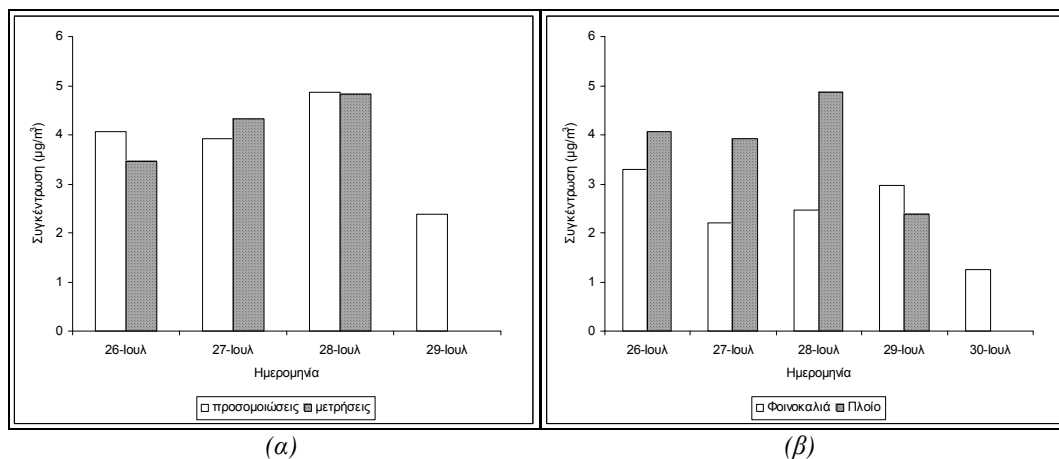


Σχήμα 138: Χρονική διακύμανση μέσου ημερήσιου ρυθμού εναπόθεσης ολικής μάζας νιτρικών σωματιδίων, στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου¹.

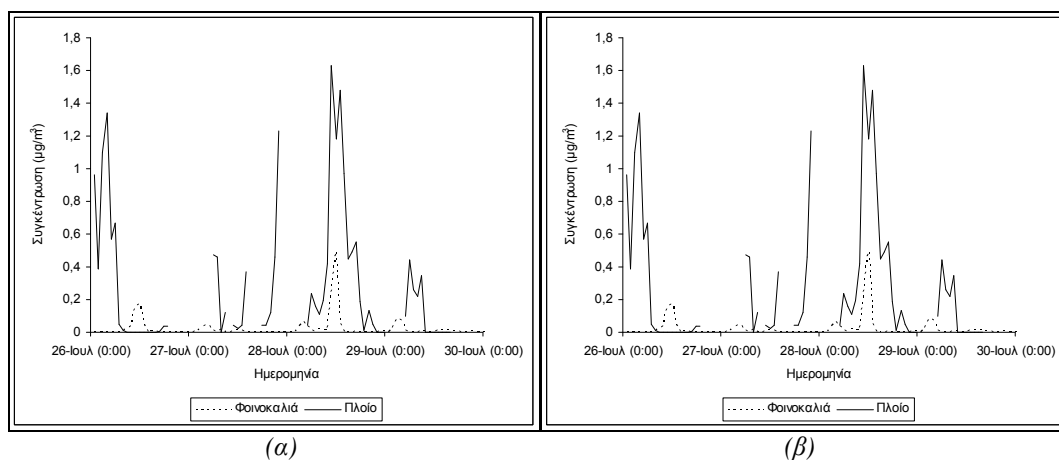
¹ Προσομοιώσεις.

² Μετρήσεις από Smolik et al., 2003.

Η προέλευση των νιτρικών ιόντων συνδέεται με τη μεταβολή φάσης του αερίου HNO_3 , οι πηγές του οποίου είναι ανθρωπογενείς. Συνεπώς θα ήταν αναμενόμενη η συσσώρευση της σωματιδιακής φάσης του HNO_3 σε περιβάλλοντα αστικά και η εμφάνισή της σε μικρά μεγέθη στην ατμόσφαιρα. Σύμφωνα όμως με τη χωρική κατανομή των νιτρικών σωματιδίων, οι υψηλότερες ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις παρατηρούνται πάνω από το Αιγαίο Πέλαγος, ενώ η μεγαλύτερη συνεισφορά στην ολική μάζα οφείλεται στα χονδρά σωματίδια. Το παράδοξο αυτό αποτέλεσμα μπορεί να ερμηνευτεί από την τάση των νιτρικών ιόντων και του αερίου νιτρικού οξέος να διαλύονται σε υδροσταγονίδια θαλασσίου αεροζόλ, αυξάνοντας, παράλληλα, με τον τρόπο αυτό, το μέγεθός τους.



Σχήμα 139: Χρονική διακύμανση μέσης ημερήσιας συγκέντρωσης ολικής μάζας νιτρικών σωματιδίων, στο ερευνητικό πλοίο, κατά την περίοδο 26-29 Ιουλίου. (α) Σύγκριση με μετρήσεις¹. (β) Σύγκριση με σταθμό Φοινικαλιάς².



Σχήμα 140: Χρονική μεταβολή μέσης ωριαίας συγκέντρωσης (α) λεπτών και (β) χονδρών νιτρικών σωματιδίων στο ερευνητικό πλοίο, κατά την περίοδο 26-29 Ιουλίου. Σύγκριση με τις αντίστοιχες ποσότητες στο σταθμό Φοινικαλιάς².

Η μέση τιμή νιτρικών ιόντων υπολογίστηκε σε $2,03 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (13-16 Ιουλίου) και $2,44 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (26-30 Ιουλίου). Λαμβάνοντας υπόψη τις ιδιαιτερότητες και δυσχέρειες που υπεισέρχονται στην προσομοίωση σωματιδίων που σχετίζονται με παραμέτρους φυσικές (άνεμος), η σύγκριση με τις πειραματικές αναλύσεις (Σχήμα 137) είναι ικανοποιητική και στις δύο περιόδους μετρήσεων (σφάλμα³ 40,63% και

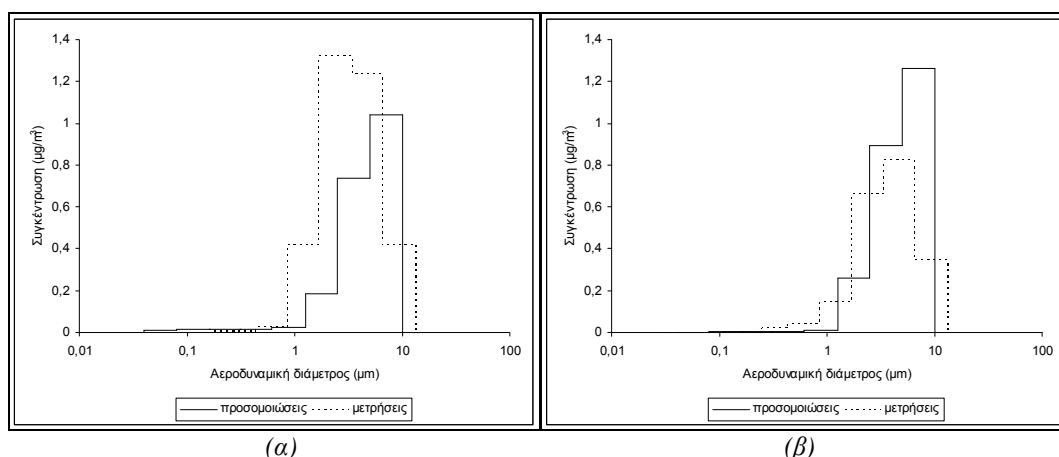
¹ Μετρήσεις από Smolik et al., 2003.

² Προσομοιώσεις.

³ Το σφάλμα για τους σωματιδιακούς ρύπους έχει υπολογιστεί από την $\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{|C_{pi} - C_{oi}|}{C_{oi}} \right)$, όπου N ο αριθμός των τιμών και C η μέση ημερήσια συγκέντρωση (οι δείκτες p και o αναφέρονται αντίστοιχα σε προσομοιώσεις και παρατηρήσεις).

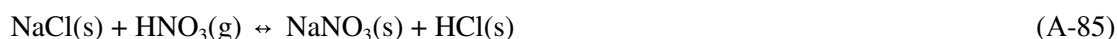
58,67% αντίστοιχα). Παρατηρείται μικρή τάση υποτίμησης κατά την περίοδο 13-16 Ιουλίου και υπερτίμησης κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου. Η μεταβολή αυτή πιθανώς οφείλεται στις ιδιαιτερότητες της δεύτερης περιόδου. Μικρότερες τιμές υπολογίζονται για τη 13^η και την 30^η Ιουλίου, λόγω της επικράτησης Δυτικών ανέμων στην περιοχή, οι οποίοι οδηγούν σε μείωση των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων θαλάσσιου αεροζόλ και των σωματιδίων που αλληλεπιδρούν με αυτό (νιτρικά σωματίδια). Αντίθετα, η υπερτίμηση που παρατηρείται την 26^η Ιουλίου οφείλεται, όπως έχει αναφερθεί, στη διαφορά που υπάρχει μεταξύ του τοπικού πεδίου ανέμου και της προέλευσης των αερίων μαζών, οι οποίες επηρεάζουν το σταθμό. Συνεπώς, Β-ΒΔ άνεμοι έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση των συγκεντρώσεων NO_3^- στο σταθμό, ενώ Δυτικοί άνεμοι συνεπάγονται την ελάττωσή τους.

Πολύ καλή σύγκλιση μεταξύ μετρήσεων και προσομοιώσεων (σφάλμα: 6,96%) παρατηρείται στην περίπτωση του ερευνητικού σκάφους «Αιγαίο» (Σχήμα 139). Συσχέτιση της μεταβολής των μέσων ημερήσιων συγκεντρώσεων στο πλοίο, με τη μεταβολή που παρατηρήθηκε στο σταθμό Φοινοκαλιάς διαπιστώνεται για τις ημέρες που η επίδραση του νέφους σκόνης είναι μειωμένη. Η σύγκριση των χρονοσειρών λεπτών και χονδρών σωματιδίων στις δύο περιοχές δείχνει μεταφορά κυρίως χονδρών σωματιδίων για όλη την περίοδο προσομοίωσης, ενώ στα λεπτά σωματίδια υπάρχει σύγκλιση στις 28 Ιουλίου. Οι μεταβολές του ρυθμού εναπόθεσης των νιτρικών ιόντων προσομοιάζουν τις μεταβολές των υπόλοιπων ανόργανων ανθρωπογενών ιόντων και στις δύο περιόδους προσομοιώσεων, με εξαίρεση, σε κάποιο βαθμό, τη 15^η Ιουλίου. Τα ιόντα αμμωνίου δε συμεταβάλλονται με τα θειικά και νιτρικά, κατά τη δεύτερη περίοδο (26-30 Ιουλίου).



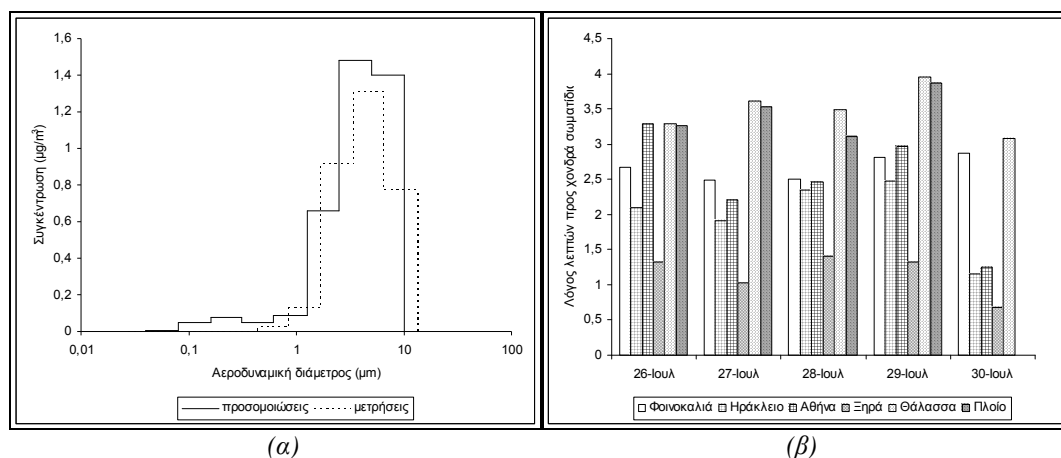
Σχήμα 141: Κατανομή ως προς το μέγεθος της μάζας των νιτρικών σωματιδίων στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου. Σύγκριση με μετρήσεις¹.

Παρά την ανθρωπογενή προέλευσή τους, τα νιτρικά σωματίδια εμφανίζονται στην περιοχή των χονδρών σωματιδίων (με μέγιστο στην περιοχή διαμέτρων 5-10 μm). Εξαίρεση αποτελούν η 30^η Ιουλίου (μερικώς) και η 15^η Ιουλίου, όπου τα μεγέθη των ιόντων κυμαίνονται κυρίως στην περιοχή των 2,5-5 μm , σε συμφωνία με τις αναλύσεις των μετρήσεων (όπου το μέγιστο παρατηρείται στην περιοχή 1,716-6,54 μm). Η μεταβολή αυτή στα αποτελέσματα των προσομοιώσεων οφείλεται σε επίδραση ρυπασμένων αερίων μαζών από την ευρύτερη περιοχή της Αθήνας. Την περίοδο 26-30 Ιουλίου διαπιστώνεται μετατόπιση των πειραματικών τιμών προς λίγο μεγαλύτερα μεγέθη και η σύγκλιση μετρήσεων και προσομοιώσεων βελτιώνεται. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι τα χονδρά νιτρικά ιόντα καταλαμβάνουν ποσοστό 96-99% επί της ολικής μάζας νιτρικών ιόντων. Η κατανομή αυτή οφείλεται, όπως έχει ήδη αναφερθεί, στην τάση των νιτρικών σωματιδίων για προσκόλληση σε σωματίδια θαλάσσιου αεροζόλ, με αποτέλεσμα το σχηματισμό NaNO_3 και την αύξηση του μεγέθους τους (Smolik et al. (2003), Κουβαράκης (2002), Bardouki et al. (2003)):

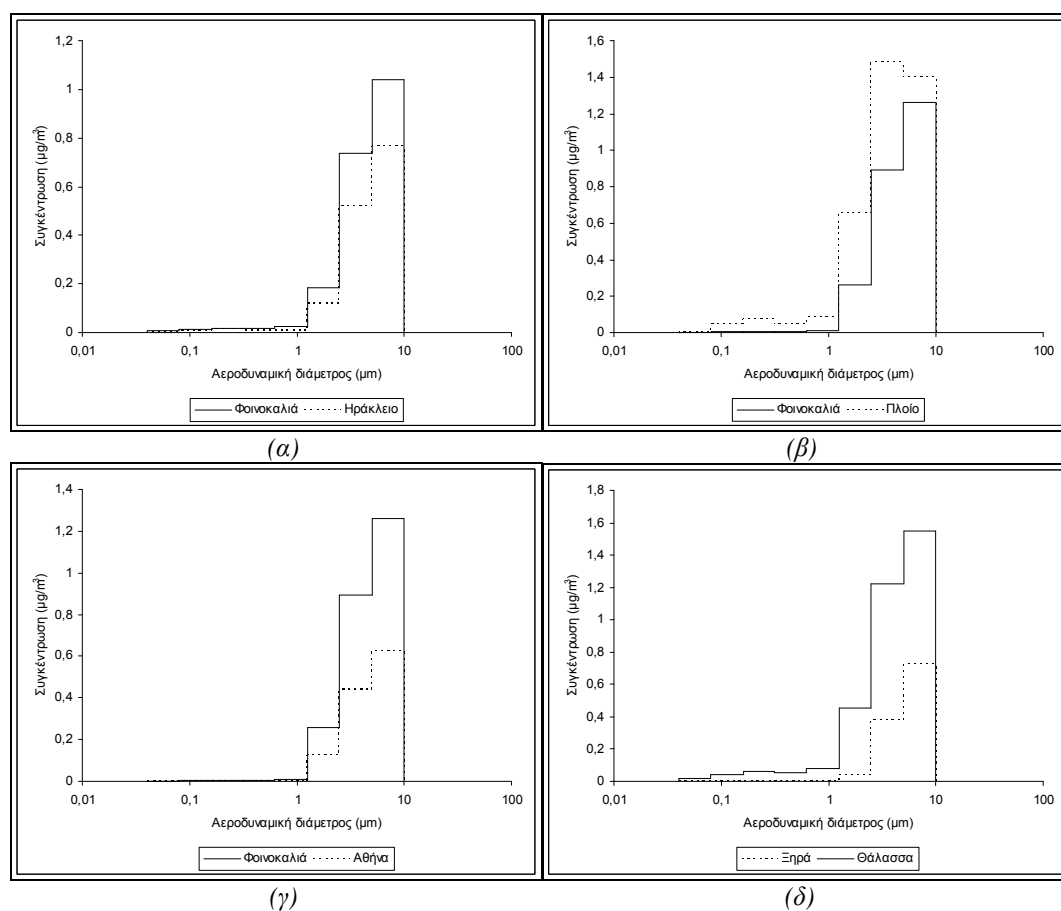


¹ Μετρήσεις από Smolik et al., 2003.

Ο λόγος λεπτών προς χονδρά σωματίδια εμφανίζεται αυξημένος κατά την πρώτη χρονική περίοδο (0,038 και 0,009, για τις δύο περιόδους, αντίστοιχα), με ολική μάζα λεπτών και χονδρών σωματιδίων ίση προς 0,07 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ και 1,96 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ για την περίοδο 23-26 Ιουλίου και 0,022 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 2,41 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ αντίστοιχα για την περίοδο 23-26 Ιουλίου.



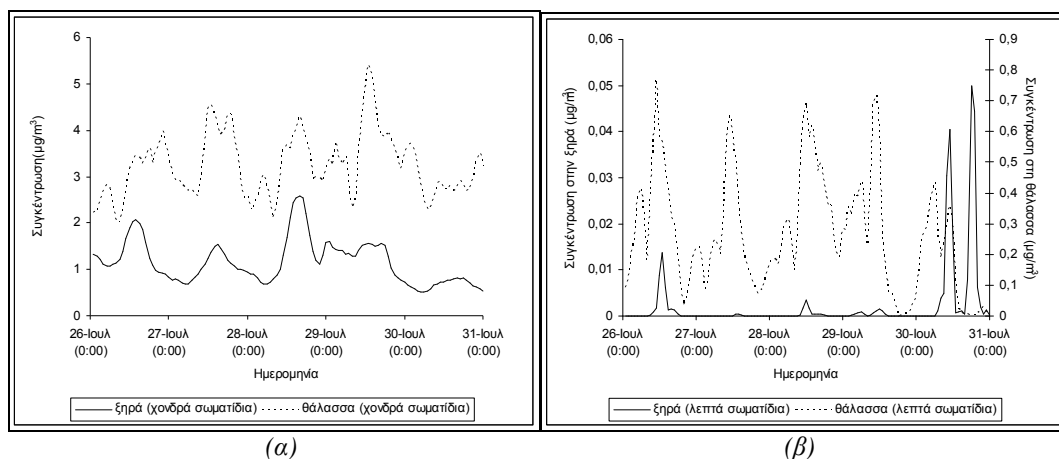
Σχήμα 142: (α) Κατανομή ως προς το μέγεθος της μάζας των νιτρικών σωματιδίων στο ερευνητικό πλοίο, κατά την περίοδο 26-29 Ιουλίου. Σύγκριση με μετρήσεις¹. (β) Ημερήσια διακύμανση του λόγου λεπτών προς χονδρά νιτρικά σωματίδια, σε διάφορα περιβάλλοντα, κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου².



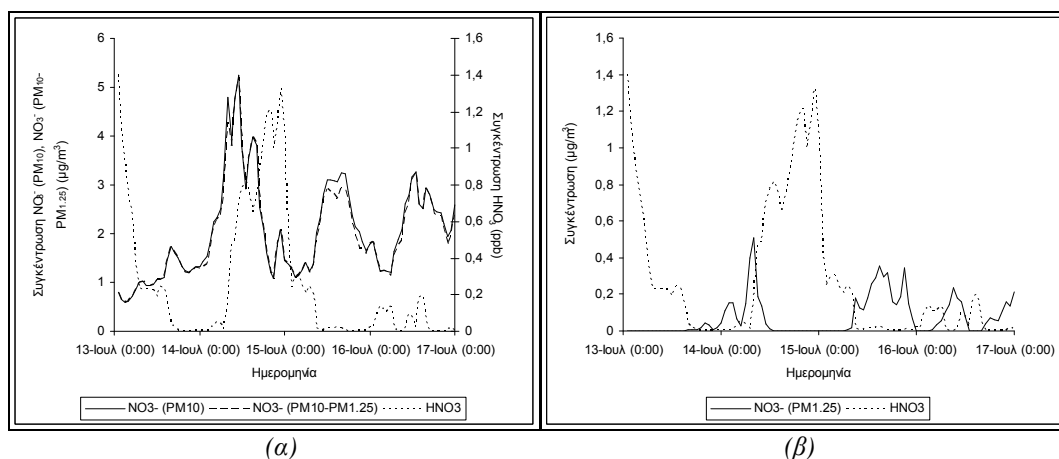
Σχήμα 143: Κατανομή ως προς το μέγεθος της μάζας των νιτρικών σωματιδίων σε διάφορα περιβάλλοντα, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β), (γ), (δ) 26-30 Ιουλίου².

¹ Μετρήσεις από Smolik et al., 2003.

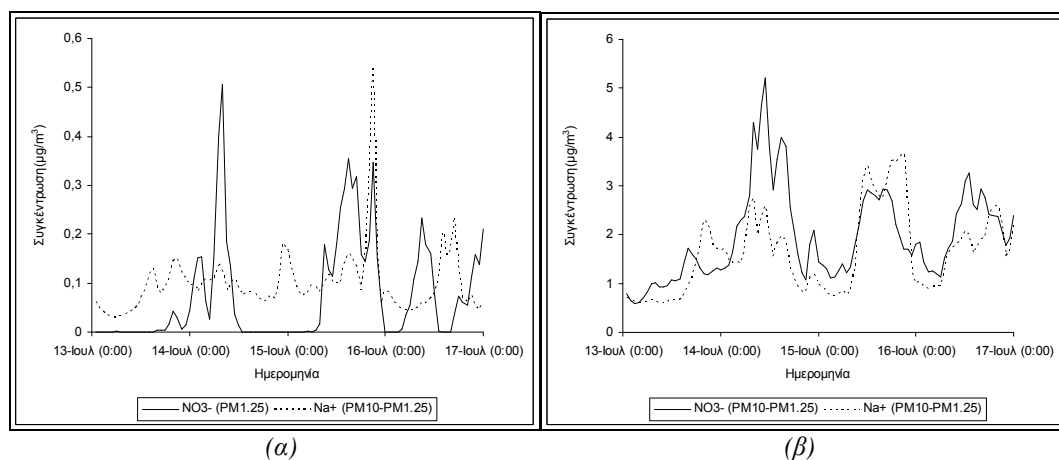
² Προσομοιώσεις.



Σχήμα 144: Σύγκριση της χρονικής μεταβολής (α) χονδρών και (β) λεπτών νιτρικών σωματιδίων, σε χερσαίο και θαλάσσιο περιβάλλον, κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου, 2000¹.



Σχήμα 145: Σύγκριση της χρονικής μεταβολής αέριας και σωματιδιακής φάσης νιτρικού οξέος, στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 13-16 Ιουλίου¹.



Σχήμα 146: Σύγκριση της χρονικής μεταβολής νιτρικών σωματιδίων και ιόντων νατρίου, στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 13-16 Ιουλίου¹.

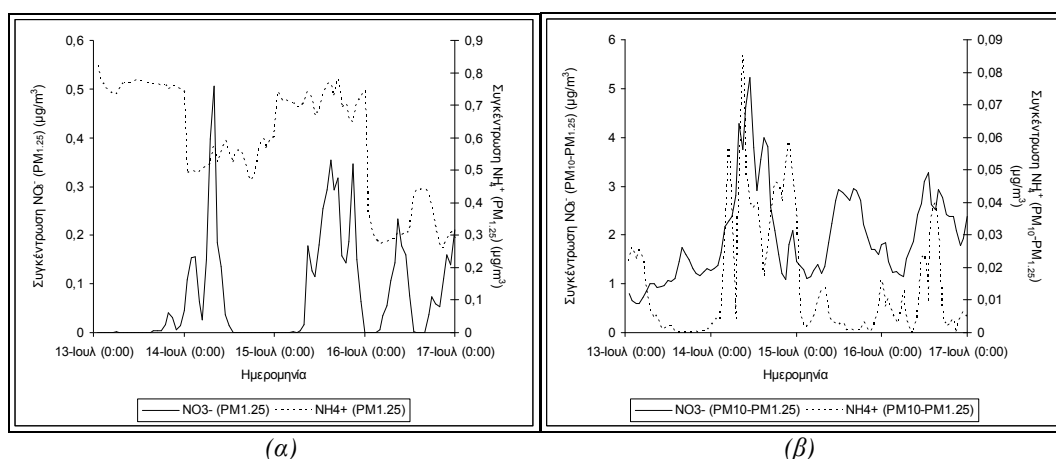
¹ Προσομοιώσεις.

Στο ερευνητικό πλοίο η ολική μάζα NO_3^- υπολογίστηκε σε 3,97, με λόγο λεπτών προς χονδρά σωματίδια 0,08 (λεπτά:0,3, χονδρά: 3,68). Το μεγαλύτερο μέρος της μάζας οφείλεται σε σωματίδια διαμέτρων 2,5-5 και 5-10 μm . Διαπιστώνεται επομένως μια μετατόπιση προς μικρότερα μεγέθη, σε σχέση με το σταθμό Φοινοκαλιάς. Η κατανομή παραμένει αποκλειστικά σχεδόν στα χονδρά σωματίδια.

Η κατανομή δεν παρουσιάζει μεταβολή μεταξύ υπαίθριων και αστικών περιοχών. Διαφοροποίηση παρατηρείται στην ολική τιμή ιόντων NO_3^- στην Αθήνα (Σχήμα 143α,γ) και στο σταθμό της Φοινοκαλιάς, με αυξημένα επίπεδα ολικής μάζας στην υπαίθρια περιοχή (σταθμός), τα οποία οφείλονται στην αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων κατά τη διέλευσή τους πάνω από το Αιγαίο Πέλαγος. Η άποψη αυτή επιβεβαιώνεται από τη διαπίστωση ότι τα αυξημένα επίπεδα διαπιστώνονται στα χονδρά ιόντα NO_3^- . Η διαφορά μεταξύ των δύο περιοχών δεν είναι σημαντική, λόγω της συσσώρευσης πηγών νιτρικού οξέος στις αστικές περιοχές. Την 30^η Ιουλίου παρατηρείται σημαντική μείωση στην ολική μάζα των νιτρικών ιόντων σε όλες τις περιοχές, με εξαίρεση το πλοίο και το σταθμό Φοινοκαλιάς (Σχήμα 142β). Η εικόνα αυτή δείχνει διαφοροποίηση ως προς το τοπικό πεδίο ανέμου που υπάρχει σε κάθε περιοχή (μεταφερόμενη ρύπανση). Η διαφοροποίηση είναι μικρότερη για το Ηράκλειο, όπου επίσης διαπιστώνεται μείωση των ολικών επιπέδων νιτρικών ιόντων, χωρίς μεταβολή στην κατά μέγεθος κατανομή. Μικρή αύξηση της ολικής συγκέντρωσης ιόντων NO_3^- και μετατόπιση της κατανομής προς μικρότερα μεγέθη διαπιστώνεται στο πλοίο. Σημαντικά υψηλότερες συγκεντρώσεις νιτρικών ιόντων βρέθηκαν σε θαλάσσιες περιοχές, σε σχέση με την ενδοχώρα της Κρήτης. Η κατανομή στην ατμόσφαιρα πάνω από το Αιγαίο Πέλαγος παρουσιάζει διεύρυνση προς μικρότερα μεγέθη, σε σχέση με χερσαίες περιοχές (Σχήμα 143δ). Προφανώς η διεύρυνση αυτή οφείλεται στη μεγαλύτερη συσσώρευση σωματιδίων NaCl (όλων των μεγεθών) πάνω από το Αιγαίο Πέλαγος.

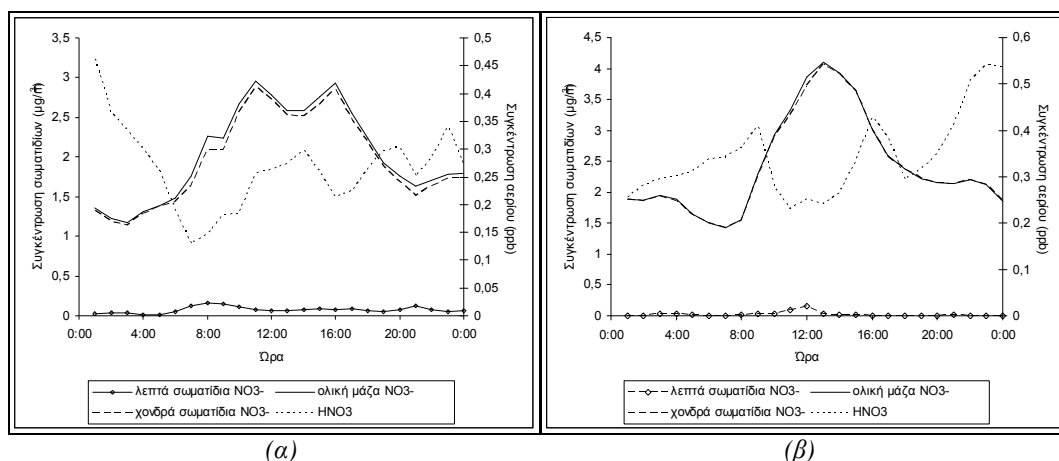
Μεταξύ θάλασσας και ξηράς υπάρχει χρονική συσχέτιση, η οποία είναι καλύτερη για τα χονδρά σωματίδια. Τη 30^η Ιουλίου παρατηρείται ασυμφωνία στη χρονική μεταβολή των λεπτών σωματιδίων μεταξύ των δύο περιοχών.

Η συσχέτιση με τα θαλάσσια υδροσταγονίδια, τα οποία στις προσομοιώσεις θεωρούνται ότι αποτελούνται από ιόντα Na^+ και Cl^- , μπορεί να διαπιστωθεί μέσω της συγκριτικής παράθεσης της χρονικής μεταβολής των Na^+ και NO_3^- κατά τη διάρκεια, για παράδειγμα, της περιόδου 13-16 Ιουλίου (Σχήμα 146). Συσχέτιση διαπιστώνεται κυρίως για τα χονδρά σωματίδια, τα οποία όμως, όπως έχει αναφερθεί, αποτελούν το σύνολο σχεδόν της μάζας ιόντων NO_3^- (Σχήμα 147). Επίσης παρατηρείται, όπως ήταν αναμενόμενο, μικρή συσχέτιση με τα αμμωνιακά άλατα.

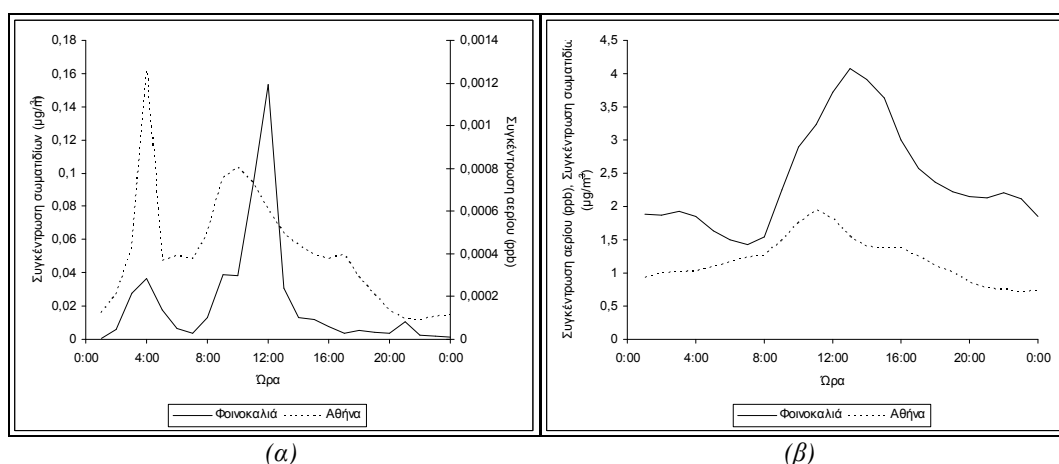


Σχήμα 147: Σύγκριση της χρονικής μεταβολής νιτρικών και αμμωνιακών ιόντων, στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 13-16 Ιουλίου¹.

¹ Προσομοιώσεις.



Σχήμα 148: Ημερήσια διακύμανση αέριας και σωματιδιακής φάσης νιτρικού οξέος στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου και (β) 26-30 Ιουλίου¹.



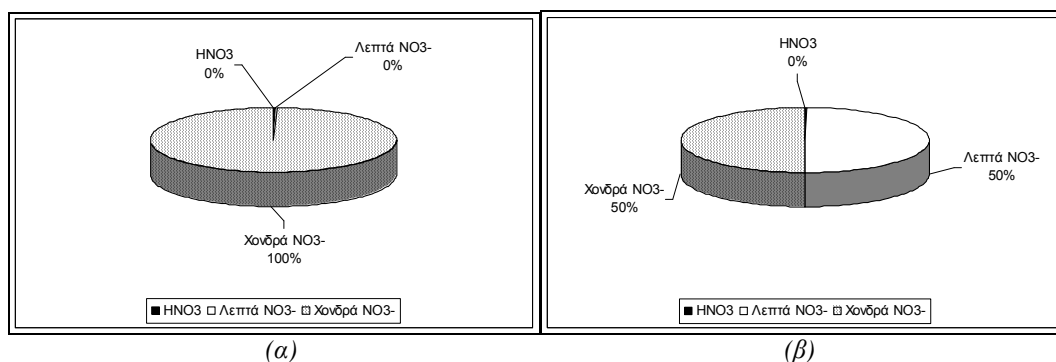
Σχήμα 149: Ημερήσια διακύμανση (α) λεπτών και (β) χονδρών νιτρικών σωματιδίων στο σταθμό Φοινοκαλιάς και στην Αθήνα, κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου¹.

Η ημερήσια διακύμανση των νιτρικών ιόντων (Σχήμα 148) παρουσιάζει αύξηση κατά τη διάρκεια της ημέρας και καθορίζεται από την ημερήσια διακύμανση του αερίου νιτρικού οξέος (Σχήμα 149). Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η διακύμανση του νιτρικού οξέος δεν είναι σταθερή από ημέρα σε ημέρα και διαφέρει μεταξύ των δύο περιόδων. Παρατηρείται συνεπώς μικρή διαφοροποίηση στην ημερήσια διακύμανση των νιτρικών ιόντων, η οποία οφείλεται στη μεταφορά των ίδιων, αλλά και των προδρόμων αερίων τους, από τον άνεμο. Σε αστικό περιβάλλον παρατηρείται αύξηση των συγκεντρώσεων τις πρωινές και μεσημβρινές ώρες, με μικρότερη αύξηση κατά τις πρώτες απογευματινές ώρες (Σχήμα 149). Σε υπαίθριες περιοχές (σταθμός) διαπιστώθηκε μετατόπιση των μέγιστων συγκεντρώσεων προς πιο μεσημβρινές ώρες.

Σε αντίθεση με την περίπτωση της αμμωνίας, η εναπόθεση του αερίου νιτρικού οξέος είναι αμελητέα, σε σχέση με τους ρυθμούς εναπόθεσης των νιτρικών σωματιδίων (Σχήμα 150). Κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου βρέθηκαν πολύ υψηλοί ρυθμοί εναπόθεσης των λεπτών νιτρικών ιόντων, οι οποίοι είναι συγκρίσιμοι με τους ρυθμούς εναπόθεσης των χονδρών ιόντων. Υπό συνθήκες απουσίας ουδετεροποιητικών παραγόντων, η εναπόθεση νιτρικού οξέος (σε αέρια ή σωματιδιακή φάση) σε υδάτινες επιφάνειες είναι δυνατό να προκαλέσει προβλήματα όξυνσης. Επιπρόσθετα, η γενικότερη εναπόθεση ενώσεων του αζώτου είναι δυνατό να οδηγήσει σε φαινόμενα ευτροφισμού. Υπολογίστηκε πολύ μικρότερη συμμετοχή αερίου HNO_3 από τα ποσοστά που έχουν μετρηθεί στην περιοχή

¹ Προσομοιώσεις.

(Κουβαράκης, 2002), σύμφωνα με τα οποία διαπιστώθηκε ισοδύναμη συμμετοχή στην ξηρή εναπόθεση της αέριας και της σωματιδιακής φάσης (51% της ξηρής εναπόθεσης στο σταθμό Φοινοκαλιάς οφείλεται σε σωματιδιακό νιτρικό οξύ). Η διαφοροποίηση πιθανώς να οφείλεται στη χρησιμοποίηση από το μοντέλο UAM-AERO του HNO_3 κυρίως για τον υπολογισμό των ριζών NO_3^- ή στο ότι αναφέρονται σε διαφορετική χρονική περίοδο (μέση τιμή για τα έτη 1996-1999). Υπολογίστηκαν υψηλότεροι ρυθμοί εναπόθεσης νιτρικού οξέος (σε αέρια και σωματιδιακή φάση), σε σχέση με την εναπόθεση της αμμωνίας (σε αέρια και σωματιδιακή φάση), σε συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα (Κουβαράκης, 2002).



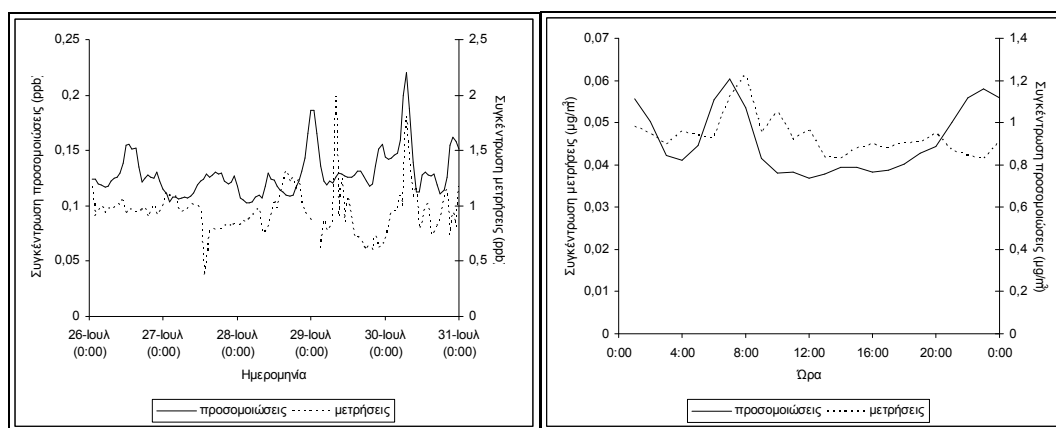
Σχήμα 150: Ξηρή εναπόθεση αέριας και σωματιδιακής φάσης νιτρικού οξέος στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου και (β) 26-30 Ιουλίου¹. Ποσοστιαία κατανομή.

¹ Προσομοιώσεις.

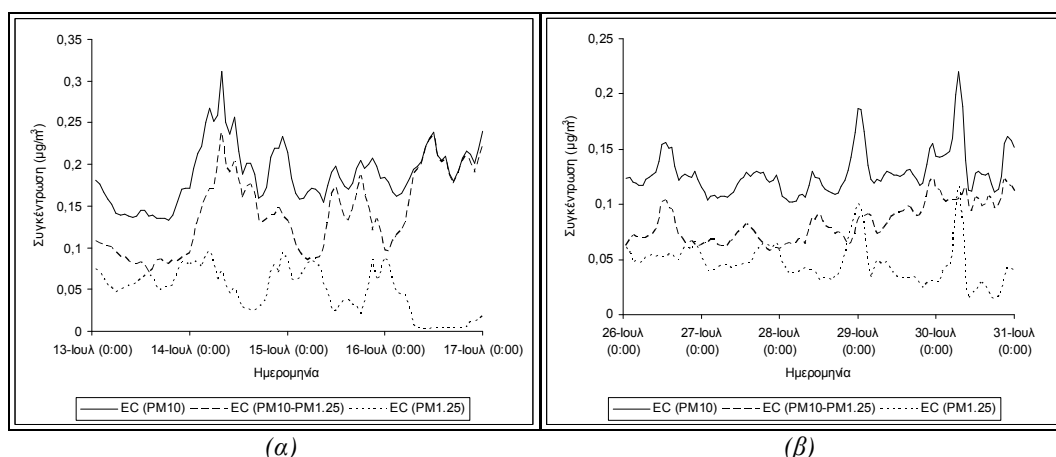
III. Ανθρωπογενή οργανικά σωματίδια

Το ποσοστό άνθρακα (carbon content) των αεροζόλ επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την κατανομή των ημι-πτητικών συστατικών οργανικών ενώσεων μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης στη φυσική ατμόσφαιρα (Pankow (1998), Offenberg et al. (2002)). Παρά τη σπουδαιότητα τους για την υγεία του ανθρώπου (πολλές οργανικές ενώσεις είναι επιβλαβείς για τη δημόσια υγεία (PAHs, PCBs, PCDDs, PCDFs) (Pitts (1983), Offenberg et al. (2002)), μικρός μόνο αριθμός μετρήσεων έχει πραγματοποιηθεί για την εύρεση της κατανομής μάζας των EC και OC σε αστικές περιοχές και πάνω από υδάτινες επιφάνειες. Συνεπώς η ποσοτικοποίησή τους σε διάφορες ατμόσφαιρες συνιστά ένα σημαντικό βήμα προς την κατανόηση των διεργασιών που καθορίζουν τη συμπεριφορά των ενώσεων αυτών και άλλων οργανικών ιχνοστοιχείων (trace organic pollutants) στην ατμόσφαιρα.

III.1 Σωματίδια στοιχειακού άνθρακα



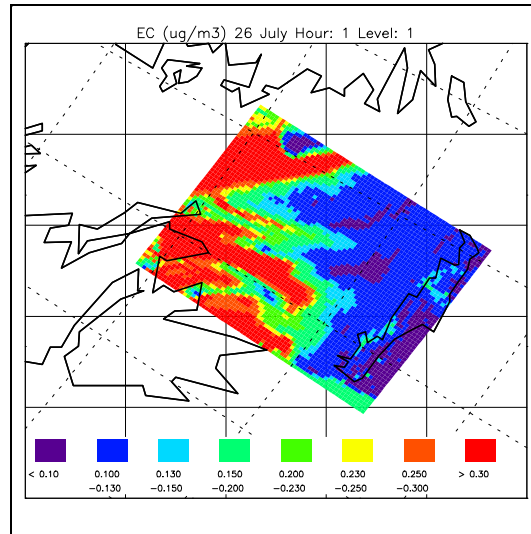
Σχήμα 151: (α) Χρονική μεταβολή και (β) μέση ημερήσια διακύμανση ολικής μάζας σωματιδίων στοιχειακού άνθρακα, στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου. Σύγκριση με μετρήσεις¹.



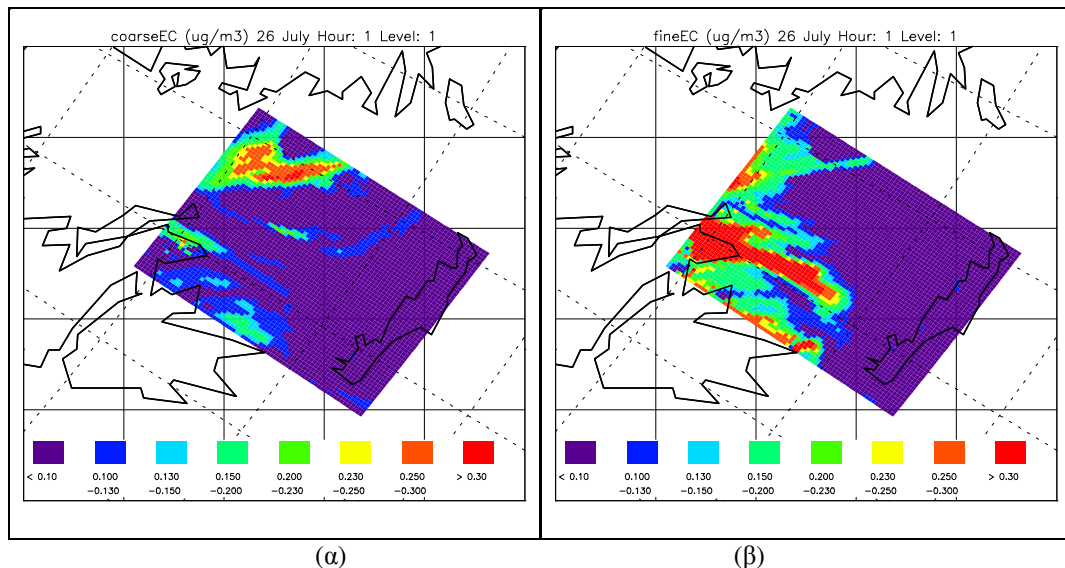
Σχήμα 152: Χρονική μεταβολή μέσης ωριαίας συγκέντρωσης ολικής μάζας, λεπτών και χονδρών σωματιδίων στοιχειακού άνθρακα, στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου².

¹ Μετρήσεις από Eleftheriadis et al., 2003.

² Προσομοιώσεις.



Σχήμα 153: Χωρική κατανομή μέσης ωριαίας συγκέντρωσης ολικής μάζας σωματιδίων στοιχειακού άνθρακα, στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, κατά τη θερινή περίοδο προσομοιώσεων¹.



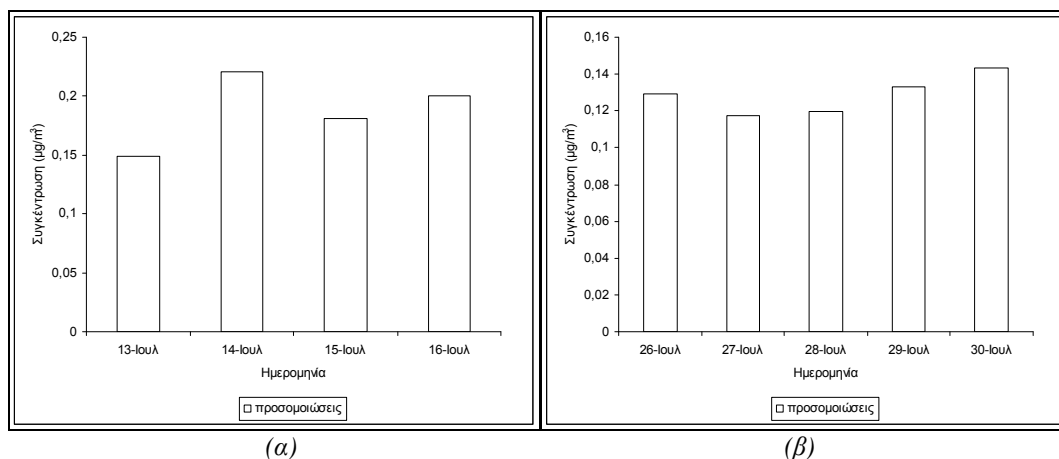
Σχήμα 154: Χωρική κατανομή μάζας (α) χονδρών και (β) λεπτών σωματιδίων στοιχειακού άνθρακα (EC)¹. Διαφαίνεται η ανθρωπογενής προέλευση στα λεπτά σωματίδια, καθώς και η αύξηση του μεγέθους τους πάνω από το Αιγαίο Πέλαγος.

Τα σωματίδια στοιχειακού άνθρακα είναι αποκλειστικά πρωτογενή. Προέρχονται από τις ατελείς καύσεις και, απουσία πυρκαγιών, εκλαμβάνονται ως ένδειξη ύπαρξης αστικής ρύπανσης σε μια περιοχή. Η εξεταζόμενη περίοδος χαρακτηρίστηκε από μεγάλο αριθμό δασικών πυρκαγιών στην ηπειρωτική Ελλάδα, με αποτέλεσμα να αναμένεται υποτίμηση των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεών τους στις προσομοιώσεις, όπου ο παράγοντας αυτός δεν έχει συνυπολογιστεί. Η μέση συγκέντρωση των σωματιδίων στοιχειακού άνθρακα στο σταθμό Φοινοκαλιάς βρέθηκε υψηλότερη κατά την περίοδο 13-16 Ιουλίου ($0,19 \mu\text{g}/\text{m}^3$, σφάλμα²: 46,12%), πιθανώς λόγω του αυξημένου μεγέθους τους (λόγος λεπτών προς χονδρά σωματίδια $\sim 0,34$, με ολική μάζα λεπτών σωματιδίων $0,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και ολική μάζα

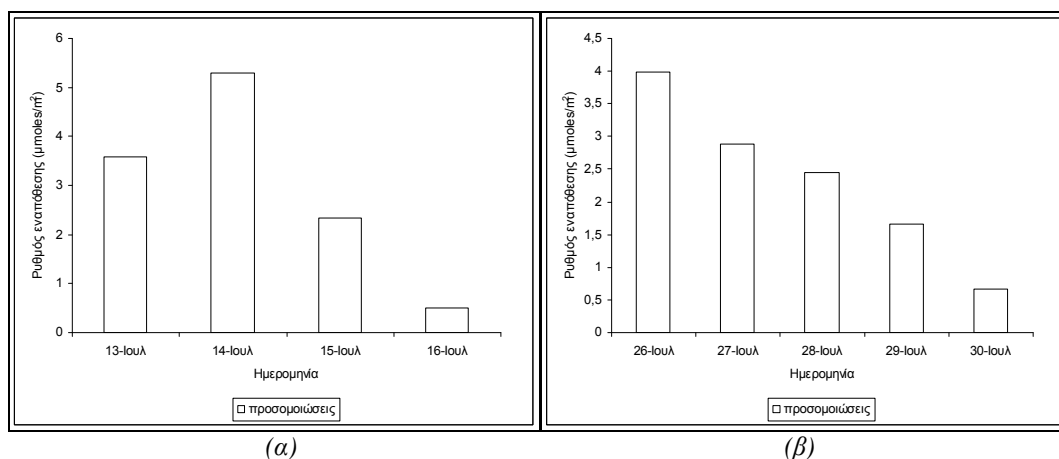
¹ Προσομοιώσεις.

² Το σφάλμα για τα σωματίδια EC έχει υπολογιστεί από την $\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|C_{pi} - C_{oi}|}{C_{oi}}$, όπου N ο αριθμός των τιμών και C η μέση ωριαία συγκέντρωση EC (οι δείκτες p και o αναφέρονται αντίστοιχα σε προσομοιώσεις και παρατηρήσεις).

χονδρών σωματιδίων $0,14 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Οι αντίστοιχες τιμές για την περίοδο 26-30 Ιουλίου είναι: μέση συγκέντρωση $0,13 \mu\text{g}/\text{m}^3$, με αναλογία λεπτών προς χονδρά σωματίδια $\sim 0,55$ (ολική μάζα λεπτών EC: $0,046 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ολική μάζα χονδρών EC: $0,083 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Κατά την πρώτη περίοδο, τα λεπτά σωματίδια αποτελούν ποσοστό 26% της ολικής μάζας EC, ενώ κατά τη δεύτερη περίοδο το ποσοστό αυτό ανέρχεται στο 35%.



Σχήμα 155: Χρονική διακύμανση μέσης ημερήσιας συγκέντρωσης ολικής μάζας θεικών σωματιδίων στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου και (β) 26-30 Ιουλίου¹.



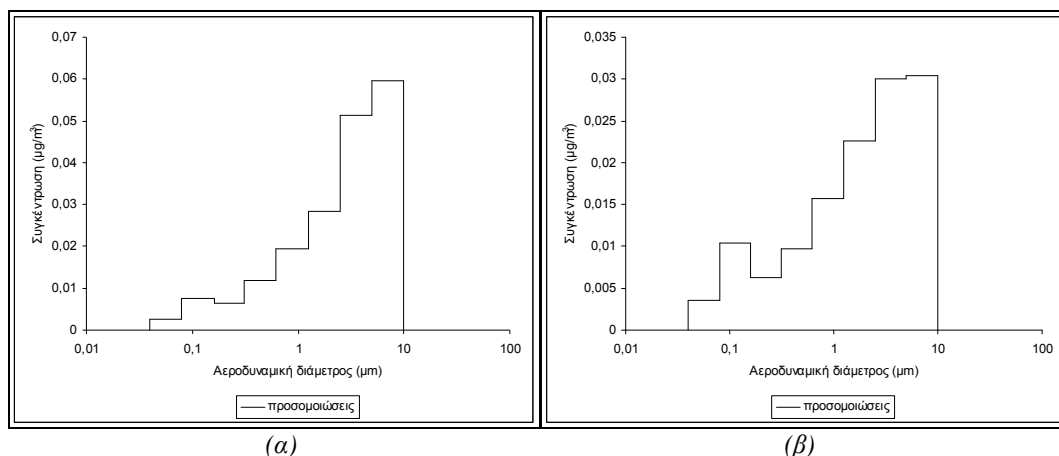
Σχήμα 156: Χρονική διακύμανση μέσου ημερήσιου ρυθμού εναπόθεσης ολικής μάζας σωματιδίων στοιχειακού άνθρακα στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου¹.

Υψηλότερες συγκεντρώσεις στοιχειακού άνθρακα διαπιστώθηκαν με ανέμους Β-ΒΔ και Δυτικούς, στις περιπτώσεις που οι Δυτικοί άνεμοι μετέφεραν ρύπανση από την ευρύτερη περιοχή του Ηρακλείου (για παράδειγμα, 30 Ιουλίου). Η ξηρή εναπόθεση των σωματιδίων στοιχειακού άνθρακα ακολουθεί τις μεταβολές της εναπόθεσης των ανόργανων σωματιδίων ανθρωπογενούς προέλευσης και φαίνεται να επηρεάζει τις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις του.

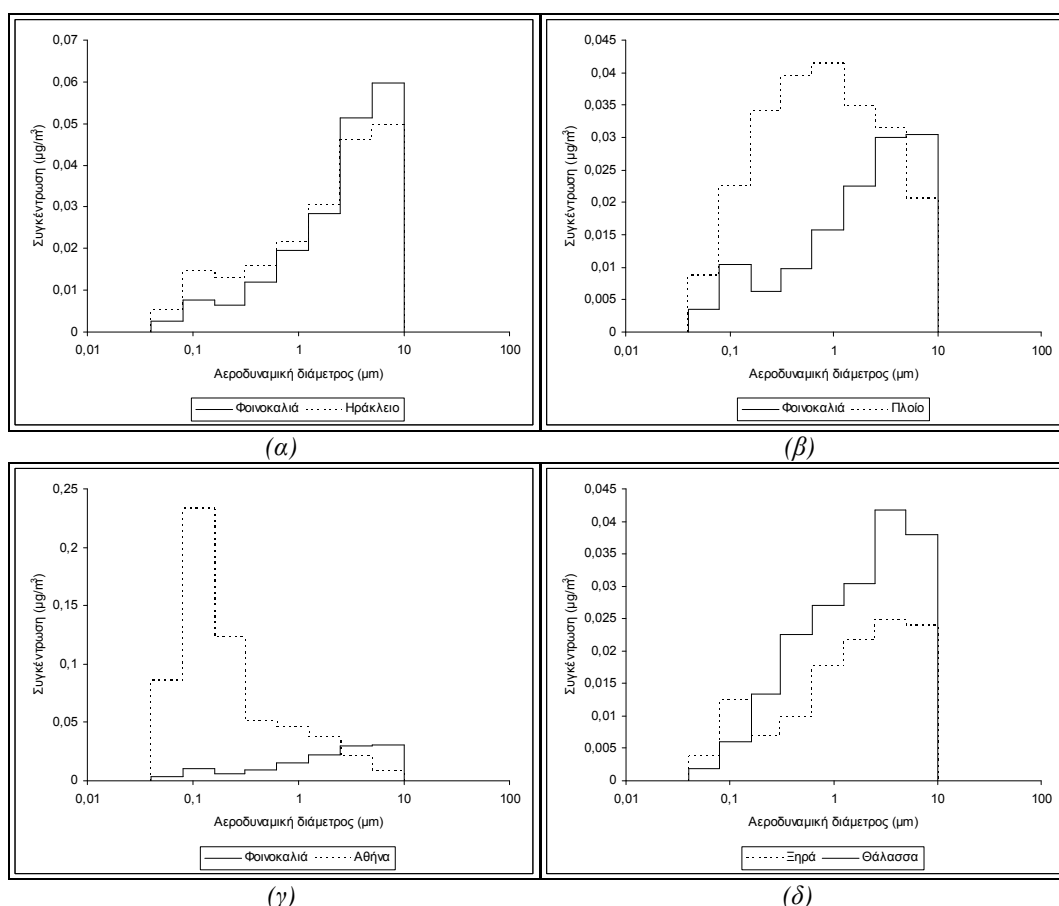
Τα σωματίδια στοιχειακού άνθρακα εκπέμπονται και απαντώνται στην ατμόσφαιρα αστικών περιοχών σε μικρά μεγέθη. Η παρουσία τους σε μεγάλα μεγέθη στο σταθμό Φοινοκαλιάς και σε άλλες υπαίθριες περιοχές θεωρείται αποτέλεσμα της αύξησης του μεγέθους τους, μετά την εκπομπή τους από τις τοπικές πηγές. Η αύξηση αυτή στην ατμόσφαιρα είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί, είτε μέσω απορρόφησης υδρατμών, είτε μέσω προσκόλλησης των σωματιδίων σε μεγαλύτερα σωματίδια (για παράδειγμα σωματίδια σκόνης, θαλάσσια υδροσταγονίδια (Na^+ , Cl^-)). Επίσης ενδέχεται να υπάρξει συσσωμάτωση με άλλα σωματίδια OM ή EC (με αύξηση του μεγέθους του τελικού σωματιδίου) ή με σωματίδια οργανικής ύλης τα οποία ήδη έχουν μεγεθυνθεί μέσω μίας από τις παραπάνω διεργασίες.

¹ Προσομοιώσεις.

Το μοντέλο UAM-AERO δε λαμβάνει υπόψη τη διεργασία της συσσωμάτωσης, συνεπώς θεωρείται πιθανότερη η μεγέθυνση των σωματιδίων EC λόγω απορρόφησης υδρατμών. Το γεγονός ότι ο σταθμός Φοινοκαλιάς είναι παραθαλάσσιος, σε συνδυασμό με την εμφάνιση μεγαλύτερου ποσοστού λεπτών σωματιδίων σε ατμόσφαιρες πάνω από ξηρά, σε σχέση με ατμόσφαιρες πάνω από θαλάσσιο περιβάλλον, ενισχύει την πιθανότητα αυτή.



Σχήμα 157: Κατανομή ως προς το μέγεθος της μάζας των σωματιδίων στοιχειακού άνθρακα στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου¹.



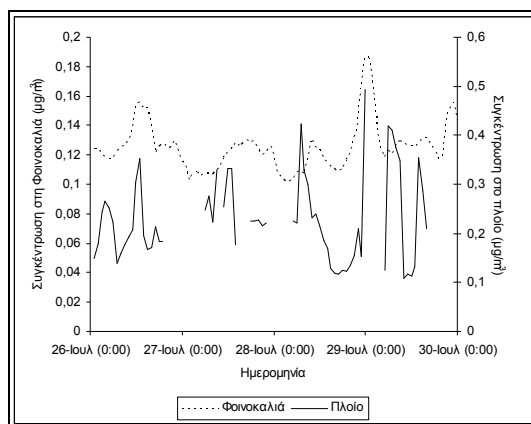
Σχήμα 158: Κατανομή ως προς το μέγεθος της μάζας των σωματιδίων στοιχειακού άνθρακα σε διάφορα περιβάλλοντα, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β), (γ), (δ) 26-30 Ιουλίου¹.

Η κατανομή είναι διπλή (bimodal), με κύριο μέγιστο στην περιοχή των χονδρών σωματιδίων. Σημαντική είναι επίσης η συμμετοχή των λεπτών σωματιδίων στοιχειακού άνθρακα στην ολική μάζα EC.

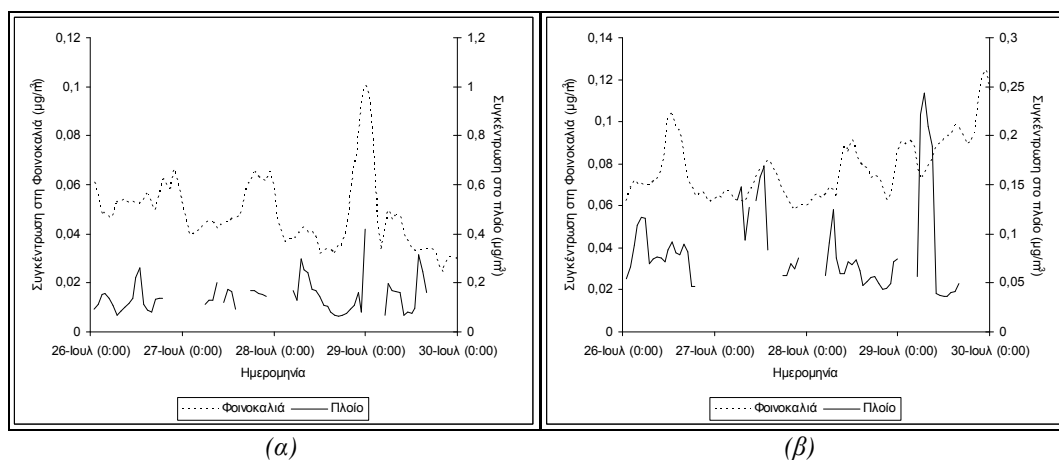
¹ Προσομοιώσεις.

Λόγω της ανθρωπογενούς προελεύσεώς του, η κατανομή αναμένεται να έχει μέγιστο στην περιοχή των λεπτών σωματιδίων. Η συμπεριφορά αυτή διαπιστώνεται σε αστικές περιοχές (Αθήνα) (Σχήμα 158γ), καθώς και στο ερευνητικό πλοίο (Σχήμα 158β), όπου η ολική μάζα σωματιδιακής οργανικής ύλης υπολογίστηκε σε $0,23 \mu\text{g}/\text{m}^3$, με λόγο λεπτών προς χονδρά σωματίδια 1,73 (λεπτά: $0,15 \mu\text{g}/\text{m}^3$, χονδρά: $0,08 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Όπως ήταν αναμενόμενο, δεν παρατηρείται σημαντική διαφοροποίηση στην κατανομή στοιχειακού άνθρακα μεταξύ ξηράς και θάλασσας (Σχήμα 158δ). Μικρή αύξηση παρατηρείται σε λεπτά σωματίδια σε ατμόσφαιρες πάνω από ξηρά.

Η ολική συγκέντρωση σωματιδίων στοιχειακού άνθρακα εμφανίζεται υψηλότερη σε αστικά κέντρα (Αθήνα). Στις υπόλοιπες περιοχές, απουσία τοπικών πηγών εκπομπής (για παράδειγμα δασικές πυρκαγιές), η συγκέντρωση των σωματιδίων EC εξαρτάται από την ταχύτητα και την κατεύθυνση του ανέμου, ανάλογα με τις οποίες τα σωματίδια διασπείρονται σε περιοχές χωρίς πηγές εκπομπής. Οι διακυμάνσεις στην ταχύτητα των ΒΔ ανέμων στις 14 Ιουλίου, για παράδειγμα, είχαν σαν αποτέλεσμα αντίστοιχες διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων στοιχειακού άνθρακα στο σταθμό Φοινοκαλιάς. Συμμεταβολή με την ταχύτητα και τη διεύθυνση του ανέμου διαπιστώθηκε κυρίως για τα χονδρά σωματίδια στοιχειακού άνθρακα, τα οποία αυξάνουν το μέγεθός τους κατά τη διέλευσή τους πάνω από το Αιγαίο Πέλαγος. Τα λεπτά σωματίδια, το μικρό μέγεθος των οποίων ευνοεί τη μεταφορά τους από τον άνεμο, πιθανώς οφείλονται κυρίως σε τοπική παραγωγή.

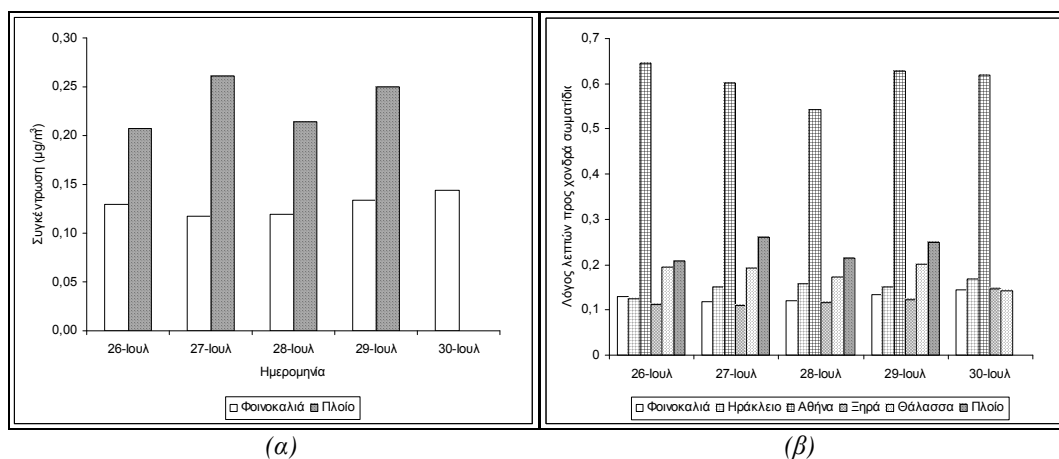


Σχήμα 159: Χρονική μεταβολή μέσης ωριαίας συγκέντρωσης ολικής μάζας σωματιδίων στοιχειακού άνθρακα στο ερευνητικό πλοίο, κατά την περίοδο 26-29 Ιουλίου. Σύγκριση με τις αντίστοιχες ποσότητες στο σταθμό Φοινοκαλιάς¹.

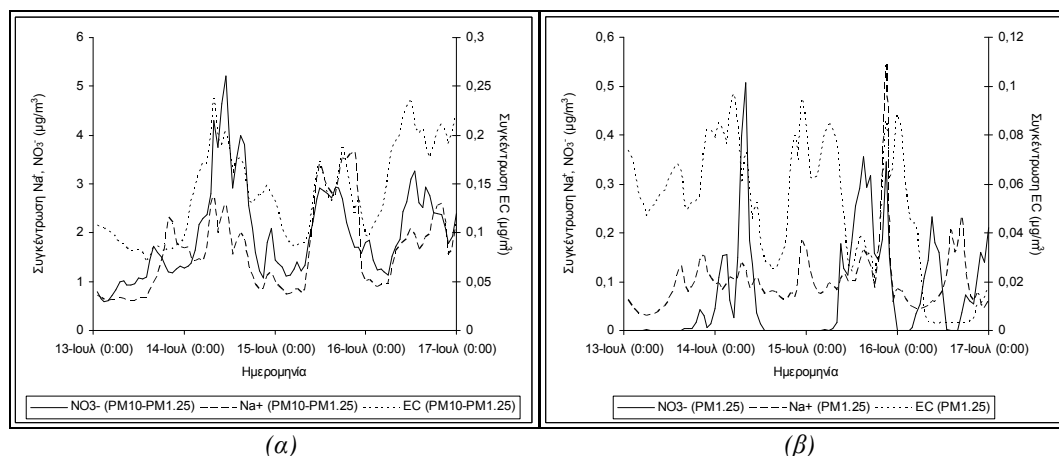


Σχήμα 160: Χρονική μεταβολή μέσης ωριαίας συγκέντρωσης (α) λεπτών και (β) χονδρών σωματιδίων στοιχειακού άνθρακα στο ερευνητικό πλοίο, κατά την περίοδο 26-29 Ιουλίου. Σύγκριση με τις αντίστοιχες ποσότητες στο σταθμό Φοινοκαλιάς¹.

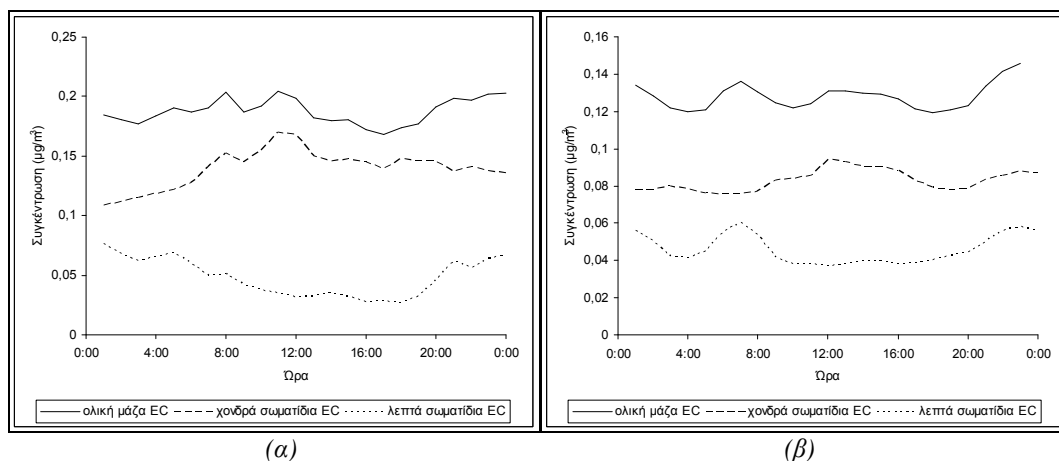
¹ Προσομοιώσεις.



Σχήμα 161: (α) Χρονική διακύμανση μέσης ημερήσιας συγκέντρωσης ολικής μάζας σωματιδίων στοιχειακού άνθρακα στο ερευνητικό πλοίο, κατά την περίοδο 26-29 Ιουλίου. Σύγκριση με σταθμό Φοινοκαλιάς. (β) Ημερήσια διακύμανση του λόγου λεπτών προς χονδρά σωματίδια στοιχειακού άνθρακα σε διάφορα περιβάλλοντα, κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου¹.



Σχήμα 162: Σύγκριση χρονικής μεταβολής (α) χονδρών και (β) λεπτών σωματιδίων νιτρικού οξέος, νατρίου και στοιχειακού άνθρακα, στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 13-16 Ιουλίου, 2000².



Σχήμα 163: Ημερήσια διακύμανση ολικής μάζας, λεπτών και χονδρών σωματιδίων στοιχειακού άνθρακα στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου².

Η σύγκριση των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων στοιχειακού άνθρακα στο ερευνητικό σκάφος και στο σταθμό Φοινοκαλιάς (Σχήματα 159, 160), αποτελεί μία ακόμα ένδειξη παραγωγής τους στις αστικές περιοχές (Αθήνα) και στη συνέχεια μεταφοράς τους πάνω από το Αιγαίο Πέλαγος. Με εξαί-

¹ Προσομοιώσεις.

ρηση την 27^η Ιουλίου για την περιοχή πλεύσης του «Αιγαίο», η διακύμανση της ημερήσιας τιμής σωματιδιακού άνθρακα στο πλοίο και στο σταθμό Φοινοκαλιάς προσομοιάζει τις μεταβολές στην περιοχή της Αθήνας. Η διακύμανση είναι λιγότερο εμφανής στο σταθμό Φοινοκαλιάς και παρατηρείται συμμεταβολή των συγκεντρώσεων EC στο πλοίο και το σταθμό Φοινοκαλιάς την 26^η και 29^η Ιουλίου.

Παρατηρήθηκε συμμεταβολή των σωματιδίων στοιχειακού άνθρακα με τα χονδρά νιτρικά ιόντα και τα ιόντα νατρίου (σωματίδια NaNO_3), η οποία θεωρείται ότι οφείλεται στην επίδραση του ανέμου. Αντίθετα, τα λεπτά ιόντα NO_3^- , η ύπαρξη των οποίων σχετίζεται κυρίως με το αέριο HNO_3 και λιγότερο με τη δράση του ανέμου, παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά.

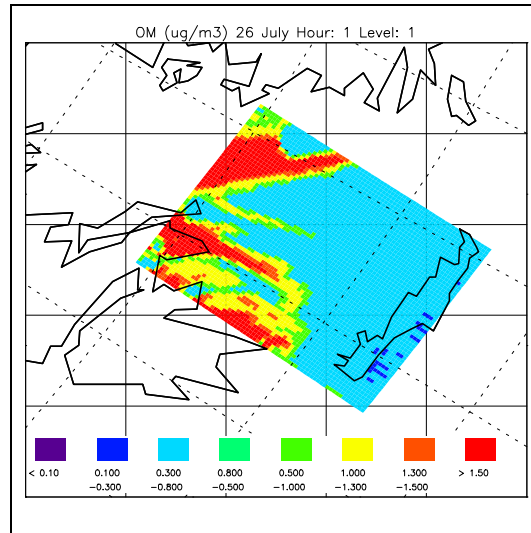
Απουσία δευτερογενούς παραγωγής, η ημερήσια διακύμανση (Σχήμα 163) των σωματιδίων στοιχειακού άνθρακα σε υπαίθριες περιοχές μακριά από πηγές εκπομπής αντικατοπτρίζει το πεδίο ανέμου στην περιοχή. Στο Σχήμα 151(β) παρουσιάζεται μια σύγκριση μεταξύ μετρήσεων και προσομοιώσεων στο σταθμό Φοινοκαλιάς, για την περίοδο 26-30 Ιουλίου. Οι προσομοιώσεις δείχνουν σχετικά σταθερή ημερήσια κατανομή, η οποία θεωρείται συνέπεια της έλλειψης αναλυτικών δεδομένων εισόδου για την ημερήσια μεταβολή των σωματιδίων. Η διαφοροποίηση που παρατηρείται κατά τη διάρκεια της νύχτας πιθανώς οφείλεται σε διαφορές στις αναπροσαρμογές του ύψους αναμίξεως στο σταθμό Φοινοκαλιάς.

III.2 Σωματίδια οργανικής ύλης

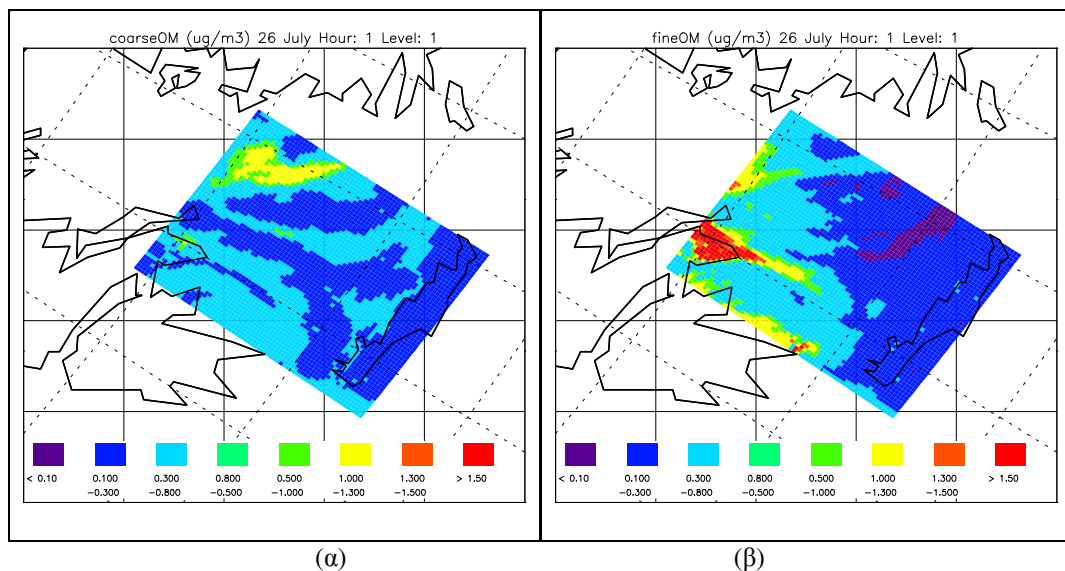
Οι πρωτογενείς πηγές της σωματιδιακής οργανικής ύλης δεν διαφέρουν σημαντικά από τις πηγές του στοιχειακού άνθρακα. Οργανική ύλη δημιουργείται επίσης δευτερογενώς στην ατμόσφαιρα, από τη συμπύκνωση πτητικών υδρογονανθράκων (COCs). Στο σταθμό Φοινοκαλιάς, η μέση ημερήσια συγκέντρωση σωματιδιακής οργανικής ύλης βρέθηκε ίση προς 1,08 (περίοδος 13-16 Ιουλίου) και 0,51 (περίοδος 26-30 Ιουλίου), με λόγο λεπτών προς χονδρά σωματίδια ~0,34 και ~0,62 (λεπτά σωματίδια: 0,27, χονδρά σωματίδια: 0,81) και (λεπτά σωματίδια: 0,2, χονδρά σωματίδια: 0,31), για τις δύο περιόδους, αντίστοιχα. Κατά αντιστοιχία επομένως προς τη συμπεριφορά του στοιχειακού άνθρακα, η ολική μάζα και το μέγεθος των σωματιδίων ήταν αυξημένα την πρώτη θερινή περίοδο, με ποσοστό λεπτών σωματιδίων, από ολική μάζα OM, ίσο προς 25%, έναντι του 38% για την περίοδο 26-30 Ιουλίου. Στην περίπτωση της οργανικής ύλης, παρατηρήθηκαν μεγαλύτερες μεταβολές στις μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις, σε σχέση με τις μεταβολές του στοιχειακού άνθρακα. Η διαφοροποίηση αυτή σχετίζεται με το δευτερογενή σχηματισμό των σωματιδίων από τα αέρια COCs (Σχήμα 166). Η χρονική διακύμανση των λεπτών σωματιδίων κατά την πρώτη θερινή περίοδο προσομοιώσεων διαφοροποιείται ελαφρώς από τη διακύμανση των χονδρών σωματιδίων και της ολικής μάζας. Δεν διαπιστώνεται ανάλογη συμπεριφορά κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου. Οι μεταβολές των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων και του ρυθμού ξηρής εναπόθεσης των σωματιδίων οργανικής ύλης σχετίζονται και για το λόγο αυτό προσομοιάζουν τις μεταβολές του στοιχειακού άνθρακα.

Στο ερευνητικό πλοίο η ολική μάζα της σωματιδιακής οργανικής ύλης υπολογίστηκε σε $0,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, με λόγο λεπτών προς χονδρά σωματίδια μεγαλύτερο από το λόγο στο σταθμό Φοινοκαλιάς (λόγος: 1,6, λεπτά σωματίδια: $0,56 \mu\text{g}/\text{m}^3$, χονδρά σωματίδια: $0,35 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

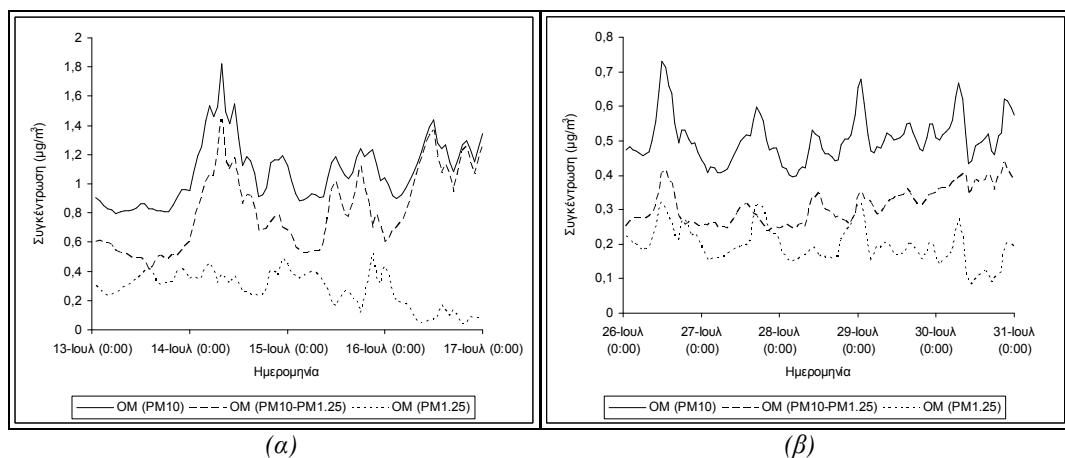
Τα οργανικά σωματίδια μεταφέρονται από τον άνεμο, με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις τους σε μια περιοχή να είναι το αποτέλεσμα του συνδυασμού της τοπικής παραγωγής, η οποία περιορίζεται κυρίως σε αστικές περιοχές και της διεύθυνσης και ταχύτητας των ανέμων που επικρατούν στην περιοχή. Η συμπεριφορά λεπτών και χονδρών σωματιδίων (Σχήμα 166) είναι ανάλογη με την περίπτωση του στοιχειακού άνθρακα. Χρονική συσχέτιση μεταξύ πλοίου και σταθμού Φοινοκαλιάς διαπιστώνεται για τα χονδρά σωματίδια (Σχήμα 171). Η ερμηνεία για τοπική παραγωγή των λεπτών σωματιδίων μπορεί να χρησιμοποιηθεί και στην περίπτωση αυτή.



Σχήμα 164: Χωρική κατανομή μέσης ωριαίας συγκέντρωσης ολικής μάζας σωματιδίων οργανικής ύλης, στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, κατά τη θερινή περίοδο προσομοιώσεων¹.

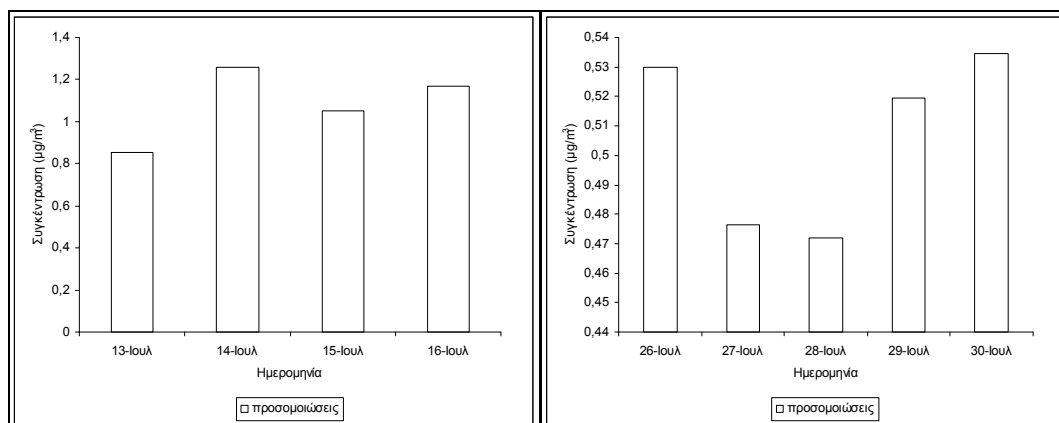


Σχήμα 165: Χωρική κατανομή μάζας (α) χονδρών και (β) λεπτών σωματιδίων οργανικής ύλης, στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, κατά τη θερινή περίοδο προσομοιώσεων¹.



Σχήμα 166: Χρονική μεταβολή μέσης ωριαίας συγκέντρωσης ολικής μάζας, λεπτών και χονδρών σωματιδίων οργανικής ύλης, στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου¹.

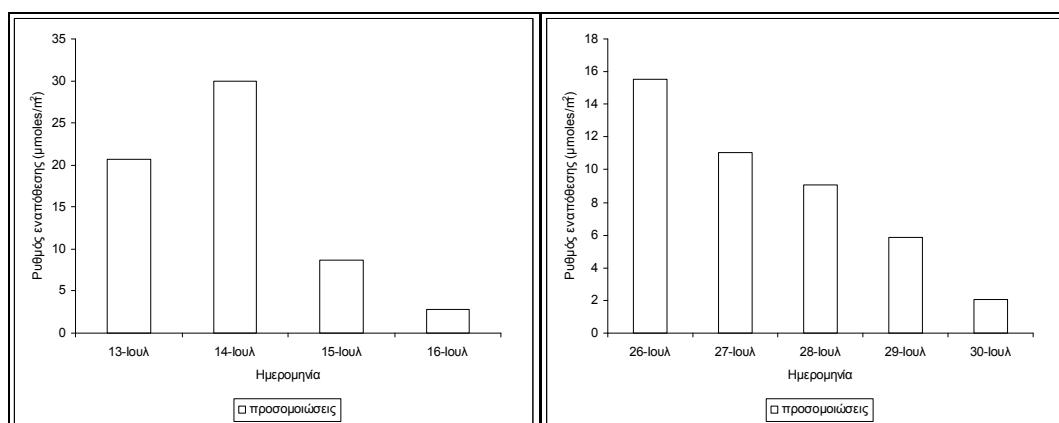
¹ Προσομοιώσεις.



(α)

(β)

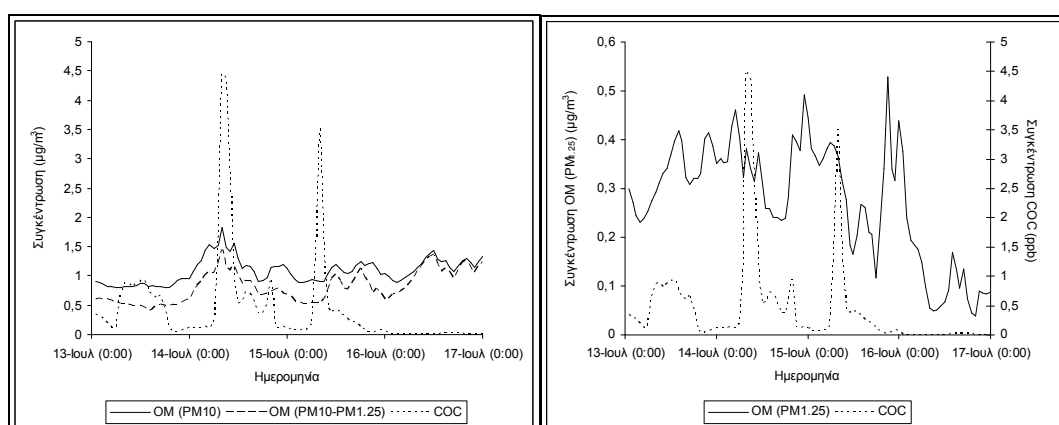
Σχήμα 167: Χρονική διακύμανση μέσης ημερήσιας συγκέντρωσης ολικής μάζας θεικών σωματιδίων στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου και (β) 26-30 Ιουλίου².



(α)

(β)

Σχήμα 168: Χρονική διακύμανση μέσου ημερήσιου ρυθμού ροής εναπόθεσης ολικής μάζας σωματιδίων οργανικής ύλης στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου¹.



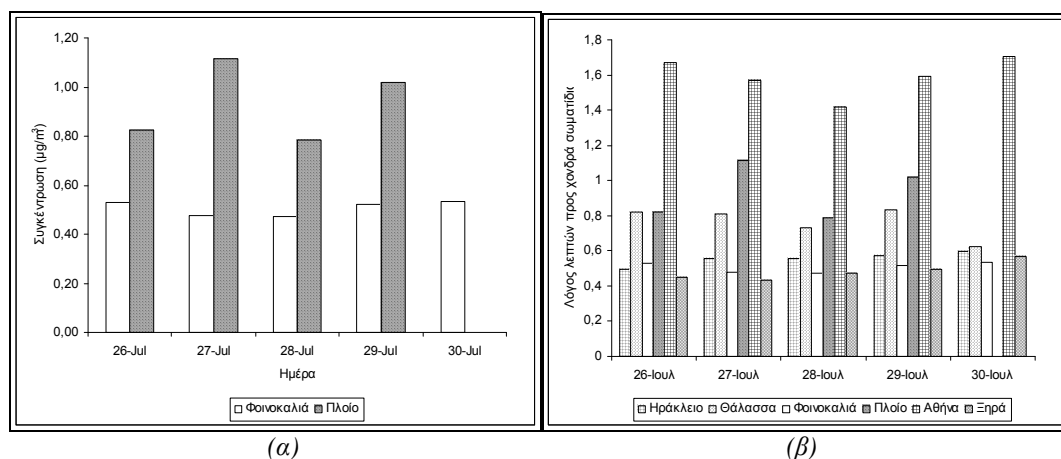
(α)

(β)

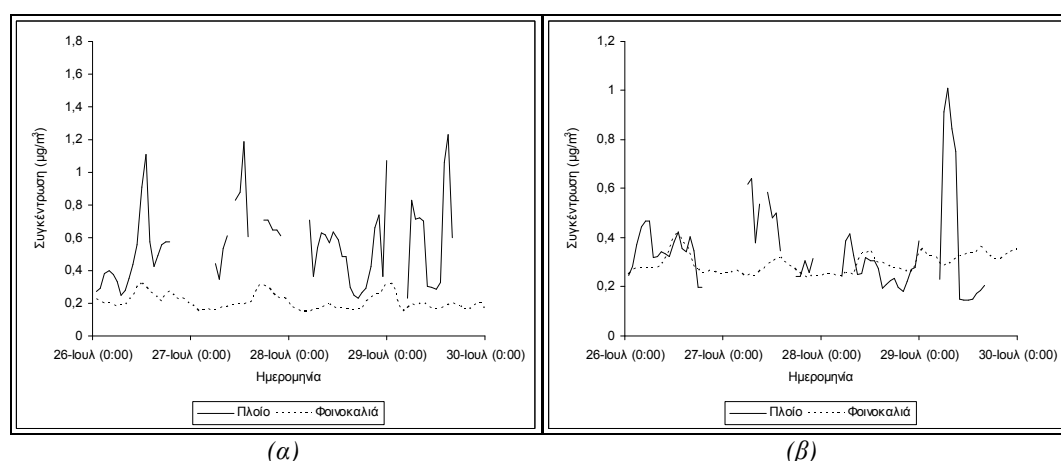
Σχήμα 169: Σύγκριση της χρονικής μεταβολής αέριας και σωματιδιακής φάσης οργανικών συστατικών (COCs), στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 13-16 Ιουλίου¹.

¹ Προσομοιώσεις.

² Προσομοιώσεις.



Σχήμα 170: (α) Χρονική διακύμανση μέσης ημερήσιας συγκέντρωσης ολικής μάζας σωματιδίων οργανικής ύλης στο ερευνητικό πλοίο, κατά την περίοδο 26-29 Ιουλίου. Σύγκριση με σταθμό Φοινοκαλιός (26-30 Ιουλίου). (β) Ημερήσια διακύμανση του λόγου λεπτών προς χονδρά σωματίδια οργανικής ύλης, σε διάφορα περιβάλλοντα, κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου¹.

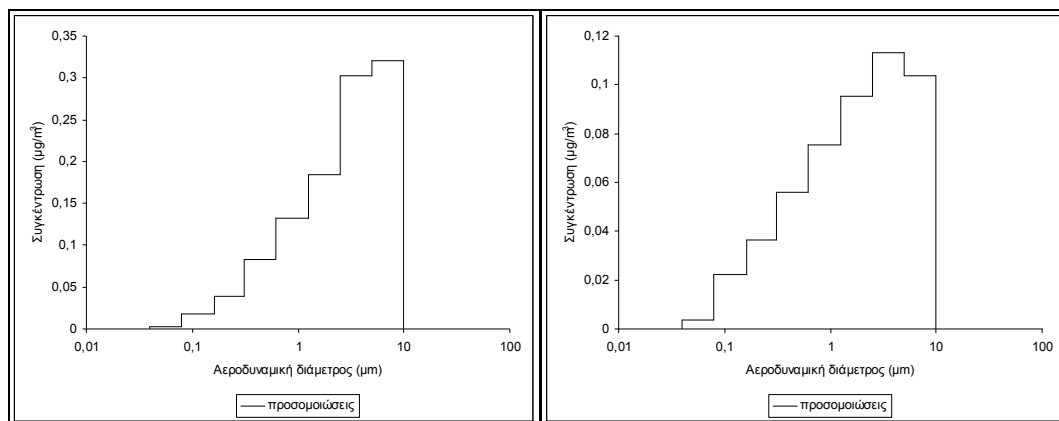


Σχήμα 171: Χρονική μεταβολή μέσης ωριαίας συγκέντρωσης (α) λεπτών και (β) χονδρών σωματιδίων οργανικής ύλης στο ερευνητικό πλοίο, κατά την περίοδο 26-29 Ιουλίου. Σύγκριση με τις αντίστοιχες ποσότητες στο σταθμό Φοινοκαλιός².

Η ως προς το μέγεθος των σωματιδίων κατανομή της μάζας στο σταθμό Φοινοκαλιός είναι μονή (monomodal), με κύριο μέγιστο στην περιοχή των χονδρών σωματιδίων. Σημαντική είναι επίσης η συμμετοχή στην περιοχή των λεπτών σωματιδίων. Η κατανομή των οργανικών σωματιδίων (EC και OM) δε διαφέρει σημαντικά.

Η εξάρτηση από τη χρήση γης (περιβάλλον αστικό, υπαίθριο, θάλασσα, ξηρά) προσομοιάζει τη συμπεριφορά του στοιχειακού άνθρακα, αποδεικνύοντας τη συγγενική προέλευση των δύο συστατικών. Στις πηγές εκπομπής και παραγωγής τους (αστικές περιοχές), τα σωματίδια οργανικής ύλης ανιχνεύονται σε μικρά μεγέθη. Ανάλογα μεγέθη παρατηρήθηκαν στο ερευνητικό πλοίο, πιθανώς λόγω πλεύσης του σε μικρή απόσταση από τις πηγές και διεξόδους του από τα πλευρικά όρια της πλεγματικής περιοχής, όπου η κατανομή μεγέθους των οργανικών σωματιδίων έχει οριστεί με μέγιστη συγκέντρωση στα λεπτά σωματίδια. Πάνω από θαλάσσια περιβάλλοντα, η ολική μάζα των οργανικών σωματιδίων είναι αυξημένη (πιθανώς και λόγω των τοπικών θαλάσσιων συγκοινωνιών, οι οποίες είναι αυξημένες κατά τη θερινή περίοδο), με κατανομή μεγέθους ελαφρώς πιο ομοιόμορφη, σε σχέση με χερσαία περιβάλλοντα. Είναι πιθανό, σε ημέρες επικράτησης ισχυρών και ξηρών ανέμων (Νότιοι άνεμοι), η κατανομή να διαμορφώνεται περισσότερο από την τοπική κυκλοφορία του ανέμου και λιγότερο από παράγοντες που σχετίζονται με τη χρήση γης.

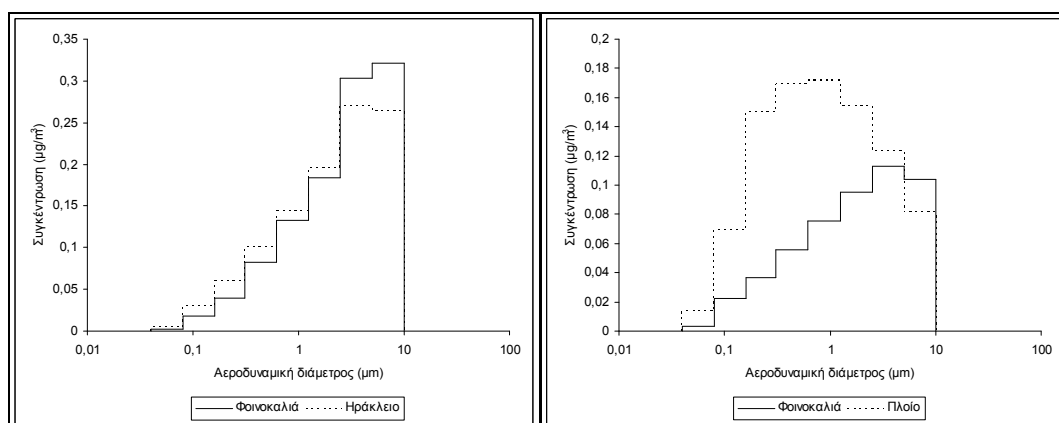
¹ Προσομοιώσεις.



(α)

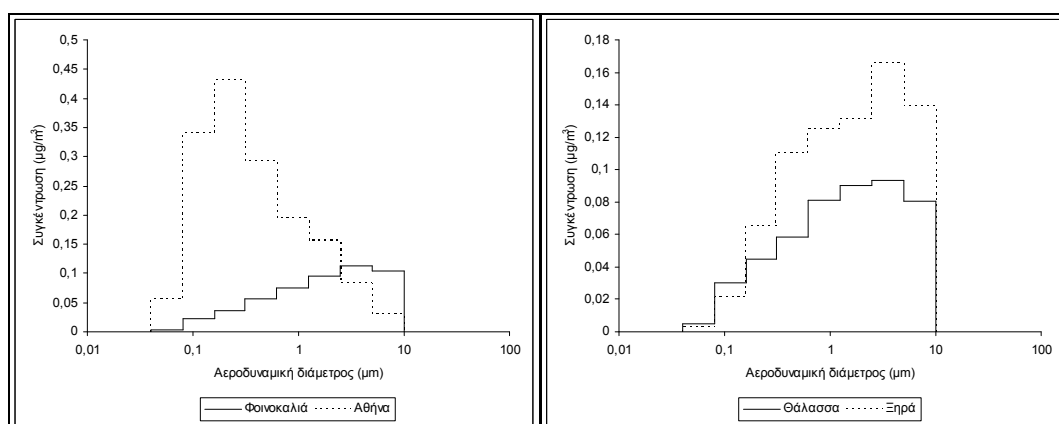
(β)

Σχήμα 172: Κατανομή ως προς το μέγεθος της μάζας των σωματιδίων οργανικής ύλης στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου¹.



(α)

(β)



(γ)

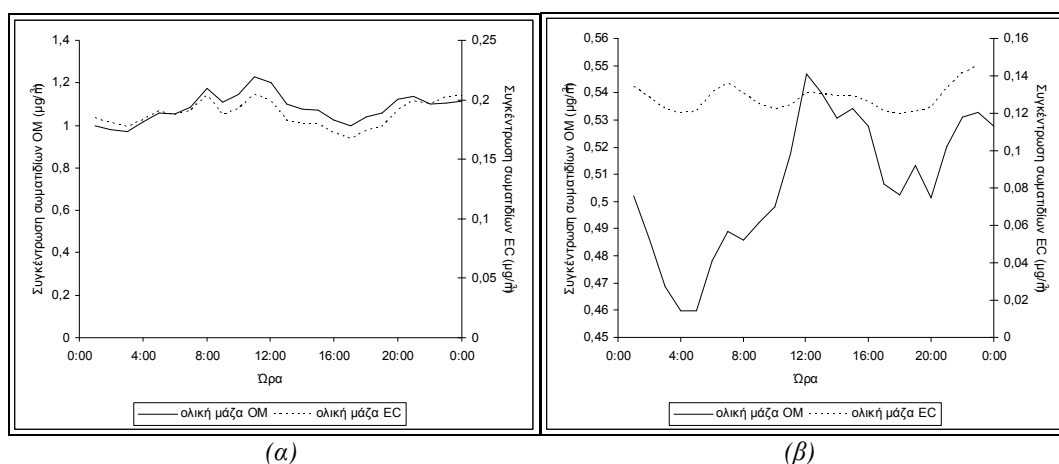
(δ)

Σχήμα 173: Κατανομή ως προς το μέγεθος της μάζας των σωματιδίων οργανικής ύλης σε διάφορα περιβάλλοντα, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β), (γ), (δ) 26-30 Ιουλίου¹.

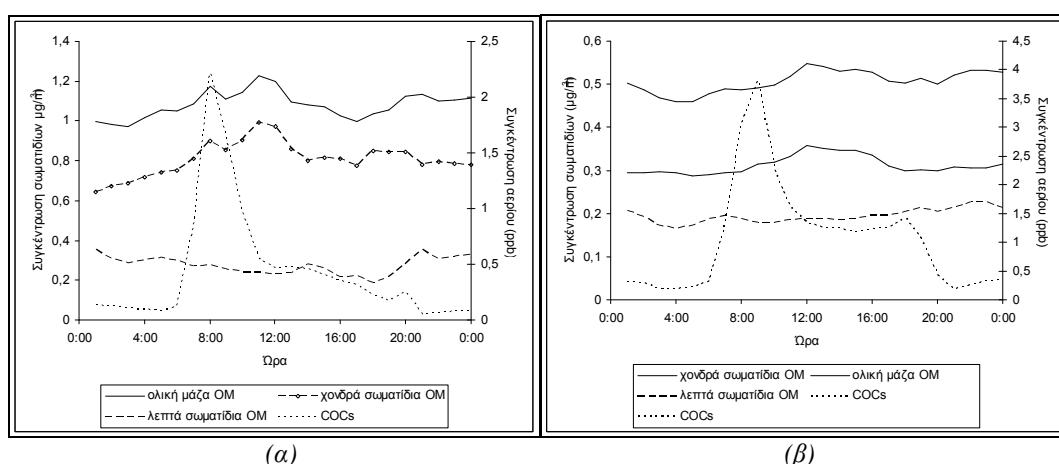
¹ Προσομοιώσεις.

Η αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων οργανικής ύλης μπορεί να ερμηνευτεί κατά τρόπο ανάλογο με την αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων στοιχειακού άνθρακα. Πιθανή αλληλεπίδραση και στην περίπτωση αυτή υπάρχει με μεγάλα σωματίδια σκόνης, θαλάσσιου αεροζόλ και υδροσταγονιδίων της ατμόσφαιρας.

Η ημερήσια διακύμανση των σωματιδίων οργανικής ύλης (EC και OM) δεν διαφέρει σημαντικά. Είναι πολύ μικρή και εξαρτάται από το πεδίο ανέμου και, στην περίπτωση των σωματιδίων OM, από την ημερήσια διακύμανση των COCs. Λόγω έλλειψης αναλυτικών πληροφοριών στα αρχεία εκπομπών και οριακών συγκεντρώσεων, η διακύμανση δεν είναι σημαντική και η εξέταση είναι ποιοτική. Αυξημένες τιμές οργανικών σωματιδίων εμφανίζονται κατά τις πρωινές ώρες και κατά τη διάρκεια της νύχτας. Οι τελευταίες πιθανώς οφείλονται σε αναδιάταξη του ύψους αναμίξεως.



Σχήμα 174: Σύγκριση ημερήσιας διακύμανσης οργανικών σωματιδίων (EC και OM) στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου¹.

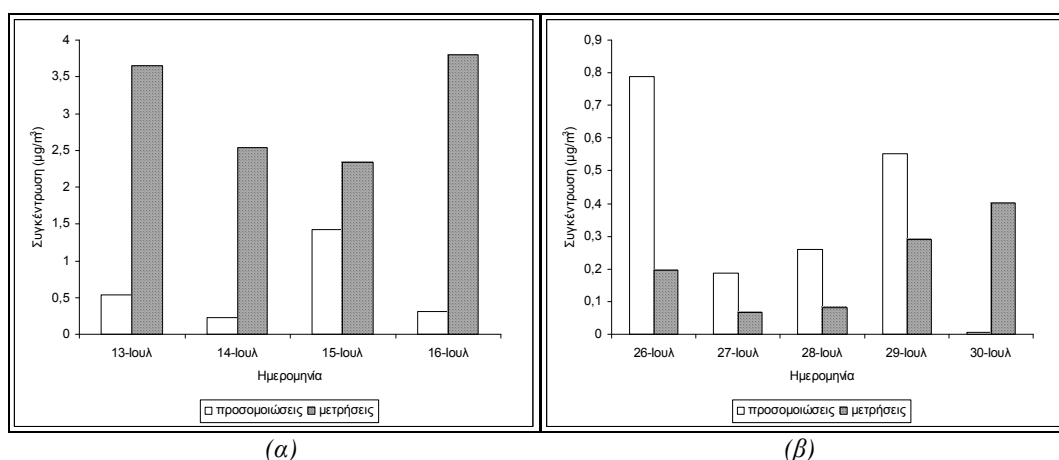


Σχήμα 175: Ημερήσια διακύμανση αέριας και σωματιδιακής φάσης οργανικών συστατικών στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου¹.

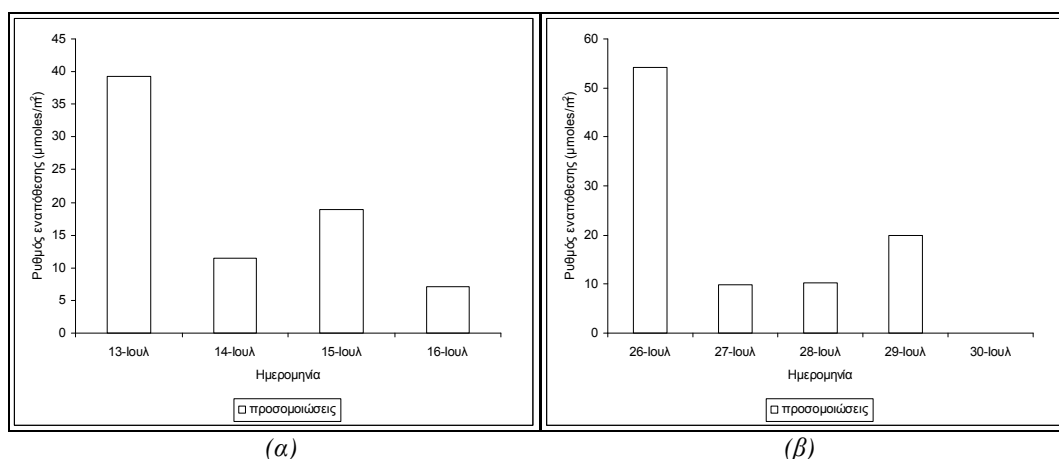
¹ Προσομοιώσεις.

IV. Σωματίδια από φυσικές πηγές

IV.1 Σωματίδια χλωρίου



Σχήμα 176: Χρονική διακύμανση μέσης ημερήσιας συγκέντρωσης ολικής μάζας σωματιδίων χλωρίου στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου και (β) 26-30 Ιουλίου. Σύγκριση με μετρήσεις¹.

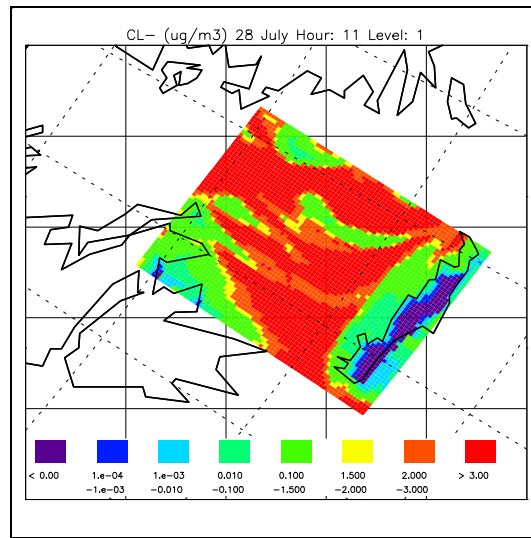


Σχήμα 177: Χρονική διακύμανση μέσου ημερήσιου ρυθμού εναπόθεσης ολικής μάζας σωματιδίων χλωρίου, στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου².

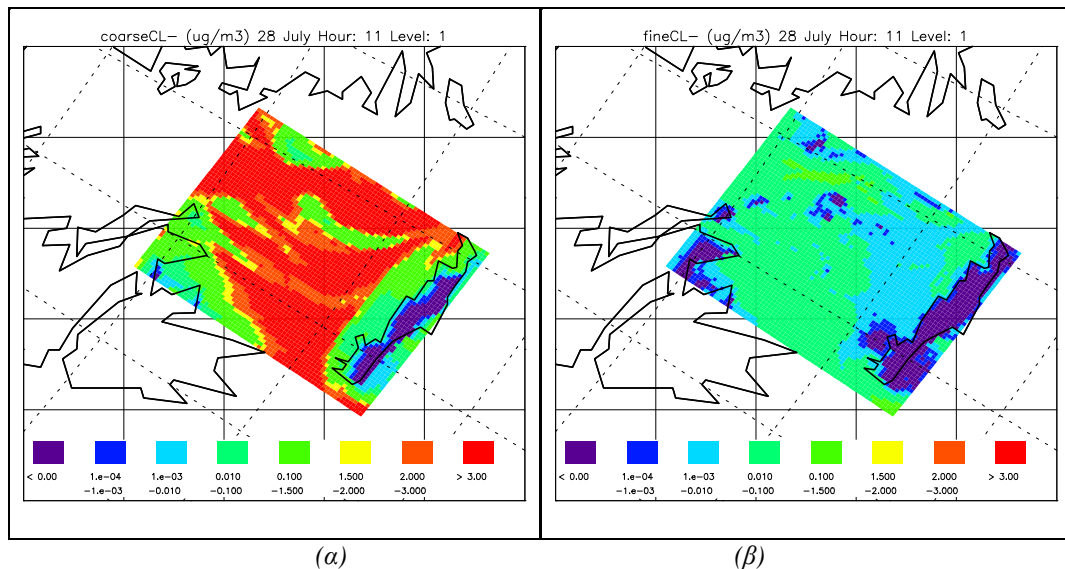
Η μέση ημερήσια συγκέντρωση των ιόντων χλωρίου στο σταθμό Φοινοκαλιάς βρέθηκε ίση προς $0,62 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (περίοδος 13-16 Ιουλίου) και $0,36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (περίοδος 26-30 Ιουλίου), με λόγο λεπτών προς χονδρά σωματίδια $\sim 0,008$ και $0,033$ (ολική μάζα λεπτών σωματιδίων: $0,005$, ολική μάζα χονδρών σωματιδίων: $0,62$) και (ολική μάζα λεπτών σωματιδίων: $0,01$, ολική μάζα χονδρών σωματιδίων: $0,35$), κατά τις δύο περιόδους, αντίστοιχα. Το ποσοστό χονδρών σωματιδίων από την ολική μάζα των ιόντων χλωρίου κυμάνθηκε σε υψηλά επίπεδα σε όλη τη θερινή περίοδο (99% και 97%). Διαπιστώθηκε υποτίμηση των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων χλωρίου κατά την πρώτη περίοδο και μικρή υπερτίμηση κατά τη δεύτερη περίοδο. Με εξαίρεση την 26^η Ιουλίου, η σύγκριση με τις πειραματικές αναλύσεις είναι βελτιωμένη την περίοδο 26-30 Ιουλίου. Η διαφοροποίηση οφείλεται στη μεταβολή της ταχύτητας και της διεύθυνσης του ανέμου στο σταθμό Φοινοκαλιάς. Συγκεκριμένα, η επικράτηση Δυτικών ανέμων την πρώτη περίοδο, είχε ως αποτέλεσμα τον υπολογισμό μειωμένων συγκεντρώσεων χλωρίου, σε αντίθεση με την περίοδο 26-30 Ιουλίου, όταν οι ισχυροί Β-ΒΔ άνεμοι είχαν ως αποτέλεσμα τη μεταφορά των αυξημένων εκπομπών θαλάσσιων υδροσταγονιδίων στην εξεταζόμενη περιοχή. Η διαφοροποίηση με τις μετρήσεις οφείλεται στην επίδραση Αφρικανικών αερίων μαζών, οι οποίες, παρά τη διέλευσή τους πάνω από το Αιγαίο Πέλαγος, πριν την ανάλυσή τους στο σταθμό Φοινοκαλιάς, περιείχαν μειωμένες ποσότητες θαλασσίου αεροζόλ.

¹ Μετρήσεις από Smolik et al., 2003.

² Προσομοιώσεις.



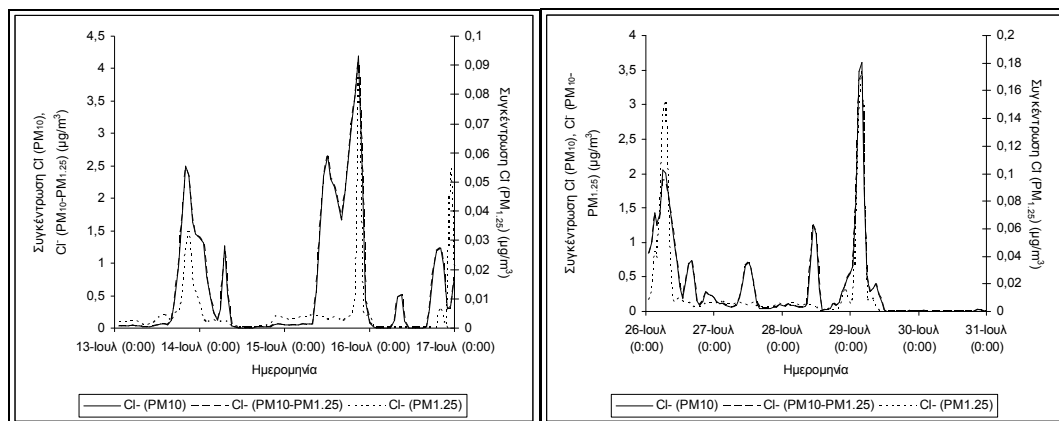
Σχήμα 178: Χωρική κατανομή μέσης ωριαίας συγκέντρωσης ολικής μάζας σωματιδίων χλωρίου, στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, κατά τη θερινή περίοδο προσομοιώσεων¹.



Σχήμα 179: Χωρική κατανομή μάζας (α) χονδρών και (β) λεπτών σωματιδίων χλωρίου (CL), στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, κατά τη θερινή περίοδο προσομοιώσεων¹.

Εξαίρεση αποτελεί η 30^η Ιουλίου, όπου παρατηρείται αναστροφή της κατάστασης, με πολύ μειωμένα επίπεδα CL, σε σχέση με τις μετρήσεις. Η απόκλιση που παρατηρείται μεταξύ των μετρήσεων των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων χλωρίου και των προσομοιώσεων του μοντέλου UAM-AERO οφείλεται πιθανώς στη διαφορά μεταξύ του τοπικού πεδίου ανέμου, το οποίο καθορίζει τις εκπομπές NaCl στην περιοχή του σταθμού Φοινοκαλιάς και της προέλευσης των αερίων μαζών, η οποία καθορίζει τις μετρηθείσες συγκεντρώσεις στην περιοχή. Η 30^η Ιουλίου χαρακτηρίζεται από στροφή του ανέμου προς Ν-ΝΔ διευθύνσεις, με αποτέλεσμα οι αέριες μάζες να προσεγγίζουν την περιοχή της Φοινοκαλιάς από την ενδοχώρα της Κρήτης. Στην περίπτωση αυτή, οι εκπομπές NaCl, οι οποίες καθορίζουν τις εκτιμήσεις του μοντέλου UAM-AERO, είναι μειωμένες, αφού οι αέριες μάζες δεν διέρχονται από θαλάσσια περιοχή. Οι ρετροπορείες των αερίων μαζών δείχνουν για την 30^η Ιουλίου προέλευση από την περιοχή των Βαλκανίων, με στροφή πάνω από το Λιβυκό Πέλαγος και προσέγγιση του σταθμού Φοινοκαλιάς από Νότιες διευθύνσεις. Σε μια τέτοια περίπτωση, οι αέριες μάζες αναμένεται να περιέχουν αυξημένες ποσότητες σωματιδιακών ρύπων θαλάσσιας προελεύσεως.

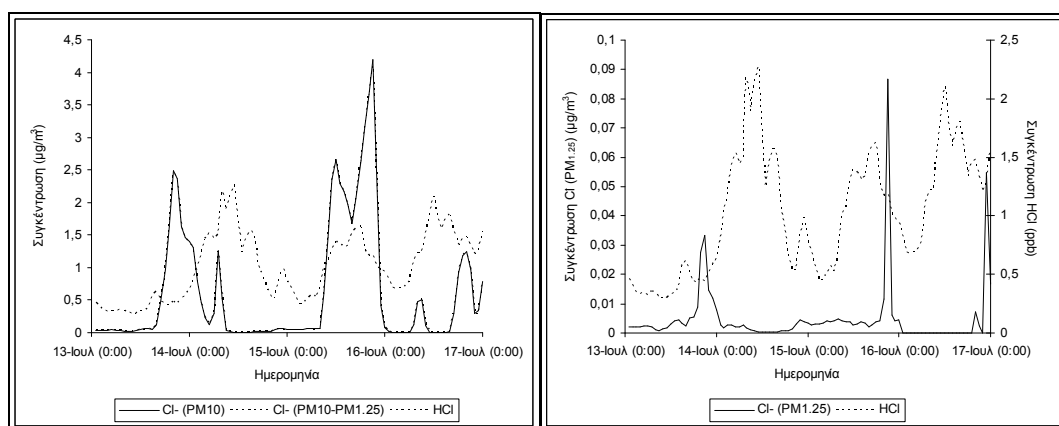
¹ Προσομοιώσεις.



(α)

(β)

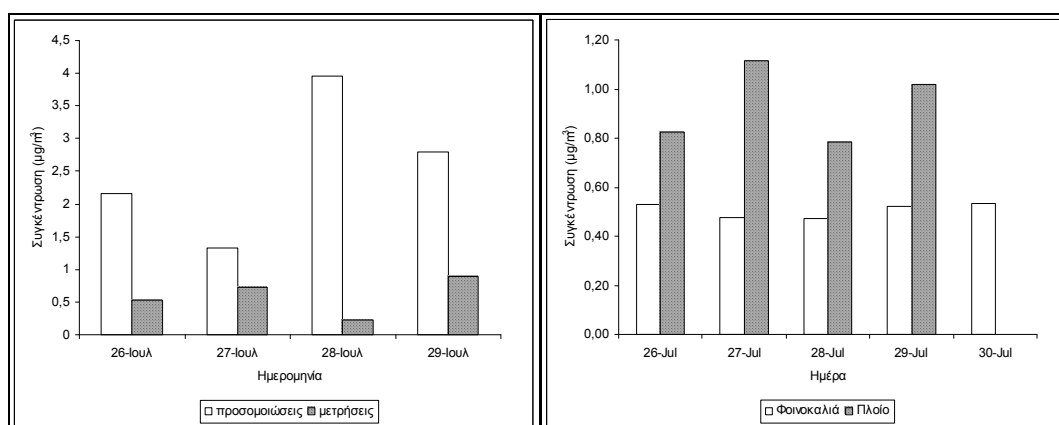
Σχήμα 180: Χρονική μεταβολή μέσης ωριαίας συγκέντρωσης ολικής μάζας, λεπτών και χονδρών ιόντων χλωρίου, στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου¹.



(α)

(β)

Σχήμα 181: Σύγκριση της χρονικής μεταβολής αέριας και σωματιδιακής φάσης χλωρίου, στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 13-16 Ιουλίου¹.



(α)

(β)

Σχήμα 182: Χρονική διακύμανση μέσης ημερήσιας συγκέντρωσης ολικής μάζας σωματιδίων χλωρίου, στο ερευνητικό πλοίο, κατά την περίοδο 26-29 Ιουλίου. (α) Σύγκριση με μετρήσεις². (β) Σύγκριση με σταθμό Φοινοκαλιάς¹.

¹ Προσομοιώσεις.

² Μετρήσεις από Smolik et al., 2003.

Στις προσομοιώσεις, η επίδραση από την προέλευση των αερίων μαζών συνυπολογίζεται μέσω των συγκεντρώσεων στα όρια της πλεγματικής περιοχής (πλευρικά όρια, άνω όριο). Στην περίπτωση των σωματιδιακών ρύπων, οι οριακές συγκεντρώσεις έχουν υπολογιστεί από βιβλιογραφικά δεδομένα και συνεπώς δε λαμβάνεται υπόψη η προέλευση των αερίων μαζών.

Η προέλευση των ιόντων χλωρίου είναι κυρίως φυσική, από τη δράση του ανέμου στην επιφάνεια της θάλασσας. Συνεπώς οι συγκεντρώσεις τους είναι αυξημένες πάνω από το Αιγαίο Πέλαγος. Τα ατμοσφαιρικά επίπεδα των ιόντων χλωρίου μειώνονται σε παραθαλάσσιες περιοχές (Ηράκλειο, σταθμός Φοινοκαλιάς) και γίνονται αμελητέα στη χερσαία ενδοχώρα ηπειρωτικών και μεγάλων νησιωτικών περιοχών (Αθήνα, Κρήτη). Η χωρική αυτή διαφοροποίηση των ιόντων χλωρίου γίνεται εμφανής στα διαγράμματα χωρικής κατανομής τους στην ατμόσφαιρα πάνω από τη ΝΑ Ελλάδα, καθώς και στη σύγκριση των μέσων ημερήσιων ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεών τους πάνω από ξηρά (Σχήμα 179), θάλασσα, την ευρύτερη αστική περιοχή της Αθήνας, του Ηρακλείου και το σταθμό Φοινοκαλιάς (Σχήμα 186). Οι διακυμάνσεις που παρατηρούνται οφείλονται στις μεταβολές του πεδίου ανέμου σε κάθε περιοχή.

Υψηλότερες συγκεντρώσεις χλωρίου βρέθηκαν στο σταθμό Φοινοκαλιάς, σε σχέση με την πόλη του Ηρακλείου, την περίοδο 13-16 Ιουλίου. Σημαντική αύξηση παρατηρήθηκε στις 15 Ιουλίου, λόγω ανέμων που έπνεαν από το Αιγαίο Πέλαγος. Τη δεύτερη θερινή περίοδο η διαφοροποίηση στη μέση τιμή είναι μικρότερη και γενικά δεν υπάρχει τάση υπερίσχυσης της μίας από τις δύο περιοχές. Οι δύο περιοχές είναι παραθαλάσσιες και συνεπώς υπόκεινται γενικά στην ίδια επίδραση από εισροές θαλάσσιου αεροζόλ. Επομένως οι μεταβολές στις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις του Cl^- εξαρτώνται από το τοπικό πεδίο ανέμου της εκάστοτε περιοχής.

Μικρό ποσοστό ιόντων χλωρίου αλληλεπιδρά με την αέρια φάση (HCl), μέσω της αντίδρασης:

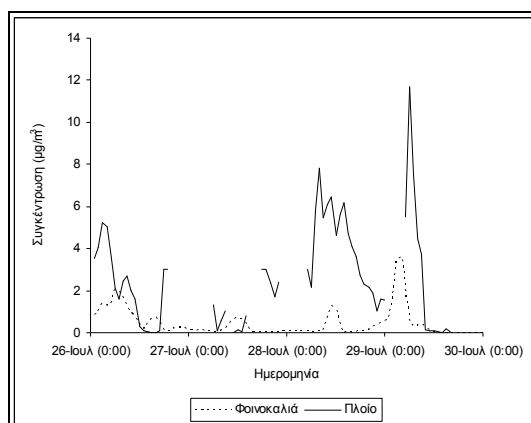


Η συσχέτιση μεταξύ αέριας και σωματιδιακής μορφής χλωρίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 181. Η επίδραση του ανέμου θεωρείται σημαντικότερη, καθώς η ποσότητα HCl είναι πολύ μικρή. Παράδειγμα προέλευσης από αέριο HCl πιθανώς αποτελεί για τα χονδρά σωματίδια η 16^η Ιουλίου, όταν η διέλευση των αερίων μαζών στο σταθμό Φοινοκαλιάς γινόταν από Νότιες διευθύνσεις και συνεπώς η επίδραση του Αιγαίου Πελάγους ήταν περιορισμένη.

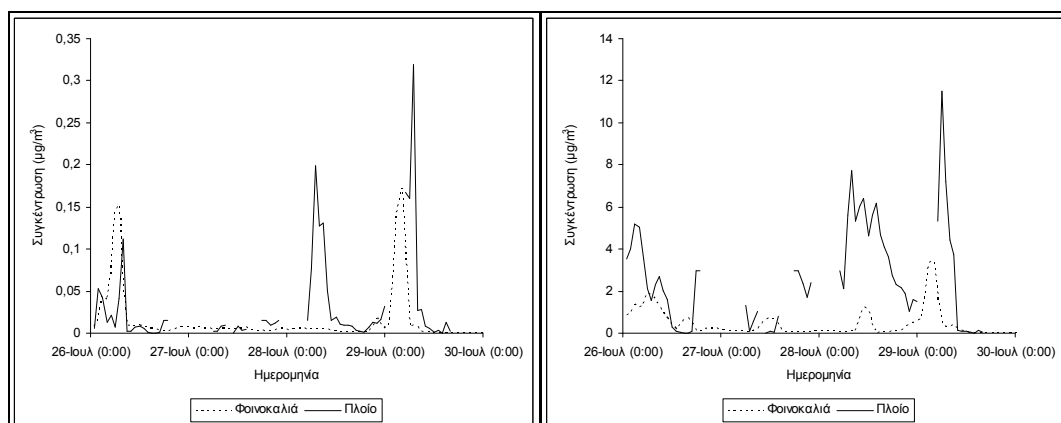
Η επίδραση της μεταφοράς από τον άνεμο είναι δυνατό ναδειχθεί μέσω της συγκριτικής εξέτασης των συγκεντρώσεων χλωρίου στο ερευνητικό πλοίο και στο σταθμό Φοινοκαλιάς. Στο πλοίο η ολική μάζα σωματιδιακής οργανικής ύλης υπολογίστηκε σε $2,64 \mu\text{g}/\text{m}^3$, με λόγο λεπτών προς χονδρά σωματίδια 0,01 (λεπτά σωματίδια: $0,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$, χονδρά σωματίδια: $2,61 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Οι μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις χλωρίου στις δύο περιοχές μεταβάλλονται κατά τρόπο ανάλογο με τα υπόλοιπα σωματίδια (συμφωνία μεταξύ των δύο περιοχών στις 26 και 29 Ιουλίου). Η ασυμφωνία μεταξύ προσομοιώσεων και πειράματος, στη συγκριτική εξέταση των συγκεντρώσεων στις δύο περιοχές, οφείλεται σε αδυναμία σωστής πρόβλεψης ή ακολούθησης πορείας ανάλογης της προέλευσης των αερίων μαζών κατά τη διενέργεια των μετρήσεων. Όπως ήταν αναμενόμενο, η συγκέντρωση της ολικής μάζας ιόντων χλωρίου βρέθηκε αυξημένη στο ερευνητικό πλοίο.

Η κατά μέγεθος κατανομή μάζας στο σταθμό Φοινοκαλιάς κατατάσσει τα ιόντα χλωρίου σχεδόν αποκλειστικά στα χονδρά σωματίδια, σε συμφωνία με τις αναλύσεις των μετρήσεων (Σχήματα 185, 185α). Μικρή μετατόπιση προς μικρότερα σωματίδια παρατηρήθηκε τη δεύτερη περίοδο. Δεν παρατηρείται σημαντική διαφοροποίηση στην κατανομή μεταξύ πλοίου και σταθμού Φοινοκαλιάς (Σχήμα 187β), με εξαίρεση μικρή σχετική αύξηση των μεγαλύτερων σωματιδίων. Περιορισμός σε μεγαλύτερα σωματίδια διαπιστώνεται στην ξηρά (Σχήμα 187δ), πιθανώς λόγω έλλειψης τοπικής παραγωγής και αλληλεπίδρασης, με την πάροδο του χρόνου, των ιόντων, με άλλα σωματίδια (για παράδειγμα νερό). Ανάλογη συμπεριφορά παρατηρείται μεταξύ της Αθήνας και του παραθαλάσσιου σταθμού Φοινοκαλιάς, όπου η Αθήνα, ως μη παραθαλάσσια περιοχή, προσομοιάζει περισσότερο τη συμπεριφορά της ενδοχώρας της Κρήτης, με ακόμα μεγαλύτερο περιορισμό σε μεγαλύτερα μεγέθη σωματι-

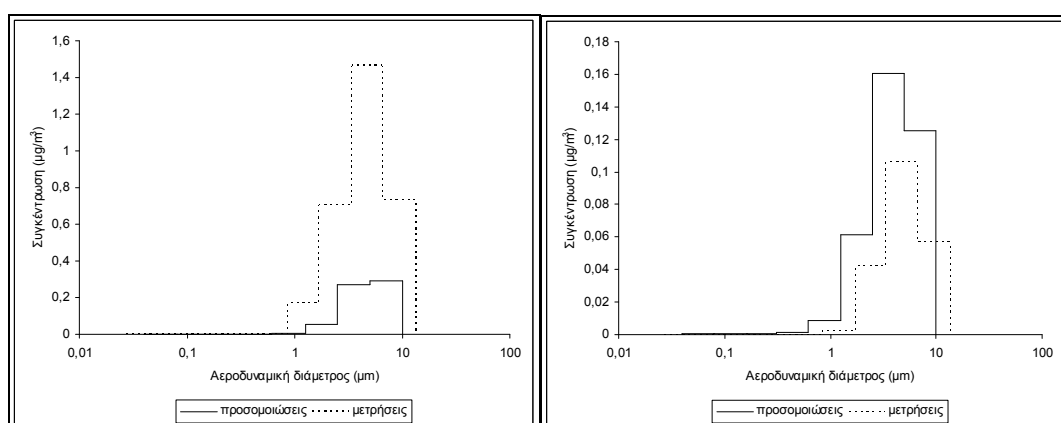
δίων (Σχήμα 187γ). Με εξαίρεση τον υπολογισμό χαμηλότερων επιπέδων στην πόλη του Ηρακλείου, δεν διαφοροποιείται η κατανομή μάζας των ιόντων χλωρίου στις δύο περιοχές (Σχήμα 187α).



Σχήμα 183: Χρονική μεταβολή μέσης ωριαίας συγκέντρωσης ολικής μάζας σωματιδίων χλωρίου στο ερευνητικό πλοίο, κατά την περίοδο 26-29 Ιουλίου. Σύγκριση με τις αντίστοιχες ποσότητες στο σταθμό Φοινοκαλιάς¹.



Σχήμα 184: Χρονική μεταβολή μέσης ωριαίας συγκέντρωσης (α) λεπτών και (β) χονδρών σωματιδίων στοιχειακού άνθρακα στο ερευνητικό πλοίο, κατά την περίοδο 26-29 Ιουλίου. Σύγκριση με τις αντίστοιχες ποσότητες στο σταθμό Φοινοκαλιάς¹.

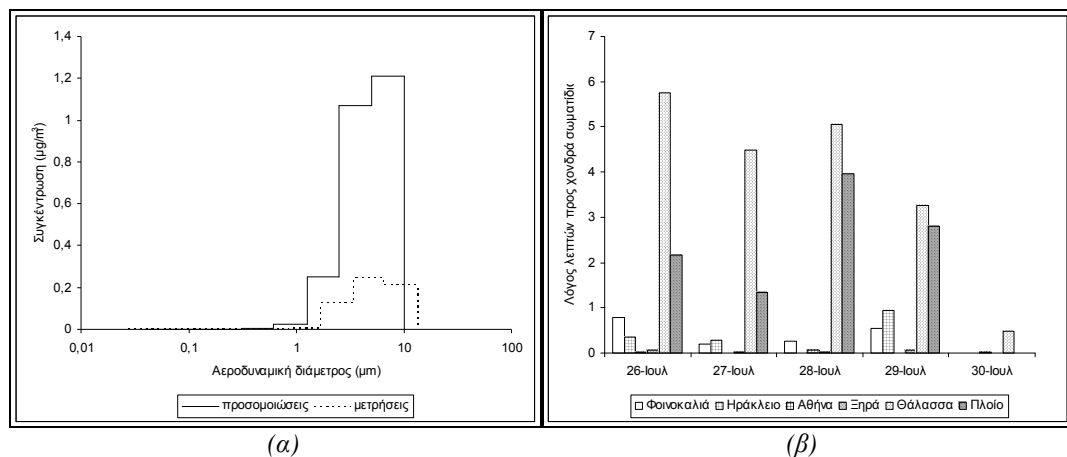


(α)

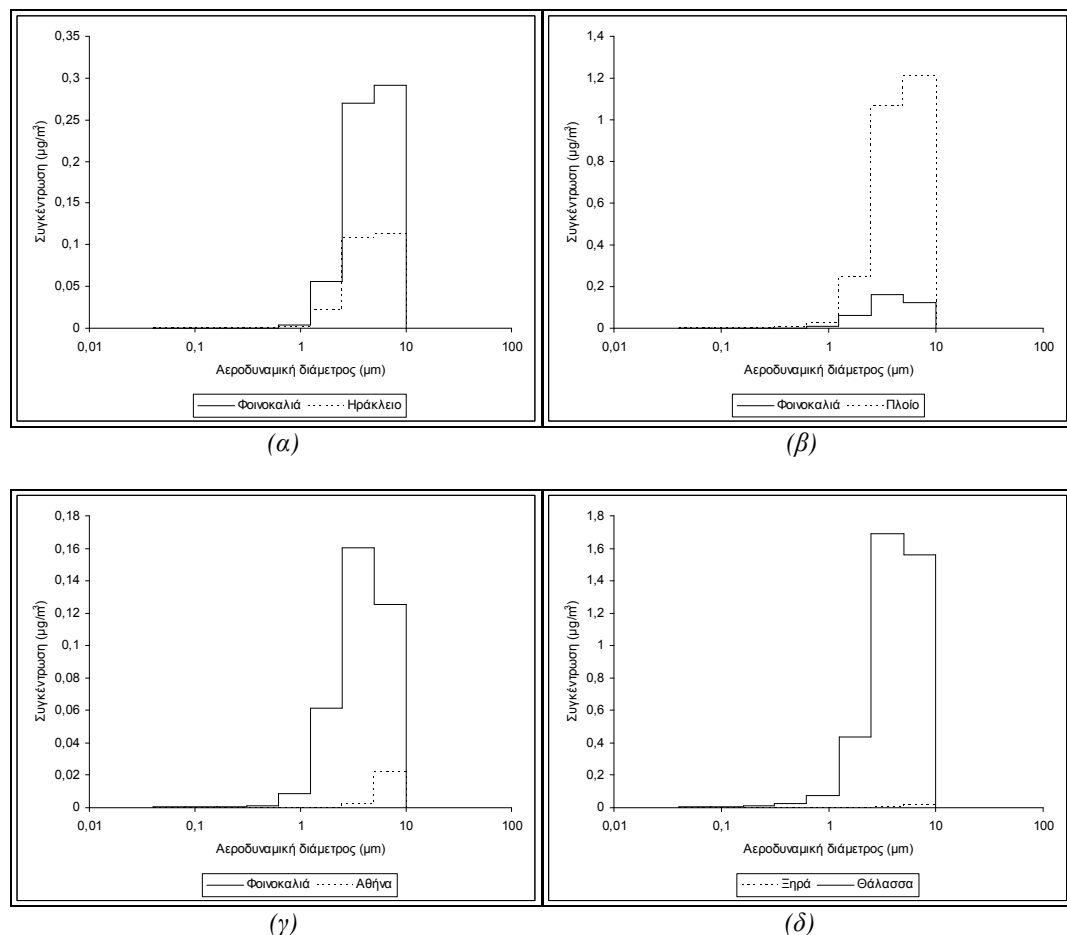
(β)

Σχήμα 185: Κατανομή ως προς το μέγεθος της μάζας των σωματιδίων χλωρίου στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου¹.

¹ Προσομοιώσεις.



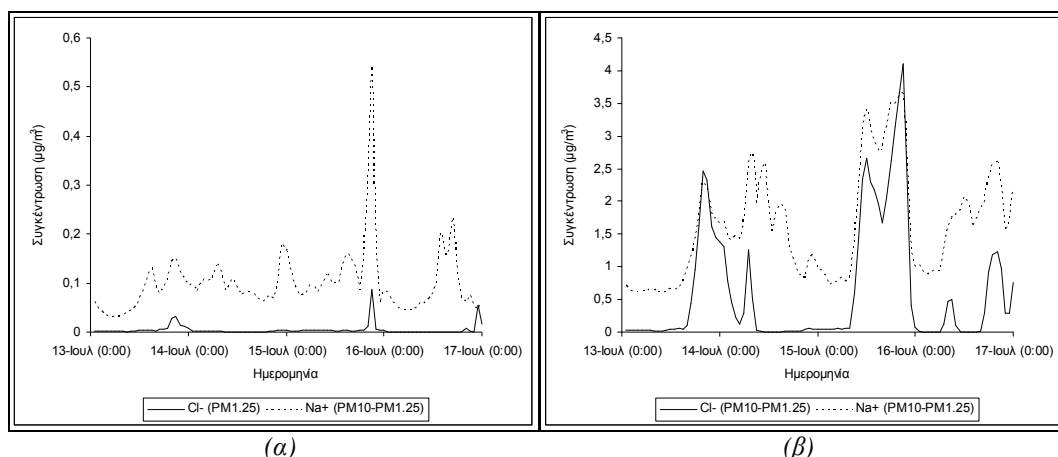
Σχήμα 186: (α) Κατανομή ως προς το μέγεθος της μάζας των σωματιδίων χλωρίου στο ερευνητικό πλοίο, κατά την περίοδο 26-29 Ιουλίου. Σύγκριση με μετρήσεις¹. (β) Ημερήσια διακύμανση του λόγου λεπτών προς χονδρά σωματίδια χλωρίου, σε διάφορα περιβάλλοντα, κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου².



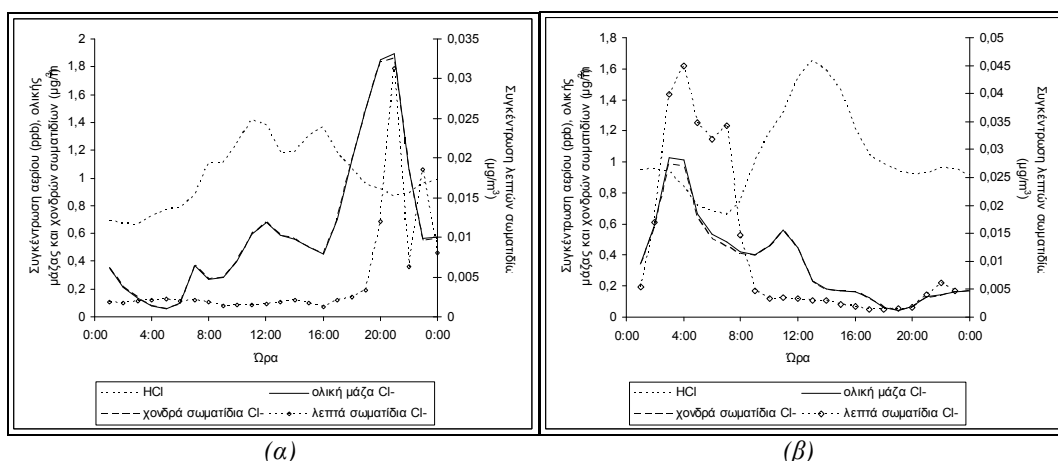
Σχήμα 187: Κατανομή ως προς το μέγεθος της μάζας των σωματιδίων χλωρίου, σε διάφορα περιβάλλοντα, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β), (γ), (δ) 26-30 Ιουλίου².

¹ Μετρήσεις από Smolik et al., 2003.

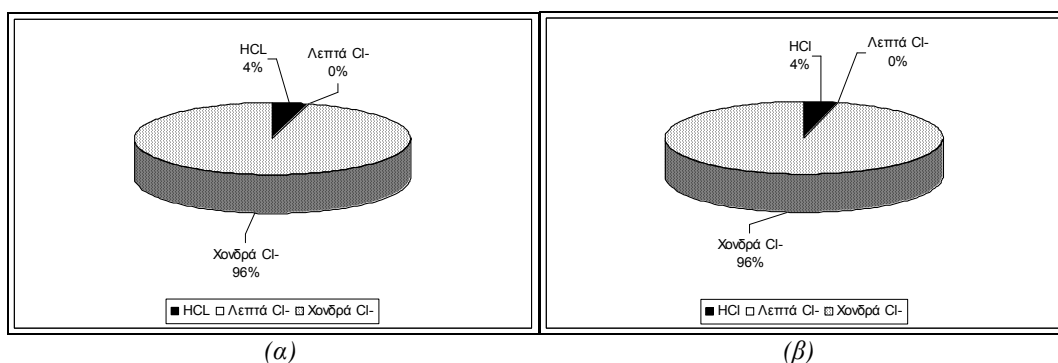
² Προσομοιώσεις.



Σχήμα 188: Σύγκριση της χρονικής μεταβολής των σωματιδίων θαλασσίου αεροζόλ (Na^+ , Cl^-), στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 13-16 Ιουλίου¹.



Σχήμα 189: Ημερήσια διακύμανση ολικής μάζας, λεπτών και χονδρών σωματιδίων χλωρίου στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου¹.



Σχήμα 190: Ξηρή εναπόθεση αέριας και σωματιδιακής φάσης του χλωρίου στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου και (β) 26-30 Ιουλίου¹.

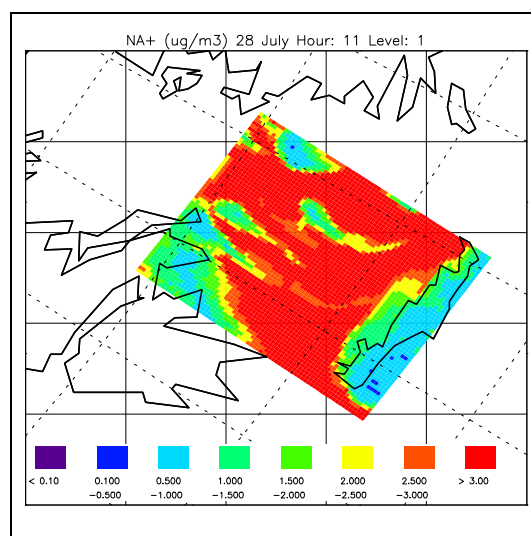
Λόγω κοινής προελεύσεως και επιδράσεων από τον άνεμο, υπάρχει συσχέτιση με τα σωματίδια νατρίου όλων των μεγεθών (Σχήμα 188). Ο βαθμός συσχέτισης μεταξύ Na^+ και Cl^- βρέθηκε 0,81 και 0,72, για τις δύο περιόδους, αντίστοιχα. Συσχέτιση παρατηρήθηκε επίσης με χονδρά ιόντα NO_3^- (στις 15 Ιουλίου) και με σωματίδια σκόνης στις 13 Ιουλίου, προφανώς λόγω της εξάρτησής τους από τον άνεμο. Ασυμφωνία με σωματίδια σκόνης διαπιστώθηκε στις 16 Ιουλίου.

¹ Προσομοιώσεις.

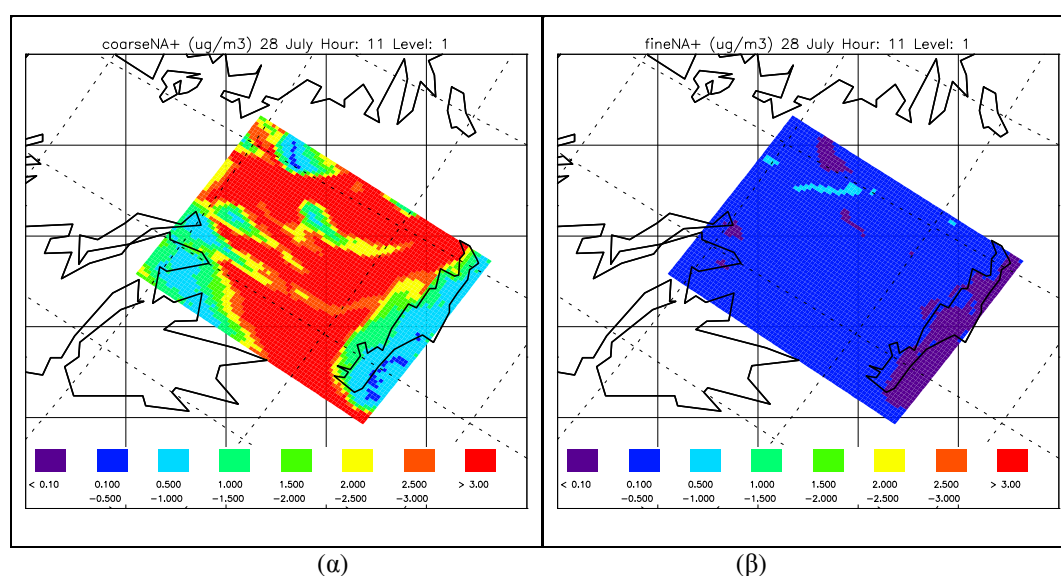
Λόγω της εξάρτησης κυρίως από τον άνεμο και σε μικρότερο μόνο βαθμό από το αέριο υδροχλώριο, η ημερήσια διακύμανση των ιόντων χλωρίου δεν εμφανίζει σταθερό προφίλ. Ενδεικτικά παρουσιάζεται η σύγκριση της ημερήσιας διακύμανσης αέριας και σωματιδιακής φάσης ιόντων χλωρίου κατά τις εξεταζόμενες περιόδους, στο σταθμό Φοινοκαλιάς (Σχήμα 189).

Η ξηρή εναπόθεση του χλωρίου εξαρτάται, όπως ήταν αναμενόμενο, από τα χονδρά σωματίδια. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι η ατμοσφαιρική συγκέντρωση των λεπτών σωματιδίων χλωρίου είναι τόσο μικρή, ώστε η εναπόθεσή της να είναι μικρότερη από την εναπόθεση της αέριας φάσης (HCl).

IV.2 Σωματίδια νατρίου

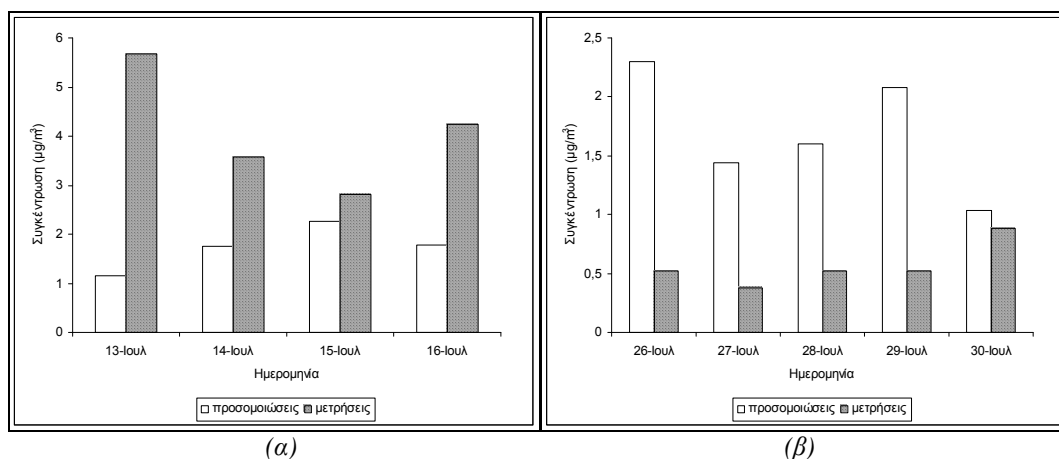


Σχήμα 191: Χωρική κατανομή μέσης ωριαίας συγκέντρωσης ολικής μάζας σωματιδίων νατρίου, στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, κατά τη θερινή περίοδο προσομοιώσεων¹.

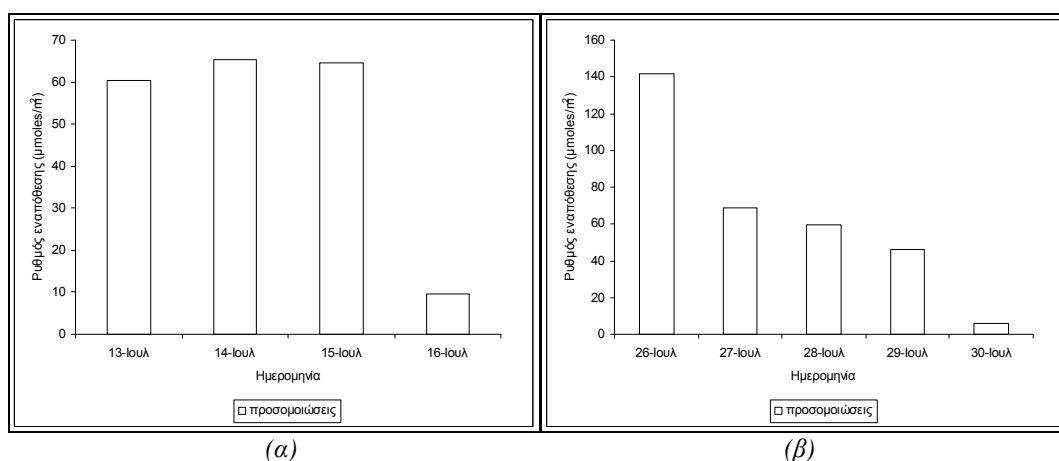


Σχήμα 192: Χωρική κατανομή μάζας (α) χονδρών και (β) λεπτών σωματιδίων νατρίου (Na^+), στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, κατά τη θερινή περίοδο προσομοιώσεων¹.

¹ Προσομοιώσεις.



Σχήμα 193: Χρονική διακύμανση μέσης ημερήσιας συγκέντρωσης ολικής μάζας σωματιδίων νατρίου στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου. Σύγκριση με μετρήσεις¹.



Σχήμα 194: Χρονική διακύμανση μέσου ημερήσιου ρυθμού ροής εναπόθεσης ολικής μάζας σωματιδίων νατρίου στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου².

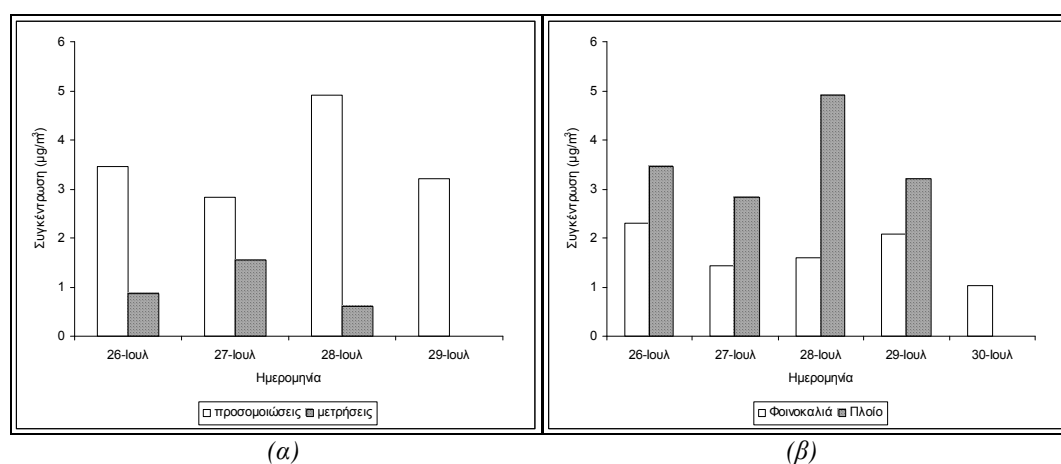
Κατά την περίοδο 13-16 Ιουλίου, η μέση ημερήσια συγκέντρωση ιόντων νατρίου στο σταθμό Φοινοκαλιάς βρέθηκε ίση προς $1,71 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (σφάλμα: 52,06%), από τα οποία $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ αντιστοιχούσαν σε μάζα λεπτών και $1,61$ σε μάζα χονδρών ιόντων. Η κατάσταση δε διαφοροποιήθηκε σημαντικά κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου, με ολική μάζα ίση προς $1,63 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (λεπτά σωματίδια: 0,11, χονδρά σωματίδια: 1,52). Ο λόγος λεπτών προς χονδρά σωματίδια κυμάνθηκε μεταξύ $\sim 0,06$ - $0,07$ και το ποσοστό χονδρών σωματιδίων επί της ολικής μάζας μεταξύ 93%-94%.

Σε πολλές περιπτώσεις διαπιστώνεται ότι η συμπεριφορά των ιόντων νατρίου δε συμπίπτει με τη συμπεριφορά των ιόντων χλωρίου. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι στα ιόντα νατρίου δεν παρατηρείται η δραματική μείωση που σημειώθηκε στις συγκεντρώσεις των ιόντων χλωρίου την 30^η Ιουλίου (μετρήσεις). Υπάρχει υποτίμηση των συγκεντρώσεων νατρίου κατά την περίοδο 13-16 Ιουλίου και υπερτίμηση κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου, όμως, σε αντίθεση με την περίπτωση του χλωρίου, η σύγκριση με τις αναλύσεις των μετρήσεων είναι βελτιωμένη κατά την πρώτη περίοδο προσομοιώσεων. Η πτωτική τάση των ιόντων χλωρίου την περίοδο 14-15 Ιουλίου αντικαθίσταται από αυξητική τάση των ιόντων νατρίου. Ανάλογη συμπεριφορά δε διαπιστώθηκε στις μετρήσεις και μπορεί να αποδοθεί στην αλληλεπίδραση αέριας και σωματιδιακής φάσης του χλωρίου, καθώς η επικράτηση Δυτικών ανέμων κατά την περίοδο αυτή δεν επέτρεψε σημαντική επιρροή από θαλάσσια υδροσταγονίδια στο σταθμό Φοινοκαλιάς, καθώς οι οριακές συγκεντρώσεις είναι υποτιμημένες στην περίπτωση του θαλάσσιου αεροζόλ ή γιατί κατά τη διέλευσή τους πάνω από την Κρήτη τα θαλάσσια σωματίδια

¹ Μετρήσεις από Smolik et al., 2003.

² Προσομοιώσεις.

εναποτίθενται και δε μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις. Επίσης στις προσομοιώσεις το πεδίο ανέμου δεν είναι τόσο αναλυτικό, ώστε να επιτρέπει την ανάλυση φαινομένων τοπικού χαρακτήρα. Η εξέταση αναλυτικότερου πεδίου ανέμου, το οποίο χρησιμοποιήθηκε στο πρόγραμμα SUB-AERO (Kallos, 2003) έδειξε τοπικά επίδραση του ανέμου από την πλευρά της θάλασσας. Η τάση υποτίμησης των συγκεντρώσεων Na^+ από το μοντέλο UAM-AERO, πιθανώς οφείλεται σε μειωμένες εκπομπές ή τιμές υποβάθρου. Η αβεβαιότητα που εντοπίζεται στις προσπάθειες υπολογισμού των εκπομπών υδροσταγονιδίων θαλασσίου αεροζόλ (μέχρι πρόσφατα γινόταν μόνο για τα μεγαλύτερων διαστάσεων σωματίδια), εισάγει ανακρίβειες στα αποτελέσματα των μοντέλων αέριας ρύπανσης.



Σχήμα 195: Χρονική διακύμανση μέσης ημερήσιας συγκέντρωσης ολικής μάζας σωματιδίων νατρίου στο ερευνητικό πλοίο, κατά την περίοδο 26-29 Ιουλίου. (α) Σύγκριση με μετρήσεις¹. (β) Σύγκριση με σταθμό Φοινοκαλιάς².

Στο ερευνητικό πλοίο, η ολική μάζα νατρίου υπολογίστηκε σε $3,61 \mu\text{g}/\text{m}^3$, με λόγο λεπτών προς χονδρά σωματίδια 0,08 (λεπτά σωματίδια: $0,27 \mu\text{g}/\text{m}^3$, χονδρά σωματίδια: $3,33 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Οι μετρήσεις ήταν μηδενικές για την 29^η Ιουλίου και παραλείφθηκαν ως ανακριβείς. Χρονική συσχέτιση μεταξύ πλοίου και σταθμού Φοινοκαλιάς διαπιστώνεται στις περιπτώσεις που οι άνεμοι είναι ΒΔ, οπότε οι αέριες μάζες διέρχονται, πριν την άφιξή τους στο σταθμό, από την ατμόσφαιρα πάνω από την πορεία πλεύσης. Ο ρυθμός εναπόθεσης εμφανίζει διαφορετικό προφίλ από το ρυθμό του χλωρίου και ενδεχομένως επιδρά στις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις του νατρίου σε μεγαλύτερο βαθμό. Υψηλότερες συγκεντρώσεις νατρίου σημειώθηκαν με ανέμους Βόρειους και ΒΔ. Η αύξηση στις 15 Ιουλίου πιθανώς οφείλεται στη μεταφορά υψηλών συγκεντρώσεων από Δυτικές διευθύνσεις (Μεσόγειος θάλασσα, δυτικά πλευρικά όρια).

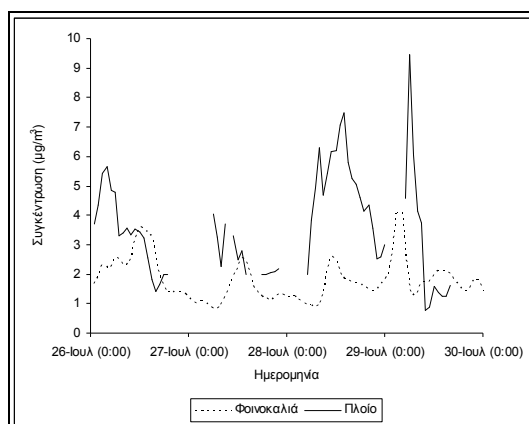
Λόγω κοινής προελεύσεως και επιδράσεων από τον άνεμο, υπάρχει συσχέτιση με τα σωματίδια χλωρίου όλων των μεγεθών. Η συσχέτιση μεταξύ ιόντων νατρίου και χλωρίου, σε συνδυασμό με την ταχύτητα του ανέμου, που αποτελεί το κύριο αίτιο εμφάνισής τους στην ατμόσφαιρα παραθαλάσσιων περιοχών, παρουσιάστηκε στο Σχήμα 188. Όπως ήταν αναμενόμενο, η μεταβολή των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων των ιόντων νατρίου ακολουθεί συμπεριφορά ανάλογη με τα ιόντα χλωρίου. Δεν παρατηρείται όμως ίδιου μεγέθους μείωση στις συγκεντρώσεις τους σε μη θαλάσσια περιβάλλοντα, αποτέλεσμα το οποίο ενισχύει την άποψη ότι υπάρχει μετατροπή σωματιδιακού χλωρίου σε αέριο (HCl). Αντίθετα, η μείωση των συγκεντρώσεων Na^+ οφείλεται κυρίως σε ξηρή εναπόθεση.

Διαπιστώθηκε έλλειμμα ιόντων χλωρίου στο σταθμό Φοινοκαλιάς, το οποίο ερμηνεύεται πιθανώς μέσω της αλληλεπίδρασης του νιτρικού οξέος με τα θαλάσσια υδροσταγονίδια, η οποία οδηγεί σε μετατροπή του σωματιδιακού χλωρίου σε αέριο HCl . Σε μια προσπάθεια επιβεβαίωσης της αλληλεπίδρασης μεταξύ HNO_3 και NaCl , εξετάστηκε ο βαθμός συσχέτισης μεταξύ της περισσειας των ιόντων Na^+ με τα ιόντα NO_3^- , η τιμή του οποίου βρέθηκε 0,79 και 0,91 για τις περιόδους 13-16 και

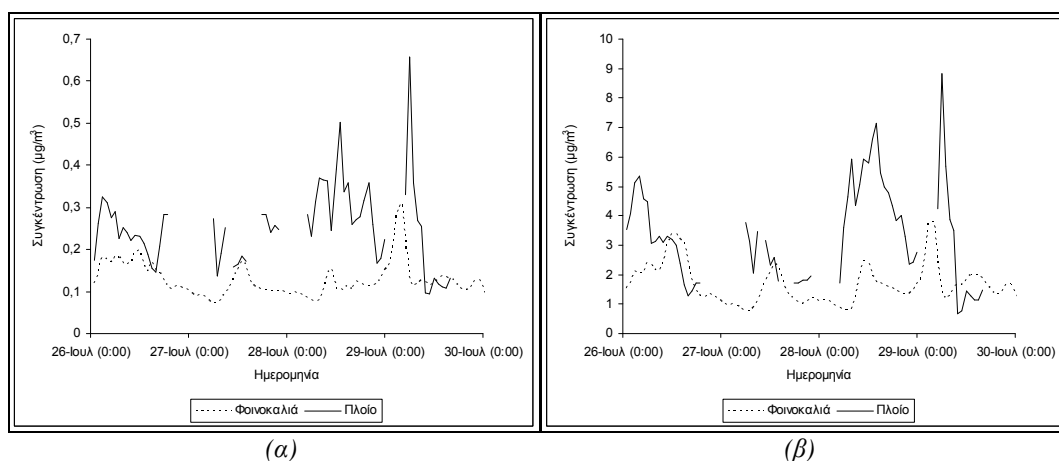
¹ Μετρήσεις από Smolik et al., 2003.

² Προσομοιώσεις.

26-30 Ιουλίου, αντίστοιχα, επιβεβαιώνοντας τον παραπάνω ισχυρισμό. Σε ανάλογα συμπεράσματα κατέληξαν και άλλοι ερευνητές για την ίδια περιοχή (Kouvarakis et al. (2002); Bardouki et al. (2003) (τιμή ~0,7)) Ο λόγος Na^+/Cl^- βρέθηκε ίσος προς 4,7 κατά τη θερινή περίοδο.



Σχήμα 196: Χρονική μεταβολή μέσης ωριαίας συγκέντρωσης ολικής μάζας σωματιδίων νατρίου στο ερευνητικό πλοίο, κατά την περίοδο 26-29 Ιουλίου. Σύγκριση με τις αντίστοιχες ποσότητες στο σταθμό Φοινοκαλιάς¹.

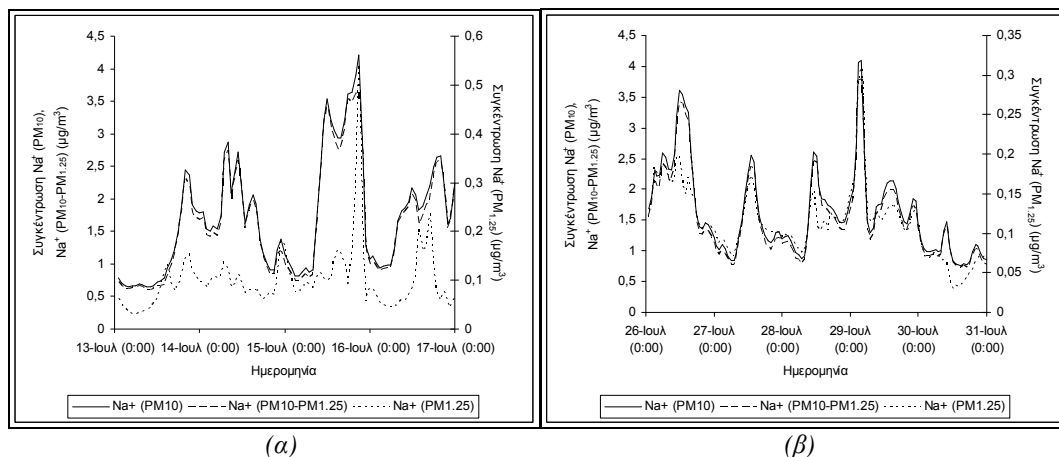


Σχήμα 197: Χρονική μεταβολή μέσης ωριαίας συγκέντρωσης (α) λεπτών και (β) χονδρών σωματιδίων νατρίου στο ερευνητικό πλοίο, κατά την περίοδο 26-29 Ιουλίου. Σύγκριση με τις αντίστοιχες ποσότητες στο σταθμό Φοινοκαλιάς¹.

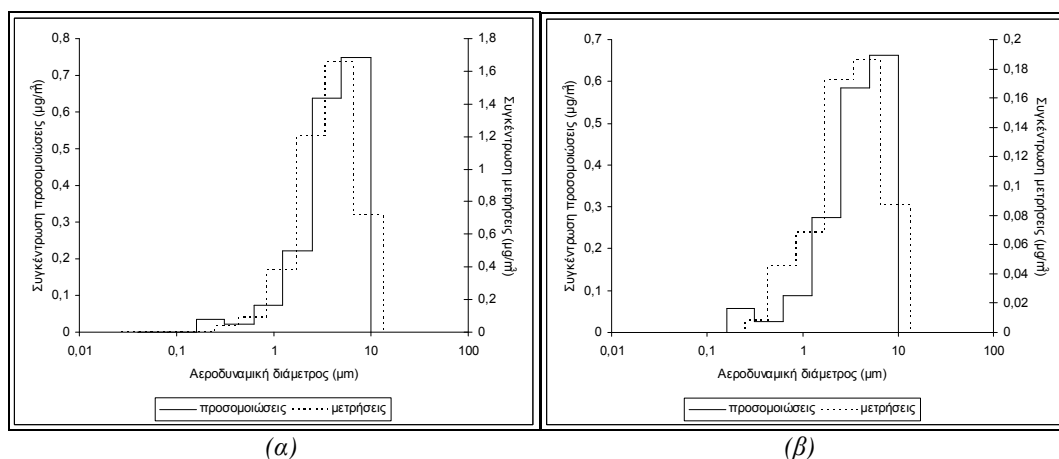
Η προέλευση των σωματιδίων αυτών από τη δράση του ανέμου στην επιφάνεια της θάλασσας αποτελεί το αίτιο για τα μεγάλα μεγέθη στα οποία ανιχνεύονται στην ατμόσφαιρα. Η κατανομή είναι μονή (monomodal) (Σχήμα 199), με μέγιστη συμμετοχή από σωματίδια αεροδυναμικών διαμέτρων μεταξύ 2,5-10 μm , σε συμφωνία, γενικά, με τις αναλύσεις των μετρήσεων. Μικρή σχετική αύξηση των μικρότερων μεγεθών διαπιστώνεται κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου.

Αυξημένη συμμετοχή στην ολική μάζα από σωματίδια αεροδυναμικών διαμέτρων 2,5-5 μm , καθώς και πολύ μικρή συμμετοχή λεπτών σωματιδίων, υπάρχει στο πλοίο «Αιγαίο» (Σχήμα 200). Εμφάνιση μικρών συγκεντρώσεων λεπτών σωματιδίων παρατηρήθηκε και στο σταθμό Φοινοκαλιάς. Η συμπεριφορά των κατανομών μάζας σε διαφορετικές περιοχές προσομοιάζει τη συμπεριφορά των ιόντων χλωρίου και δεν θα επεκταθούμε περισσότερο.

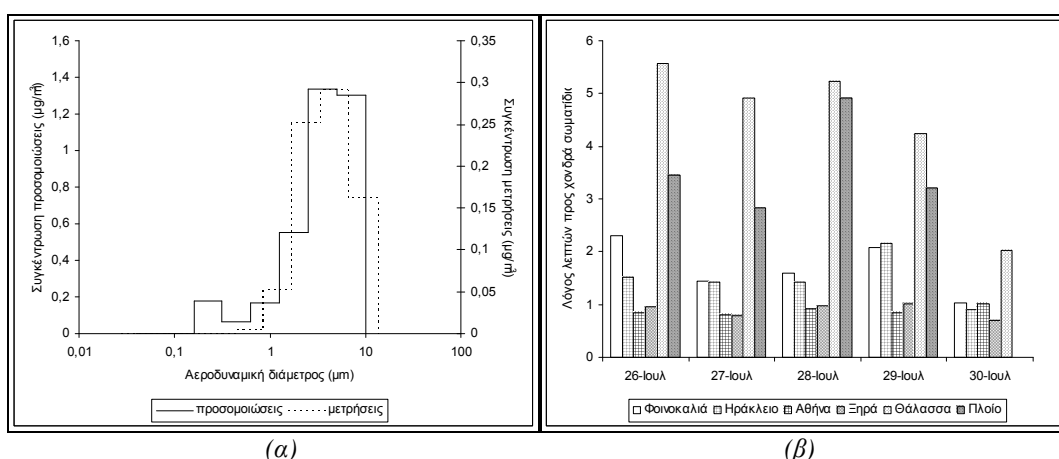
¹ Προσομοιώσεις.



Σχήμα 198: Χρονική μεταβολή μέσης ωριαίας συγκέντρωσης ολικής μάζας, λεπτών και χονδρών ιόντων νατρίου στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου¹.



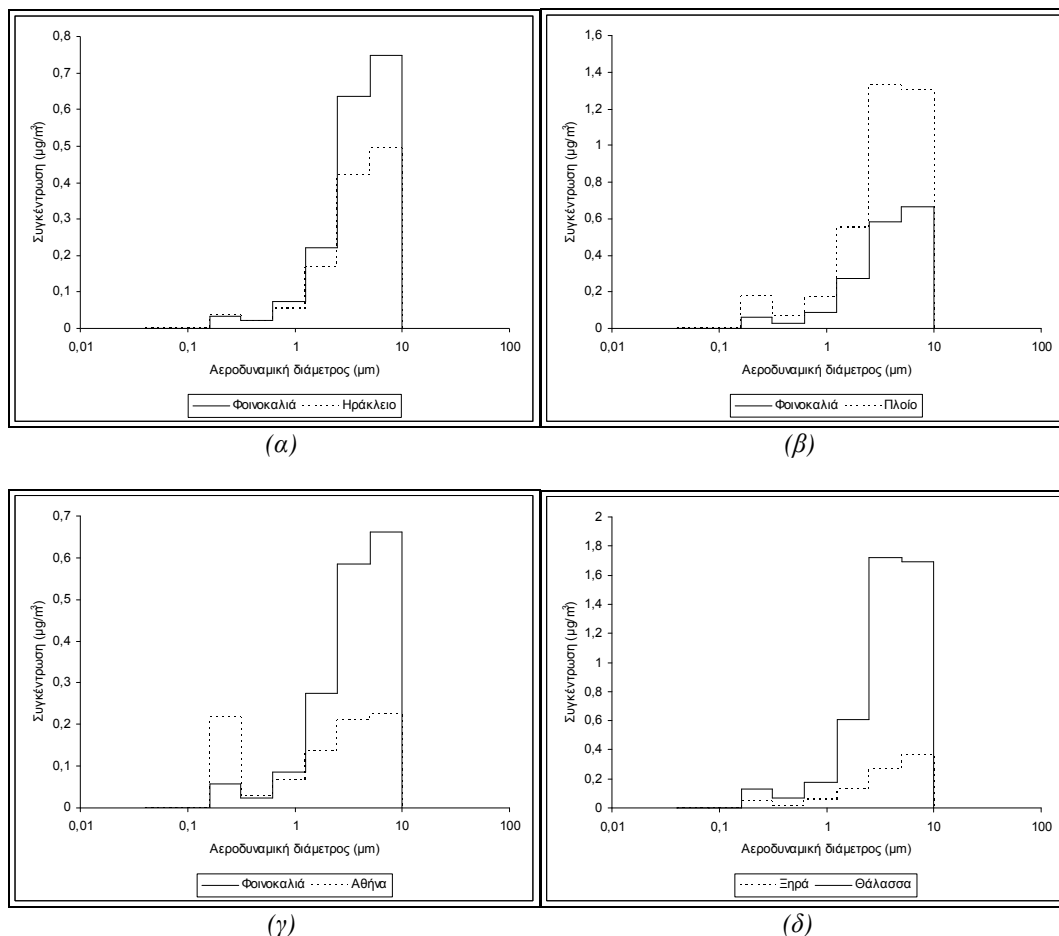
Σχήμα 199: Κατανομή ως προς το μέγεθος της μάζας των σωματιδίων νατρίου στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου¹.



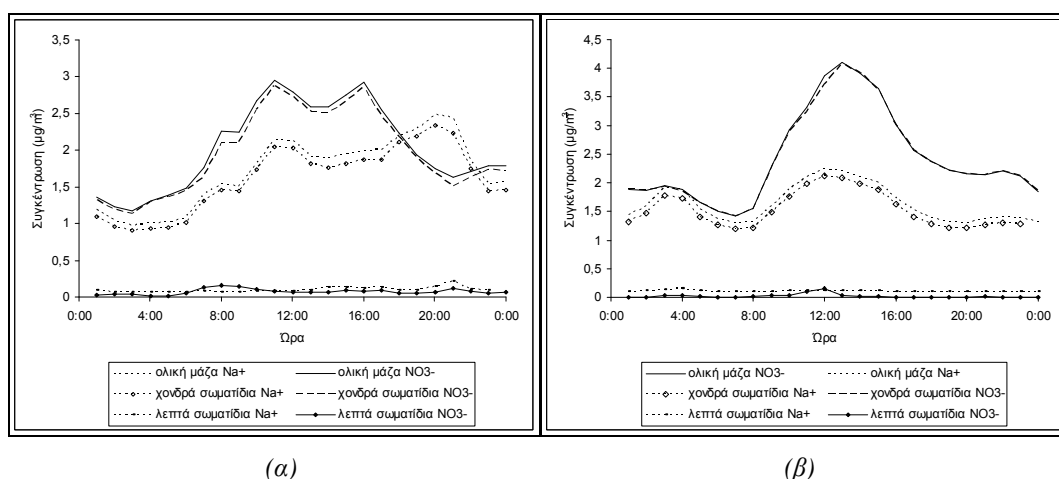
Σχήμα 200: (α) Κατανομή ως προς το μέγεθος της μάζας των σωματιδίων νατρίου στο ερευνητικό πλοίο, κατά την περίοδο 26-29 Ιουλίου. Σύγκριση με μετρήσεις². (β) Ημερήσια διακύμανση του λόγου λεπτών προς χονδρά σωματίδια νατρίου, σε διάφορα περιβάλλοντα, κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου¹.

¹ Προσομοιώσεις.

² Μετρήσεις από Smolik et al., 2003.



Σχήμα 201: Κατανομή ως προς το μέγεθος της μάζας των σωματιδίων νατρίου σε διάφορα περιβάλλοντα, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β), (γ), (δ) 26-30 Ιουλίου¹.



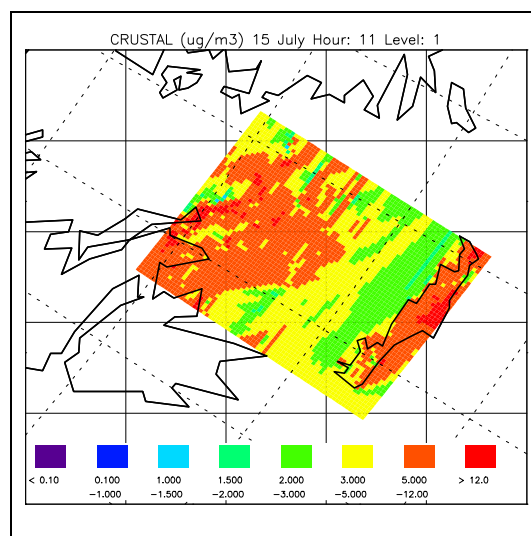
Σχήμα 202: Ημερήσια διακύμανση νιτρικών σωματιδίων και ιόντων νατρίου στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου και (β) 26-30 Ιουλίου¹.

Η ημερήσια διακύμανση των ιόντων νατρίου (Σχήμα 202) μεταβάλλεται ανάλογα με τη διεύθυνση και την ταχύτητα του ανέμου και συνεπώς δεν είναι δυνατό να εξαχθούν γενικότερα συμπεράσματα για την περιοχή. Παρατηρείται συσχετισμός της ημερήσιας διακύμανσης ιόντων νατρίου με νιτρικά ιόντα, η οποία διαφοροποιείται ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων. Γίνεται επίσης εμφανής η

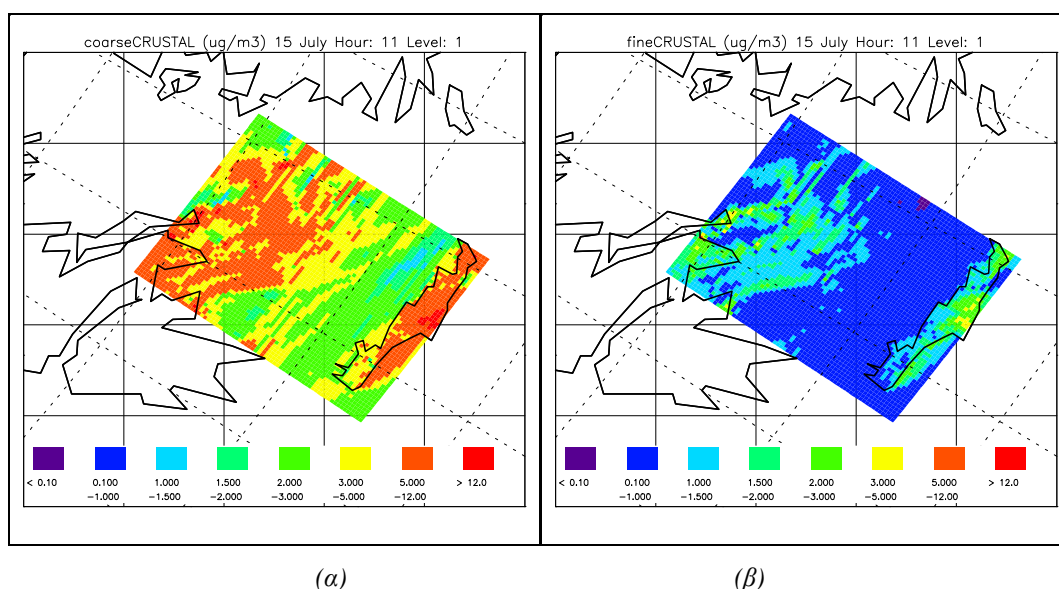
¹ Προσομοιώσεις.

επίδραση της ημερήσιας πορείας του αερίου HNO_3 , η οποία πιθανώς ευθύνεται για τις διαφορές στις κατανομές των δύο ιόντων.

IV.3 Σωματίδια σκόνης



Σχήμα 203: Χωρική κατανομή μέσης ωριαίας συγκέντρωσης ολικής μάζας σωματιδίων επαναιωρούμενης σκόνης, στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, κατά τη θερινή περίοδο προσομοιώσεων¹.



Σχήμα 204: Χωρική κατανομή μάζας (α) χονδρών και (β) λεπτών σωματιδίων επαναιωρούμενης σκόνης, στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, κατά τη θερινή περίοδο προσομοιώσεων¹.

Τα σωματίδια σκόνης θεωρήθηκε ότι αποτελούνται από οξείδια του αργίλου (Al_2O_3), του πυριτίου (SiO_2), του σιδήρου (Fe_2O_3), του τιτανίου (TiO_2) και από ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3) και υπολογίστηκαν, στην περίπτωση των μετρήσεων, σύμφωνα με τη σχέση:

$$\begin{aligned} \text{Συγκέντρωση σωματιδίων σκόνης} &= \\ &= 16 * (1,90 * \text{Al} + 2,15 * \text{Si} + 1,41 * \text{Ca} + 1,67 * \text{Ti} + 2,09 * \text{Fe}) \end{aligned} \quad (89)$$

Η προέλευση της σκόνης σχετίζεται με τη διάβρωση που υφίσταται το έδαφος από τον άνεμο και συνεπώς οι εκπομπές της είναι πρωτογενείς και οι συγκεντρώσεις της στις διάφορες περιοχές καθορίζονται από το τοπικό πεδίο ανέμου. Η προσομοίωση των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων επαναιωρού-

¹ Προσομοιώσεις.

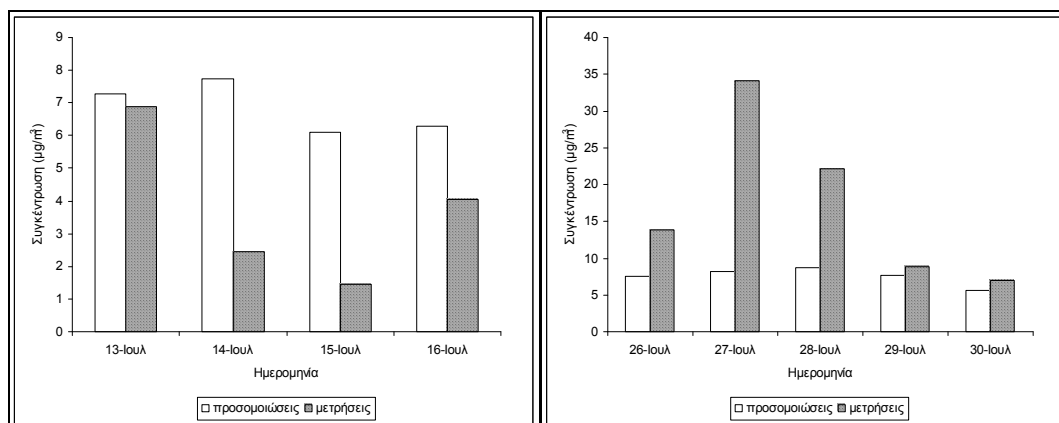
μενης σκόνης στην περιοχή της Μεσογείου αποτελεί ιδιαίτερα δύσκολο εγχείρημα, λόγω της συχνής επίδρασης από Αφρικανικά νέφη σκόνης, η παρουσία των οποίων είναι δύσκολο να συνυπολογιστεί από τα μοντέλα ποιότητας της ατμόσφαιρας. Πέρα από την άμεση επιβολή δυσχερειών στον υπολογισμό των συγκεντρώσεών της, η παρουσία μεγάλων συγκεντρώσεων σωματιδίων σκόνης σε μια περιοχή μεταβάλλει, μέσω της διεργασίας της συσσωμάτωσης, την κατανομή μεγέθους της μάζας και των υπόλοιπων σωματιδίων. Επιπρόσθετα, αέρια απορροφώνται ή προσροφώνται στην επιφάνεια των σωματιδίων, με αποτέλεσμα την πλασματική μείωση της ατμοσφαιρικής συγκέντρωσής τους στην εξεταζόμενη περιοχή. Οι διαφοροποιήσεις αυτές στο μέγεθος (και συνεπώς στην ολική μάζα) των σωματιδίων, αλλά και στις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις των αερίων συστατικών, εισάγει επιπρόσθετες δυσχέρειες στις προσομοιώσεις που πραγματοποιούνται με μοντέλα αέριας ρύπανσης.

Η εξεταζόμενη θερινή περίοδος χαρακτηρίζεται από την επίδραση Αφρικανικών αερίων μαζών κατά τη 13^η Ιουλίου και κατά την περίοδο 27-28 Ιουλίου. Οι προσομοιώσεις, όπως έχει αναφερθεί, δεν συνυπολογίζουν την επίδραση αυτή, με αποτέλεσμα να παρατηρείται υποτίμηση των ατμοσφαιρικών επιπέδων επαναιωρούμενης σκόνης στο σταθμό Φοινοκαλιάς. Η υποτίμηση είναι μεγαλύτερη σε ημέρες (27 και 28 Ιουλίου) της δεύτερης χρονικής περιόδου προσομοιώσεων, όταν μετρήθηκαν μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις σκόνης έως και $34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ στο σταθμό Φοινοκαλιάς. Όμως η σύγκλιση με τις μετρήσεις τις υπόλοιπες ημέρες είναι πολύ καλή, με αποτέλεσμα το σφάλμα να είναι μικρότερο την περίοδο αυτή (43%).

Ο υπολογισμός των εκπομπών σκόνης βασίστηκε σε ειδικό αλγόριθμο (Ενότητα 3, §4.5.3). Μετά τη διαπίστωση υπερτίμησης των εκπομπών, εισήχθηκε μείωσή τους κατά έναν παράγοντα ίσο προς 5. Όπως έχει αναφερθεί στη θεωρητική εισαγωγή, στη διεθνή βιβλιογραφία υπάρχει μεγάλη αβεβαιότητα αναφορικά με τις εκπομπές σκόνης (EPA, 2003). Επομένως, οι εκπομπές ποσοτικοποιήθηκαν σύμφωνα με τη συγκέντρωση σκόνης που έχει μετρηθεί στην περιοχή. Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων, για τις ημέρες που η επίδραση από Αφρικανικές αέριες μάζες δεν ήταν σημαντική, εμφανίζονται ελαφρώς υπερτιμημένα κατά την πρώτη θερινή περίοδο, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι η υπερτίμηση των εκπομπών ήταν μεγαλύτερη από τον παράγοντα 5. Η απόκλιση όμως από τις μετρήσεις δεν είναι σημαντική.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων, η μέση ημερήσια τιμή των συγκεντρώσεων σκόνης κυμάνθηκε σε σχετικά σταθερά επίπεδα, κατά τη διάρκεια της θερινής περιόδου ($6,85 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (13-16 Ιουλίου) και $7,56 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (26-30 Ιουλίου)). Η σταθερότητα αυτή είναι φυσιολογική για περιόδους χωρίς έντονες μεταβολές της διεύθυνσης και της ταχύτητας του ανέμου. Η ολική μάζα λεπτών και χονδρών σωματιδίων υπολογίστηκε σε $1,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και $5,65 \mu\text{g}/\text{m}^3$, αντίστοιχα, για την πρώτη θερινή περίοδο και $1,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και $6,16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ αντίστοιχα, για τη δεύτερη θερινή περίοδο. Παρατηρήθηκαν σταθερά ποσοστά λεπτών σωματιδίων επί της ολικής μάζας σκόνης (83%-82%), με λόγο λεπτών προς χονδρά σωματίδια $\sim 0,22$.

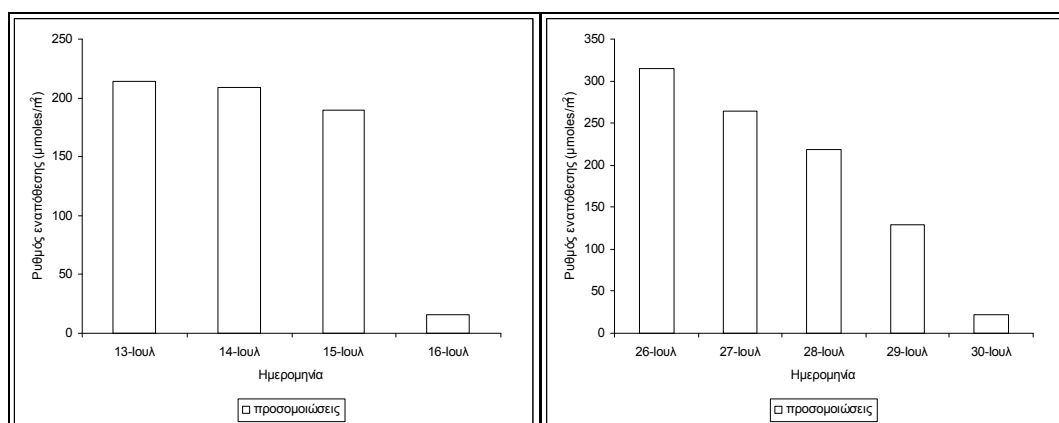
Λόγω της εξάρτησης από τον άνεμο, η χρονική μεταβολή λεπτών και χονδρών σωματιδίων είναι κοινή (Σχήμα 207). Διαπιστώθηκαν υψηλότεροι ρυθμοί εναπόθεσης από τα υπόλοιπα σωματίδια, πιθανώς λόγω του μεγέθους και της μεγάλης συγκέντρωσης των σωματιδίων σκόνης στην περιοχή. Στο ερευνητικό πλοίο η ολική μάζα επαναιωρούμενης σκόνης υπολογίστηκε σε $9,15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (σφάλμα: 46,30%), με λόγο λεπτών προς χονδρά σωματίδια ανάλογο με το λόγο στο σταθμό Φοινοκαλιάς (0,2) και ολική μάζα λεπτών και χονδρών σωματιδίων ίση προς $1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και $7,65 \mu\text{g}/\text{m}^3$, αντίστοιχα. Παρατηρείται απόκλιση από τις μετρήσεις την περίοδο 28-29 Ιουλίου, προφανώς λόγω της Αφρικανικής προέλευσης των αερίων μαζών που επέδρασαν στις μετρήσεις στο πλοίο την περίοδο αυτή (Σχήμα 207α). Την 29^η Ιουλίου η επίδραση από το νέφος σκόνης υπήρχε ακόμα στο πλοίο, σε αντίθεση με την περιοχή Φοινοκαλιάς (Σχήμα 205β). Αντίθετη συμπεριφορά παρατηρήθηκε την 27^η Ιουλίου, όταν οι Αφρικανικές αέριες μάζες δεν είχαν διεισδύσει στα γεωγραφικά πλάτη του Αιγαίου Πελάγους όπου βρισκόταν το ερευνητικό σκάφος. Η μεταβολή της μέσης ημερήσιας συγκέντρωσης σωματιδίων σκόνης στο σταθμό Φοινοκαλιάς προσομοιάζει τη μεταβολή τους στο ερευνητικό πλοίο (Σχήμα 207β).



(α)

(β)

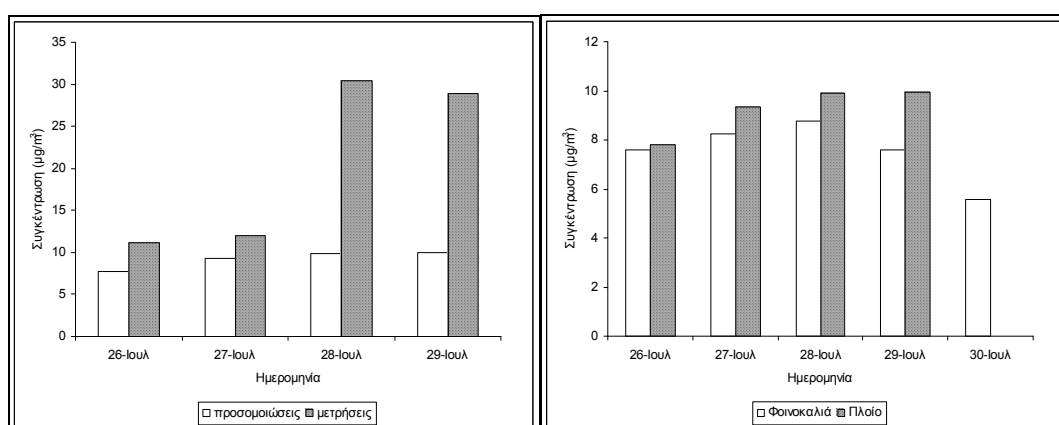
Σχήμα 205: Χρονική διακύμανση μέσης ημερήσιας συγκέντρωσης ολικής μάζας σωματιδίων σκόνης στο σταθμό Φοινεοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου και (β) 26-30 Ιουλίου. Σύγκριση με μετρήσεις¹.



(α)

(β)

Σχήμα 206: Χρονική διακύμανση μέσου ημερήσιου ρυθμού εναπόθεσης ολικής μάζας σωματιδίων σκόνης στο σταθμό Φοινεοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου².



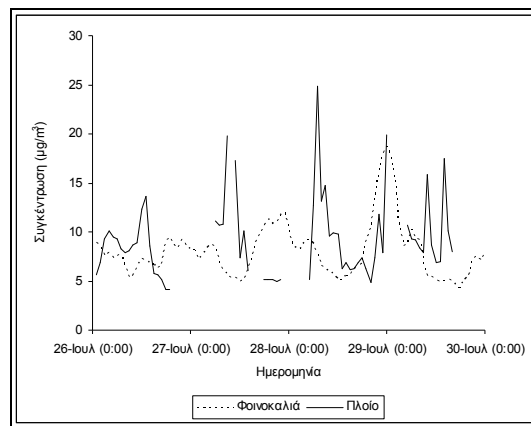
(α)

(β)

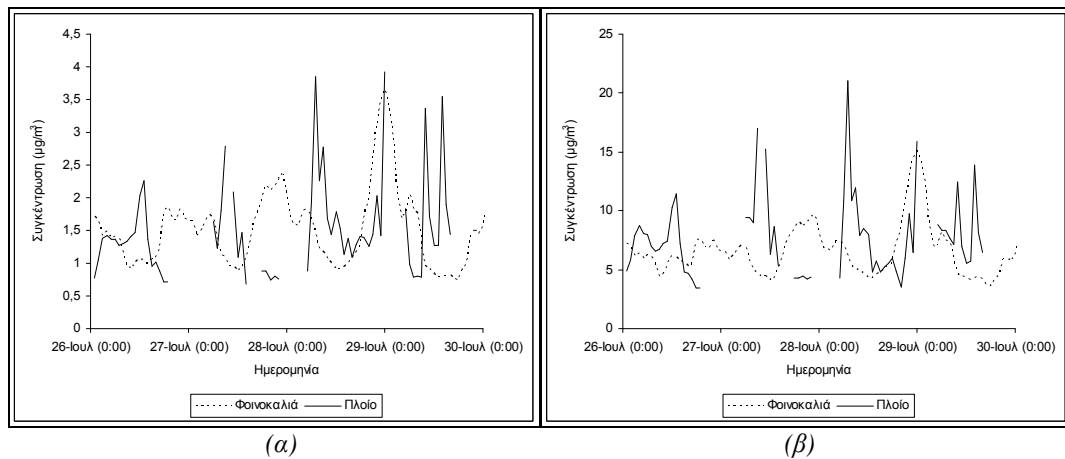
Σχήμα 207: Χρονική διακύμανση μέσης ημερήσιας συγκέντρωσης ολικής μάζας σωματιδίων σκόνης στο ερευνητικό πλοίο, κατά την περίοδο 26-29 Ιουλίου. (α) Σύγκριση με μετρήσεις¹. (β) Σύγκριση με σταθμό Φοινεοκαλιάς².

¹ Μετρήσεις από Smolik et al., 2003.

² Προσομοιώσεις.



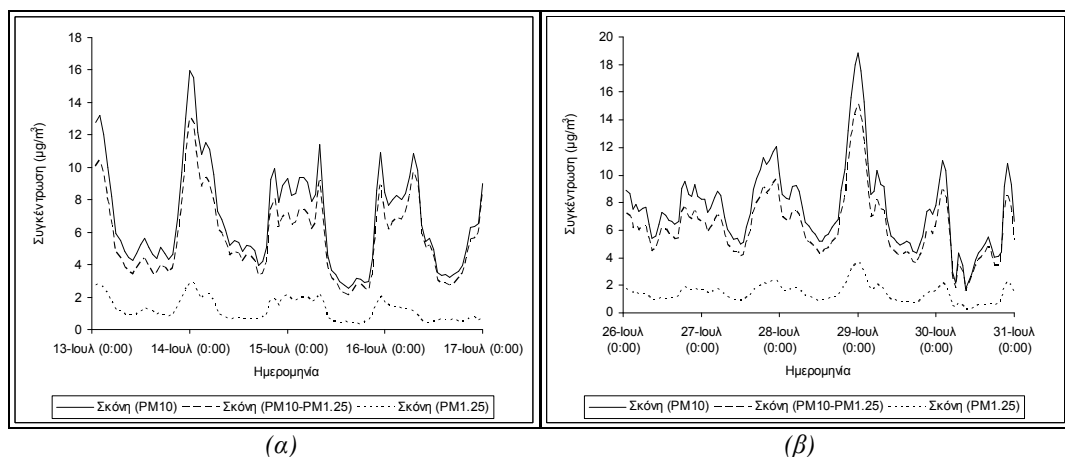
Σχήμα 208: Χρονική μεταβολή μέσης ωριαίας συγκέντρωσης ολικής μάζας σωματιδίων σκόνης στο ερευνητικό πλοίο, κατά την περίοδο 26-29 Ιουλίου. Σύγκριση με τις αντίστοιχες ποσότητες στο σταθμό Φοινοκαλιάς¹.



(α)

(β)

Σχήμα 209: Χρονική μεταβολή μέσης ωριαίας συγκέντρωσης (α) λεπτών και (β) χονδρών σωματιδίων σκόνης στο ερευνητικό πλοίο, κατά την περίοδο 26-29 Ιουλίου. Σύγκριση με τις αντίστοιχες ποσότητες στο σταθμό Φοινοκαλιάς¹.

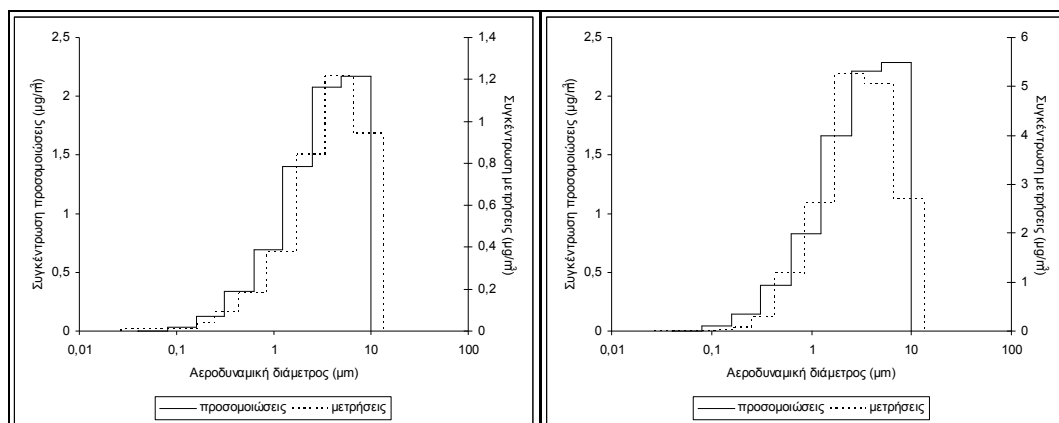


(α)

(β)

Σχήμα 210: Χρονική μεταβολή μέσης ωριαίας συγκέντρωσης ολικής μάζας, λεπτών και χονδρών σωματιδίων επαναιωρούμενης σκόνης στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου¹.

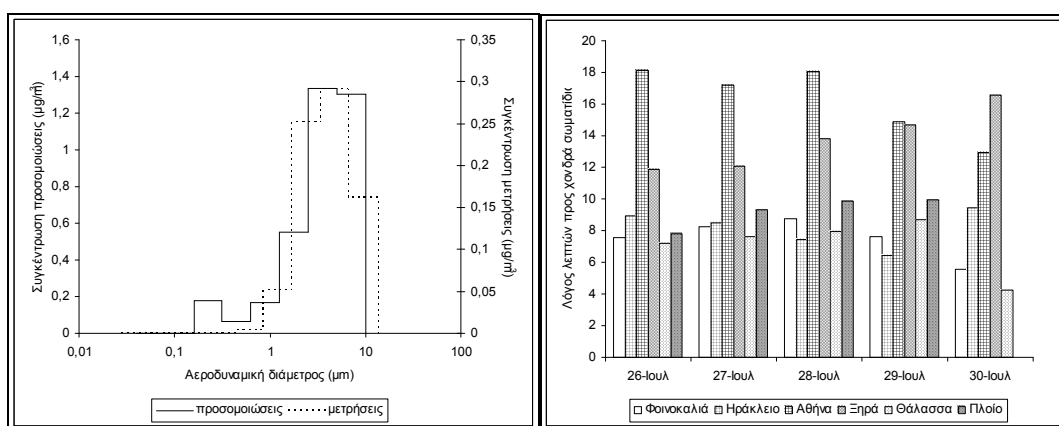
¹ Προσομοιώσεις.



(α)

(β)

Σχήμα 211: Κατανομή ως προς το μέγεθος της μάζας των σωματιδίων σκόνης στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου¹.



(α)

(β)

Σχήμα 212: (α) Κατανομή ως προς το μέγεθος της μάζας των σωματιδίων σκόνης στο ερευνητικό πλοίο, κατά την περίοδο 26-29 Ιουλίου. Σύγκριση με μετρήσεις². (β) Ημερήσια διακύμανση του λόγου λεπτών προς χονδρά σωματίδια σκόνης, σε διάφορα περιβάλλοντα, κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου¹.

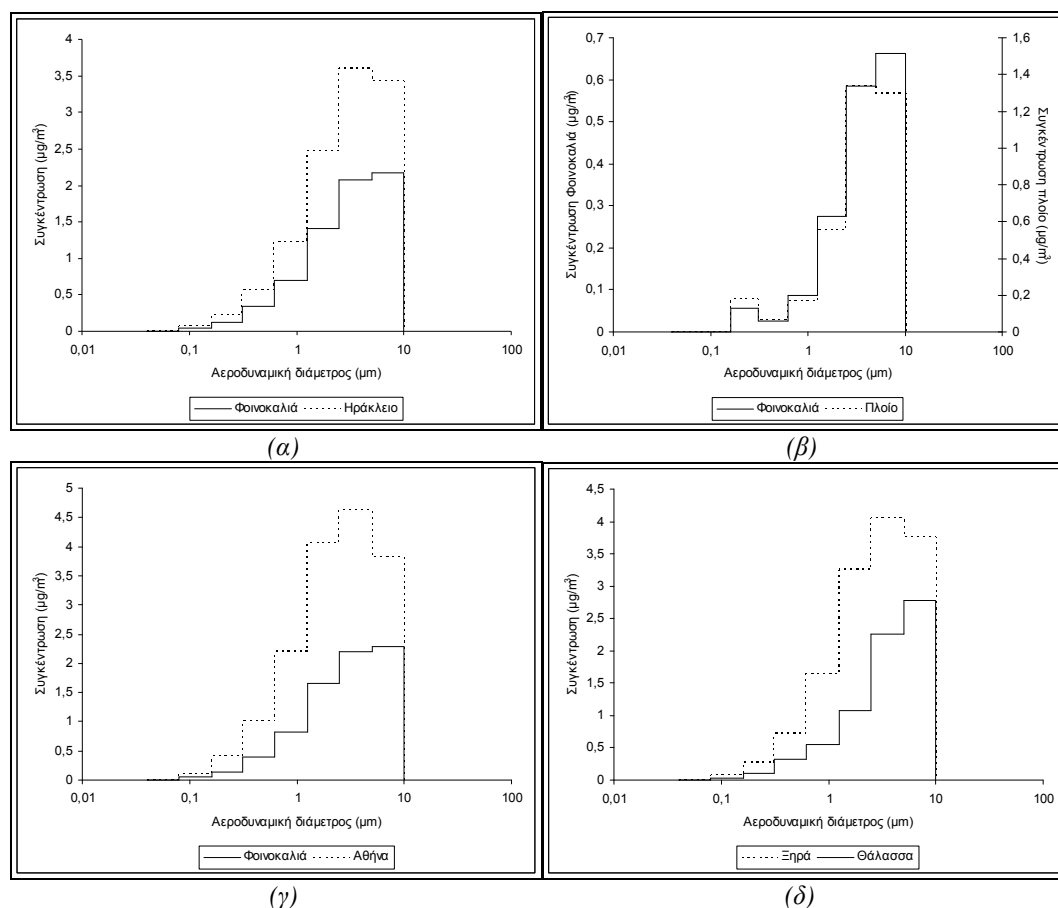
Λόγω της προέλευσής τους από φυσικές πηγές, τα σωματίδια σκόνης ανήκουν γενικά στην κατηγορία των χονδρών σωματιδίων. Η κατανομή μάζας είναι μονή (monomodal), με μέγιστο στην περιοχή 2,5-10 μm , κατά την περίοδο 13-16 Ιουλίου, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των πειραματικών αναλύσεων (Σχήμα 211). Μικρή μετατόπιση προς μικρότερα μεγέθη σωματιδίων, η οποία μετρήθηκε κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου, οφείλεται στα σωματίδια από το νέφος σκόνης. Η κατανομή μεγέθους σωματιδίων σκόνης που έχουν μεταφερθεί από μεγάλες αποστάσεις εξαρτάται από την ταχύτητα του ανέμου, η οποία καθορίζει τη δυνατότητα επαναιώρησης και διατήρησης στην ατμόσφαιρα ενός σωματιδίου σκόνης. Σε γενικές γραμμές, η δυνατότητα μεταφοράς σωματιδίων σε μεγάλες αποστάσεις μειώνεται με την αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων και η κατανομή των μεγεθών σε περιπτώσεις Αφρικανικών νεφών σκόνης είναι συνήθως μετατοπισμένες προς μικρότερα μεγέθη. Παρά τις ιδιαιτερότητες της χρονικής αυτής περιόδου, η σύμπτωση με τα αποτελέσματα των μετρήσεων πεδίου είναι αρκετά ικανοποιητική.

Λόγω της προέλευσης των σωματιδίων σκόνης από το έδαφος, η χωρική κατανομή τους εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το περιβάλλον στο οποίο γίνεται αναφορά. Παράλληλα όμως, η μεταφορά των

¹ Προσομοιώσεις.

² Μετρήσεις από Smolik et al., 2003.

σωματιδίων από τον άνεμο έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνισή τους και σε θαλάσσιες περιοχές. Η ημερήσια συγκέντρωση σωματιδίων σκόνης εμφανίζεται αυξημένη σε περιβάλλοντα μακριά από θάλασσα (Αθήνα, Κρήτη) (Σχήμα 212β). Ακολουθούν οι παραθαλάσσιες περιοχές (Ηράκλειο, σταθμός Φοινοκαλιάς) και τέλος οι θαλάσσιες περιοχές. Εξαιρεση αποτελεί το πλοίο, το οποίο βρίσκεται υπό την επίδραση ηπειρωτικών αερίων μαζών. Μικρές διαφοροποιήσεις από την παραπάνω διαπίστωση οφείλονται στην επίδραση του ανέμου στις παρατηρούμενες τιμές.



Σχήμα 213: Κατανομή ως προς το μέγεθος της μάζας των σωματιδίων σκόνης σε διάφορα περιβάλλοντα, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β), (γ), (δ) 26-30 Ιουλίου¹.

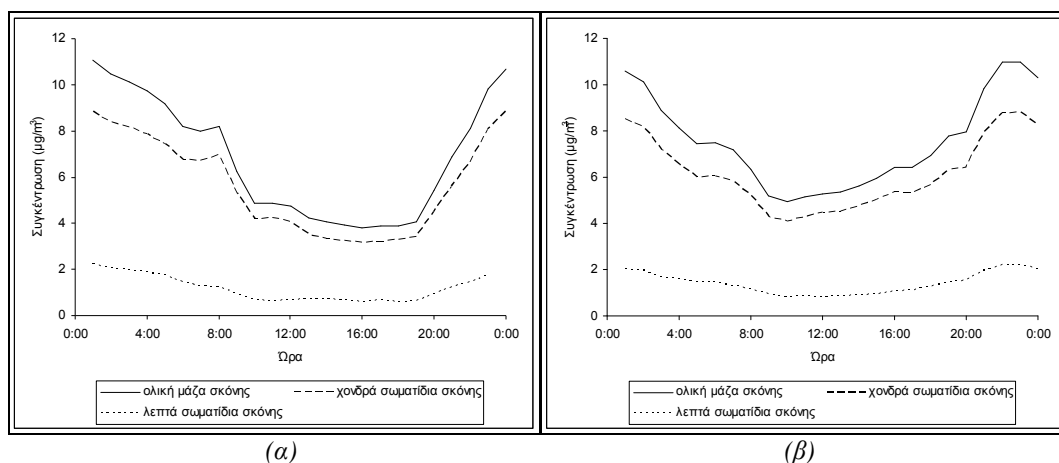
Η κατανομή των σωματιδίων σκόνης (Σχήμα 213) δε φαίνεται να διαφοροποιείται σημαντικά ανάλογα με τη χρήση γης, με εξαίρεση τις περιοχές οι οποίες βρίσκονται μακριά από θάλασσα, όπου η μεγαλύτερη συγκέντρωση μάζας οφείλεται σε σωματίδια διαμέτρων 2,5-5 μm , με αυξημένη συμμετοχή των σωματιδίων μεγεθών 1,25-2,5 μm . Αύξηση των χονδρών σωματιδίων παρατηρείται στο πλοίο, σε σχέση με το σταθμό Φοινοκαλιάς και την πόλη του Ηρακλείου.

Παρατηρήθηκε συμμεταβολή των λεπτών σωματιδίων σκόνης και του στοιχειακού άνθρακα, η οποία αποδίδεται στην κοινή φύση της προέλευσής τους (πρωτογενείς εκπομπές), που έχει ως αποτέλεσμα την εξάρτηση των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεών τους από τη δράση του ανέμου. Ανάλογη συμπεριφορά δε διαπιστώθηκε για τα χονδρά σωματίδια ή την ολική μάζα τους. Πιθανώς τα αίτια της διαφοροποίησης να σχετίζονται με μεταφορά των λεπτών σωματιδίων από άλλες περιοχές (Αθήνα) και τοπική προέλευση (ενδοχώρα Κρήτης) για τα χονδρά σωματίδια. Λόγω των διαφορετικών πηγών προελεύσεως των σωματιδίων σκόνης και στοιχειακού άνθρακα (φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές, αντίστοιχα), δεν παρατηρείται συμμεταβολή για συγκεντρώσεις προερχόμενες από τοπικές πηγές. Λόγω του μεγέθους της, η σκόνη θεωρείται ότι καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τις μεταβολές της ολικής

¹ Προσομοιώσεις.

σωματιδιακής μάζας σε μια περιοχή. Ο συντελεστής συσχέτισης μεταξύ της ολικής μάζας PM και της σκόνης βρέθηκε $R=0,6$.

Η ημερήσια διακύμανση των σωματιδίων σκόνης (Σχήμα 214) δεν είναι σταθερή, καθώς εξαρτάται από τον άνεμο. Κατά τη θερινή περίοδο προσομοιώσεων στην περιοχή του σταθμού Φοινοκαλιάς, παρατηρήθηκαν αυξημένες συγκεντρώσεις σκόνης κατά τη διάρκεια της νύχτας, οι οποίες πιθανώς συνδέονται με τη μείωση του ύψους αναμίξεως μετά τη δύση του ήλιου. Παρατηρείται μικρή αύξηση τις πρώτες πρωινές ώρες, η οποία είναι μεγαλύτερη για την περιοχή της Αθήνας.



Σχήμα 214: Ημερήσια διακύμανση ολικής μάζας, λεπτών και χονδρών σωματιδίων σκόνης στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου¹.

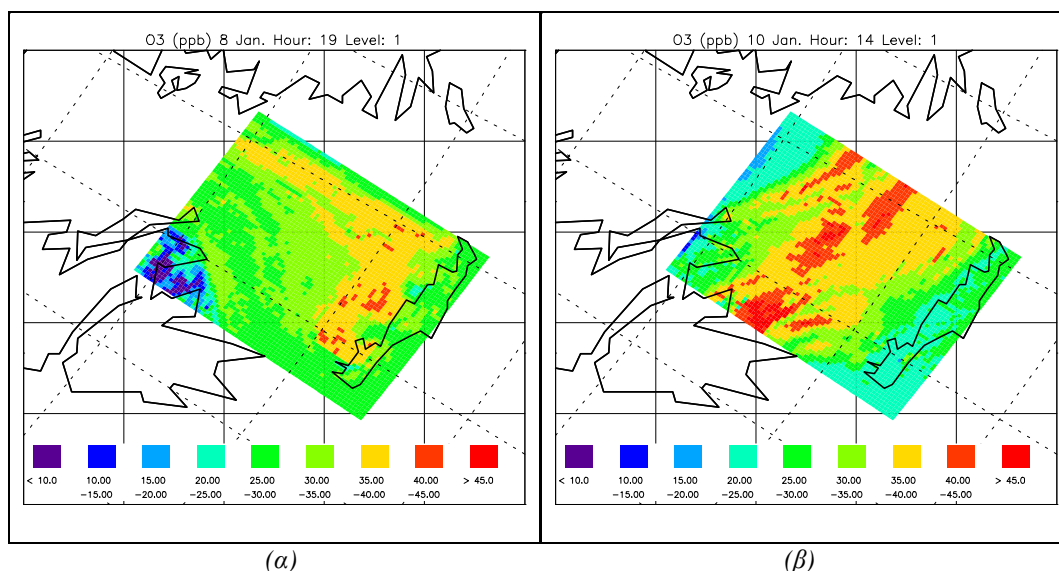
¹ Προσομοιώσεις.

3.4 Χειμερινή περίοδος προσομοιώσεων

Στην ενότητα αυτή θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων για την περίοδο 7 – 14 Ιανουαρίου, 2001. Θα γίνει μια προσπάθεια ερμηνείας των μεταβολών που παρατηρήθηκαν, ως προς τη θερινή περίοδο προσομοιώσεων. Θα πρέπει όμως να σημειωθεί ότι εξαγωγή γενικότερων συμπερασμάτων αναφορικά με τις εποχιακές μεταβολές των αερίων και σωματιδιακών συστατικών δεν είναι δυνατή, λόγω των σύντομων χρονικών περιόδων, οι οποίες εξετάζονται. Η αναφορά στον όρο «εποχιακή διακύμανση» αφορά στις μεταβολές, οι οποίες παρατηρήθηκαν κατά τις συγκεκριμένες χρονικές περιόδους προσομοιώσεων.

3.4.1 Αέρια φάση

Ι. Όζον και πρόδρομοι ρύποι (NO_x)



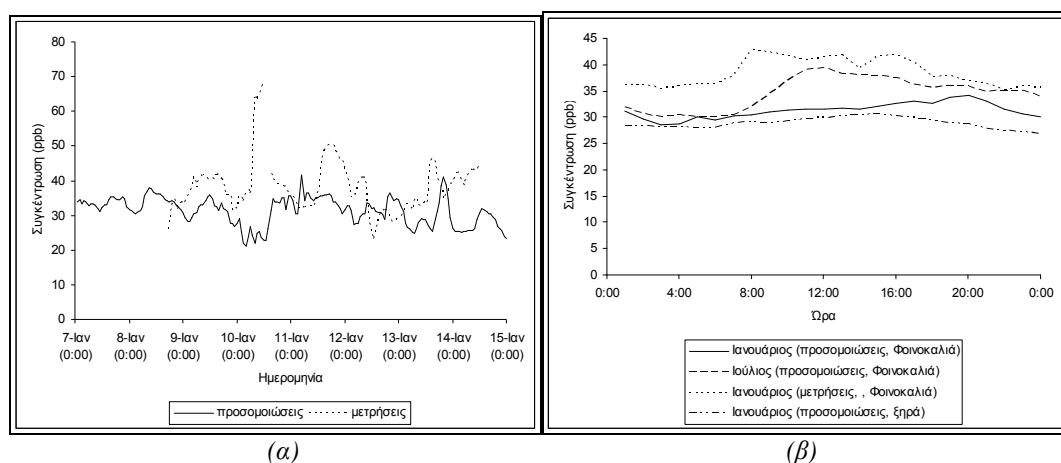
Σχήμα 215: Χωρική κατανομή όζοντος στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου, 2001¹. Μεταφορά από (α) τα αστικά κέντρα της Κρήτης και (β) την Αθήνα.

Το όζον παρουσιάζει έντονη εποχιακή διακύμανση, με μέγιστες τιμές στο σταθμό Φοινοκαλιάς τον Ιούλιο και ελάχιστες τον Ιανουάριο (Κουβαράκης, 2002). Η συμπεριφορά αυτή, η οποία διαφέρει από τη γενικότερη εποχιακή διακύμανση του όζοντος στις περιοχές του Βορείου Ημισφαιρίου, όπου οι μέγιστες συγκεντρώσεις όζοντος ανιχνεύονται την Άνοιξη (Απρίλιος), οφείλεται στην έντονη ηλιοφάνεια που υπάρχει στην περιοχή, σε συνδυασμό με την επικράτηση ισχυρών Β-ΒΔ ανέμων, οι οποίοι ευνοούν τη μεταφορά ρύπων από τα Βαλκάνια και την Κεντρική και Ανατολική Ευρώπη (Mihalopoulos et al., 1997; Kouvarakis et al., 2000). Η θερινή μέγιστη ατμοσφαιρική συγκέντρωση όζοντος οφείλεται στη φωτοχημική δραστηριότητα που λαμβάνει χώρα στις μεταφερόμενες αέριες μάζες, στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου. Η μεγάλη παραγωγή όζοντος έχει σαν αποτέλεσμα την υπερκάλυψη του μέγιστου της ανοιξιάτικης περιόδου. Οι ελάχιστες συγκεντρώσεις όζοντος τον Ιανουάριο οφείλονται στη μεταβολή της διεύθυνσης και στη μείωση της ταχύτητας των επικρατούντων ανέμων, σε συνδυασμό με τη μείωση της φωτοχημικής δραστηριότητας και την απόπλυση των ρύπων από τη βροχή.

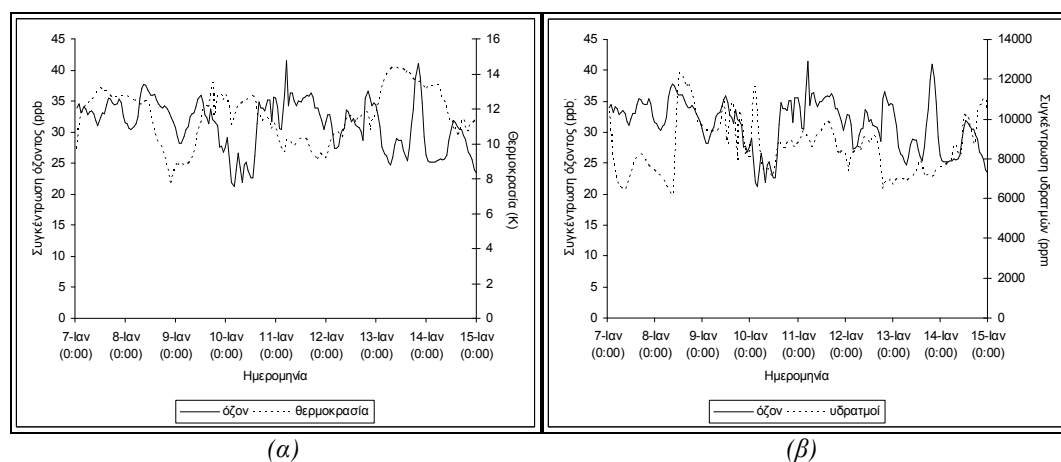
Η μέση συγκέντρωση όζοντος κατά τη χειμερινή περίοδο προσομοιώσεων κυμάνθηκε στα 31,3 ppb. Τα επίπεδα είναι ελαφρώς χαμηλότερα από τα αναμενόμενα. Η σύγκλιση με τις μετρήσεις είναι

¹ Προσομοιώσεις.

βελτιωμένη (σφάλμα: 22,09%), σε σχέση με τη θερινή περίοδο προσομοιώσεων. Η βελτίωση αυτή πιθανώς οφείλεται σε βελτιωμένες οριακές συγκεντρώσεις όζοντος και πρόδρομων συγκεντρώσεων ρύπων κατά τη χειμερινή περίοδο, σε συνδυασμό με τη μειωμένη φωτοχημική δραστηριότητα η οποία υπάρχει τη χειμερινή περίοδο. Η μέση θερινή συγκέντρωση όζοντος στο σταθμό Φοινοκαλιάς ήταν 34,57 ppb. Η μικρή διαφορά μεταξύ θερινής και χειμερινής περιόδου οφείλεται στην υποτίμηση των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων όζοντος κατά τη θερινή περίοδο. Η μέγιστη συγκέντρωση όζοντος στο σταθμό Φοινοκαλιάς (41,5 ppb) σημειώθηκε στις 5:00 της 11^{ης} Ιανουαρίου (προσομοιώσεις, Σχήμα 216α).



Σχήμα 216: (α) Χρονική και (β) ημερήσια διακύμανση όζοντος στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου, 2001. Σύγκριση με μετρήσεις¹, με τη μέση θερινή ημερήσια διακύμανση στο σταθμό Φοινοκαλιάς και με τη μέση χειμερινή ημερήσια διακύμανση στην ενδοχώρα της Κρήτης².



Σχήμα 217: Χρονική μεταβολή όζοντος και (α) θερμοκρασίας, (β) υδρατμών, στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου, 2001².

Η συμφωνία μεταξύ μετρήσεων και προσομοιώσεων στην ωριαία συγκέντρωση του όζοντος την 11^η Ιανουαρίου οφείλεται πιθανώς, μεταξύ άλλων, στη συμφωνία που υπάρχει στη μεταβολή της θερμοκρασίας μεταξύ των προβλέψεων του μοντέλου RAMS και των μετρήσεων, στην περιοχή του σταθμού Φοινοκαλιάς. Αντίθετα, η ασυμφωνία με τις μετρήσεις τη 10^η Ιανουαρίου ενδέχεται οφείλεται σε πτώση της σχετικής υγρασίας, σε συνδυασμό με αύξηση της θερμοκρασίας στις μετρήσεις, μεταβολές οι οποίες δεν είχαν προβλεφθεί από το μοντέλο RAMS. Στην υπόθεση αυτή οδηγεί η εξέταση των διαγραμμάτων προελεύσεως των αερίων μαζών, η οποία δεν έδειξε μεταβολή που θα δικαιολο-

¹ Μετρήσεις από Smolik et al., 2003.

² Προσομοιώσεις.

γούσε την πτώση στις μετρηθείσες συγκεντρώσεις όζοντος στο σταθμό (για παράδειγμα, από θερμές Νότιες αέριες μάζες, σε ψυχρότερες Ευρωπαϊκές).

Η συσχέτιση με τα μετεωρολογικά δεδομένα (Σχήμα 217) δείχνει εξάρτηση των συγκεντρώσεων όζοντος από τις μεταβολές της σχετικής υγρασίας, η οποία είναι φυσιολογική, καθώς αύξηση των υδρατμών της ατμόσφαιρας οδηγεί σε παραγωγή ριζών OH^\bullet , η οποία, ανάλογα με τις διαθέσιμες συγκεντρώσεις οξειδίων του αζώτου, είναι δυνατό να οδηγήσει σε παραγωγή ή καταστροφή όζοντος. Η συσχέτιση όζοντος και σχετικής υγρασίας της ατμόσφαιρας αντικατοπτρίζει τις επικρατούσες μετεωρολογικές συνθήκες (μεταφορά των αερίων μαζών) ή την ημερήσια μεταβολή στο μετεωρολογικό ύψος αναμίξεως και συνεπώς στο βαθμό ανάμιξης των αερίων μαζών. Η εξέταση της συσχέτισης αυτής κατά τη θερινή περίοδο έδειξε ημερήσιο κύκλο με χαμηλότερα επίπεδα όζοντος και υγρασίας κατά τη διάρκεια της νύχτας. Δε διαφαίνεται ανάλογη συσχέτιση κατά τη χειμερινή περίοδο, καθώς η κατακόρυφη ανάμιξη των συστατικών είναι μειωμένη. Οι διακυμάνσεις της θερμοκρασίας είναι πολύ μικρές, με αποτέλεσμα να μην είναι ανάλογα εμφανής η εξάρτηση των συγκεντρώσεων του όζοντος από αυτές.

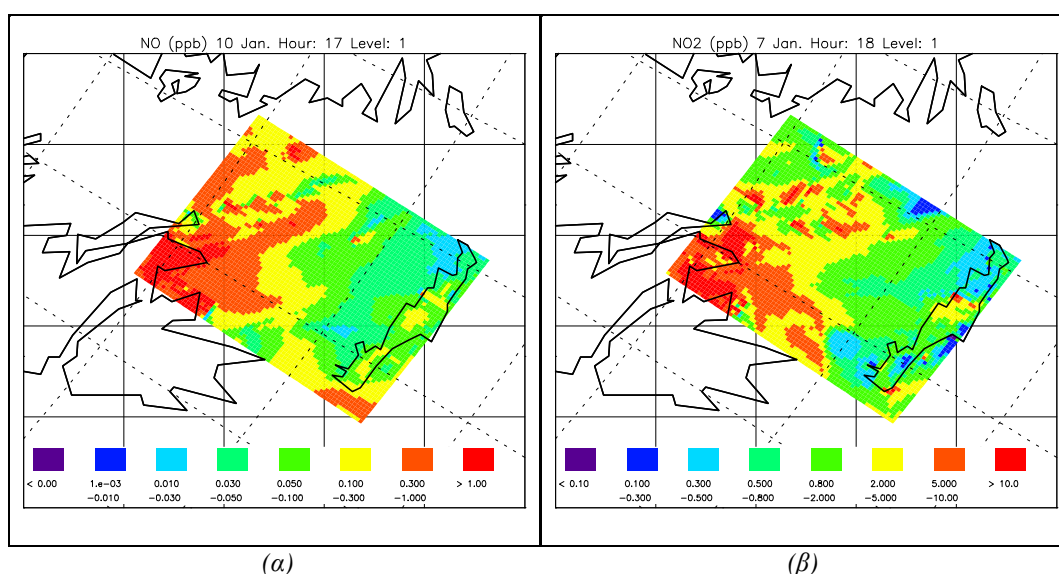
Η εξέταση της χρονικής μεταβολής της χωρικής κατανομής των συγκεντρώσεων όζοντος πάνω από τη ΝΑ Ελλάδα έδειξε ότι η τοπική παραγωγή από το σταθμό αλλά και την Κρήτη συνεισφέρει στις συγκεντρώσεις του όζοντος στο σταθμό μέχρι και την 11^η Ιανουαρίου, καθώς, μέχρι τη 10^η Ιανουαρίου, η επικράτηση Δυτικών και ΝΔ ανέμων στην περιοχή είχε ως συνέπεια οι συγκεντρώσεις όζοντος να καθορίζονται κυρίως από τη γενικότερη τοπική παραγωγή στην Κρήτη και όχι στο σταθμό. Παραγωγή από Αθήνα και από περιοχές οι οποίες βρίσκονται εκτός των ορίων της πλεγματικής περιοχής διαπιστώθηκε πάνω από το Αιγαίο Πέλαγος από τη 10^η Ιανουαρίου και έγινε αισθητή στο σταθμό Φοινοκαλιάς, όπως αναφέρθηκε, την 11^η Ιανουαρίου. Η εικόνα αυτή αντιστράφηκε ξανά από τη 13^η Ιανουαρίου, όταν οι ΝΔ και αργότερα Νότιοι άνεμοι οδηγούσαν ποσότητες όζοντος από την πόλη του Ηρακλείου (ΝΔ άνεμοι) και του Αγίου Νικολάου (Νότιοι άνεμοι) στο σταθμό και σε ολόκληρη την περιοχή της ΝΑ Ελλάδας. Οι συγκεντρώσεις στην περιοχή της Αθήνας ήταν, κατά το μεγαλύτερο διάστημα, χαμηλότερες από τις συγκεντρώσεις στο σταθμό Φοινοκαλιάς. Διαπιστώθηκε η παραγωγή όζοντος έξω από τον αστικό πυρήνα της πρωτεύουσας, σε συμφωνία με τις σχετικές διαπιστώσεις που έχουν γίνει από το Υ.ΠΕ.ΧΩ.ΔΕ (Υ.ΠΕ.ΧΩ.ΔΕ, 2000, 2001).

Οι μεγαλύτερες ωριαίες τιμές όζοντος στο σταθμό Φοινοκαλιάς σημειώνονταν κατά τις βραδινές ώρες (~7:00), σύμφωνα με τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων. Η διαφορά της μέγιστης από την ελάχιστη συγκέντρωση όζοντος είναι 5,6 ppb, έναντι των 7,5 ppb που προέκυψε από τις μετρήσεις. Η ημερήσια επομένως διακύμανση του όζοντος είναι ελαφρώς μειωμένη, σε σχέση με τη θερινή περίοδο (9,5 ppb, σύμφωνα με τις προσομοιώσεις). Η μικρή αυτή διακύμανση εξαλείφει, εν μέρει, τις αποκλίσεις από τις μετρήσεις.

Η μέση ημερήσια διακύμανση όζοντος στην ενδοχώρα της Κρήτης κατά τη χειμερινή περίοδο εμφανίζει μέγιστες συγκεντρώσεις τις πρώτες μεσημεριανές ώρες (15:00). Οι μικρότερες ωριαίες τιμές όζοντος σημειώνονται τις πρώτες πρωινές ώρες (6:00), με ένα δευτερεύον ελάχιστο στις 9:00. Το προφίλ αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με τη μέση ετήσια διακύμανση όζοντος στο σταθμό Φοινοκαλιάς (Κουβαράκης, 2002). Η μέση ωριαία θερινή μέγιστη τιμή σημειώνεται στις 12:00 και η ελάχιστη στις 7:00. Το προφίλ αυτό είναι χαρακτηριστικό για περιβάλλοντα με ύπαρξη σημαντικών συγκεντρώσεων οξειδίων του αζώτου (περιβάλλον πλούσιο σε NO_x), όπου παρατηρείται μείωση του όζοντος τις πρώτες πρωινές ώρες (9:00), λόγω αντίδρασής του με NO και παραγωγής NO_2 . Η αύξηση των ατμοσφαιρικών επιπέδων όζοντος στα περιβάλλοντα αυτά σημειώνεται τις πρώτες απογευματινές ώρες (~16:00), λόγω της ημερήσιας διακύμανσης των εκπομπών NO . Ο ρυθμός εναπόθεσης του όζοντος κατά τη χειμερινή περίοδο είναι $10,48 \mu\text{moles m}^{-2} \text{h}^{-1}$, μειωμένος, όπως ήταν αναμενόμενο, σε σχέση με τη θερινή περίοδο, λόγω παράλληλης μείωσης των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων του. Όπως και κατά τη θερινή περίοδο, δε διαφέρει σημαντικά η ημερήσια διακύμανση του όζοντος μεταξύ χερσαίων και θαλάσσιων περιοχών.

Στο Σχήμα 219 παρουσιάζεται μια σύγκριση μεταξύ προσομοιώσεων και μετρήσεων (ΔΙ.ΠΕ.ΧΩ.) όζοντος, για την πόλη του Ηρακλείου. Η μέση τιμή 28,61 ppb προσεγγίζει με πολύ καλή ακρίβεια τη μέση μετρηθείσα (33,41 ppb). Λόγω χαμηλών επιπέδων εκπομπών προδρόμων ρύπων του όζοντος,

αλλά και χωρικής διακριτότητας του πλέγματος για την πόλη του Ηρακλείου, δεν κατέστη δυνατή η πρόβλεψη των διακυμάνσεων οι οποίες υπάρχουν στις μετρηθείσες ωριαίες τιμές. Δε βρέθηκαν σημαντικές διαφορές μεταξύ του Ηρακλείου και του σταθμού της Φοινοκαλιάς, με εξαίρεση την ύπαρξη ελαφρώς υψηλότερων συγκεντρώσεων όζοντος στο σταθμό Φοινοκαλιάς, όπως ήταν αναμενόμενο, σύμφωνα με τα όσα έχουν αναφερθεί για τις συγκεντρώσεις του όζοντος σε αστικά περιβάλλοντα. Η μικρή όμως απόσταση μεταξύ των δύο περιοχών έχει ως αποτέλεσμα να υπόκεινται σε παρόμοιες μετεωρολογικές συνθήκες, με αποτέλεσμα, ρύποι όπως το όζον, οι οποίοι εξαρτώνται από αυτές, να μη διαφοροποιούνται σημαντικά στις δύο περιοχές.

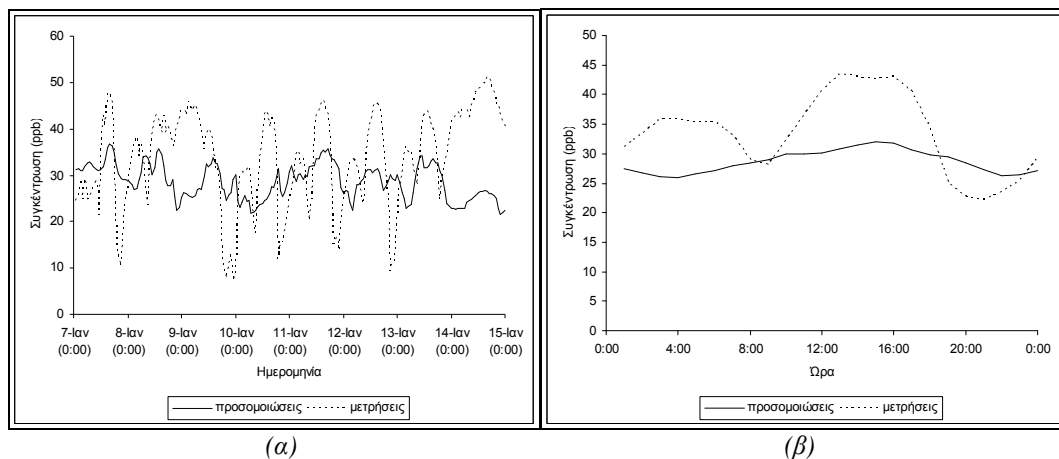


Σχήμα 218: Χωρική κατανομή (α) NO και (β) NO₂ στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου, 2001¹.

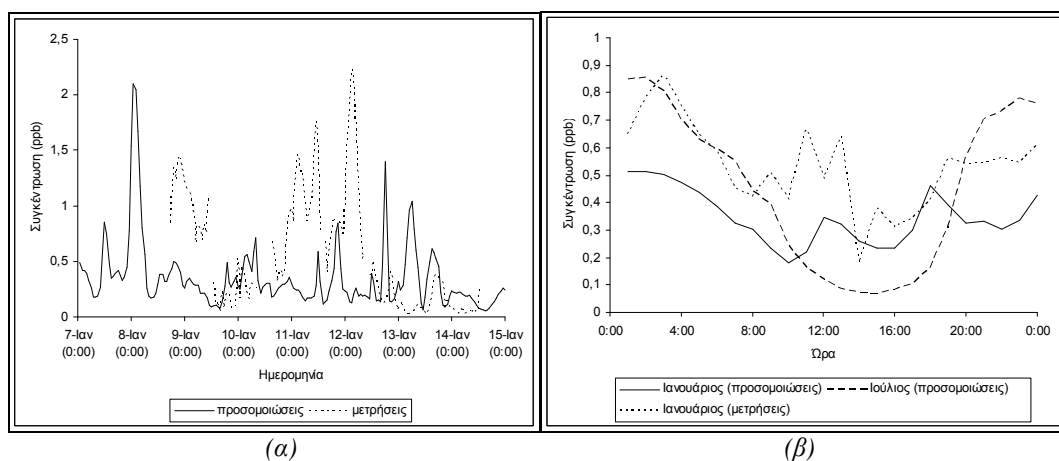
Η ημερήσια διακύμανση ακολουθεί, κατά τη διάρκεια της ημέρας, το προφίλ των μετρήσεων (Σχήμα 219β). Υψηλότερες συγκεντρώσεις όζοντος, σε σχέση με τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων, μετρήθηκαν κατά τη διάρκεια της νύχτας, πιθανώς λόγω τοπικών αναδιατάξεων του ύψους αναμίξεως (αστική περιοχή), οι οποίες δεν έχουν συμπεριληφθεί στα μετεωρολογικά δεδομένα του μοντέλου, λόγω της χωρικής διακριτότητας (5x5 km²). Η μείωση του ύψους αναμίξεως κατά τη διάρκεια της νύχτας οδηγεί σε αύξηση των συγκεντρώσεων των ρύπων μέσα σε αυτό, λόγω εγκλωβισμού τους σε περιοχή μικρότερου όγκου. Οι ώρες που πραγματοποιούνται οι μεταβολές συμπίπτουν με τις ώρες αναδιατάξεως του ύψους αναμίξεως.

Η βελτίωση των συγκεντρώσεων όζοντος γενικά για όλη την περιοχή της ΝΑ Ελλάδας και ειδικότερα στο σταθμό Φοινοκαλιάς οφείλεται στην ανάλογη βελτίωση που διαπιστώθηκε για τις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις NO₂ (0,35 ppb), οι οποίες διαφέρουν ελάχιστα από τα επίπεδα τα οποία μετρήθηκαν κατά το χρονικό διάστημα της προσομοίωσης (0,55 ppb) (Σχήμα 220). Σε αντίθεση με τη θερινή περίοδο, η ημερήσια διακύμανση NO₂ έχει προβλεφθεί με ακρίβεια. Διαφοροποίηση παρατηρείται όμως τις ημέρες κατά τις οποίες εμφανίζονται οι μέγιστες και ελάχιστες συγκεντρώσεις NO₂ στο σταθμό Φοινοκαλιάς. Η αύξηση την 8^η Ιανουαρίου οφείλεται κυρίως σε μεταφορά από την περιοχή του Ηρακλείου, ενώ η συμφωνία στη χρονική μεταβολή μεταξύ μετρήσεων και προσομοιώσεων τη νύχτα της 9^{ης} προς 10^{ης} Ιανουαρίου, σχετίζεται με την επίδραση Δυτικών ανέμων, οι οποίοι οδήγησαν Αφρικανικές και Μεσογειακές αέριες μάζες στην περιοχή (χαμηλά επίπεδα ρύπανσης). Στις προσομοιώσεις, η τοπική παραγωγή ήταν πολύ μικρή και η ρύπανση στο σταθμό Φοινοκαλιάς επηρεάστηκε κυρίως από τις χαμηλές συγκεντρώσεις των πλευρικών ορίων (μεταφερόμενη ρύπανση από την περιοχή της Μεσογείου).

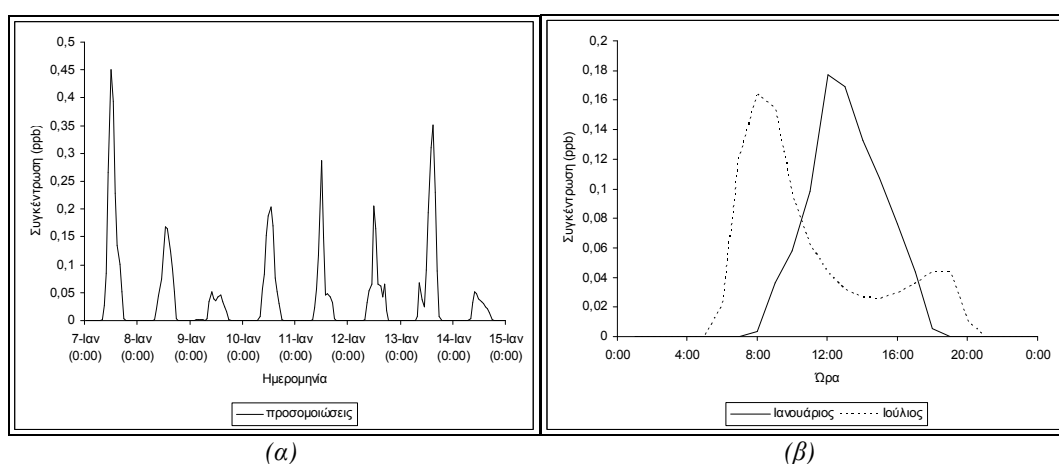
¹ Προσομοιώσεις.



Σχήμα 219: (α) Χρονική και (β) ημερήσια διακύμανση όζοντος στο Ηράκλειο, κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου, 2001. Σύγκριση με μετρήσεις¹.



Σχήμα 220: (α) Χρονική και (β) ημερήσια διακύμανση διοξειδίου του αζώτου, στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου, 2001. Σύγκριση με μετρήσεις¹ και με τη μέση θερινή ημερήσια διακύμανση².



Σχήμα 221: (α) Χρονική και (β) ημερήσια διακύμανση μονοξειδίου του αζώτου στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου, 2001. Σύγκριση με τη μέση θερινή ημερήσια διακύμανση².

¹ Μετρήσεις από Smolik et al., 2003.

² Προσομοιώσεις.

Σε ανάλογα αίτια (Νότιους ανέμους) οφείλεται η συμφωνία τη 14^η Ιανουαρίου (μεταφορά ρύπανσης από αρύπαντες περιοχές, τόσο στις μετρήσεις, όσο και στις προσομοιώσεις). Οι Νότιοι άνεμοι συνοδεύονται από μειωμένα επίπεδα ανθρωπογενούς ρύπανσης, λόγω του γεγονότος ότι τα μεγάλα αστικά κέντρα κείνται κατά μήκος της Βόρειας ακτογραμμής της Κρήτης, ενώ τα Νότια πλευρικά όρια δε μεταφέρουν υψηλές συγκεντρώσεις ανθρωπογενών ρύπων. Ανάλογα βέβαια με τη γωνία της κατεύθυνσης του ανέμου, οι Νότιοι άνεμοι είναι δυνατό να οδηγήσουν σε μικρή αύξηση ανθρωπογενούς ρύπανσης, λόγω μεταφοράς ρύπων από την πόλη του Αγίου Νικολάου. Οι μικρές κορυφές της 12^{ης} και 13^{ης} Ιανουαρίου σχετίζονται με τοπικές επιδράσεις (Ηράκλειο), λόγω Δ-ΝΔ ανέμων. Επίδραση από την Αθήνα (η οποία όμως, λόγω απόστασης, είναι μειωμένη, σε σχέση με τις επιδράσεις από τοπικές πηγές, υπήρξε, για παράδειγμα την 7^η, 11^η και 12^η Ιανουαρίου (χαμηλές κορυφές).

Η μεγάλη μείωση η οποία μετρήθηκε στις συγκεντρώσεις NO₂ την 9^η προς 10^η Ιανουαρίου ευθύνεται, όπως ήδη έχει εξηγηθεί (μέσω της θερμοκρασίας και της υγρασίας και άρα των χημικών αντιδράσεων), για την αντίστοιχη αύξηση στις συγκεντρώσεις O₃, η οποία δεν προβλέφθηκε στις προσομοιώσεις. Η μείωση αυτή οφείλεται σε αλλαγή της προέλευσης των αερίων μαζών (μικρότερη επίδραση Ευρωπαϊκών αερίων μαζών).

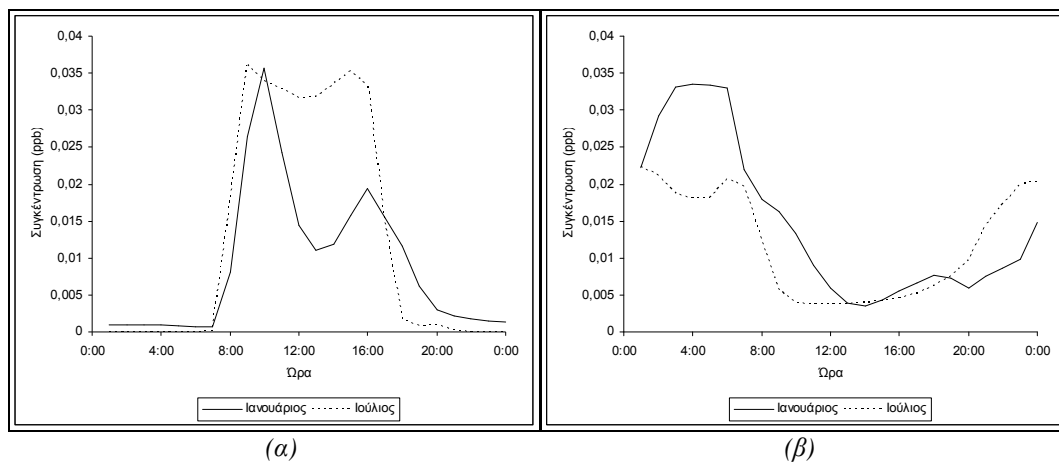
Η μέγιστη ωριαία συγκέντρωση NO₂ στο σταθμό Φοινοκαλιάς (0,35 ppb, προσομοιώσεις) σημειώθηκε την 8^η Ιανουαρίου (8:00), λίγο μετά τη μέγιστη συγκέντρωση NO. Η μέση θερινή συγκέντρωσή του στο σταθμό Φοινοκαλιάς ήταν 0,45 ppb, σύμφωνα με τις προσομοιώσεις. Η μέγιστη θερινή συγκέντρωση NO₂ στην ίδια περιοχή (2,69 ppb) είναι κατά 26% μεγαλύτερη της μέγιστης χειμερινής τιμής (2,09 ppb).

Παρά την αναμενόμενη αύξηση των εκπομπών NO κατά τη χειμερινή περίοδο, δεν σημειώθηκε εποχιακή μεταβολή στις μέσες ωριαίες ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις NO στο σταθμό Φοινοκαλιάς (αύξηση το χειμώνα κατά 5,3E-05). Πιθανό αίτιο (Σχήμα 214β) για τη σταθερότητα αυτή αποτελεί η άμεση κατανάλωσή του. Η μέση χειμερινή συγκέντρωση NO στο σταθμό Φοινοκαλιάς βρέθηκε 0,038 ppb (ίση με τη μέση θερινή τιμή), με μέγιστη ωριαία τιμή 0,45 ppb (7 Ιανουαρίου, 12:00). Παρατηρήθηκε αύξηση στις μέγιστες συγκεντρώσεις NO κατά τη χειμερινή περίοδο (μέγιστη θερινή τιμή 0,16 ppb), καθώς και μεταβολή της ημερήσιας πορείας, με ένα μέγιστο κατά τις μεσημβρινές ώρες της ημέρας (όταν μεγιστοποιούνται οι συγκεντρώσεις OH και HO₂). Στην Αθήνα, η χειμερινή συγκέντρωση NO παρουσίασε μεγαλύτερη αύξηση. Για παράδειγμα, βρέθηκε 0,97 ppb, σε σχέση με την τιμή της για την περίοδο 26-30 Ιουλίου (0,56), με μέση ημερήσια διακύμανση 2,54 ppb. Η μέγιστη συγκέντρωση NO στην Αθήνα τον Ιανουάριο ήταν κατά ~38% μεγαλύτερη της μέγιστης συγκέντρωσης την περίοδο 26-30 Ιουλίου, όταν σημειώθηκαν γενικά οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις όζοντος στην Αθήνα τη θερινή περίοδο, λόγω κατανάλωσής του από τα οξειδία του αζώτου (ozone titration).

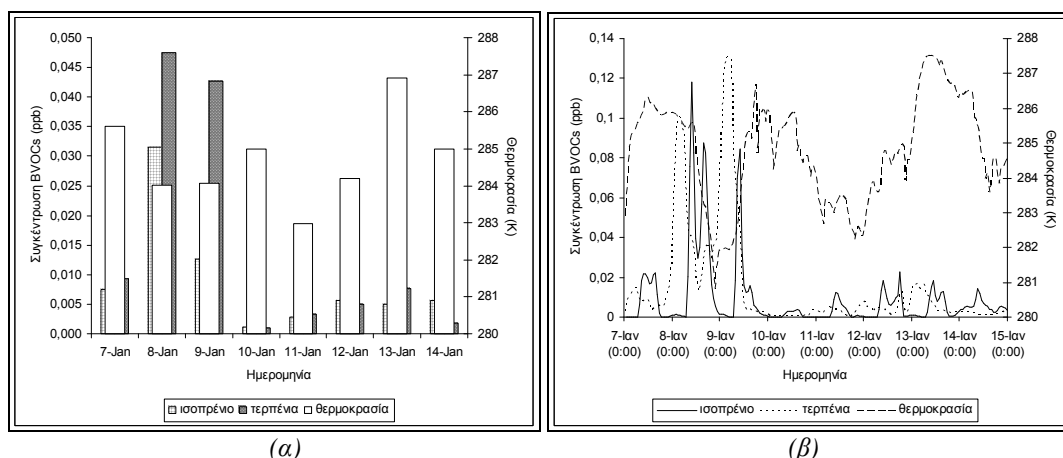
II. Βιογενείς υδρογονάνθρακες

Λόγω εξάρτησης των εκπομπών αλλά και της χημικής συμπεριφοράς του από την ακτινοβολία και τη θερμοκρασία, το ισοπρένιο εμφανίζει μειωμένες συγκεντρώσεις κατά τη χειμερινή περίοδο προσομοιώσεων. Η μέση ωριαία συγκέντρωση ισοπρενίου στο σταθμό Φοινοκαλιάς ισούται με 0,009 ppb (έναντι των 0,012 ppb της θερινής περιόδου). Διαπιστώθηκε ότι κατά τη χειμερινή περίοδο, η μεταβολή των μέσων ημερήσιων συγκεντρώσεων των βιογενών υδρογονανθράκων δεν ακολούθησε τις μεταβολές της θερμοκρασίας. Πολύ υψηλές συγκεντρώσεις βιογενών υδρογονανθράκων βρέθηκαν στο σταθμό Φοινοκαλιάς την περίοδο 8-9 Ιανουαρίου. Η μέγιστη συγκέντρωση ισοπρενίου κατά την περίοδο αυτή στο σταθμό (0,12 ppb) είναι αυξημένη κατά 32%, σε σχέση με τη μέγιστη ωριαία συγκέντρωσή του κατά τη θερινή περίοδο (0,08 ppb, 29 Ιουλίου, 16:00). Η αυξημένη κατανάλωση του ισοπρενίου κατά τη διάρκεια της ημέρας (χειμερινή περίοδος) είναι εμφανής στο Σχήμα 222, όπου παρουσιάζεται η σύγκριση μεταξύ του προφίλ θερινής και χειμερινής ημερήσιας μεταβολής. Η μέση χειμερινή συγκέντρωση μονοτερπενίων στο σταθμό Φοινοκαλιάς βρέθηκε υψηλότερη (0,015 ppb), έναντι της μέσης θερινής (0,012 ppb). Η αύξηση αυτή, καθώς και η μικρή μόνο μείωση των επιπέδων ισοπρενίου, πιθανώς σχετίζεται με τις υψηλές συγκεντρώσεις βιογενών υδρογονανθράκων

μεταξύ 8 και 9 Ιανουαρίου. Επιπρόσθετα, σε αντίθεση με το ισοπρένιο, τερπένια εκπέμπονται καθ' όλη τη διάρκεια του έτους με υψηλούς ρυθμούς. Σε αντιστοιχία με την αύξηση των συγκεντρώσεων ισοπρενίου την περίοδο 8-9 Ιανουαρίου, η μέγιστη ωριαία συγκέντρωση μονοτερπενίων (0,132 ppb) βρέθηκε υψηλότερη από την αντίστοιχη θερινή (0,09 ppb, 30 Ιουλίου, 16:00). Η διαφορά μέγιστης και ελάχιστης συγκέντρωσης τερπενίων, κατά τη διάρκεια ενός εικοσιτετραώρου, είναι μεγαλύτερη κατά τη χειμερινή περίοδο.



Σχήμα 222: Ημερήσια διακύμανση (α) ισοπρενίου και (β) τερπενίων, στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου, 2001. Σύγκριση με τη μέση θερινή ημερήσια διακύμανση¹.

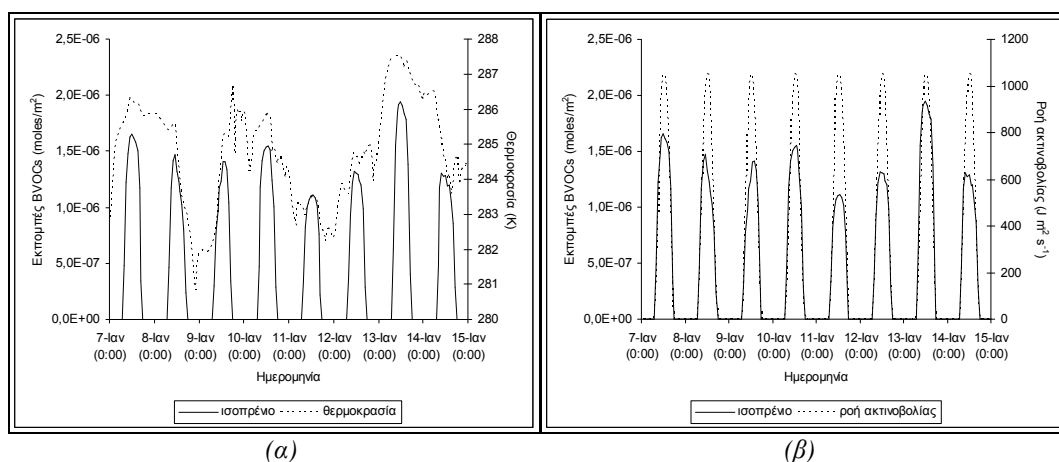


Σχήμα 223: (α) Σύγκριση μέσης ημερήσιας συγκέντρωσης βιογενών υδρογονανθράκων με τη μέση ημερήσια τιμή της θερμοκρασίας και (β) Σύγκριση χρονικής μεταβολής βιογενών υδρογονανθράκων με τη χρονική μεταβολή της θερμοκρασίας, στο σταθμό Φοινοκαλιάς, για την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου, 2001¹.

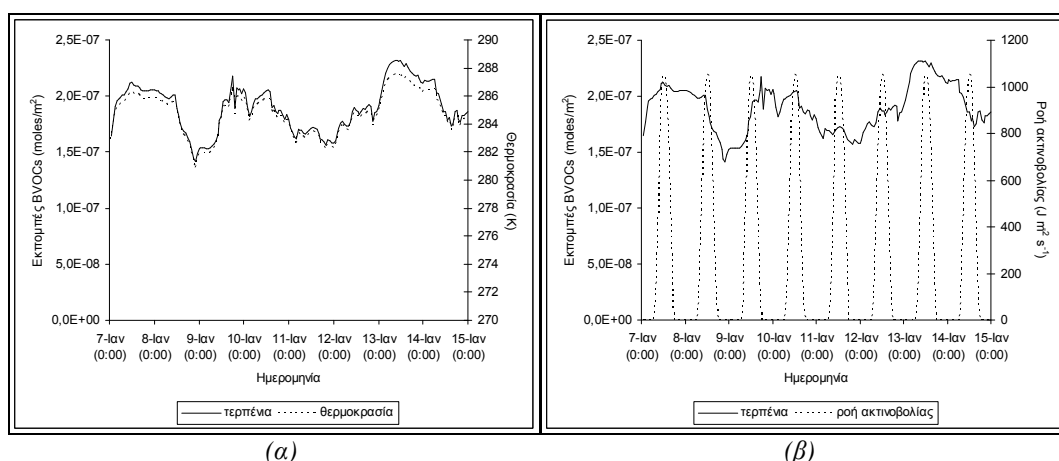
Η συγκριτική εξέταση θερμοκρασίας και εκπομπών ισοπρενίου και τερπενίων (Σχήματα 224, 225) δεν δικαιολογεί τις υψηλές συγκεντρώσεις την περίοδο 8-9 Ιανουαρίου. Την ίδια περίοδο, παράλληλα με τους βιογενείς υδρογονάνθρακες, υπήρξε σημαντική αύξηση σε H_2O_2 , CO (μικρή αύξηση), NO, NO_2 , NH_3 , N_2O_5 , και άλλους υδρογονάνθρακες (MEOH, ETOH, MGLY, παραφίνες, ξυλένιο, ολεφίνες). Προηγήθηκε η αύξηση σε ξυλένιο, ολεφίνες και ακολούθησαν οι βιογενείς υδρογονάνθρακες. Η αύξηση στο ξυλένιο συμπίπτει με την αύξηση στο CO. Στη συγκεκριμένη χρονική περίοδο, οι υψηλές συγκεντρώσεις σε MEOH και CO ταυτίζονται με αντίστοιχα υψηλές συγκεντρώσεις H_2O_2 . Εξάρτηση από τις συγκεντρώσεις H_2O_2 εμφανίζει επίσης τόσο το ισοπρένιο, όσο και τα τερπένια (παραγωγή και κατανάλωση, αντίστοιχα). Επομένως πιθανώς οι υψηλές συγκεντρώσεις των βιογενών υδρογονανθράκων σχετίζονται με αυξημένη φωτοχημική δραστηριότητα (η οποία φαίνεται, για παράδειγμα, και από τα ανυψωμένα επίπεδα H_2O_2 , Σχήμα 226), η οποία προκλήθηκε από μεταφορά ρυπασμένων αερίων μαζών από την περιοχή του Ηρακλείου (Δυτικοί άνεμοι, πόλη και θερμικό σταθ-

¹ Προσομοιώσεις.

μό ΔΕΗ) την 8^η Ιανουαρίου (η αύξηση του H_2O_2 έπεται της αυξήσεως των NO_2 και NO , ενώ ομοίως το NO_2 έπεται της αυξήσεως του NO . Το γεγονός ότι οι δύο κορυφές των NO και NO_2 ταυτίζονται με τις αντίστοιχες κορυφές των CO και SO_2 , συνηγορεί υπέρ της άποψης αυτής. Επίσης πιθανώς η φωτοχημική αυτή δραστηριότητα να οδήγησε στη συνέχεια στην καταστροφή τους. Οι υψηλές συγκεντρώσεις βιογενών υδρογονανθράκων ενδεχομένως ευθύνονται μερικώς για την αύξηση η οποία επακολούθησε στις συγκεντρώσεις PAN στο σταθμό Φοινοκαλιάς, σε συνδυασμό βέβαια με την αύξηση η οποία σημειώθηκε στο HNO_3 , αποτέλεσμα της εντονότερης φωτοχημικής δραστηριότητας. Την ίδια περίοδο παρουσιάστηκε αύξηση τις συγκεντρώσεις HCl , ETOH , PAR , NH_3 . Οι υψηλές συγκεντρώσεις βιογενών υδρογονανθράκων την 8^η-9^η Ιανουαρίου δε φαίνεται να επηρέασαν σημαντικά τα ατμοσφαιρικά επίπεδα όζοντος, πιθανώς λόγω των χαμηλών συγκεντρώσεών τους, σε σχέση με τις συγκεντρώσεις άλλων δραστικών, για το όζον, συστατικών.

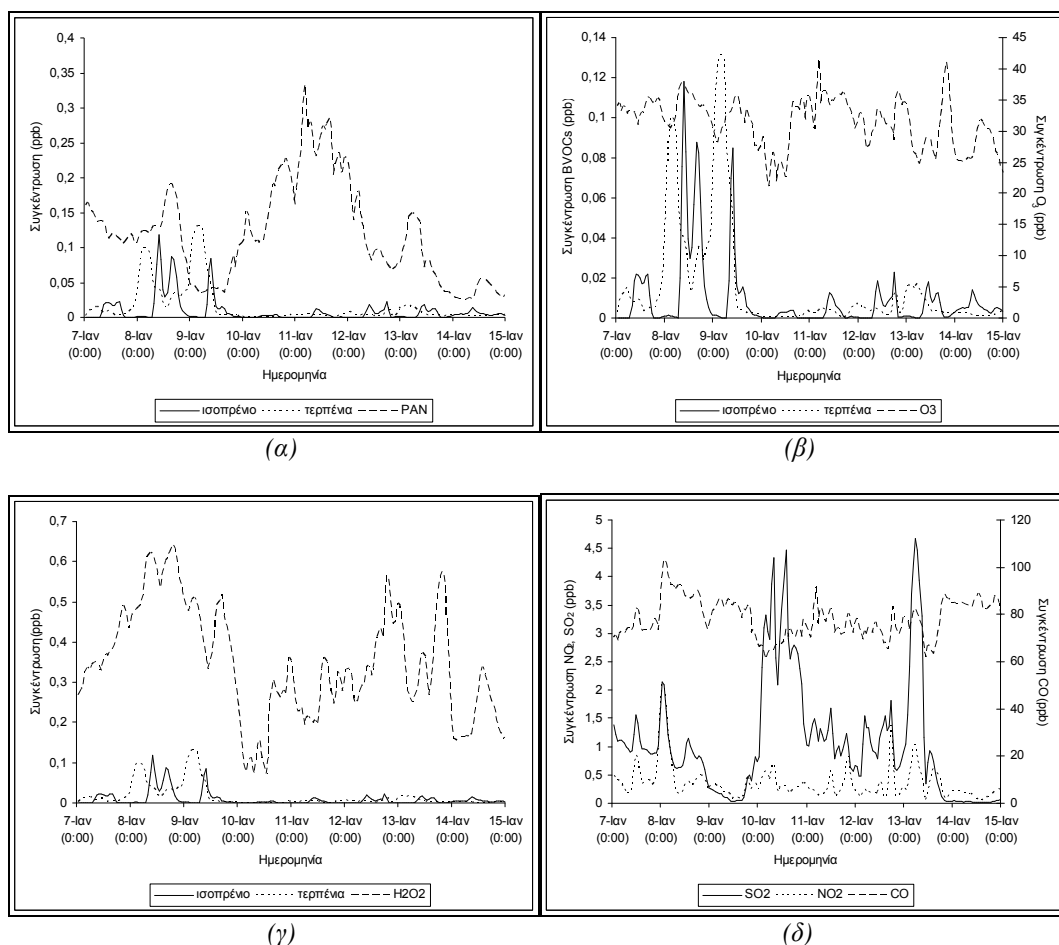


Σχήμα 224: Σύγκριση της χρονικής μεταβολής των εκπομπών ισοπρενίου με τη χρονική μεταβολή της (α) θερμοκρασίας και (β) της ροής ακτινοβολίας, στο σταθμό Φοινοκαλιάς, για την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου, 2001¹.

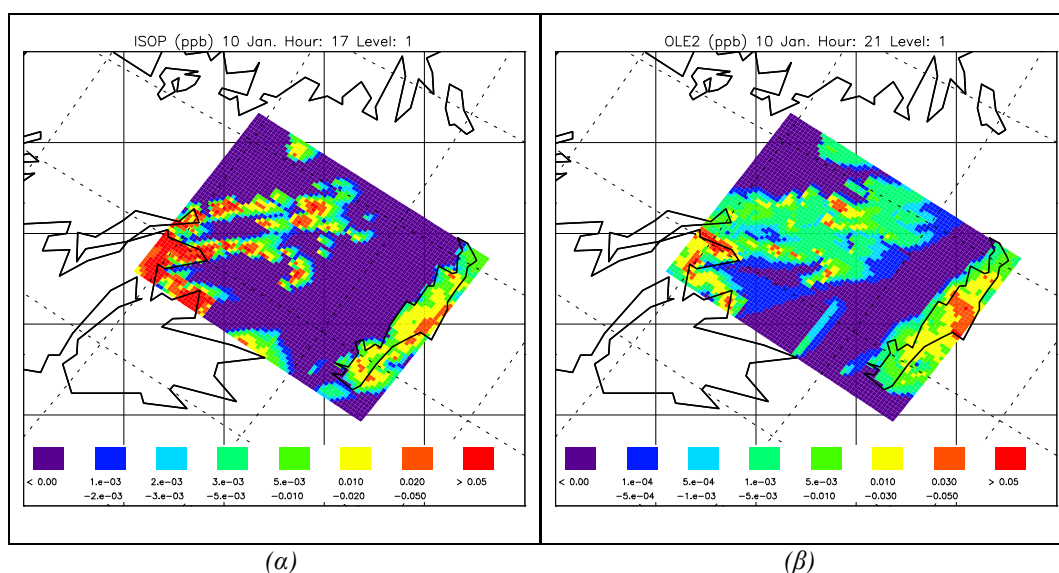


Σχήμα 225: Σύγκριση της χρονικής μεταβολής των εκπομπών τερπενίων με τη χρονική μεταβολή της (α) θερμοκρασίας και (β) της ροής ακτινοβολίας, στο σταθμό Φοινοκαλιάς, για την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου, 2001¹.

¹ Προσομοιώσεις.



Σχήμα 226: Σύγκριση της χρονικής μεταβολής των βιογενών υδρογονανθράκων με τις χρονικές μεταβολές (α) του PAN, (β) του O₃, και (γ) του H₂O₂, (δ) Σύγκριση της χρονικής μεταβολής CO, SO₂ και NO₂, στο σταθμό Φοινικαλιάς, κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου, 2001¹.



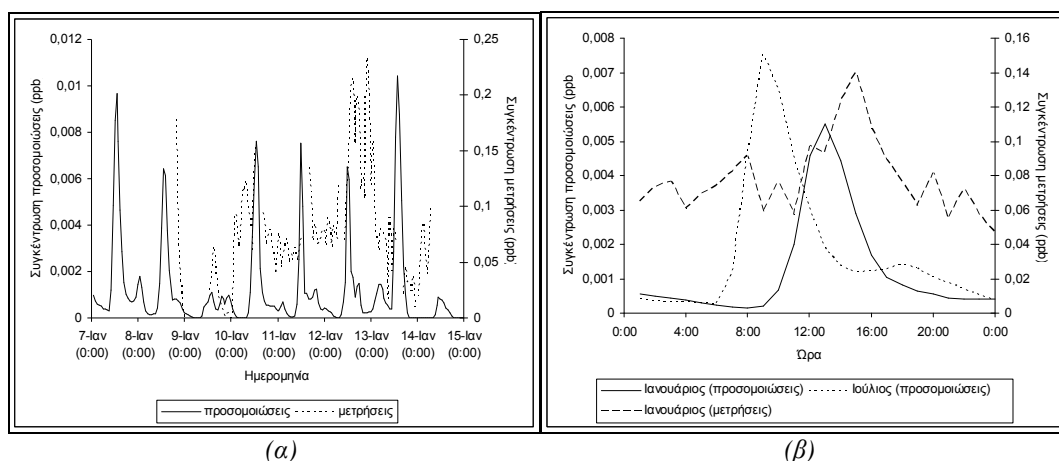
Σχήμα 227: Χωρική κατανομή (α) ισοπρενίου και (β) τερπενίων στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου, 2001¹. Φαίνεται η επίδραση στο Αιγαίο Πέλαγος από τα αστικά κέντρα της Κρήτης.

¹ Προσομοιώσεις.

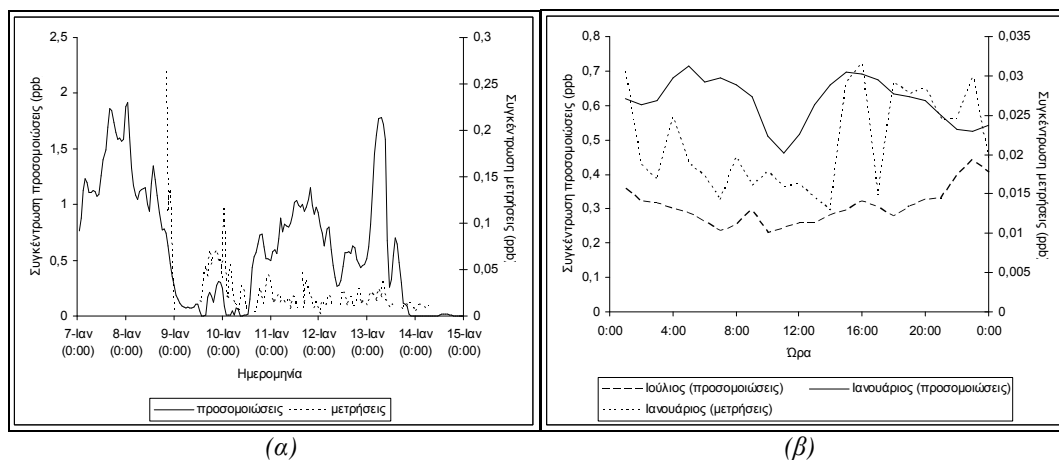
III. Νιτρικό και νιτρώδες οξύ

Σε αντίθεση με τη θερινή περίοδο, όπου είχε διαπιστωθεί υπερτίμηση των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων νιτρικού οξέος (μέση θερινή συγκέντρωση: 0,3 ppb), κατά τη χειμερινή περίοδο προσομοιώσεων υπάρχει μικρή υπερτίμηση των επιπέδων HNO_3 (μέση τιμή: 0,61 ppb). Η υπερτίμηση αυτή θα μπορούσε να ερμηνευτεί ως αυξημένη φωτοχημική δραστηριότητα, σε σχέση με αυτή που παρατηρήθηκε στην περιοχή (γιατί η παραγωγή HNO_3 είναι αντίδραση τερματισμού της φωτοχημικής δραστηριότητας). Οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις HONO είναι υποτιμημένες και στις δύο περιόδους (μέση τιμή θερινής περιόδου: 0,0018 ppb, μέση τιμή χειμερινής περιόδου: 0,0012 ppb). Υπάρχει πολύ καλή χρονική συσχέτιση μεταξύ μετρήσεων και προσομοιώσεων. Διαπιστώθηκε αύξηση των συγκεντρώσεων νιτρικού οξέος τον Ιανουάριο (η οποία οφείλεται πιθανώς στους αυξημένους ρυθμούς εκπομπών ανθρωπογενούς ρύπανσης) και μικρή μείωση στις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις HONO .

Μέγιστες συγκεντρώσεις HNO_3 και HONO βρέθηκαν την 7^η προς 8^η Ιανουαρίου και τη 12^η προς 13^η Ιανουαρίου. Οι αυξήσεις αυτές σχετίζονται με τοπικές επιδράσεις από την πόλη του Ηρακλείου. Σχετιζόμενες με τις συγκεντρώσεις HNO_3 , οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις HONO επίσης αυξάνονται, τόσο στις μετρήσεις, όσο και στις προσομοιώσεις, με την επίδραση αστικών αερίων μαζών.



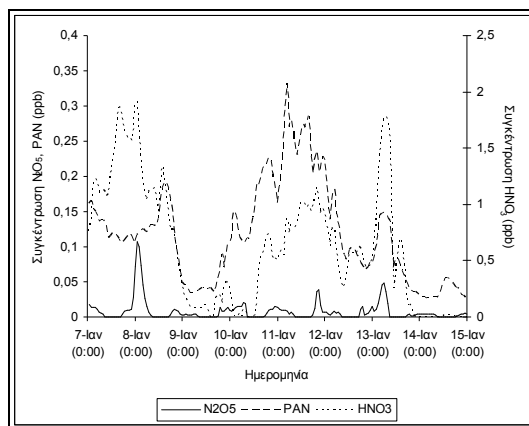
Σχήμα 228: (α) Χρονική και (β) ημερήσια διακύμανση νιτρώδους οξέος, στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου, 2001. Σύγκριση με μετρήσεις¹ και με τη μέση θερινή ημερήσια διακύμανση².



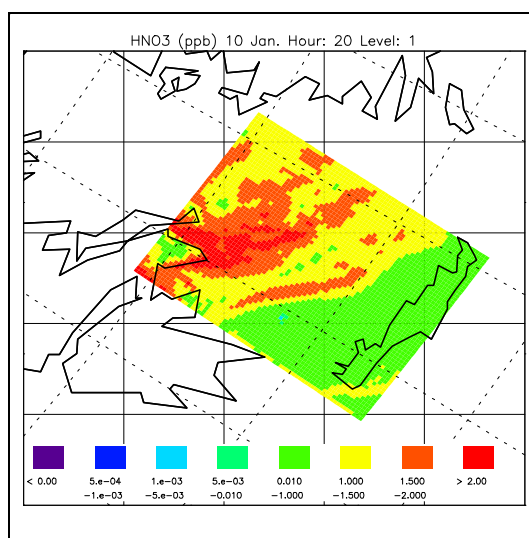
Σχήμα 229: (α) Χρονική και (β) ημερήσια διακύμανση νιτρικού οξέος, στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου, 2001. Σύγκριση με μετρήσεις¹ και με τη μέση θερινή ημερήσια διακύμανση².

¹ Μετρήσεις από Smolik et al., 2003.

² Προσομοιώσεις.



Σχήμα 230: Σύγκριση της χρονικής μεταβολής νιτρικού οξέος με τη χρονική μεταβολή του πεντοξειδίου του αζώτου και του PAN, στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου, 2001¹.



Σχήμα 231: Χωρική κατανομή HNO_3 στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου, 2001¹. Φαίνεται η καταστροφή του στον αστικό πυρήνα της Αθήνας, από τη φωτοχημική δραστηριότητα..

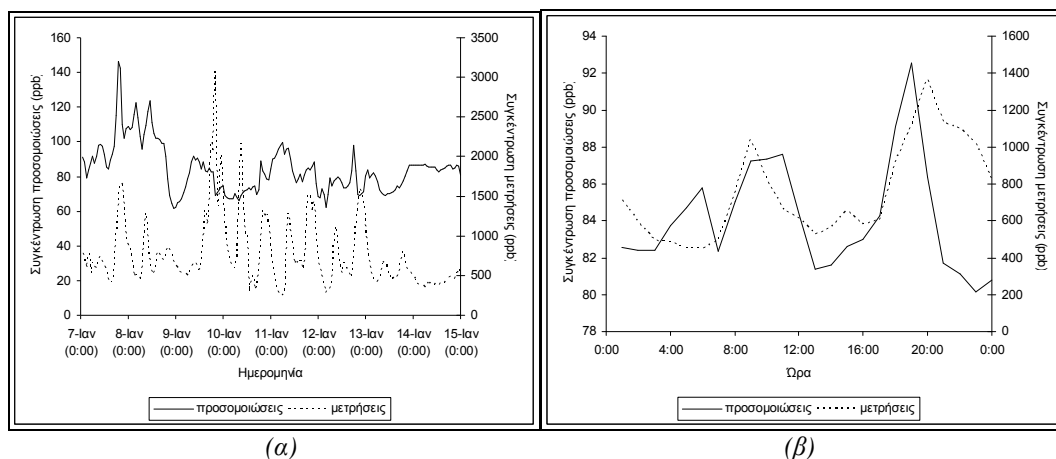
Οι μέγιστες συγκεντρώσεις HONO κατά τη διάρκεια της ημέρας σημειώθηκαν τις μεσημβρινές ώρες (13:00), σε συμφωνία με τις μετρήσεις (15:00). Σε σχέση με τη θερινή περίοδο, υπάρχει μετατόπιση των μέγιστων συγκεντρώσεων προς πιο μεσημβρινές ώρες και μικρή μείωση της διαφοράς μεταξύ μέγιστων και ελάχιστων τιμών, η οποία οφείλεται στη μείωση των μέγιστων συγκεντρώσεων τον Ιανουάριο, σε σχέση με τον Ιούλιο. Δεν παρατηρείται σημαντική μεταβολή των συγκεντρώσεων του HNO_3 κατά τη διάρκεια ενός 24/ώρου. Μικρή μείωση διαπιστώνεται στις 11:00, μετά την πρωινή αύξηση. Η διαφορά μεταξύ μέγιστων και ελάχιστων συγκεντρώσεων HNO_3 , κατά τη διάρκεια ενός εικοσιτετραώρου, είναι αυξημένη κατά τη χειμερινή περίοδο, προφανώς λόγω αύξησης των εκπομπών.

IV. Υπόλοιπες ενώσεις άνθρακα και αζώτου

Αυξημένες συγκεντρώσεις, σε σχέση με τη θερινή περίοδο, παρουσιάζουν επίσης τα PAN, PNA, PAR, ETH, OLE, ETOH, OPEN, MTBE, CO, CRES. Στο Σχήμα 232 παρουσιάζεται μια σύγκριση μεταξύ μετρήσεων και προσομοιώσεων για τις συγκεντρώσεις μονοξειδίου του άνθρακα στην πόλη του Ηρακλείου. Υπάρχει υποβάθμιση των συγκεντρώσεων, η οποία οφείλεται στην υποβάθμιση του υπολογισμού των εκπομπών. Να αναφερθεί ότι οι πρόσφατες αναφορές από το EMEP για τις εκπο-

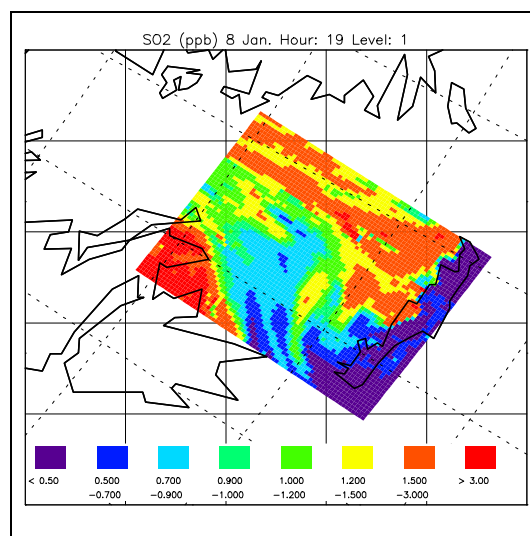
¹ Προσομοιώσεις.

μπές από όλη την Ελλάδα κατά το έτος 2000 είναι εμφανώς υψηλότερες από τις αναφορές που είχαν δοθεί κατά την επεξεργασία των δεδομένων. Η χρήση των νέων αυτών στοιχείων αναμένεται ότι θα βελτιώσει σημαντικά τα αποτελέσματα των μελλοντικών προσομοιώσεων. Η ημερήσια διακύμανση του CO οφείλεται στις μεταβολές στην κυκλοφορία των οχημάτων και στην κατανάλωση και συνεπώς παραγωγή ενέργειας.



Σχήμα 232: (α) Χρονική και (β) ημερήσια διακύμανση μονοξειδίου του άνθρακα στο Ηράκλειο, κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου, 2001. Σύγκριση με μετρήσεις¹.

V. Διοξείδιο του θείου



Σχήμα 233: Χωρική κατανομή διοξειδίου του θείου στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου, 2001². Διαφαίνεται η επίδραση στο Αιγαίο Πέλαγος από τα αστικά κέντρα της Κρήτης.

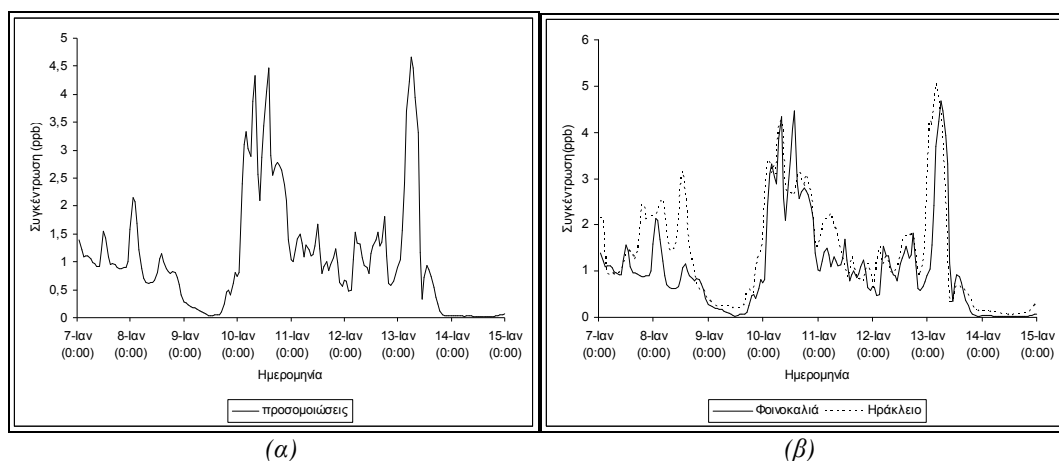
Η μέση συγκέντρωση του διοξειδίου του θείου στις προσομοιώσεις είναι υψηλότερη κατά τη χειμερινή περίοδο (1,08 ppb, έναντι των 0,7 ppb (μέση θερινή συγκέντρωση SO₂)). Η εποχιακή αυτή μεταβολή του θείου οφείλεται στην αύξηση των ανθρωπογενών εκπομπών του κατά τους ψυχρούς μήνες του έτους (χρήση κεντρικής θέρμανσης, παραγωγή ενέργειας, βιομηχανικές διεργασίες). Η διαφορά στη μέση τιμή δεν είναι σημαντική, καθώς οι ανθρωπογενείς εκπομπές του θείου είναι υψηλές και κατά τη θερινή περίοδο (υψηλή κατανάλωση ενέργειας λόγω χρήσης κλιματιστικών μηχανημάτων, κίνηση οχημάτων). Οι διακυμάνσεις όμως είναι, όπως και για τους υπόλοιπους αστικούς ρύπους, υψηλότερες κατά τη χειμερινή περίοδο, με τη διαφορά της μέγιστης από την ελάχιστη τιμή να ισού-

¹ ΔΙ.ΠΕ.ΧΩ.

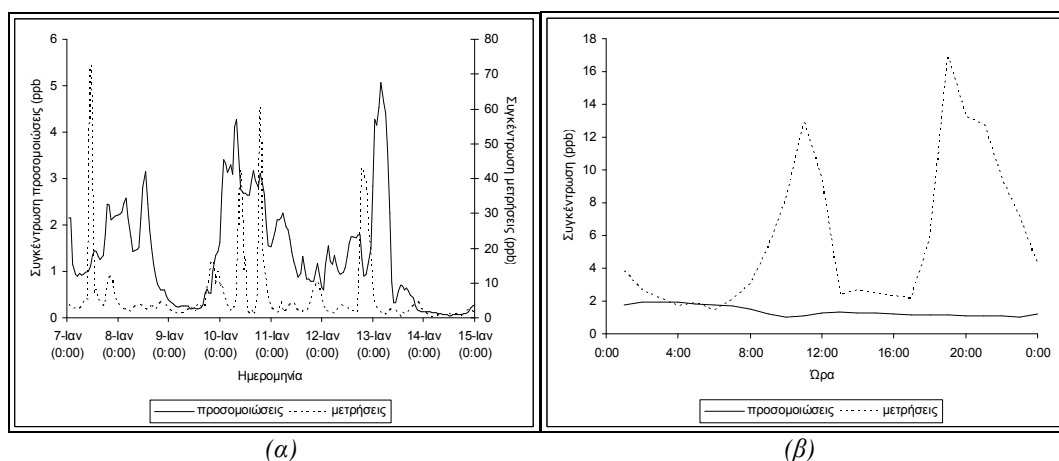
² Προσομοιώσεις.

ται με 4,65 ppb, έναντι των 2,14 ppb κατά τη θερινή περίοδο. Μέγιστες συγκεντρώσεις διοξειδίου του θείου στο σταθμό Φοινοκαλιάς βρέθηκαν στις 10 και 13 Ιανουαρίου (4,47 ppb (16:00) και 4,66 (6:00), αντίστοιχα).

Με εξαίρεση τη 10^η Ιανουαρίου, ελαφρώς υψηλότερες συγκεντρώσεις, σε σχέση με το σταθμό Φοινοκαλιάς, βρέθηκαν, σύμφωνα με τις προσομοιώσεις, στην πόλη του Ηρακλείου. Η σύγκριση είναι ποιοτική, λόγω των υποβαθμισμένων αστικών εκπομπών. Η σχετική αύξηση στις 10 Ιανουαρίου στο σταθμό οφείλεται σε μεταφερόμενη ρύπανση από τα Δυτικά όρια της πλεγματικής περιοχής, η οποία, κατά το συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, είχε ως συνέπεια τη διέλευση υψηλότερων συγκεντρώσεων διοξειδίου του θείου από το σταθμό Φοινοκαλιάς. Το παράδειγμα αυτό αναδεικνύει τη σημασία που μπορεί να έχει η διασυνοριακή μεταφορά ρύπων σε μια απομονωμένη περιοχή. Αύξηση τη 10^η Ιανουαρίου βρέθηκε και στις μετρήσεις στην πόλη του Ηρακλείου. Η κορυφή τη 13^η Ιανουαρίου είναι συνέπεια ανάλογης μεταφοράς. Η επικράτηση Νότιων ανέμων είχε ως συνέπεια τη δραματική μείωση στις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις του διοξειδίου του θείου, τόσο στην πόλη του Ηρακλείου (μετρήσεις και προσομοιώσεις), όσο και στο σταθμό Φοινοκαλιάς, λόγω της μεταφοράς αρύπαντων αερίων μαζών από την Κρητική ενδοχώρα και τα Νότια όρια της πλεγματικής περιοχής (Λιβυκό Πέλαγος και Αφρική).



Σχήμα 234: (α) Χρονική και (β) ημερήσια διακύμανση διοξειδίου του θείου, στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου, 2001. Σύγκριση με τη μέση θερινή ημερήσια διακύμανση¹.

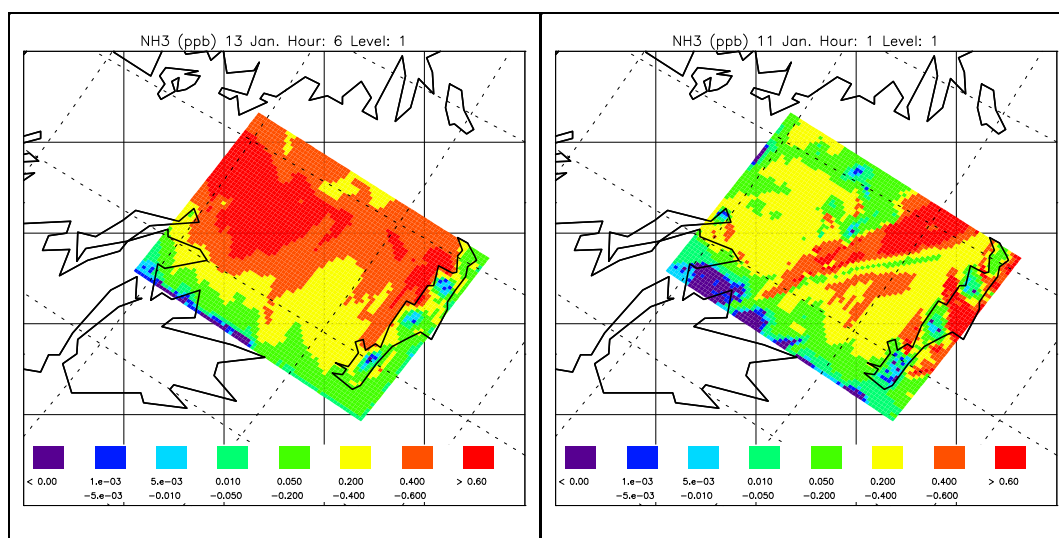


Σχήμα 235: (α) Χρονική και (β) ημερήσια διακύμανση διοξειδίου του θείου στο Ηράκλειο, κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου, 2001¹. Σύγκριση με μετρήσεις².

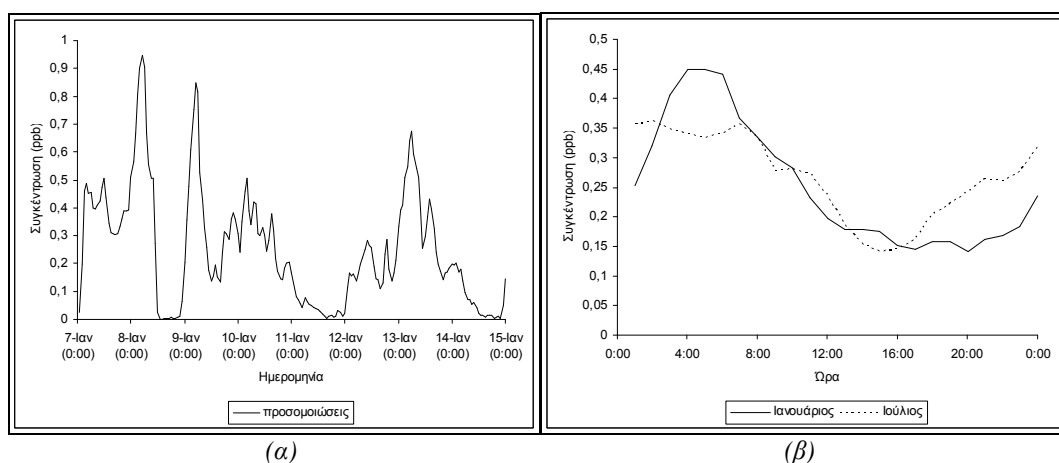
¹ Προσομοιώσεις.

² ΔΙ.ΠΕ.ΧΩ.

VI. Αμμωνία



Σχήμα 236: Χωρική κατανομή αμμωνίας στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου, 2001¹. Οι υψηλές συγκεντρώσεις πάνω από τη θάλασσα οφείλονται σε μεταφορά και σε αλληλεπίδραση με τα θαλάσσια αεροζόλ.



Σχήμα 237: (α) Χρονική και (β) ημερήσια διακύμανση αμμωνίας, στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου, 2001. Σύγκριση με τη μέση θερινή ημερήσια διακύμανση¹.

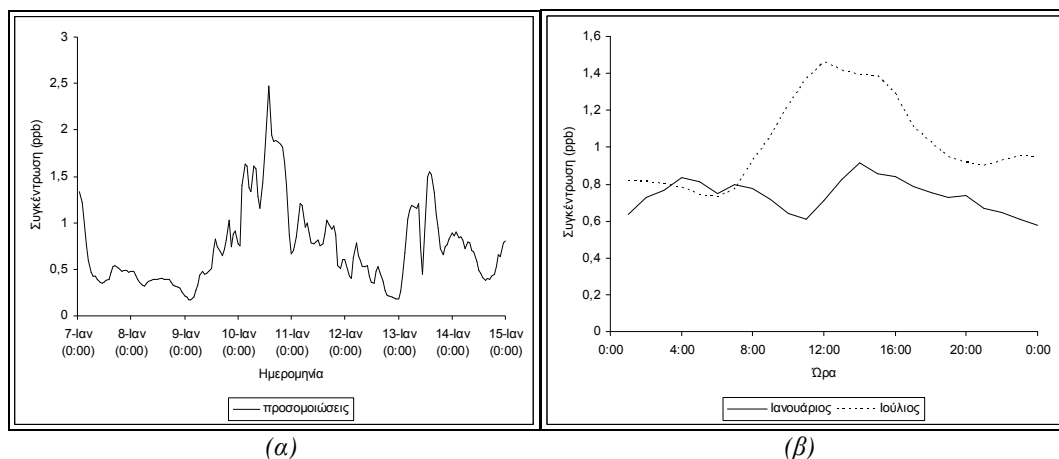
Η μέση χειμερινή συγκέντρωση αέριας αμμωνίας στο σταθμό Φοινοκαλιάς βρέθηκε ίση προς 0,25 ppb (προσομοιώσεις), παραπλήσια της μέσης θερινής συγκέντρωσης (0,27 ppb). Σύμφωνα με την εργασία του Κουβαράκη (2002), η αμμωνία στο σταθμό παρουσιάζει εποχιακή μεταβολή, με μέγιστες συγκεντρώσεις τους θερινούς και ελάχιστες τους χειμερινούς μήνες του έτους. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα επίπεδα αμμωνίας διέφεραν κατά τις δύο θερινές περιόδους, με αποτέλεσμα η μέση χειμερινή συγκέντρωση είναι υψηλότερη από τη μέση συγκέντρωση κατά την περίοδο 13-16 Ιουλίου, αλλά χαμηλότερη από τη συγκέντρωσή της την περίοδο 26-30 Ιουλίου.

Η αμμωνία έχει πηγές ανθρωπογενείς και βιογενείς (εκτροφή ζώων, καλλιέργεια εδαφών), με αποτέλεσμα οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις της να μην αυξάνονται αποκλειστικά λόγω επιδράσεων από αστικές περιοχές. Όμως, οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις διαπιστώθηκαν, και στην περίπτωση της αμμωνίας, με τοπική επίδραση από την ευρύτερη περιοχή του Ηρακλείου (άνεμοι Δ- ΝΔ). Οι υψηλές συγκεντρώσεις πάνω από το Αιγαίο Πέλαγος (Σχήμα 236) οφείλονται στη μεταφορά της αμμωνίας από τον άνεμο (μέσος χρόνος ζωής: 10 ημέρες). Όμως η αμμωνία υπόκειται ξηρή και υγρή εναπόθε-

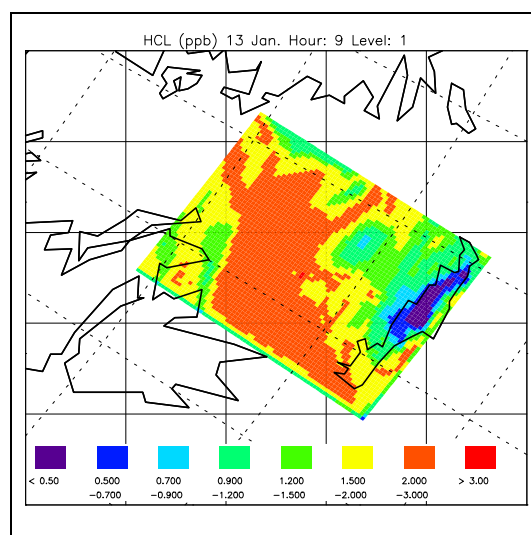
¹ Προσομοιώσεις.

ση, τόσο στο έδαφος, όσο και σε υδάτινες επιφάνειες (Αιγαίο Πέλαγος), με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις της να μειώνονται κατά τη μεταφορά.

VII. Υδροχλώριο



Σχήμα 238: (α) Χρονική και (β) ημερήσια διακύμανση υδροχλωρίου, στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου, 2001. Σύγκριση με τη μέση θερινή ημερήσια διακύμανση¹.



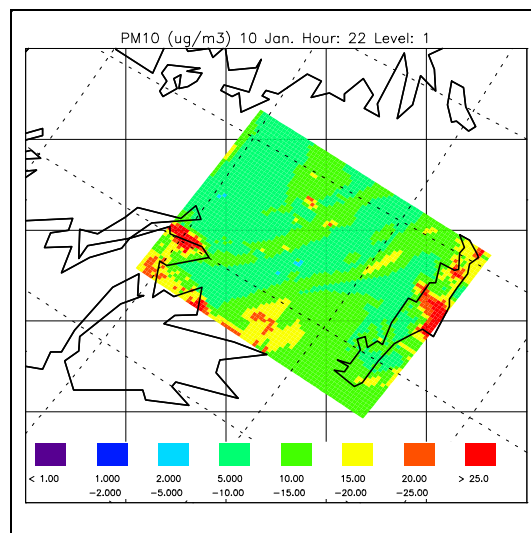
Σχήμα 239: Χωρική κατανομή υδροχλωρίου στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου, 2001¹. Οι υψηλές συγκεντρώσεις πάνω από τη θάλασσα οφείλονται στην παραγωγή του από τα σωματίδια χλωρίου.

Το HCl εμφανίζει μικρή πτωτική τάση κατά τη χειμερινή περίοδο, με μέση συγκέντρωση στο σταθμό Φοινοκαλιάς 0,74 ppb (μέση θερινή τιμή: 1,03 ppb). Η μείωση αυτή σχετίζεται με ανάλογη μείωση η οποία παρατηρήθηκε, όπως θα εξηγηθεί, στις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις των ιόντων χλωρίου και σχετίζεται με την ταχύτητα και τη διεύθυνση του ανέμου κατά την περίοδο αυτή. Η μείωση αυτή θα μπορούσε να συσχετιστεί με την αύξηση στις συγκεντρώσεις HNO_3 κατά τη χειμερινή περίοδο (μειωμένη μετατροπή HNO_3 σε HCl), οπότε η υπερτίμηση του HNO_3 να σχετίζεται με υποτίμηση της μετατροπής του σε NaNO_3 . Αυξημένες συγκεντρώσεις υδροχλωρικού οξέος παρατηρήθηκαν στο σταθμό Φοινοκαλιάς με ανέμους ΒΔ (10 Ιανουαρίου), γεγονός το οποίο υποδηλώνει παραγωγή από τη σωματιδιακή φάση του χλωρίου. Η μικρότερη αύξηση στις 13 Ιανουαρίου οφείλεται σε μεταφορά θαλάσσιου αεροζόλ από το Λιβυκό Πέλαγος (15:00) και σε πιθανή παραγωγή κατά τη μετατροπή του HNO_3 (8:00), το οποίο μεταφέρθηκε στην περιοχή από Δ-ΝΔ ανέμους.

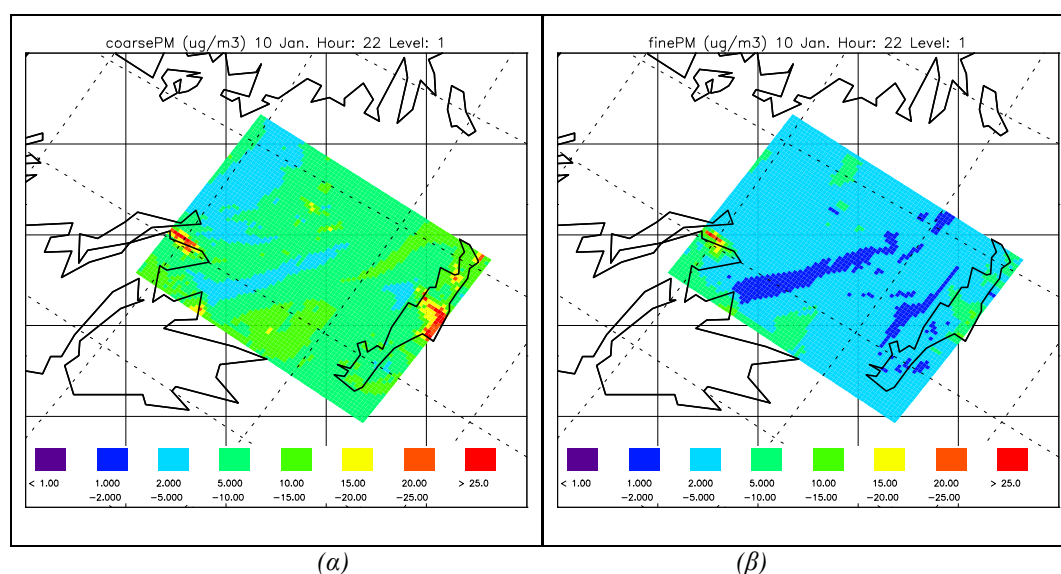
¹ Προσομοιώσεις.

3.4.2 Σωματιδιακή φάση

Ι. Ολική μάζα σωματιδίων



Σχήμα 240: Χωρική κατανομή ολικής μάζας σωματιδίων PM_{10} στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, κατά τη χειμερινή περίοδο προσομοιώσεων¹. Φαίνονται οι χαμηλότερες, σε σχέση με τη θερινή περίοδο, συγκεντρώσεις και τα αυξημένα επίπεδα στην Αθήνα και την πεδιάδα της Μεσσαράς.

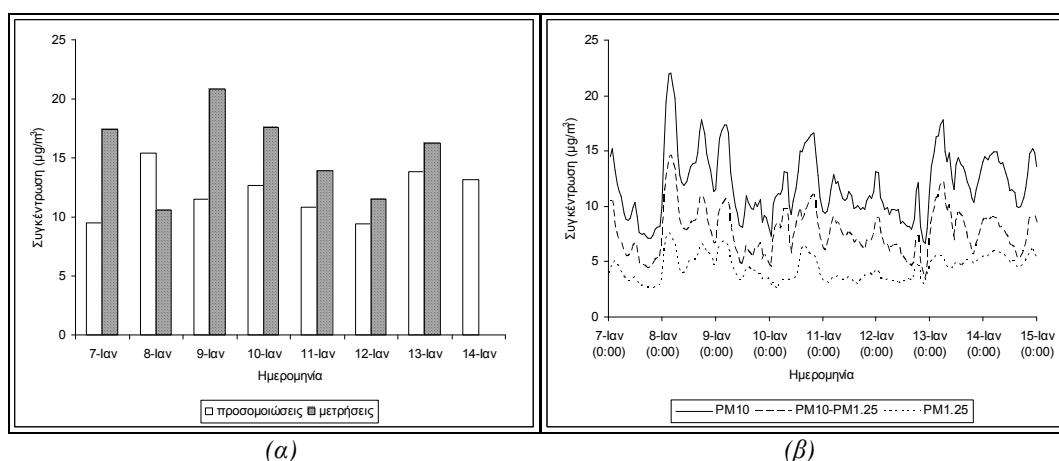


Σχήμα 241: Χωρική κατανομή μάζας (α) χονδρών και (β) λεπτών σωματιδίων, στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, κατά τη χειμερινή περίοδο προσομοιώσεων¹.

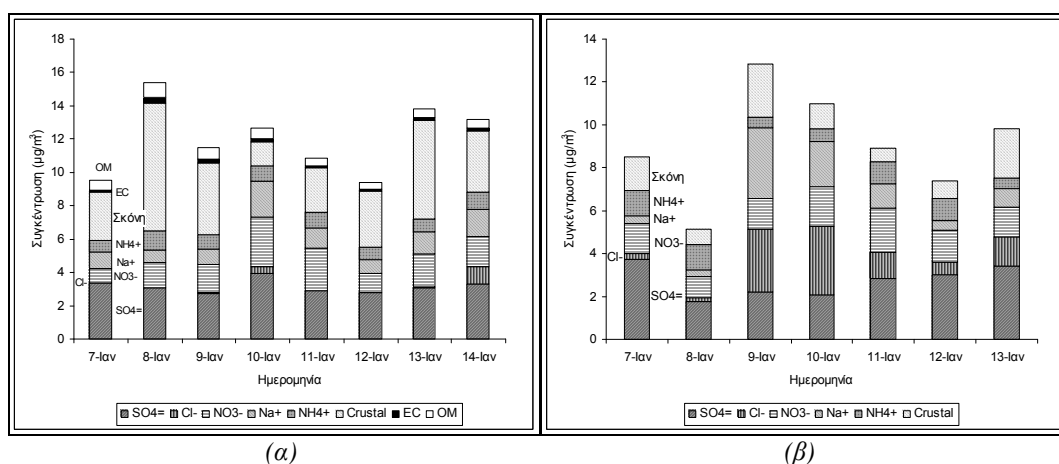
Τα ατμοσφαιρικά αιωρούμενα σωματίδια εμφανίζουν εποχιακή μεταβολή, η οποία οφείλεται στην εποχιακή μεταβολή της έντασης των άμεσων, αλλά και έμμεσων (εκπομπές προδρόμων αερίων ρύπων) πηγών εκπομπής τους. Η μέση συγκέντρωση της ολικής μάζας σωματιδίων στο σταθμό Φοινοκαλιάς τον Ιανουάριο (7-14 Ιανουαρίου) ισούται με $11,95 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (μέση μετρηθείσα τιμή για την περίοδο 7-13 Ιανουαρίου: $15,44 \mu\text{g}/\text{m}^3$, σφάλμα: 33,31%). Η σύγκριση με τη μέση θερινή συγκέντρωση τον Ιούλιο παρουσιάζεται στους Πίνακες Π-23, Π-25 (Παράρτημα). Ποσοστό 37% έχει μεγέθη στην περιοχή των λεπτών σωματιδίων (έναντι 26% τη θερινή περίοδο). Η αύξηση αυτή σχετίζεται

¹ Προσομοιώσεις.

τόσο με τα υψηλότερα επίπεδα εκπομπών ανθρωπογενών ρύπων και προδρόμων σωματιδίων κατά τη χειμερινή περίοδο (κεντρική θέρμανση), όσο και με τη μειωμένη, κατά τη χειμερινή περίοδο, επιφόρτιση της ατμόσφαιρας με σωματίδια σκόνης από τη Βόρειο Αφρική. Επιπρόσθετα, η ύπαρξη αυξημένης υγρασίας στην ατμόσφαιρα δεν ευνοεί την επαναιώρηση σκόνης σε τοπικό επίπεδο. Η διαφορά μεταξύ του λόγου λεπτών προς χονδρά σωματίδια κατά τη θερινή και τη χειμερινή περίοδο είναι δυνατό να μειωθεί από την αύξηση της ταχύτητας των ανέμων κατά τη διάρκεια του χειμώνα, η οποία οδηγεί σε αύξηση των εκπομπών θαλάσσιου αεροζόλ στην ατμόσφαιρα της ΝΑ Ελλάδας. Σε περιόδους όμως Ετησιών (Ιούλιος), η ταχύτητα του ανέμου είναι πολύ υψηλή, με αποτέλεσμα η παραπάνω αύξηση να μην παρατηρηθεί.



Σχήμα 242: Χρονική μεταβολή (α) μέσης ημερήσιας συγκέντρωσης ολικής μάζας σωματιδίων (PM_{10}) και (β) μέσης ωριαίας συγκέντρωσης ολικής μάζας, λεπτών και χονδρών σωματιδίων, στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου¹. Σύγκριση της μέσης ημερήσιας συγκέντρωσης¹ (α) με μετρήσεις².



Σχήμα 243: Ημερήσια διακύμανση της χημικής σύστασης της ολικής μάζας σωματιδίων (PM_{10}), στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου. Σύγκριση μεταξύ (α) προσομοιώσεων και (β) μετρήσεων².

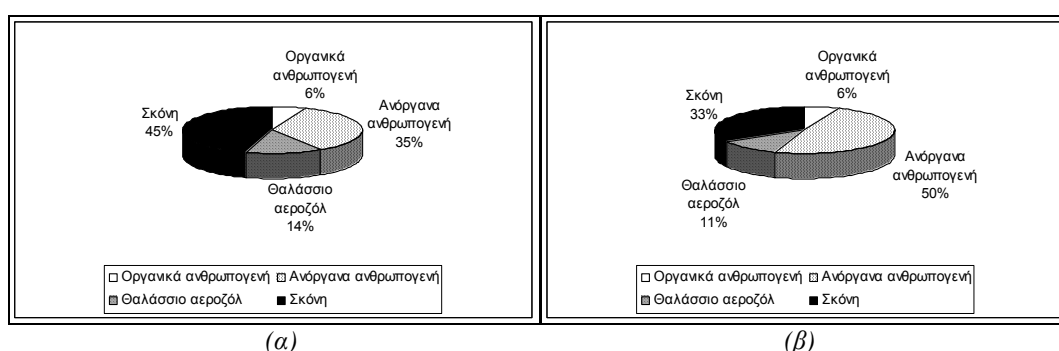
Η επικράτηση ασθενών ΒΔ ανέμων την 7^η Ιανουαρίου (Σχήμα 243), είχε ως αποτέλεσμα τη μεταφορά μικρών ποσοτήτων ανθρωπογενών ρύπων από την περιοχή της Αθήνας. Κατά τις πρώτες ώρες οι άνεμοι ήταν Δυτικοί, με αποτέλεσμα τη μεταφορά μικρών ποσοτήτων σκόνης από την ενδοχώρα της Κρήτης. Την 8^η Ιανουαρίου Ν-ΝΔ άνεμοι επηρέασαν το σταθμό, μεταφέροντας τοπική ρύπανση (αμμώνιο, σκόνη) στην περιοχή. Η ασυμφωνία μεταξύ προσομοιώσεων και πειραματικών αναλύσεων οφείλεται κατά κύριο λόγο στα υψηλά επίπεδα σκόνης στην περιοχή. Την 9^η Ιανουαρίου οι αέριες

¹ Προσομοιώσεις.

² Μετρήσεις από Smolik et al., 2003.

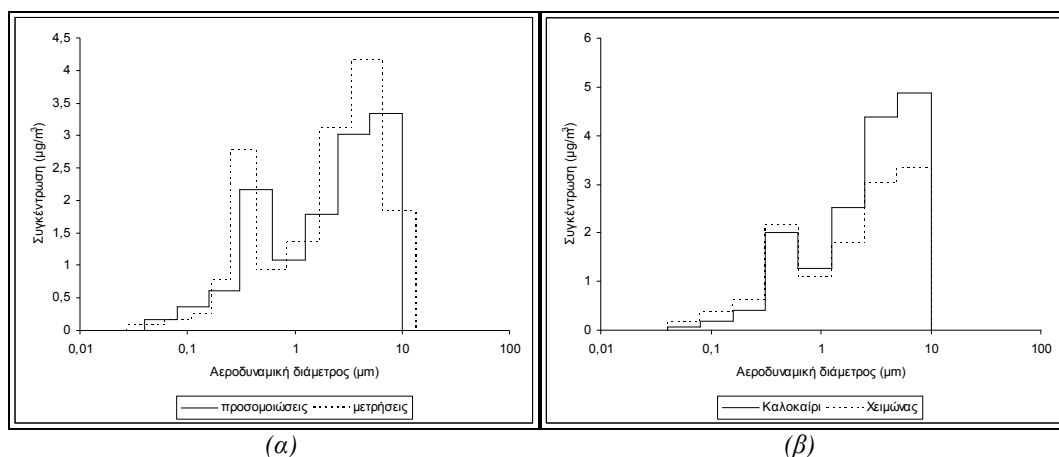
μάζες διανύουν μεγάλη διαδρομή πάνω από θαλάσσια επιφάνεια, πριν τη διέλευσή τους πάνω από το σταθμό (υψηλές συγκεντρώσεις NaCl). Η προέλευσή τους είναι σε μεγάλο βαθμό από τη Βόρεια Αφρική, οπότε μεταφέρονται υψηλότερες συγκεντρώσεις σκόνης στην περιοχή. Οι άνεμοι όμως ήταν Νότιοι και Δυτικοί, εμποδίζοντας την αύξηση των θαλάσσιων αεροζόλ. Σταδιακή στροφή του ανέμου προς διευθύνσεις ΒΔ, ευνόησε τη διέλευση υψηλότερων συγκεντρώσεων NaCl πάνω από το σταθμό, καθώς και των σωματιδίων που συνδέονται με την εμφάνισή τους (NO_3^-) (προσομοιώσεις). Η μεταφορά ανθρωπογενών σωματιδίων από την Αθήνα και την ηπειρωτική Ελλάδα επηρέασε το σταθμό κατά τις βραδινές ώρες. Τα επίπεδα σκόνης διατηρήθηκαν χαμηλά. Μεταφορά από Ευρωπαϊκές (11^η Ιανουαρίου) και Αφρικανικές (12^η Ιανουαρίου) περιοχές επηρέασαν σε μικρό βαθμό το σταθμό τις επόμενες δύο ημέρες. Εναλλαγή ασθενών ΝΔ, Δυτικών και ΒΔ ανέμων οδήγησε μικρές ποσότητες αεροζόλ από την Αθήνα και τις τοπικές πηγές στο σταθμό. Μικρή αύξηση σκόνης από τη Νότια Κρήτη έχει παρατηρηθεί στις προσομοιώσεις. Τη 13^η Ιανουαρίου Αφρικανικές μάζες προσεγγίζουν την περιοχή από Δυτικές διευθύνσεις. Κατά την πορεία τους πάνω από τη Μεσόγειο εμπλουτίζονται από υδροσταγονίδια θαλάσσιου αεροζόλ. Στις προσομοιώσεις, Δυτικοί άνεμοι ενισχύουν ελαφρώς τα σωματίδια που σχετίζονται με τοπικές θαλάσσιες εκπομπές, ενώ Ν-ΝΔ άνεμοι οδηγούν σε αύξηση της επαναιωρούμενης σκόνης. Την τελευταία ημέρα (ισχυροί Νότιοι άνεμοι) οι εκπομπές από την Κρήτη καθορίζουν τα επίπεδα ατμοσφαιρικών σωματιδίων στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας. Μικρή στροφή των ανέμων προς κατευθύνσεις ΝΑ πιθανώς ευθύνεται για την αύξηση των θαλάσσιων σωματιδίων στο σταθμό Φοινοκαλιάς.

Στην ίδια περιοχή, ποσοστό 56% της ολικής σωματιδιακής επιβάρυνσης οφείλεται σε ανθρωπογενείς πηγές. Στην περίπτωση των λεπτών σωματιδίων, η επιβάρυνση ανέρχεται σε ακόμα υψηλότερα ποσοστά (72%). Λόγω υψηλότερων συγκεντρώσεων σκόνης, η ανθρωπογενής επιβάρυνση κατά τη θερινή περίοδο κυμάνθηκε σε μικρότερα ποσοστά (41% στη συνολική σωματιδιακή μάζα, 65% στα λεπτά σωματίδια). Το ποσοστό αυτό δε βρέθηκε να διαφέρει σημαντικά τον Ιούλιο (56%). Στην Αθήνα, η ανθρωπογενής ρύπανση ανέρχεται σε ποσοστό 64% κατά τη χειμερινή περίοδο (82% επί των λεπτών σωματιδίων). Υψηλά ποσοστά ανθρωπογενούς ρύπανσης (63%) βρέθηκαν επίσης σε θαλάσσια περιβάλλοντα, προφανώς λόγω επίδρασης από την ηπειρωτική Ελλάδα, αλλά και την τοπική θαλάσσια κυκλοφορία.



Σχήμα 244: Ποσοστιαία συμμετοχή ανθρωπογενούς ρύπανσης, θαλάσσιου αεροζόλ και επαναιωρούμενης σκόνης στην ολική σωματιδιακή επιβάρυνση στο σταθμό Φοινοκαλιάς. (α) Μέση θερινή και (β) μέση χειμερινή συμμετοχή¹.

¹ Προσομοιώσεις.

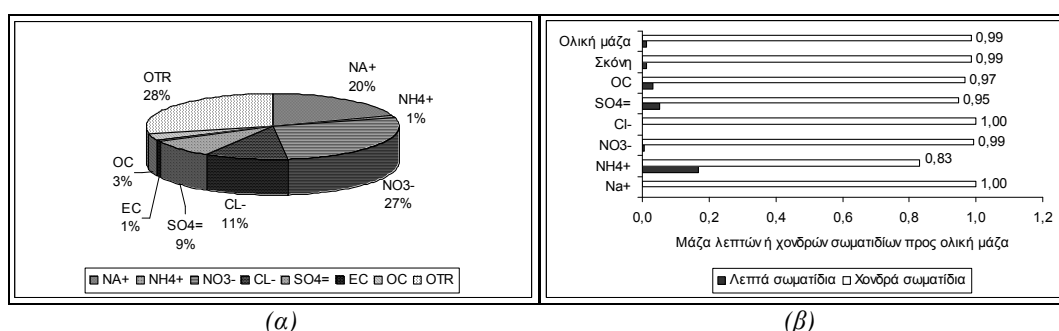


Σχήμα 245: Κατανομή ως προς το μέγεθος της ολικής μάζας σωματιδίων (PM_{10}) στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου. (α) Σύγκριση με μετρήσεις¹. (β) Σύγκριση με τη μέση θερινή κατανομή².

Η κατανομή των σωματιδίων (χειμερινή περίοδος) ως προς το μέγεθος είναι διπλή (bimodal) (Σχήμα 245), με μέγιστες συγκεντρώσεις από σωματίδια αεροδυναμικών διαμέτρων 0,32-0,61 μm και 5-10 μm . Όπως προέκυψε και από τους λόγους λεπτών προς χονδρά σωματίδια, κατά τη διάρκεια του χειμώνα υπάρχει μείωση των σωματιδίων μεγάλων μεγεθών.

Ο λόγος των κατιόντων προς τα ανιόντα στο σταθμό Φοινοκαλιάς δε μεταβλήθηκε μεταξύ των δύο εποχών (τιμή κατά τη χειμερινή περίοδο: 0,4). Συνεπώς, σε μορφή ιόντων θα παραμείνει ποσοστό 37% επί της ολικής μάζας (4,35 $\mu g/m^3$). Ο βαθμός ουδετεροποίησης των αεροζόλ ήταν μεγαλύτερος κατά τη θερινή περίοδο, λόγω της μεγαλύτερης συγκεντρώσης ουδέτερων σωματιδίων (κυρίως σκόνης) τον Ιούλιο.

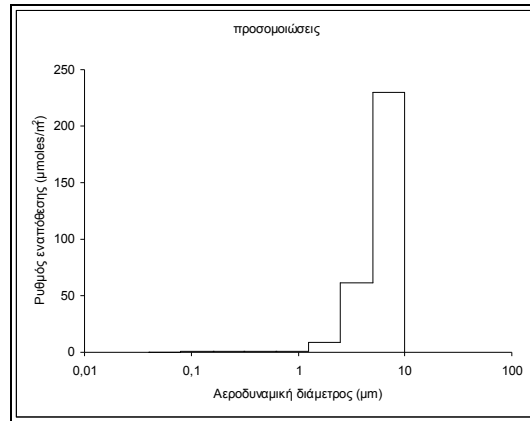
Κατά τη χειμερινή περίοδο, ποσοστά 28% και 27% της εναπόθεσης οφείλονται σε σκόνη και σε νιτρικά σωματίδια. Ακολουθούν τα σωματίδια θαλάσσιου αεροζόλ (νάτριο (20%), χλώριο (11%)), τα θειικά ιόντα (9%) και τα οργανικά σωματίδια (οργανική ύλη (3%) και στοιχειακός άνθρακας (1%)). Τα σωματίδια αμμωνίου κατέχουν πολύ μικρό ποσοστό (1%), από το οποίο το 17% οφείλεται σε λεπτά σωματίδια. Για τα υπόλοιπα σωματίδια, η εναπόθεση οφείλεται σχεδόν αποκλειστικά στα χονδρά σωματίδια.



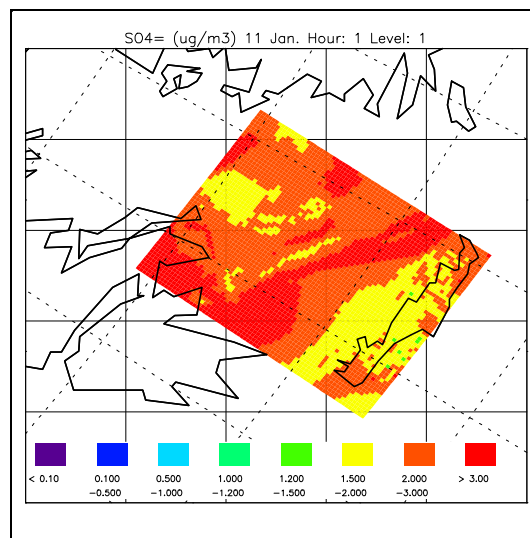
Σχήμα 246: (α) Ποσοστιαία χημική σύσταση εναποτιθέμενης ολικής μάζας σωματιδίων (PM_{10}) και (β) ποσοστιαία κατανομή εναποτιθέμενης μάζας σωματιδίων σε λεπτά και χονδρά, στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου, 2001².

¹ Μετρήσεις από Smolik et al., 2003.

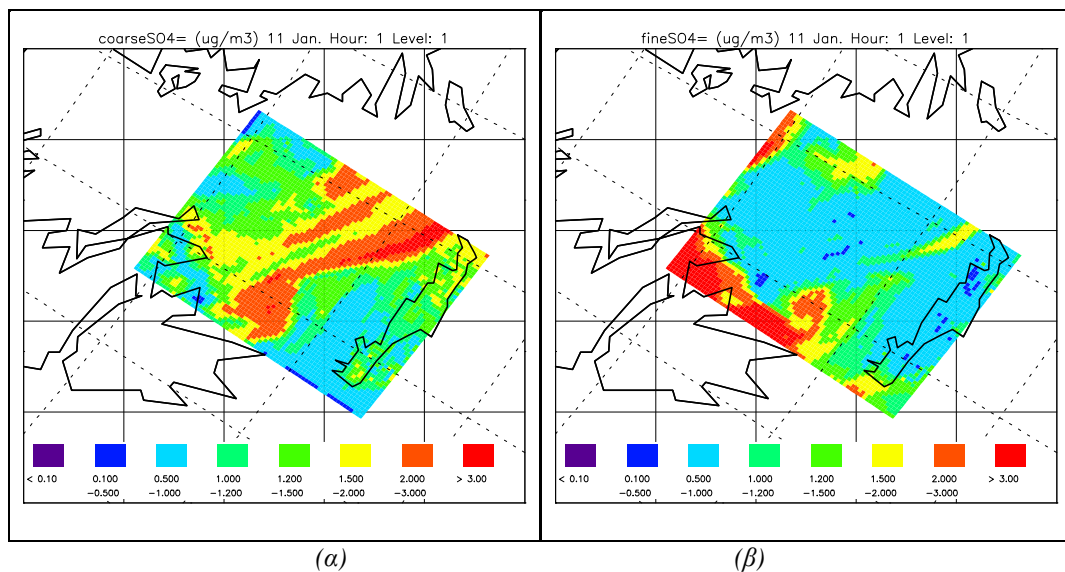
² Προσομοιώσεις.



Σχήμα 247: Ρυθμός ροής αναπόθεσης της ολικής εναποτιθέμενης μάζας σωματιδίων στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου¹.

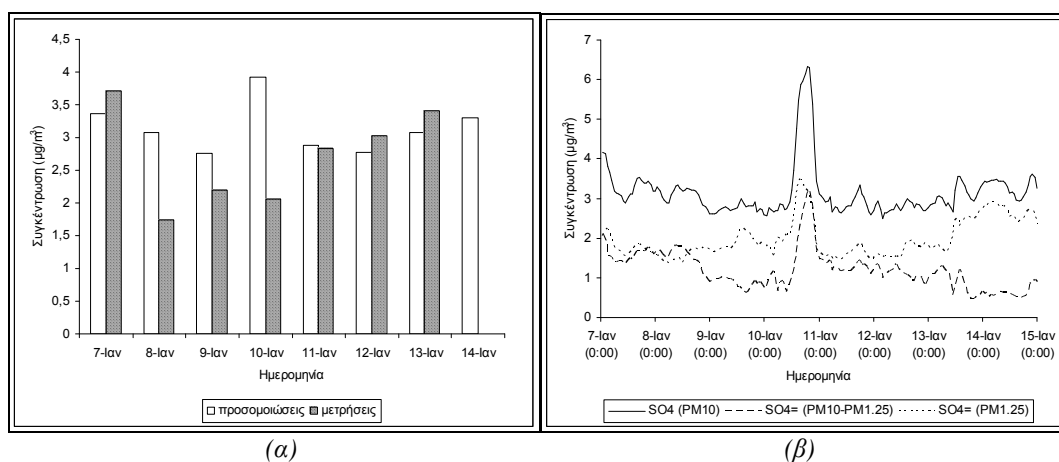


Σχήμα 248: Χωρική κατανομή μάζας θεικών σωματιδίων στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, κατά τη χειμερινή περίοδο προσομοιώσεων¹. Γίνεται εμφανής η αύξηση των συγκεντρώσεων κατά τη χειμερινή περίοδο.

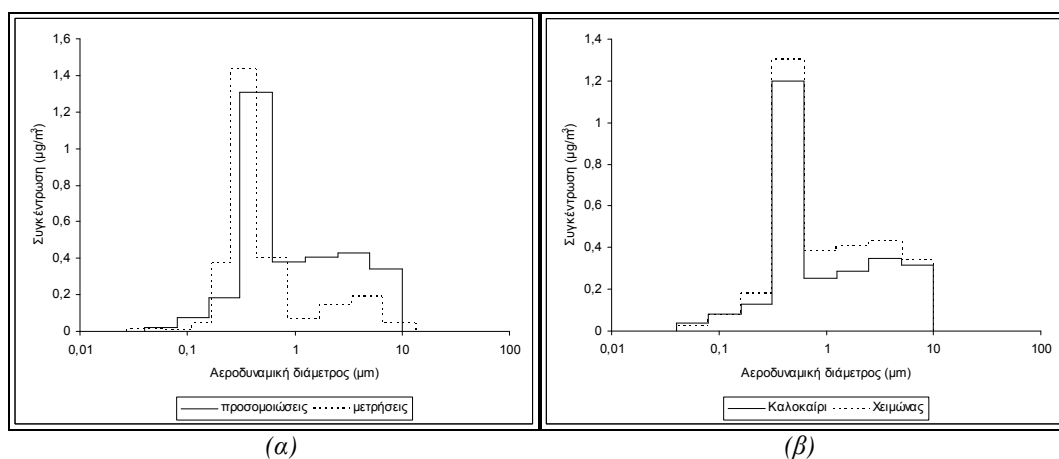


Σχήμα 249: Χωρική κατανομή μάζας (α) χονδρών και (β) λεπτών θεικών σωματιδίων, στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, κατά τη χειμερινή περίοδο προσομοιώσεων¹.

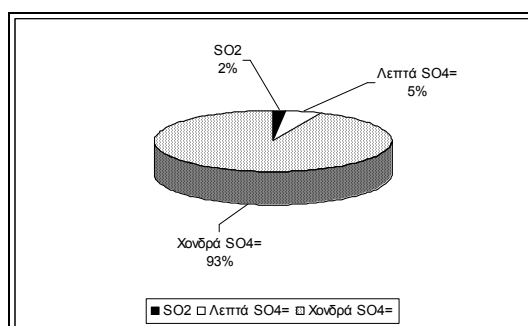
¹ Προσομοιώσεις.



Σχήμα 250: Χρονική μεταβολή (α) μέσης ημερήσιας συγκέντρωσης ολικής μάζας και (β) μέσης ωριαίας συγκέντρωσης ολικής μάζας, λεπτών και χονδρών θεικών σωματιδίων, στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου. Σύγκριση της μέσης ημερήσιας συγκέντρωσης (α) με μετρήσεις¹.



Σχήμα 251: Κατανομή ως προς το μέγεθος της μάζας των θεικών σωματιδίων στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου. (α) Σύγκριση με μετρήσεις¹. (β) Σύγκριση με τη μέση θερινή κατανομή².



Σχήμα 252: Ξηρή εναπόθεση αέριας και σωματιδιακής φάσης του θείου στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου².

¹ Μετρήσεις από Smolik et al., 2003.

² Προσομοιώσεις.

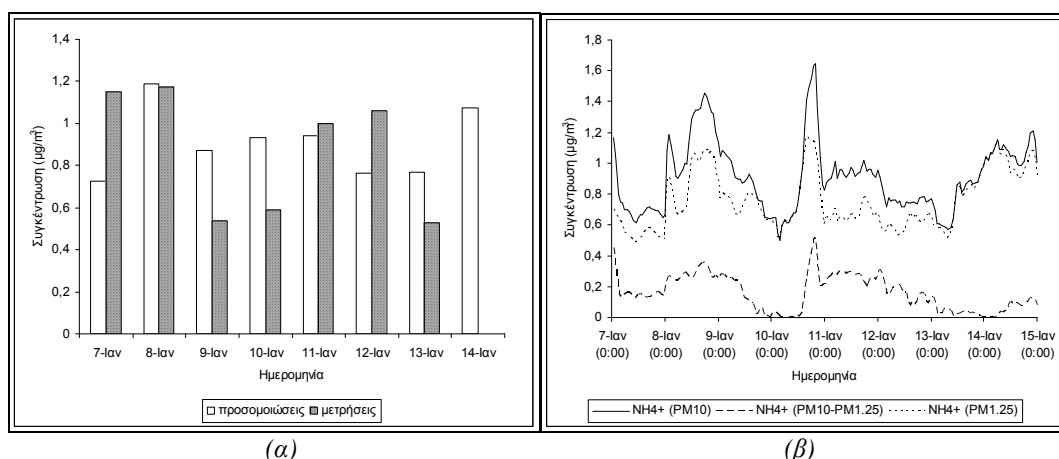
II. Θευκά σωματίδια

Η μέση χειμερινή συγκέντρωση θευκών ιόντων στο σταθμό Φοινοκαλιάς ισούται προς $3,14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (σφάλμα: 31,71%), με μέγιστη ωριαία τιμή $6,33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (10 Ιανουαρίου, 19:00). Τα ιόντα θείου παρυσιάζουν στις προσομοιώσεις υψηλότερα επίπεδα τη χειμερινή περίοδο λόγω αύξησης των άμεσων και έμμεσων εκπομπών τους (για παράδειγμα λόγω χρήσης της κεντρικής θέρμανσης). Στην ατμόσφαιρα, η συνεισφορά από βιογενείς εκπομπές θείου, η οποία είναι αυξημένη κατά τη θερινή περίοδο, είναι δυνατό να οδηγήσει σε υψηλότερα επίπεδα θευκών ιόντων κατά τη διάρκεια της θερινής περιόδου. Παράλληλα, η αύξηση της τουριστικής κίνησης κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού (η οποία δε συνυπολογίζεται στις προσομοιώσεις), η οποία σημειώνεται κυρίως σε μη αστικές περιοχές, συμβάλλει στην εμφάνιση υψηλότερων συγκεντρώσεων θείου στη ατμόσφαιρα πάνω από το σταθμό. Άλλος παράγοντας ο οποίος ενδέχεται να επηρέασε τα αποτελέσματα των μετρήσεων κατά τη θερινή περίοδο (υποτίμηση) και να οδήγησε σε υψηλότερες θερινές συγκεντρώσεις θευκών ιόντων (σε μικρό όμως ποσοστό), είναι οι δασικές πυρκαγιές, οι οποίες, κατά τη συγκεκριμένη περίοδο ήταν συχνές. Η μέση θερινή συγκέντρωση θευκών ιόντων κυμάνθηκε στα $2,75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (μέγιστη τιμή: $3,62 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 16 Ιουλίου, 16:00). Τα επί της ολικής μάζας ποσοστά λεπτών σωματιδίων δε μεταβλήθηκαν σημαντικά κατά τη χειμερινή περίοδο, κατά την οποία κυμάνθηκαν σε 62%, έναντι του 65% που είχαν κατά τη θερινή περίοδο.

Τη 10^η Ιανουαρίου διαπιστώθηκε αύξηση στις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις θευκών ιόντων (λόγω μεταφοράς ρύπων από την Αθήνα), η οποία δεν παρατηρήθηκε στις αναλύσεις των μετρήσεων πεδίου (λόγω της Μεσογειακής προέλευσης των αερίων μαζών) (Σχήμα 250). Η κατανομή μάζας δεν διαφέρει σημαντικά από τη μέση κατανομή του Ιουλίου. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις οφείλονται σε σωματίδια διαμέτρων 0,31-0,62 μm . Το μοντέλο προβλέπει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις χονδρών σωματιδίων από τις μετρήσεις.

Η ξηρή εναπόθεση του θείου οφείλεται, όπως και στη θερινή περίοδο, στα χονδρά σωματίδια και σε ελάχιστο μόνο ποσοστό στην αέρια φάση (SO_2).

III. Ιόντα αμμωνίου



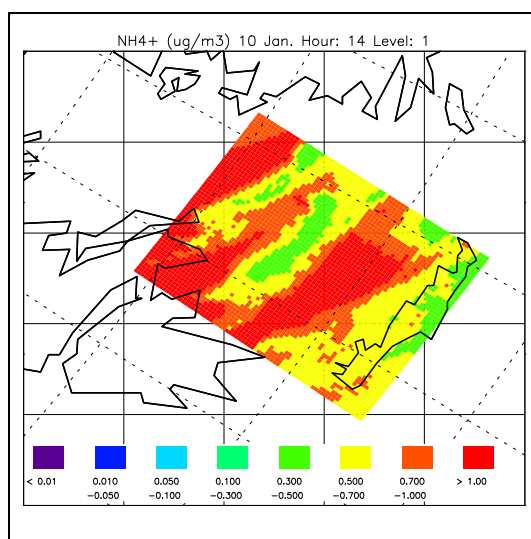
Σχήμα 253: Χρονική μεταβολή (α) μέσης ημερήσιας συγκέντρωσης ολικής μάζας και (β) μέσης ωριαίας συγκέντρωσης ολικής μάζας, λεπτών και χονδρών σωματιδίων αμμωνίου, στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου². Σύγκριση της μέσης ημερήσιας συγκέντρωσης (α) με μετρήσεις¹.

Οι αυξημένες, κατά τη χειμερινή περίοδο, εκπομπές αμμωνίας, έχουν ως αποτέλεσμα αντίστοιχες μεταβολές στις σωματιδιακές συγκεντρώσεις της στην ατμόσφαιρα. Η μέση χειμερινή συγκέντρωση ιό-

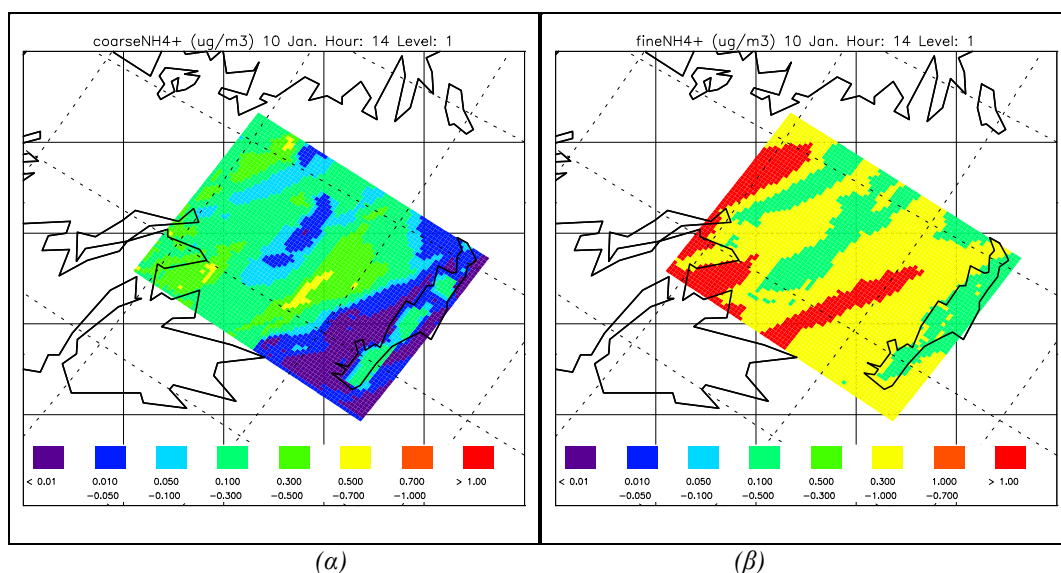
¹ Μετρήσεις από Smolik et al., 2003.

ντων NH_4^+ υπολογίστηκε σε $0,91 \mu\text{g}/\text{m}^3$, από τα οποία ποσοστό 82,6% οφείλεται σε λεπτά σωματίδια. Οι αντίστοιχες τιμές Ιουλίου κυμάνθηκαν σε $0,57 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και 98%. Η μέση μετρηθείσα συγκέντρωση κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου είναι $0,86 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (σφάλμα προσομοιώσεων: 34,08%). Με εξαίρεση τη μικρή αύξηση του ποσοστού λεπτών σωματιδίων, η μέση κατανομή, ως προς το μέγεθος, της μάζας των ιόντων NH_4^+ δεν παρουσιάζει σημαντική εποχιακή μεταβολή.

Σε αντίθεση με τα θειικά ιόντα, τα ιόντα αμμωνίου παρουσιάζουν μείωση της μέσης ημερήσιας συγκέντρωσής τους τη 10^η Ιανουαρίου. Η μείωση όμως αυτή είναι πλασματική, καθώς οφείλεται στην εξομάλυνση των τιμών (εξετάζονται μέσες τιμές) και στην επικράτηση υψηλών συγκεντρώσεων ιόντων αμμωνίου για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα την 8^η προς 9^η Ιανουαρίου. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις σημειώθηκαν τη 10^η Ιανουαρίου. Παρατηρείται γενικά συμμεταβολή με τα θειικά ιόντα. Ο συντελεστής συσχέτισης ιόντων αμμωνίου και θείου βρέθηκε μειωμένος κατά τη χειμερινή περίοδο ($R=0,55$).



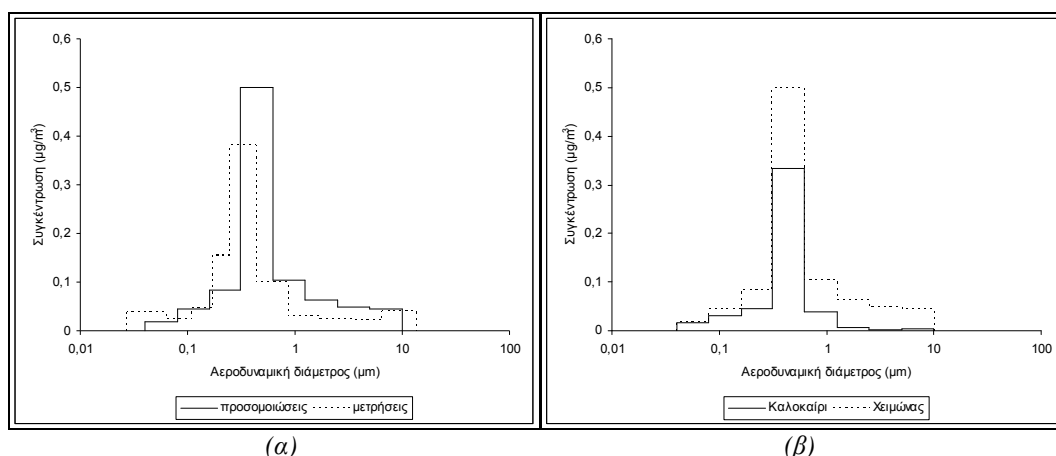
Σχήμα 254: Χωρική κατανομή μάζας σωματιδίων αμμωνίου στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, κατά τη χειμερινή περίοδο προσομοιώσεων¹.



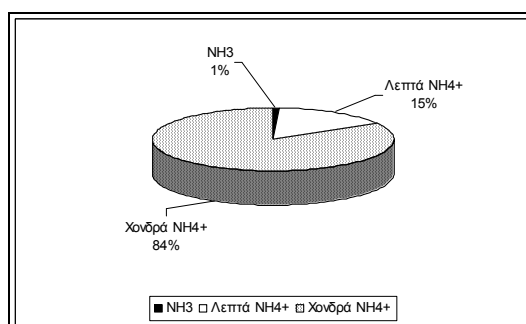
Σχήμα 255: Χωρική κατανομή μάζας (α) χονδρών και (β) λεπτών σωματιδίων αμμωνίου, στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, κατά τη χειμερινή περίοδο προσομοιώσεων¹.

¹ Προσομοιώσεις.

Ο ρυθμός ροής ξηρής εναπόθεσης των ιόντων αμμωνίου ($2,014 \mu\text{moles m}^{-2} \text{h}^{-1}$) είναι αυξημένος, σε σχέση με τη θερινή περίοδο (μέση τιμή: $0,5 \mu\text{moles m}^{-2} \text{h}^{-1}$). Η συμμετοχή της αέριας φάσης και των λεπτών σωματιδίων είναι μειωμένη.



Σχήμα 256: Κατανομή ως προς το μέγεθος της μάζας των σωματιδίων αμμωνίου στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου. (α) Σύγκριση με μετρήσεις¹. (β) Σύγκριση με τη μέση θερινή κατανομή².



Σχήμα 257: Ξηρή εναπόθεση αέριας και σωματιδιακής φάσης της αμμωνίας στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου².

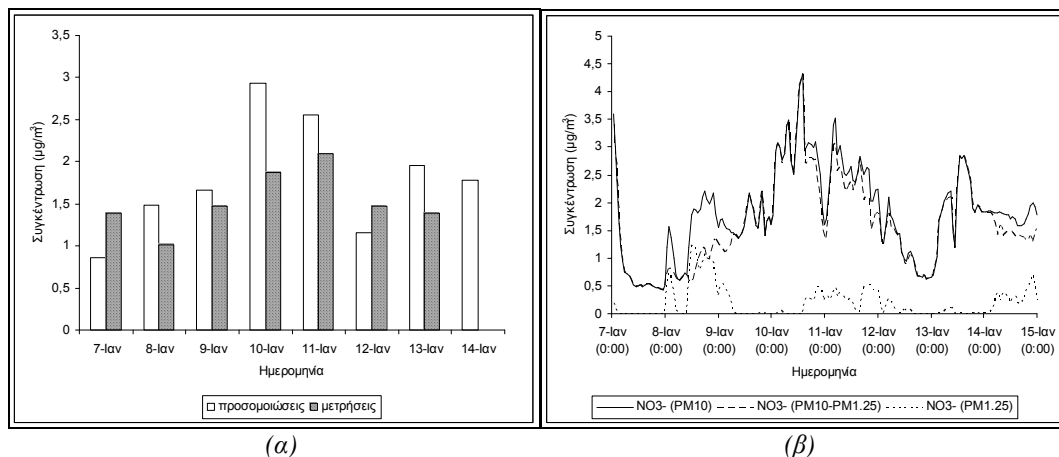
IV. Νιτρικά σωματίδια

Παρά την αύξηση των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων HNO_3 , τα νιτρικά ιόντα εμφανίζουν μειωμένα επίπεδα κατά τη χειμερινή περίοδο προσομοιώσεων. Η μέση χειμερινή συγκεντρώση NO_3^- στο σταθμό Φοινοκαλιάς βρέθηκε $1,8 \mu\text{g/m}^3$. Η μέση μετρηθείσα τιμή κατά το διάστημα 7-14 Ιανουαρίου είναι $1,52 \mu\text{g/m}^3$. Η ολική μάζα λεπτών και χονδρών σωματιδίων είναι αντίστοιχα $0,18 \mu\text{g/m}^3$ και $1,62 \mu\text{g/m}^3$.

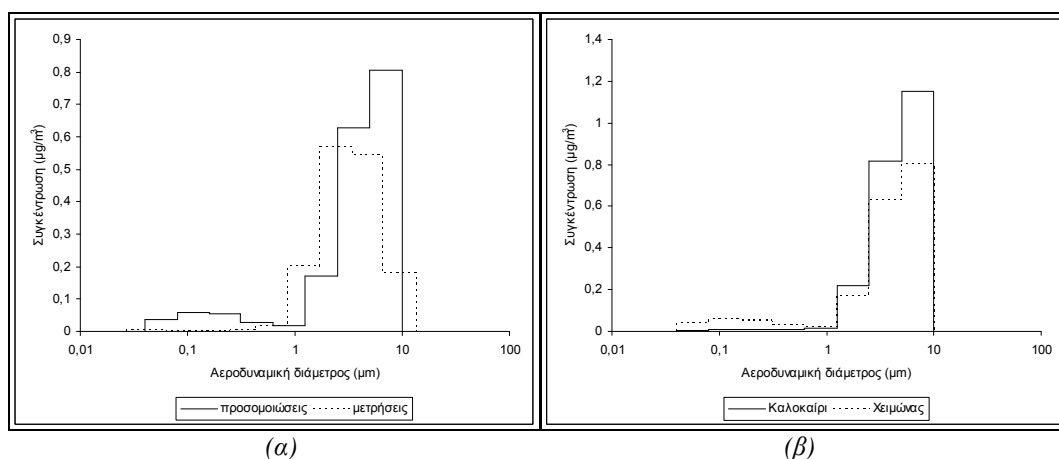
Υψηλότερα επίπεδα NO_3^- βρέθηκαν την 7^η, τη 10^η και την 11^η Ιανουαρίου (με μέγιστες συγκεντρώσεις, αντίστοιχα, $3,6 \mu\text{g/m}^3$, $3,54 \mu\text{g/m}^3$ και $3,53 \mu\text{g/m}^3$). Όλες οι περιπτώσεις συνδέονται με ΒΔ ανέμους. Η μικρή απόκλιση από τις μετρήσεις οφείλεται σε διέλευση των αερίων μαζών από τις χώρες της Κεντρικής Ευρώπης (αυξημένα επίπεδα ανθρωπογενούς ρύπανσης). Η κατά μέγεθος κατανομή μάζας των νιτρικών ιόντων παρουσιάζει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις λεπτών σωματιδίων, σε σχέση με τη θερινή περίοδο. Η διαφοροποίηση όμως δεν είναι σημαντική. Τα χονδρά σωματίδια καταλαμβάνουν το 89% της ολικής συγκεντρώσεως μάζας των νιτρικών ιόντων. Το αντίστοιχο ποσοστό κατά τη θερινή περίοδο κυμάνθηκε σε 98%. Ο συντελεστής συσχέτισης των νιτρικών ιόντων με την περίσσεια ιόντων νατρίου, κατά τη χειμερινή περίοδο, είναι $R=0,66$.

¹ Μετρήσεις από Smolik et al., 2003.

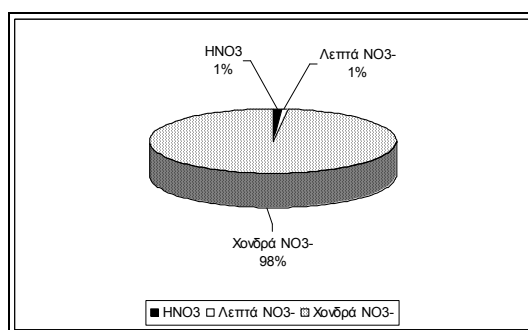
² Προσομοιώσεις.



Σχήμα 258: Χρονική μεταβολή (α) μέσης ημερήσιας συγκέντρωσης ολικής μάζας και (β) μέσης ωριαίας συγκέντρωσης ολικής μάζας, λεπτών και χονδρών νιτρικών σωματιδίων, στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου¹. Σύγκριση της μέσης ημερήσιας συγκέντρωσης (α) με μετρήσεις².



Σχήμα 259: Κατανομή ως προς το μέγεθος της μάζας των νιτρικών σωματιδίων στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου. (α) Σύγκριση με μετρήσεις². (β) Σύγκριση με τη μέση θερινή κατανομή¹.

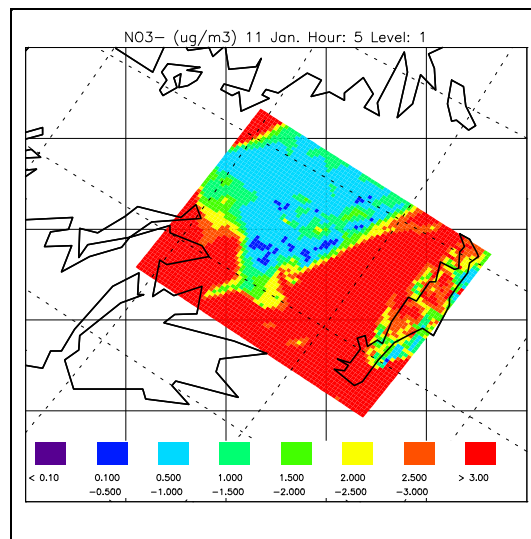


Σχήμα 260: Ξηρή εναπόθεση αέριας και σωματιδιακής φάσης του νιτρικού οξέος στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου¹.

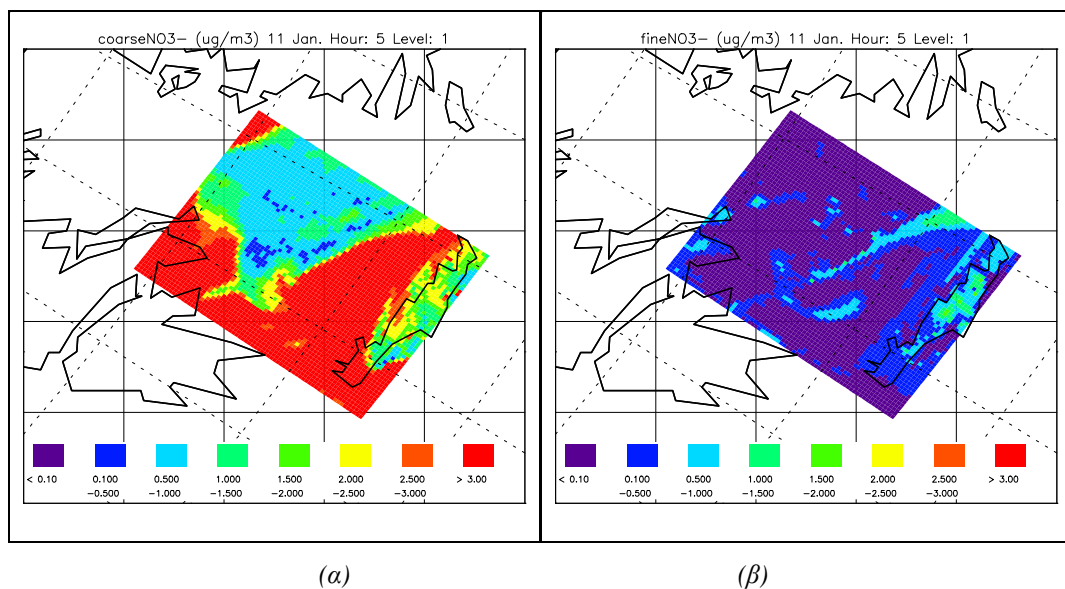
Η ξηρή εναπόθεση του νιτρικού οξέος κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου 2001 εξαρτάται αποκλειστικά από τη σωματιδιακή φάση (χονδρά σωματίδια).

¹ Προσομοιώσεις.

² Μετρήσεις από Smolik et al., 2003.



Σχήμα 261: Χωρική κατανομή μάζας νιτρικών σωματιδίων στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, κατά τη χειμερινή περίοδο προσομοιώσεων¹.



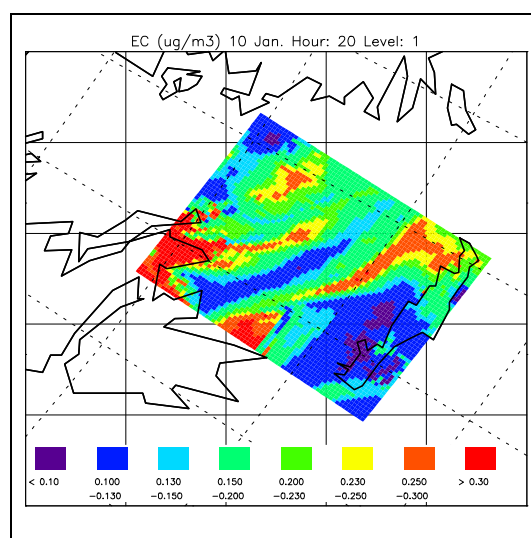
Σχήμα 262: Χωρική κατανομή μάζας (α) χονδρών και (β) λεπτών νιτρικών σωματιδίων, στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, κατά τη χειμερινή περίοδο προσομοιώσεων¹.

V. Στοιχειακός άνθρακας

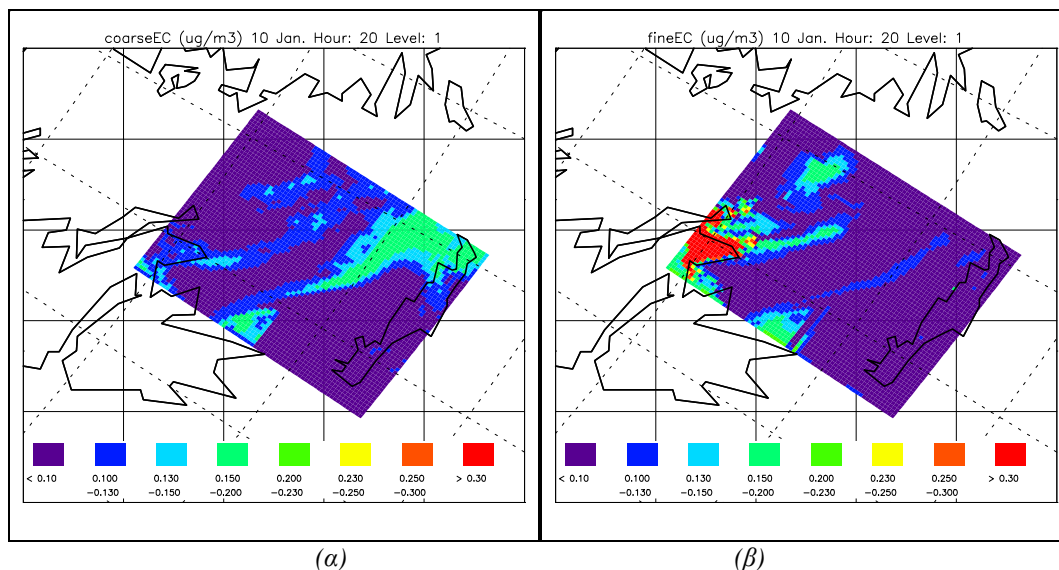
Τα σωματίδια στοιχειακού άνθρακα υπολογίστηκαν ότι ανήλθαν σε $0,17 \mu\text{g}/\text{m}^3$, έναντι των $0,15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ που είχαν βρεθεί κατά τη θερινή περίοδο. Η διαφοροποίηση δεν είναι σημαντική, όμως είναι φυσιολογική, λαμβάνοντας υπόψη την αύξηση των καύσεων κατά τη χειμερινή περίοδο. Εξαίρεση αποτελούν οι δασικές πυρκαγιές, οι οποίες δε συνυπολογίστηκαν στις προσομοιώσεις. Σε σχέση με τον Ιούλιο, η χειμερινή κατανομή των σωματιδίων στοιχειακού άνθρακα είναι μετατοπισμένη προς μικρότερα σωματίδια (Σχήμα 266). Οι μέγιστες συγκεντρώσεις μάζας στη διπλή κατανομή οφείλονται σε σωματίδια αεροδυναμικής διαμέτρου $0,08\text{-}0,16 \mu\text{m}$ και $2,5\text{-}5 \mu\text{m}$.

¹ Προσομοιώσεις.

Η μεταβολή στην κατανομή των σωματιδίων EC κατά τη χειμερινή περίοδο οφείλεται στη σημαντική αύξηση των λεπτών σωματιδίων στοιχειακού άνθρακα που σημειώθηκε στις 8-9 Ιανουαρίου, η οποία είχε σαν αποτέλεσμα την αντιστροφή της κατανομής και την επικράτηση των λεπτών σωματιδίων, επί της ολικής μάζας EC. Η μεταβολή αυτή σχετίζεται με την επικράτηση N-NΔ ανέμων και συνεπώς την επίδραση από το Ηράκλειο. Ο συντελεστής συσχέτισης μεταξύ στοιχειακού άνθρακα και σκόνης είναι $R=0,69$.

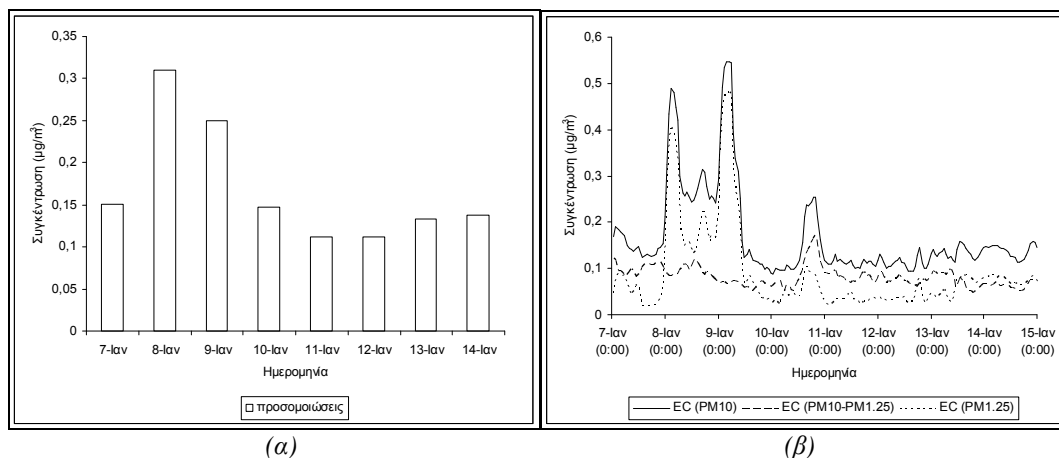


Σχήμα 263: Χωρική κατανομή μάζας σωματιδίων στοιχειακού άνθρακα στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, κατά τη χειμερινή περίοδο προσομοιώσεων¹.

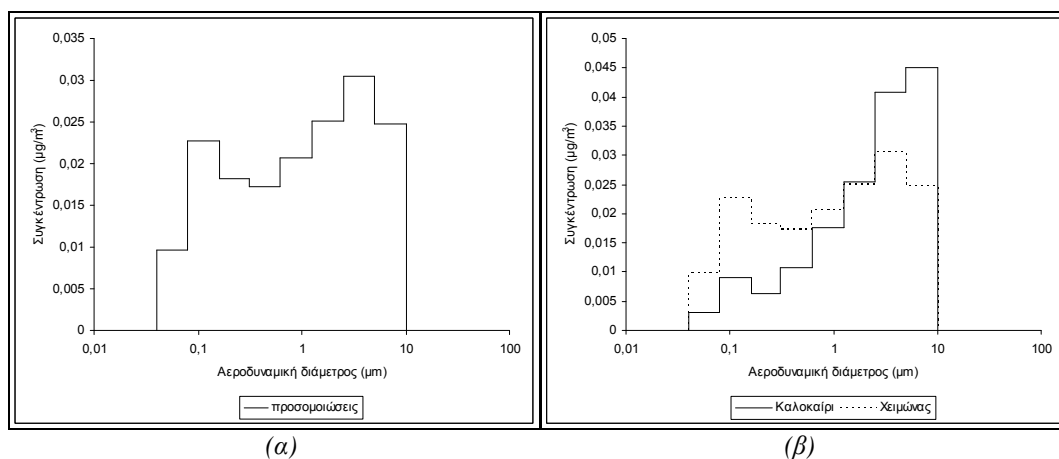


Σχήμα 264: Χωρική κατανομή μάζας (α) χονδρών και (β) λεπτών σωματιδίων στοιχειακού άνθρακα, στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, κατά τη χειμερινή περίοδο προσομοιώσεων¹. Τα λεπτά σωματίδια υπερτερούν σε αστικά περιβάλλοντα (Αθήνα). Πάνω από τη θάλασσα αυξάνουν το μέγεθός τους.

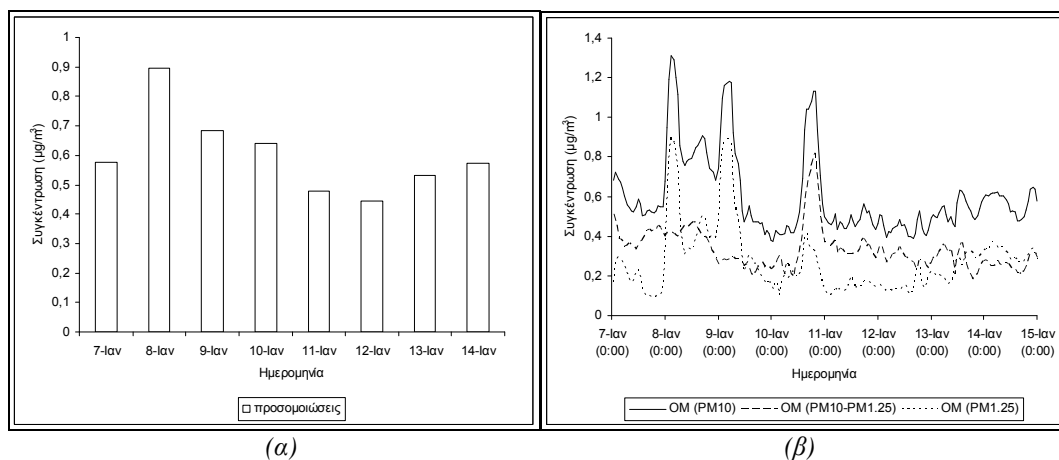
¹ Προσομοιώσεις.



Σχήμα 265: Χρονική μεταβολή (α) μέσης ημερήσιας συγκέντρωσης ολικής μάζας και (β) μέσης ωριαίας συγκέντρωσης ολικής μάζας, λεπτών και χονδρών σωματιδίων στοιχειακού άνθρακα, στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου¹.



Σχήμα 266: (α) Κατανομή ως προς το μέγεθος της μάζας των σωματιδίων στοιχειακού άνθρακα στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου. (β) Σύγκριση με τη μέση θερινή κατανομή¹.

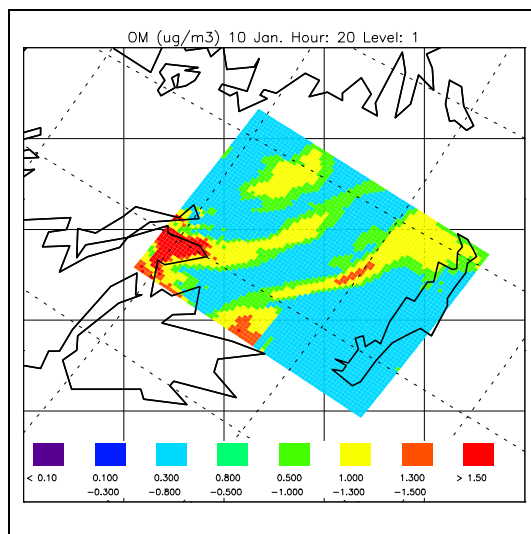


Σχήμα 267: Χρονική μεταβολή (α) μέσης ημερήσιας συγκέντρωσης ολικής μάζας και (β) μέσης ωριαίας συγκέντρωσης ολικής μάζας, λεπτών και χονδρών σωματιδίων οργανικής ύλης, στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου¹.

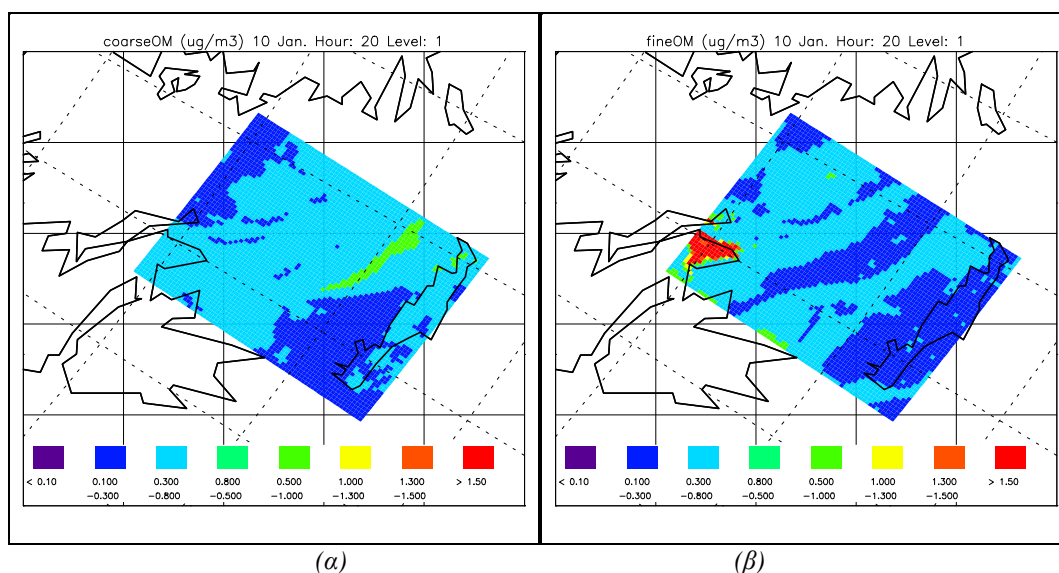
¹ Προσομοιώσεις.

VI. Οργανική ύλη

Αντίστοιχες μεταβολές με τα σωματίδια στοιχειακού άνθρακα παρατηρούνται για τα σωματίδια οργανικής ύλης. Αντίστροφη συμπεριφορά (μείωση των λεπτών σωματιδίων) παρατηρήθηκε την ίδια περίοδο για τα $\text{SO}_4^{=}$ και NO_3^- . Η μέση συγκέντρωση OM βρέθηκε ελαφρώς μειωμένη ($0,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$), σε σχέση με τη θερινή περίοδο ($0,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Η μεταβολή είναι πολύ μικρή για την εξαγωγή συμπερασμάτων. Η κατανομή είναι μονή, με μέγιστο στην περιοχή διαμέτρων $2,5-5 \mu\text{m}$. Παρατηρείται σχετική αύξηση όλων των σωματιδίων διαμέτρων $<5 \mu\text{m}$ έναντι των $5-10 \mu\text{m}$, σε σχέση με τη θερινή περίοδο. Ο συντελεστής συσχέτισης μεταξύ των οργανικών σωματιδίων προσεγγίζει τη μονάδα ($R=0,92$). Η αντίστοιχη εξέταση για τα σωματίδια σκόνης και την οργανική ύλη έδωσε $R=0,61$.

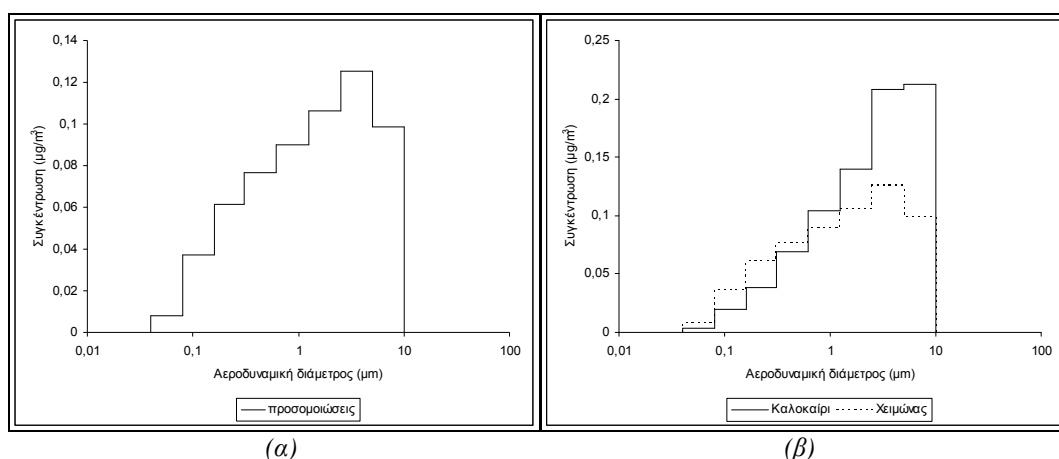


Σχήμα 268: Χωρική κατανομή μάζας σωματιδίων οργανικής ύλης στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, κατά τη χειμερινή περίοδο προσομοιώσεων¹.



Σχήμα 269: Χωρική κατανομή μάζας (α) χονδρών και (β) λεπτών σωματιδίων οργανικής ύλης, στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, κατά τη χειμερινή περίοδο προσομοιώσεων¹. Συμπεριφορά ανάλογη των EC.

¹ Προσομοιώσεις.



Σχήμα 270: (α) Κατανομή ως προς το μέγεθος της μάζας των σωματιδίων οργανικής ύλης στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου. (β) Σύγκριση με τη μέση θερινή κατανομή¹.

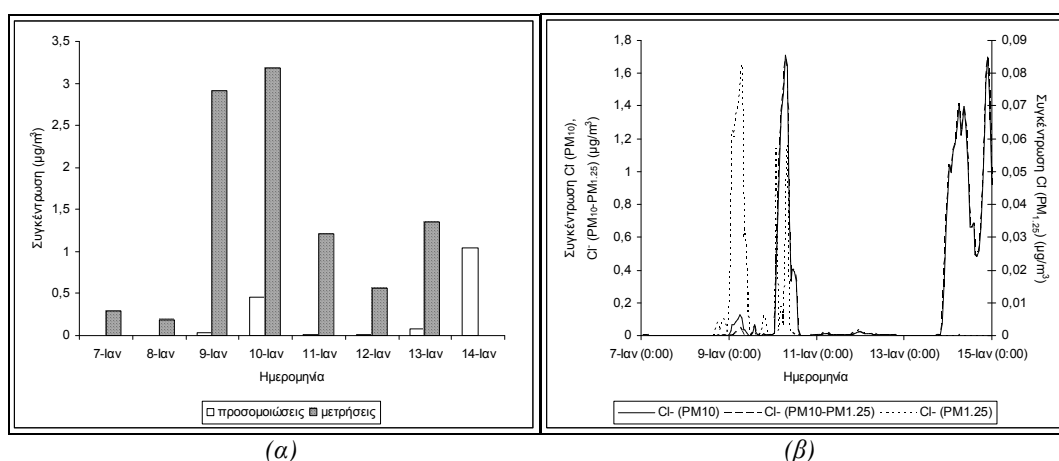
VII. Ιόντα χλωρίου

Η μέση ταχύτητα του ανέμου κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου κυμάνθηκε σε ελαφρώς χαμηλότερα επίπεδα από τη θερινή περίοδο, με συχνά επικρατούσες Ν-ΝΔ διευθύνσεις, συνθήκες οι οποίες οδήγησαν σε μειωμένη μεταφορά του εκπεμπόμενου θαλασσίου αεροζόλ στο σταθμό Φοινοκαλιάς. Παράλληλα, βρέθηκαν ελαττωμένες συγκεντρώσεις HCl . Η μέση συγκέντρωση ιόντων χλωρίου βρέθηκε $0,21 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Η αντίστοιχη μέση θερινή συγκέντρωση ήταν $0,49 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Μέγιστες συγκεντρώσεις χλωρίου σημειώθηκαν τη 10^η (7:00, $1,71 \mu\text{g}/\text{m}^3$) και τη 14^η Ιανουαρίου (22:00, $1,69 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Στην πρώτη περίπτωση υπάρχουν αυξημένες εκπομπές από το Κρητικό Πέλαγος, ενώ στη δεύτερη περίπτωση από το Λιβυκό. Αύξηση των λεπτών σωματιδίων παρατηρήθηκε την 9^η Ιανουαρίου (Σχήμα 271β).

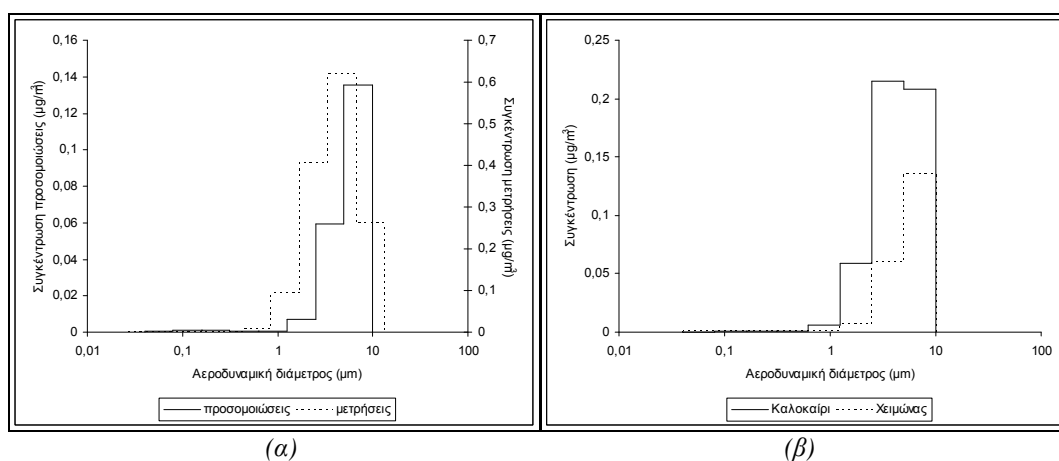
Η κατά μέγεθος κατανομή της μάζας των ιόντων χλωρίου βρέθηκε στα χονδρά σωματίδια (Σχήμα 272). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων, ποσοστό 98,5% της ολικής μάζας ιόντων χλωρίου οφείλεται στα χονδρά σωματίδια. Σε σχέση με τη θερινή περίοδο, διαπιστώθηκε σχετική αύξηση του ποσοστού ιόντων με μεγέθη 5-10 μm .

Όπως ήταν αναμενόμενο, η εναπόθεση των ιόντων χλωρίου οφείλεται στα χονδρά σωματίδια. Σε σχέση με τη θερινή περίοδο ($18,57 \mu\text{moles m}^{-2} \text{h}^{-1}$), ο ρυθμός εναπόθεσης των ιόντων χλωρίου βρέθηκε ελαφρώς μειωμένος ($17,27 \mu\text{moles m}^{-2} \text{h}^{-1}$). Η χωρική κατανομή των ιόντων χλωρίου, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 274, οφείλεται πιθανώς στο πεδίο ταχυτήτων της περιοχής.

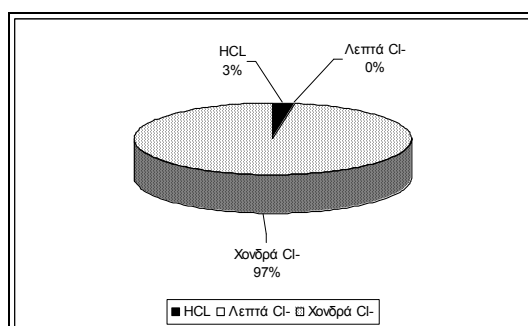
¹ Προσομοιώσεις.



Σχήμα 271: Χρονική μεταβολή (α) μέσης ημερήσιας συγκέντρωσης ολικής μάζας και (β) μέσης ωριαίας συγκέντρωσης ολικής μάζας, λεπτών και χονδρών σωματιδίων χλωρίου, στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου. Σύγκριση της μέσης ημερήσιας συγκέντρωσης (α) με μετρήσεις¹.



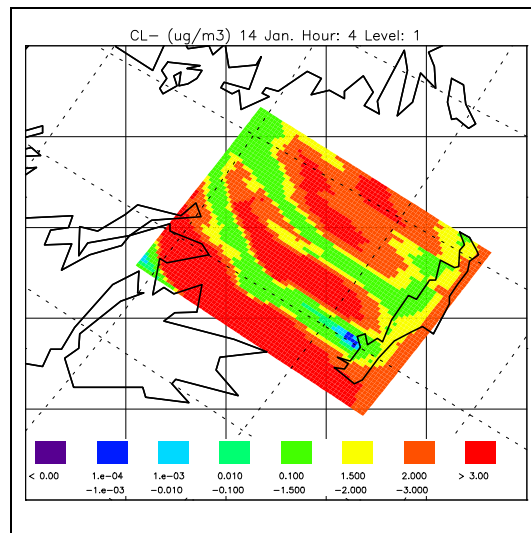
Σχήμα 272: Κατανομή ως προς το μέγεθος της μάζας των σωματιδίων χλωρίου στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου. (α) Σύγκριση με μετρήσεις¹. (β) Σύγκριση με τη μέση θερινή κατανομή².



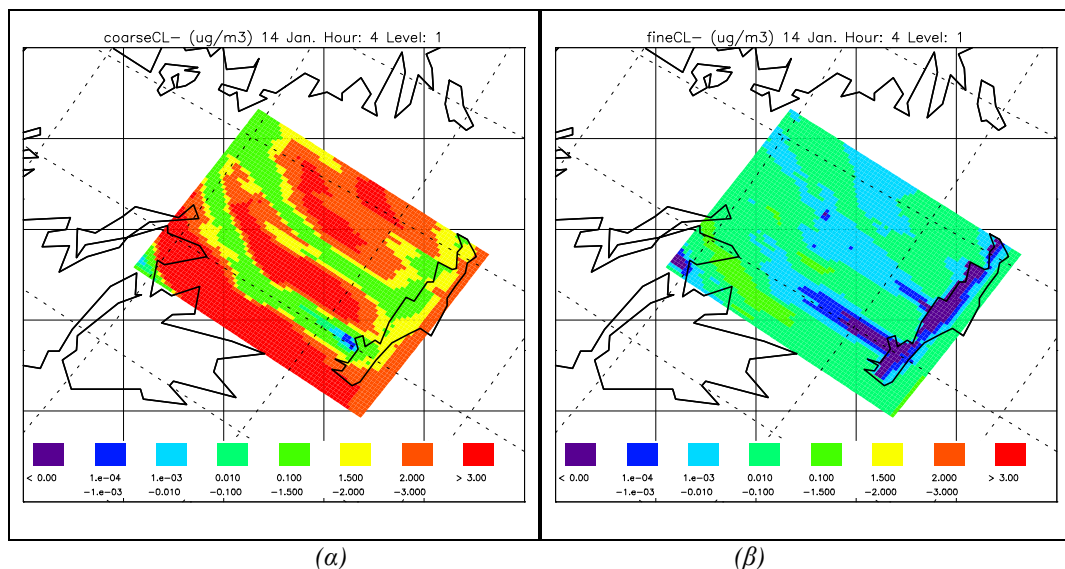
Σχήμα 273: Ξηρή εναπόθεση αέριας και σωματιδιακής φάσης του χλωρίου στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου².

¹ Μετρήσεις από Smolik et al., 2003.

² Προσομοιώσεις.



Σχήμα 274: Χωρική κατανομή μάζας σωματιδίων χλωρίου στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, κατά τη χειμερινή περίοδο προσομοιώσεων¹.

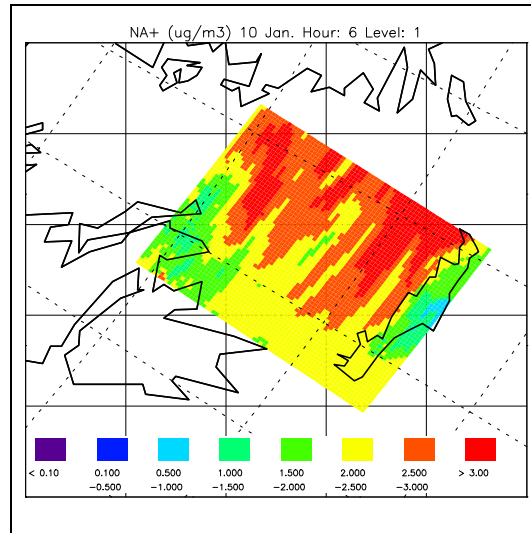


Σχήμα 275: Χωρική κατανομή μάζας (α) χονδρών και (β) λεπτών σωματιδίων χλωρίου, στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, κατά τη χειμερινή περίοδο προσομοιώσεων¹.

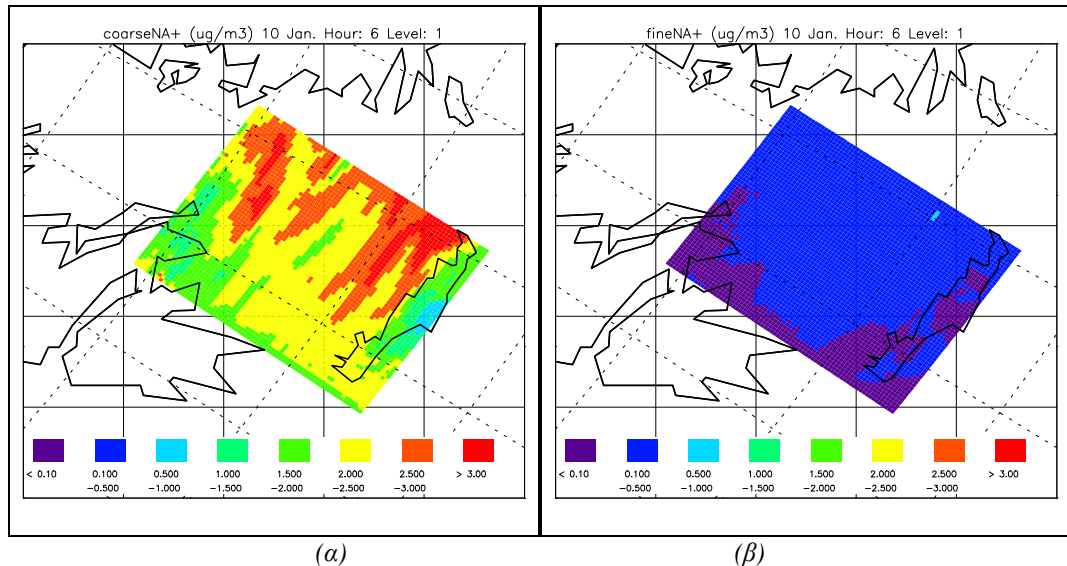
ΠΧ. Ιόντα νατρίου

Η μέση συγκέντρωση ιόντων νατρίου στο σταθμό Φοινokaλιάς κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου είναι $1,15 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ελαφρώς μειωμένη σε σχέση με τον Ιούλιο ($1,67 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Με εξαίρεση μικρή ελάττωση των χονδρών και αύξηση των λεπτών σωματιδίων, η κατά μέγεθος κατανομή τους δεν εμφανίζει σημαντικές διαφοροποιήσεις, σε σχέση με τη θερινή περίοδο. Τα χονδρά σωματίδια συνιστούν ποσοστό 94,5% επί της ολικής μάζας νατρίου. Το μεγαλύτερο μέρος της μάζας των ιόντων νατρίου στο σταθμό Φοινokaλιάς οφείλεται σε σωματίδια διαμέτρων μεταξύ $2,5 \mu\text{m}$ και $10 \mu\text{m}$.

¹ Προσομοιώσεις.



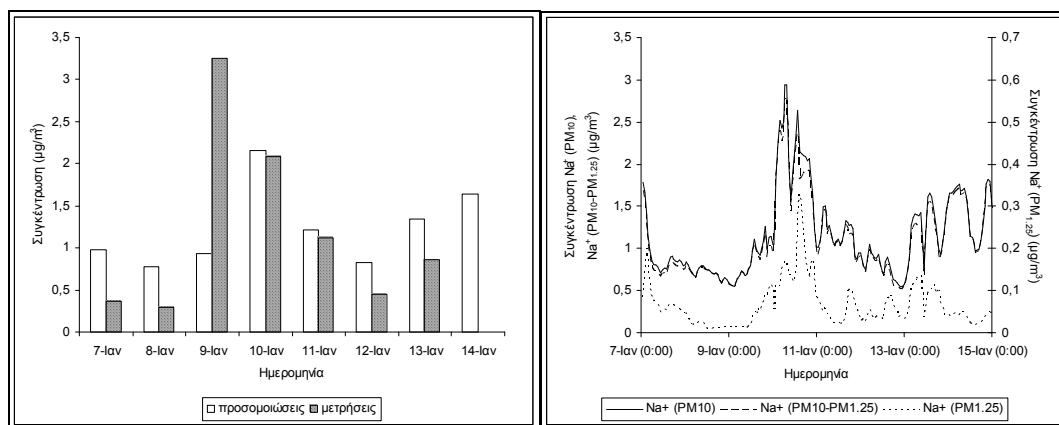
Σχήμα 276: Χωρική κατανομή μάζας σωματιδίων νατρίου στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, κατά τη χειμερινή περίοδο προσομοιώσεων¹.



Σχήμα 277: Χωρική κατανομή μάζας (α) χονδρών και (β) λεπτών σωματιδίων νατρίου, στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, κατά τη χειμερινή περίοδο προσομοιώσεων¹.

Αύξηση στις σωματιδιακές συγκεντρώσεις νατρίου διαπιστώθηκε τη 10^η Ιανουαρίου. Η σύγκλιση με τις μετρήσεις οφείλεται στην επίδραση Βόρειων ανέμων (προσομοιώσεις), σε συνδυασμό με διείσδυση Μεσογειακών αερίων μαζών (μετρήσεις, Σχήμα 278). Η απόκλιση που παρατηρείται από τις αναλύσεις των μετρήσεων την 9^η Ιανουαρίου οφείλεται σε μεταφορά Μεσογειακών αερίων μαζών (μετρήσεις) από ΝΔ ανέμους (προσομοιώσεις) στην περιοχή. Ο συντελεστής συσχέτισης μεταξύ των ιόντων θαλασσίου αεροζόλ (Na^+ και Cl^-) βρέθηκε $R=0,61$, μειωμένος σε σχέση με τη θερινή περίοδο. Υπάρχει μεγαλύτερη περίσσεια ιόντων νατρίου (διαφορά μάζας χλωρίου από μάζα νατρίου: $1,03 \mu\text{g}/\text{m}^3$ κατά τη χειμερινή περίοδο και $0,04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ κατά τη θερινή περίοδο), η οποία θα οδηγήσει σε δέσμευση μεγαλύτερης ποσότητας θεικών και νιτρικών ιόντων.

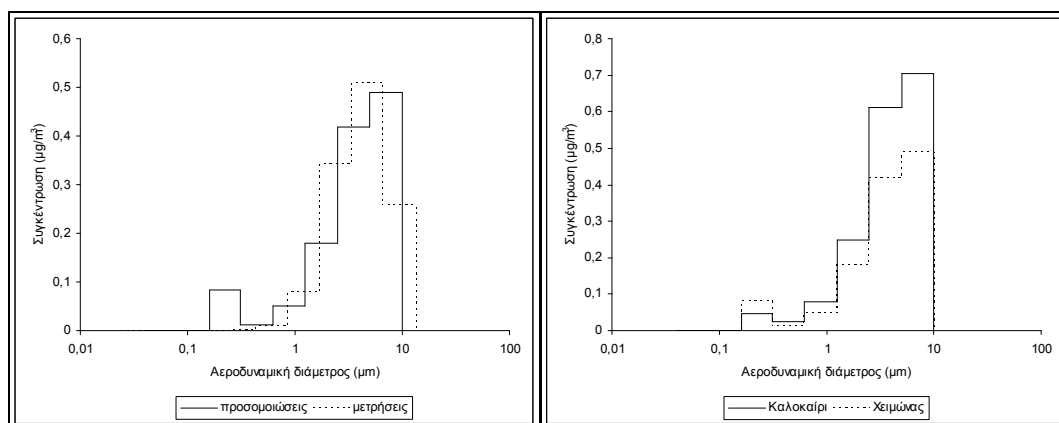
¹ Προσομοιώσεις.



(α)

(β)

Σχήμα 278: Χρονική μεταβολή (α) μέσης ημερήσιας συγκέντρωσης ολικής μάζας και (β) μέσης ωριαίας συγκέντρωσης ολικής μάζας, λεπτών και χονδρών σωματιδίων νατρίου, στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου. Σύγκριση της μέσης ημερήσιας συγκέντρωσης (α) με μετρήσεις¹.



(α)

(β)

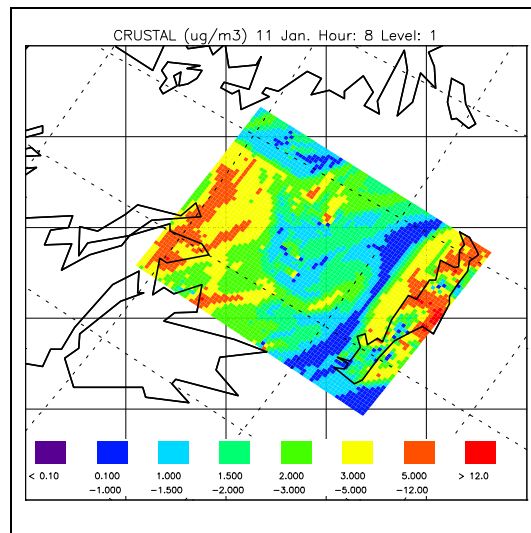
Σχήμα 279: Κατανομή ως προς το μέγεθος της μάζας των σωματιδίων νατρίου στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου. (α) Σύγκριση με μετρήσεις¹. (β) Σύγκριση με τη μέση θερινή κατανομή².

IX. Επαναιωρούμενη σκόνη

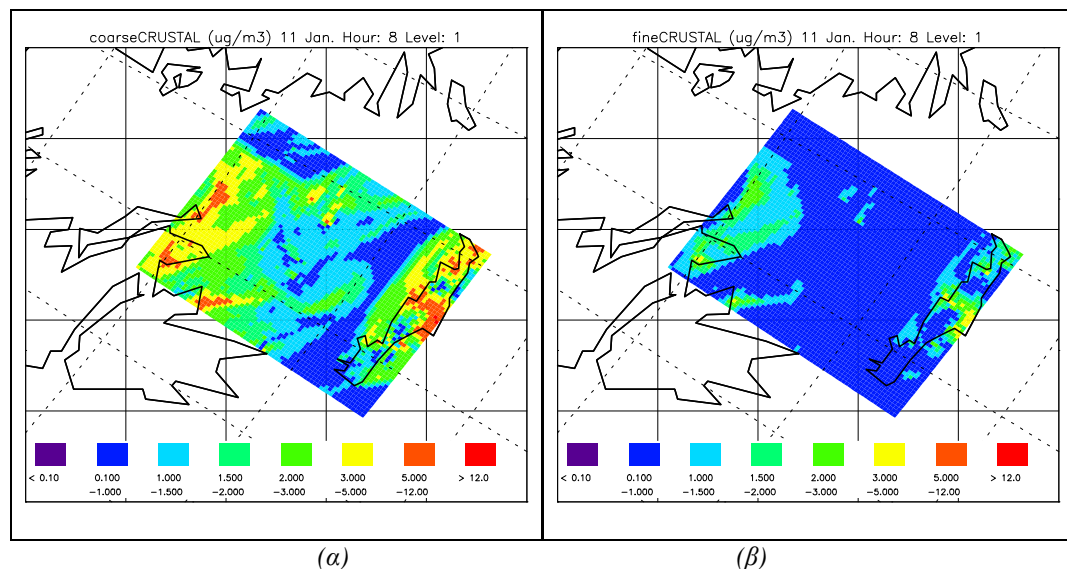
Η μέση χειμερινή συγκέντρωση σκόνης στην ατμόσφαιρα πάνω από το σταθμό Φοινοκαλιάς είναι $3,89 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Τα επίπεδα σκόνης είναι ελαττωμένα κατά τους χειμερινούς μήνες, λόγω αυξημένης απόπλυσής τους από τη βροχή και μειωμένης δυνατότητας επαναιώρησης λόγω της αυξημένης υγρασίας που υπάρχει στην ατμόσφαιρα, η οποία οδηγεί σε αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων και σε μεγαλύτερη συνοχή μεταξύ των συστατικών των διαφόρων επιφανειών. Σύμφωνα με τις μετρήσεις, τα επίπεδα σκόνης κατά την περίοδο 7-13 Ιανουαρίου ανήλθαν σε $1,57 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Η μέση θερινή συγκέντρωση σκόνης είχε βρεθεί $7,20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (μετρήσεις).

¹ Μετρήσεις από Smolik et al., 2003.

² Προσομοιώσεις.



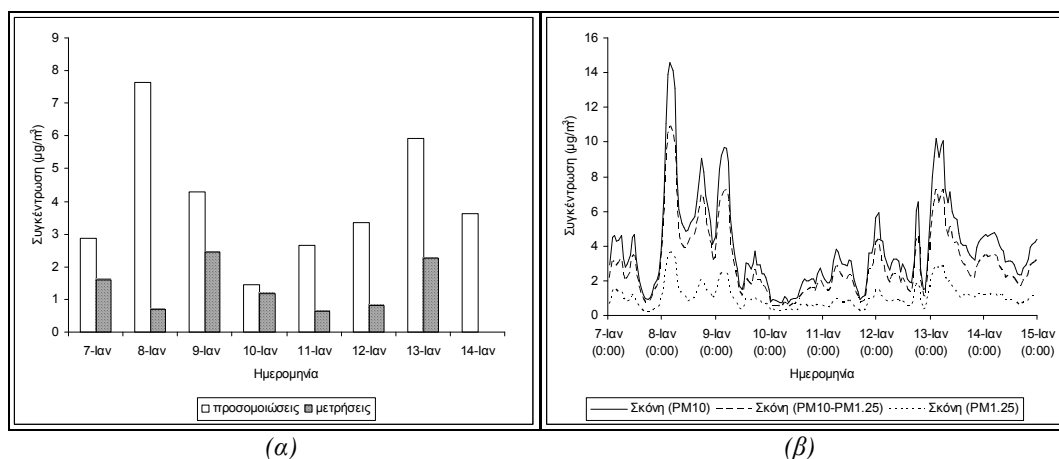
Σχήμα 280: Χωρική κατανομή μάζας σωματιδίων σκόνης στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, κατά τη χειμερινή περίοδο προσομοιώσεων¹.



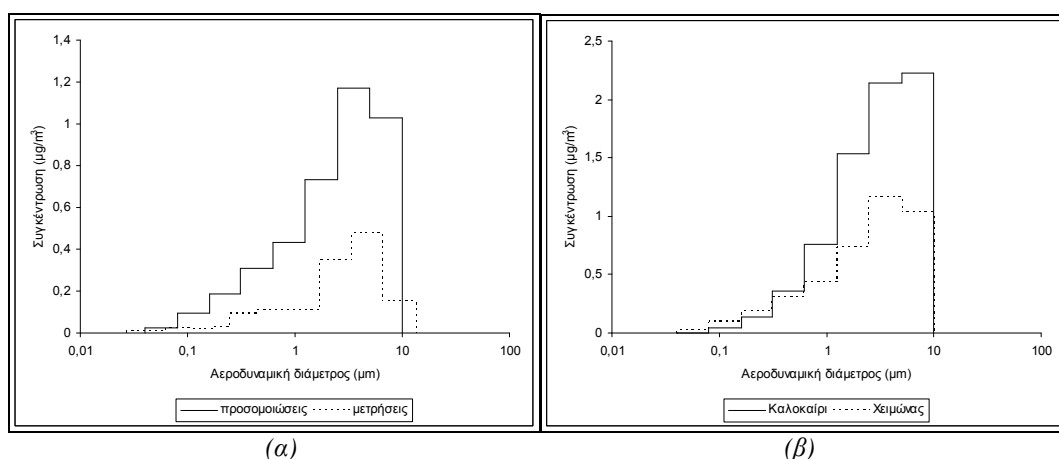
Σχήμα 281: Χωρική κατανομή μάζας (α) χονδρών και (β) λεπτών σωματιδίων σκόνης, στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, κατά τη χειμερινή περίοδο προσομοιώσεων¹.

Η μέγιστη χειμερινή ωριαία συγκέντρωση σκόνης στο σταθμό υποβάθρου της Φοινοκαλιάς σημειώθηκε την 8^η Ιανουαρίου (4:00, 14,58 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Αυξητική τάση διαπιστώθηκε για την περίοδο 8-9 Ιανουαρίου και 13 Ιανουαρίου, λόγω Ν-ΝΔ ανέμων. Ανάλογη αύξηση την 8^η Ιανουαρίου δεν παρατηρήθηκε στις πειραματικές αναλύσεις, λόγω επίδρασης κυρίως από Ευρωπαϊκές αέριες μάζες στην περιοχή και πολύ σύντομης διέλευσης αφρικανικών αερίων μαζών (μέχρι 6:00). Τα σωματίδια σκόνης χαρακτηρίζονται από μεγάλα μεγέθη. Ο λόγος λεπτών προς χονδρά σωματίδια είναι αυξημένος κατά τη χειμερινή περίοδο (χειμερινή περίοδος: 0,35, θερινή περίοδος: 0,21). Η ολική μάζα σκόνης αποτελείται από χονδρά σωματίδια σε ποσοστό 73,8%. Λόγω του μεγέθους τους, τα σωματίδια σκόνης ευθύνονται για την πλειοψηφία των μεταβολών που παρατηρούνται στην ολική σωματιδιακή μάζα (PM_{10}). Ο συντελεστής συσχέτισης μεταξύ σκόνης και PM_{10} κυμαίνεται σε επίπεδα ανάλογα με τα θερινά ($R=0,77$).

¹ Προσομοιώσεις.



Σχήμα 282: Χρονική μεταβολή (α) μέσης ημερήσιας συγκέντρωσης ολικής μάζας και (β) μέσης ωριαίας συγκέντρωσης ολικής μάζας, λεπτών και χονδρών σωματιδίων σκόνης, στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου. Σύγκριση της μέσης ημερήσιας συγκέντρωσης (α) με μετρήσεις¹.



Σχήμα 283: Κατανομή ως προς το μέγεθος της μάζας των σωματιδίων σκόνης στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 7-14 Ιανουαρίου. (α) Σύγκριση με μετρήσεις¹. (β) Σύγκριση με τη μέση θερινή κατανομή².

¹ Μετρήσεις από Smolik et al., 2003.

² Προσομοιώσεις.

3.5 Επίδραση δεδομένων εισόδου στα αποτελέσματα του μοντέλου UAM-AERO

3.5.1 Επίδραση πλευρικών ορίων

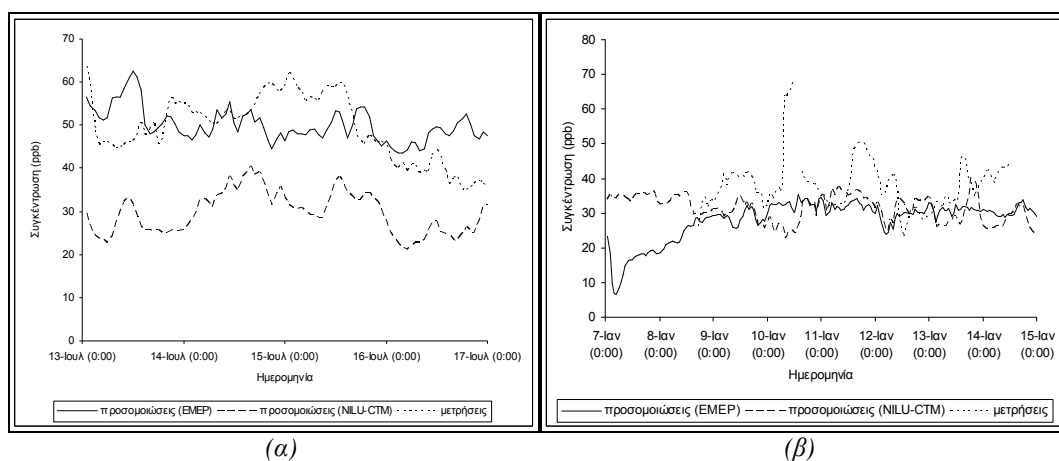
Σε περιοχές χωρίς σημαντικές πηγές εκπομπής, τα τοπικά επίπεδα ρύπανσης καθορίζονται σε μεγάλο βαθμό από τη μεταφορά ρυπασμένων αερίων μαζών από απομακρυσμένες περιοχές. Ανάλογα με την απόσταση που έχει διανυθεί, η οποία καθορίζει το χρονικό διάστημα που έχει παρέλθει από την εκπομπή των ρύπων στην ατμόσφαιρα και συνεπώς το βαθμό φωτοοξειδωσης που αυτές έχουν υποστεί, αλλά και τις περιοχές από τις οποίες διέρχονται, οι οποίες εμπλουτίζουν τις αέριες μάζες με νέες συγκεντρώσεις ρύπων, οι αέριες μάζες μεταβάλλουν συνεχώς τη χημική τους σύσταση πριν τη διέλευσή τους από μια περιοχή. Συνεπώς, αέριες μάζες οι οποίες προέρχονται, για παράδειγμα, από την ευρύτερη περιοχή της Αθήνας, θα περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις ανθρωπογενούς ρύπανσης, ενώ η συνεισφορά των ωκεάνιων περιοχών θα είναι μεγαλύτερη σε σωματίδια θαλασσίου αεροζόλ και βιογενείς εκπομπές θεικών ενώσεων. Παράλληλα, η διέλευση από διαφορετικούς τύπους περιβάλλοντος επηρεάζει τις διεργασίες απομάκρυνσης των ρύπων από την ατμόσφαιρα (ρυθμοί εναπόθεσης, χημική μετατροπή).

Η μεταφορά από μακρινές περιοχές είναι σημαντική για ρύπους οι οποίοι χαρακτηρίζονται από μεγάλο σχετικά χρόνο παραμονής στην ατμόσφαιρα. Το όζον, με μέσο χρόνο παραμονής στην ατμόσφαιρα της τάξης των 5-6 ημερών, χαρακτηρίζεται από τέτοιου είδους μεταφορά, με αποτέλεσμα να χρησιμοποιείται συχνά ως ιχνηθέτης για την εύρεση της προέλευσης των αερίων μαζών. Σύμφωνα με αναφορές από τον EMEP, το μεγαλύτερο μέρος των τοπικών ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων όζοντος οφείλεται σε διασυνοριακή μεταφορά (EMEP/MS-CW, 2004). Για την εύρεση του ποσοστού συμμετοχής εξωγενών πηγών στα επίπεδα ρύπανσης που υπολογίστηκαν από το μοντέλο UAM-AERO στο σταθμό Φοινοκαλιάς, πραγματοποιήθηκε μια σειρά προσομοιώσεων με μηδενικές εκπομπές ρύπων στην περιοχή, για την περίοδο 13-16 Ιουλίου. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της έρευνας αυτής, ποσοστό περίπου 92% του όζοντος στο σταθμό Φοινοκαλιάς οφείλεται σε μεταφορά από τα πλευρικά όρια της πλεγματικής περιοχής, για τη συγκεκριμένη χρονική περίοδο. Η μεταφορά δραστικών ρύπων όπως τα οξείδια του αζώτου (NO και NO_2) βρέθηκε μικρή (~15% και 6%, αντίστοιχα), ενώ για το SO_2 , το οποίο χρησιμοποιείται από το μοντέλο αποκλειστικά για τον υπολογισμό των ατμοσφαιρικών αιωρούμενων σωματιδίων και, για το λόγο αυτό, δε θεωρείται δραστικό, η επίδραση της μεταφοράς ανήλθε σε 54%. Το νιτρικό οξύ, για το οποίο δεν εισήχθησαν δεδομένα εκπομπών, οφείλεται στις προσομοιώσεις αποκλειστικά σε εξωτερικούς παράγοντες, ενώ το HONO , στην τοπική χημική παραγωγή του από το HNO_3 . Για τους βιογενείς ρύπους, οι συγκεντρώσεις τους στο σταθμό Φοινοκαλιάς οφείλονται σχεδόν αποκλειστικά στις εκπομπές και την τοπική παραγωγή. Ανάλογη συμπεριφορά στις προσομοιώσεις δείχνουν το αιθέριο (ποσοστό μόλις 7% από μεταφορά), το ξυλένιο (2%) και οι ολεφίνες (9%). Σημαντική επίδραση από εισερχόμενη ρύπανση διαπιστώθηκε επίσης για το μονοξειδίο του άνθρακα (96%), το PAN (61%), τη φορμαλδεϋδη (82%), τις αλδεϋδες (58%) και τα αλκάνια (55%). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα ποσοστά αυτά εξαρτώνται από την ύπαρξη ή όχι δεδομένων εκπομπών και συγκεντρώσεων στα πλευρικά όρια της περιοχής για τον κάθε ρύπο και συνεπώς δεν μπορούν να γενικευθούν.

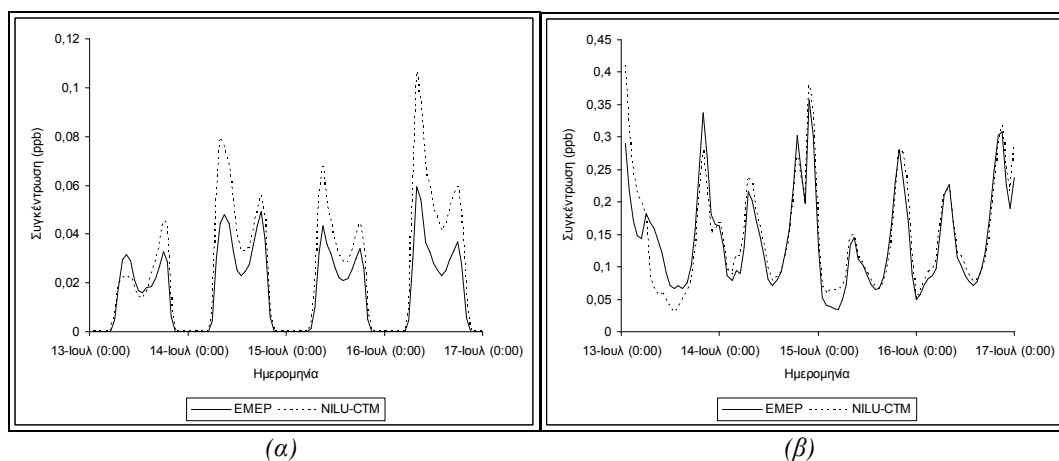
Για τη μελέτη της επίδρασης των πλευρικών ορίων στα τοπικά επίπεδα όζοντος στο σταθμό Φοινοκαλιάς, πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις με πλευρικά όρια από το μοντέλο UNIAERO/EMEP, όπου οι συγκεντρώσεις όζοντος είναι υψηλότερες από τα αποτελέσματα του μοντέλου NILU-CTM. Κατά τη θερινή περίοδο, προβλέφθηκαν αισθητά υψηλότερες συγκεντρώσεις όζοντος, τόσο στο σταθμό, όσο και στο ερευνητικό σκάφος, βελτιώνοντας τη σύγκλιση των προσομοιώσεων με τις μετρήσεις. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι, κατά την περίοδο 13-16 Ιουλίου, όπου σφάλμα στον υπολογισμό των συγκεντρώσεων όζοντος (το οποίο ήταν 40,18%) μειώθηκε σε 14,51% στις προσομοιώσεις με δεδομένα από το μοντέλο UNIAERO/EMEP. Όμως η βελτιωμένη χρονική διακύμανση των πλευρικών συγκεντρώσεων του μοντέλου NILU-CTM είχε ως αποτέλεσμα την εμφάνιση μεγαλύτερης ημερήσιας διακύμανσης στις συγκεντρώσεις όζοντος (Σχήμα 284). Ανάλογα αποτελέσματα προέκυψαν από τις συγκρίσεις για τη δεύτερη θερινή περίοδο (σφάλμα: 21,33%, έναντι του αρχικού 30,09%) και για την πορεία του ερευνητικού σκάφους. Κατά τη χειμερινή περίοδο, που η διαφορά

των συγκεντρώσεων μεταξύ των δύο πηγών (UNIAERO/EMEP και NILU-CTM) δεν ήταν σημαντική, τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων είναι παραπλήσια (Σχήμα 284(β)). Ανάλογα αποτελέσματα προέκυψαν και για την πόλη του Ηρακλείου.

Η διαφορά στα αποτελέσματα των προσομοιώσεων για τα οξείδια του αζώτου δεν ήταν σημαντική. Η διαπίστωση αυτή ενισχύει τον ισχυρισμό ότι η προαναφερθείσα βελτίωση στις συγκεντρώσεις όζοντος οφείλεται στη μεταφορά αερίων μαζών που περιέχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις όζοντος και οι οποίες προέρχονται από περιοχές έξω από τα όρια της ΝΑ Ελλάδος.



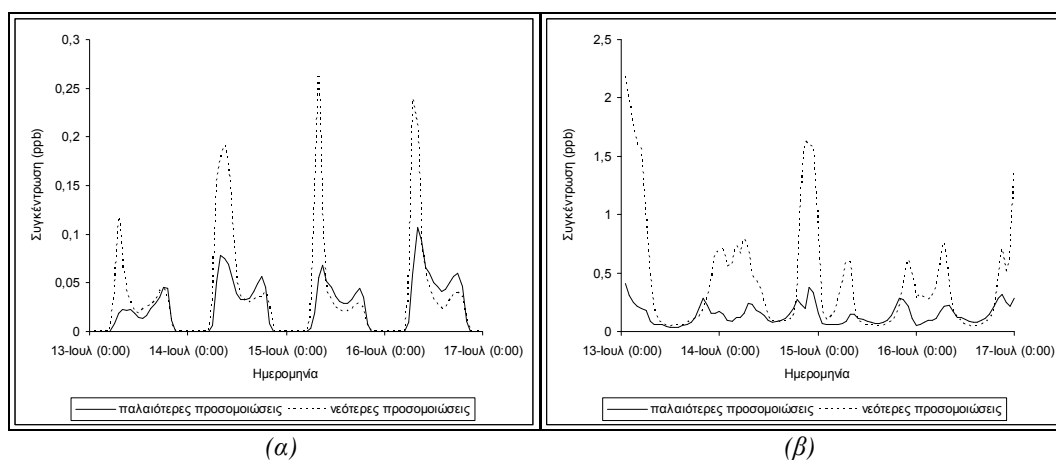
Σχήμα 284: Σύγκριση χρονικής μεταβολής όζοντος στο σταθμό Φοινοκαλιάς, με δεδομένα οριακών συγκεντρώσεων από τα μοντέλα UNIAERO/EMEP και NILU-CTM, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου και (β) 7-14 Ιανουαρίου¹.



Σχήμα 285: Σύγκριση χρονικής μεταβολής (α) μονοξειδίου του αζώτου και (β) διοξειδίου του αζώτου στο σταθμό Φοινοκαλιάς, με δεδομένα οριακών συγκεντρώσεων από τα μοντέλα UNIAERO/EMEP και NILU-CTM, κατά την περίοδο 13-16 Ιουλίου¹.

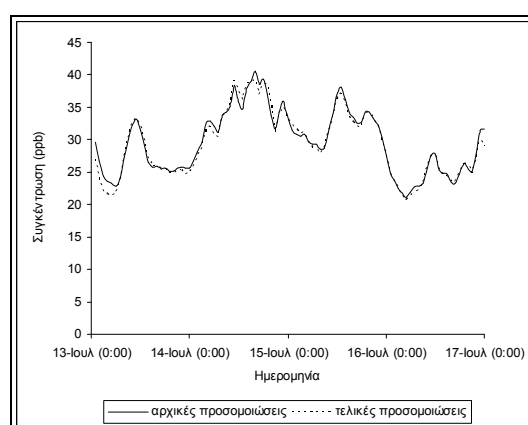
¹ Προσομοιώσεις.

3.5.2 Επίδραση εκπομπών



Σχήμα 286: Σύγκριση χρονικής μεταβολής (α) μονοξειδίου του αζώτου και (β) διοξειδίου του αζώτου στο σταθμό Φοινοκαλιάς, με παλαιότερα και νεότερα δεδομένα εκπομπών, κατά την περίοδο 13-16 Ιουλίου¹.

Όπως έχει αναφερθεί, εκτός της διακρατικής μεταφοράς του, ο σημαντικότερος παράγοντας ο οποίος επηρεάζει τις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις του όζοντος είναι οι τοπικές εκπομπές των οξειδίων του αζώτου. Η διακρατική μεταφορά επηρεάζει τη μέση τιμή του όζοντος, ενώ οι εκπομπές προδρόμων ρύπων του το μέγεθος των μέγιστων συγκεντρώσεων. Στο Σχήμα 286 παρουσιάζεται η σύγκριση μεταξύ δύο διαφορετικών προσομοιώσεων. Οι υψηλότερες κορυφές αντιστοιχούν σε δεδομένα εκπομπών με αναλυτικότερη χωρική και χρονική διακύμανση. Επιπρόσθετα, στην πρώτη περίπτωση (παλαιότερες προσομοιώσεις) το σύνολο των εκπομπών NO_x είχε αποδοθεί ως NO_2 , ενώ στη δεύτερη περίπτωση (νεότερες προσομοιώσεις), ποσοστό 95% NO_x έχει εισαχθεί ως NO και μόλις 5% ως NO_2 . Τα ποσοστά αυτά αντιστοιχούν στην αναλογία των εκπομπών οξειδίων του αζώτου από την κυκλοφορία των οχημάτων. Η αντίστοιχη μεταβολή στις συγκεντρώσεις όζοντος δεν είναι σημαντική, επιβεβαιώνοντας ότι η διακρατική μεταφορά είναι η κυριότερη παράμετρος η οποία καθορίζει τα επίπεδα όζοντος στη ΝΑ Ελλάδα.



Σχήμα 287: Σύγκριση χρονικής μεταβολής όζοντος στο σταθμό Φοινοκαλιάς, με παλαιότερα και νεότερα δεδομένα εκπομπών, κατά την περίοδο 13-16 Ιουλίου¹.

¹ Προσομοιώσεις.

3.6 Σύγκριση με αποτελέσματα άλλων μοντέλων

Οι δυσχέρειες που υπεισέρχονται στη θεωρητική περιγραφή της πολύπλοκης φωτοχημείας της τροπόσφαιρας, έχει ως αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις του όζοντος να υποτιμούνται από τα υπάρχοντα μοντέλα ποιότητας της ατμόσφαιρας. Μεγάλο ρόλο στις προβλέψεις του όζοντος διαδραματίζει επίσης η ακρίβεια των εκπομπών και της μεταφοράς όζοντος και προδρόμων ρύπων του από άλλες περιοχές, παράμετροι οι οποίες γενικά εισάγουν μεγάλο βαθμό αβεβαιότητας στις προβλέψεις των μοντέλων. Σύμφωνα με τους Zimmerman et al. (1998), Kanakidou and Crutzen (1999), οι προβλέψεις των μοντέλων είναι βελτιωμένες κατά τη χειμερινή περίοδο του έτους (εύρος τιμών 30-40 ppb), σε αντίθεση με τις θερινές περιόδους, κατά τις οποίες η μέγιστη προβλεπόμενη συγκέντρωση όζοντος δεν υπερβαίνει τα 50 ppb, τιμή σημαντικά χαμηλότερη από τις μετρούμενες.

Για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων ανόργανου αεροζόλ, αναπτύχθηκε, όπως έχει αναφερθεί, ο αλγόριθμος SEQUILIB, ο οποίος επιλύει τις σχέσεις ισορροπίας μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων του αλγορίθμου αυτού, με αποτελέσματα από αντίστοιχα μοντέλα (MARS και EQUIL), για διάφορες τιμές σχετικής υγρασίας (RH από 51-91%) και σταθερή ατμοσφαιρική θερμοκρασία (25°C) κατέδειξε συμφωνία σε όλη την κλίμακα RH (Piliinis and Seinfeld, 1987). Διαφοροποίηση παρατηρήθηκε στα αποτελέσματα του MARS, για RH=66%, η οποία αποδόθηκε σε αριθμητικά σφάλματα του μοντέλου. Μικρές επίσης διαφορές στο υδατικό περιεχόμενο των αεροζόλ θεωρήθηκαν ότι οφείλονται στις διαφορετικές μεθόδους υπολογισμού των συντελεστών ενεργότητας. Το μοντέλο SEQUILIB εξετάζει το σύστημα $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3\text{-NaCl-H}_2\text{O}$, ενώ τα MARS και EQUIL το σύστημα $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$.

Εφαρμογές του μοντέλου στην περιοχή της Καλιφόρνια (για παράδειγμα, South Coast Air Basin, Long Beach, California, 30-31 Αυγούστου, 1982) έδειξαν ότι μπορεί να προβλέψει τις μετρούμενες ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις μέσα στα επιτρεπόμενα πλαίσια (του βαθμού αβεβαιότητας των μετρήσεων).

Εφαρμογή του μοντέλου UAM-AERO στην περιοχή της Καλιφόρνια (σταθμοί SCAQS), για τις περιόδους 24-25 Ιουνίου και 26-28 Αυγούστου, 1987, οι οποίες χαρακτηρίστηκαν από υψηλές συγκεντρώσεις αερίων και σωματιδιακών ρύπων (επεισόδια ρύπανσης), έδωσε αποτελέσματα ανάλογα με τις προβλέψεις για την Αθήνα, το σταθμό Φοινοκαλιάς και γενικότερα την περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, όσον αφορά στην κατανομή μεγέθους των σωματιδίων. Η σκόνη και τα οργανικά σωματίδια βρέθηκαν στην πλειοψηφία τους σε μεγέθη ανάλογα των μεγεθών με τα οποία εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα. Τα νιτρικά σωματίδια βρέθηκαν ότι προέρχονται από μετατροπή φάσης του αερίου HNO_3 . Στην πλειοψηφία τους βρέθηκαν ως χονδρόκοκκα σωματίδια (κυρίως NaNO_3), σε αντίθεση με τα θειικά και αμμωνιακά άλατα, τα οποία ήταν κυρίως μεγέθους μεταξύ 0,08 μm και 1,2 μm . Τα σωματίδια θαλάσσιου αεροζόλ (Na^+) βρέθηκαν στην πλειοψηφία τους στην περιοχή των χονδρών σωματιδίων, με υψηλότερες συγκεντρώσεις στους παράκτιους σταθμούς και σταδιακή μείωσή τους προς το εσωτερικό. Οι συγκεντρώσεις, τόσο του όζοντος, όσο και των σωματιδίων, ήταν υψηλότερες από τα επίπεδα ρύπανσης στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας.

Παρατηρήθηκε υπερτίμηση των σωματιδίων σκόνης, τόσο στις προσομοιώσεις στο σταθμό Φοινοκαλιάς (σε όλες τις περιόδους προσομοίωσης), όσο και σε αυτές στην περιοχή της Καλιφόρνιας (σταθμοί SCAQS). Όπως έχει αναφερθεί (Ενότητα 2, §4.6.3, ΙΙΙ), η υπερτίμηση αυτή οδήγησε στην περίπτωση της Καλιφόρνιας σε υπερτίμηση των χονδρών σωματιδίων, δεν διαπιστώθηκε ανάλογη υπερτίμηση στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά τις περιόδους επίδρασης από Αφρικανικά νέφη σκόνης (26-30 Ιουλίου). Το αποτέλεσμα αυτό αποδίδεται σε υποτίμηση, κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου, των συγκεντρώσεων θαλάσσιου αεροζόλ στο σταθμό Φοινοκαλιάς. Τόσο στις προσομοιώσεις SCAQS, όσο και στις προσομοιώσεις της ΝΑ Ελλάδας, τουλάχιστον στην περίπτωση της πορείας πλευσης του «Αιγαίου», τα σωματίδια που προβλέφθηκαν με τη μεγαλύτερη ακρίβεια ήταν τα νιτρικά. Η χωρική κατανομή των σωματιδιακών ρύπων βρέθηκε και στις δύο περιοχές ότι ακολουθεί τη χωρική κατανομή των πρωτογενών εκπομπών σωματιδίων. Το αποτέλεσμα αυτό ήταν αναμενόμενο, καθώς η εφαρμογή στους σταθμούς SCAQS αφορούσε σε επεισόδιο ρύπανσης, ενώ στη ΝΑ Ελλάδα σε μελέτη ενός σταθμού υποβάθρου, σε περίοδο στην οποία δεν καταγράφηκαν επεισόδια ρύπανσης, με εξαίρε-

ση την ύπαρξη δασικών πυρκαϊών και νέφους σκόνης από τη Σαχάρα. Σε αντίθεση με την εφαρμογή της συγκεκριμένης διατριβής, στις προσομοιώσεις SCAQS μεγάλο ποσοστό σωματιδίων βρέθηκε με μεγέθη $> 10\mu\text{m}$, λόγω των συνθηκών ομίχλης που επικρατούσαν στην περιοχή. Δεν παρατηρήθηκαν συνθήκες ομίχλης στη ΝΑ Ελλάδα κατά τη χειμερινή ή θερινή περίοδο προσομοίωσης.

Σύμφωνα με προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν με το μοντέλο NILU-CTM για την ίδια περιοχή και την ίδια θερινή χρονική περίοδο (Ιούλιος 2000), οι συγκεντρώσεις όζοντος στην περιοχή κυμάνθηκαν μεταξύ 10-50 ppb, ενώ οι συγκεντρώσεις των οξειδίων του αζώτου NO_x κυρίως μέχρι 4-6 ppb, παρά το γεγονός ότι υπήρξαν ημέρες με αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις, οι οποίες ανήλθαν και στα ~14 ppb. Ανάλογες συγκεντρώσεις βρέθηκαν επίσης για τα NO_y . Ειδικότερα για το HNO_3 , οι μέγιστες συγκεντρώσεις κυμάνθηκαν κυρίως μεταξύ ~1-2 ppb. Για τα RO_2 , OH , HO_2 και H_2O_2 , οι προσομοιώσεις με το μοντέλο NILU-CTM έδωσαν αντίστοιχα μέγιστες ωριαίες συγκεντρώσεις ~0,1 ppb, ~0,6-0,7 ppt, ~25-45 ppt και ~1,5-3,5 ppb. Για το CO οι συγκεντρώσεις στο σταθμό Φοινικαλιάς κυμάνθηκαν μεταξύ ~100-250 ppb, ενώ για το άθροισμα των υδρογονανθράκων (NMHC), οι μέγιστες ωριαίες συγκεντρώσεις ανήλθαν από ~10 ppbC έως ~60 ppbC. Να σημειωθεί ότι στους NMHC περιλαμβάνονται ενώσεις, όπως για παράδειγμα το μεθάνιο, οι οποίες δεν εξετάζονται από το μοντέλο UAM-AERO. Η σύγκριση με τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων που πραγματοποιήθηκαν με το μοντέλο UAM-AERO (Πίνακας Π-19) δίνει παρόμοιες τιμές για την περίπτωση του όζοντος, του HNO_3 , των ελευθέρων ριζών και του υπεροξειδίου του υδρογόνου, ενώ υπάρχει μικρή υποτίμηση στην περίπτωση των ενώσεων του αζώτου (NO_x και NO_y), του CO και των υδρογονανθράκων.

Συνοψίζοντας, συμπεραίνουμε ότι το μοντέλο UAM-AERO προέβλεψε συγκεντρώσεις ρύπων σε γενικές γραμμές ανάλογες με αυτές που προβλέφθηκαν από άλλα μοντέλα ή από το ίδιο μοντέλο σε άλλες περιοχές. Στη σύγκριση αυτή θα πρέπει να ληφθούν υπόψη οι ιδιαιτερότητες της κάθε περιοχής, όπως επίσης οι διαφορές στους ρύποι που εξετάζονται και στον τρόπο με τον οποίο αυτοί ομαδοποιούνται από τα διάφορα μοντέλα. Το μοντέλο UAM-AERO προέβλεψε επομένως σε ικανοποιητικά επίπεδα την ατμοσφαιρική κατάσταση στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας. Παρατηρήθηκαν ωστόσο σημαντικές υποτιμήσεις, στις συγκεντρώσεις των ρύπων, οι οποίες στην πλειοψηφία τους οφείλονται σε αβεβαιότητες που εισάγονται από τα δεδομένα εισόδου που είναι διαθέσιμα για την περιοχή.

3.7 Συμπεράσματα

Η εργασία αυτή είναι μια πρώτη προσπάθεια εφαρμογής του τρισδιάστατου Ουλεριανού (Eulerian) μοντέλου ατμοσφαιρικής ρύπανσης UAM-AERO, σε συνδυασμό με το χημικό μηχανισμό CBM-IV και τις προβλέψεις του προγνωστικού μετεωρολογικού μοντέλου RAMS, στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας. Παράλληλα είναι μια πρώτη προσπάθεια εφαρμοσμένης χρήσης των βελτιωμένων αρχείων εκπομπών βιογενών και ανθρωπογενών αερίων και σωματιδιακών ρύπων, τα οποία αναπτύχθηκαν στο Εργαστήριο Ατμοσφαιρικών Αιωρούμενων Σωματιδίων του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης (Αλεξανδροπούλου, 2002).

Διαπιστώθηκε ότι ο παραπάνω συνδυασμός αποτελεί ένα δυναμικό εργαλείο για τη μελέτη των ατμοσφαιρικών διεργασιών που επηρεάζουν την ατμόσφαιρα της ΝΑ Ελλάδος. Η πρόβλεψη του τοπικού φόρτου σε σωματιδιακή ρύπανση είναι ακριβής, σε περιόδους όπου δεν υπάρχει επίδραση από Αφρικανικές αέριες μάζες (μεταφορά σκόνης από την έρημο της Σαχάρας). Η κατά μέγεθος κατανομή της μάζας των σωματιδίων έχει βρεθεί με πολύ καλή προσέγγιση, ιδιαίτερα στη περίπτωση των ανθρωπογενών ανόργανων σωματιδίων. Παρεκκλίσεις από τις μετρήσεις διαπιστώθηκαν στις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις θαλάσσιου αεροζόλ. Οι παρεκκλίσεις αυτές εξαρτώνται από τη διαφοροποίηση μεταξύ του τοπικού πεδίου ανέμου και της προέλευσης των αερίων μαζών που επηρεάζουν την περιοχή.

Διαπιστώθηκε υποτίμηση των ατμοσφαιρικών επιπέδων όζοντος κατά τη θερινή περίοδο, η οποία οφείλεται στις χαμηλές συγκεντρώσεις όζοντος στα πλευρικά όρια της πλεγματικής περιοχής. Η αντικατάσταση των δεδομένων αυτών με πλευρικές οριακές συγκεντρώσεις του ρύπων από το μοντέλο UNIAERO/EMEP (EMEP-MSC/W, 1/2003), είχε άμεση βελτίωση στις επιφανειακές συγκεντρώσεις όζοντος στην περιοχή. Η βελτίωση αυτή επιβεβαιώνει τη δυνατότητα του μοντέλου για ορθές προβλέψεις στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδος. Η επιλογή αναλυτικής παρουσίασης των αποτελεσμάτων με δεδομένα οριακών πλευρικών συγκεντρώσεων ρύπων από το μοντέλο NILU-CTM (μειωμένα επίπεδα) σχετίζεται με τη βελτιωμένη χωρική ανάλυση των πλευρικών συγκεντρώσεων, η οποία είναι σημαντική στην ορθή πρόβλεψη των χρονικών διακυμάνσεων στις συγκεντρώσεις των ρύπων.

Υποτίμηση των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων NO_2 διαπιστώθηκε κατά τη θερινή περίοδο. Η υποτίμηση αυτή σχετίζεται με χαμηλά επίπεδα εκπομπών (όπως αναφέρονται από τον EMEP), αλλά και πλευρικών ορίων της πλεγματικής περιοχής. Πιθανώς όμως η ασυμφωνία με τις μετρήσεις να οφείλεται σε υψηλές συγκεντρώσεις στην περιοχή κατά τη θερινή περίοδο, ως αποτέλεσμα της αυξημένης τουριστικής κίνησης στην περιοχή και του μεγάλου αριθμού δασικών πυρκαγιών. Οι παράγοντες αυτοί δεν εξετάστηκαν στις προσομοιώσεις. Στην επίδραση τοπικών εκπομπών στις μετρήσεις συντελεί και το προφίλ της ημερήσιας διακύμανσης NO_2 , όπως προέκυψε από τις μετρήσεις. Αντίθετα, το προφίλ που προέκυψε από τις προσομοιώσεις αντιστοιχεί σε περιοχή με χαμηλά ατμοσφαιρικά επίπεδα ρύπανσης (περιοχή υποβάθρου). Η βελτίωση των αποτελεσμάτων κατά τη χειμερινή περίοδο συνηγορεί υπέρ της απόψεως αυτής.

Τα χαμηλά αυτά επίπεδα διοξειδίου του αζώτου δρουν αθροιστικά στην προαναφερθείσα υποτίμηση των συγκεντρώσεων όζοντος στην περιοχή. Αντίθετα, δεν παρατηρείται ανάλογη υποτίμηση στις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις NO στο σταθμό Φοινοκαλιάς. Κατά τη χειμερινή περίοδο οι προβλέψεις του μοντέλου είναι εμφανώς βελτιωμένες, ιδιαίτερα για την περίπτωση του NO_2 . Οι συγκεντρώσεις των υπόλοιπων ρύπων είναι ρεαλιστικές και αντιστοιχούν σε υπαίθρια περιοχή με χαμηλά επίπεδα ρύπανσης. Η εύρεση υψηλότερων συγκεντρώσεων H_2O_2 κατά τη θερινή περίοδο είναι χαρακτηριστικό των Νότιων γεωγραφικών πλατών. Σε αστικά περιβάλλοντα οι συγκεντρώσεις είναι γενικά χαμηλότερες από τις αναμενόμενες, για το σύνολο σχεδόν των ρύπων. Η υποτίμηση αυτή οφείλεται σε χαμηλά επίπεδα εκπομπών (EMEP) και δείχνει τη μεγάλη σημασία που διαδραματίζει η ακρίβεια των δεδομένων εκπομπής στην ορθότητα των προβλέψεων του μοντέλου UAM-AERO.

Η χρήση αρχείων εκπομπών βελτιωμένης χωρικής αναλύσεως οδήγησε σε αύξηση των μέγιστων συγκεντρώσεων των ρύπων. Η βελτίωση αυτή ήταν εμφανέστερη σε περιβάλλοντα αστικά, όπου είναι

συμπυκνωμένη η έκλυση των εκπομπών. Η βελτίωση της χρονικής αναλύσεως είχε δευτερεύουσα επίδραση στα αποτελέσματα των προσομοιώσεων.

Η ακρίβεια στα μετεωρολογικά δεδομένα βρέθηκε ότι επηρεάζει σε μέγιστο βαθμό τα αποτελέσματα του μοντέλου. Η ταχύτητα του ανέμου καθορίζει το χρονικό διάστημα που απαιτείται για τη μεταφορά αέριας ρύπανσης μέσα στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας. Για δραστικούς, από χημική άποψη, ρύπους, το χρονικό αυτό διάστημα επηρεάζει τις συγκεντρώσεις τους μέσα στις αέριες μάζες που διέρχονται από μια περιοχή. Συνεπώς η ταχύτητα του ανέμου καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τις μέσες και μέγιστες συγκεντρώσεις ρύπων σε απομονωμένες περιοχές, οι οποίες δεν έχουν σημαντικές εκπομπές. Η κατεύθυνση του ανέμου καθορίζει ακόμα περισσότερο τη χημική σύσταση των αερίων μαζών που διέρχονται από μία περιοχή, καθώς περιβάλλοντα αστικά, υπαίθρια, θαλάσσια, κλπ., χαρακτηρίζονται από διαφορετικές εκπομπές. Για τους ίδιους λόγους, η διέλευση των αερίων μαζών πάνω από διαφορετικά περιβάλλοντα βρέθηκε ότι διαφοροποιεί τη χημική τους σύσταση, μέσω εμπλουτισμού τους με νέα συστατικά, αλλά και των διαφορετικών χημικών αντιδράσεων και ρυθμών εναπόθεσης που τα χαρακτηρίζουν. Η υγρασία, η θερμοκρασία και η ηλιοφάνεια επιδρούν στους ρυθμούς των αντιδράσεων μεταξύ των συστατικών, αλλά και στο είδος των χημικών μετατροπών που πραγματοποιούνται. Οι χημικές αντιδράσεις είναι πιο σημαντικές στα αστικά περιβάλλοντα, όπου υπάρχει μεγαλύτερη πληθώρα φωτοοξειδωτικών συστατικών. Είναι καθοριστικής σημασίας και επιδρούν στην εμφάνιση των ρύπων στην ατμόσφαιρα, στα επίπεδά τους αλλά και στην ημερήσια και εποχιακή μεταβολή των συγκεντρώσεων των συστατικών. Οι ημερήσιες μεταβολές του ύψους αναμίξεως, οι οποίες διαφοροποιούνται επιπρόσθετα ανάλογα με το περιβάλλον που εξετάζεται (αστικό, υπαίθριο, θαλάσσιο, παραθαλάσσιο, χερσαίο), είναι δυνατό να οδηγήσουν σε συσσώρευση των ρύπων κατά τις νυχτερινές ώρες και να αυξήσουν τις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις τους αλλά και τους ρυθμούς εναπόθεσης.

Τα παραπάνω διαπιστώθηκαν ότι επηρέασαν σε πολύ μεγάλο βαθμό τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων, λόγω του έντονου ανάγλυφου της περιοχής (το οποίο οδηγεί σε απότομες αυξομειώσεις στο ύψος αναμίξεως) και του συνδυασμού υψηλών ποσοστών υγρασίας (λόγω του ωκεάνιου χαρακτήρα της περιοχής), υψηλών θερμοκρασιών και μεγάλης διάρκειας ηλιοφάνειας, ακόμα και κατά τη χειμερινή περίοδο. Επιπρόσθετα, απότομες μεταβολές στο ύψος αναμίξεως δημιούργησαν αριθμητικά σφάλματα στα αποτελέσματα του μοντέλου, τα οποία εξαλείφθηκαν μέσω εξομάλυνσης των μεταβολών του ύψους αναμίξεως και της κατακόρυφης κατανομής των μετεωρολογικών παραμέτρων. Συνεπώς οι μετεωρολογικές παράμετροι, σε συνδυασμό με τα δεδομένα χρήσης γης είναι εξίσου σημαντικές με τα δεδομένα εκπομπών, υποβάθρου και πλευρικών ορίων, όσον αφορά στην ακρίβεια και την εγκυρότητα των προβλέψεων του μοντέλου. Η πλειοψηφία των αποκλίσεων από τις μετρηθείσες συγκεντρώσεις στο σταθμό Φοινοκαλιάς οφείλεται σε διαφορές μεταξύ των μετεωρολογικών παραμέτρων, όπως προβλέφθηκαν από το μοντέλο RAMS, και των μετεωρολογικών παραμέτρων που επηρέασαν τελικά την περιοχή (υγρασία, θερμοκρασία, προέλευση αερίων μαζών).

Ποσοστό μεγαλύτερο του 90% των θερινών συγκεντρώσεων όζοντος στο σταθμό Φοινοκαλιάς οφείλεται σε μεταφορά από απομακρυσμένες περιοχές (εκτός της ΝΑ Ελλάδος). Το αντίστοιχο ποσοστό για το CO είναι 82% και για το PAN 61%. Μεταφορά από άλλες περιοχές παρατηρείται επίσης για τους πτητικούς υδρογονάνθρακες φορμαλδεϋδη (82%), αλδεϋδες (58%) και αλκάνια (55%). Αντίθετα, το ισοπρένιο οφείλεται σχεδόν αποκλειστικά σε εκπομπές και τοπική παραγωγή. Τα αλκένια, το αιθένιο και το ξυλένιο οφείλονται σε εξωτερικούς παράγοντες σε μικρά ποσοστά (μόλις 9%, 7% και 2%, αντίστοιχα). Η περιοχή του ΝΑ Αιγαίου και της Κρήτης χαρακτηρίζεται από υψηλές συγκεντρώσεις όζοντος και φωτοοξειδωτικών αερίων ενώσεων (Bardouki et al.(2003), Smolik et al. (2003)) κατά τη θερινή περίοδο. Ρύποι όπως το όζον, οι οποίοι είναι εξαρτώμενοι από φωτοοξειδωτικές διεργασίες, εμφανίζουν έντονη εποχιακή διακύμανση, με μέγιστες συγκεντρώσεις τους θερινούς και ελάχιστες τους χειμερινούς μήνες. Η ημερήσια διακύμανση του όζοντος στο σταθμό Φοινοκαλιάς εμφανίζει μέγιστες συγκεντρώσεις κατά τις απογευματινές και βραδινές ώρες κατά τη χειμερινή και τις μεσημβρινές ώρες κατά τη θερινή περίοδο προσομοιώσεων. Η διαφορά μέγιστης και ελάχιστης συγκέντρωσης μειώνεται κατά τη χειμερινή περίοδο.

Το όζον εμφανίζει υψηλότερες συγκεντρώσεις μακριά από τα αστικά κέντρα. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στην δευτερογενή φύση του σχηματισμού του (παραγωγή και καταστροφή όζοντος στους

αστικών πυρήνες), σε συνδυασμό με τη μεταφορά από τον άνεμο των προδρόμων ρύπων του και του ίδιου του όζοντος, μετά την παραγωγή του στην ατμόσφαιρα. Η εναπόθεση όζοντος είναι αμελητέα πάνω από υδάτινες επιφάνειες. Η ιδιότητα αυτή επιτρέπει την παραγωγή του από τους ρύπους που εκπέμπονται στα αστικά κέντρα και στη συνέχεια τη μεταφορά του, πάνω από το Αιγαίο Πέλαγος, σε απομακρυσμένες περιοχές, οι οποίες θα έπρεπε να είναι αρύπαντες.

Διαπιστώθηκαν γρήγορες αυξομειώσεις στις συγκεντρώσεις του όζοντος στην Αθήνα, οι οποίες πιθανότερα οφείλονται σε προσωρινή μετατροπή (titration) του O_3 σε NO_2 , μέσω της αντίδρασης $O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$, λόγω των υψηλών εκπομπών ρύπων στην περιοχή, οι οποίες έχουν ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση της ισορροπίας της παραπάνω αντίδρασης προς το NO_2 . Η καταστροφή αυτή του όζοντος είναι χαρακτηριστική όλων των ρυπασμένων περιοχών. Ο γρήγορος αυτός ρυθμός δεν απαντάται σε μεγαλύτερα γεωγραφικά πλάτη και οφείλεται στην έντονη φωτοχημική δραστηριότητα που προκαλείται από τις υψηλές θερμοκρασίες και την ηλιοφάνεια. Ανάλογα αποτελέσματα, αλλά με μειωμένη συχνότητα, διαπιστώθηκαν για τη χειμερινή περίοδο.

Όσον αφορά στο NO_2 (δραστικός ρύπος), η επίδραση από τις τοπικές εκπομπές (Ηράκλειο) είναι ισχυρότερη από την επίδραση από την Αθήνα. Οι Νότιοι άνεμοι οδηγούν αρύπαντες αέριες μάζες στην περιοχή του σταθμού Φοινοκαλιάς, ενώ καθιστούν τα αστικά κέντρα της Κρήτης κύριους επιβαρυντικούς παράγοντες ανθρωπογενούς ρύπανσης στο Αιγαίο Πέλαγος.

Στην ατμόσφαιρα της ΝΑ Ελλάδας, τα οξείδια του αζώτου εμφανίζουν υψηλότερες συγκεντρώσεις κατά τη διάρκεια του χειμώνα. Η αύξηση αυτή οφείλεται στην τοπική αύξηση των εκπομπών, σε συνδυασμό με τη μείωση της φωτοχημικής δραστηριότητας, η οποία είναι έντονη κατά τη θερινή περίοδο στην περιοχή. Σε θερμές σχετικά χειμερινές περιόδους, η μείωση της χημικής δραστηριότητας δεν είναι τόσο σημαντική, ώστε να προκαλέσει σημαντική αύξηση στα τοπικά επίπεδα NO_x . Η μέση συγκέντρωση NO δε μεταβλήθηκε μεταξύ θερινής και χειμερινής περιόδου, παρατηρήθηκε όμως σημαντική αύξηση στις μέγιστες συγκεντρώσεις NO κατά την ψυχρότερη περίοδο. Σε αντίθεση με το NO , τόσο η μέση ωριαία τιμή, όσο και οι μέγιστες συγκεντρώσεις NO_2 μειώθηκαν τον Ιανουάριο. Η διαφοροποίηση μεταξύ NO και NO_2 οφείλεται στη δευτερογενή, κατά κύριο λόγο, παραγωγή NO_2 στην ατμόσφαιρα. Για παράδειγμα, οι εκπομπές οξειδίων του αζώτου NO_x από την κυκλοφορία των μηχανοκίνητων οχημάτων κυριαρχούνται από NO (κατά ποσοστό ~95%), με αποτέλεσμα οι μεταβολές στις εκπομπές NO_x να αντικατοπτρίζονται ουσιαστικά στις μεταβολές του μονοξειδίου του αζώτου. Συνεπώς, διαφοροποιήσεις στα τοπικά επίπεδα εκπομπών προκαλούν μεταβολές κυρίως στις μέγιστες συγκεντρώσεις των ρύπων, ενώ διαφοροποιήσεις στα πλευρικά όρια και τη φωτοχημική δραστηριότητα προκαλούν μεταβολές κυρίως στη μέση συγκέντρωση των ρύπων.

Η εποχιακή διακύμανση των ρύπων είναι πιο εμφανής σε αστικές περιοχές, όπου οι τοπικές εκπομπές είναι αρκετά υψηλές, ώστε να καθορίζουν τα επίπεδα ρύπανσης της περιοχής. Σε υπαίθριες περιοχές η εξάρτηση από τις εκπομπές είναι διαφορετική για τον κάθε ρύπο. Όπως έχει αναφερθεί, η επίδραση του ανέμου είναι καθοριστικής σημασίας για την τοπική επιβάρυνση της ατμόσφαιρας στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας. Άνεμοι Β-ΒΔ μεταφέρουν αυξημένα επίπεδα ανθρωπογενών ρύπων από την ηπειρωτική Ελλάδα, τα Βαλκάνια, την Κεντρική και Ανατολική Ευρώπη. Νότιοι άνεμοι αυξάνουν την τοπική επαναιώρηση σκόνης στο σταθμό Φοινοκαλιάς και, όπως προέκυψε από τις συγκρίσεις με τις μετρήσεις, ισχυροί Νότιοι άνεμοι μεταφέρουν στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας υψηλές συγκεντρώσεις σωματιδίων σκόνης από την Αφρική. Υψηλές ταχύτητες ανέμου ευνοούν επίσης την αύξηση των εκπομπών θαλάσσιου αεροζόλ στην περιοχή. Το όζον εμφανίζει μέγιστες συγκεντρώσεις με ανέμους Β-ΒΔ.

Οι εκπομπές των βιογενών ρύπων εξαρτώνται από τη θερμοκρασία και την ακτινοβολία. Η θερμοκρασία καθορίζει τις μεταβολές στη μέση τιμή της συγκέντρωσης ισοπρενίου και μονοτερπενίων, ενώ η ύπαρξη ακτινοβολίας το ημερήσιο εύρος της μεταβολής. Το ισοπρένιο παράγεται από τις φωτοσυνθετικές διεργασίες που εκτελούνται από τα φυτά. Συνεπώς εμφανίζει μη μηδενικές συγκεντρώσεις κατά τη διάρκεια της ημέρας. Αντίθετα, τα τερπένια εκπέμπονται καθ' όλη τη διάρκεια του 24/ώρου, με αποτέλεσμα να μεγιστοποιούνται οι συγκεντρώσεις τους μετά την παύση της φωτοχημικής δραστηριότητας (νύχτα). Παρεκκλίσεις από τη συσχέτιση μεταξύ της μέσης ημερήσιας συγκέντρωσης στην ατμόσφαιρα των βιογενών ρύπων και της θερμοκρασίας διαπιστώθηκαν την τελευταία

ημέρα της θερινής περιόδου. Οι παρεκκλίσεις αυτές εμφανίστηκαν με μεγαλύτερη συχνότητα κατά τη χειμερινή περίοδο και σχετίζονται κυρίως με μεταβολές στη φωτοχημική δραστηριότητα, λόγω μεταφοράς αυξημένων επιπέδων ρύπανσης στην περιοχή. Η φωτοχημική αυτή δραστηριότητα οδηγεί σε μεγαλύτερη παραγωγή, αλλά και στη συνέχεια κατανάλωση των δραστικών βιογενών υδρογονανθράκων.

Διαπιστώθηκε μικρή συσχέτιση των συγκεντρώσεων βιογενών ρύπων με τις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις όζοντος. Για την εξαγωγή όμως ασφαλών συμπερασμάτων θα ήταν απαραίτητη η πραγματοποίηση πολλαπλών προσομοιώσεων παρουσία και απουσία βιογενών υδρογονανθράκων. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, ανάλογα με τις υπάρχουσες συνθήκες, το ισοπρένιο μπορεί να οδηγήσει σε παραγωγή ή καταστροφή όζοντος. Συνήθως αύξηση των τοπικών συγκεντρώσεων ισοπρενίου οδηγεί σε αύξηση των τοπικών επιπέδων όζοντος και σε μείωσή τους σε περιοχές περιφερειακά της τοποθεσίας όπου σημειώθηκε η αύξηση των εκπομπών. Η επίδραση των μονοτερπενίων γίνεται κυρίως μέσω της παραγωγής δραστικών υδρογονανθράκων (για παράδειγμα, φορμαλδεϋδης), οι οποίοι επηρεάζουν τα ατμοσφαιρικά επίπεδα όζοντος. Αυξημένες συγκεντρώσεις ισοπρενίου διαπιστώθηκαν κατά τη θερινή περίοδο στο σταθμό Φοινοκαλιάς. Η διαφορά μεταξύ των δύο περιόδων δεν ήταν σημαντική και οφείλεται στη μικρή μείωση της θερμοκρασίας και στην επικράτηση ηλιοφάνειας κατά τη χειμερινή περίοδο, καθώς και σε πιθανή υποτίμηση κατά τη θερινή περίοδο. Οι συγκεντρώσεις των τερπενίων ήταν ελαφρώς αυξημένες κατά τη χειμερινή περίοδο. Η διαφορά όμως και στην περίπτωση αυτή ήταν πολύ μικρή για την εξαγωγή συμπερασμάτων. Πιθανά αίτια είναι η μείωση της ακτινοβολίας (τα τερπένια εμφανίζουν μέγιστες συγκεντρώσεις απουσία ακτινοβολίας), υποτίμηση των συγκεντρώσεων κατά τη θερινή περίοδο (υποτίμηση διαπιστώθηκε για πολλούς ρύπους), καθώς και αυξημένη κατανάλωση κατά τη θερινή περίοδο. Τα τερπένια δεν εξαρτώνται από την ύπαρξη ακτινοβολίας στον ίδιο βαθμό με το ισοπρένιο, με αποτέλεσμα να εκπέμπονται κατά τη χειμερινή περίοδο με ρυθμούς παραπλήσιους της θερινής περιόδου και επιπλέον να ευνοούνται από τη μειωμένη φωτοχημική δραστηριότητα που υπάρχει κατά τις ψυχρές εποχές του έτους, καθώς μειώνεται η κατανάλωσή τους.

Αναφορικά με τη μέση ημερήσια συγκέντρωση των ατμοσφαιρικών αιωρούμενων σωματιδίων, σε γενικές γραμμές βρέθηκε χαμηλότερη από τη μετρηθείσα στο σταθμό Φοινοκαλιάς και στο Αιγαίο Πέλαγος. Θα πρέπει να σημειωθεί όμως ότι υποτίμηση των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων όζοντος και αεροζόλ υπάρχει στα αποτελέσματα όλων των μοντέλων αέριας ρύπανσης. Μέρος της ασυμφωνίας μεταξύ μετρήσεων και προσομοιώσεων οφείλεται στο υδατικό περιεχόμενο των συλλεχθέντων σωματιδίων, το οποίο δεν είναι δυνατό να υπολογιστεί. Το μεγαλύτερο όμως ποσοστό ασυμφωνίας οφείλεται στην ύπαρξη νέφους σκόνης από την έρημο Σαχάρα και σε αποκλίσεις στην προσομοίωση των θαλάσσιων αεροζόλ.

Στις περιπτώσεις όπου υπάρχει ταύτιση μεταξύ της προέλευσης των αερίων μαζών και της διεύθυνσης του ανέμου, οι προβλέψεις είναι ορθότερες για ανθρωπογενείς σωματιδιακούς ρύπους. Οι αστάθμητοι παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν την εμφάνιση σωματιδίων φυσικής προελεύσεως είναι περισσότερο από την περίπτωση των ανθρωπογενών εκπομπών, εισάγοντας αβεβαιότητες στις προβλέψεις των μοντέλων αέριας ρύπανσης. Απαιτείται επομένως περισσότερη έρευνα για την εξέταση των παραμέτρων αυτών.

Με εξαίρεση τα σωματίδια σκόνης, βρέθηκε αύξηση των σωματιδιακών ενώσεων κατά τη χειμερινή περίοδο του έτους. Η αύξηση αυτή όμως δεν θεωρείται ότι αντικατοπτρίζει την εποχιακή μεταβολή των ενώσεων αυτών, καθώς η χρονικές περιόδοι οι οποίες εξετάστηκαν είναι σύντομες. Επιπρόσθετα έχει παρατηρηθεί υποτίμηση από το μοντέλο των συγκεντρώσεων κατά τη θερινή περίοδο. Ανάλογου βαθμού υποτίμηση δεν διαπιστώθηκε στις χειμερινές προσομοιώσεις, όπου η σύγκλιση μεταξύ μετρήσεων και προσομοιώσεων είναι ικανοποιητική. Συνεπώς η αύξηση αυτή εμπεριέχει τη διαφορά στην ακρίβεια των αποτελεσμάτων του μοντέλου και ενδέχεται να αντικατοπτρίζει πλασματικά αποτελέσματα. Σύμφωνα με τις μετρήσεις, παρατηρήθηκε ελάττωση των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων των σωματιδιακών συστατικών κατά τη χειμερινή περίοδο. Η ελάττωση αυτή όμως ενδεχομένως σχετίζεται επίσης με την ύπαρξη μεγάλου αριθμού δασικών πυρκαγιών και με υψηλότερες συγκεντρώσεις βιογενών σωματιδίων κατά τη θερινή περίοδο, γιατί οι βιογενείς εκπομπές αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας και της ακτινοβολίας. Δεν έχουν συμπεριληφθεί βιογενή ατμοσφαιρικά αιωρούμενα σωματίδια στις προσομοιώσεις.

Η μοντελοποίηση των σωματιδίων σκόνης είναι πολύπλοκη και εισάγει μεγάλο βαθμό αβεβαιότητας στα αποτελέσματα των μοντέλων ποιότητας της ατμόσφαιρας. Η γειτνίαση της ερήμου Σαχάρα και η συχνή επικράτηση Νότιων ανέμων στην περιοχή έχει ως συνέπεια την επιβάρυνση της τοπικής ατμόσφαιρας με υψηλά επίπεδα σκόνης, τα οποία δεν είναι εύκολο να προβλεφθούν από τα μοντέλα ποιότητας της ατμόσφαιρας, ιδιαίτερα τα μοντέλα που χρησιμοποιούνται σε μεσοσκοπική κλίμακα. Για την προσέγγιση των μετρούμενων ποσοτήτων σκόνης, εφαρμόζονται συχνά από τους ερευνητές πρακτικές μείωσης των εκπομπών σκόνης που υπολογίζονται από τα μοντέλα (EPA, 2003).

Μετά το σχηματισμό ή την παραγωγή τους στην ατμόσφαιρα, τα σωματίδια αλληλεπιδρούν με άλλα σωματίδια, μεταβάλλοντας τη σύσταση και το μέγεθός τους. Τα οργανικά αεροζόλ, τα οποία είναι κατά το πλείστον ανθρωπογενή, χαρακτηρίζονται από μικρά μεγέθη σε αστικές περιοχές. Κοντά στις περιοχές εκπομπής, (αστικά περιβάλλοντα), η κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων στοιχειακού άνθρακα, ο οποίος αποτελεί παραπροϊόν ατελών καύσεων, εξαρτάται από την κατανομή μεγέθους των εκπομπών του. Μετά την απομάκρυνση από την περιοχή όπου πραγματοποιήθηκαν οι εκπομπές και λόγω διέλευσης πάνω από μεγάλες υδατικές επιφάνειες (Αιγαίο Πέλαγος), τα σωματίδια άνθρακα απορροφούν νερό, με αποτέλεσμα τη μετατόπιση της κατά μέγεθος κατανομής της μάζας τους σε μεγάλα μεγέθη. Ανάλογη συμπεριφορά διαπιστώθηκε και από τα σωματίδια οργανικής ύλης, τα οποία, πέρα από τις πρωτογενείς εκπομπές τους από τις ατελείς καύσεις, παράγονται δευτερογενώς από τα COCs. Η κατανομή των οργανικών αεροζόλ σε περιβάλλοντα μακριά από τις πηγές εκπομπής έχει μέγιστο στην περιοχή των χονδρών σωματιδίων. Στην Αθήνα, η ίδια κατανομή έχει μέγιστο μεταξύ 0,08 και 0,16 μm , για το στοιχειώδη άνθρακα και 0,16-0,31 μm για την οργανική ύλη. Τα σωματίδια οργανικής ύλης χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερα μεγέθη, σε σχέση με τα σωματίδια στοιχειακού άνθρακα.

Στο σταθμό Φοινοκαλιάς, ποσοστό 45% των σωματιδίων κατά τη θερινή περίοδο ήταν σωματίδια σκόνης (λόγω μεταφοράς από την έρημο Σαχάρα). Η υπόλοιπη μάζα αποτελούνταν από θειικά ιόντα (17%), νιτρικά ιόντα (14%) και ιόντα νατρίου (11%). Κατά τη χειμερινή περίοδο μειώθηκε η μάζα των σωματιδίων σκόνης (33%), ενώ παράλληλα αυξήθηκαν τα σωματίδια ανθρωπογενούς προελεύσεως ((θειικά ιόντα (26%), νιτρικά ιόντα (26%) και ιόντα αμμωνίου (από 4% σε 8%)).

Κατά τη θερινή περίοδο, ποσοστό 41% της σωματιδιακής ρύπανσης στο σταθμό Φοινοκαλιάς οφείλεται σε αίτια ανθρωπογενή. Το ποσοστό αυτό αυξήθηκε κατά τη χειμερινή περίοδο σε 56%. Στα μικρά μεγέθη, τα ποσοστά αυτά ήταν υψηλότερα (56% και 65% κατά τις δύο περιόδους, αντίστοιχα. Στην Αθήνα, 82% των λεπτών σωματιδίων είχαν προέλευση ανθρωπογενή, κατά τη χειμερινή περίοδο. Στο Αιγαίο Πέλαγος βρέθηκαν υψηλότερα ποσοστά ανθρωπογενούς σωματιδιακής επιβάρυνσης, σε σχέση με το σταθμό Φοινοκαλιάς, πιθανώς λόγω εγγύτητας στην ηπειρωτική Ελλάδα αλλά και την τοπική θαλάσσια κυκλοφορία. Το αποτέλεσμα αυτό επιβεβαιώνει τα συμπεράσματα που προέκυψαν από το ερευνητικό πρόγραμμα SUB-AERO, ότι το Αιγαίο Πέλαγος είναι μια αρκετά ρυπασμένη θαλάσσια περιοχή, ιδιαίτερα κατά τους θερινούς μήνες.

Η κατά μέγεθος κατανομή της ολικής μάζας των σωματιδίων στο σταθμό Φοινοκαλιάς είναι διπλή (bimodal), με μέγιστα μεταξύ 0,31-0,62 μm και 5-10 μm (με αυξημένη συμμετοχή και από την περιοχή 2,5-5 μm). Η κατανομή αυτή εξαρτάται από τις αντίστοιχες κατανομές των σωματιδίων που απαρτίζουν την τοπική ποσότητα αεροζόλ. Το μέγιστο στην περιοχή των λεπτών σωματιδίων, οφείλεται κυρίως στα θειικά ιόντα και τα ιόντα αμμωνίου, ενώ στη περιοχή των χονδρών σωματιδίων στα σωματίδια σκόνης.

Τα θειικά σωματίδια είναι στην πλειοψηφία τους μικρού μεγέθους, με ποσοστό λεπτών σωματιδίων 65% κατά τη θερινή και 63% κατά χειμερινή περίοδο. Στην ίδια κατηγορία ανήκουν τα ιόντα αμμωνίου, με αντίστοιχα ποσοστά 98% και 83%. Παρά την ανθρωπογενή τους προέλευση, τα νιτρικά σωματίδια έχουν την τάση να προσκολλώνται στην επιφάνεια θαλάσσιων υδροσταγονιδίων, αυξάνοντας τα μεγέθη τους (ποσοστά σωματιδίων με αεροδυναμική διάμετρο $>1,25 \mu\text{m}$: 98% (Ιούλιος) και 89% (Ιανουάριος)). Τα σωματίδια θαλάσσιου αεροζόλ είναι στην πλειοψηφία τους χονδρά (Na^+ : 94%, Cl^- : 98%). Τα οργανικά σωματίδια μεγεθύνονται μετά την έκλυσή τους από τις πηγές εκπομπής (EC, OM), ή το σχηματισμό τους στην ατμόσφαιρα (OM). Η μεγέθυνση αυτή οφείλεται σε διεργασίες συσσωμάτωσης ή στην αύξηση του υδατικού περιεχομένου τους και έχει ως συνέπεια ποσοστό μόλις

30% της ολικής μάζας οργανικών σωματιδίων στο σταθμό υποβάθρου να οφείλεται σε λεπτά σωματίδια, κατά τον Ιούλιο του 2000. Λόγω αύξησης των τοπικών εκπομπών κατά τη χειμερινή περίοδο, τα μεγέθη των οργανικών σωματιδίων είναι μικρότερα (λεπτά EC: 51%, λεπτά OM: 45%). Τα σωματίδια σκόνης είναι χονδρά σε ποσοστό 82% κατά τη θερινή και 74% κατά τη χειμερινή περίοδο. Τα σωματίδια σκόνης τα οποία μεταφέρονται από μακρινές αποστάσεις (έρημος Σαχάρα) έχουν αυξημένα ποσοστά λεπτών σωματιδίων, σε σχέση με τη σκόνη από τοπική επαναιώρηση. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα ποσοστά που αναφέρθηκαν είναι ενδεικτικά, καθώς η χρονική περίοδος προσομοίωσης δεν είναι αρκετά μεγάλη, ώστε να εξασφαλίζει τη γενίκευση των συμπερασμάτων.

Κατά τη χειμερινή περίοδο παρατηρείται αύξηση του ποσοστού των λεπτών σωματιδίων. Η αύξηση αυτή σχετίζεται με υψηλότερες εκπομπές προδρόμων αερίων ενώσεων κατά τη διάρκεια του χειμώνα, οι οποίες οδηγούν στο σχηματισμό δευτερογενών σωματιδίων. Τα δευτερογενή σωματίδια χαρακτηρίζονται από μικρά μεγέθη. Επιπρόσθετος παράγοντας που οδηγεί σε μείωση των χονδρών σωματιδίων κατά τη χειμερινή περίοδο είναι η αύξηση της υγρασίας της ατμόσφαιρας, η οποία οδηγεί σε μεγέθυνση των σωματιδίων και συνεπώς σε μεγαλύτερους ρυθμούς εναπόθεσης και βαρυτικής καθίζησης. Παράλληλα, μειώνεται η συχνότητα Νότιων ανέμων στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδος, ενώ δεν ευνοείται η επαναιώρηση των σωματιδίων σκόνης, λόγω αυξημένων μεγεθών αλλά και συνοχής των επιφανειών. Ο Ιούλιος χαρακτηρίζεται από την επικράτηση των Ετησιών, οι οποίοι είναι άνεμοι ιδιαίτερα ισχυροί, οι οποίοι προσεγγίζουν από Βόρειες, γενικά, διευθύνσεις την περιοχή του σταθμού, οδηγούν υψηλές συγκεντρώσεις θαλάσσιου αεροζόλ στην περιοχή της Βόρειας Κρήτης.

Κατά τη θερινή περίοδο, ποσοστό 35% της ολικής μάζας σωματιδίων βρέθηκε με μεγέθη μικρότερα του 1,25 μm , στην πλειοψηφία τους θειικά (43%), σωματίδια σκόνης (32%) και ιόντα αμμωνίου (14%). Ποσοστό 50% των χονδρών σωματιδίων κατά τη θερινή περίοδο ήταν σωματίδια σκόνης. Το υπόλοιπο 40% αποτελούνταν από νιτρικά ιόντα (19%), ιόντα νατρίου (13%) και θείου (8%). Οι σχετικές μεταβολές δεν ήταν σημαντικές κατά τη χειμερινή περίοδο, με εξαίρεση τη μείωση των επιπέδων σκόνης (24%) σε λεπτά και χονδρά σωματίδια (39%). Ο λόγος λεπτών προς χονδρά σωματίδια είναι μεγαλύτερος σε αστικές περιοχές.

Παρατηρήθηκε αλληλεπίδραση μεταξύ της αέριας και της σωματιδιακής φάσης των συστατικών. Η αλληλεπίδραση αυτή στην περίπτωση του χλωρίου είχε σαν αποτέλεσμα τη μείωση των συγκεντρώσεων των ιόντων χλωρίου, σε σχέση με τα ιόντα νατρίου (έλλειμμα ιόντων χλωρίου). Ανάλογο έλλειμμα διαπιστώθηκε και στις μετρήσεις στο σταθμό Φοινοκαλιάς. Το έλλειμμα αυτό βρέθηκε μεγαλύτερο κατά τη χειμερινή περίοδο. Παρατηρήθηκε υποτίμηση ή υπερίμηση των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων θαλάσσιου αεροζόλ, εξαρτώμενη από την κατεύθυνση του ανέμου.

Ο λόγος θεικών ιόντων και ιόντων αμμωνίου βρέθηκε >1 για όλες τις ημέρες προσομοίωσης (θερινή και χειμερινή περίοδος). Συνεπώς αναμένεται να σχηματιστούν σωματίδια $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ στο σταθμό Φοινοκαλιάς, ενώ δεν υπάρχει περίσσεια αμμωνίας για το σχηματισμό σωματιδίων NH_4NO_3 . Το συμπέρασμα αυτό προέκυψε επίσης από τις μετρήσεις. Η αμελητέα συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου δεν επιτρέπει το σχηματισμό σωματιδίων NH_4HSO_4 , σε συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα. Η περίσσεια θεικών ιόντων θα αλληλεπιδράσει με τα σωματίδια θαλάσσιου αεροζόλ, τα οποία βρίσκονται σε πληθώρα στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας, σχηματίζοντας Na_2SO_4 . Μέρος των ιόντων νατρίου θα δεσμευτεί επίσης από νιτρικά ιόντα, οδηγώντας στο σχηματισμό ουδέτερων αλάτων NH_4NO_3 . Ανάλογα αποτελέσματα διαπιστώθηκαν τόσο για τη θερινή, όσο και για τη χειμερινή περίοδο. Κατά τη θερινή περίοδο, αναμένεται ουδετεροποίηση των αεροζόλ κατά ποσοστό ~70%. Κατά τη χειμερινή περίοδο αναμένεται μικρότερο ποσοστό ουδετεροποίησης (~60%).

Η εξέταση της περίσσειας των ιόντων νατρίου με τα νιτρικά ιόντα συνηγορεί υπέρ της δέσμευσης HNO_3 από τα θαλάσσια υδροσταγονίδια και της έκλυσης HCl στην ατμόσφαιρα, από τη μετατροπή των ιόντων χλωρίου. Η περίσσεια ιόντων νατρίου θα οδηγήσει, όπως αναφέρθηκε, σε ουδετεροποίηση των αεροζόλ, μέσω δέσμευσης θεικών ή νιτρικών ιόντων.

Ο συντελεστής συσχέτισης θεικών και νιτρικών ιόντων βρέθηκε αυξημένος κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου. Η ολική μάζα των σωματιδίων καθορίζεται κυρίως από τη μάζα των σωματιδίων σκόνης

(συντελεστής συσχέτισης σκόνης-PM₁₀: 0,6 για την πρώτη θερινή περίοδο και 0,77 για τις υπόλοιπες περιόδους).

Η ξηρή εναπόθεση μπορεί να ερμηνεύσει, μερικώς, τις αυξομειώσεις των σωματιδίων. Λόγω του μεγέθους τους, υψηλότερους ρυθμούς εναπόθεσης εμφανίζουν τα μεγαλύτερα σωματίδια (σκόνη, νιτρικά ιόντα, ιόντα νατρίου). Τα χονδρά σωματίδια ευθύνονται για το 99% του συνολικού ρυθμού εναπόθεσης, τόσο κατά τη θερινή, όσο και κατά τη χειμερινή περίοδο προσομοίωσης. Πάνω από το 95% της εναποτιθέμενης μάζας όλων των σωματιδίων (θειικά, νιτρικά, κλπ.), δεν παρουσιάζει σημαντική εποχιακή μεταβολή. Ιδιάζουσα περίπτωση αποτελούν τα ιόντα αμμωνίου, για τα οποία ο ρυθμός εναπόθεσης κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου οφείλεται κατά 80% σε λεπτά σωματίδια. Αντίθετα, κατά την περίοδο 13-16 Ιουλίου και κατά τη χειμερινή περίοδο, η παραπάνω τιμή μειώθηκε, αντίστοιχα, σε 35% και 17%.

Υπό συνθήκες έλλειψης ουδετεροποιητικών παραγόντων, η εναπόθεση όξινων υδατοδιαλυτών αερίων και σωματιδίων σε υδάτινες επιφάνειες είναι δυνατό να προκαλέσει προβλήματα όξυνσης των υδάτων. Κατά τη θερινή περίοδο, η εναπόθεση θείου οφείλεται σε ποσοστό $\geq 95\%$ στα χονδρά θειικά ιόντα, ενώ στην αέρια φάση μόνο κατά 1%. Κατά τη χειμερινή περίοδο η μεταβολή δεν ήταν σημαντική, με ποσοστό 2% λόγω SO₂ και 93% λόγω χονδρών σωματιδίων. Η εναπόθεση χλωρίου οφείλεται σχεδόν αποκλειστικά ($>96\%$) στα χονδρά σωματίδια και λιγότερο στην αέρια φάση. Τα λεπτά ιόντα χλωρίου δε συμβάλλουν στον ολικό ρυθμό εναπόθεσης. Σημαντική μεταβολή σημειώθηκε στο HNO₃, με την αέρια φάση να ευθύνεται για το 1% της ξηρής εναπόθεσης κατά τη χειμερινή περίοδο και τα χονδρά σωματίδια για το 98%, σε αντίθεση με την περίοδο 26-30 Ιουλίου, όπου τα λεπτά σωματίδια ευθύνονταν σε ίσο βαθμό (50%) με τα χονδρά σωματίδια για τον ολικό ρυθμό ξηρής εναπόθεσης. Η αποκλειστική συμβολή των χονδρών NO₃⁻ στον ολικό ρυθμό εναπόθεσης, η οποία προέκυψε για την περίοδο 13-16 Ιουλίου, αποτελεί ένδειξη ιδιομορφιών της περιόδου 26-30 Ιουλίου, οι οποίες πιθανώς σχετίζονται με τα υψηλά επίπεδα μεταφερόμενης σκόνης, με μικρότερα μεγέθη από τα μεγέθη της τοπικής σκόνης. Μείωση του σχετικού ρυθμού εναπόθεσης της αέριας αμμωνίας σημειώθηκε κατά τη χειμερινή περίοδο (1%), έναντι της θερινής (24%). Την περίοδο 13-16 Ιουλίου, το ποσοστό συμβολής της αέριας φάσης είναι εμφανώς μειωμένο (4%). Η διαφορά, σε σχέση με την περίοδο 26-30 Ιουλίου, μοιράζεται τόσο στα λεπτά (29%), όσο και στα χονδρά (67%) ιόντα αμμωνίου. Η μείωση αυτή αντικατοπτρίζεται σε σχετική αύξηση του ρυθμού εναπόθεσης χονδρών ιόντων αμμωνίου (από 60% σε 84%). Η εναπόθεση αζώτου είναι δυνατό να οδηγήσει επιπρόσθετα σε ευτροφισμό των οικοσυστημάτων.

Η σύγκριση της χρονικής μεταβολής των ρύπων (αερίων και σωματιδιακών) μεταξύ του ερευνητικού σκάφους και του σταθμού υποβάθρου της Φοινοκαλιάς έδειξε ότι υπάρχει συσχέτιση μεταξύ των δύο περιοχών, η οποία οφείλεται στη διάλευση των ίδιων αερίων μαζών από τις δύο περιοχές. Συσχετίσεις όπως αυτή επιτρέπουν την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με τις διεργασίες οι οποίες επηρεάζουν τη μεταφορά των ρύπων πάνω από το Αιγαίο Πέλαγος. Υψηλότερες συγκεντρώσεις όλων των ρύπων διαπιστώθηκαν στο ερευνητικό πλοίο, οι οποίες πιθανώς οφείλονται στην επικράτηση στάσιμων μετεωρολογικών συνθηκών στην περιοχή, καθώς επίσης και στην εγγύτητα της πορείας του πλοίου στην ηπειρωτική Ελλάδα, στη μικρότερη διαδρομή των ρύπων πάνω από το Αιγαίο Πέλαγος, σε σχέση με το χρονικό διάστημα και την απόσταση που απαιτείται να διανύσουν οι ίδιοι ρύποι για να προσεγγίσουν το σταθμό Φοινοκαλιάς. Συνεπώς η παρεμβολή του Αιγαίου Πελάγους προκαλεί μείωση των συγκεντρώσεων των ρύπων. Σε ορισμένες περιπτώσεις η μείωση αυτή οφείλεται απλώς στο μεγαλύτερο χρονικό διάστημα που απαιτείται για την προσέγγιση του σταθμού και συνεπώς σε χημική μετατροπή των ρύπων. Σε άλλες περιπτώσεις η διαφορά αυτή ενισχύεται από αυξημένη εναπόθεση πάνω από υδάτινες επιφάνειες. Τα σχετικά μικρότερα μεγέθη σωματιδίων τα οποία βρέθηκαν στο πλοίο «Αιγαίο» ενισχύουν την άποψη ισχυρότερης επίδρασης από ηπειρωτικές ρυπαρές αέριες μάζες. Η χημική σύσταση των σωματιδίων εμφανίζει, όπως είναι αναμενόμενο, υψηλότερες συγκεντρώσεις υδροσταγονιδίων θαλάσσιου αεροζόλ (Na⁺: 14%, Cl⁻: 12%), σε σχέση με το σταθμό Φοινοκαλιάς. Λόγω της επίδρασης όμως των Αφρικανικών αερίων μαζών, το μεγαλύτερο ποσοστό της ολικής μάζας των σωματιδίων αποτελείται από σωματίδια σκόνης (35%). Για το υψηλό αυτό ποσοστό ευθύνονται μερικώς και οι ηπειρωτικές εκπομπές σκόνης. Τα νιτρικά σωματίδια και τα θειικά ιόντα αποτελούν, αντίστοιχα, το 16% και 14%. Ακολουθούν τα ιόντα αμμωνίου (4%) και τα οργανικά σωματίδια OM (3%) και EC (2%). Η χημική σύσταση δεν διαφέρει σημαντικά από αυτήν

στο σταθμό Φοινοκαλιάς, ενώ διαφέρει ελαφρά από τη γενικότερη χημική σύσταση η οποία διαπιστώθηκε για τα σωματίδια σε θαλάσσιο περιβάλλον (πιο αρύπαντες θαλάσσιες περιοχές), όπου το θαλάσσιο αεροζόλ αποτελεί ποσοστό 34% (Na^+ : 18%, Cl^- : 16%) επί της ολικής σωματιδιακής μάζας και η σκόνη βρέθηκε μειωμένη (29%).

3.8 Προτάσεις για επέκταση της επιστημονικής έρευνας

Στην παρούσα ερευνητική εργασία πραγματοποιήθηκε μια σειρά προσομοιώσεων με το μοντέλο UAM-AERO στην περιοχή της ΝΑ Ελλάδας. Η συγκεκριμένη ερευνητική δραστηριότητα έχει αποτελέσει το αντικείμενο δημοσιεύσεων σε έγκριτα διεθνή επιστημονικά περιοδικά, καθώς και σε επιστημονικά συνέδρια. Διαπιστώθηκε, σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία και τις πειραματικές αναλύσεις, ότι η περιοχή είναι αρκετά ρυπασμένη από αέριους φωτοχημικούς και σωματιδιακούς ρύπους, κατά τη θερινή περίοδο του έτους. Αντίθετα, κατά τη χειμερινή περίοδο, η ατμοσφαιρική επιβάρυνση από σωματίδια και φωτοοξειδωτικά συστατικά είναι μειωμένη και η περιοχή μπορεί να χαρακτηριστεί ως μέτρια ρυπασμένη.

Μεγαλύτερες δυσχέρειες παρουσιάστηκαν στην προσπάθεια προσομοίωσης σωματιδιακών ρύπων από φυσικές πηγές, σε σχέση με τους ανθρωπογενείς, καθώς η κατανόηση των παραγόντων που καθορίζουν τις συγκεντρώσεις των ανθρωπογενών ρύπων στην ατμόσφαιρα, είναι ικανοποιητική. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα τελευταία χρόνια παρατηρείται έντονο ενδιαφέρον από την επιστημονική κοινότητα για τη μελέτη των φυσικών πηγών σωματιδιακών ρύπων, όπως η επαναιωρούμενη σκόνη, τα σταγονίδια από τη θάλασσα, το βιολογικό υλικό, τα οργανικά σωματίδια από δασικές πυρκαγιές και οι ηφαιστειακές εκρήξεις. Όπως έχει αναφερθεί στη θεωρητική εισαγωγή, τα ατμοσφαιρικά αιωρήματα κατατάσσονται στους ρύπους που χρήζουν λήψη άμεσων μέτρων προστασίας του πολίτη. Παρά το γεγονός ότι η συνεισφορά τους στην ολική σωματιδιακή μάζα στην ατμόσφαιρα συνήθως υπερβαίνει τις ανθρωπογενείς πηγές, η μέχρι σήμερα προσπάθεια για αντιμετώπιση του προβλήματος έχει επικεντρωθεί στη μελέτη της επιβάρυνσης από ανθρώπινες πηγές. Οι πρόσφατες μελέτες για τα σωματίδια που προέρχονται από φυσικές πηγές έχουν συνεισφέρει σημαντικά, όμως μεγάλος αριθμός ερωτημάτων παραμένει αναπάντητος. Η συνέχιση της προσπάθειας ανάλυσης των παραμέτρων που συμβάλλουν στην παρουσία ατμοσφαιρικών αιωρημάτων από φυσικές πηγές, με έμφαση στον ποσοτικό προσδιορισμό της συνεισφοράς τους στην ολική επιβάρυνση της ατμόσφαιρας σε σωματίδια είναι απαραίτητη.

Επόμενο βήμα της παρούσας εργασίας θα είναι κατ' αρχήν η μελέτη του συνόλου της Ελληνικής επικράτειας. Έχοντας αξιολογήσει ως θετικά τα αποτελέσματα στην περιορισμένων διαστάσεων περιοχή η οποία εξετάστηκε, είναι δυνατή η επέκταση της εφαρμογής του μοντέλου σε μεγαλύτερες περιοχές. Επιπρόσθετα όμως στα ήδη υπάρχοντα αποτελέσματα και δεδομένα εκπομπών, τα οποία θα ληφθούν για το σύνολο της χώρας, θα πραγματοποιηθεί ποσοτικοποίηση, προσδιορισμός της γεωγραφικής κατανομής και χαρακτηρισμός της μάζας, της χημικής σύστασης και της κατανομής μεγέθους των αιωρούμενων σωματιδίων από φυσικές πηγές στον Ελληνικό χώρο. Τα παραπάνω θα πραγματοποιηθούν με τη βοήθεια υπάρχοντων μετρήσεων, προσομοιώσεων από αριθμητικά μοντέλα (UAM-AERO και CAMx) και βιβλιογραφικών δεδομένων. Η ερευνητική δραστηριότητα στην ενότητα αυτή θα περιλαμβάνει βελτιστοποίηση των υπάρχοντων βάσεων δεδομένων χρήσης γης, βλάστησης και εδάφους, για την πληρέστερη ενημέρωση του αρχείου εκπομπών. Έμφαση θα δοθεί στην παραμετροποίηση των ροών εκπομπής από φυσικές πηγές, για μελλοντική χρήση από μοντέλα αέριας ρύπανσης. Θα γίνει διαχωρισμός της συμμετοχής από τους διάφορους τύπους πηγών και θα κατασκευαστεί βάση δεδομένων με ποσοστά συμμετοχής των φυσικών εκπομπών αερίων και σωματιδιακών ενώσεων στον ολικό φόρτο σωματιδιακής ρύπανσης στην Ελλάδα, ανά πηγή και ρύπο.

Αναλυτικότερα, θα γίνει ποσοτικοποίηση της επίδρασης των δασικών πυρκαγιών για το έτος 2000, καθώς ο Ιούλιος του έτους 2000 χαρακτηρίστηκε από υψηλό αριθμό ανάλογων περιστατικών, ενώ παράλληλα υπάρχουν διαθέσιμα πειραματικά αποτελέσματα (ερευνητικό πρόγραμμα SUB-AERO, σταθμός Φοινοκαλιάς και Αιγαίο Πέλαγος) για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων. Η μελέτη θα βασιστεί σε στοιχεία δασικών πυρκαγιών, τα οποία έχουν ληφθεί από τη Διεύθυνση Δασών και τα οποία χρησιμοποιούνται από το Εργαστήριο Ατμοσφαιρικών Αιωρούμενων Σωματιδίων για την ποσοτικοποίηση των εκπομπών αερίων και σωματιδιακών ρύπων, για τη συγκεκριμένη χρονική περίοδο. Η επίδραση δεν αναμένεται να είναι σημαντική σε επίπεδο επικράτειας, παρουσιάζει όμως ιδιαίτερο ενδιαφέρον η μελέτη του σε τοπικό επίπεδο, καθώς οι σημαντικότερες εκπομπές από τις δασικές πυρκαγιές αποτελούνται από οργανικά σωματίδια. Τα οργανικά σωματίδια χαρακτηρίζονται γενικά από μικρά μεγέθη και συνεπώς είναι δυνατή η είσοδός τους στο αναπνευστικό σύστημα, με

δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία του πληθυσμού που εκτίθεται σε υψηλές συγκεντρώσεις αυτών των συστατικών (δασοπυροσβέστες, πολίτες).

Το επιστημονικό ενδιαφέρον θα στραφεί επίσης στις εκπομπές θειούχων συστατικών από θαλάσσια περιβάλλοντα (DMS), καθώς και στις εκπομπές οργανικών αζωτούχων συστατικών. Παρά τη μικρή συμμετοχή των εκπομπών θειούχων ενώσεων από τη φύση στη συνολική επιβάρυνση από θειούχες ενώσεις στην περιοχή, η θεωρητική διερεύνηση των επιδράσεων των φυσικών εκπομπών θειούχων συστατικών στην περιοχή θα συντελέσει σε πληρέστερη εξέταση της ποιότητας της ατμόσφαιρας στην περιοχή της Ελλάδας.

Επιπρόσθετα, η εναπόθεση οργανικών αζωτούχων και όξινων θεικών συστατικών είναι δυνατό να προκαλέσει προβλήματα ευτροφισμού και όξυνσης, αντίστοιχα, στα οικοσυστήματα. Συνεπώς η αναλυτικότερη μελέτη της εναπόθεσής τους, σε συνδυασμό με την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων με υπάρχοντα πειραματικά αποτελέσματα (για παράδειγμα στο Ηράκλειο ή στο σταθμό Φοινοκαλιάς (Κουβαράκης, 2002)), θα μπορούσε να συντελέσει σε ποσοτικοποίηση του προβλήματος στην περιοχή της Ελλάδας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

I. Επιστημονικά άρθρα

Ackermann I.J., Hass H., Memmesheimer M., Ebel A., Binkowski, F.S. and Shankar, U. (1998), '*Modal aerosol dynamics model for Europe: Development and first applications*', Atmospheric Environment 32, 2981-2999.

Aleksandropoulou V. and Lazaridis M. (2004), '*Spatial Distribution of Gaseous and Particulate Matter Emissions in Greece*', Water, Air and Soil Pollution, 153, 15-34.

Al-Wali K. I. and Samson P. J. (1996), '*Preliminary sensitivity analysis of Urban Airshed Model simulations to temporal and spatial availability of boundary layer wind measurements*', Atmos. Environ., 30, No. 12, 2027-2042.

Andersson-Sköld Y., and Simpson D. (2000), '*Part II: Modelling of Secondary Organic Aerosol Formation in Northern Europe*', Final Report to NMR project 'Sensitivity study of the effect of biogenic emissions on ozone and aerosol formation, and implications on the benefits of VOC and NO_x Protocols in Nordic areas'.

Andersson-Sköld Y., and Simpson D. (2001), '*Secondary organic aerosol formation in northern Europe: A model study*', J. of Geoph. Res., Vol. 106(D7), 7357-7374.

Ansari A.S., Pandis S.N.(1998), '*Response of inorganic PM to precursor concentrations*', Environ. Sci. Technol., 32, 2706-2714.

ApSimon H.M., Gonzalez del Campo M.T., Adams H.S. (2001), '*Modelling long-range transport of primary particulate material over Europe*', Atmos. Environ., 35, 343-352.

Asimakopoulos D., Deligiorgi D., Drakopoulos C., Helmis C., Kokkori K., Lalas D., Sikiotis D. and Varotsos C. (1992), '*An experimental study of nighttime air-pollutant transport over complex terrain in Athens*', Atmos. Environ. 26B, No. 1, 59-71.

Atkinson R. and Lloyd A.C. (1984), '*Evaluation of kinetic and mechanistic data for modelling of photochemical smog*', J. Phys. Chem. Ref. Data, 13:315.

Bardouki H., Liakakou H., Economou C., Sciare J., Smolík J., Ždímal V., Eleutheriadis K., Lazaridis M., Dye C., Mihalopoulos N. (2003), '*Chemical composition of size-resolved atmospheric aerosols in the eastern Mediterranean during summer and winter*', Atmos. Environ. 37, 195-208.

Basset M. and Seinfeld J.H. (1983), '*Atmospheric equilibrium model of sulfate and nitrate aerosols – II. Particle size analysis*', Atmos. Environ. 17, 2237-2252.

Beck J.P., Krzyzanowski M., Koffi B., Hjellbrekke A.-G., Hootsen H., Millan M.M., Tombrou M. and Simpson D. (1999), '*Tropospheric Ozone in the European Union "The Consolidated Report"*', European Environment Topic Centre on Air Quality.

Benkovitz, C.M., Scholtz M.T., Pacyna J., Tarrason L., Dignon J., Voldner E.C., Spiro P.A., Logan J.A., Graedel T.E., (1996), '*Global gridded inventories of anthropogenic emissions of sulphur and nitrogen*', Journal of Geophysical Research-Atmospheres 101 (D22): 29239-29253.

Berdowski, J.J.M., Mulder W., Veldt C., Visschedijk A.J.H. and Zandveld, P.Y.J. (1998), '*Particulate emissions (PM₁₀-PM_{2.5}-PM_{0.1}) in Europe in 1990 and 1993*', RIVM.

- Binkowski F.S. and Shankar U. (1995), '*The regional particulate model 1. Model description and preliminary results*', Journal of Geophysical Research 100, 26191-26209.
- Bromley L.A. (1973), '*Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions*', AIChE J., 19, 313-320.
- Brown J.H., Cook K.M., Hatch T. (1950), '*Influence of particle-size upon the retention of particulate matter in the human lung*', American Journal of Public Health, 40, 450-458.
- Calvert J.G. and Stockwell W.R. (1983), Environ. Sci. Technol., 17, 428-443.
- Carslaw N., Creasey D.J., Harrison D., Heard D.E., Hunter M.C., Jacobs P.J., Jenkin M.E., Lee J.D., Lewis A.C., Pilling M.J., Saunders S.M., Seakins P.W. (2001), '*OH and HO₂ radical chemistry in a forested region of north-western Greece*', Atmos. Environ., 35, 4725-4737.
- Carter W.P.L. (1990), '*A detailed mechanism for the gas phase atmospheric reactions of organic compounds*', Atmos. Env. 24A, 481-518.
- A. Chabas, R. A. Lefèvre (2000) '*Chemistry and microscopy of atmospheric particulates at Delos (Cyclades – Greece)*', Atmos. Environ. 34, 225-238.
- Chameides W.L. et al. (1992), '*Ozone precursor relationships in the ambient atmosphere*', J. Geophys. Res., 97, 6037-6055.
- Chock D.P., Winkler S.L. and Sun P. (1994), '*A comparison of stiff chemistry solvers for air quality modelling*', Paper presented at the Air and Waste Management Association 87th Annual Meeting, Cincinnati, OH, 19-24 June.
- Clegg S.L., Brimblecombe P., Wexler A.S. '*On-line Aerosol Organics Model*'. <http://www.uea.ac.uk/~e770/aim.html>.
- Clegg S.L., Rard J.A., Pitzer K.S. (1994) '*Thermodynamic properties of 0-6 mol kg⁻¹ Aqueous Sulfuric Acid from 273.15 to 328.15 K*', J. Chem. Soc. Faraday Trans., 90 (13), 1875-1894.
- Cohen M.D., Flagan R.C. and Seinfeld J.H. (1987), '*Studies of concentrated electrolyte solutions using the electrodynamic balance. 2. Water activities for mixed-electrolyte solutions*', J. Phys. Chem., 91, 4575-4582.
- Collins W.D., Rasch P.J., Eaton B.E., Khattatov B.V., Lamarque J.-F., Zender Ch.S. (2001), '*Simulating aerosols using a chemical transport model with assimilation of satellite aerosol retrievals: Methodology for INDOEX*', J. of Geoph. Res., Vol. 106(D7), 7313-7336.
- Danalatos D., Glavas S. (1996), '*Diurnal and seasonal variations of surface ozone in a Mediterranean coastal site, Patras, Greece*', The science of Total Environment 177, 291-301.
- Danalatos D., Glavas S. (1999), '*Gas phase nitric acid, ammonia and related particulate matter at a Mediterranean coastal site, Patras, Greece*', Atmos. Environ. 33, 3417-3425.
- Denbigh K. (1981), '*The principles of chemical equilibrium*', Fourth Ed., Cambridge University Press, Cambridge.
- Dimitroulopoulou C. and Marsh A.R.W. (1997), '*Modelling studies of NO₃ nighttime chemistry and its effects on subsequent ozone formation*', Atmos. Environ. Vol. 31 No. 18, 3041-3057.
- Doyle G.J., Tuazon E.C., Graham R.A., Mishcke T.M., Winer A.M. and Pitts J.N.Jr. (1979), '*Simultaneous concentrations of ammonia and nitric acid in a polluted atmosphere and their equilibrium relationship to particulate ammonium nitrate*', Environ. Sci. Technol., 13, 1416-1419.

Ericson D., Seuzaret C., Keene W. and Gong S.L., (1999), 'A general circulation model based on calculation of HCL and ClNO₂ production from sea salt dechlorination: Reactive chlorine emissions inventory', J. Geophys. Res., Vol. 104, No. D7, page 8347-8378.

Hov. O, Flatøy F. (1997), 'Convective redistribution of ozone and oxides of nitrogen in the troposphere over Europe in summer and fall', J. of Atmos. Chem., ISSN: 0167-7764, Vol. 28, Nr. 1-3, pp. 319-337.

Flatøy F., Hov. O, Gerbig C., Oltmans S.J (1993), 'Model studies of the meteorology and chemical composition of the troposphere over the North Atlantic during August 18-10', J. of Geophys. Research-Atmospheres, ISSN: 01480227, Vol. 101, Nr. D22, pp. 29317-29334.

Flatøy F., Hov Ø and Schlanger H. (2000) 'Chemical forecasts used for measurement flight planning during the POLINAT 2', Geophysical Research Letters 27, 951-954.

Fujita E.M., Croes B.E., Bennett C.L., Lawson D.R., Lurmann F.W. and Main H.H. (1992), 'Comparison of Emission Inventory and ambient concentration ratios of CO, NMOG, and NO_x in California's South Coast Air Basin', J. Air Waste Manage. Assoc., 42, 264-276, ISSN: 1047-3289.

Gelbard F. (1990), 'Modeling multicomponent aerosol particle growth by vapour condensation', Aerosol Sci. Technol. 12, 399-412.

Gery M.W., Whitten G.Z. and Killus J.P. (1988), 'Development and testing of the CBM-IV for urban and regional modeling', Report prepared by Systems Applications Inc., San Rafael, CA, EPA Contract No. 68-02-4136.

Gery M.W., Whitten G.Z., Killus J.P., Dodge M.C. (1989), 'A Photochemical Kinetics Mechanism for Urban and Regional Scale Computer Modeling', Journal of Geophysical Research.

Gillani N.V and Pleim J.E. (1996), 'Sub-grid-scale features of NO_x and VOC in the context of regional Eulerian models', Atmos. Environ. 30, No. 12, 2043-2059.

Gong W., Mickle R.E., Bottenheim J., Froude F., Beauchamp S., Waugh D. (2000), 'Marine/coastal boundary layer and vertical structure of ozone observed at a coastal site in Nova Scotia during the 1996 NARSTO-CE field campaign', Atmos. Environ. 34, 4139-4154.

Gras J.L. (1991), 'Southern hemisphere tropospheric aerosol microphysics', J. Geophys. Res., 96, 5345-5356.

Guenther B., Zimmerman P.R., Harley P.C., Monson R.K., and Fall R. (1993), 'Isoprene and monoterpene rate variability: Model evaluations and sensitivity analysis', J. Geophys. Res., Vol. 98, No.10, page 12609-12617.

Hampson Jr.J.A., Kerr J.T., Baulch D.L., Cox R.A. and Watson R.T. (1984), 'Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement ii, codataa task group on gas phase chemical kinetics', J. Phys. Chem. Ref. Data, 13:1-259.

Hanna S.R., Gary E.M. and Fernau M.E., (1996a), 'Evaluation of photochemical grid models (UAM-IV, UAM-V, and the ROM/UAM-IV couple) using data from the Lake Michigan Ozone Study (LMOS)', Atmos. Environ., 30, No. 19, 3265-3279.

Hanna S.R. (1989), 'Confidence limits for air-quality models as estimated by bootstrap and jackknife resampling methods', Atmos. Environ., 33, 1385-1395.

Hanna S.R., Lu Z., Frey H.C., Wheeler N., Vukovich J., Arunachalam S., Fernau M., Hansen D.A. (1996b), 'Uncertainties in predicted ozone concentrations due to input uncertainties for the UAM-V photochemical grid model applied to the July 1995 OTAG domain', Atmos. Environ., 35, 891-903.

Hanna S.R., Chang J.C., Fernau M.E., (1998), '*Monte Carlo estimates of uncertainties in predictions by a photochemical grid model (UAM-IV) due to uncertainties in input variables*', Atmos. Environ., 101, No. 21, 3619-3628.

Heist R.H and Reiss H. (1974), '*Hydrates in supersaturated sulphuric acid-water vapor*', J. Chem. Phys., 61, 573, 581.

Hildemann L.M., Cass G.R. and Markowski G.R. (1989), '*A dilution stack sampler to collection of organic aerosol emissions: design, characterization and field tests*', Aerosol Sci. Technol., 10, 193-204.

Hildemann L.M., Russel A.G. and Cass G.R. (1984), '*Ammonia and nitric acid concentrations in equilibrium with atmospheric aerosols: Experiment vs. Theory*', Atmos. Environ. 18, 1737-1750.

Hofzumahaus A., Kraus A., Kylling A., Zerefos C.S. (2002), '*Solar actinic radiation (280-420 nm) in the cloud-free troposphere between ground and 12 km altitude: Measurements and model results*', J. of Geoph. Res., Vol. 107, No. D18, 8139.

Jacob D.J. (2000), '*Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone*', Atmos. Environ. 34, 2131-2159.

Jacobson M.Z (1997), '*Development and application of a new air pollution modeling system—II: Aerosol module structure and design*', Atmospheric Environment 31A, 131–144.

Jacovides C.P., Asimakopoulos D.N., Steven M.D. (1999), '*On the optical properties of the polluted Athens atmosphere, during May 1995*', Atmos. Environ. 33, 3427-3431.

Jaffe D., Anderson T., Covert D., Trost B., Danielson J., Simpson W., Blake D., Harris J., Streets D. (2001), '*Observations of ozone and related species in the northeast Pacific during the PHOBEA campaigns. 1. Ground-based observations at Cheeka Peak*', J. of Geoph. Res., Vol. 106(D7), 7349-7361.

Junge C. (1952), '*Die konstitution des atmosphärischen aerosols*', Ann. Meteorol., 5, 1-55.

Kallos, G., Kotroni V., Lagouvardos K. and Papadopoulos A. (1999), '*On the transport of air pollutants from Europe to North Africa*', Geophysical Research Letters. 25, No 5, 619-622.

Kanakidou K. and Crutzen P.J. (1999), '*The photochemical source of carbon monoxide: Importance, uncertainties and feedbacks*', Chemosphere, Global Change Science, 1, 91-109.

Kassomenos P., Skouloudis A.N., Lykoudis S., Flocas H.A. (1999), '*Air-quality indicators for uniform indexing of atmospheric pollution over large metropolitan areas*', Atmos. Environ., 33, 1861-1879.

Kavouras I.G., Lawrence J., Koutrakis P., Stephanou E.G., Oyola P. (1999) '*Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts*', Atmos. Environ. 33, 4977-4986.

Kleinman L.I. (1991), '*Seasonal dependence of boundary layer peroxide concentration: the low and high NO_x regimes*', J. Geophys. Res., 96, 20721-20733.

Kleinman L., Lee Y.-N., Springston S.R., Nunnermacker L., Zhou X., Brown R., Hallock K., Klotz P., Leacky D., Lee J.H. and Newman L. (1994), '*Ozone formation at a rural site in the southeastern United States*', J. Geophys. Res., 99, 3469-3482.

Kormann R., Fischer H., de Reus M., Lawrence M., Brühl Ch., von Kuhlmann R., Holzinger R., Williams J., Lellieveld J., Warneke C., de Gouw J., Heland J., Ziereis H., and Schlager H. (2003),

'Formaldehyde over the eastern Mediterranean during MINOS: Comparison of airborne in-situ measurements with 3d-model results', Atmos. Chem. Phys., 3, 851-861.

Kim K.-H., Choi G.-H., Kang C.-H., Lee J.-H., Kim J.Y., Youn Y.H., Lee S.R. (2003), *'The chemical composition of fine and coarse particles in relation with the Asian Dust events'*, Atmos. Environ., 37, 753-765.

Kim Y.P. and Seinfeld J.H. (1990), *'Simulation of multicomponent aerosol condensation by the moving sectional method'*, J. Colloid Interface Sci. 135, 185-199.

Kim Y.P., Seinfeld J.H. and Saxena P. (1993), *'Atmospheric gas-aerosol equilibrium I. Thermodynamic model'*, Aerosol Sci. Technol., 19, 157-181.

Kinne S., Lohmann U., Feichter J., Schulz M., Timmreck C., Chan S., Easter R., Chin M., Ginoux P., Takemura T., Tegen I., Koch D., Herzog M., Penner J., Pitari G., Holben B., Eck T., Smirnov A., Dubovik O., Slutsker I., Tanre D., Torres O., Mishchenko M., Geogdzhayev I., Chu D.A. and Kaufman Y. (2003), *'Monthly averages of aerosol properties: A global comparison among models, satellites data, and AERONET ground data'*, J. of Geoph. Res., Vol. 108(D20), 4634.

Koloutsou-Vakakis S., Helmis C.G., Assimakopoulos V., Güsten H. (2001) *'Middle and lower troposphere aerosol characteristics over northwestern Greece during STAAARTE 1997'*, Atmos. Environ., 35, 1517-1526.

Kourtidis K., Zerefos C., Rapsomanikis S., Simeonov V., Balis D., Perros P.E., Thompson A.M., Witte J., Sharobiem W.M., Papayannis A., Mihalopoulos N. and Drakou R. (2002), *'Regional ozone in the troposphere over eastern Mediterranean'*, J. of Geoph. Res., Vol. 107, NO. D18, 8140.

Kouvarakis G., Doukelis Y., Mihalopoulos N., Rapsomanikis S., Sciare J., and Blumthaler M., (2002), *'Chemical, physical, and optical characterization of aerosols during PAUR II experiment'*, Journal of Geophysical Research, 7 (D18), 8141.

Kouvarakis G., Vrekoussis M., Mihalopoulos N., Kourtidis K., Rappenglueck B., Gerasopoulos E. and Zerefos C. (2002), *'Spatial and temporal variability of tropospheric ozone (O₃) in the boundary layer above the Aegean Sea (eastern Mediterranean)'*, Journal of Geophysical Research, 107 (D18), 8137.

Kouvarakis G., Tsigaridis K., Kanakidou M., Mihalopoulos N. (2000), *'Temporal variations of surface regional background ozone over Crete Island in the southeast Mediterranean'*, J. Geophys. Res. 105, 4399-4407.

Kumar N. and Russel A.G. (1996), *'Comparing prognostic and diagnostic meteorological fields and their impacts on photochemical air quality modeling'*, Atmos. Environ., 30, No. 12, 1989-2010.

Kusik C.L. and Meissner H.P. (1978), *'Electrolyte activity coefficients in inorganic processing'*, AIChE Symp. Series, 173, 14-20.

Lazaridis M. (1999), *'Gas-particle partitioning of organic compounds in the atmosphere'*, J. Aerosol Sci., Vol. 30, No. 9, 1165-1170.

Lazaridis M. and Koutrakis P. (1997), *'Simulation of formation and growth of atmospheric sulfate particles'*, J. Aerosol Sci., 28, 107-119.

Lazaridis M., Spyridaki A., Solberg S., Kallos G., Svendby T., Flatøy F., Drossinos I., Housiadas C., Smolik J., Colbeck I., Varinou M., Gofa F., Eleftheriadis K., Zdimal V. and Georgopoulos P.G. (2004), *'Modelling of combined aerosol and photooxidant processes in the Mediterranean Area'*, Water, Air, and Soil Pollution: Focus, 4, 3-21.

- Lazaridis M., Spyridaki A., Solberg S., Smolik J., Zdimal V., Eleftheriadis K., Aleksandropoulou V., Hov O. and Georgopoulos P.G. (2004), '*Mesoscale modelling of combined aerosol and photooxidant processes in the eastern Mediterranean*', Atmos. Chem. Phys. Discuss., 4, 1-60.
- Lazaridis M., Eleftheriadis K., Smolík J., Colbeck I., Kallos G., Drossinos Y., Ždímal V., Vecera Z., Mihalopoulos N., Mikuska P., Bryant C., Housiadas C., Spyridaki A., Astitha M. and Havranek V., '*Dynamics of fine particles and photo-oxidants in the Eastern Mediterranean*', Submitted.
- Lazaridis M., Kulmala M. and Gorbunov B. (1992), '*Binary heterogeneous nucleation at a non-uniform surface*', J. Aerosol Sci., 23, 457-466.
- Lelieveld J., Berresheim H., Borrmann S., Crutzen P.J., Dentener F.J., Fischer H., Feichter J., Flatau P.J., Heland J., Holzinger R., Korrmann R., Lawrence M.G., Levin Z., Markowicz K.M., Mihalopoulos N., Minikin A., Ramanathan V., de Reus M., Roelofs G.J., Scheeren H.A., Sciare J., Schlager H., Schultz M., Siegmund P., Steil B., Stephanou E.G., Stier P., Traub M., Warneke C., Williams J., Ziereis H. (2002), '*Global air pollution crossroads over the Mediterranean*', Science 298, 794-799.
- Lurmann F.W., Wexler A.S., Pandis S.N., Musarra S., Kumar N. and Seinfeld J.H. (1997), '*Modelling urban and regional aerosols – II. Application to California's South Coast Air Basin*', Atmos. Env., Vol. 31, No 17, pp. 2695-2715.
- Magliano K.L., Hughes V.M., Chinkin L.R., Coe D.L., Haste T.L., Kumar N., Lurmann F.W. (1999), '*Spatial and temporal variations in PM₁₀ and PM_{2.5} source contributions and comparison to emissions during the 1995 integrated monitoring study*', Atmos. Environ., 33, 4757-4773.
- Mahrer Y. and Pielke R.A. (1977), '*A numerical study of the airflow over irregular terrain*', Beitr. Phys. Atmos., 50, 98-113.
- Marcazzan G.M., Vaccaro S., Valli G., Vecchi R. (2001), '*Characterisation of PM₁₀ and PM_{2.5} particulate matter in the ambient air of Milan (Italy)*', Atmos. Environ. 35, 4639-4650.
- Marlow W.H. (1981), '*Size effects in aerosol particle interactions: the van der Waals potential and collision rates*', Surface Sci., 106, 529-537.
- Mayer H. (1999), '*Air pollution on cities*', Atmos. Environ. 33, 4029-4037.
- Melas D., Ziomas I.C. and Zerefos C.S. (1995), '*Boundary layer dynamics in an urban coastal environment under sea breeze conditions*', Atmos. Environ. 29, No. 24, 3605-3617.
- Millán M., Salvador R. and Mantilla E. (1996) '*Meteorology and photochemical air pollution in southern Europe: Experimental results from EC research projects*', Atmos. Environ. 30, No. 12, 1909-1924.
- Mihalopoulos N., Stephanou E., Kanakidou M., Pilitsidis S., Bousquet P. (1997), '*Tropospheric aerosol ionic composition in the Eastern Mediterranean region*', Tellus Ser. B-Chem. Phys. Meteorol. 49, 314-326.
- Mirabel P. and Katz J.L. (1974), '*Binary homogeneous nucleation as a mechanism for the formation of aerosols*', J. Chem. Phys., 60, 1138-1144.
- Mirabel P. and Clavelin J.L. (1978), '*Experimental study of nucleation in binary mixtures: The nitric acid-water and sulfuric acid-water systems*', J. Aerosol. Sci., 9, 359-385.
- Molnár A., Mészáros E., Hansson H.C., Karlsson H., Gelencsér A., Kiss G.Y., Krivácsy Z. (1999), '*The importance of organic and elemental carbon in the fine atmospheric aerosol particles*', Atmos. Environ. 33, 2745-2750.

- Monahan E.C., Spiel D.E. and Davidson, K.L. (1986), '*A model of marine aerosol generation via whitecaps and wave disruption*', in E.C. Monahan and G. Mac Niocail (eds.), *Oceanic Whitecaps*, D. Reidel, Norwell, MA, pp. 167-174.
- Munger J.W., Jacob D.J., Waldman J.M., and Hoffmann M.R. (1983), '*Fogwater chemistry in an urban atmosphere*', *J. Geophys. Res.* 88, 5109-5121.
- Myhre G., Stordal F., Restad K., Isaksen I.S.A. (1997) '*Estimates of the direct radiative forcing due to sulfate and soot aerosols*', *Tellus*.
- Nenes A., Pandis S., Pilinis C. (1999), '*Continued development and testing of a new thermodynamic aerosol module for urban and regional air quality models*', *Atmos. Environ.* 33, 1553-1560.
- Nenes A., Pandis S., Pilinis C. (1998), '*ISORROPIA: A new thermodynamic equilibrium model for multiphase multicomponent inorganic aerosols*', *Aquatic Geochemistry*, 4, 123-152.
- Nester K. (1995) '*Influence of sea breeze flows on air pollution over the Attica peninsula*', *Atmos. Environ.* 29, No. 24, 3655-3670.
- Offenberg J.H., Baker J.E. (2000), '*Aerosol size distributions of elemental and organic carbon in urban and over-water atmospheres*', *Atmos. Environ.* 29, No. 34, 1509-1517.
- Ohlström M.O., Lethinen K.E.J., Moisio M., Jokiniemi J.K. (2000), '*Fine-particle emissions of energy production in Finland*', *Atmos. Environ.*, 34, 3701-3711.
- Olszyna K.J., Bailey E.M., Simonaitis R. and Meagher J.F. (1994), '*O₃ and NO_y relationships at a rural site*', *J. Geophys. Res.*, 99, 14557-14563.
- Pai P., Vijayaraghavan K. and Seigneur C. (2000), '*Particulate matter modeling in the Los Angeles basin using the SAQM-AERO*', *J. Air & Waste Management Association* 50, 32-42.
- Pandis S N., Harley R.A., Cass G.R., and Seinfeld J.H. (1992a), '*Secondary organic aerosol formation and transport*', *Atmos. Environ.* 26A, 2269-2282.
- Pandis S.N., Seinfeld J.H., and Pilinis C. (1992b), '*Heterogeneous sulphate production in an urban smog*', *Atmos. Environ.* 26A, 2509-2522.
- Pandis S.N., Wexler A.S. and Seinfeld J.H. (1993), '*Secondary organic aerosol formation and transport – II. Predicting the ambient secondary organic aerosol size distribution*', *Atmos. Env.*, Vol. 27A, No. 15, pp. 2403-2416.
- Pankow J.F. (1998), '*Further discussion of the octanol/air partition coefficient K_{oa} as a correlating parameter for gas/particle partitioning coefficients*', *Atmos. Environ.* 32, 1493-1497.
- Peters L.K., Berkowitz C.M., Carmichael G.R., Easter R.C., Fairweather G., Ghan S.J., Hales J.M., Leung L.R., Pennell W.R., Potra F.A., Saylor R.D. and Tsang T.T. (1995) '*The current state and future direction of Eulerian models in simulating the tropospheric chemistry and transport of trace species: a review*', *Atmos. Environ.*, 29, No. 2, 189-222.
- Pilinis C., Kassomenos P. and Kallos G. (1993), '*Modeling of photochemical pollution in Athens, Greece. Application of the RAMS-CALGRID modeling system*', *Atmos. Environ.* 27B, No. 4, 353-370.
- Pilinis C. and Seinfeld J.H. (1987), '*Continued development of a general equilibrium model for inorganic multicomponent atmospheric aerosols*', *Atmos. Environ.* Vol. 21, No. 11, pp. 2453-2466.

- Potukuchi S. and Wexler A.S (1995a), '*Identifying solid-aqueous phase transitions in atmospheric aerosols – I. Neutral-acidity solutions*', Atmos. Environ. 29, 1663-1676.
- Potukuchi S. and Wexler A.S (1995b), '*Identifying solid-aqueous phase transitions in atmospheric aerosols – II. Acidic solutions*', Atmos. Environ. 29, 3357-3364.
- Pielke, R.A., Cotton, W.R., Walko, R.L., Tremback, C.J., Lyons, W.A., Grasso, L.D., Nicholls, M.E., Moran, M.D., Wesley, D.A., Lee, T.J. and Copeland, J.H. (1992), '*A comprehensive Meteorological Modelling System – RAMS*', Meteorol. Atmos. Phys., 49, 69-91.
- Pitts J.N. (1983), '*Formation and fate of gaseous and particulate mutagens and carcinogens in real and simulated atmospheres*', Environmental Health Perspectives, 47, 115-140.
- Pitzer K.S. and Mayorga G. (1973), '*Thermodynamics of electrolytes – II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent*', J. Phys. Chem., 77, 2300-2308.
- Querol X., Alastuey A., Rodriguez S., Plana F., Mantilla E., Ruiz C. R. (2001), '*Monitoring of PM₁₀ and PM_{2.5} around primary particulate anthropogenic emission sources*', Atmos. Environ. 35, 845-858.
- Quinn P.K., Asher W.E. and Charlson R.J. (1992), '*Equilibria of the marine multiphase ammonia system*', J. Atmos. Chem. 14, 11-30.
- Rasch P.J., Collins W.D. and Eaton B.E. (2001), '*Understanding the Indian Ocean Experiment (INDOEX) aerosol distributions with an aerosol assimilation*', J. of Geoph. Res., Vol. 106(D7), 7337-7355.
- Reitebuch O., Strassburger A., Emeis S., Kuttler W. (2000), '*Nocturnal secondary ozone concentration maxima analysed by sodar observations and surface measurements*', Atmos. Environ. 34, 4315-4329.
- Richardson C.B. and Spann J.F. (1984), '*Measurement of the water cycle in a levitated ammonium sulphate particle*' J. Aerosol Sci., 10, 175-186.
- Robinson R.A. and Stokes R.H. (1965), '*Electrolyte solutions*', Second Ed., Butterworths, London.
- Russel A. (1995) '*Impact of using prognostic and objective wind fields on the photochemical modelling of Athens, Greece*', Atmos. Environ. 29, No. 24, 3633-3653.
- Russel A., Dennis R. (2000), '*NARSTO critical review of photochemical models and modeling*', Atmos. Environ. 34, 2283-2324.
- Samara C., Tsitouridou R. and Balafoutis Ch. (1992), '*Chemical composition of rain in Thessaloniki, Greece, in relation to meteorological conditions*', Atmos. Environ. 26B, No. 3, 359-367.
- Sangster J. and Lenzi F. (1974), '*On the choice of the methods for the prediction of the water activity and activity coefficient for multicomponent aqueous solutions*', Can. J. Chem. Engng, 52, 392-396.
- Di Sarra A., Cacciani M., Chamard P., Cornwall C., DeLuisi J.J., Di Iorio T., Disterhoft P., Fiocco G., Fuà D. and Monteleone F. (2002), '*Effects of desert dust and ozone on the ultraviolet irradiance at the Mediterranean island of Lampedusa during PAUR II*', J. of Geoph. Res., Vol. 107, No. D18, 8135.
- Saxena P., Peterson T.W. (1981), '*Thermodynamics of multicomponent electrolytic aerosols*', J. Colloid Interface Sci., 79, 496-510.

- Saxena P., Hildemann L.M., McMurry P.H., and Seinfeld J.H. (1995), '*Organics alter hygroscopic behaviour of atmospheric particles*', J. Geophys. Res. 100, 18755-18770.
- Scheffe R.D. and Morris R.E. (1993), '*A review of the development and application of the Urban Airshed Model*', Atmos. Environ., 27B, No. 1, 23-29.
- Sciare J., Bardouki H., Moulin C. and Mihalopoulos N. (2003), '*Aerosol sources and their contribution to the chemical composition of aerosols in the Eastern Mediterranean Sea during summertime*', Atmos. Chem. Phys., 3, 291-302.
- Sehmel G.A. (1980), '*Particle and gas deposition. A review*', Atmos. Environ., 14, 983-1011.
- Seigneur C. (2001), '*Current status of air quality models for particulate matter*', Journal of the Air and the Waste Management Association 51, 1508-1521.
- Seigneur C., Hudischewskyj A.B., Seinfeld J.H., Whitby K.T., Whitby E.R., Brock J.R. and Barnes H.M. (1986), '*Simulation of aerosol dynamics: A comparative review of mathematical models*', Aerosol Science Technology, 5, 205-222.
- Shaw G.E. (1989), '*Production of condensation nuclei in clean air by nucleation of H_2SO_4* ', Atmos. Env., 23, 2841-2846.
- Simeonidis P., Sandia G., Ziomas I. and Kourtidis K. (1999), '*An estimation of the spatial and temporal distribution of biogenic non-methane hydrocarbon emissions in Greece*', Atmospheric Environment 33, page 3791-3801.
- Simpson D., Guenther A., Hewitt C.N., and Steinbrecher R (1995), '*Biogenic emissions in Europe 1. Estimates and uncertainties*', J. of Geoph. Res., Vol. 100, NO. D11, pp. 22,875-22,890.
- Simpson D. et. al. (1999), '*Inventorying emissions from nature in Europe*', J. Geophys. Res. Vol. 104, No. D7, 8113-8152.
- Slinn S.A. and Slinn W.G.N. (1980), '*Predictions for particle deposition on natural waters*', Atmos. Environ., 24, 1013-1016.
- Smith M.H., Park P.M. and Consterdine I.E. (1993), '*Marine aerosol concentration and estimated fluxes over seas*', Q. J. R. Meteorol. Soc., pp. 809-824.
- Smolik J., Ždimal V., Schwartz J., Lazaridis M., Havránek V., Eleftheriadis K., Mihalopoulos N., Bryant C. and Colbeck I. (2003), '*Size resolved mass concentration and elemental composition of atmospheric aerosols over the eastern Mediterranean area*', Atmos. Chem. Phys. Discuss., 3, 1-27.
- Solberg S., Dye C., Walker S., Simpson D. (2001) '*Long-term measurements and model calculations of formaldehyde at rural European monitoring sites*', Atmos. Environ. 35, 195-207.
- Sotiropoulou R.E.P., Tagaris E., Pilinis C., Andronopoulos S., Sfetsos A., and Bartzis J.G. (2004), '*The BOND preoject: Biogenic aerosols and air quality in Athens and Marseille greater areas*', J. of Geophys. Res., Vol. 109, D05205.
- El Shazly S.M. (1990), '*Study on particle size distributions of the fallout dust from the atmosphere of Qena, Egypt*', Atmos. Environ., 24B, No. 3, 437-441.
- Stokes R.H. and Robinson R.A., (1966), J. Phys. Chem. 70, 2126-2130.
- Sun P., Chock D.P. and Winkler S.L. (1994), '*An implicit-explicit hybrid solver for a system of stiff kinetic equations*', Paper presented at the Air & Water Management Association 87th Annual Meeting, Cincinnati, OH, June 19-24.

- Scwhartz J., Marcus A. (1990), '*Mortality and air pollution in London: a time series analysis*', American Journal of Epidemiology, 131, 185-194.
- Tanaka P.L., Allen D.T., McDonald-Buller E.C., Chang S., Kimura Y., Mullins C.B., Yarwood G., and Neece J.D. (2003) '*Development of a chlorine mechanism for use in the carbon bond IV chemistry model*', J. of Geoph. Res., Vol. 108(D4), 4145.
- Tang I.N. and Munkelwitz H.R. (1993), '*Composition and temperature dependence of the deliquescence properties of hygroscopic aerosols*', Atmos. Environ. 27A, 467-473.
- Trainer M. et al. (1993), '*Observations and modeling of the reactive nitrogen photochemistry at a rural site*', J. Geophys. Res., 96, 3045-3063.
- Trainer M. et al. (1993), '*Correlations of ozone with NO_y in photochemically aged air*', J. Geophys. Res., 98, 2917-2925.
- Tripoli G.E., and Cotton W.R. (1982), '*The Colorado State University three-dimensional cloud/mesoscale model. Part I: General theoretical framework and sensitivity experiments*', J. Resh. Atmos., 16, 185-220.
- Tsitouridou R. and Samara C. (1993), '*First results of acidic and alkaline constituents determination in air particulates of Thessaloniki, Greece*', Atmos. Environ., 27B, No. 3, 313-319.
- Turpin B.J., Huntzicker J.J. (1991a), '*Secondary formation of organic aerosol in the Los Angeles basin: a descriptive analysis of organic and elemental carbon concentrations*', Atmos. Environ., 25A, 207-215.
- Turpin B.J., Huntzicker J.J., Larson S.M., Cass G.R. (1991b), '*Los Angeles summer midday particulate carbon: primary and secondary aerosol*', Environ., Sci. Technol., 25, 1788-1793.
- Turpin B.J., Huntzicker J.J. (1995), '*Identification of secondary organic aerosol concentrations and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS*', Atmos. Environ., 29, 3527-3544.
- Varinou, M., Kallos, G., Tsiligrdis, G. and Sistla, G. (1999), '*The role of Anthropogenic and Biogenic Emissions in Tropospheric Ozone Formation over Greece*', Phys. Chem. Earth (C), Vol. 24, No. 5, pp. 507-513.
- Voldner E.C., Barrie L.A., and Sirois A. (1986), '*A literature review of dry deposition of oxides of sulphur and nitrogen with emphasis on long-range transport modelling in North America*', Atmos. Environ. 20, 2101-2123.
- Warneke C., Holzinger R., Hansel A., Jordan A., Lindinger W., Pöschl U., Williams J., Hoor P., Fischer H., Crutzen P.J., Scheeren H.A. and Lelieveld J. (2001), '*Isoprene and its Oxidation Products Methyl Vinyl Ketone, Methacrolein, and Isoprene related Peroxides Measured Online over the Tropical Rain Forest of Surinam in March 1998*', J. of Atmospheric Chem., 38, 167-185.
- Wesely M., (1989) '*Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical models*', Atmos. Environ. 23, 1293-1304.
- Wesely M.L., Hicks B.B., Dannevik W.P., Frissela S., Hausar R.B. (1977) '*An Eddy correlation measurement of particle deposition from the atmosphere*', Atmos. Environ. 11, 561-563.
- West J.J., Ansari A.S., Pandis S.N. (1999), '*Marginal PM_{2.5}: nonlinear aerosol mass response to sulfate reductions in the eastern United States*', J. Air Wate Manage. Assoc., 49, 1415-1424.

- Wexler A.S. and Seinfeld J.H. (1990), *'The distribution of ammonium salts among a size and composition dispersed aerosol'*, Atmos. Env., 24A, 1231-1246.
- Wexler A.S. and Seinfeld J.H. (1991), *Second-generation inorganic aerosol model*, Atmos. Environ. 25A, 2731-2748.
- Wexler A.S. and Seinfeld J.H. (1992), *Analysis of aerosol ammonium nitrate: departures from equilibrium during SCAQS*, Atmos. Environ. 26A, 579-591.
- Whitby K.T. (1978), *The physical characteristics of sulfur aerosols*, Atmos. Environ., 12, 135-159.
- Wilson W.E and Suh H.H. (1997), *Fine particles and coarse particles: concentration relationships relevant to epidemiological studies*, J. Air Waste Manage. Assoc., 47, 1238-1249.
- Zanis P., Zerefos C.S., Gilge S., Melas D., Balis D., Ziomas I., Gerasopoulos E., Tzoumaka P., Kaminski U., Fricke W. (2001), *'Comparison of measured and modeled surface ozone concentrations at two different sites in Europe during the solar eclipse on August 11, 1999'*, Atmos. Environ. 35, 4663-4673.
- Zappoli S., Andracchio A., Fuzzi S., Facchini M. C., Gelencsér A., Kiss G., Krivácsy Z., Molnár A., Mészáros E., Hansson H.-C., Rosman K., Zebühr Y. (1999), *'Inorganic, organic and macromolecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to their water solubility'*, Atmos. Environ. 33, 2733-2743.
- Zerefos C.S., Kourtidis K., Melas D., Balis D., Zanis P., Katsaros L., Mantis T., Repapis C., Isaksen I., Sundet J., Herman J., Bhartia P.K. and Calpini B. (2002), *'Photochemical Activity and solar Ultraviolet Radiation (PAUR) modulation factors: An overview of the project'*, J. of Geophys. Research, Vol. 107, No. D18, 8134.
- Ziomas I.C., Melas D., Zerefos C.S. and Bais A.F. (1995), *'Forecasting peak pollutant levels from meteorological variables'*, Atmos. Environ. 29, No. 24, 3703-3711.
- Zoumakis N.M. (1995), *'Short Communication. A note on average vertical profiles of vehicular pollutant concentrations in urban street canyons'*, Atmos. Environ. 29, No. 24, 3719-3725.

II. Επιστημονικές αναφορές, διατριβές, παρουσιάσεις σε συνέδρια

- Αλεξανδροπούλου Β.Γ. (2002), *'Εκπομπές Αερίων και Σωματιδίων στην Ατμόσφαιρα από τον Ευρύτερο Ελληνικό Χώρο'*. Διπλωματική Εργασία. Πολυτεχνείο Κρήτης. Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος.
- Arunachalam S. and Georgopoulos P.G. (1998), *'Photochemical Air Pollution Modelling for Regional Strategy Development'*, Ozone Research Center Technical Support ORC-TR98-01.
- Barchet W.R., Roth P.M. and Tesche T.W. (1994), *'Evaluating the risks of developing inaccurate emissions control recommendations using regional photochemical air quality simulation models: a draft protocol'*, prepared for EPRI, P.O. Box 10412, Palo Alto, California, dated 19 January 1994, plus 24 March 1994 Addendum, total 123 p.
- Barthelmie R.J. and Pryor S.C. (2001), *'Total organic aerosol concentrations: Relative contributions of biogenic and primary and secondary aerosol'*, Program Conference Proceedings. NOSA Aerosol Symposium (Lund, Sweden).
- EMEP Report (2/1999), *'Transboundary Photo-oxidants in Europe'*, EMEP Summary Report.

EMEP/MSC-W Note (4/2002), '*First estimates of the effect of Aerosol Dynamics in the Calculation of PM₁₀ and PM_{2.5}*', EMEP Summary Report.

EMEP/MSC-W Data Note (1/2004), Corrigendum, '*Corrigendum to transboundary air pollution by main pollutants (S, N, O₃) and PM - Greece*', <http://emep.int>, ISDN 0804-2446.

Colbeck I. and Bryant Ch. (2001), '*Second Progress Report: Subgrid Scale Investigations of Factors Determining the Occurrence of ozone and Fine Particles (SUB-AERO)*'

EPA (1991), '*Guidline for regulatory applications of the Urban Airshed Model*', EPA-450/4-91-013, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC 27711.

EPA (2003), '*Fourth External Review Draft of Air Quality Criteria for Particulate Matter*', Volume I.

EMEP-WMO (1997), '*Workshop on Strategies for Monitoring of Regional Air Pollution in relation to the need within EMEP, GAW and other international bodies*', EMEP/CCC-Report 10/97.

EMEP/CORINAIR (2002), '*Atmospheric Emission Inventory Guidebook*', 3rd Edition, Prepared by the EMEP Task force on Emission Inventories, EEA Technical Report No 30.

EMEP (2004a), *EMEP Assesment, Part I, European Perspective*, Edited by Lövblad G., Tarrasón L., Tørseth K., Dutchak S., ISBN 82-7144-032-2.

EMEP (2004b), *EMEP Assesment, Part II, European Perspective*, Edited by Bartnicki J. and Lövblad G., ISBN 82-7144-032-2.

EMEP-MS/W (1/2003), '*Unified EMEP model description*', Report prepared by the Norwegian Meteorological Institute, P.O.Box 43 Blindern, N-0313 Oslo, Norway.

De F. Leeuw, Sluyter R. and van Zantvoort E. (1997), '*Air Pollution by Ozone in the European Union. Exceedance of Ozone Threshold Values in 1996 and Summer 1997*', Topic Report. European Environmental Agency.

Grini A., Sundet J. and Isaksen I. (2000), '*Modeling the annual cycle of sea-salt in the global 3-d model OSLO CTM-2*', PhD Thesis.

Gray H.A., Ligocki M.P., Moore G.E., Emery C.A., Kessler R.C., Cohen J.P., Chang P.P., Balestrini S.I., Douglas S.G., Schulhof R.R., Killus J.P. and Burton C.S. (1991), '*Deterministic modelling in the Navajo generating station visibility study. Volume II: appendices A-E*', Report prepared for Salt River Project. Phoenix, AZ By Sustems Applications International, San Rafael, CA, Report No. SYSAPP-91/045b, April.

Hanna S.R., Chang J.C., Fernau M.E., Hansen, D.A. (1997), '*Estimates of sensitivities of photochemical grid models to uncertainties in input parameters, as applied to UAM-IV on the New York domain*', Proceedings, 22nd NATO/CCMS International Technical Meeting on Air Pollution Modeling and its application, Plenum Press, New York.

Hanna S.R. and Fernau M.E., (1997), '*Photochemical model evaluations in the Northeast*', Final report prepared for the American Petroleum Institute, 1220 L Street NW, Washington, District of Columbia.

Kallos G., Astitha M., Varinou M., Gofa F. and O' Connor M. (2003), '*Sub grid Scale Investigations of Factors Determining the Occurrence of Ozone and Fine Particles: SUB-AERO*', Final Report of the EU project SUB-AERO, Contribution to work-packages WP3 and WP4.

Killus J.P. and Whitten G.Z. (1982), 'A new carbon-bond mechanism for air quality simulation modeling', Rep. EPA-600/3-82-041, U.S. Environ. Prot. Agency, Research Triangle Park, N.C.

Klein H., Wind P., van Loon M. (2004), 'Corrigendum to Transboundary air pollution by main pollutants (S, N, O₃) and PM', MSC-W Data Note 1/2004.

Κουβαράκης Γ. (2002), 'Οζόν και αιωρούμενα σωματίδια στην Ανατολική Μεσόγειο'. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας, Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών.

Kumar N., Lurmann F.W. and Carter W.P.L. (1995), 'Development of the flexible chemical mechanism version of the urban airshed model', Final report prepared for the California Air Resources Board, Sacramento, CA by Sonoma Technology, Inc, Santa Rosa, CA, STI-94470-1508-FR, August.

Mårtensson E.M., Nilsson E.D., de Leeuw G., Cohen L.H. and Hansson H.-C. (2001), *Laboratory simulations of the primary marine aerosol generated by bubble bursting*, NOSA Aerosol Symposium, Conference Proceedings, Lund, Sweden, 8-9 November 2001.

Nilsson D., Hansson H.-C., Mårtensson M. (March 2001), *The primary marine aerosol source*, Biennial Report 1999-2000, International Meteorological Institute in Stockholm.

SAI (1990a), *User's guide for the urban airshed model. Volume I*, prepared by Systems Application, International, San Rafael, CA, Report No. SYSAPP-90/018a.

Pandis S. N. (1996a) 'EQUIL 2.1 user's guide', Report prepared for California Air Resources Board, Sacramento, CA.

Pandis S.N. and Seinfeld J.H. (1987), 'Development of a state-of-the-art acid deposition model for the South Coast Air basin of California', Report prepared for California Air Resources Board, Sacramento, CA, Contract No. A732-043.

Pierce T., Lamb B., van Meter A. (1990), 'Development of a biogenic emissions inventory system for regional scale air pollution models', 83rd Air and Waste Management Association Annual Meeting, Pittsburg.

PORG (1997), 'Ozone in the United Kingdom', Fourth report of the Photochemical Oxidants Review Group, Technical Report DoE, UK Dept. Environ.

SAI (1989), 'A photochemical kinetics mechanism for urban and regional scale computer modeling', prepared by Systems Applications, Inc., San Rafael, CA, Paper submitted for publication in the Journal of Geophysical Research.

SAI (1990b), 'User's guide for the urban airshed model. Volume II: Preprocessors and Postprocessors for the UAM modeling system', prepared by Systems Applications International, San Rafael, CA, Report No. SYSAPP-90/018b.

SAI (1990c), 'User's guide for the urban airshed model. Volume III: the diagnostic wind model', prepared by Systems Applications International, San Rafael, CA, Report No. SYSAPP-90/018c.

SAI (1990d), 'User's guide for the urban airshed model. Volume IV: the emissions preprocessor system', prepared by Systems Applications International, San Rafael, CA, Report No. SYSAPP-90/018d.

SAI (1990e), 'User's guide for the urban airshed model. Volume V: description and operation of the ROM-UAM interface program system', prepared by Systems Applications International, San Rafael, CA, Report No. SYSAPP-90/018e.

Sciare J. S., Strimaitis D. G., and Yamartino R. J. (1990), '*Model formulation and user's guide for the CALPUFF dispersion model*', Report prepared for the California Air Resources Board, Sacramento, CA by Sigma Research Corporation, Concord, MA, Report No. A025-2, November.

Simpson, D, Fagerli, H., Jonson, J.E., Tsyro, S., Wind, P and Tuovinen, J.P., 2003, *Transboundary acidification, eutrophication and ground level ozone in Europe. Part I.*

STI (12/1996), '*User's Guide to the UAM-AERO Model*', Sonoma Technology, inc. (STI).

Tarrason L. (2001) '*Assessment of aerosol concentrations in Europe for environmental control*', Program Conference Proceedings. NOSA Aerosol Symposium (Lund, Sweden).

Tesche T.W. (1989), '*Ozone air quality models: how effective are they?*', Seminar on Contemporary Oxidant Problems, 27-28 February, Vancouver, British Columbia.

Tesche T.W., Georgopoulos P., Seinfeld J.H., Lurmann F. and Roth P.M. (1990), '*Improvements in procedures for evaluating photochemical models*', Report A832-103, California Air Resources Board, Sacramento, California.

Υ.ΠΕ.ΧΩ.ΔΕ. (2000), '*Η ατμοσφαιρική ρύπανση στην Αθήνα*', Τμήμα ποιότητας ατμόσφαιρας.

Υ.ΠΕ.ΧΩ.ΔΕ. (2001), '*Η ατμοσφαιρική ρύπανση στην Αθήνα*', Τμήμα ποιότητας ατμόσφαιρας.

Vestreng, V., (2003) '*Review and revision. Emission data reported to CLRTAP*', EMEP-MS/W Note 1/2003, Norwegian Meteorological Institute, P.O.Box 43 Blindern, N-0313 Oslo, Norway.

Vestreng, V., et. al. (2004) , '*Inventory Review 2004, Emission Data reported to CLRTAP and under the NEC Directive*', EMEP/EEA Joint Review Report, EMEP/MS-W Note 1/2004. ISSN 0804-2446.

Walko, R.L, and Tremback, C.J. (1996), *RAMS – The Regional Atmospheric Modelling System, Version 3b: User's Guide*, ASteR, Inc., Fort Collins, CO, 86pp.

Wang S.-W. (1998), *Observational and mechanistic studies of tropospheric ozone precursor relationships*, PhD thesis.

Wang S.W., Levy H., Li G., Rabitz H., and Georgopoulos P.G. (2001) *Studies of Methods for Condensing Atmospheric Photochemistry Mechanisms into Computationally Efficient Schemes*, Technical report ORC-TR99-05.

Wesely M., (1988) Improved parameterizations for surface resistance to gaseous dry deposition in regional-scale, numerical models. Report prepared for the U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, EPA/600/3-88/025. Available as PB 88-225 099/AS from National Technical Information Service, Springfield, VA.

III. Βιβλία

Andreae M.O. (1995), '*Climatic effects of changing atmospheric aerosol levels. In Future Climates of the World: A Modelling perspective*', A. Henderson-Sellers (Ed.) Elsevier, Amsterdam.

Hanwant B. Singh (1995), *Composition, Chemistry, and Climate of the Atmosphere*, ITP (Van Nostrand Reinhold (a division of International Thomson Publishing Inc)).

Junge C.E (1977), '*Basic considerations about trace constituents in the atmosphere as related to the fate of global pollutants*', In: Suffet I.H. (Ed.), *Fate of pollutants in the air and water environments*, Wiley, New-York, pp. 25-77.

Μπαντέλας Α. (1999), Σαββαΐδης Π., Υφαντής Ι., Δούκας Ι., *Γεωδαισία - Τόμος Ι*.

National Research Council (1991), '*Rethinking the ozone problem in urban and regional air pollution*', National Academy Press, Washington, D.C.

Seinfeld J.H. and Pandis S.N. (1998), '*Atmospheric chemistry and physics. From air pollution to climate change*', John Wiley and Sons , Wiley-Interscience Publication, USA.

Thomas G.E. and Stamnes K. (1999) '*Radiative Transfer in the Atmosphere and Ocean*', Cambridge University Press.

H. B. Singh (1995) '*Composition, Chemistry, and Climate of the Atmosphere*', Van Nostrand Reinhold.

Pitzer K. S. (1979), *In Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, Vol. 1, Ptykowitz R. M., ed., CRC Press, Boca Raton, FL, p. 157.

Singh H. and Zimmerman P. (1992), '*Atmospheric distribution and sources of nonmethane hydrocarbons*', in: Nriagu, J.O. (Ed.) *Gaseous Pollutants: Characterization and Cycling*. Wiley, New York, p. 177-235.

Στεφανάκης Ε. (1999), *Εισαγωγή στη Γεωδαισία*, Πανεπιστημιακές παραδόσεις.

Zimmermann P. (1998), '*MOGUNTIA: A handy global tracer model*', in: *Air Pollution and it's application VI*, edited by H. Van Dop., Plenum Press, New York, p. 593-608.

ΕΝΟΤΗΤΑ Ε

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ - Α

Πίνακας Π- 1: Κατάλογος των χημικών στοιχείων που χρησιμοποιούνται στο μηχανισμό CB-IV.

α/α	Χημική Ένωση	Περιγραφή
(1)	NO	Μονοξείδιο του αζώτου
(2)	NO ₂	Διοξείδιο του αζώτου
(3)	O ₃	Όζον
(4)	CO	Μονοξείδιο του άνθρακα
(5)	SO ₂	Διοξείδιο του θείου
(6)	NH ₃	Αμμωνία
(7)	HNO ₃	Νιτρικό οξύ
(8)	H ₂ O ₂	Υπεροξείδιο του υδρογόνου
(9)	NO ₃	Τριοξείδιο του αζώτου
(10)	N ₂ O ₅	Πεντοξείδιο του αζώτου
(11)	PAN	περοξυ-ακυλ-νιτρικά
(12)	HONO	Νιτρώδες οξύ
(13)	PNA	Υπερνιτρικό οξύ
(14)	CRES	Κρεσόλες
(15)	PAR	Δεσμός παραφίνης
(16)	ETH	Αιθένιο
(17)	OLE	Δεσμός ολεφίνης
(18)	OLE2	Μονοτερπένια με δεσμούς ολεφίνης
(19)	TOL	Τολουόλιο
(20)	XYL	Ξυλένιο
(21)	ISOP	Ισοπρένιο
(22)	FORM	Φορμαλδεΐδη
(23)	ALD2	Αλδεΐδη
(24)	MGLY	m-γλυοξάλη
(25)	MEOH	Μεθανόλη
(26)	ETOH	Αιθανόλη
(27)	MTBE	Μεθυλο-t-βουτυλο-αιθέρας
(28)	OPEN	Αρωματικοί υδρογονάνθρακες ανοικτού δακτυλίου
(29)	COC	Συμπυκνώσιμες οργανικές ενώσεις (αέρια)
(30)	HSO ₄	Θειικό οξύ (αέριο)
(31)	HCL	Υδροχλωρικό οξύ
(32)	OH	Ρίζα υδροξύλιο
(33)	HO ₂	Υδροπεροξυ-ομάδα
(34)	C2O3	Υπεροξυ-ακετυλομάδα
(35)	XO2	Υπεροξυ-ομάδα μετατροπής των NO σε NO ₂
(36)	CRO	Υπεροξυ-ομάδα από την αντίδραση των CRES με OH
(37)	ROR	Αιθέρες
(38)	O	Άτομο οξυγόνου στη θεμελιώδη κατάσταση
(39)	O1D	Διεγερμένο άτομο οξυγόνου
(40)	TO2	Υπεροξυ-ομάδα
(41)	XO2N	Τελεστής
(42)	H ₂ O	Νερό
(43)	SO4=	Σωματίδια θείου
(44)	NH4+	Σωματίδια αμμωνίου
(45)	NO3-	Νιτρικά σωματίδια
(46)	EC	Σωματίδια στοιχειακού άνθρακα
(47)	OC	Σωματίδια οργανικής ύλης
(48)	NA+	Σωματίδια νατρίου
(49)	CL-1	Σωματίδια χλωρίου
(50)	OTR	Σωματίδια επαναιωρούμενης σκόνης

Πίνακας Π- 2: Κατάλογος των χημικών αντιδράσεων που χρησιμοποιούνται στο μηχανισμό CB-IV.

a/a	Αντιδράσεις		Σταθερά ρυθμού στους 298 K (ppm ⁻ⁿ min ⁻¹)
(1)	NO ₂ + HV	→ NO + O	Εξαρτώμενη από την ακτινοβολία
(2)	O	→ O ₃	4,32E+06
(3)	O ₃ + NO	→ NO ₂	2,66E+01
(4)	O + NO ₂	→ NO	1,38E+04
(5)	O + NO ₂	→ NO ₃	2,31E+03
(6)	O + NO	→ NO ₂	2,44E+03
(7)	O ₃ + NO ₂	→ NO ₃	4,73E-02
(8)	O ₃ + HV	→ O	Εξαρτώμενη από την ακτινοβολία
(9)	O ₃ + HV	→ O1D	Εξαρτώμενη από την ακτινοβολία
(10)	O1D	→ O	4,25E+05
(11)	H ₂ O + O1D	→ 2 OH	3,26E+00
(12)	O ₃ + OH	→ HO ₂	1,00E+02
(13)	O ₃ + HO ₂	→ OH	3,00E+00
(14)	NO ₃ + HV	→ .89 NO ₂ + .89 O + .11 NO	Εξαρτώμενη από την ακτινοβολία
(15)	NO ₃ + NO	→ 2 NO ₂	4,42E+04
(16)	NO ₃ + NO ₂	→ NO + NO ₂	5,90E-01
(17)	NO ₃ + NO ₂	→ N ₂ O ₅	1,85E+03
(18)	N ₂ O ₅ + H ₂ O	→ 2 HNO ₃	1,90E-06
(19)	N ₂ O ₅	→ NO ₃ + NO ₂	2,78E+00
(20)	NO + NO	→ 2 NO ₂	1,54E-04
(21)	NO + NO ₂ + H ₂ O	→ 2 HONO	3,00E-08
(22)	OH + NO	→ HONO	9,80E+03
(23)	HONO + HV	→ OH + NO	Εξαρτώμενη από την ακτινοβολία
(24)	OH + HONO	→ NO ₂	9,77E+03
(25)	HONO + HONO	→ NO + NO ₂	1,50E-05
(26)	OH + NO ₂	→ HNO ₃	1,68E+04
(27)	OH + HNO ₃	→ NO ₃	2,18E+02
(28)	HO ₂ + NO	→ OH + NO ₂	1,23E+04
(29)	HO ₂ + NO ₂	→ PNA	0,00E+00
(30)	PNA	→ HO ₂ + NO ₂	0,00E+00
(31)	OH + PNA	→ NO ₂	0,00E+00
(32)	HO ₂ + HO ₂	→ H ₂ O ₂	4,14E+03
(33)	HO ₂ + HO ₂ + H ₂ O	→ H ₂ O ₂	2,18E-01
(34)	H ₂ O ₂ + HV	→ 2 OH	Εξαρτώμενη από την ακτινοβολία
(35)	OH + H ₂ O ₂	→ HO ₂	2,52E+03
(36)	OH + CO	→ HO ₂	3,22E+02
(37)	FORM + OH	→ HO ₂ + CO	1,50E+04
(38)	FORM + HV	→ 2 HO ₂ + CO	Εξαρτώμενη από την ακτινοβολία
(39)	FORM + HV	→ CO	Εξαρτώμενη από την ακτινοβολία
(40)	FORM + O	→ OH + HO ₂ + CO	2,37E+02
(41)	FORM + NO ₃	→ HNO ₃ + HO ₂ + CO	9,30E-01
(42)	ALD2 + O	→ C2O3 + OH	6,36E+02
(43)	ALD2 + OH	→ C2O3	2,40E+04
(44)	ALD2 + NO ₃	→ C2O3 + HNO ₃	3,70E+00
(45)	ALD2 + HV	→ XO2 + 2 HO ₂ + CO + FORM	Εξαρτώμενη από την ακτινοβολία
(46)	C2O3 + NO	→ NO ₂ + XO2 + FORM + HO ₂	2,82E+04
(47)	C2O3 + NO ₂	→ PAN	1,37E+04
(48)	PAN	→ C2O3 + NO ₂	2,54E-02
(49)	C2O3 + C2O3	→ 2 XO2 + 2 FORM + 2 HO ₂	3,70E+03
(50)	C2O3 + HO ₂	→ .79 FORM + .79 XO2 + .79 HO ₂ + .79 OH	9,60E+03
(51)	OH	→ XO2 + FORM + HO ₂ + HO ₂	2,10E+01
(52)	PAR + OH	→ .87 XO2 + .13 XO2N + .11 HO ₂ + .11 ALD2 + .76 ROR + -.11 PAR + 8 COC	1,20E+03
(53)	ROR	→ 1.1 ALD2 + .96 XO2 + .94 HO ₂ + -.2.1 PAR + .04 XO2N + .02 ROR	1,37E+05
(54)	ROR	→ HO ₂	9,55E+04
(55)	ROR + NO ₂	→	2,20E+04

<i>a/a</i>	Αντιδράσεις	Σταθερά ρυθμού στους 298 K (ppm ⁻ⁿ min ⁻¹)
(56)	O + OLE → .63 ALD2 + .38 HO ₂ + .28 XO ₂ + .3 CO + .2 FORM + .02 XO ₂ N + .22 PAR + .2 OH + 20 COC	5,92E+03
(57)	OH + OLE → FORM + ALD2 + XO ₂ + HO ₂ + -1 PAR + 20 COC	4,20E+04
(58)	O ₃ + OLE → .5 ALD2 + .74 FORM + .33 CO + .44 HO ₂ + .22 XO ₂ + .1 OH + -1 PAR + 20 COC	1,80E-02
(59)	NO ₃ + OLE → .91 XO ₂ + .09 XO ₂ N + FORM + ALD2 + -1 PAR + NO ₂ + 20 COC	1,14E+01
(60)	O + ETH → FORM + .7 XO ₂ + CO + 1.7 HO ₂ + .3 OH	1,08E+03
(61)	OH + ETH → XO ₂ + 1.56 FORM + HO ₂ + .22 ALD2	1,19E+04
(62)	O ₃ + ETH → FORM + .42 CO + .12 HO ₂	2,70E-03
(63)	OH + TOL → .08 XO ₂ + .36 CRES + .44 HO ₂ + .56 TO ₂ + 402 COC	9,15E+03
(64)	TO ₂ + NO → .9 NO ₂ + .9 HO ₂ + .9 OPEN	1,20E+04
(65)	TO ₂ → CRES + HO ₂	2,50E+02
(66)	OH + CRES → .4 CRO + .6 XO ₂ + .6 HO ₂ + .3 OPEN + 221 COC	6,10E+04
(67)	NO ₃ + CRES → CRO + HNO ₃ + 221 COC	3,25E+04
(68)	CRO + NO ₂ →	2,00E+04
(69)	OPEN + HV → C ₂ O ₃ + HO ₂ + CO	Εξαρτώμενη από την ακτινοβολία
(70)	OPEN + OH → XO ₂ + 2 CO + 2 HO ₂ + C ₂ O ₃ + FORM	
(71)	OPEN + O ₃ → .03 ALD2 + .63 C ₂ O ₃ + .7 FORM + .03 XO ₂ + .69 CO + .08 OH + .76 HO ₂ + .2 MGLY	1,50E-02
(72)	OH + XYL → .7 HO ₂ + .5 XO ₂ + .2 CRES + .8 MGLY + 1.1 PAR + .3 TO ₂ + 416 COC	3,62E+04
(73)	OH + MGLY → XO ₂ + C ₂ O ₃	2,60E+04
(74)	MGLY + HV → C ₂ O ₃ + HO ₂ + CO	Εξαρτώμενη από την ακτινοβολία
(75)	O + ISOP → .6 HO ₂ + .8 ALD2 + .55 OLE + .5 XO ₂ + .5 CO + .45 ETH + .9 PAR	
(76)	OH + ISOP → XO ₂ + FORM + .67 HO ₂ + .13 XO ₂ N + ETH + .4 MGLY + .2 C ₂ O ₃ + .2 ALD2	1,42E+05
(77)	O ₃ + ISOP → FORM + .4 ALD2 + .55 ETH + .2 MGLY + .1 PAR + .06 CO + .44 HO ₂ + .1 OH	1,80E-02
(78)	NO ₃ + ISOP → XO ₂ N	4,70E+02
(79)	XO ₂ + NO → NO ₂	1,20E+04
(80)	XO ₂ + XO ₂ →	2,00E+03
(81)	XO ₂ N + NO →	1,20E+04
(82)	SO ₂ + OH → HO ₂ + SO ₄	1,11E+03
(83)	SO ₂ → HSO ₄	Εξαρτώμενη από την υγρασία Εξαρτώμενη από την υγρασία
(84)	SO ₂ + H ₂ O ₂ → HSO ₄	
(85)	XO ₂ + HO ₂ →	8,90E+03
(86)	XO ₂ N →	2,00E+03
(87)	XO ₂ N + XO ₂ →	2,00E+03
(88)	XO ₂ N + HO ₂ →	8,90E+03
(89)	O + OLE ₂ → .63 ALD2 + .38 HO ₂ + .28 XO ₂ + .3 CO + .2 FORM + .02 XO ₂ N + .22 PAR + .2 OH + 1236 COC	5,92E+03
(90)	OH + OLE ₂ → FORM + ALD2 + XO ₂ + HO ₂ + -1 PAR + 1236 COC	4,20E+04
(91)	O ₃ + OLE ₂ → .5 ALD2 + .74 FORM + .33 CO + .44 HO ₂ + .22 XO ₂ + .1 OH + -1 PAR + 1236 COC	1,80E-02

<i>α/α</i>	Αντιδράσεις		Σταθερά ρυθμού στους 298 K (ppm ⁻ⁿ min ⁻¹)
(92)	NO ₃ + OLE2	→ .91 XO2 + .09 XO2N + FORM + ALD2 + -1 PAR + NO ₂ + 1236 COC	1,14E+01
(93)	MEOH + OH	→ FORM + HO ₂	1,60E+03
(94)	ETOH + OH	→ ALD2 + HO ₂	4,30E+03
(95)	MTBE + OH	→ 1.37 XO2 + .98 HO ₂ + .42 FORM + .97 PAR + .02 XO2N	4,18E+03

Πίνακας Π- 3: Σχέσεις ισορροπίας μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης, που χρησιμοποιούνται στο μοντέλο UAM-AERO (αλγόριθμος SEQUILIB).

α/α		Αντιδράσεις
(1)	$\text{NaCl}_{(s)} + \text{HNO}_{3(g)}$	$\Leftrightarrow \text{NaNO}_{3(s)} + \text{HCl}_{(s)}$
(2)	$\text{NH}_{3(g)} + \text{HNO}_{3(g)}$	$\Leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-$
(3)	$\text{HCl}_{(g)}$	$\Leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$
(4)	$\text{NH}_{3(g)} + \text{HCl}_{(g)}$	$\Leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$
(5)	$\text{Na}_2\text{SO}_{4(s)}$	$\Leftrightarrow 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{=}$
(6)	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_{4(s)}$	$\Leftrightarrow 2\text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{=}$
(7)	HSO_4^-	$\Leftrightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_4^{=}$
(8)	$\text{HNO}_{3(g)}$	$\Leftrightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$
(9)	$\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$	$\Leftrightarrow \text{NH}_{3(g)} + \text{HCl}_{(g)}$
(10)	$\text{NH}_{3(g)} + \text{HNO}_{3(g)}$	$\Leftrightarrow \text{NH}_4\text{NO}_{3(s)}$
(11)	$\text{NaNO}_{3(s)}$	$\Leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{NO}_3^-$
(12)	$\text{NaCl}_{(s)}$	$\Leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$
(13)	$\text{NaHSO}_{4(s)}$	$\Leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{HSO}_4^-$

CHEMPARAM CHEMISTRY PARAMETERS SCSTCB4.MOD
REVISED VERSION (B). REC'D FROM SAI 2/16/94

NO OF SPECIES = 37
NO OF FAST SPECIES = 12
NO OF SLOW SPECIES = 25
NO OF REACTIONS = 97
NO OF VARIABLE COEFFICIENTS = 14
BEGIN OF CONSTANT COEFFS = 451
END OF CONSTANT COEFFS = 509
NO OF PHOTOLYTIC REACTIONS = 7
NO OF CONSTANT SPECIES = 2
NO OF VARIABLE TEMPERATURES = 0
NO OF VARIABLE TEMPERATURE COEFFS = 0
INDEX FOR CONCENTRATION OF H2O = 2
NUMBER OF AEROSOL SECTIONS = 8
NUMBER OF FOG DROPLETS = 1
DIAMETER CUT POINTS (micro-meter) = .039062 .078125 .15625 .3125 .625 1.25 2.5 5.0 10.0
20.0

HV		1.000000E+00	H2O		2.000000E+04	
PNA	T F F	.1000E+11	2.090	.0000E+00	.2000E+05	.0000E+00
HNO3	T F F	.1000E-09	1.870	.0000E+00	.1000E+15	.0000E+00
HONO	T F F	.2000E-02	1.620	.1000	.1000E+06	.0000E+00
PAN	T F F	.2940	2.590	.1000	3.600	.0000E+00
H2O2	T F F	.1000E+11	1.370	1.000	.1000E+06	.0000E+00
PAR	T F F	.1000E+11	.0000E+00	.0000E+00	.0000E+00	.0000E+00
ETH	T F F	.1000E+11	.0000E+00	.0000E+00	.0000E+00	.0000E+00
OLE	T F F	.1000E+11	.0000E+00	.0000E+00	.0000E+00	.0000E+00
OLE2	T F F	.1000E+11	.0000E+00	.0000E+00	.0000E+00	.0000E+00
TOL	T F F	.1000E+11	.0000E+00	.0000E+00	.0000E+00	.0000E+00
XYL	T F F	.1000E+11	.0000E+00	.0000E+00	.0000E+00	.0000E+00
ISOP	T F F	.1000E+11	.0000E+00	.0000E+00	.0000E+00	.0000E+00
CO	T F F	.1000E+11	.0000E+00	.0000E+00	.0000E+00	.0000E+00
FORM	T F F	.1000E+11	1.290	.0000E+00	6000.	.0000E+00
ALD	T F F	.1000E+11	1.560	.0000E+00	15.00	.0000E+00
MGLY	T F F	.1000E+11	2.000	.0000E+00	3700.	.0000E+00
OPEN	T F F	.1000E+11	.0000E+00	.0000E+00	.0000E+00	.0000E+00
ETOH	T F F	.1000E+11	.0000E+00	.0000E+00	.0000E+00	.0000E+00
MEOH	T F F	.1000E+11	.0000E+00	.0000E+00	.0000E+00	.0000E+00
MTBE	T F F	.1000E+11	.0000E+00	.0000E+00	.0000E+00	.0000E+00
SO2	T F F	.1000E+11	1.890	.0000E+00	.1000E+06	.0000E+00
HSO4	T F F	.1000E+11	.0000E+00	.0000E+00	.0000E+00	.0000E+00
COC	T F F	.1000E+11	.0000E+00	.0000E+00	.0000E+00	.0000E+00
NH3	T F F	.1000E+11	.9700	.0000E+00	.2000E+05	.0000E+00
HCL	T F F	.1000E+11	1.420	.0000E+00	.2050E+07	.0000E+00
O3	T T T	.1470E-01	1.630	1.000	.1000E-01	.0000E+00
NO	T F F	.2900	1.290	.0000E+00	.2000E-02	.0000E+00
NO2	T F F	.1110E-01	1.600	.1000	.1000E-01	.0000E+00
HO2	T F F	.1000E+11	.0000E+00	.0000E+00	.0000E+00	.0000E+00
OH	T F F	.1000E+11	.0000E+00	.0000E+00	.0000E+00	.0000E+00
NO3	T F F	.2000E-02	.0000E+00	.0000E+00	.0000E+00	.0000E+00
N2O5	T F F	.2000E-02	.0000E+00	.0000E+00	.0000E+00	.0000E+00
C2O3	T F F	.1000E+11	.0000E+00	.0000E+00	.0000E+00	.0000E+00
XO2	T F F	.1000E+11	.0000E+00	.0000E+00	.0000E+00	.0000E+00
ROR	T F F	.1000E+11	.0000E+00	.0000E+00	.0000E+00	.0000E+00
CRO	T F F	.1000E+11	.0000E+00	.0000E+00	.0000E+00	.0000E+00
CRES	T F F	.1000E+11	2.450	.0000E+00	1200.	.0000E+00

LOGICAL VARIABLE FOR NITROGEN BALANCE IS: F
INDICES FOR PNA REACTIONS ARE: 29 30 31
DEFAULT TEMPERATURE FOR REACTION RATES: 298.0
ZENITH ANGLES
11 .0 10.0 20.0 30.0 40.0 50.0 60.0 70.0 78.0 86.0 90.0
INDICES FOR PHOTOLYTIC REACTIONS
8 9 10 11 12 13 14

REACTION MECHANISM PARAMETERS

```

1 .0000E+00 7 11
.6360E+00 .6290E+00 .6130E+00 .5861E+00 .5424E+00 .4857E+00 .4019E+00 .2829E+00 .1602E+00
.4799E-01 .0000E+00
2 .4323E+07 4 3
.8383E+05 -.2335E+01 .0000E+00
3 .2664E+02 4 3
.2643E+04 .2722E+01 .0000E+00
4 .1375E+05 4 3
.1375E+05 .0000E+00 .0000E+00
5 .2309E+04 4 3
.2303E+03 -.1365E+01 .0000E+00
6 .2437E+04 4 3
.3233E+03 -.1196E+01 .0000E+00
7 .4731E-01 4 3
.1760E+03 .4869E+01 .0000E+00
8 .0000E+00 0 0
9 .0000E+00 7 11
.2955E-02 .2849E-02 .2569E-02 .2123E-02 .1577E-02 .1016E-02 .5090E-03 .1686E-03 .4416E-04 .4712E-05
.0000E+00
10 .4246E+06 4 3
.1147E+06 -.7750E+00 .0000E+00
11 .3260E+01 4 3
.3260E+01 .0000E+00 .0000E+00
12 .1000E+03 4 3
.2344E+04 .1868E+01 .0000E+00
13 .2999E+01 4 3
.2100E+02 .1153E+01 .0000E+00
14 .0000E+00 0 0
15 .4417E+05 4 3
.1909E+05 -.4968E+00 .0000E+00
16 .5901E+00 4 3
.3660E+02 .2444E+01 .0000E+00
17 .1853E+04 4 3
.7849E+03 -.5087E+00 .0000E+00
18 .1900E-05 4 3
.1900E-05 .0000E+00 .0000E+00
19 .2776E+01 4 3
.2110E+17 .2165E+02 .0000E+00
20 .1539E-03 4 3
.2600E-04 -.1053E+01 .0000E+00
21 .2997E-07 4 3
.1680E-16 -.1261E+02 .0000E+00
22 .9798E+04 4 3
.6554E+03 -.1602E+01 .0000E+00
23 .0000E+00 0 0
24 .9770E+04 4 3
.9770E+04 .0000E+00 .0000E+00
25 .1500E-04 4 3
.1500E-04 .0000E+00 .0000E+00
26 .1682E+05 4 3
.1537E+04 -.1417E+01 .0000E+00
27 .2179E+03 4 3
.7600E+01 -.1987E+01 .0000E+00
28 .1227E+05 4 3
.5482E+04 -.4769E+00 .0000E+00
29 .0000E+00 4 3
.0000E+00 -.1488E+01 .0000E+00
30 .0000E+00 4 3
.0000E+00 .2011E+02 .0000E+00
31 .0000E+00 4 3
.0000E+00 -.7551E+00 .0000E+00
32 .4144E+04 4 3
.8739E+02 -.2285E+01 .0000E+00
33 .2181E+00 4 3
.7690E-09 -.1153E+02 .0000E+00
34 .0000E+00 7 11

```


.6976E-03	.6857E-03	.6534E-03	.5990E-03	.5203E-03	.4244E-03	.3063E-03	.1774E-03	.8478E-04	.2265E-04
.0000E+00									
35	.2520E+04	4	3						
.4720E+04	.3716E+00	.0000E+00							
36	.3220E+03	4	3						
.3220E+03	.0000E+00	.0000E+00							
37	.1500E+05	4	3						
.1500E+05	.0000E+00	.0000E+00							
38	.0000E+00	7	11						
.2790E-02	.2741E-02	.2600E-02	.2364E-02	.2025E-02	.1615E-02	.1121E-02	.6081E-03	.2673E-03	.5984E-04
.0000E+00									
39	.0000E+00	7	11						
.3736E-02	.3681E-02	.3542E-02	.3305E-02	.2945E-02	.2488E-02	.1883E-02	.1160E-02	.5861E-03	.1681E-03
.0000E+00									
40	.2370E+03	4	3						
.4302E+05	.3080E+01	.0000E+00							
41	.9300E+00	4	3						
.9300E+00	.0000E+00	.0000E+00							
42	.6358E+03	4	3						
.1739E+05	.1959E+01	.0000E+00							
43	.2399E+05	4	3						
.1037E+05	-.4968E+00	.0000E+00							
44	.3700E+01	4	3						
.3700E+01	.0000E+00	.0000E+00							
45	.0000E+00	7	11						
.4473E-03	.4365E-03	.4053E-03	.3541E-03	.2860E-03	.2092E-03	.1278E-03	.5747E-04	.2057E-04	.3242E-05
.0000E+00									
46	.2815E+05	4	3						
.5150E+05	.3577E+00	.0000E+00							
47	.1374E+05	4	3						
.3840E+04	-.7551E+00	.0000E+00							
48	.2540E-01	4	3						
.1200E+19	.2683E+02	.0000E+00							
49	.3700E+04	4	3						
.3700E+04	.0000E+00	.0000E+00							
50	.9600E+04	4	3						
.9600E+04	.0000E+00	.0000E+00							
51	.2100E+02	4	3						
.6521E+04	.3398E+01	.0000E+00							
52	.1203E+04	4	3						
.1203E+04	.0000E+00	.0000E+00							
53	.1371E+06	4	3						
.6250E+17	.1590E+02	.0000E+00							
54	.9545E+05	4	3						
.9545E+05	.0000E+00	.0000E+00							
55	.2200E+05	4	3						
.2200E+05	.0000E+00	.0000E+00							
56	.5920E+04	4	3						
.1756E+05	.6439E+00	.0000E+00							
57	.4200E+05	4	3						
.7740E+04	-.1002E+01	.0000E+00							
58	.1800E-01	4	3						
.2104E+02	.4183E+01	.0000E+00							
59	.1135E+02	4	3						
.1135E+02	.0000E+00	.0000E+00							
60	.1080E+04	4	3						
.1540E+05	.1574E+01	.0000E+00							
61	.1192E+05	4	3						
.3000E+04	-.8167E+00	.0000E+00							
62	.2700E-02	4	3						
.1856E+02	.5232E+01	.0000E+00							
63	.9151E+04	4	3						
.3106E+04	-.6399E+00	.0000E+00							
64	.1200E+05	4	3						
.1200E+05	.0000E+00	.0000E+00							
65	.2500E+03	4	3						
.2500E+03	.0000E+00	.0000E+00							
66	.6100E+05	4	3						

```

.6100E+05 .0000E+00 .0000E+00
67 .3250E+05 4 3
.3250E+05 .0000E+00 .0000E+00
68 .2000E+05 4 3
.2000E+05 .0000E+00 .0000E+00
69 .0000E+00 7 11
.2060E-02 .2023E-02 .1917E-02 .1738E-02 .1483E-02 .1176E-02 .8101E-03 .4347E-03 .1885E-03 .4105E-04
.0000E+00
70 .4400E+05 4 3
.4400E+05 .0000E+00 .0000E+00
71 .1500E-01 4 3
.8030E-01 .9936E+00 .0000E+00
72 .3620E+05 4 3
.2453E+05 -.2305E+00 .0000E+00
73 .2600E+05 4 3
.2600E+05 .0000E+00 .0000E+00
74 .0000E+00 0 0
75 .2700E+05 4 3
.2700E+05 .0000E+00 .0000E+00
76 .1420E+06 4 3
.1420E+06 .0000E+00 .0000E+00
77 .1800E-01 4 3
.1800E-01 .0000E+00 .0000E+00
78 .4700E+03 4 3
.4700E+03 .0000E+00 .0000E+00
79 .1200E+05 4 3
.1200E+05 .0000E+00 .0000E+00
80 .2000E+04 4 3
.2550E+02 -.2583E+01 .0000E+00
81 .1200E+05 4 3
.1200E+05 .0000E+00 .0000E+00
82 .1110E+04 4 3
.6488E+03 -.3180E+00 .0000E+00
83 .0000E+00 4 3
.0000E+00 .0000E+00 .0000E+00
84 .0000E+00 4 3
.0000E+00 .0000E+00 .0000E+00
85 .8896E+04 4 3
.1134E+03 -.2583E+01 .0000E+00
86 .2000E+04 4 3
.2550E+02 -.2583E+01 .0000E+00
87 .2000E+04 4 3
.2550E+02 -.2583E+01 .0000E+00
88 .8896E+04 4 3
.1134E+03 -.2583E+01 .0000E+00
89 .5920E+04 4 3
.1756E+05 .6439E+00 .0000E+00
90 .4200E+05 4 3
.7740E+04 -.1002E+01 .0000E+00
91 .1800E-01 4 3
.2104E+02 .4183E+01 .0000E+00
92 .1135E+02 4 3
.1135E+02 .0000E+00 .0000E+00
93 .0000E+00 4 3
.0000E+00 .0000E+00 .0000E+00
94 .0000E+00 4 3
.0000E+00 .0000E+00 .0000E+00
95 .1600E+04 4 3
.1600E+04 .0000E+00 .0000E+00
96 .4300E+04 4 3
.2382E+04 -.3497E+00 .0000E+00
97 .4180E+04 4 3
.4180E+04 .0000E+00 .0000E+00

```

VARIABLE COEFICIENTS

```

.000000E+00 .100000E-29 .298120E+03 .000000E+00 .000000E+00 .000000E+00
.000000E+00 .000000E+00 .000000E+00 .000000E+00 .000000E+00 .000000E+00

```

```
.000000E+00 .000000E+00
```

CONSTANT COEFICIENTS

```
.530000E-01 .200000E+01 .339000E+02 .890000E+00 .110000E+00 .197500E+00  
.790000E+00 .870000E+00 .130000E+00 .760000E+00 -.110000E+00 .800000E+01  
.110000E+01 .960000E+00 .940000E+00 -.210000E+01 .400000E-01 .200000E-01  
.630000E+00 .380000E+00 .280000E+00 .300000E+00 .200000E+00 .220000E+00  
.200000E+02 -.100000E+01 .500000E+00 .740000E+00 .330000E+00 .440000E+00  
.100000E+00 .910000E+00 .900000E-01 .700000E+00 .170000E+01 .156000E+01  
.420000E+00 .120000E+00 .800000E-01 .360000E+00 .560000E+00 .402000E+03  
.900000E+00 .400000E+00 .600000E+00 .221000E+03 .300000E-01 .620000E+00  
.690000E+00 .800000E+00 .416000E+03 .550000E+00 .450000E+00 .670000E+00  
.600000E-01 .123600E+04 .137000E+01 .980000E+00 .970000E+00
```

Σχήμα Π- 1: Παράδειγμα αρχείου ελέγχου και καθορισμού των χημικών παραμέτρων και διεργασιών (CHEMPARM), για το χημικό μηχανισμό CBM-IV.

SIMCONTROL July 13. 2000: UAM-CB4-SRSOAM 9 Sect Run 6

```
1 0  
00195 0.0 00195 24.0  
F T F F T T F T F T  
0.5 1.0 0.2 10 1.000e-02 1.000e-07  
0.03 1.0 1.0 1.000e-16  
2 2 0 0 3  
36.56 -24.76 2.0 2000 7 13  
0 0 0 1 25.000 F  
END
```

Σχήμα Π- 2: Παράδειγμα αρχείου ελέγχου των παραμέτρων ροής του προγράμματος (SIMCONTROL).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ - Β

Πίνακας Π- 4: Κατηγορίες χρήσεων γης στην Ελλάδα

No	Κατηγορία χρήσης γης
1	Αστική έκταση
2	Αγροτική έκταση
3	Βοσκοτόπια/Λιβάδια
4	Δάσος φυλλοβόλων δέντρων
5	Δάσος κωνοφόρων δέντρων
6	Μικτό δάσος που περιλαμβάνει υγρότοπο
7	Νερό (θαλασσινό και γλυκό)
8	Άγονη έκταση, κυρίως έρημος
9	Υγρότοπος που δεν περιβάλλεται από δάσος
10	Μικτή έκταση αποτελούμενη από αγροτικές καλλιέργειες και βοσκότοπους
11	Βραχώδης έκταση με θάμνους

Πίνακας Π- 5: Αντιστοιχίες χρήσεων γης, που χρησιμοποιήθηκαν για την αναγωγή των διαθέσιμων δεδομένων (Καθ. κ. Μελάς, LAP, ΑΠΘ), στις κατηγορίες χρήσης γης που χρησιμοποιούνται από το μοντέλο UAM-AERO.

No	Κατηγορία χρήσης γης (αρχικά δεδομένα)	Χρήση γης (από τον Πίνακα Π-4)
1	Δάσος αειθαλών βελονόφυλλων δένδρων	5
2	Δάσος αειθαλών πλατύφυλλων δένδρων	5
3	Δάσος φυλλοβόλων βελονόφυλλων δένδρων	4
4	Δάσος φυλλοβόλων πλατύφυλλων δένδρων	4
5	Μικτό δάσος	6
6	Κλειστοί θαμνότοποι (Closed Shrublands)	11
7	Ανοιχτοί Θαμνότοποι (Open Shrublands)	11
8	Σαβάνα (Woody Savannas)	10
9	Σαβάνα	8
10	Λιβάδι	3
11	Μόνιμοι υγρότοποι	9
12	Καλλιεργούμενη έκταση	2
13	Αστική και δομημένη έκταση	1
14	Έκταση με καλλιέργειες και φυσική βλάστηση	10
15	Χιόνι και πάγος	Δε βρέθηκε
16	Βραχώδεις ή με αραιή βλάστηση έκταση	11
17	Υδατα	7

Πίνακας Π- 6: Πίνακας που χρησιμοποιείται από το μοντέλο UAM-AERO, για τον υπολογισμό της κλάσης ευστάθειας.

Ζενίθεια γωνία ήλιου (°)	Ποσοστό νεφοκάλυψης (%)	CE (Exposure class)
> 85	≤ 50	-2
> 85	> 50	-1
≤ 30	≤ 50	3
≤ 30	> 50	2
30 < θ ≤ 55	≤ 50	2
30 < θ ≤ 55	> 50	1
55 < θ ≤ 85	≤ 50	1
55 < θ ≤ 85	> 50	0

Πίνακας Π- 7: Μήκος τραχύτητας και συντελεστές εναπόθεσης (αλγόριθμος CRETER).

No	Κατηγορία χρήσης γης	Επιφανειακή τραχύτητα (m)	Συντελεστής εναπόθεσης
1	Αστική έκταση/περιοχή	3,00	0,20
2	Αγροτική έκταση/περιοχή	0,25	0,50
3	Βοσκοτόπια /Λιβάδια	0,05	0,40
4	Δάσος φυλλοβόλων δέντρων	1,00	0,40
5	Δάσος κωνοφόρων δέντρων	1,00	0,30
6	Μικτό δάσος που περιλαμβάνει υγρότοπο	1,00	0,30
7	Νερό. θαλασσινό και γλυκό	0,0001	0,03
8	Άγονη έκταση. κυρίως έρημος	0,002	0,20
9	Υγρότοπος που δεν περιβάλλεται από δάσος	0,15	0,30
10	Μικτή έκταση αποτελούμενη από αγροτικές καλλιέργειες και βοσκότοπους	0,10	0,50
11	Βραχώδης έκταση με θάμνους	0,10	0,30

Πίνακας Π- 8: Χωρική και χρονική ανάλυση των μετεωρολογικών αρχείων που δημιουργήθηκαν, για τις προσομοιώσεις με το μοντέλο UAM-AERO.

	Ύψος αναμίξεως	Οριζόντια συνιστώσα ταχύτητας ανέμου (u)	Οριζόντια συνιστώσα ταχύτητας ανέμου (v)	Θερμοκρασία	Συγκέντρωση υδρατμών
Μονάδες	m	m/h	m/h	K	ppm
Αριθμός κατακόρυφων επιπέδων	1	5	5	5	5
Αριθμός σετ ωριαίων τιμών παραμέτρων	25	24	24	25	25

Πίνακας Π- 9: Κατηγορίες πηγών εκπομπής $PM_{2.5}$ για το έτος 1999 και συντελεστές για τη χημική σύσταση των εκπομπών $PM_{2.5}$.

Κατηγορία πηγής	Οργανική ύλη	Στοιχειακός άνθρακας	Επαναιωρούμενη σκόνη
1. Καύση σε βιομηχανίες παραγωγής και μετασχηματισμού ενέργειας	46,66	26,67	26,67
2. Μη βιομηχανικές εγκαταστάσεις καύσης	70	12	18
3. Καύση σε βιομηχανίες	46,66	26,67	26,67
4. Διεργασίες παραγωγής	0	20	80
5. Εξόρυξη και διακίνηση ορυκτών καυσίμων και γεωθερμικής ενέργειας	56	0	44
6. Χρήση διαλυτών και άλλων προϊόντων	100	0	0
7. Οδικές μεταφορές	56	14,67	29,33
8. Άλλες κινητές πηγές και μηχανήματα	14	57,33	28,67
9. Επεξεργασία και διάθεση απορριμμάτων	46,66	26,67	26,67
10. Γεωργία	98	0	2

Πίνακας Π- 10: Χημική σύσταση πτητικών υδρογονανθράκων. Πηγή: PORG (1993).

Κατηγορία πηγής	C ₂ H ₆	nC ₄ H ₁₀	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	ο- ξυλένιο	HCHO	CH ₃ CHO	MEK	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ OH	αδρανείς
1	0,1297	0,3057	0,161	0,0855	0,0277	0,0176	0,0193	0,00773	0,2229	0,00387	0,01907
2	0,1297	0,3057	0,161	0,0855	0,0277	0,0176	0,0193	0,00773	0,2229	0,00387	0,01907
3	0,1297	0,3057	0,161	0,0855	0,0277	0,0176	0,0193	0,00773	0,2229	0,00387	0,01907
4	0,00146	0,00971	0,0188	0	0,00828	0	0	0,00355	0,9347	0,00079	0,02273
5	0	0,8201	0,0241	0,1096	0,0239	0	0	0	0,02239	0	0
6	0,0536	0,3599	0	0	0,273	0	0	0,03666	0,1997	0	0,07717
7	0,0486	0,3087	0,0863	0,07	0,3676	0,0164	0,0106	0	0,0875	0	0,00447
8	0,057	0,18	0,12	0,046	0,106	0,059	0,04	0	0,392	0	0
9	0,4841	0,4841	0	0	0	0,0318	0	0	0	0	0
10	0,1297	0,3057	0,161	0,0855	0,0277	0,0176	0,0193	0,00773	0,2229	0,00387	0,01907

Πίνακας Π- 11: Συντελεστές ημερήσιας διακόμανσης αερίων ρύπων ανά κατηγορία πηγής, στην Ελλάδα, για το έτος 1999. Πηγή: Vestreng et al. (EMEP-MSC/W Note 1/2003; 2004).

Κατηγορία πηγής κατά CORINAIR	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ημερήσιος συντελεστής εκπομπής	1,0	1,2	1,2	1,0	1,0	1,5	1,5	1,2	1,0	1,0
Νυκτερινός συντελεστής εκπομπής	1,0	0,8	0,8	1,0	1,0	0,5	0,5	0,8	1,0	1,0

Πίνακας Π- 12: Κατανομή μάζας των εκπομπών σωματιδίων από τη βάση δεδομένων EMEP, κατά τη θερινή (Ιούλιος, 2000) και τη χειμερινή (Ιανουάριος, 2001) περίοδο.

Περιοχή διαμέτρων (μm)	Στοιχειακός άνθρακας (EC) ^{1*}	Οργανική ύλη (OM) ¹	Επαναωροούμενη σκόνη ²	Επαναωροούμενη σκόνη ³	Υπολογισμός από ολική μάζα:	Υπολογισμός ολικής μάζας από εκπομπές:
0,04-0,08	0,20	0,02	0, 000	0, 0	EC, OM, Σκόνης	PM _{2,5}
0,08-0,16	0,690	0,50	0, 017	0, 088	EC, OM, Σκόνης	PM _{2,5}
0,16-0,31	0,050	0,30	0, 047	0, 109	EC, OM, Σκόνης	PM _{2,5}
0,31-0,62	0,025	0,10	0, 120	0, 202	EC, OM, Σκόνης	PM _{2,5}
0,62-1,25	0,025	0,03	0, 258	0, 201	EC, OM, Σκόνης	PM _{2,5}
1,25-2,5	0,010	0,05	0, 557	0, 399	Σκόνης	PM _{2,5}
2,5-5	0,000	0,00	0, 556	0, 578	Σκόνης	PM ₁₀ - PM _{2,5}
5-10	0,000	0,00	0, 444	0, 422	Σκόνης	PM ₁₀ - PM _{2,5}

** : θερινή περίοδος

*** : χειμερινή περίοδος

¹ Θερινή και χειμερινή περίοδος.

² Θερινή περίοδος.

³ Χειμερινή περίοδος.

Πίνακας Π- 13: Ποσοστά συμμετοχής στην ολική μάζα PM (=άθροισμα($\text{SO}_4^{=}$, NH_4^{+} , NO_3^{-} , Επαναιωρούμενη σκόνη, EC, OM). Αρχικές και οριακές συγκεντρώσεις σωματιδίων.

Σωματιδιακή ένωση	Ποσοστό (%)		
	13-16 Ιουλίου, 2000	26-30 Ιουλίου, 2000	7-14 Ιανουαρίου, 2001
$\text{SO}_4^{=}$	0,25	0,256	0,37
NH_4^{+}	0,038	0,12	0,12
NO_3^{-}	0,135	0,061	0,21
Σκόνη*	0,36	0,46	0,19
EC	0,03	0,02	0,021
OM	0,187	0,083	0,089

*:Σκόνη = Σκόνη από ολική μάζα PM_{10} + Επαναιωρούμενη σκόνη

Πίνακας Π- 14: Συντελεστές κατανομής μάζας των αρχικών και των οριακών συγκεντρώσεων των σωματιδίων.

Χρονική Περίοδος	Περιοχή διαμέτρων (μm)	$\text{SO}_4^{=}$	NH_4^{+}	NO_3^{-}	Σκόνη*	Na^{+}	Cl^{-}	EC	OC
13-16 Ιουλίου, 2000	0,04-0,08	0,02	0	0	0,004	0	0,0004	0,12	0
	0,08-0,16	0,06	0,01	0	0,005	0	0,0001	0,07	0,05
	0,16-0,31	0,32	0,34	0,002	0,03	0,003	0	0,1	0,25
	0,31-0,62	0,33	0,50	0,004	0,04	0,02	0,0003	0,12	0,15
	0,62-1,25	0,09	0,07	0,06	0,1	0,06	0,03	0,35	0,31
	1,25-2,5	0,05	0,03	0,3	0,2	0,2	0,15	0,2	0,26
	2,5-5	0,08	0,04	0,4	0,3	0,4	0,4	0,06	0
	5-10	0,05	0,02	0,25	0,2	0,3	0,4	0	0
	0,04-0,08	0,02	0	0	0,004	0	0,0004	0,12	0
26-30 Ιουλίου, 2000	0,04-0,08	0,008	0,01	0	0,0007	0	0	0,12	0
	0,08-0,16	0,06	0,04	0	0,002	0	0	0,07	0,05
	0,16-0,31	0,3	0,25	0,00	0,01	0,004	0	0,1	0,25
	0,31-0,62	0,4	0,4	0,015	0,04	0,04	0	0,12	0,15
	0,62-1,25	0,17	0,19	0,05	0,1	0,1	0,004	0,35	0,31
	1,25-2,5	0,03	0,02	0,2	0,24	0,2	0,1	0,2	0,26
	2,5-5	0,02	0,02	0,4	0,33	0,4	0,4	0,06	0
	5-10	0,01	0,01	0,3	0,25	0,3	0,5	0	0
	0,04-0,08	0,008	0,01	0	0,0007	0	0	0,12	0
7-14 Ιανουαρίου, 2001	0,04-0,08	0,003	0,04	0,003	0,01	0	0,0008	0,12	0
	0,08-0,16	0,02	0,07	0,0005	0,02	0	0,001	0,07	0,05
	0,16-0,31	0,3	0,3	0,001	0,05	0,0005	0	0,1	0,25
	0,31-0,62	0,4	0,4	0,007	0,09	0,006	0,002	0,12	0,15
	0,62-1,25	0,1	0,08	0,07	0,09	0,04	0,04	0,35	0,31
	1,25-2,5	0,04	0,03	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,26
	2,5-5	0,06	0,03	0,4	0,33	0,4	0,4	0,06	0
	5-10	0,04	0,04	0,25	0,24	0,4	0,3	0	0
	0,04-0,08	0,003	0,04	0,003	0,01	0	0,0008	0,12	0

Πίνακας Π- 15: Συντελεστές κατανομής μάζας σωματιδίων επαναιωρούμενης σκόνης κατά τη θερινή (Ιούλιος, 2000) και τη χειμερινή (Ιανουάριος, 2001) περίοδο προσομοιώσεων.

Περιοχή διαμέτρων (μm)	Επαναιωρούμενη σκόνη	
	Ιανουάριος	Ιούλιος
0,04-0,08	0	0
0,08-0,16	0,038	0,044
0,16-0,31	0,047	0,055
0,31-0,62	0,087	0,101
0,62-1,25	0,087	0,101
1,25-2,5	0,172	0,200
2,5-5	0,329	0,290
5-10	0,240	0,211

Πίνακας Π- 16: Κατηγορίες χρήσης γης στον Ελληνικό χώρο και παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό ισοπρενίου και τερπενίου.

	Πυκνότητα Βιομάζας (g m ⁻³)	Συντελεστής εκπομπής ισοπρενίου (μg C g ⁻¹ h ⁻¹)	Συντελεστής εκπομπής τερπενίου (μg C g ⁻¹ h ⁻¹)
Αστική έκταση	-	-	-
Αγροτική έκταση	200	5	0,5
Βοσκοτόπια /Λιβάδια	200	5	0,5
Δάσος φυλλοβόλων δέντρων	320	60	0,2
Δάσος κωνοφόρων δέντρων	700	2,45	1,6
Μικτό δάσος που περιλαμβάνει υγρότοπο	200	5	0,5
Νερό, θαλασσινό και γλυκό	-	-	-
Άγρια έκταση, κυρίως έρημος	200	5	0,5
Υγρότοπος που δεν περιβάλλεται από δάσος	-	-	-
Μικτή έκταση αποτελούμενη από αγροτικές καλλιέργειες και βοσκότοπους	200	5	0,5
Βραχώδεις έκταση με θάμνους	200	5	0,5

Πίνακας Π- 17: Κλίμακες μεγέθους σωματιδίων που χρησιμοποιήθηκαν στις μετρήσεις και στις προσομοιώσεις.

α/α	Διάμετροι Προσκρουστή Berner (μm)		Διάμετροι UAM-AERO (μm)	
	από:	έως:	από:	έως:
1	0,027	0,062	0,04	0,08
2	0,062	0,11	0,08	0,16
3	0,11	0,169	0,16	0,31
4	0,169	0,251	0,31	0,62
5	0,251	0,435	0,62	1,25
6	0,435	0,854	1,25	2,5
7	0,854	1,716	2,5	5
8	1,716	3,39	5	10
9	3,39	6,54	10	
10	6,54	13,349		

Πίνακας Π- 18: Κατάλογος αερίων και σωματιδιακών ενώσεων για τις οποίες έχουν εισαχθεί δεδομένα εκπομπών, οριακών και αρχικών συνθηκών στις προσομοιώσεις.

α/α	Ένωση ¹		
	Εκπομπές	Οριακές και αρχικές συγκεντρώσεις	
	EMEP	NILU-CTM	UNIAERO/EMEP
1	NO	NO	NO
2	NO2	NO2	NO2
3	SO2	SO2	SO2
4	CO	CO	CO
5	-	O3	O3
6	NH3	-	-
7	PAR	PAR	PAR
8	OLE	OLE	OLE
9	XYL	XYL	XYL
10	FORM	FORM	FORM
11	ALD2	ALD2	ALD2
12	MEOH	MEOH	MEOH
13	ETOH	ETOH	ETOH
14	ETH	ETH	ETH
15	-	HNO3	HNO3
16	-	PAN	PAN
17	-	PNA	-
18	-	NO3	NO3
19	-	N2O5	-
20	-	-	MGLY
21	-	-	C2O3
22	ISOP	ISOP	ISOP
23	OLE2	-	-
24	-	OH	OH
25	-	HO2	HO2
26	-	H2O2	H2O2
27	-	NH4+1	
28	-	NH4+2	
29	-	NH4+3	
30	-	NH4+4	
31	-	NH4+5	
32	-	NH4+6	
33	-	NH4+7	
34	-	NH4+8	
35	-	SO4=1	
36	-	SO4=2	
37	-	SO4=3	
38	-	SO4=4	
39	-	SO4=5	
40	-	SO4=6	
41	-	SO4=7	
42	-	SO4=8	
43	-	NO3-1	
44	-	NO3-2	
45	-	NO3-3	
46	-	NO3-4	
47	-	NO3-5	
48	-	NO3-6	
49	-	NO3-7	
50	-	NO3-8	
51	EC.1	EC.1	
52	EC.2	EC.2	
53	EC.3	EC.3	
54	EC.4	EC.4	
55	EC.5	EC.5	

¹ Οι ενώσεις με αύξοντα αριθμό μεταξύ 1-26 είναι σε αέρια φάση, ενώ οι ενώσεις με αύξοντα αριθμό μεταξύ 27-90 είναι σε σωματιδιακή φάση. Ο αριθμός που συνοδεύει το συμβολισμό κάθε σωματιδίου αναφέρεται στην κατηγορία μεγέθους (Πίνακας Π-17) στην οποία ανήκει το σωματίδιο.

α/α	Ένωση		
	Εκπομπές	Οριακές και αρχικές συγκεντρώσεις	
	EMEP	NILU-CTM	UNIAERO/EMEP
56	EC.6	EC.6	
57	EC.7	EC.7	
58	EC.8	EC.8	
59	OC.1	OC.1	
60	OC.2	OC.2	
61	OC.3	OC.3	
62	OC.4	OC.4	
63	OC.5	OC.5	
64	OC.6	OC.6	
65	OC.7	OC.7	
66	OC.8	OC.8	
67	OTR.1	OTR.1	
68	OTR.2	OTR.2	
69	OTR.3	OTR.3	
70	OTR.4	OTR.4	
71	OTR.5	OTR.5	
72	OTR.6	OTR.6	
73	OTR.7	OTR.7	
74	OTR.8	OTR.8	
75	NA+1	NA+1	
76	NA+2	NA+2	
77	NA+3	NA+3	
78	NA+4	NA+4	
79	NA+5	NA+5	
80	NA+6	NA+6	
81	NA+7	NA+7	
82	NA+8	NA+8	
83	CL-1	CL-1	
84	CL-2	CL-2	
85	CL-3	CL-3	
86	CL-4	CL-4	
87	CL-5	CL-5	
88	CL-6	CL-6	
89	CL-7	CL-7	
90	CL-8	CL-8	

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ - Γ

Πίνακας Π- 19: Μέσες τιμές επιλεγμένων αερίων ρύπων (ppb) στο σταθμό Φοινοκαλιάς.

Ένωση	Ιούλιος 13-16	Ιούλιος 26-30	Ιούλιος (μέση τιμή)	Ιανουάριος
PNA	0,0004	0,0002	0,0003	0,0007
HNO3	0,264	0,343	0,3	0,613
HONO	0,0015	0,002	0,0018	0,0012
PAN	0,046	0,023	0,035	0,12
H2O2	1,67	1,9	1,79	0,35
PAR	0,99	0,81	0,9	1,96
ETH	0,015	0,027	0,021	0,034
OLE	0,0015	0,0012	0,0013	0,0026
OLE2	0,009	0,0148	0,012	0,015
XYL	0,054	0,056	0,055	0,043
ISOP	0,008	0,018	0,013	0,009
CO	54,55	60,25	57,4	78,03
FORM	0,57	0,68	0,62	0,36
ALD2	0,028	0,023	0,025	0,085
MGLY	0,008	0,014	0,011	0,013
OPEN	0,0005	0,0007	0,0006	0,0009
ETOH	0,054	0,044	0,049	0,12
MEOH	0,096	0,13	0,11	0,02
SO2	0,81	0,59	0,7	1,08
HSO4	0,0008	0,0012	0,001	0,0005
COC	0,428	1,04	0,73	0,4
NH3	0,114	0,42	0,27	0,25
HCL	1,012	1,045	1,029	0,74
O3	29,2	39,95	34,57	31,29
NO	0,036	0,04	0,038	0,038
NO2	0,43	0,47	0,45	0,35
HO2	0,011	0,012	0,011	0,002
OH	0,0002	0,0002	0,0002	4,54E-05
NO3	0,006	0,017	0,011	0,005
N2O5	0,007	0,011	0,008	0,008
C2O3	0,0002	0,0003	0,00025	0,0001
XO2	0,0067	0,008	0,007	0,002
ROR	9,215E-10	7,05E-10	8,13E-10	5,96E-10
CRO	2,854E-06	3,24E-06	3,05E-06	1,66E-06
CRES	0,0012	0,0021	0,0017	0,0018

Πίνακας Π- 20: Μέση συγκέντρωση αερίων συστατικών (ppb) στο σταθμό Φοινοκαλιάς. Σύγκριση μεταξύ προσομοιώσεων και μετρήσεων.

Ένωση	13-16 Ιουλίου, 2000		26-30 Ιουλίου, 2000	
	Προσομοιώσεις	Μετρήσεις	Προσομοιώσεις	Μετρήσεις
O ₃	29,20	49,29 ¹	39,95	59,29 ¹
NO ₂	0,43	1,45 ¹	0,47	1,37 ¹
NO	0,036	0,083 ¹	0,04	0,043 ¹
SO ₂	0,81	0,72 ²	0,34	1,39 ² 1,064 ¹
HNO ₃	0,26	0,072 ¹	0,002	0,606 ¹
HONO	0,002	0,12 ¹	0,59	-
HCl	1,01	-	1,05	-
NH ₃	0,11	-	0,42	-

Πίνακας Π- 21: Μέση συγκέντρωση αερίων συστατικών (ppb) στο σταθμό Φοινοκαλιάς. Σύγκριση μεταξύ προσομοιώσεων και μετρήσεων.

Ένωση	26-29 Ιουλίου, 2000		7-14 Ιανουαρίου, 2001	
	Προσομοιώσεις	Μετρήσεις	Προσομοιώσεις	Μετρήσεις
O ₃	33,62	58,95 ³	31,29	38,43 ³
NO ₂	2,86	7,32 ³	0,35	0,55 ³
NO	0,62	-	0,04	-
SO ₂	1,84	-	1,08	-
HNO ₃	0,59	0,48 ³	0,61	0,025 ³
HONO	0,016	0,24 ³	0,0012	0,075 ³
HCl	1,49	-	0,74	-
NH ₃	0,38	-	0,25	-

Πίνακας Π- 22: Μέση συγκέντρωση σωματιδιακών συστατικών PM₁₀ (μg/m³) στο σταθμό Φοινοκαλιάς. Σύγκριση μεταξύ προσομοιώσεων και μετρήσεων.

Ένωση	13-16 Ιουλίου, 2000		26-30 Ιουλίου, 2000	
	Προσομοιώσεις	Μετρήσεις ³	Προσομοιώσεις	Μετρήσεις ³
Ολική μάζα (PM ₁₀)	15,57	31,72	15,89	51,58
SO ₄ ⁼	2,65	4,17 ⁴ 3,14 ⁵	2,67	8,17 ⁴ 8,03 ⁵
NO ₃ ⁻	2,04	3,43	2,44	2,04
NH ₄ ⁺	0,41	0,97	0,54	3,68
Na ⁺	1,74	4,08	1,69	0,57
Cl ⁻	0,62	3,08	0,36	0,21
EC	0,19	~0,63	0,13	-
OM	1,08	~2,57	0,51	-
Επαναφορούμενη σκόνη ⁶	6,85	3,71	7,56	17,20

¹ Μετρήσεις από Bardouki et al., 2003.

² Μετρήσεις από Colbeck et al., 2001.

³ Μετρήσεις από Smolik et al., 2003.

⁴ Ολικό SO₄⁼.

⁵ nss-SO₄⁼ (ss-SO₄ = 0,252 Na⁺).

⁶ Επαναφορούμενη σκόνη = 1,16*(1,90*Al+2,15*Si+1,41*Ca+1,67*Tl+2,09*Fe).

Πίνακας Π- 23: Μέση συγκέντρωση σωματιδιακών συστατικών PM_{10} ($\mu g/m^3$) στο σταθμό Φοινοκαλιάς. Σύγκριση μεταξύ προσομοιώσεων και μετρήσεων.

Ένωση	Μέση θερινή συγκέντρωση		7-14 Ιανουαρίου. 2001	
	Προσομοιώσεις	Μετρήσεις ¹	Προσομοιώσεις	Μετρήσεις ¹
Ολική μάζα (PM_{10})	15,73	41,65	11,80	15,44
$SO_4^{=}$	2,66	6,17 ² 5,59 ³	3,12	2,72 ² 2,41 ³
NO_3^-	2,24	2,73	1,80	1,53
NH_4^+	0,48	2,33	0,88	0,86
Na^+	1,71	2,32	1,18	1,20
Cl^-	0,49	1,64	0,09	1,39
EC	0,16		0,17	-
OM	0,79		0,61	-
Επαναωρούμενη σκόνη ⁴	7,20	10,46	4,03	1,38

Πίνακας Π- 24: Μέση συγκέντρωση PM_{10} ($\mu g/m^3$) στο ερευνητικό πλοίο «Αιγαίο», κατά την περίοδο 26-29 Ιουλίου. Σύγκριση μεταξύ προσομοιώσεων και μετρήσεων.

Ένωση	26-29 Ιουλίου. 2000	
	Προσομοιώσεις	Μετρήσεις ¹
Ολική μάζα (PM_{10})	24,77	58,88
$SO_4^{=}$	3,44	9,26 ² 9,07 ³
NO_3^-	3,81	3,15
NH_4^+	0,96	5,73
Na^+	3,60	0,76
Cl^-	2,56	0,59
EC	0,23	-
OM	0,94	-
Επαναωρούμενη σκόνη ⁴	9,24	20,61

Πίνακας Π- 25: Μέση συγκέντρωση PM_{10} ($\mu g/m^3$) στο σταθμό Φοινοκαλιάς. Σύγκριση μεταξύ θερινών και χειμερινών συγκεντρώσεων (προσομοιώσεις). Διαχωρισμός σε λεπτά και χονδρά σωματίδια.

Ένωση	Θερινή περίοδος			Χειμερινή περίοδος		
	Λεπτά	Χονδρά	Ολική μάζα	Λεπτά	Χονδρά	Ολική μάζα
Na^+	0,11	1,56	1,67	0,064	1,09	1,15
NH_4^+	0,56	0,014	0,57	0,75	0,16	0,91
NO_3^-	0,05	2,2	2,24	0,2	1,6	1,8
Cl^-	0,008	0,48	0,49	0,004	0,2	0,21
$SO_4^{=}$	1,8	0,95	2,75	1,97	1,18	3,14
EC	0,045	0,11	0,16	0,09	0,08	0,17
OM	0,23	0,56	0,8	0,27	0,33	0,6
Σκόνη	1,3	5,91	7,2	1,046	2,9	3,98
Ολική μάζα	4,1	11,78	15,88	4,39	7,57	11,96

¹ Μετρήσεις από Smolik et al., 2003.

² Ολικό $SO_4^{=}$.

³ $nss-SO_4^{=}$ ($ss-SO_4 = 0,252 Na^+$).

⁴ Επαναωρούμενη σκόνη = $1,16 \cdot (1,90 \cdot Al + 2,15 \cdot Si + 1,41 \cdot Ca + 1,67 \cdot Ti + 2,09 \cdot Fe)$.

Πίνακας Π- 26: Τυπική απόκλιση αερίων (ppb, προσομοιώσεις).

Ένωση	13-16 Ιουλίου (Φοινοκαλιά)	26-30 Ιουλίου (Φοινοκαλιά)	26-29 Ιουλίου (Πλοίο)	7-14 Ιανουαρίου (Φοινοκαλιά)
PNA	0,00	0,00	0,00	0,00
HNO3	0,37	0,39	1,08	0,54
HONO	0,00	0,00	0,02	0,00
PAN	0,04	0,02	0,09	0,07
H2O2	0,61	0,55	0,27	0,14
PAR	0,62	0,51	6,02	1,12
ETH	0,01	0,03	0,13	0,03
OLE	0,00	0,00	0,02	0,00
OLE2	0,01	0,01	0,01	0,03
TOL	0,00	0,00	0,00	0,00
XYL	0,08	0,08	0,79	0,05
ISOP	0,01	0,02	0,03	0,02
CO	6,37	4,53	22,36	8,11
FORM	0,16	0,18	0,37	0,17
ALD2	0,02	0,01	0,11	0,07
MGLY	0,01	0,02	0,17	0,02
OPEN	0,00	0,00	0,02	0,00
ETOH	0,04	0,04	0,47	0,10
MEOH	0,06	0,04	0,05	0,01
MTBE	0,00	0,00	0,00	0,00
SO2	0,48	0,29	1,46	1,05
HSO4	0,00	0,00	0,01	0,00
COC	0,79	1,09	18,60	0,76
NH3	0,11	0,16	0,38	0,21
HCL	0,52	0,48	0,85	0,44
O3	5,03	6,05	9,43	4,03
NO	0,05	0,06	1,49	0,08
NO2	0,49	0,46	4,04	0,30
HO2	0,01	0,01	0,01	0,00
OH	0,00	0,00	0,00	0,00
NO3	0,01	0,02	0,01	0,00
N2O5	0,01	0,02	0,04	0,01
C2O3	0,00	0,00	0,00	0,00
XO2	0,01	0,01	0,01	0,00
ROR	0,00	0,00	0,00	0,00
CRO	0,00	0,00	0,00	0,00
CRES	0,00	0,00	0,06	0,00

Πίνακας Π- 27: Τυπική απόκλιση σωματιδίων ($\mu\text{g}/\text{m}^3$, προσομοιώσεις).

Ένωση	13-16 Ιουλίου (Φοινοκαλιά)	26-30 Ιουλίου (Φοινοκαλιά)	26-29 Ιουλίου (Πλοίο)	7-14 Ιανουαρίου (Φοινοκαλιά)
NA+1	0,00010	0,00014	0,12	0,00007
NH4+1	0,01	0,02	0,39	0,03
NO3-1	0,01	0,002	0,62	0,09
CL-1	0,002	0,001	0,66	0,002
SO4=1	0,04	0,05	0,87	0,02
EC.1	0,003	0,004	1,514	0,015
OC ¹ .1	0,004	0,004	0,021	0,014
OTR ² .1	0,003	0,003	0,004	0,027
NA+2	0,001	0,000	0,001	0,000
NH4+2	0,02	0,03	0,05	0,03
NO3-2	0,03	0,01	0,11	0,08
CL-2	0,002	0,003	0,005	0,003
SO4=2	0,08	0,07	0,12	0,06
EC.2	0,01	0,01	0,03	0,04
OC.2	0,01	0,01	0,08	0,04
OTR.2	0,03	0,02	0,03	0,06
NA+3	0,005	0,003	0,012	0,002
NH4+3	0,02	0,03	0,11	0,05
NO3-3	0,03	0,02	0,19	0,08
CL-3	0,001	0,002	0,01	0,004
SO4=3	0,09	0,07	0,26	0,13
EC.3	0,01	0,01	0,02	0,03
OC.3	0,02	0,02	0,09	0,06
OTR.3	0,08	0,07	0,10	0,12
NA+4	0,02	0,01	0,04	0,01
NH4+4	0,16	0,03	0,18	0,08
NO3-4	0,02	0,02	0,08	0,05
CL-4	0,00	0,00	0,01	0,003
SO4=4	0,18	0,07	0,30	0,17
EC.4	0,01	0,01	0,02	0,01
OC.4	0,04	0,02	0,06	0,04
OTR.4	0,19	0,18	0,23	0,20
NA+5	0,05	0,03	0,07	0,04
NH4+5	0,02	0,02	0,12	0,05
NO3-5	0,03	0,02	0,13	0,03
CL-5	0,01	0,02	0,04	0,00
SO4=5	0,09	0,04	0,30	0,18
EC.5	0,01	0,01	0,02	0,01
OC.5	0,06	0,01	0,07	0,04
OTR.5	0,39	0,39	0,43	0,30
NA+6	0,11	0,15	0,25	0,11
NH4+6	0,01	0,01	0,05	0,04
NO3-6	0,13	0,21	0,39	0,16
CL-6	0,09	0,13	0,33	0,03
SO4=6	0,06	0,04	0,21	0,16
EC.6	0,01	0,00	0,01	0,01
OC.6	0,04	0,01	0,06	0,03

¹ Συμβολισμός για οργανική ύλη (OM).

² Συμβολισμός για επαναιωρούμενη σκόνη.

Ένωση	13-16 Ιουλίου (Φοινοκαλιά)	26-30 Ιουλίου (Φοινοκαλιά)	26-29 Ιουλίου (Πλοίο)	7-14 Ιανουαρίου (Φοινοκαλιά)
OTR.6	0,78	0,76	0,91	0,49
NA+7	0,43	0,30	0,78	0,22
NH4+7	0,01	0,01	0,01	0,04
NO3-7	0,39	0,52	0,90	0,41
CL-7	0,43	0,29	1,10	0,16
SO4=7	0,19	0,06	0,15	0,17
EC.7	0,02	0,01	0,02	0,01
OC.7	0,11	0,02	0,08	0,03
OTR.7	0,96	0,90	1,22	0,74
NA+8	0,41	0,26	0,76	0,24
NH4+8	0,01	0,00	0,04	0,04
NO3-8	0,61	0,58	0,98	0,44
CL-8	0,46	0,19	1,09	0,29
SO4=8	0,25	0,09	0,10	0,22
EC.8	0,04	0,01	0,02	0,01
OC.8	0,18	0,03	0,06	0,05
OTR.8	0,94	0,76	1,56	0,87

Πίνακας Π- 28: Τυπική απόκλιση ολικής μάζας σωματιδίων ($\mu\text{g}/\text{m}^3$, προσομοιώσεις).

Ένωση	13-16 Ιουλίου (Φοινοκαλιά)	26-30 Ιουλίου (Φοινοκαλιά)	26-29 Ιουλίου (Πλοίο)	7-14 Ιανουαρίου (Φοινοκαλιά)
Na ⁺	0,87	0,72	1,77	0,50
NH ₄ ⁺	0,17	0,11	0,41	0,23
NO ₃ ⁻	1,00	1,28	2,15	0,82
Cl ⁻	0,95	0,62	2,39	0,43
SO ₄ ⁼	0,42	0,33	0,94	0,64
EC	0,04	0,02	0,09	0,10
OM	0,21	0,07	0,34	0,21
Σκόνη	3,08	3,03	4,12	2,66
Ολική μάζα	3,00	3,79	6,71	3,02

Πίνακας Π- 29: Τυπική απόκλιση ολικής μάζας λεπτών σωματιδίων ($\mu\text{g}/\text{m}^3$, προσομοιώσεις).

Ένωση	13-16 Ιουλίου (Φοινοκαλιά)	26-30 Ιουλίου (Φοινοκαλιά)	26-29 Ιουλίου (Πλοίο)	7-14 Ιανουαρίου (Φοινοκαλιά)
Na ⁺	0,06	0,05	0,10	0,05
NH ₄ ⁺	0,18	0,09	0,35	0,19
NO ₃ ⁻	0,11	0,06	0,41	0,27
Cl ⁻	0,01	0,03	0,06	0,01
SO ₄ ⁼	0,39	0,26	0,79	0,48
EC	0,03	0,02	0,07	0,10
OM	0,12	0,05	0,25	0,17
Σκόνη	0,68	0,65	0,74	0,69
Ολική μάζα	1,03	0,73	1,20	1,16

Πίνακας Π- 30: Τυπική απόκλιση ολικής μάζας χονδρών σωματιδίων ($\mu\text{g}/\text{m}^3$, προσομοιώσεις).

Ένωση	13-16 Ιουλίου (Φοινοκαλιά)	26-30 Ιουλίου (Φοινοκαλιά)	26-29 Ιουλίου (Πλοίο)	7-14 Ιανουαρίου (Φοινοκαλιά)
Na^+	0,83	0,67	1,69	0,47
NH_4^+	0,02	0,03	0,10	0,11
NO_3^-	0,95	1,27	2,04	0,81
Cl^-	0,94	0,60	2,36	0,43
$\text{SO}_4^{=}$	0,43	0,16	0,43	0,49
EC	0,05	0,02	0,05	0,02
OM	0,26	0,05	0,18	0,10
Σκόνη	2,48	2,38	3,46	2,00
Ολική μάζα	2,81	3,17	6,37	2,07

Πίνακας Π- 31: Τυπική απόκλιση ολικής μάζας αερίων (ppb, μετρήσεις).

Ένωση	13-16 Ιουλίου (Φοινοκαλιά)	26-30 Ιουλίου (Φοινοκαλιά)	26-29 Ιουλίου (Πλοίο) ¹	7-13 Ιανουαρίου (Φοινοκαλιά) ²
O_3	7,56 ²	10,82 ²	13,35	8,09
NO	0,08 ²	0,06 ²	-	0,52
NO_2	0,96 ²	0,72 ²	7,59	-
HNO_3	0,51 ²	-	-	0,03
HONO	-	-	0,19	0,05
SO_2	0,49 ³	0,59 ³ 0,89 ²	-	-

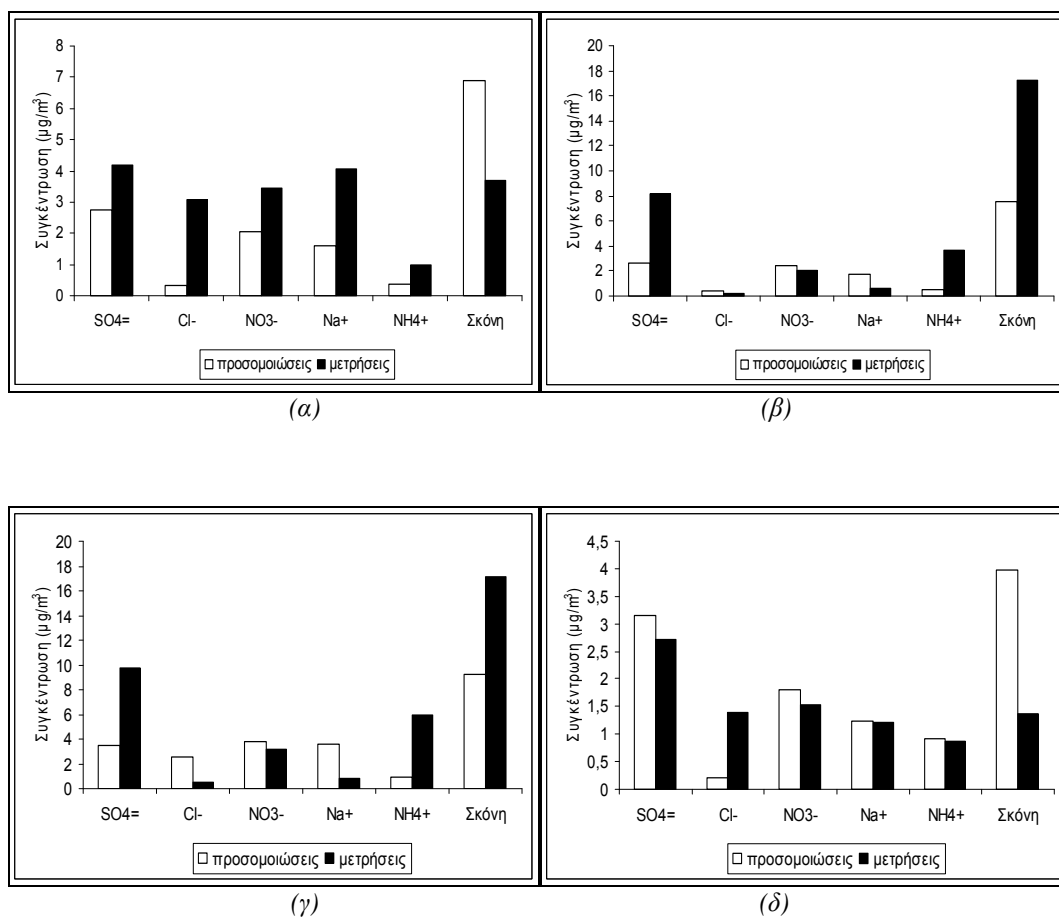
Πίνακας Π- 32: Τυπική απόκλιση ολικής μάζας σωματιδίων ($\mu\text{g}/\text{m}^3$, μετρήσεις²).

Ένωση	13-16 Ιουλίου (Φοινοκαλιά)	26-30 Ιουλίου (Φοινοκαλιά)	26-29 Ιουλίου (Πλοίο)	7-13 Ιανουαρίου (Φοινοκαλιά)
Na^+	1,22	0,19	0,64	1,09
NH_4^+	0,05	1,46	4,80	0,30
NO_3^-	0,25	0,64	2,18	0,35
Cl^-	0,75	0,14	0,29	1,22
$\text{SO}_4^{=}$	0,48	1,68	1,86	0,74
Σκόνη	2,38	11,14	10,47	0,75
Ολική μάζα	9,15	13,84	13,43	3,64

¹ Μετρήσεις από Smolik et al., 2003.

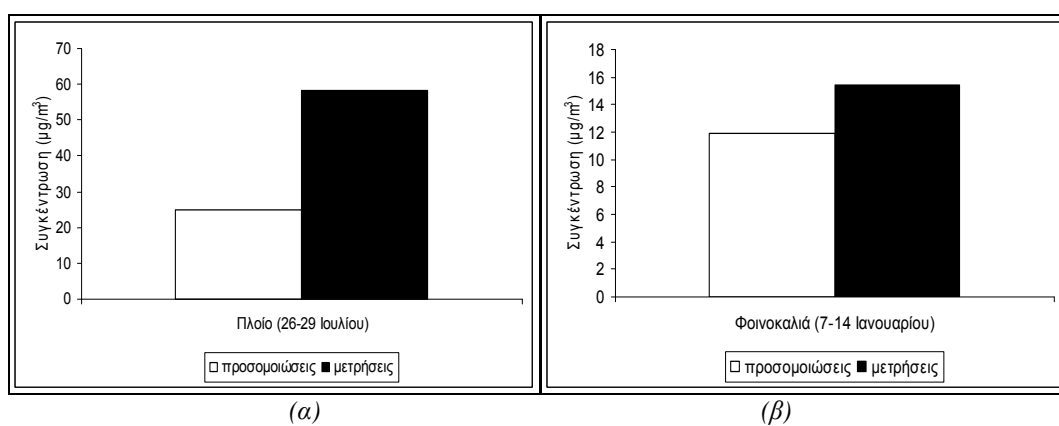
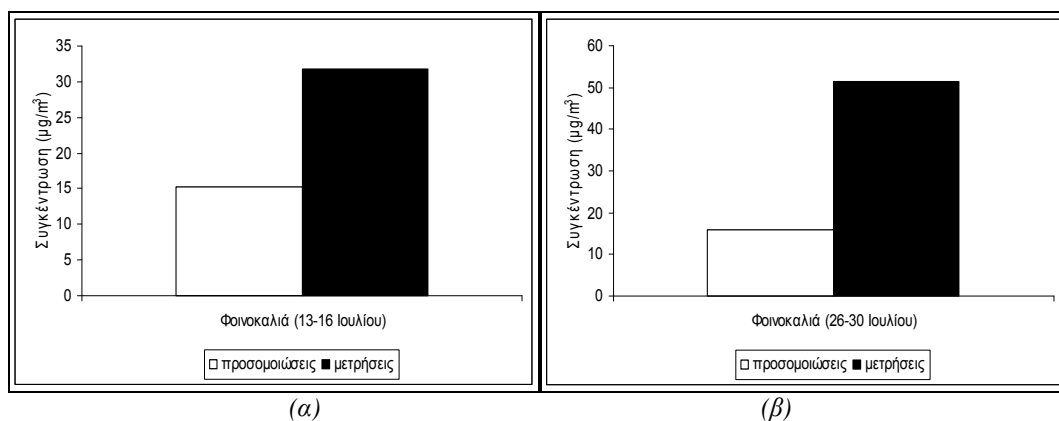
² Μετρήσεις από Bardouki et al., 2003.

³ Μετρήσεις από Colbeck et al., 2001.



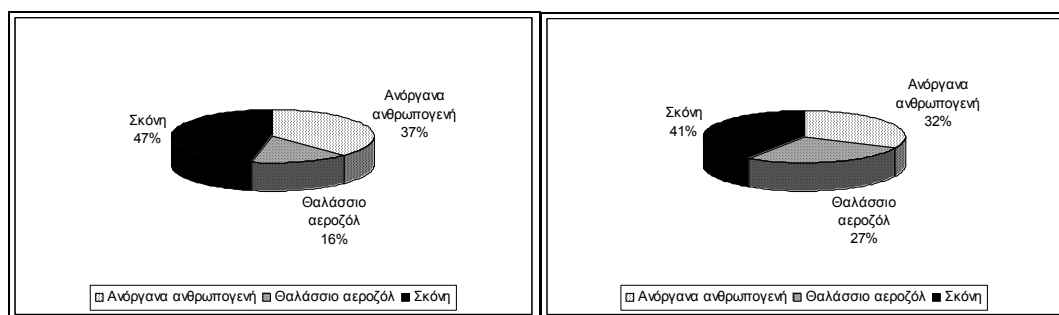
Σχήμα Π- 3 : Μέση συγκέντρωση σωματιδίων, για την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου (σταθμός Φοινοκαλιάς), (β) 26-30 Ιουλίου (σταθμός Φοινοκαλιάς), (γ) 26-29 Ιουλίου (ερευνητικό σκάφος), (δ) 7-14 Ιανουαρίου (σταθμός Φοινοκαλιάς). Σύγκριση μεταξύ μετρήσεων¹ και προσομοιώσεων.

¹ Μετρήσεις από Smolik et al., 2003.

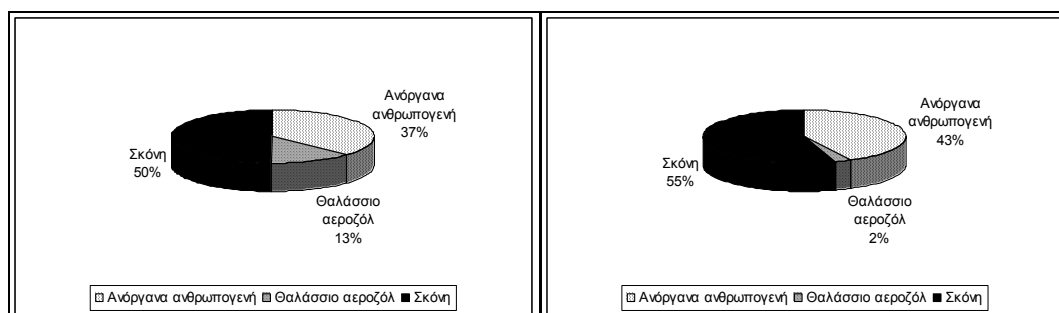


Σχήμα Π- 4: Μέση συγκέντρωση ολικής μάζας σωματιδίων για την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου (σταθμός Φοινικαλιάς), (β) 26-30 Ιουλίου (σταθμός Φοινικαλιάς), (γ) 26-29 Ιουλίου (ερευνητικό σκάφος), (δ) 7-14 Ιανουαρίου (σταθμός Φοινικαλιάς). Σύγκριση μεταξύ μετρήσεων¹ και προσομοιώσεων.

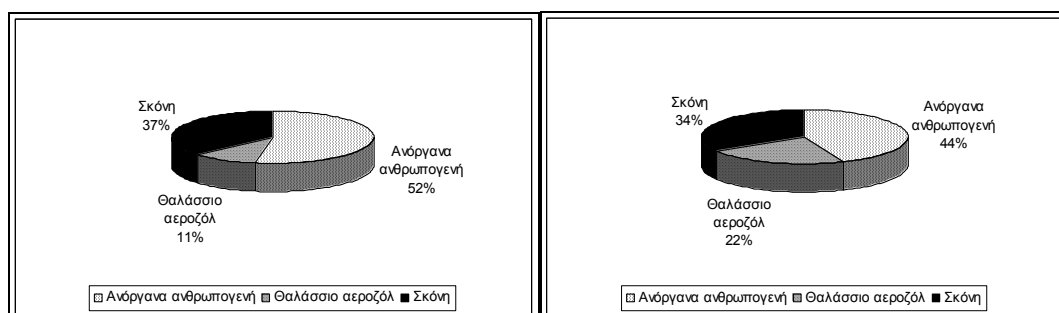
¹ Μετρήσεις από Smolik et al., 2003.



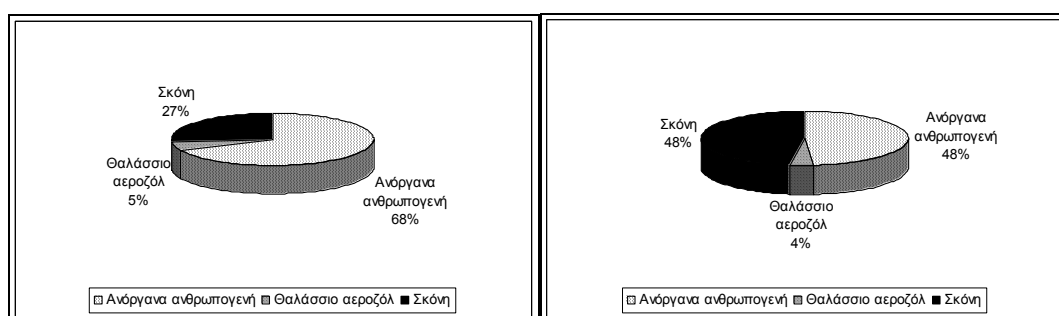
(α)



(β)



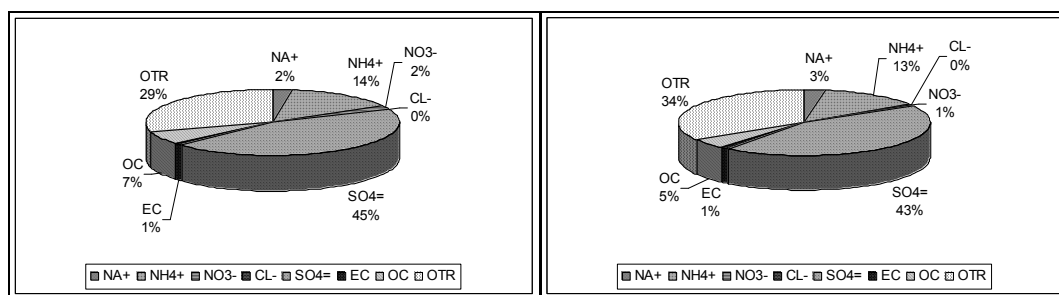
(γ)



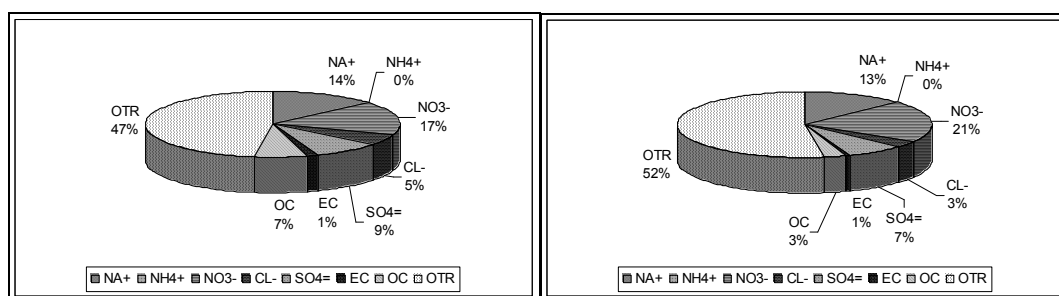
(δ)

Σχήμα Π- 5: Ποσοστά φυσικής και ανθρωπογενούς ρύπανσης από ανόργανα σωματίδια, κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου, (γ) 7-13 Ιανουαρίου, στο σταθμό Φοινοκαλιάς και (δ) κατά την περίοδο 26-29 Ιουλίου, στο ερευνητικό σκάφος «Αιγαίο». Σύγκριση μεταξύ προσομοιώσεων (αριστερό μέρος) και μετρήσεων¹ (δεξιό μέρος).

¹ Μετρήσεις από Smolik et al., 2003.

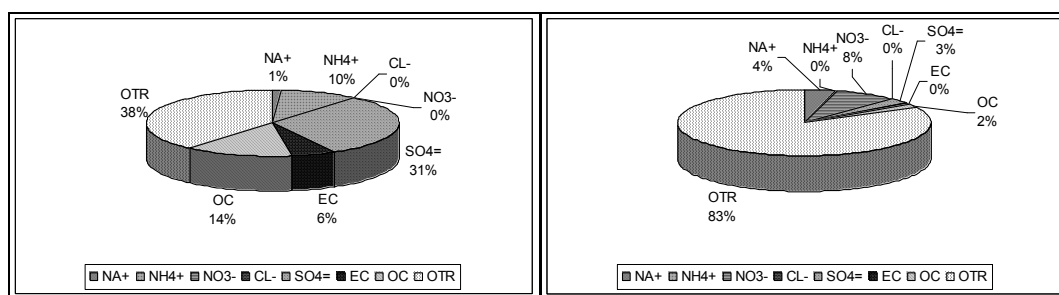


(α)

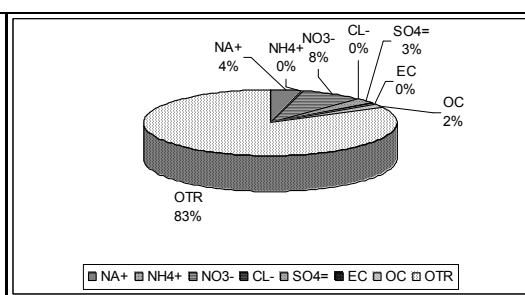


(β)

Σχήμα Π- 6: Χημική σύσταση (α) λεπτών ($PM_{1.25}$) και (β) χονδρών ($PM_{10} - PM_{1.25}$) σωματιδίων στο σταθμό Φοινοκαλιάς, κατά την περίοδο 13-16 Ιουλίου (αριστερό μέρος) και 26-30 Ιουλίου (δεξιό μέρος)¹.



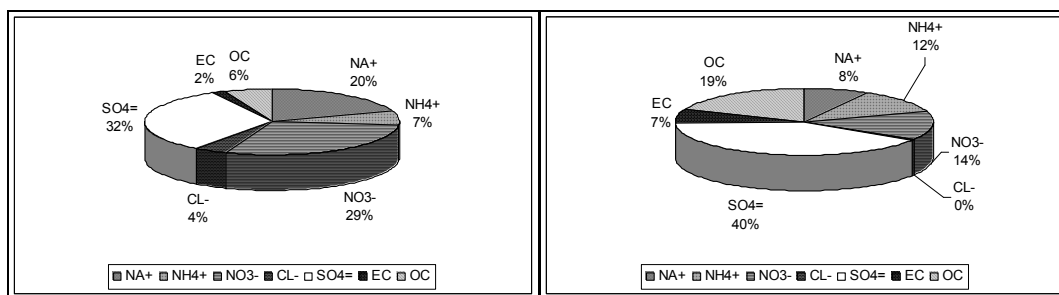
(α)



(β)

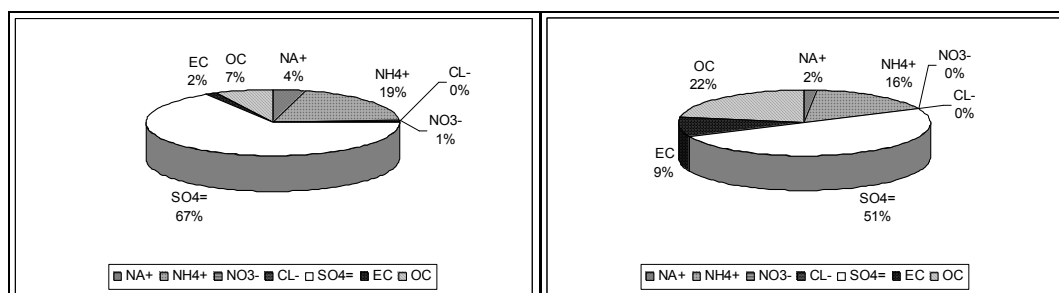
Σχήμα Π- 7: Ποσοστιαία χημική σύσταση (α) λεπτών ($PM_{1.25}$) και (β) χονδρών ($PM_{10} - PM_{1.25}$) σωματιδίων στην Αθήνα, κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου¹.

¹ Προσομοιώσεις.



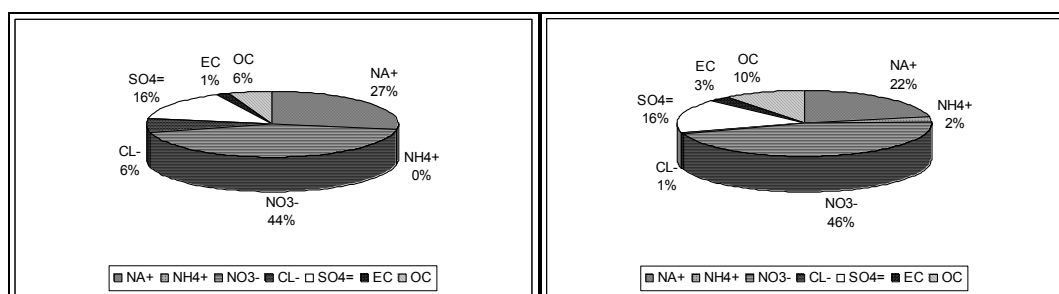
(α)

(β)



(α)

(β)

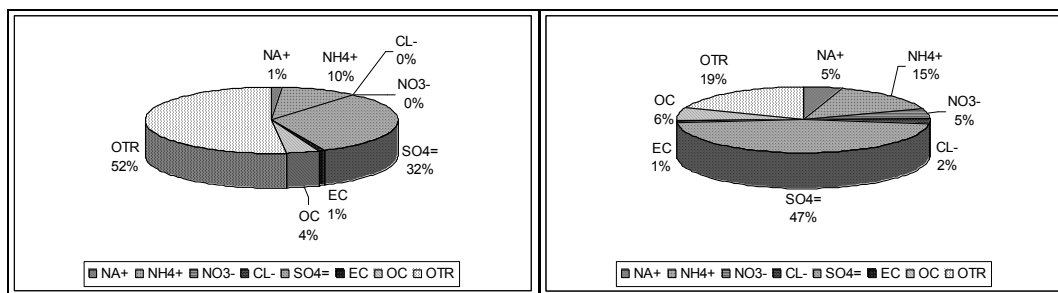


(α)

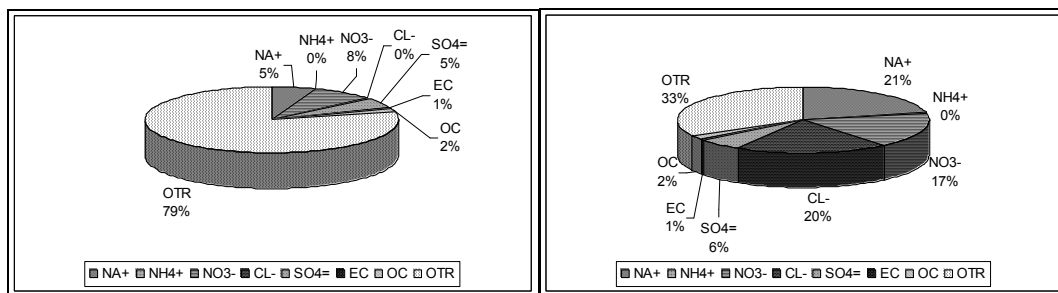
(β)

Σχήμα Π- 8: Ποσοστιαία χημική σύσταση (πλην σκόνης) (α) ολικής μάζας σωματιδίων (PM_{10}), (β) λεπτών σωματιδίων ($PM_{1.25}$) και (γ) χονδρών σωματιδίων ($PM_{10} - PM_{1.25}$), στο σταθμό Φοινοκαλιάς (αριστερό μέρος) και στην Αθήνα (δεξιό μέρος), κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου¹.

¹ Προσομοιώσεις.

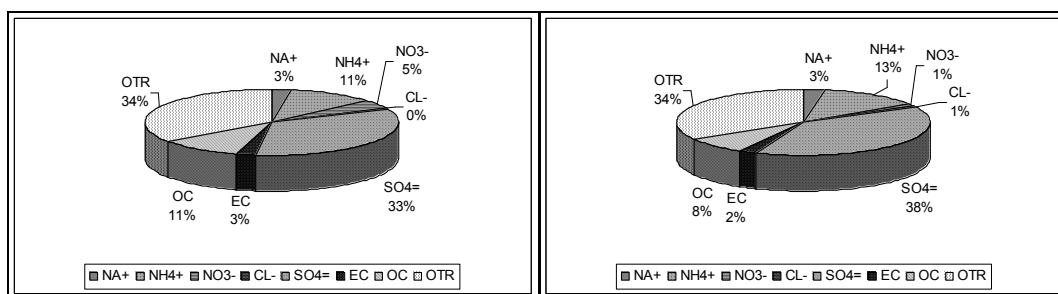


(α)

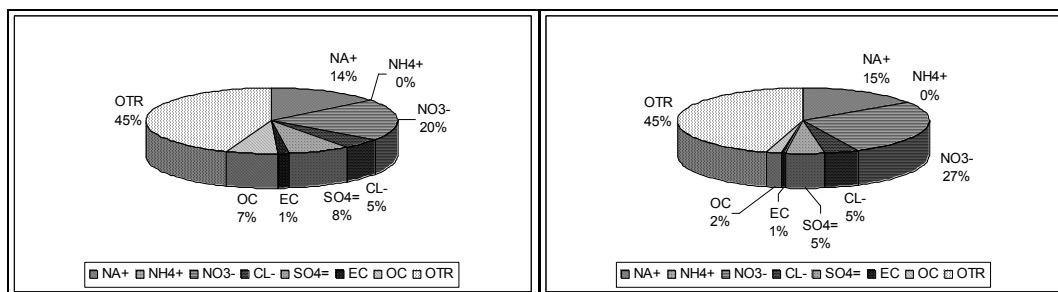


(β)

Σχήμα Π- 9: Ποσοστιαία χημική σύσταση (α) λεπτών ($PM_{1.25}$) και (β) χονδρών ($PM_{10} - PM_{1.25}$) σωματιδίων σε χερσαίο (αριστερό μέρος) και σε θαλάσσιο (δεξιό μέρος) περιβάλλον, κατά την περίοδο 26-30 Ιουλίου¹.



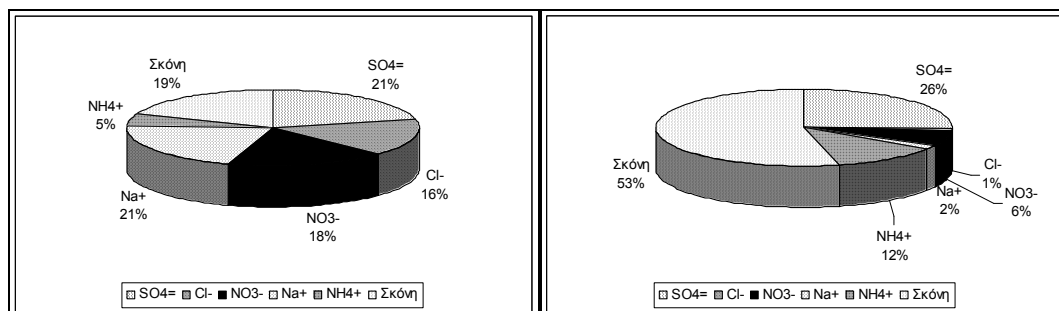
(α)



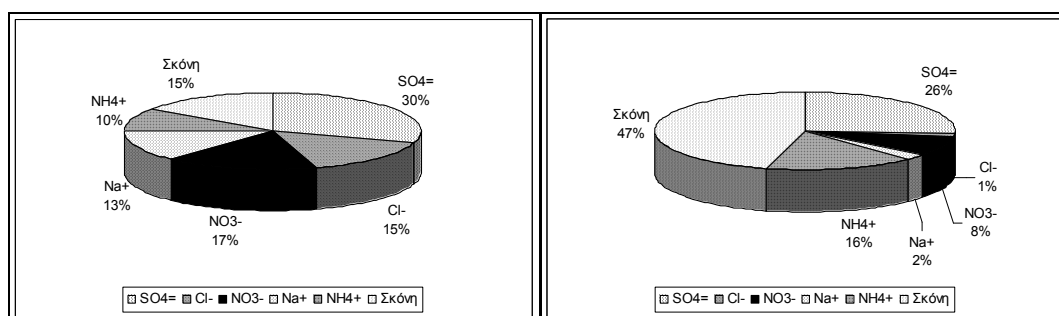
(β)

Σχήμα Π- 10: Ποσοστιαία χημική σύσταση της εναποτιθέμενης μάζας (α) λεπτών ($PM_{1.25}$) και (β) χονδρών ($PM_{10} - PM_{1.25}$) σωματιδίων στο σταθμό Φοινικαλίας, κατά την περίοδο 13-16 Ιουλίου (αριστερό μέρος) και 26-30 Ιουλίου (δεξιό μέρος)¹.

¹ Προσομοιώσεις.



(α)



(β)

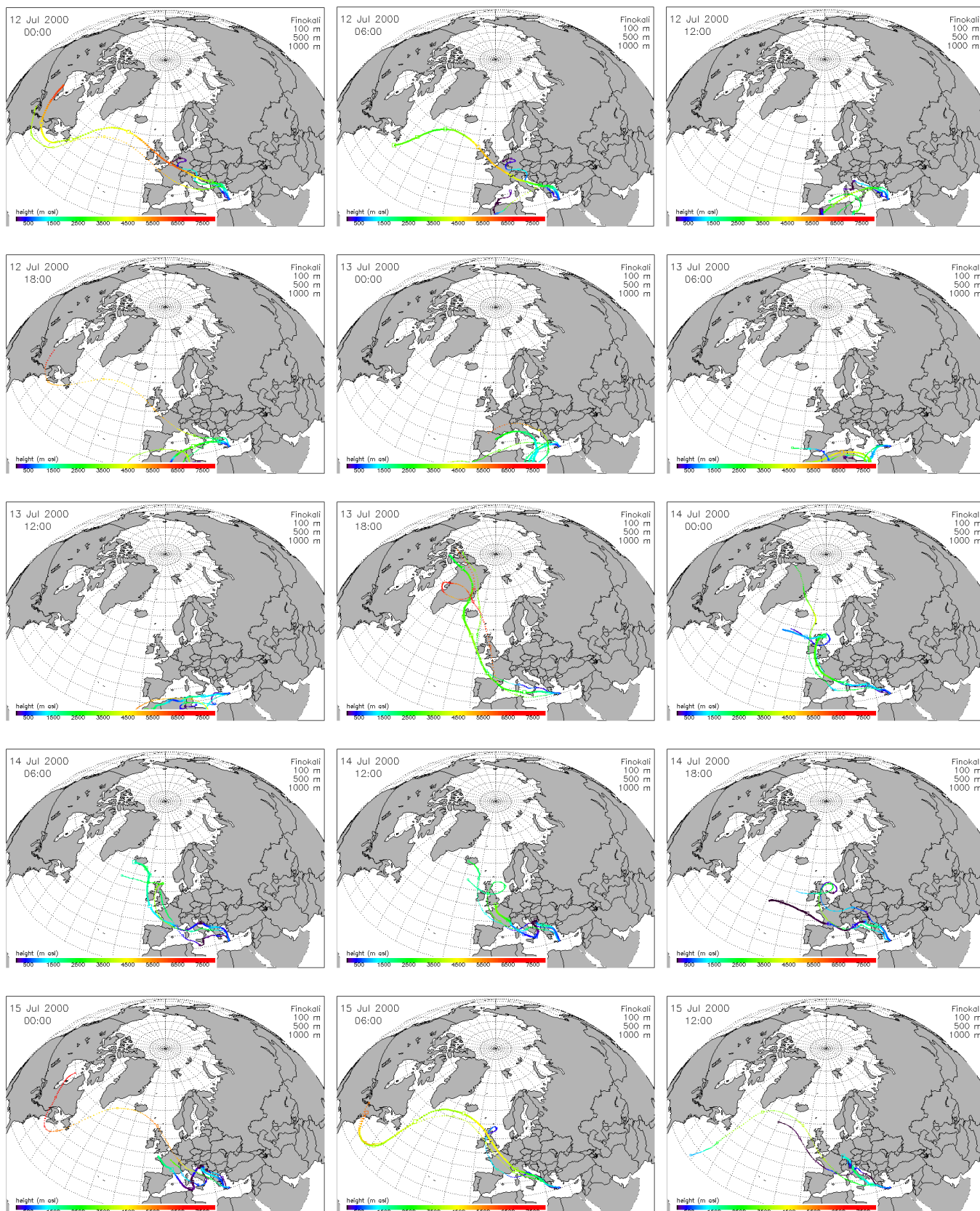
Σχήμα Π- 11: Ποσοστιαία χημική σύσταση ολικής ανόργανης μάζας σωματιδίων στο σταθμό Φοινοκαλίας κατά την περίοδο (α) 13-16 Ιουλίου, (β) 26-30 Ιουλίου, (γ) 7-13 Ιανουαρίου, στο σταθμό Φοινοκαλίας και (δ) κατά την περίοδο 26-29 Ιουλίου), στο ερευνητικό σκάφος «Αιγαίο». Αποτελέσματα μετρήσεων¹, για τα σωματίδια που εξετάζονται στις προσομοιώσεις.

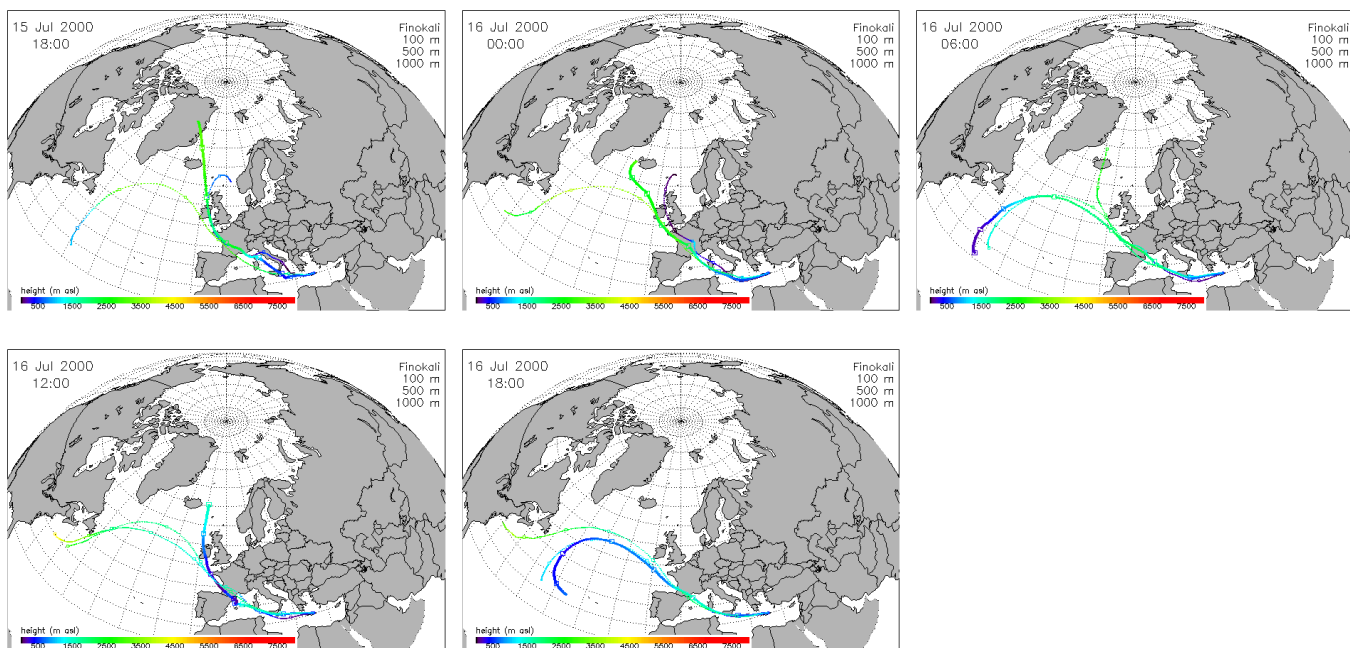
¹ Μετρήσεις από Smolik et al., 2003.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ - Δ

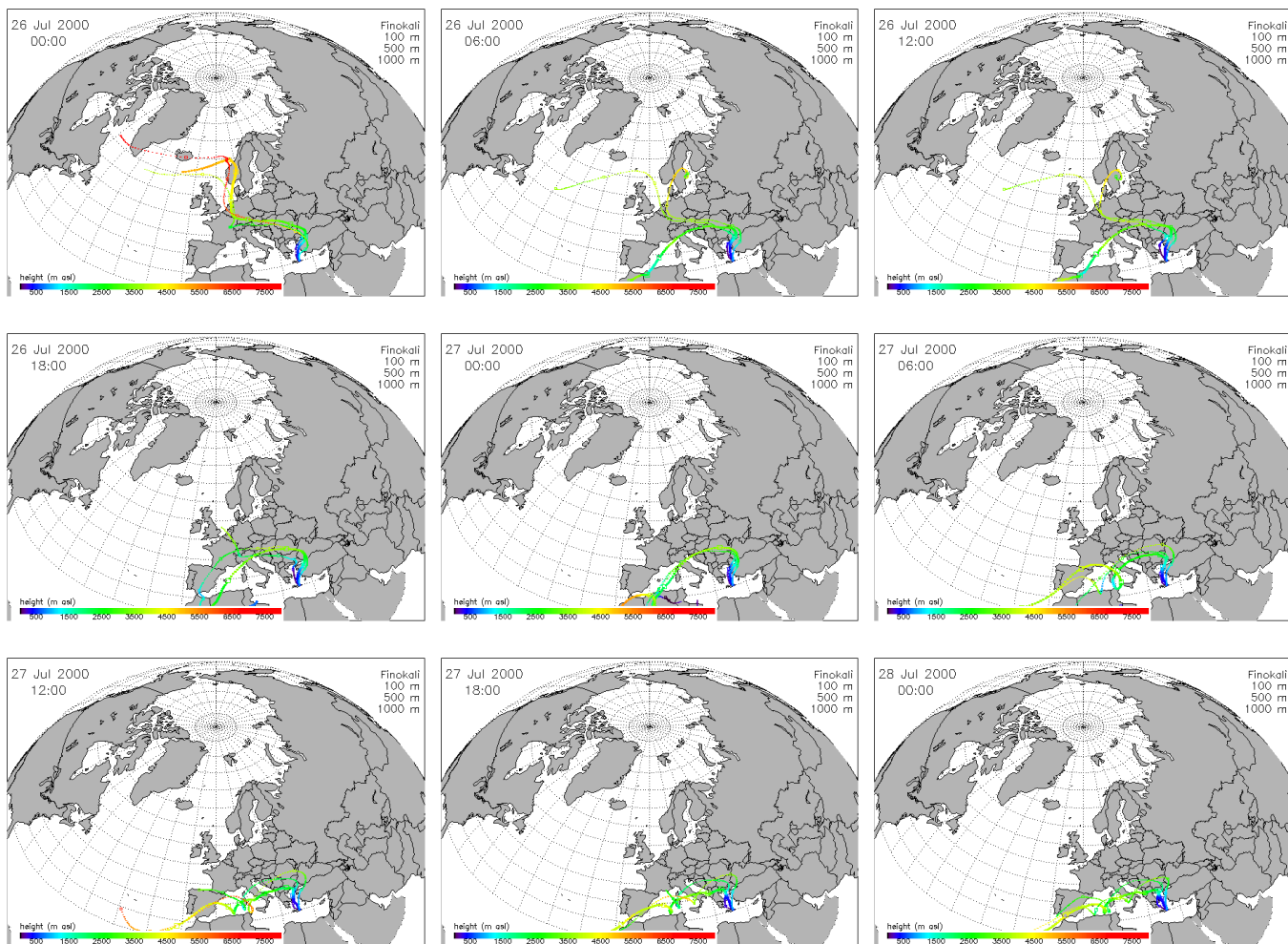
ΠΕΤΡΟΠΟΡΕΙΕΣ ΑΝΕΜΟΥ (ΠΗΓΗ: ECMWF, WWW.ECMWF.INT)

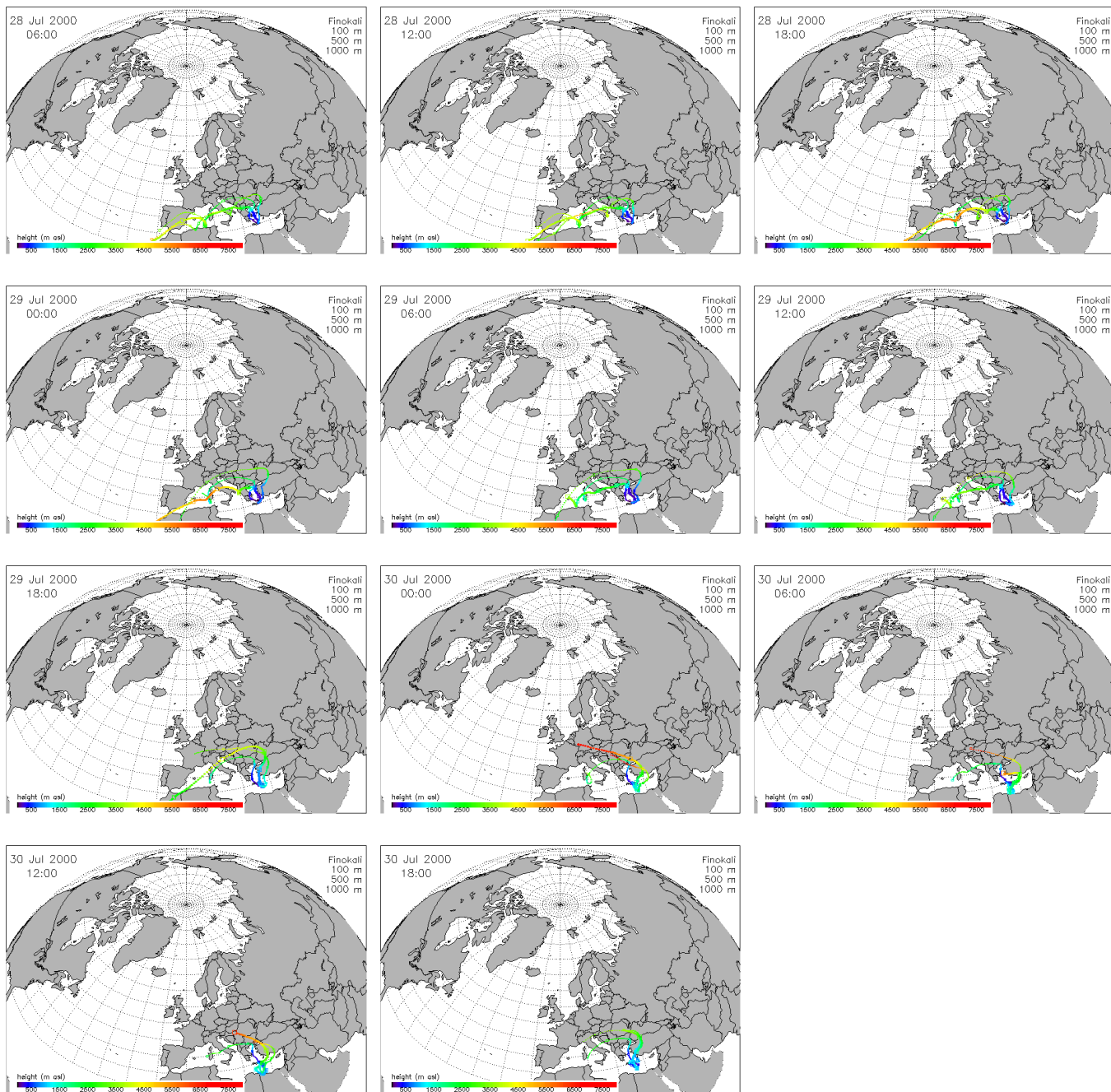
ΠΕΡΙΟΔΟΣ 13-16 ΙΟΥΛΙΟΥ, 2000



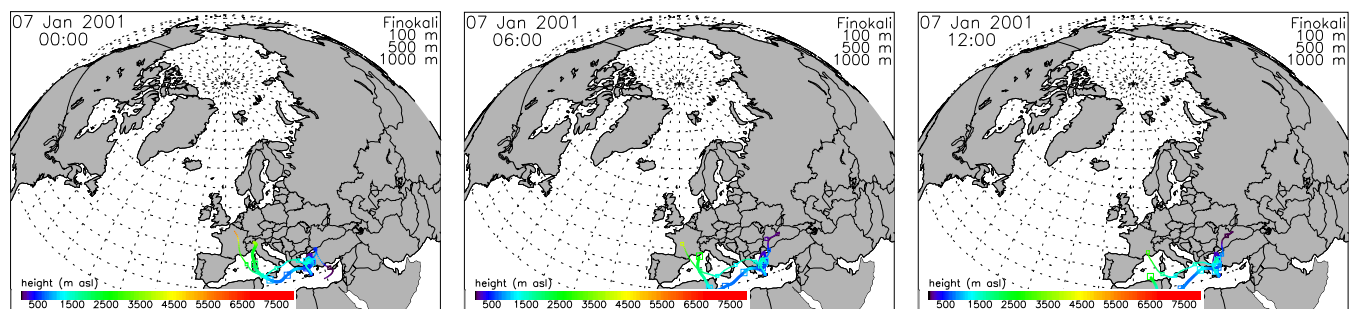


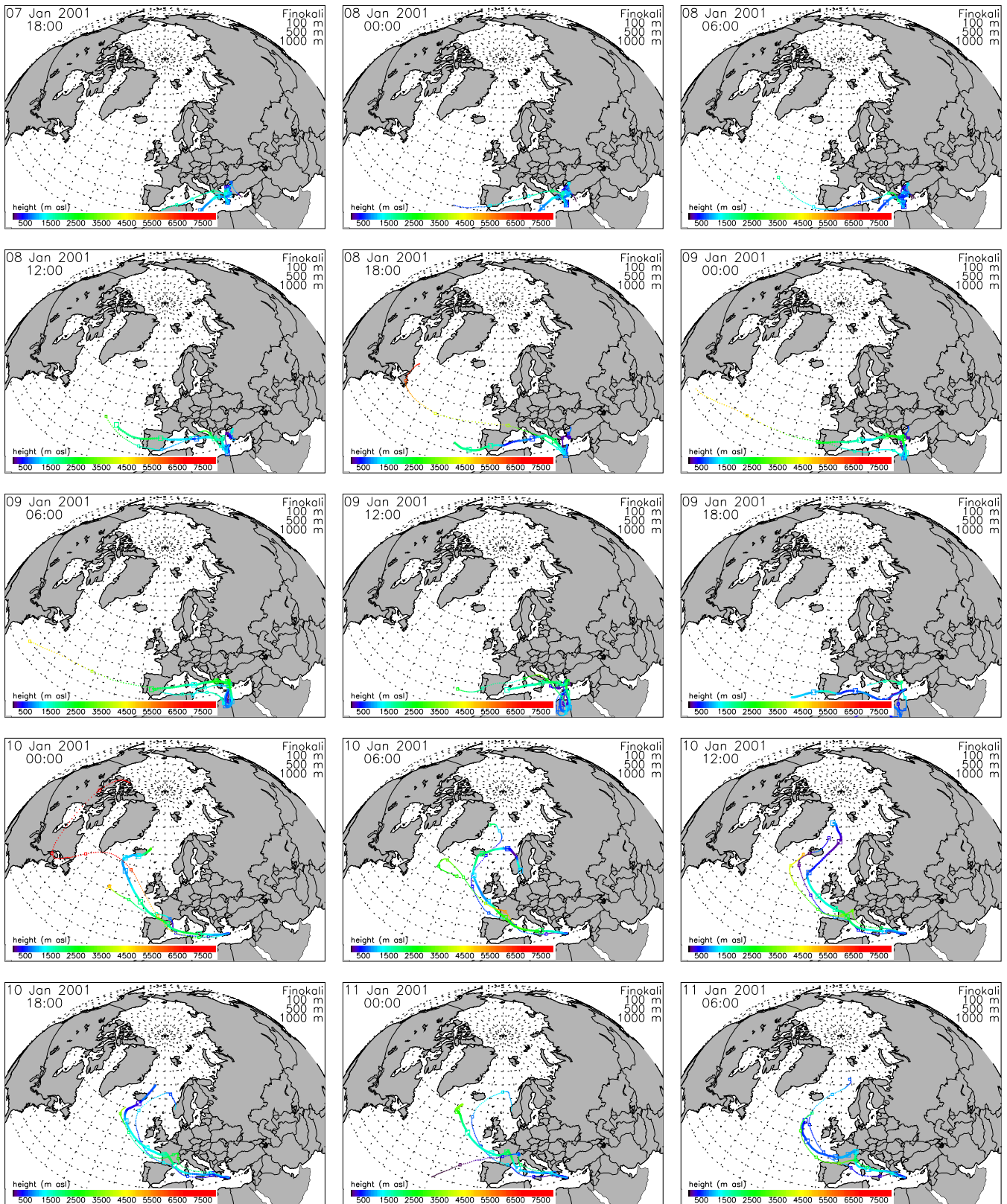
ΠΕΡΙΟΔΟΣ 26-30 ΙΟΥΛΙΟΥ, 2000

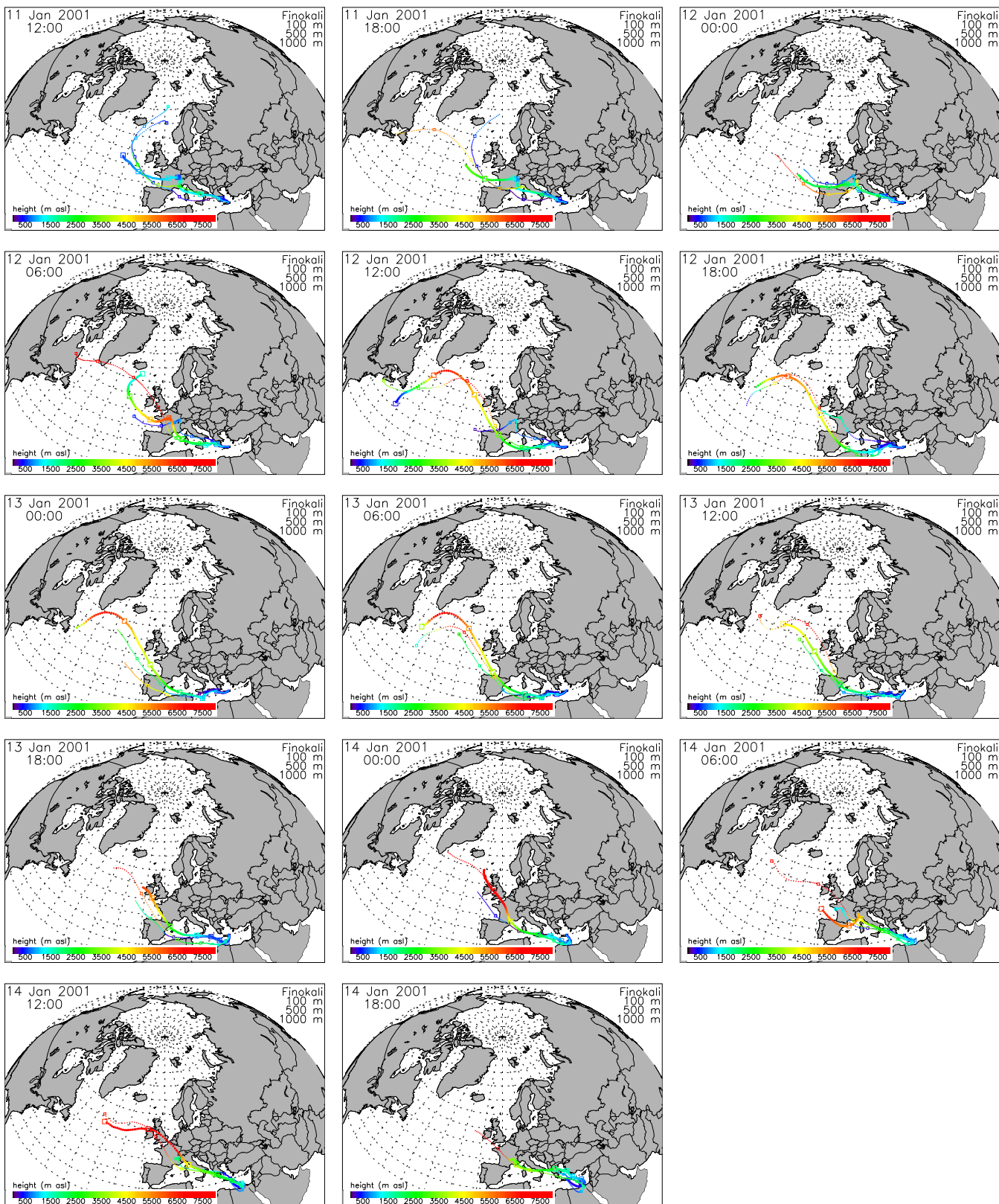




ΠΕΡΙΟΔΟΣ 7-14 ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΥ, 2001







ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΕΣ ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

I. ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΔΙΕΘΝΗ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ & ΒΙΒΛΙΑ/ΠΡΑΚΤΙΚΑ ΣΥΝΕΔΡΙΩΝ ΜΕ ΚΡΙΤΕΣ

A- ΣΕ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ

(Δημοσιεύσεις σε Περιοδικά με Κριτές)

1. Lazaridis, M., Spyridaki, A., Solberg, S., Kallos, G., Svendby, T., Flatøy, F., Drossinos, I., Housiadas, C., Smolik, J., Colbeck, I., Varinou, M., Gofa, F., Eleftheriadis, K., Zdimal, V. and Georgopoulos, P.G. (2004), '*Modelling of combined aerosol and photooxidant processes in the Mediterranean Area*', Water, Air, and Soil Pollution: Focus, 4, 3-21.
2. Lazaridis M., Spyridaki A., Solberg S., Smolik J., Zdimal V., Eleftheriadis K., Aleksandropoulou V., Hov O. and Georgopoulos P.G. (2004), '*Mesoscale modelling of combined aerosol and photooxidant processes in the eastern Mediterranean*', Atmos. Chem. Phys. Discuss., 4, 1-60.
3. Lazaridis M., Eleftheriadis K., SmolíkJ., Colbeck I., Kallos G., Drossinos Y., Ždímal V., Vecera Z., Mihalopoulos N., Mikuska P., Bryant C., Housiadas C., Spyridaki A., Astitha M. and Havranek V., '*Dynamics of fine particles and photo-oxidants in the Eastern Mediterranean*', Submitted.

B- ΣΕ ΒΙΒΛΙΑ / ΠΡΑΚΤΙΚΑ ΣΥΝΕΔΡΙΩΝ ΜΕ ΚΡΙΣΗ

1. Lazaridis M., Drossinos Y., Spiridaki A., Georgiadou E. and Gekas V. (2000), 'Sensitivity calculations of new particle formation parameterizations using a modal aerosol dynamics model. *Journal of Aerosol Science* 31, 442-443 European Aerosol Conference, Dublin.
2. Lazaridis, M., Kallos, G., Spiridaki A., Solberg S., Svendby T., Drossinos Y., Housiadas C., Smolik J., Colbeck I., Eleftheriadis K., Gekas V., Stordal F. (2001), '*Modelling of combined aerosol and photooxidant processes in the Mediterranean area*', *Journal of Aerosol Science* 32, 725-726. European Aerosol Conference, Leipzig.
3. Lazaridis, M., Colbeck I., Drossinos Y., Eleftheriadis K., Havranek V., Housiadas C., Kallos, G., Mihalopoulos N., Mikuska P., Smolik J., Solberg S., Spiridaki A., Stefanou E., Stordal F., Svendby T., Vecera Z., Zdimal V. (2001), '*Subgrid scale investigations of factors determining the occurrence of ozone and fine particles*', *Journal of Aerosol Science* 32, 119-120. European Aerosol Conference, Leipzig.
4. Lazaridis M., Kallos G., Spiridaki A., Solberg S., Svendby T., Flatøy F., Drossinos I., Housiadas C., Smolik J., Colbeck I., Eleftheriadis K., Zdimal V., (2002) '*Modelling of combined aerosol and photooxidant processes in the Mediterranean area*', Sixth International Aerosol Conference Taipei, Taiwan, September 8-13, 2002.
5. Lazaridis M., Spiridaki A., Solberg S., Svendby T., Svenby T., Kallos G., Flatoy F., Housiadas C., Smolik J., Colbeck I., Eleftheriadis K., (2003), '*Modeling of aerosol processes in the Mediterranean area*', NATO Conference on Regional Atmospheric Modelling, Book by Kluwer Academic Press, Vol 30, 203-210.

6. Lazaridis M., Kallos G., Spiridaki A., Solberg S., Svendby T., Drossinos I., Housiadas C., Smolik J., Colbeck I., Eleftheriadis K. and Gekas V. (2002), '*Modeling of combined aerosol and photooxidant dynamics in the Mediterranean area*', Proceedings of the International Conference "Protection and Restoration of the Environment VI" Volume II, page 1051-1056.
7. Spiridaki A. and Lazaridis M. (2003), '*Modelling study of fine aerosols and photo-oxidants during winter at the Mediterranean*', GNEST Conference, Limnos, Greece.

II. ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΔΙΕΘΝΗ ΣΥΝΕΔΡΙΑ ΜΕ ΠΡΑΚΤΙΚΑ

(Δημοσιεύσεις σε Συνέδρια με Κρίση Περίληψης)

1. Lazaridis M., Colbeck I., Drossinos I., Eleftheriadis K., Havranek V., Housiadas C., Kallos G., Mihalopoulos N., Mikuska P., Mitsakou C., Smolik J., Solberg S., Spyridaki A., Stefanou E., Stordal F., Svendby T., Vardouki H., Vecera Z. and Zdimal V. (2001), '*Subgrid scale investigations of factors determining the occurrence of ozone and fine particles (SUB-AERO)*', Submitted to the 8th European Symposium on the Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants Torino.
2. Lazaridis M., Colbeck I., Drossinos I., Eleftheriadis K., Havranek V., Housiadas C., Kallos G., Mihalopoulos N., Mikuska P., Mitsakou C., Smolik J., Solberg S., Spiridaki A., Svendby T., Vardouki H., Vecera Z. and Zdimal V. (2002), '*Characterization of physical and chemical factors determining the occurrence of ozone and fine particles*', Proceedings. International Conference on Atmospheric Chemistry within the Earth System. 7th Scientific Conference of the International Global Atmospheric Chemistry Project (IGAC).