

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

ΟΡΓΑΝΙΚΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΤΗΣ
Α.ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ ΚΑΙ Ο ΡΟΛΟΣ ΤΟΥ ΣΤΟΝ ΣΧΗΜΑΤΙ-
ΣΜΟ ΠΥΡΗΝΩΝ ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗΣ
ΝΕΦΩΝ (CCN)

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΜΠΟΥΓΙΑΤΙΩΤΗ ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2009

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή

Μ. Κανακίδου

Καθηγήτρια Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Α. Νένες

Αναπληρωτής Καθηγητής School of Earth and Atmospheric Sciences, School of Chemical and Biomolecular Engineering του Ινστιτούτου Τεχνολογίας της Georgia, U.S.

Π. Παπαγιαννακόπουλος

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Σ. Πανδής

Καθηγητής Τμήματος Χημικών Μηχανικών Πανεπιστημίου Πατρών

Σ. Περγαντής

Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Ε. Στεφάνου

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Ν. Μιχαλόπουλος

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης (Επιβλέπων Καθηγητής)

Στην οικογένειά μου και στους φίλους μου,
για την στήριξη και την αγάπη τους.

Ευχαριστίες

Η παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών του Τμήματος Χημείας, της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου της Κρήτης, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Νικόλαου Μιχαλόπουλου. Αρχικά οφείλω να ευχαριστήσω το Τμήμα Χημείας που με έκανε δεκτή ως μεταπτυχιακή φοιτήτρια στο γενικό μεταπτυχιακό πρόγραμμα σπουδών και για την υλικοτεχνική υποδομή που μου παρείχε. Την Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας και το πρόγραμμα ΠΕΝΕΔ 2003, στα πλαίσια του οποίου πραγματοποιήθηκε η διατριβή αυτή, για την οικονομική υποστήριξη.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν στην εκπόνηση της διατριβής και κυρίως τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Νικόλαο Μιχαλόπουλο, που μου εμπιστεύτηκε την συγκεκριμένη εργασία και συνέβαλε καθοριστικά στην ολοκλήρωσή της, τόσο με την καθοδήγηση και τις συμβουλές του, όσο και με την αναγκαία, κατά καιρούς ηθική στήριξη. Επίσης θα ήθελα να τον ευχαριστήσω ιδιαίτερα για τις ευκαιρίες που μου έδωσε να ταξιδέψω στο εξωτερικό και να συναναστραφώ με ανθρώπους οι οποίοι με τις γνώσεις τους στον τομέα της ατμοσφαιρικής χημείας και της χημείας περιβάλλοντος, γενικότερα, με έκαναν να θέλω να επεκτείνω τις γνώσεις μου και συνετέλεσαν στο να αγαπήσω ακόμα περισσότερο αυτό που κάνω. Την Καθηγήτρια κα. Μαρία Κανακίδου για τις χρήσιμες παρατηρήσεις και συμβουλές. Τους καθηγητές κ. Ε. Στεφάνου, κ. Σ. Περγαντή, κ. Π. Παπαγιαννακόπουλο, κ. Σ. Πανδή, και κ. Α. Νένε που δέχτηκαν να συμμετάσχουν στην εξεταστική επιτροπή.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω το Georgia Institute of Technology για την παραχώρηση του μετρητή πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων για το διάστημα των δυο εντατικών δειγματοληψιών και ιδιαίτερα τον καθηγητή κ. Αθανάσιο Νένε. Η συμβολή του στην πραγματοποίηση μεγάλου μέρους της διατριβής αυτής είναι ανυπολόγιστη και τον ευχαριστώ βαθύτατα για τον χρόνο που μου διέθεσε, την υπομονή του, την συνεργασία του και την βοήθειά του τόσο σε πρακτικά προβλήματα των δειγματοληψιών όσο και στην επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Επίσης το Finnish Meteorological Institute στο Ελσίνκι και τον Dr. Risto Hillamo και την ερευνητική του ομάδα, για την παραχώρηση των κρουστικών διαχωριστήρων για την μελέτη της κατανομής του οργανικού άνθρακα, καθώς και την σημαντική βοήθεια στις αναλύσεις των δειγμάτων με το σύστημα υγρής χρωματογραφίας με φασματογράφο μάζας.

Η συμβολή πολλών συνεργατών από το εργαστήριο είναι δεδομένη και οι γνώσεις που απέκτησα από τον καθένα τους πολύτιμες. Οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στις συνεργάτιδες μου Cecilia Arsene και Ελένη Λιακάκου, για τον χρόνο που πε-

ράσαμε μαζί κατά τα πρώτα μου βήματα στο εργαστήριο, την φιλία τους και τις ατέλειωτες συζητήσεις μας. Για τις δειγματοληψίες στην Φινοκαλιά, την εκμάθηση των αναλυτών και την παροχή συμπληρωματικών δεδομένων ευχαριστώ θερμά τον Γιώργο Κουβαράκη και τον Νίκο Καλυβίτη. Τον Βαγγέλη Γερασόπουλο για την βοήθειά του με τις μεθόδους στατιστικής ανάλυσης δεδομένων. Τους συναδέλφους των εργαστηρίων A-214 και A-230 και ειδικότερα τους Σοφία Καργάκη, Στέλιο Μυριοκεφαλιτάκη, Κατερίνα Κανάκη, Θράσο Τζιάρια, Αντώνη Κουβαράκη και Μαρία Αποστολάκη για το ευχάριστο κλίμα συνεργασίας. Όσον αφορά τους συνεργάτες στο εργαστήριο A-216, ευχαριστώ τόσο όσους έχουν ήδη τελειώσει (Μιχάλη Βρεκούση, Ελένη Λιακάκου, Εύη Κουλούρη, Εμμανουέλα Σκουλικάρη, Ζαμπία Μαρκάκη και Καλλιόπη Βιολάκη) όσο και τους τωρινούς Παύλο Ζάρμπα, Χριστίνα Θεοδόση και Ευρυδίκη Μεσαρχάκη, για την υποστήριξη που μου προσέφεραν απλόχερα και το φιλικό κλίμα. Τους Mustafa Kocak, Ευαγγελία Κωστανίδου και Χρήστο Φουντούκη, για την συνεργασία στην Φινοκαλιά.

Τελευταίους αφήνω τους φίλους μου εδώ στην Κρήτη (Παύλο, Βαγγέλη, Δημήτρη, Σοφία, Νικολέτα, Στέλιο, Χριστίνα, Κατερίνα, Αλέξη και Βάλια) για την αμέριστη συμπαράσταση, στήριξη στις δύσκολες στιγμές και την φιλία τους. Επίσης τους φίλους μου εκτός Κρήτης (Άντα, Χριστίνα, Νατάσα, Κώστα, Φωτεινή, Χρύσα, Αλέξανδρο, Δημήτρη, Σπύρο, Κώστα, Βίκυ και Αγγελική) που αν και μακριά υπήρξαν οι άνθρωποι που με τον τρόπο τους και την ηθική τους υποστήριξη με βοήθησαν καθ' όλη την διάρκεια της διατριβής μου. Τέλος, οφείλω το μεγαλύτερο ευχαριστώ στην οικογένειά μου, και ειδικά στην μητέρα μου, την αδερφή μου Φλώρα και τον Αινεία, την θεία μου και την ξαδέρφη μου, που με βοήθησαν περισσότερο από κάθε άλλον. Όλοι έδειξαν κατανόηση για την απουσία μου, με ενθάρρυναν και μου έδωσαν κουράγιο στα δύσκολα. Τα συναισθήματά μου για την αμέριστη συμβολή τους είναι δύσκολο να εκφραστούν με λόγια, και ένα ευχαριστώ είναι πολύ λίγο για να αποδώσει την ευγνωμοσύνη μου.

Περίληψη

Η παρούσα εργασία επικεντρώνεται στην μελέτη του οργανικού κλάσματος των αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα της Ανατολικής Μεσογείου και του ρόλου του στον σχηματισμό πυρήνων συμπύκνωσης νεφών. Για την κατά μέγεθος κατανομή του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα χρησιμοποιήθηκε ένας κρουστικός διαχωριστήρας 12 σταδίων συλλογής ενώ οι μετρήσεις των πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων έγιναν με έναν μετρητή CCN, με παράλληλη μελέτη της σωματιδιακής κατανομής των αερολυμάτων. Οι μετρήσεις κατανομής του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα έλαβαν χώρα από τον Ιούλιο του 2004 έως τον Φεβρουάριο του 2007, ενώ οι μετρήσεις CCN πραγματοποιήθηκαν από τον Ιούλιο έως τον Οκτώβριο του 2007, και από τον Ιούνιο ως τον Ιούλιο του 2008.

Ο οργανικός και ο στοιχειακός άνθρακας επιδεικνύουν σαφώς καθορισμένο εποχικό κύκλο χαρακτηριζόμενο από καλοκαιρινό μέγιστο και χειμερινό ελάχιστο. Το μεγαλύτερο ποσοστό της μάζας τόσο του οργανικού όσο και του στοιχειακού άνθρακα αποτελείται από σωματίδια στην περιοχή συσσώρευσης, που οφείλονται κυρίως σε καύσεις (ορυκτών καυσίμων αλλά και βιομάζας) που μεταφέρονται στην περιοχή από την Κεντρική και Βορειοανατολική Ευρώπη και την περιοχή της Μαύρης Θάλασσας. Η συνεισφορά του αδρού κλάσματος στις συνολικές συγκεντρώσεις είναι της τάξης του 25% ενώ από επιπλέον μελέτη του οργανικού άνθρακα προέκυψε ότι είναι κατά $64 \pm 14\%$ υδατοδιαλυτό. Επομένως τα οργανικά αερολύματα που καταλήγουν στην περιοχή είναι κυρίως δευτερογενή, οξειδωμένα, χαμηλής πτητικότητας και αυξημένης διαλυτότητας στο νερό.

Από τις μετρήσεις των πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων, προέκυψε ότι αέριες μάζες που προέρχονται από λιγότερο επιβαρυμένες περιοχές, έχουν χαμηλότερες σωματιδιακές συγκεντρώσεις, με μεγαλύτερα μεγέθη CCN και εμφανίζουν μεγαλύτερα ποσοστά ενεργοποίησης. Πρακτικά όλα τα σωματίδια ενεργοποιούνται σε υψηλές τιμές υπερκορεσμού (0.8%), γεγονός αναμενόμενο λόγω του βαθμού οξειδωσης των αερολυμάτων. Από την κατά μέγεθος κατανομή των CCN προέκυψε ότι τα σωματίδια αποτελούν εσωτερικό μίγμα για το μεγαλύτερο μέρος της ημέρας, με μεγάλη ομοιογένεια. Μόνο κατά τις μεσημβρινές ώρες φαίνεται ότι υπάρχει μεταβολή της χημικής σύστασης που εκδηλώνεται μέσω της μείωσης του κλάσματος ενεργοποίησης, ειδικά στους χαμηλούς υπερκορεσμούς. Με την χρήση της θεωρίας Köhler, της σωματιδιακής κατανομής και συνολικής χημικής σύστασης αναπαράγονται ικανοποιητικά οι μετρούμενες συγκεντρώσεις των CCN. Λαμβάνοντας υπόψη τον υδατοδιαλυτό οργανικό άνθρακα μειώνεται το σφάλμα και η διασπορά των αποτελεσμάτων. Τέλος, από την κινητική της ανάπτυξης των σταγόνων προκύπτει ότι η παρουσία των οργανικών δεν φαίνεται να καταστέλλει τον ρυθμό πρόσληψης νερού από τα σωματίδια.

Abstract

The present work is focused on the study of the organic fraction of aerosols in the Eastern Mediterranean atmosphere and its role in the formation of cloud condensation nuclei. For the size-resolved distribution of the organic and elemental carbon a 12-stage impactor was used, whereas CCN measurements were performed by a DMT-CCN counter, with concurrent monitoring of the particle distribution of the aerosols. The distribution measurements of organic and elemental carbon took place at a natural marine site from July 2004 to February 2007 and the CCN measurements from July to October 2007 and from June to July 2008.

Both organic and elemental carbon depict a distinct seasonal variability characterized by summer maximum and winter minimum concentrations. The largest part of the total mass of the organic and elemental carbon is assigned to particles in the accumulation mode, coming from combustion (fossil fuel but also biomass burning), arriving at the area from Central and Northeastern Europe and countries surrounding the Black Sea. The contribution of the coarse fraction to the total concentrations is of 25% whilst from further investigation, $64 \pm 14\%$ of the fine organic fraction was found to be water-soluble. Hence it can be concluded that the organic aerosols that arrive in the area are mainly secondary, highly oxidized and water-soluble, and of low volatility.

From the cloud condensation nuclei measurements it was shown that air masses originating from less polluted areas, tend to have lower particle concentrations, with larger CCN and seem to be more activated. Practically all particles are activated in high supersaturations (0.8%), which is expected due to the degree of oxidation of the aerosols. From the size-resolved measurements of the CCN it can be seen that the particles are an internal mixture during most of the day, with great homogeneity. It is only around noon that a change in the chemical composition appears, manifested by a drop in the activation fraction, especially at low supersaturations. With the use of "simple" Köhler theory, size-distribution and bulk chemical composition measurements, a very satisfactory closure, of predicted and measured values, is attained. Taking into consideration the water-soluble organic carbon, the error and the scatter of the results are reduced considerably. Finally, from the droplet growth kinetics it was revealed that the presence of organics does not seem to repress the growth rate of particles, by water uptake.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ</u>	1
1.1 Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα-Γενικά χαρακτηριστικά	1
1.2 Πηγές και χημική σύσταση των αερολυμάτων	3
1.3 Ταξινόμηση αιωρούμενων σωματιδίων	6
1.4 Επίδραση των αιωρούμενων σωματιδίων στην ανθρώπινη υγεία	10
1.5 Επίδραση αερολυμάτων στο κλίμα	12
1.6 Άμεση επίδραση των αερολυμάτων στο κλίμα	15
<i>1.6.1 Σκέδαση ακτινοβολίας</i>	15
<i>1.6.2 Απορρόφηση ακτινοβολίας</i>	18
1.7 Έμμεση επίδραση των αερολυμάτων στο κλίμα	19
1.8 Πυρήνες συμπύκνωσης συννέφων (CCN)	21
1.9 Στοιχειακός και οργανικός άνθρακας	25
1.10 Πρωτογενή και δευτερογενή οργανικά αερολύματα	28
1.11 Η καύση βιομάζας ως πηγή οργανικών αερολυμάτων στην ατμό- σφαιρα	29
<i>1.11.1 Οργανικά αερολύματα και καύση βιομάζας</i>	29
<i>1.11.2 Οι διεργασίες κατά την καύση βιομάζας</i>	30
1.12 Αιωρούμενα σωματίδια στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου	33
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ</u>	37
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ</u>	41
3.1 Δειγματοληψίες	41
3.2 Μεθοδολογία/ Οργανολογία	44
<i>3.2.1 Δειγματοληψία και προσδιορισμός της κατά μέγεθος κατα- νομής του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα</i>	44
<i>3.2.2 Δειγματοληψία και προσδιορισμός χημικής σύστασης αερο- λυμάτων</i>	45
<i>3.2.3 Μέθοδος προσδιορισμού οργανικού και στοιχειακού άνθρα- κα</i>	46

3.2.4 Μέθοδος ανάλυσης υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα	51
3.2.5 Μετρητής πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων	53
3.2.6 Μετρήσεις κατανομής μεγέθους σωματιδίων	56
3.2.7 Μέθοδοι προσδιορισμού των σακχάρων σε ατμοσφαιρικά δείγματα	58

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΛΕΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΚΑΙ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

4.1 Γενικές παρατηρήσεις	63
4.1.1 Εισαγωγικά	63
4.1.2 Παρουσίαση αποτελεσμάτων	65
4.2 Αποτελέσματα οργανικού και στοιχειακού άνθρακα	66
4.2.1 Σύγκριση κρουστικών διαχωριστήρων στην δειγματοληψία	66
4.2.2 Κατά μέγεθος κατανομή οργανικού και στοιχειακού άνθρακα	70
4.2.3 Εποχική διακύμανση οργανικού, στοιχειακού και υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα	78
4.2.4 Μελέτη των συγκεντρώσεων οργανικού και στοιχειακού άνθρακα με βάση την μετεωρολογία	86
4.2.5 Εκτίμηση των πηγών του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα	89

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΛΕΤΗΣ ΠΥΡΗΝΩΝ ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗΣ ΣΥΝΝΕΦΩΝ

5.1 Εισαγωγικά	97
5.2 Βαθμονόμηση του μετρητή πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων	99
5.3 Κατά μέγεθος κατανομή των CCN	101
5.4 Χρονική διακύμανση των CCN	108
5.5 Μετρήσεις κατανομής και χημικής σύστασης των αερολυμάτων	116
5.6 Μελέτη των συγκεντρώσεων των CCN και του κλάσματος ενεργοποίησης με βάση την μετεωρολογία	121

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΚΛΑΣΜΑΤΟΣ ΚΑΙ CCN

6.1 Σύγκριση υπολογιζόμενων και μετρούμενων συγκεντρώσεων πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων	125
--	-----

6.2 Ευαισθησία σε παραμέτρους του αερολύματος	130
6.3 Κινητική του ρυθμού ανάπτυξης των σταγόνων	131
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗΣ</u>	135
<u>Βιβλιογραφία</u>	141

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα- Γενικά χαρακτηριστικά

Τα σωματίδια, ή σωματιδιακή ύλη στην ατμόσφαιρα, μπορεί να είναι στερεά ή υγρά, με διαμέτρους ανάμεσα στα 0.002 και τα 100 μ m. Το κατώτερο όριο του εύρους δεν ορίζεται ακριβώς επειδή δεν υπάρχει κάποιο αποδεκτό κριτήριο που να ορίζει το πότε ένα σύμπλεγμα μορίων εξελίσσεται σε σωματίδιο. Το ανώτερο όριο αντιστοιχεί στο μέγεθος του λεπτού ψιλόβροχου ή της πολύ λεπτής άμμου. Τα σωματίδια αυτά είναι αρκετά μεγάλα ώστε να απομακρύνονται γρήγορα από την ατμόσφαιρα και επομένως δεν παραμένουν σε αιώρηση για σημαντικό χρονικό διάστημα. Υπάρχουν φυσικά και μεγαλύτερα σωματίδια που σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα (π.χ. σταγόνες βροχής, 1 mm, και χαλάζι, 1-20 mm) όμως οι ταχύτερες διαδικασίες απομάκρυνσής τους τα αποκλείουν από τον χαρακτηρισμό τους ως ατμοσφαιρικά σωματίδια. Ως αερόλυμα χαρακτηρίζεται μια σχετικά ευσταθής διασπορά στερεών ή υγρών σωματιδίων μέσα σε αέριο. Επομένως τα αερολύματα διαφέρουν από τα σωματίδια στο ότι ένα αερόλυμα συμπεριλαμβάνει τόσο τα σωματίδια όσο και το αέριο μέσα στο οποίο βρίσκονται σε αιώρηση. Στην ατμόσφαιρα τα αιωρούμενα σωματίδια ποικίλουν ως προς τη χημική τους σύσταση, την αφθονία τους, το μέγεθος και την μορφή τους ανάλογα με το πού και το πότε απαντώνται. Υπάρχουν πολλές ιδιότητες των σωματιδίων που καθιστούν σημαντικό τον ρόλο τους στις ατμοσφαιρικές διεργασίες. Αυτές περιλαμβάνουν, εκτός από την αριθμητική τους συγκέντρωση, την μάζα τους, το μέγεθος, την χημική τους σύσταση, αεροδυναμικές και οπτικές ιδιότητες. Από αυτές, το μέγεθος είναι το πιο σημαντικό καθώς σχετίζεται όχι μόνο με την πηγή των σωματιδίων, αλλά και με τις επιπτώσεις στην υγεία, την ορατότητα και το κλίμα. Βασικός παράγοντας για τον καθορισμό όλων των παραπάνω είναι ο τρόπος δημιουργίας τους (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000).

Τα αιωρούμενα σωματίδια διακρίνονται σε πρωτογενή και δευτερογενή, ανάλογα με το αν εκπέμπονται απευθείας στην ατμόσφαιρα ή αν σχηματίζονται μέσα σε αυτήν μέσω χημικών αντιδράσεων και διεργασιών αλλαγής φάσης, από την αέρια στην σωματιδιακή, αντίστοιχα. Κατά τις διεργασίες αλλαγής φάσης, η συμπύκνωση αερίων προς σχηματισμό σωματιδίων μπορεί να γίνει είτε πάνω σε προϋπάρχοντα σωματίδια (ετερογενής πυρήνωση) ή τα αέρια μπορούν να συμπυκνωθούν απευθείας όταν έχουν υψηλό κορεσμό (ομογενής πυρήνωση). Η σχετική σημασία των πρωτογενών και δευτερογενών σωματιδίων εξαρτάται από την γεωγραφική θέση των φαινομένων που ε-

ξετάζονται, το ιδιαίτερο μίγμα εκπομπών της περιοχής και φυσικά από την ατμοσφαιρική χημεία. Με βάση την προέλευσή τους, τα σωματίδια αυτά διακρίνονται σε φυσικά και ανθρωπογενή. Από την στιγμή που εκπέμπονται ή σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα, το μέγεθος και η χημική τους σύσταση μπορεί να αλλάξει άρδην μέσω συμπύκνωσης αερίων, συσσωμάτωσης με άλλα σωματίδια, εξάτμισης αλλά και χημικών αντιδράσεων.

Οι συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα είναι της τάξης των δεκάδων ή χιλιάδων ανά κυβικό εκατοστό για τα μικρότερα σωματίδια (<1 μm) και συνήθως μικρότερες από τη μονάδα ανά κυβικό εκατοστό για τα μεγαλύτερα. Ο χρόνος ζωής τους στην ατμόσφαιρα κυμαίνεται από μερικές μέρες μέχρι και μερικές εβδομάδες και οι κύριοι μηχανισμοί απομάκρυνσής τους είναι μέσω της ξηρής εναπόθεσης στην επιφάνεια της γης και της υγρής εναπόθεσης κατά τη διάρκεια κατακρημνίσεων, καθώς τα σωματίδια είτε συμπαρασύρονται από την βροχή είτε συμμετέχουν ενεργά στον σχηματισμό σταγονιδίων μέσα στα νέφη και στην συνέχεια κατακρημνίζονται.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, τα αιωρούμενα σωματίδια μπορούν να διαδραματίσουν καθοριστικό ρόλο στην μεταβολή του παγκόσμιου κλίματος αλλά και να επηρεάσουν άμεσα την ποιότητα ζωής των ανθρώπων. Για να γίνει εφικτή η εκτίμηση της επίδρασης της ανθρώπινης δραστηριότητας στο κλίμα είναι απαραίτητη η ποσοτικοποίηση της συμμετοχής των αερολυμάτων στον καθορισμό του ενεργειακού ισοζυγίου στην ατμόσφαιρα. Σε αντίθεση με τα αέρια του θερμοκηπίου που αλληλεπιδρούν μόνο με την υπέρυθη ακτινοβολία που εξέρχεται από την γη, τα αερολύματα αλληλεπιδρούν και με την απευθείας προσπίπτουσα ηλιακή ακτινοβολία και με τον τρόπο αυτό μπορούν να επηρεάσουν την θερμοδυναμική ισορροπία στην ατμόσφαιρα και προς τις δυο κατευθύνσεις. Συγχρόνως, καθώς συμμετέχουν στην δημιουργία νεφών και καθορίζουν τον αριθμό και τον ρυθμό των κατακρημνίσεων, επηρεάζουν άμεσα την ατμοσφαιρική κυκλοφορία και τον υδρολογικό κύκλο. Φαινόμενα όπως η όξινη βροχή και ο σχηματισμός ομίχλης συσχετίζονται άμεσα με τις φυσικοχημικές ιδιότητες των αερολυμάτων. Ο περιορισμός της ορατότητας είναι ίσως η πιο άμεσα αντιληπτή έκφανση των αερολυμάτων από τους ανθρώπους. Σε περιοχές με έντονη ατμοσφαιρική ρύπανση αλλά και κατά την διάρκεια επεισοδίων σκόνης, η ορατότητα περιορίζεται σημαντικά, με επιπτώσεις μέχρι και στην αεροπλοΐα και τις συγκοινωνίες. Σημαντικότες τέλος είναι και οι επιπτώσεις των αερολυμάτων στην δημόσια υγεία, καθώς μεγάλος αριθμός επιδημιολογικών ερευνών συσχετίζουν τις υψηλές συγκεντρώ-

σεις σωματιδίων με την διαπιστωμένη έξαρση αναπνευστικών δυσλειτουργιών και αλλεργικών αντιδράσεων, στον πληθυσμό έντονα ρυπασμένων περιοχών.

1.2 Πηγές και χημική σύσταση των αερολυμάτων

Η χημική σύσταση των αερολυμάτων καθορίζεται κυρίως από τον τρόπο σχηματισμού τους και ποικίλει ανάλογα με τις πηγές από όπου προέρχονται. Σημαντικό ρόλο επίσης παίζει και η απόσταση από τις πηγές εκπομπής καθώς κατά την παραμονή τους στην ατμόσφαιρα τα αιωρούμενα σωματίδια αλληλεπιδρούν με το περιβάλλον με αποτέλεσμα την αλλαγή της σύστασής τους. Οι πηγές των αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα καθορίζουν σημαντικά και το μέγεθος των σχηματιζόμενων σωματιδίων, και μπορούν να διαχωριστούν στις φυσικές και τις ανθρωπογενείς πηγές.

Σημαντικές φυσικές πηγές θεωρούνται οι ξηρές άνυδρες περιοχές, η θάλασσα, τα ηφαίστεια, η καύση βιομάζας και οι αντιδράσεις πρόδρομων αερίων ενώσεων που εκπέμπονται με φυσικό τρόπο. Τα σωματίδια που προέρχονται από φυσικές πηγές, όπως η ορυκτή σκόνη, έχουν γενικά εύρος διαμέτρου που κυμαίνεται περίπου στα 10 μm και αποτελείται κυρίως από στοιχεία που βρίσκονται στον φλοιό της γης, όπως το πυρίτιο, το αλουμίνιο, ο σίδηρος, το ασβέστιο και το μαγνήσιο. Σωματίδια σχηματίζονται επίσης στην επιφάνεια της θάλασσας όταν σκάνε φυσαλίδες και τα σωματίδια αυτά μεταφέρονται στην στεριά. Παρόλο που περισσότερο από το 50% των σωματιδίων αυτών έχουν διαμέτρους $>3 \mu\text{m}$, πρόσφατες μελέτες υποδεικνύουν ότι σχηματίζεται επίσης και σημαντικός αριθμός σωματιδίων με διαμέτρους $<1 \mu\text{m}$. Η χημική σύσταση των σωματιδίων θαλάσσιας προέλευσης περιλαμβάνει στοιχεία που απαντώνται στο θαλασσινό νερό, όπως χλώριο, νάτριο, μαγνήσιο, θείο, κάλιο και ασβέστιο, αλλά και οργανικά συστατικά που περιλαμβάνουν ιούς, βακτήρια κ.ά. Οι βιολογικές εκπομπές σωματιδίων προέρχονται από τα δέντρα και τα φυτά και περιλαμβάνουν διάφορα προϊόντα αποσάθρωσης, σπόρους και γύρη. Επιπλέον πολλές πτητικές οργανικές ενώσεις, όπως το ισοπρένιο και τα τερπένια μπορούν να αντιδράσουν στην ατμόσφαιρα και να δημιουργήσουν δευτερογενή μικρά σωματίδια. Τέλος, οι ηφαιστειακές εκρήξεις αλλά και η καύση βιομάζας μπορούν να παράγουν μεγάλα ποσοστά σωματιδίων, τα οποία στην περίπτωση της καύσης βιομάζας είναι στο εύρος των αναπνεύσιμων σωματιδίων, με διαμέτρους από 0.1 έως 1 μm (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). Δευτερογενή αερολύματα από φυσικές πηγές είναι επίσης τα θειικά που προέρχονται από βιολογική δραστηριότητα, τα θειικά που παράγονται από ηφαιστειακό SO_2 και τα νιτρικά που παράγονται από τα NO_x από το έδαφος. Οι ανθρωπογενείς πηγές αερολυμάτων μπορούν να

κατηγοριοποιηθούν σε τέσσερις βασικές κατηγορίες, ανάλογα με το είδος της ανθρώπινης δραστηριότητας: καύση ορυκτών καυσίμων, βιομηχανική δραστηριότητα, μεταφορές και μη βιομηχανικές δραστηριότητες (οικοδομικές εργασίες, αγροτικές εργασίες, εμπρησμοί κλπ.). Ανθρωπογενή αερολύματα είναι η βιομηχανική σκόνη, η αιθάλη, δευτερογενώς σχηματιζόμενα σωματίδια από SO_2 , NO_x και οργανικές πτητικές ενώσεις προερχόμενες από ανθρώπινες δραστηριότητες.

Τα αιωρούμενα σωματίδια αποτελούνται από ανόργανα συστατικά και οργανική ύλη σε συνδυασμό που ποικίλει. Κατά κύριο λόγο περιέχουν ενώσεις του θείου, του αζώτου και του άνθρακα, το νάτριο, το χλώριο, διάφορα ιχνοστοιχεία και νερό. Ο άνθρακας εμφανίζεται στα αερολύματα με δυο μορφές, τον οργανικό και τον στοιχειακό, ο οποίος αναφέρεται στην βιβλιογραφία και ως μαύρος άνθρακας ή αιθάλη. Η οργανική σωματιδιακή ύλη αποτελείται από ένα μίγμα διαφόρων οργανικών ενώσεων και είτε εκπέμπεται απευθείας ως σωματιδιακή φάση είτε σχηματίζεται από συμπύκνωση πρόδρομων αέριων ενώσεων. Στις πρόδρομες αέριες πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC), η αέρια και η σωματιδιακή φάση μπορεί να συνυπάρχουν αλλά μόνο οι ανώτεροι υδρογονάνθρακες μπορούν να περάσουν στην σωματιδιακή φάση. Σε αντίθεση με τον οργανικό, ο στοιχειακός άνθρακας μπορεί να παραχθεί μόνο κατά τη διάρκεια διαδικασιών καύσης και κατά συνέπεια είναι μόνο πρωτογενής. Το οργανικό κλάσμα της σωματιδιακής μάζας είναι πολύ σημαντικό ιδιαίτερα σε αστικές περιοχές ακόμα και για τα μικρότερα σωματίδια (Putaud et al., 2004). Η συμμετοχή του στοιχειακού άνθρακα φαίνεται να είναι μεγάλη στα αστικά και βιομηχανικά κέντρα αλλά σε απομακρυσμένες περιοχές η συμμετοχή του στην σωματιδιακή μάζα δεν ξεπερνάει το 1% (Heintzenberg, 1989).

Πολύ μεγάλη συμμετοχή στην συνολική σωματιδιακή μάζα έχουν και οι ενώσεις που περιέχουν θείο. Ποσοστό 90% ή και περισσότερο του θείου που περιέχεται στα ορυκτά καύσιμα εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα υπό την μορφή διοξειδίου του θείου (SO_2) κατά την διάρκεια της καύσης. Φυσικές εκπομπές θειούχων ενώσεων στην ατμόσφαιρα προκύπτουν από ποικίλες πηγές, όπως οι ηφαιστειακές εκρήξεις, ο θαλάσσιος ψεκασμός και οι βιογενείς διεργασίες. Μεγαλύτερο ποσοστό του ηφαιστειακού θείου εκπέμπεται ως SO_2 , με μικρότερα και μεταβλητά ποσά υδρόθειου (H_2S) και διμέθυλοσουλφιδίου (CH_3SCH_3). Ο θαλάσσιος ψεκασμός περιέχει θειικά, μέρος των οποίων μπορεί να μεταφερθεί και στην στεριά. Βιογενείς διεργασίες εκπέμπουν αναγμένες μορφές θείου, συμπεριλαμβανομένου του υδρόθειου και του διμέθυλοσουλφιδίου, με μικρότερα ποσοστά διθειάνθρακα (CS_2), διμέθυλδισουλφιδίου (CH_3SSCH_3), καρβονυλοσουλφιδίου (COS) και μέθυλμερκαπτάνης (CH_3SH) (Finlayson-Pitts and Pitts,

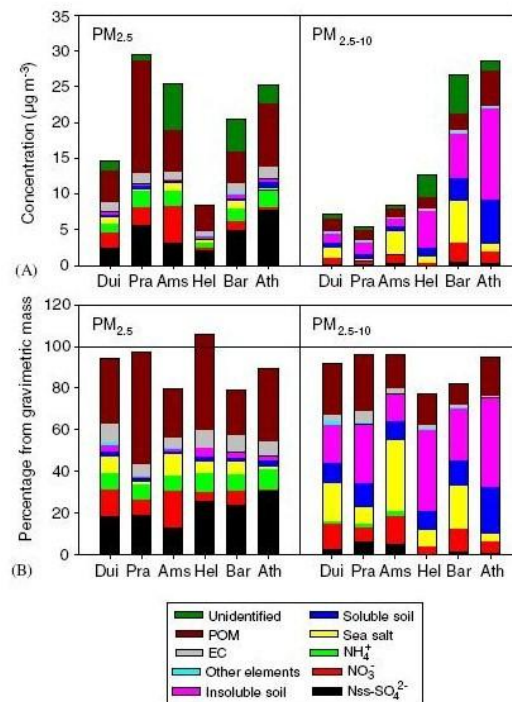
2000). Αυτές οι αναγμένες ενώσεις του θείου φωτοοξειδώνονται προς SO_2 στα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας που με την σειρά του οξειδώνεται προς θειικά. Σε οποιαδήποτε γεωγραφική θέση οι θειικές ενώσεις αποτελούν σημαντικό μέρος της συνολικής σωματιδιακής μάζας (Heintzenberg, 1989) ενώ σε απομακρυσμένες περιοχές αποτελούν το κύριο συστατικό ιδιαίτερα των μικρών σωματιδίων. Το ίδιο συμβαίνει και πάνω από θαλάσσιες περιοχές, καθώς η θάλασσα αποτελεί μια τεράστια πηγή διμέθυλοσουλφιδίου με αποτέλεσμα τα σωματίδια στο στρώμα ανάμιξης να αποτελούνται κυρίως από θείο.

Οι ενώσεις του αζώτου που απαντώνται στη σωματιδιακή φάση παράγονται κυρίως δευτερογενώς. Οι αέριες ενώσεις του αζώτου με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα είναι το μοριακό άζωτο (N_2), το υποξείδιο του αζώτου (N_2O) που παράγεται κυρίως από μικροβιολογική δραστηριότητα στο υπέδαφος και η αμμωνία (NH_3) που έχει ως κύριες πηγές τα περιττώματα ζώων, τα γεωργικά λιπάσματα και τη βιομηχανία. Στην ατμόσφαιρα παράγεται διοξείδιο του αζώτου (NO_2) μέσω χημικών διεργασιών (οξειδωση NO από όζον) και φυσικών διεργασιών (πχ. κεραυνοί) που στην συνέχεια αντιδρά με ρίζες υδροξυλίου σχηματίζοντας νιτρικό οξύ. Το νιτρικό οξύ (HNO_3) μπορεί να περάσει στην σωματιδιακή φάση αντιδρώντας με αμμωνία και σχηματίζοντας νέο σωματίδιο ή μέσω αντιδράσεων με άλατα.

Γενικά, σε δείγματα ατμοσφαιρικών σωματιδίων μπορούν να ανιχνευτούν πάνω από 40 διαφορετικά στοιχεία (Seinfeld and Pandis, 1998). Οι συγκεντρώσεις αυτών των στοιχείων εξαρτώνται σημαντικά από την εγγύτητα από τις πηγές τους και μπορούν να διαφέρουν μέχρι και τρεις τάξεις μεγέθους ανάλογα με την γεωγραφική θέση. Συνηθέστερα απαντώνται ο σίδηρος, ο χαλκός και ο μόλυβδος, ενώ στοιχεία όπως το κοβάλτιο και ο υδράργυρος χαρακτηρίζονται από πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Η θάλασσα αποτελεί σημαντική πηγή χλωρίου και νατρίου στην ατμόσφαιρα. Το θαλάσσιο άλας μεταφέρεται στην ατμόσφαιρα μέσω φυσικών διεργασιών, από φυσαλίδες θαλασσινού νερού που σκάνε ή από τον αφρό που ο αέρας ανακόπτει από την επιφάνεια. Η θάλασσα αποτελεί επίσης σημαντική πηγή και για άλλα στοιχεία όπως το βρώμιο και το μαγνήσιο. Αν και όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, το θείο είναι το κύριο συστατικό των σωματιδίων στις θαλάσσιες περιοχές, στα μεγάλα σωματίδια σημαντικό μέρος της μάζας αποτελείται από χλώριο και νάτριο, ενώ σε περιοχές που επηρεάζονται από μεταφορά σκόνης από παρακείμενες ερήμους, σημαντικό μέρος της μάζας οφείλεται στα ορυκτά στοιχεία (Fe , Si , Al) και το ασβέστιο.

Η χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων διαφοροποιείται έντονα ανάλογα με το μέγεθός τους. Υπάρχουν έτσι συστατικά που μπορούν να ανιχνευτούν σε

όλο το εύρος μεγεθών των σωματιδίων, όπως είναι οι ενώσεις του αζώτου, αλλά υπάρχουν και συστατικά που αποτελούν σημαντικό ποσοστό της σωματιδιακής μάζας μόνο στα μεγαλύτερα σωματίδια, όπως η ορυκτή σκόνη (Σχήμα 1.1). Για την μελέτη των αιωρούμενων σωματιδίων αποτελεί πολύ σημαντική πληροφορία το πώς κατανέμεται η σωματιδιακή μάζα ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων. Δεν αρκεί, επομένως, μόνο η γνώση της χημικής τους σύστασης αλλά είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε και το πώς κατανέμονται τα διάφορα σωματίδια στον σωματιδιακό πληθυσμό.



Σχήμα 1.1: Οι μέσες συγκεντρώσεις μάζας (A) και σχετικές συνεισφορές (B) εννέα χημικών συστατικών στα κλάσματα $\text{PM}_{2.5}$ και $\text{PM}_{2.5-10}$ σε έξι ευρωπαϊκές πόλεις (Sillanpää et al., 2006).

1.3 Ταξινόμηση αιωρούμενων σωματιδίων

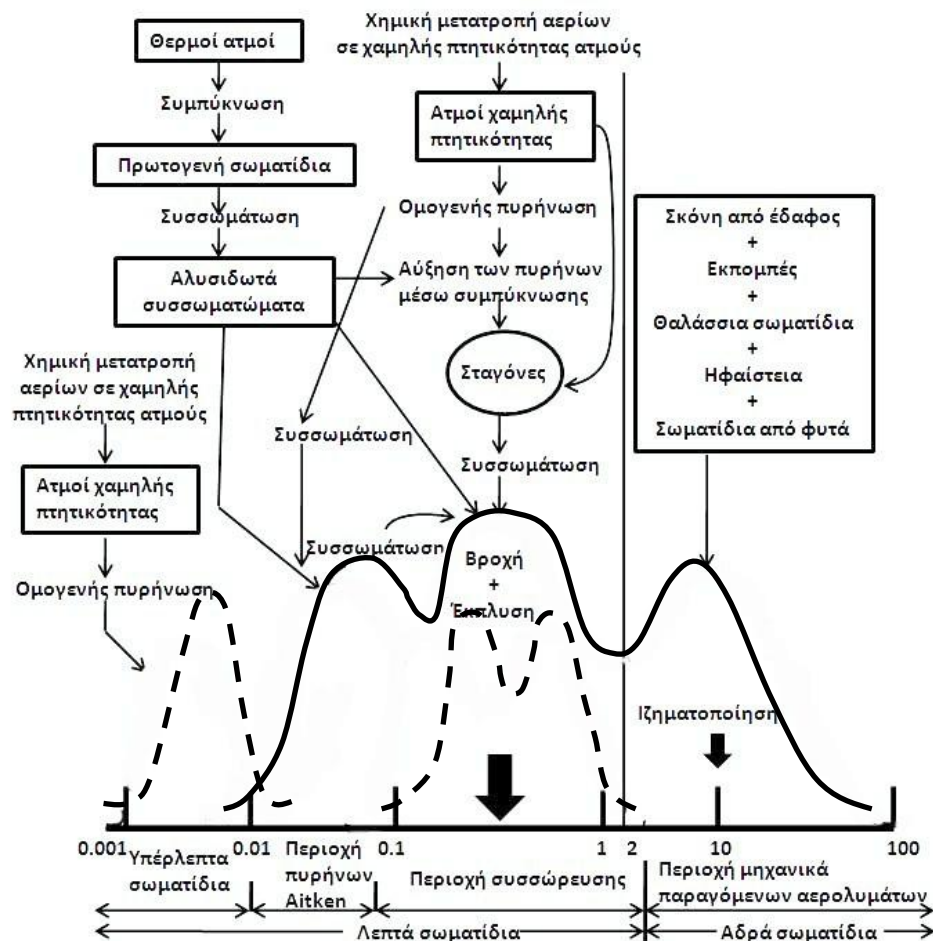
Στην ατμόσφαιρα, είτε πρόκειται για αστικές είτε για απομακρυσμένες περιοχές, πάντα περιέχονται σημαντικές συγκεντρώσεις σωματιδίων που μπορούν να φτάσουν μέχρι και τα 10^8 cm^{-3} . Τα σωματίδια αυτά μπορούν να έχουν διαμέτρους που να ανήκουν οπουδήποτε μέσα στο εύρος ανάμεσα στα μοριακά συσσωματώματα μέχρι και τα $\sim 100 \mu\text{m}$. Καθώς το μέγεθος των σωματιδίων παίζει σημαντικό ρόλο τόσο στην χημεία και την φυσική της ατμόσφαιρας όσο και στις συνέπειες αυτών, είναι απαραίτητη η γνώση της κατανομής των μεγεθών τους. Επειδή στην ατμόσφαιρα υπάρχει πολύ μεγαλύτερος αριθμός μικρών σωματιδίων απ' ότι μεγάλων, η γραμμική απεικόνιση του αριθμού των σωματιδίων (ΔM) σε σχέση με επιλεγμένα διαστήματα διαμέτρου

(ΔD) θα έδινε μια πολύ στενή κορυφή χωρίς την δυνατότητα λεπτομερειακής διαφοροποίησης. Για τον λόγο αυτό στην κατανομή των διαμέτρων των σωματιδίων υιοθετείται η λογαριθμική κλίμακα, η οποία επιτρέπει την απεικόνιση πολύ μεγαλύτερου εύρους μεγεθών από την γραμμική κλίμακα διαμέτρου. Γενικά, τα σωματίδια στην ατμόσφαιρα απαντώνται σε ένα εύρος τεσσάρων τάξεων μεγέθους και εμπίπτουν σε μία από τις 4 κατηγορίες, οι οποίες φαίνονται συνοπτικά στο Σχήμα 1.2, σε συνδυασμό με τις κύριες πηγές τους και τις διαδικασίες απομάκρυνσής τους (Seinfeld and Pandis, 1998).

Η βασική διάκριση των αιωρούμενων σωματιδίων είναι αυτή ανάμεσα στα αδρά σωματίδια, με διάμετρο μεγαλύτερη των 2 μm και τα λεπτά σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των 2 μm . Τα αδρά σωματίδια παράγονται συνήθως από μηχανικές διεργασίες όπως η λειοτρίβηση και η διάβρωση. Συνεπώς είναι σχετικά μεγάλα σε μέγεθος και απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα μέσω καθίζησης αρκετά γρήγορα, έχοντας μικρούς χρόνους ζωής. Τα σωματίδια αυτά μπορούν επίσης να απομακρυνθούν μέσω κατακρημνίσεων. Μεγάλες συγκεντρώσεις παρατηρούνται σε περιοχές όπου έχουμε απευθείας εκπομπή τέτοιων σωματιδίων, όπως οι παραθαλάσσιες περιοχές όπου έχουμε σωματίδια άλατος ή οι άνυδρες περιοχές όπου εκπέμπεται ορυκτή σκόνη. Στην ατμόσφαιρα μπορεί να προκύψει μεταφορά αδρών σωματιδίων σε μεγάλες αποστάσεις, μέσω διεργασιών κατακόρυφης μεταφοράς στην ελεύθερη τροπόσφαιρα και να παρατηρηθούν υψηλές συγκεντρώσεις μακριά από τις πηγές τους. Από χημικής άποψης η σύστασή τους αντικατοπτρίζει την πηγή τους, επομένως κυριαρχούν ανόργανα συστατικά, όπως ορυκτή σκόνη, θαλάσσιο αλάτι και πλειοψηφία βιολογικών σωματιδίων όπως γύρη και σπόροι. Παρόλ' αυτά πρέπει να τονιστεί ότι δεν είναι απαραίτητο ότι ενώσεις και στοιχεία που σχετίζονται με τέτοιους μηχανισμούς και διεργασίες να βρίσκονται αποκλειστικά στην τάξη των αδρών σωματιδίων.

Τα λεπτά σωματίδια με την σειρά τους, διακρίνονται στα υπέρλεπτα και τα σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης. Τα υπέρλεπτα σωματίδια διαχωρίζονται περαιτέρω ανάλογα με το μέγεθός τους στα σωματίδια της περιοχής πυρήνωσης με διάμετρο μικρότερη των 20 nm και στα σωματίδια Aitken με διάμετρο από 20 έως 100 nm. Τα σωματίδια στην περιοχή συσσώρευσης έχουν διάμετρο από 100 nm έως 2 μm και σχηματίζονται κυρίως από συμπύκνωση ατμών χαμηλής πτητικότητας καθώς και από συνάθροιση μικρότερων σωματιδίων της περιοχής πυρήνωσης είτε μεταξύ τους, είτε πιθανότερα με μεγαλύτερα σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης. Εξαιτίας της φύσης των πηγών τους, τα σωματίδια στην περιοχή συσσώρευσης περιέχουν συνήθως πολύ

περισσότερα οργανικά συστατικά απ' ότι τα αδρά σωματίδια, καθώς και διαλυτά ανόργανα ιόντα, όπως NH_4^+ , NO_3^- και SO_4^{2-} (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000).



Σχήμα 1.2: Σχηματική απεικόνιση κατανομής ατμοσφαιρικών σωματιδίων (πηγή Seinfeld and Pandis, 1998).

Συνήθως οι κατανομές των σωματιδίων εμφανίζουν μόνο μια κορυφή στην περιοχή συσσώρευσης, υπάρχουν όμως και πολλές περιπτώσεις στις οποίες εμφανίζονται δυο κορυφές. Για παράδειγμα, οι John et al. (1990) παρατήρησαν δυο κορυφές στην κλασσική περιοχή συσσώρευσης, μια στα 0.2 ± 0.1 και μια στα $0.7 \pm 0.2 \mu\text{m}$, σε μελέτη σωματιδίων σε σχετικά ρυπασμένη αστική περιοχή. Αυτή η κατανομή με δυο μέγιστα αποδίδεται στις διαφορετικές πηγές των σωματιδίων. Η καύση σε υψηλές θερμοκρασίες παράγει σωματίδια στην περιοχή Aitken και την περιοχή συσσώρευσης. Για παράδειγμα, η μέση διάμετρος σωματιδίων που εκπέμπονται από ποικίλες πηγές καύσης, συμπεριλαμβανομένων των αποτεφρωτήρων, λεβήτων, αυτοκινήτων και φορτηγών είναι τυπικά της τάξης των 0.05 έως 0.35 μm . Ο σχετικός αριθμός των σωματιδίων στην περιοχή πυρήνωσης Aitken σε σχέση με την περιοχή συσσώρευσης εξαρτάται από την διαδικασία καύσης και τις συνθήκες αραιώσης (Ondov and Wexler, 1998). E-

πειδή τα σωματίδια που παράγονται μέσω διαδικασιών καύσης υψηλής θερμοκρασίας περιέχουν υγροσκοπικές ενώσεις, ατμός μπορεί να εξατμιστεί ή να προσροφηθεί, ανάλογα με τις ατμοσφαιρικές συνθήκες. Επιπλέον τα σωματίδια μπορούν να δεσμευτούν από σύννεφα και ομίχλη. Το νερό που έχει συμπυκνωθεί προσφέρει ένα μέσο στο οποίο μπορούν να λάβουν χώρα ατμοσφαιρικές αντιδράσεις που παράγουν προϊόντα χαμηλής πτητικότητας, με χαρακτηριστικό παράδειγμα την οξειδωση του διοξειδίου του θείου σε θειικά. Όταν το νερό εξατμιστεί, το σωματίδιο που απομένει περιέχει αυτό το πρόσθετο υλικό και έχει αποκτήσει μεγαλύτερο μέγεθος.

Τα σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης αντιπροσωπεύουν ένα πολύ μικρό ποσοστό του ολικού αριθμού σωματιδίων (μόλις το 5%), αλλά σημαντικό μέρος της μάζας του αερολύματος (50%). Επειδή έχουν μικρό μέγεθος και δεν καθιζάνουν γρήγορα, απομακρύνονται κατά την ενσωμάτωσή τους σε σταγονίδια νεφών και την κατακρήμνισή τους κατά την βροχόπτωση. Εναλλακτικά μπορούν να υποστούν οριζόντια μεταφορά και τυρβώδη διάχυση στις επιφάνειες και να απομακρυνθούν ως ξηρή εναπόθεση. Ως αποτέλεσμα των παραπάνω, έχουν πολύ μεγαλύτερους χρόνους ζωής από τα αδρά σωματίδια, γεγονός που σε συνδυασμό με τις επιπτώσεις τους στην ορατότητα, τον σχηματισμό νεφών και την υγεία, τα καθιστά σημαντικότερα στην ατμοσφαιρική χημεία. Οι αριθμητικές συγκεντρώσεις αερολυμάτων με διαμέτρους μικρότερες των 10 nm είναι γενικά πολύ μικρές, καθώς έχουν την τάση να συσσωματώνονται προς σχηματισμό μεγαλύτερων σωματιδίων. Ο ρυθμός συνάθροισης των σωματιδίων στην περιοχή πυρήνωσης με τα μεγαλύτερα σωματίδια είναι συνήθως πολύ μεγαλύτερος εξαιτίας του συνδυασμού της μεγάλης κινητικότητας των μικρών σωματιδίων και της μεγαλύτερης στοχευόμενης επιφάνειας των μεγαλύτερων σωματιδίων. Τα σωματίδια της περιοχής πυρήνωσης Aitken με $0.01 < D < 0.08 \mu m$ προέρχονται από μετατροπή αερίων σε σωματίδια, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, καθώς και από διαδικασίες καύσης, όπου θερμοί, κορεσμένοι ατμοί σχηματίζονται και στην συνέχεια συμπυκνώνονται. Η παρατήρηση υψηλών συγκεντρώσεων στην περιοχή πυρήνωσης είναι ενδεικτική σχηματισμού νέων σωματιδίων (new particle formation, NPF). Τα σωματίδια αυτά δρουν ως πυρήνες για την συμπύκνωση αερίων συστατικών με χαμηλή πίεση ατμών, που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του μεγέθους τους στην περιοχή συσσώρευσης. Ο χρόνος ζωής αυτών των σωματιδίων είναι μικρός, μερικές φορές της τάξης των λεπτών, καθώς συσσωματώνονται ταχύτατα (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000).

1.4 Επίδραση των αιωρούμενων σωματιδίων στην ανθρώπινη υγεία

Η σωματιδιακή ρύπανση σε μια αστική περιοχή δεν είναι μονάχα ένα πρόβλημα αισθητικής εξαιτίας της καλούμενης «αιθαλομίχλης» που δημιουργείται, αλλά και ένα σημαντικό θέμα που αφορά την ανθρώπινη υγεία. Η αναπνοή αποτελεί έναν από τους κυριότερους τρόπους έκθεσης του ανθρώπου σε επικίνδυνες για την υγεία του ουσίες. Επιδημιολογικές έρευνες και πειραματικά δεδομένα αποδεικνύουν τη σύνδεση ανάμεσα στα προβλήματα που αντιμετωπίζουν στην αναπνευστική τους λειτουργία οργανισμοί, μεταξύ των οποίων φυσικά και ο άνθρωπος, και στη συγκέντρωση των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα αστικών περιοχών. Οι εκπομπές σωματιδίων στην ατμόσφαιρα μιας αστικής περιοχής προέρχονται κυρίως από την κυκλοφορία των τροχοφόρων οχημάτων, την καύση ορυκτών καυσίμων στα μέσα μεταφοράς και στην κεντρική θέρμανση των κτιρίων, τις βιομηχανικές διαδικασίες, την διαχείριση στερεών και υγρών αποβλήτων καθώς και από τα μεγάλα δημόσια ή ιδιωτικά έργα (π.χ. οικοδομική δραστηριότητα, έργα οδοποιίας).

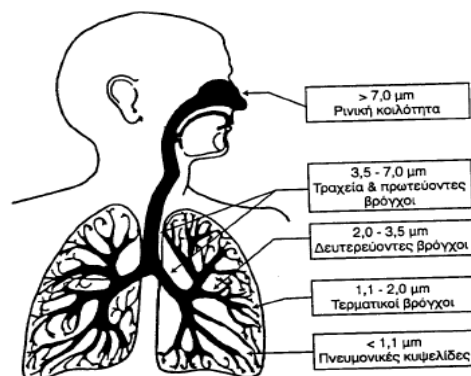
Το πρώτο και από τα πιο γνωστά επεισόδιο ατμοσφαιρικής ρύπανσης που οφειλόταν στην υψηλή συγκέντρωση αερολυμάτων συνέβη το 1952 στο Λονδίνο, κατά τη διάρκεια του οποίου έχασαν τη ζωή τους αρκετοί πολίτες από αναπνευστικά και καρδιαγγειακά αίτια (Ministry of Health, London, 1954). Το επεισόδιο αυτό συνέβη εξαιτίας της ανεξέλεγκτης χρήσης του κάρβουνου ως μέσο για την παραγωγής ενέργειας μέχρι τα πρώτα χρόνια μετά τον Β' Παγκόσμιο Πόλεμο. Η τεράστια χρησιμοποίησή του μέχρι εκείνα τα χρόνια για βιομηχανική αλλά και οικιακή χρήση οδήγησε σε πολλές περιπτώσεις στην εκδήλωση επεισοδίων ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Σε αυτό συνέτεινε και η θερμοκρασιακή αναστροφή κοντά στο έδαφος, έχοντας ως αποτέλεσμα την παραμονή του καπνού και των σωματιδίων κοντά στην επιφάνεια του εδάφους. Έτσι ο αέρας καταλήγει να περιέχει σκόνη, διοξείδιο του θείου και ένα πλήθος άλλων οξειδωτικών και τοξικών ανόργανων και οργανικών χημικών ουσιών σε μεγάλες συγκεντρώσεις.

Από τα σωματίδια της ατμόσφαιρας, τα πλέον επικίνδυνα για τον ανθρώπινο οργανισμό είναι τα λεπτά (fine) και τα υπέρλεπτα (ultrafine) σωματίδια καθώς αυτά έχουν διάμετρο ικανή ώστε να διεισδύσουν, μέσω της διαδικασίας της αναπνοής, βαθιά στις κυψελίδες του ανθρώπινου πνεύμονα, δημιουργώντας έτσι μια σειρά από προβλήματα υγείας. Τα σωματίδια αυτά σήμερα παράγονται από τις καύσεις για την κίνηση των τροχοφόρων οχημάτων και από άλλες ανθρωπογενείς δραστηριότητες και τα επίπεδα

τους ειδικά στα μεγάλα αστικά κέντρα έχουν προβληματίσει ιδιαίτερα τους ερευνητές. Μάλιστα, πρόσφατες επιδημιολογικές μελέτες δείχνουν ότι μια πιθανή αύξηση στη συγκέντρωση των εισπνεύσιμων σωματιδίων κατά $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ θα προκαλέσει αύξηση 1% στην πρόωρη θνησιμότητα (Schwartz J., 1994, Dockery et al., 1993).

Τα αιωρούμενα σωματίδια, ανάλογα με το μέγεθος τους, εισέρχονται μέχρι τη ρινική, την τραχειοβρογχική κοιλότητα, στους πρώτους βρόγχους του πνεύμονα, μέχρι και τις πνευμονικές κυψελίδες. Τα μεγαλύτερα σωματίδια διαμέτρου από 7 έως 10 μικρόμετρα, κατακάθονται στη γη σχετικά γρήγορα εξαιτίας του βάρους τους. Τα μικρότερα σωματίδια μέχρι 2.5 μικρόμετρα ($\text{PM}_{2.5}$), μένουν στην ατμόσφαιρα για μεγάλα χρονικά διαστήματα πριν κατακαθίσουν στο έδαφος, ενώ τα πολύ μικρά σωματίδια μέχρι 0,1 μικρόμετρα, μπορεί να αιωρούνται διαρκώς έως να προσροφηθούν κάπου ή να συσσωματωθούν μεταξύ τους σε μεγαλύτερα μεγέθη. Σωματίδια μικρότερα του ενός μικρομέτρου εισέρχονται ευκολότερα στον ανθρώπινο οργανισμό και είναι σχεδόν αδύνατο να αποβληθούν από αυτόν. Στο Σχήμα 1.3 φαίνεται η ικανότητα αναπνευστικής διείσδυσης των σωματιδίων ανάλογα με το μέγεθός τους. Συνοπτικά:

- $>11\mu\text{m}$ → δεν διεισδύουν στο αναπνευστικό σύστημα
- $7-11\mu\text{m}$ → εισχωρούν στην ρινική κοιλότητα
- $4.7-11\mu\text{m}$ → εισχωρούν στον φάρυγγα
- $3.3-4.7\mu\text{m}$ → εισχωρούν στην τραχεία
- $2.1-0.65\mu\text{m}$ → εισχωρούν στους βρόγχους και στα βρογχιόλια
- $0.43-0.65\mu\text{m}$ → εισχωρούν στις κυψελίδες του πνεύμονα



Σχήμα 1.3: Ικανότητα αναπνευστικής διείσδυσης των αιωρούμενων σωματιδίων (Χημεία Περιβάλλοντος, University Studio Press).

Το μέγεθος των σωματιδίων είναι σημαντικό, καθώς αυτό είναι που καθορίζει το σημείο της αναπνευστικής οδού όπου θα εναποτεθεί το σωματίδιο, καθώς και το πόσο γρήγορα και με ποιο τρόπο θα απομακρυνθεί. Ωστόσο πολύ σημαντικός παράγοντας είναι και η χημική σύσταση του αερολύματος. Η χημική σύσταση είναι εκείνη που

καθορίζει κατά κύριο λόγο το πώς θα αντιδράσει ένα ανθρώπινο όργανο ή σημείο όταν έρθει σε επαφή με τα σωματίδια. Γνωρίζουμε ότι πολλά σωματίδια λειτουργούν ως μεταφορείς άλλων σωματιδίων ή αερίων χημικών ουσιών τα οποία απορροφώνται ή προσροφώνται στο αρχικό σωματίδιο. Αυτά τα μεταφερόμενα χημικά είδη μπορούν υπό προϋποθέσεις να λειτουργήσουν ως ενεργοποιητές για τη πρόκληση ποικίλων προβλημάτων υγείας, όπως καρδιοαγγειακά, αναπνευστικά και πνευμονικά νοσήματα (άσθμα, πνευμοκονίαση) και καρκινογενέσεις, ενώ αερολύματα που περιέχουν οργανικές ενώσεις προκαλούν πολλές φορές αλλεργικές παθήσεις. Ουσιαστικά όμως ακόμη δεν έχει πλήρως διασαφηνιστεί εάν το πλήθος των σωματιδίων, η διάμετρός τους, η χημική τους σύσταση ή συνδυασμός αυτών επενεργούν στη δημιουργία των παρατηρούμενων προβλημάτων υγείας (Oberdorster et al., 1995).

Στη χώρα μας ισχύουν τα νομοθετημένα όρια προστασίας της ανθρώπινης υγείας για το ρύπο των αιωρούμενων σωματιδίων, σύμφωνα με αυτά που έχουν καθιερωθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση. Με βάση την οδηγία – πλαίσιο για την ατμοσφαιρική ρύπανση 1996/62/EK και την θυγατρική της 1999/30/EK, για τις οριακές τιμές των αιωρούμενων σωματιδίων (PM 10) στην ατμόσφαιρα, έχουν θεσπιστεί τα όρια που απεικονίζονται στον παρακάτω πίνακα. Αξίζει να σημειωθεί ότι για τα PM2.5 έχουν θεσπιστεί τα απόλυτα ανώτερα όρια σε ξεχωριστό κανονιστικό πλαίσιο από τους υπόλοιπους ρύπους με βάση την οδηγία 2005/0183/EK.

Ρύπος	Οριακή τιμή	Έτος ισχύος	Ενδεικτική οριακή τιμή για προετοιμασία			
			2001	2002	2003	2004
Αιωρούμενα σωματίδια PM 10	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Μέση ημερήσια τιμή, της οποίας η συχνότητα εμφάνισης δεν πρέπει να υπερβαίνει τις 35 φορές ανά έτος	1/1/2005	70	65	60	55
	40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ μέση ετήσια τιμή	1/1/2005	46.4	44.8	43.2	41.6
PM 2.5	25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$					

Πίνακας 1.4 : Θεσμοθετημένες οριακές τιμές των αιωρούμενων σωματιδίων.

1.5 Επίδραση αερολυμάτων στο κλίμα

Στην ατμόσφαιρα της γης μπορούμε να θεωρήσουμε δυο βασικές ακτινικές ροές που αντιπροσωπεύουν την εισερχόμενη ροή ακτινοβολίας προς την επιφάνεια της γης, και την εξερχόμενη προς το διάστημα ακτινοβολία. Η εισερχόμενη ακτινοβολία

αποτελείται από μήκη κύματος που κυμαίνονται από το υπέρυθρο μέχρι το υπεριώδες και προκαλεί θέρμανση της ατμόσφαιρας ενώ η εξερχόμενη ακτινοβολία είναι η επανεκπεμπόμενη από την επιφάνεια της γης, θερμική (υπέρυθρη) ακτινοβολία και προκαλεί ψύξη. Ως ενεργειακή διαταραχή (radiative forcing) στην ατμόσφαιρα ορίζεται ως η μεταβολή στην συνολική μέση ροή ακτινοβολίας στην τροπόπαυση, εξαιτίας μιας προκαθορισμένης διαταραχής σε μια συγκεκριμένη ατμοσφαιρική παράμετρο. Η μεταβολή αυτή που συνήθως εκφράζεται σε Wm^{-2} μπορεί να είναι είτε στην εισερχόμενη είτε στην εξερχόμενη ακτινοβολία (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). Η ενεργειακή διαταραχή μπορεί να οφείλεται σε εξωγενείς παράγοντες, όπως η μεταβολή της ηλιακής δραστηριότητας, ή ενδογενείς παράγοντες, όπως π.χ. ηφαιστειακή δραστηριότητα. Η χρήση της ροής στην τροπόπαυση για τον ορισμό της ενεργειακής διαταραχής θεωρείται πρόποσα, εξαιτίας της ταχύτερης κατακόρυφης ανάμιξης και διαδικασιών μεγάλης κλίμακας μέσα στην τροπόσφαιρα, που συνδέουν άμεσα την τροπόσφαιρα και την επιφάνεια της Γης (Wang et al., 1995). Συνεπώς, η απορροφούμενη στην τροπόσφαιρα ενέργεια θεωρείται ότι έχει ως αποτέλεσμα την θέρμανση της επιφάνειας της γης, και η μεταβολή της ροής στην τροπόπαυση μπορεί να χρησιμοποιηθεί στον υπολογισμό της αλλαγής της επιφανειακής θερμοκρασίας (Ramanathan, 1976).

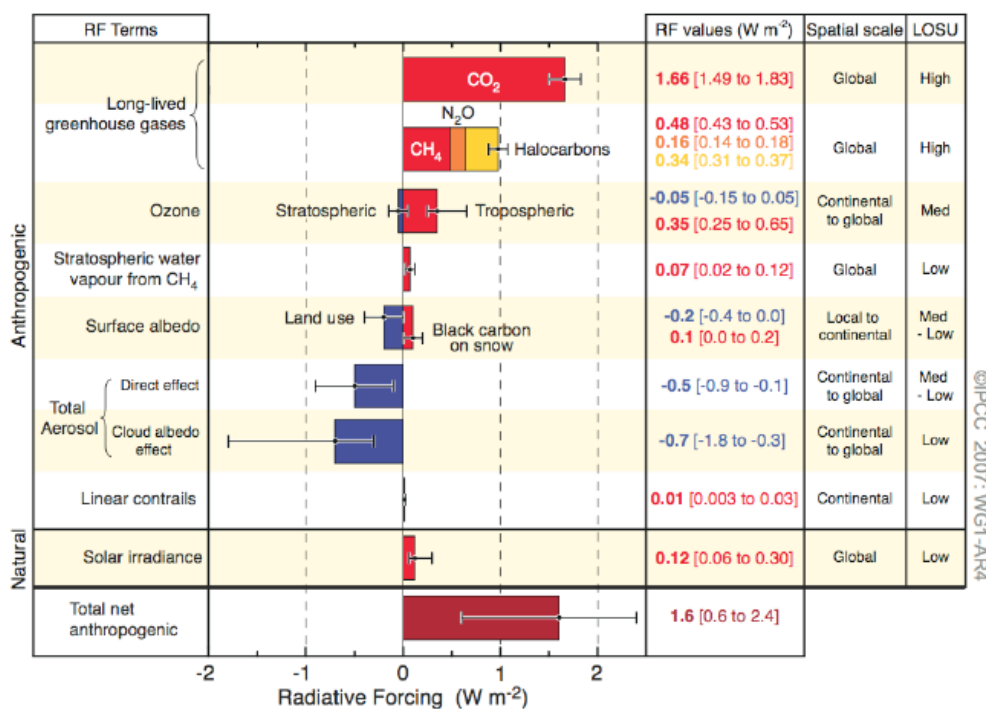
Τα αέρια του θερμοκηπίου αλληλεπιδρούν ελάχιστα με την εισερχόμενη στην τροπόσφαιρα ακτινοβολία, αλλά σε συνδυασμό με τα σύννεφα απορροφούν μεγάλο μέρος της υπέρυθρης ακτινοβολίας που εκπέμπεται από την επιφάνεια της γης. Έτσι μέρος της εκπεμπόμενης θερμικής ακτινοβολίας παγιδεύεται και προκαλεί το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Όταν δεν υπάρχουν σύννεφα, περίπου 60-70% του φαινομένου που αποδίδεται σε φυσικούς παράγοντες, οφείλεται στους υδρατμούς. Το επόμενο σε σπουδαιότητα αέριο είναι το διοξείδιο του άνθρακα και ακολουθούν το μεθάνιο και το όζον. Αυτό που ανατρέπει όμως τις κατεστημένες ισορροπίες είναι οι ανθρώπινες εκπομπές, μερικές από τις οποίες προκαλούν θετικές ενεργειακές διαταραχές, ενώ άλλες αρνητικές. Παρόλο που και οι δυο μπορεί να είναι εξίσου σημαντικές, έχοντας μηδενική συνολική διαταραχή, αυτό δεν σημαίνει ότι δεν θα έχουν επιπτώσεις στο κλίμα. Για παράδειγμα, η αρνητική ενεργειακή διαταραχή που επιφέρουν τα αιωρούμενα σωματίδια θεωρείται ότι εμφανίζεται κυρίως σε ηπειρωτικές περιοχές, ενώ η θετική ενεργειακή διαταραχή που οφείλεται στα θερμοκηπικά αέρια παρατηρείται παγκοσμίως. Επιπλέον, υπάρχουν και χρονικές διαφορές, με το χρόνο ζωής των σωματιδίων να είναι της τάξης της μιας εβδομάδας ενώ των περισσότερων από τα θερμοκηπικά αέρια είναι αιώνες. Αυτές οι διαφορές επιφέρουν τις επιπτώσεις στο κλίμα, παρά το γεγονός ότι μπορεί να υπάρχει μηδενική συνολική διαταραχή. Επομένως η ενεργειακή διαταραχή

χρησιμοποιείται κυρίως για την σύγκριση της πιθανής σχετικής σημασίας διαφόρων αερίων και σωματιδίων στο κλίμα. Η ενεργειακή διαταραχή εξαιτίας των θερμοκηπικών αερίων μπορεί να υπολογιστεί αρκετά ευθέως, ειδικά για τις απλούστερες περιπτώσεις όπου δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις ή έμμεσες επιπτώσεις στην χημεία της ατμόσφαιρας. Όμως η μετάφραση της διαταραχής αυτής σε πραγματική μεταβολή της επιφανειακής θερμοκρασίας είναι πολύ επίφοβη καθώς υπάρχουν πολύπλοκες αλληλεπιδράσεις που περιλαμβάνουν χημική, φυσική και ατμοσφαιρική δυναμική (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000).

Τα αιωρούμενα σωματίδια θεωρείται εδώ και πολλά χρόνια ότι παίζουν σημαντικό ρόλο στο παγκόσμιο κλίμα. Για παράδειγμα, ενώ η μέση παγκόσμια επιφανειακή θερμοκρασία έχει αυξηθεί κατά 0.3-0.6 °C τον τελευταίο αιώνα, την περίοδο από το 1940 μέχρι τα μέσα της δεκαετίας του '70, δεν φαινόταν μια τέτοια τάση (IPCC, 1996). Πραγματικά, εκείνη η περίοδος χαρακτηριζόταν από χαμηλότερες από το κανονικό θερμοκρασίες, γεγονός που αποδόθηκε ποιοτικά στην σκέδαση της εισερχόμενης ηλιακής ακτινοβολίας από ατμοσφαιρικά σωματίδια προερχόμενα από ρύπανση. Επίσης ο στοιχειακός άνθρακας και πιθανόν και κάποια οργανικά συστατικά απορροφούν επίσης την ηλιακή ακτινοβολία. Τέλος ένα τρίτο φαινόμενο είναι η απορρόφηση και εκπομπή υπέρυθρης ακτινοβολίας μεγάλου μήκους κύματος από ανόργανα συστατικά που βρίσκονται στην ορυκτή σκόνη. Όλα αυτά αποτελούν τις άμεσες επιπτώσεις (direct effects) των σωματιδίων στο παγκόσμιο κλίμα.

Σε συνδυασμό με αυτές, υπάρχουν και έμμεσες επιπτώσεις (indirect effects) των αιωρούμενων σωματιδίων. Η σημαντικότερη από αυτές είναι η επίπτωση στις ιδιότητες των νεφών, αφού τα νέφη προφανώς έχουν σημαντική επίπτωση στο κλίμα. Επιπλέον, από τη στιγμή που ετερογενείς αντιδράσεις μπορούν να λάβουν χώρα πάνω στα σωματίδια, είναι πιθανό ότι οι αντιδράσεις αυτές μπορούν να επηρεάσουν τις συγκεντρώσεις άλλων συστατικών που συνεισφέρουν στο κλιματικό σύστημα, όπως τα θερμοκηπικά αέρια. Αυτός είναι ένας τομέας με μεγάλες αβεβαιότητες και πολύ ενεργός ως προς την έρευνα, καθώς θεωρείται πιθανό ότι η συνολική επίδραση των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα είναι σε θέση αν όχι να εξισορροπήσει, να μειώσει την ενεργειακή διαταραχή που προκαλείται από την αύξηση των συγκεντρώσεων των θερμοκηπικών αερίων. Στο Σχήμα 1.4 παρουσιάζεται η παγκόσμια μεταβολή του ενεργειακού ισοζυγίου από την προ-βιομηχανική εποχή μέχρι σήμερα που έχει προκληθεί από διάφορες ανθρωπογενείς και φυσικές διεργασίες, ενώ με ράβδους σφάλματος απεικονίζεται το επίπεδο εμπιστοσύνης σε αυτούς τους υπολογισμούς. Μπορούμε να παρατηρήσουμε ανάλογα με την συνεισφορά τους, τα αερολύματα χα-

ρακτηρίζονται από πολύ μεγάλη αβεβαιότητα, ενώ η έμμεση επίδρασή τους στο κλίμα είναι αυτή με την μεγαλύτερη αβεβαιότητα.



Σχήμα 1.4: Εκτιμήσεις παγκόσμιων μέσων ενεργειακών μεταβολών κατά την διάρκεια των τελευταίων 250 χρόνων. Οι ράβδοι αναπαριστούν τις εκτιμήσεις και οι οριζόντιες γραμμές την κλίμακα αβεβαιότητας (IPCC, 2007).

1.6 Άμεση επίδραση των αερολυμάτων στο κλίμα

1.6.1 Σκέδαση ακτινοβολίας

Μια από τις σημαντικότερες ιδιότητες των αιωρούμενων σωματιδίων είναι η ικανότητά τους να σκεδάζουν το φως. Η διάμετρος πολλών σωματιδίων που σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα είναι περίπου ίση με το μήκος κύματος του ορατού φωτός, οπότε προκύπτει σκεδασμός κατά Mie (καθώς το μέγεθος των σωματιδίων μικραίνει, η σκέδαση του φωτός πλησιάζει στο όριο Rayleigh). Η ένταση της σκέδασης του φωτός κατά Mie είναι μια πολύπλοκη συνάρτηση του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, του μεγέθους και της σύστασης του σωματιδίου, και της γωνίας σκέδασης. Παρόλ' αυτά, για σφαιρικά σωματίδια γνωστού μεγέθους και σύστασης, η θεωρία Mie μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη του κλάσματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που σκεδάζεται προς τις διάφορες κατευθύνσεις. Επομένως μπορεί να εκτιμηθεί το ποσοστό του φωτός που σκεδάζεται κατακόρυφα προς το διάστημα, α -

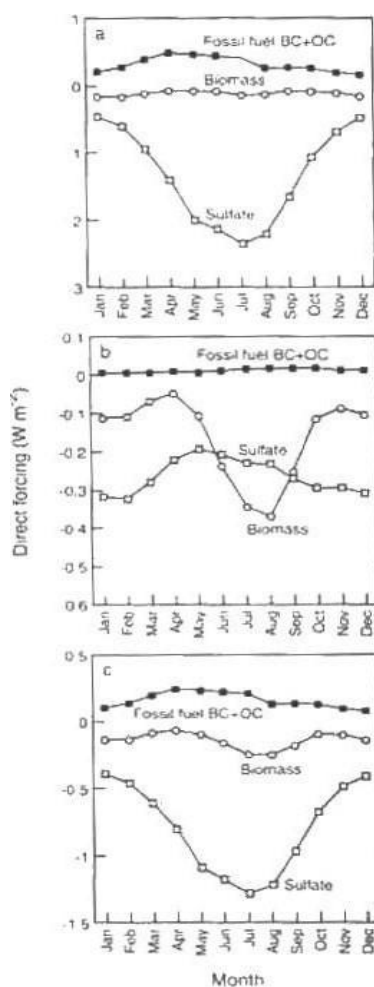
παραίτητη παράμετρος για την άμεση επίδραση των αερολυμάτων στο παγκόσμιο κλίμα. Η άμεση αυτή σκέδαση του φωτός προς το διάστημα προκαλεί δροσισμό της ατμόσφαιρας (Schwartz, 1996).

Η συνολική επίδραση της σκέδασης εξαρτάται από την υποκείμενη επιφάνεια: εάν η επιφάνεια είναι «σκούρα» (ωκεανοί), η οπισθοσκέδαση (backscattering) από τα αιωρούμενα σωματίδια αυξάνει την ανακλαστικότητα του πλανήτη και οδηγεί σε δροσισμό. Εάν όμως η επιφάνεια είναι ήδη σημαντικά αντανακλαστική όπως είναι π.χ. το χιόνι, ο σκεδασμός από τα σωματίδια μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της συνολικής αντανάκλασης, ειδικά για μικρές γωνίες ηλιακού ζενίθ. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι επειδή μέρος της ανακλώμενης από την επιφάνεια ακτινοβολίας σκεδάζεται πάλι προς τα πίσω από τα αιωρούμενα σωματίδια. Αυτό το μέρος της ακτινοβολίας διανύει πάλι μέρος της ατμόσφαιρας και υφίσταται επιπλέον απορρόφηση τόσο από τα σωματίδια όσο και από αέρια, προτού ανακλαστεί ως μερικά απορροφημένο ξανά στην επιφάνεια. Αυτή η αυξημένη πιθανότητα απορρόφησης εξαιτίας των πολλαπλών σκεδασμών έχει ως αποτέλεσμα μια θετική ενεργειακή διαταραχή. Όμως από όσα είναι ήδη γνωστά για τα αερολύματα και τις τυπικές τιμές ανακλαστικότητας των επιφανειών, η οπισθοσκέδαση θεωρείται ότι υπερισχύει σε παγκόσμια κλίμακα (Haywood and Shine, 1997).

Τα αερολύματα αποτελούνται συνήθως από πολλά και διαφορετικά χημικά συστατικά και διαφόρων μεγεθών σωματίδια. Τα θειικά όμως είναι από τα πιο συνήθη συστατικά που απαντώνται παγκοσμίως στα αιωρούμενα σωματίδια, καθώς παράγονται όχι μόνο από την οξειδωση ανθρωπογενούς προέλευσης SO_2 αλλά και από οξείδωση θειούχων ενώσεων που παράγονται από βιολογικές διεργασίες. Το μεγαλύτερο ενδιαφέρον όμως παρουσιάζει η εκτίμηση της επίδρασης των θειικών σωματιδίων που παράγονται από ανθρωπογενείς πηγές SO_2 στην παγκόσμια αλλαγή του κλίματος, καθώς 90% των εκπομπών αυτών εμφανίζεται στο βιομηχανοποιημένο Βόρειο ημισφαίριο. Οι συνολικές ανθρωπογενείς εκπομπές διοξειδίου του θείου είναι σχετικά γνωστές, καθώς και οι οξειδωτικές διαδικασίες μετατροπής του τροποσφαιρικού SO_2 σε θειικά. Συνοπτικά, παράλληλα με την οξείδωση του SO_2 στην αέρια φάση από ρίζες υδροξυλίου, προκύπτει και η οξείδωση στην υγρή φάση, που είναι και πιο σημαντική. Το ποσοστό του SO_2 που θα σχηματίσει θειικά εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως η διαθεσιμότητα της υγρής φάσης με τη μορφή νεφών, καθώς και την διαθεσιμότητα οξειδωτικών όπως το υπεροξείδιο του υδρογόνου, το οποίο και από μόνο του εξαρτάται από την πολύπλοκη ατμοσφαιρική χημεία των VOC-NO_x. Επιπλέον εξαιτίας της απομάκρυνσης μέσω υγρής εναπόθεσης η οποία διαφέρει σημαντικά χωρικά και χρονι-

κά, υπάρχει και η αντίστοιχη μεταβλητότητα του τροποσφαιρικού χρόνου ζωής των θειικών. Εξαιτίας όλων αυτών των παραγόντων υπάρχει σημαντική αβεβαιότητα και στο ποσοστό του SO₂ που οξειδώνεται προς θειικά αλλά και στον χρόνο ζωής των θειικών στην ατμόσφαιρα.

Ενώ τα θειικά είναι το σημαντικότερο συστατικό των αερολυμάτων, ειδικά στο Βόρειο ημισφαίριο όπου η χρήση καύσης ορυκτών καυσίμων είναι εκτενέστερη, δεν αποτελούν σίγουρα το μοναδικό συστατικό. Στα αιωρούμενα σωματίδια βρίσκονται επίσης νιτρικά, οργανικός και στοιχειακός άνθρακας, ανόργανα στοιχεία του εδάφους και θαλάσσιο άλας, σε ποσοστά που διαφέρουν ανάλογα με την περιοχή. Υπάρχουν επίσης και τοπικές πηγές όπως η καύση βιομάζας που έχουν εκτεταμένο εύρος και παγκόσμιες συνέπειες. Στο Σχήμα 1.5 φαίνεται ο υπολογισμός της άμεσης ενεργειακής διαταραχής από τα θειικά, την καύση βιομάζας και την καύση ορυκτών καυσίμων στο Βόρειο, το Νότιο ημισφαίριο και τον παγκόσμιο μέσο όρο (Penner et al., 1998). Τα σωματίδια από την καύση ορυκτών καυσίμων θεωρείται ότι περιέχουν και αιθάλη, που απορροφά την ακτινοβολία και επομένως έχει θετική ενεργειακή διαταραχή, αλλά και οργανικό άνθρακα ο οποίος σκεδάζει το φως (αρνητική ενεργειακή διαταραχή). Τα σωματίδια καύσης βιομάζας θεωρείται ότι προσροφούν τόσο νερό όσο θα προσροφούσαν εάν περιείχαν 30% κατά μάζα θειικό αμμώνιο και ότι σκεδάζουν το φως. Το σχήμα δείχνει ότι η άμεση ενεργειακή διαταραχή από τα σωματίδια καύσης βιομάζας είναι μεγάλη στο Νότιο ημισφαίριο, και αρνητική εξαιτίας της συνεισφοράς τους στην σκέδαση του φωτός. Σε ορισμένες περιοχές όμως όπως η Σαχάρα, τα σωματίδια αυτά προβλέπεται ότι έχουν θετική ενεργειακή διαταραχή επειδή βρίσκονται πάνω από περιοχή που είναι ήδη σημαντική αντανακλαστική επιφάνεια. Η συνεισφορά του οργανικού και μαύρου άνθρακα των ορυκτών καυσίμων οδηγεί σε θετική ενεργειακή διαταραχή εξαιτίας της απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας από την αιθάλη.



Σχήμα 1.5: Άμεση ενεργειακή διαταραχή από τα θειικά, την καύση βιομάζας και την καύση ορυκτών καυσίμων σε Βόρειο και Νότιο Ημισφαίριο, και συνολική (Penner et al., 1998).

1.6.2 Απορρόφηση ακτινοβολίας

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, τα αιωρούμενα σωματίδια ανάλογα με την χημική τους σύσταση, εκτός από το να σκεδάζουν, μπορούν και να απορροφούν την προσπίπτουσα ηλιακή ακτινοβολία. Αυτή η απορροφημένη ενέργεια μετατρέπεται σε θερμότητα, γεγονός που μπορεί να συνεισφέρει στην θέρμανση της τροπόσφαιρας. Επιπλέον, καθώς αυτή η ενέργεια απορροφάται από τα σωματίδια δεν φτάνει ποτέ στην επιφάνεια αλλά θερμαίνει απευθείας την ατμόσφαιρα, με αποτέλεσμα να προκύπτουν αλλαγές στην θερμοβαθμίδα με συνέπεια την τροποποίηση των μοτίβων ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας (Tegen et al., 1997). Παρόλο που τα θειικά αερολύματα δεν απορροφούν την εισερχόμενη ηλιακή ακτινοβολία, ο στοιχειακός ή αλλιώς μαύρος (γραφιτικός) άνθρακας στα αιωρούμενα σωματίδια την απορροφά σημαντικά. Επίσης σωματίδια ορυκτής σκόνης απορροφούν στο ορατό, κυρίως λόγω της ύπαρξης ενώσεων του σιδήρου, όπως ο αιματίτης (Fe_2O_3). Η άμεση επίδραση που έχουν τα σωμα-

τίδια μέσω της απορρόφησης της ακτινοβολίας εξαρτάται και από την παρουσία νεφών στην ατμόσφαιρα. Γενικά αερολύματα υπάρχουν πάνω, κάτω αλλά και μέσα στα σύννεφα. Θεωρώντας ένα τυχαίο σωματιδιακό πληθυσμό, η σχετική θέση του κύριου όγκου των σωματιδίων ως προς το νέφος αλλάζει εντελώς το μέγεθος της επίδρασης. Παραδείγματος χάρη, οι Liao και Seinfeld (1998) υπολόγισαν ότι η συνολική θέρμανση μπορεί να ενισχυθεί κατά έναν παράγοντα που μπορεί να φτάνει και το 3, παρουσία χαμηλών, πυκνών σωρειτών (stratus) νεφών κάτω από τα σωματίδια εξαιτίας του ενισχυόμενου σκεδασμού της ηλιακής ακτινοβολίας πίσω στα σωματίδια που απορροφούν. Αντίθετα, ένα πυκνό νέφος τύπου θυσσάνου (cirrus) πάνω από τα σωματίδια μειώνει την θέρμανση επειδή μειώνεται η μετάδοση της άμεσης ηλιακής ακτινοβολίας. Ως αποτέλεσμα αυτής της σημασίας της θέσης των νεφών σε σχέση με τα ανθρακικά σωματίδια, είναι σημαντική η γνώση της κατακόρυφης κατανομής του μαύρου άνθρακα (Haywood and Shine, 1997).

Συνοψίζοντας, τα αιωρούμενα σωματίδια περιέχουν ενώσεις που μπορούν να απορροφήσουν την ηλιακή ακτινοβολία, όπως ο στοιχειακός (ή μαύρος) άνθρακας και πιθανόν και ορισμένες οργανικές ενώσεις, και να επιδράσουν με αυτόν τον τρόπο στην άμεση ενεργειακή διαταραχή. Η απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας έχει ως αποτέλεσμα την θετική ενεργειακή διαταραχή, επομένως την θέρμανση. Το αποτέλεσμα αυτό συμβαίνει ταυτόχρονα με την σκέδαση, η οποία προκαλεί αρνητική ενεργειακή διαταραχή, επομένως ψύξη. Πρέπει να σημειωθεί επίσης ότι τα αιωρούμενα σωματίδια επηρεάζουν μέσω της απορρόφησης και της σκέδασης το ποσό της ηλιακής ακτινοβολίας που φτάνει στα χαμηλότερα στρώματα της ατμόσφαιρας και το οποίο είναι διαθέσιμο για τις χημικές αντιδράσεις φωτοχημείας που λαμβάνουν χώρα.

1.7 Έμμεση επίδραση των αερολυμάτων στο κλίμα

Εκτός από την άμεση επίδραση στην ενεργειακή μεταβολή μέσω της σκέδασης και της απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας, τα αιωρούμενα σωματίδια μπορούν να έχουν επίσης και έμμεση επίδραση, η οποία σε πολλές περιπτώσεις μπορεί να είναι και πιο σημαντική από την άμεση ενεργειακή μεταβολή. Η έμμεση αυτή επίδραση βασίζεται στην ικανότητα ορισμένων (αλλά όχι όλων) των αιωρούμενων σωματιδίων να δράσουν ως υγροσκοπικοί πυρήνες ή πυρήνες συμπύκνωσης συννέφων (Cloud Condensation Nuclei-CCN). Το γεγονός αυτό μεταβάλλει την αριθμητική συγκέντρωση των σταγόνων μέσα στα νέφη και την κατανομή των μεγεθών τους, γεγονός που μπορεί να αλλάξει τον ρυθμό βροχόπτωσης. Επιπλέον, αυτές οι αλλαγές στα χαρακτηριστικά

των νεφών μπορούν να αλλάξουν τον χρόνο ζωής και την έκταση του κάθε συννέφου (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000).

Η παρουσία νεφών στην ατμόσφαιρα επηρεάζει σημαντικά το παγκόσμιο ενεργειακό ισοζύγιο και εξαρτάται άμεσα από το είδος και τον πληθυσμό των αιωρούμενων σωματιδίων. Η έμμεση επίδραση των αερολυμάτων στο κλίμα μπορεί να διαχωριστεί σε δυο επιμέρους παραμέτρους, την πρώτη και την δεύτερη έμμεση επίδραση. Η πρώτη αναφέρεται στην ανακλαστικότητα των νεφών. Αυξημένες συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων έχουν ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό περισσότερων νεφροσταγονιδίων καθώς περισσότεροι πυρήνες συμπύκνωσης είναι διαθέσιμοι. Κατά συνέπεια αυξάνεται και η ανακλαστικότητα των νεφών και μειώνεται το ποσοστό της ηλιακής ακτινοβολίας που φτάνει στην επιφάνεια της Γης. Η δεύτερη έμμεση επίδραση αναφέρεται στον χρόνο ζωής των συννέφων. Αν θεωρήσουμε ότι η ποσότητα των υδρατμών στην ατμόσφαιρα είναι σταθερή, μια αύξηση στην συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων και κατά συνέπεια αύξηση του αριθμού των πυρήνων συμπύκνωσης, συνεπάγεται μείωση του διαθέσιμου νερού ανά σταγονίδιο. Επομένως τα σωματίδια θα είναι κατά μέσο όρο πιο μικρά. Όμως όσο μικρότερο είναι το νεφροσταγονίδιο, τόσο μεγαλύτερο χρόνο ζωής έχει. Ως αποτέλεσμα αυξάνεται ο χρόνος ζωής του νέφους, επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό το ποσοστό των κατακρημνίσεων, αυξάνεται το περιεχόμενο σε νερό μέσα στο σύννεφο και το οπτικό του πάχος. Επιπλέον αυξάνεται το ποσοστό της νεφοκάλυψης επηρεάζοντας εντέλει τόσο την ηλιακή εισερχόμενη όσο και την θερμική εξερχόμενη ακτινοβολία.

Ο συσχετισμός του αριθμού των σωματιδίων με τον αριθμό των νεφροσταγονιδίων δεν είναι αμφιμονοσήμαντος. Ο αριθμός των πυρήνων συμπύκνωσης διαθέσιμων προς σχηματισμό σταγόνων εξαρτάται από παραμέτρους όπως την χημική σύσταση των αερολυμάτων, την σωματιδιακή τους κατανομή, τον υπερκορεσμό του αέρα κ.ά. Δεν είναι ικανά όλα τα σωματίδια να δράσουν ως CCN. Για να μπορέσει ένα σωματίδιο να δράσει ως πυρήνας συμπύκνωσης για υδρατμούς θα πρέπει η διάμετρος του να είναι μεγαλύτερη από μια κρίσιμη διάμετρο ($\sim 1 \mu\text{m}$) και να είναι υγροσκοπικό (Hoppel et al., 1994). Καθώς ο αριθμός των CCN αυξάνεται, μειώνεται ο υπερκορεσμός, καθώς μειώνονται οι διαθέσιμοι υδρατμοί. Οι σταγόνες που θα ενεργοποιούνται θα γίνουν λιγότερες με την πάροδο του χρόνου, αφού θα ενεργοποιούνται όλο και πιο υγροσκοπικοί πυρήνες που απαιτούν σχετικά χαμηλότερο υπερκορεσμό. Σε μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στον Ινδικό Ωκεανό, οι Ramanathan et al. (2001) παρατήρησαν ότι δεν ενεργοποιούνται όλοι οι διαθέσιμοι πυρήνες προς σχηματισμό σταγονιδίων. Όταν ο αριθμός των αερολυμάτων είναι μικρός σχεδόν όλοι οι CCN καταλήγουν σε

σταγονίδια, ενώ για μεγάλες αριθμητικές συγκεντρώσεις ενεργοποιείται περίπου το 80%.

Το μεγαλύτερο μέρος της έμμεσης επίδρασης των αερολυμάτων στο κλίμα μπορεί να αποδοθεί στα σωματίδια άλατος θαλάσσιας προέλευσης. Οι Vinoj και Sathesh (2004) υπολόγισαν για την περιοχή του Ινδικού Ωκεανού άμεση και έμμεση μεταβολή -2 ± 1 και -7 ± 4 W/m^2 αντίστοιχα, τιμές αρκετά μεγάλες συγκρινόμενες με την συνολική επίδραση των σωματιδίων ανθρωπογενούς προέλευσης (-5 ± 2.5 W/m^2) (Ramanathan et al., 2001). Είναι εντυπωσιακό ότι η έμμεση επίδραση των σωματιδίων άλατος είναι περίπου 4 φορές μεγαλύτερη από την άμεση. Στην έκθεση του IPCC (2001) η έμμεση επίδραση των θειικών αερολυμάτων ανθρωπογενούς προέλευσης υπολογίζεται ανάμεσα στα -0.3 και -1.8 W/m^2 , ενώ αντίθετα, η επίδραση του συνολικού άνθρακα (οργανικού και στοιχειακού) είναι κατά πλειοψηφία άμεση και όχι έμμεση. Για τα σωματίδια σκόνης που είναι υδρόφοβα δεν έχει αποσαφηνιστεί ο ρόλος τους. Στην περίπτωση που υδρόφοβα σωματίδια ορυκτής σκόνης επικαλυφθούν από υγροσκοπικές ενώσεις, ενδέχεται λόγω μεγέθους να αποτελέσουν δραστικούς πυρήνες συμπύκνωσης και να έχουν επίδραση στις μικροφυσικές ιδιότητες των νεφών.

1.8 Πυρήνες συμπύκνωσης συννέφων (CCN)

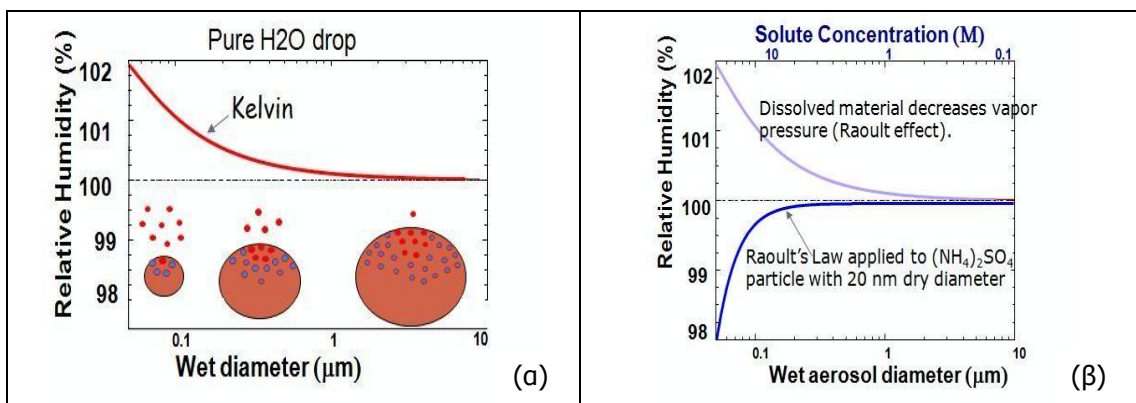
Τα σωματίδια που μπορούν να ενεργοποιηθούν σε έναν συγκεκριμένο υπερκορεσμό ορίζονται ως πυρήνες συμπύκνωσης συννέφων (CCN) για αυτόν τον υπερκορεσμό. Στην βιβλιογραφία φυσικής των νεφών ορίζονται συνήθως ως πυρήνες συμπύκνωσης (CN) εκείνα τα σωματίδια τα οποία σχηματίζουν σταγόνες σε υπερκορεσμούς $\geq 400\%$, κατά συνέπεια ως CN θεωρούνται όλα τα αιωρούμενα σωματίδια. Προκύπτει επομένως ότι η συγκέντρωση των CN είναι ίση με την συνολική αριθμητική συγκέντρωση του αερολύματος. Αυτός ο ορισμός έρχεται σε αντίθεση με τον αντίστοιχο των CCN όπου οι χρησιμοποιούμενοι υπερκορεσμοί δεν ξεπερνούν το 2%. Άρα οι CCN αντιπροσωπεύουν εκείνα τα σωματίδια που μπορούν να σχηματίσουν νεφροσταγονίδια κάτω από λογικούς ατμοσφαιρικούς υπερκορεσμούς. Οι συγκεντρώσεις τους αναφέρονται πάντα σε συγκεκριμένο υπερκορεσμό, π.χ. CCN (1%) ή CCN (0.6%) και πρέπει να γίνεται με μεγάλη προσοχή η σύγκριση συγκεντρώσεων CCN που έχουν πραγματοποιηθεί σε διαφορετικούς υπερκορεσμούς. Η συγκέντρωση CCN για συγκεκριμένο υπερκορεσμό ($CCN_{(s)}$) αντιστοιχεί στην αριθμητική συγκέντρωση των σταγόνων, εφόσον το σύννεφο είχε τον ίδιο υπερκορεσμό, κάτω από ιδανικές συνθήκες σχηματισμού του συννέφου. Για συγκεκριμένο πληθυσμό αιωρούμενων σωματιδίων, η $CCN_{(s)}$ εξαρ-

τάται τόσο από το μέγεθος των σωματιδίων όσο και από την σύστασή τους (Seinfeld and Pandis, 1998).

Υπάρχουν ορισμένες βασικές αρχές φυσικοχημείας που σχετίζονται με την ικανότητα των αιωρούμενων σωματιδίων να δράσουν ως CCN και να οδηγήσουν κατά συνέπεια στον σχηματισμό συννέφου. Είναι αρχικά το αποτέλεσμα Kelvin, που εκφράζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$P/P_0 = \exp[2 \gamma (MW) / r \rho R T]$$

όπου P_0 η τάση ατμών του υγρού, P η τάση ατμών πάνω από την σταγόνα, r η ακτίνα της σταγόνας, γ η επιφανειακή τάση του υγρού, MW το μοριακό βάρος της ένωσης και ρ η πυκνότητα του υγρού. Η εξίσωση λέει ουσιαστικά ότι η τάση ατμών πάνω από μια σταγόνα εξαρτάται εκθετικά από το αντίστροφο της ακτίνας της σταγόνας. Έτσι, καθώς η ακτίνα μειώνεται, η τάση ατμών πάνω από την σταγόνα αυξάνεται, σε σχέση με αυτήν πάνω από το φαινόμενο υγρό. Αυτή η εξίσωση ισχύει και για την επικάλυψη μιας αδιάλυτης σφαίρας από νερό. Στην ατμόσφαιρα, η συμπύκνωση υδρατμών προς σχηματισμό υγρού ξεκινάει όταν λιγοστά μόρια νερού σχηματίζουν ένα σύμπλεγμα (cluster) πάνω στο οποίο άλλα αέρια μόρια μπορούν να συμπυκνωθούν. Όταν το μέγεθος του αρχικού συμπλέγματος είναι μικρό, από την εξίσωση Kelvin προκύπτει ότι η τάση ατμών θα είναι τόσο μεγάλη ώστε οι υδρατμοί θα εξατμίζονταν κατευθείαν στους χαμηλούς υπερκορεσμούς που απαντώνται στην ατμόσφαιρα (2%). Επομένως τα νέφη δεν θα σχηματίζονταν αν δεν προϋπήρχαν σωματίδια πάνω στα οποία θα συμπυκνώνονταν αρχικά οι υδρατμοί (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000).

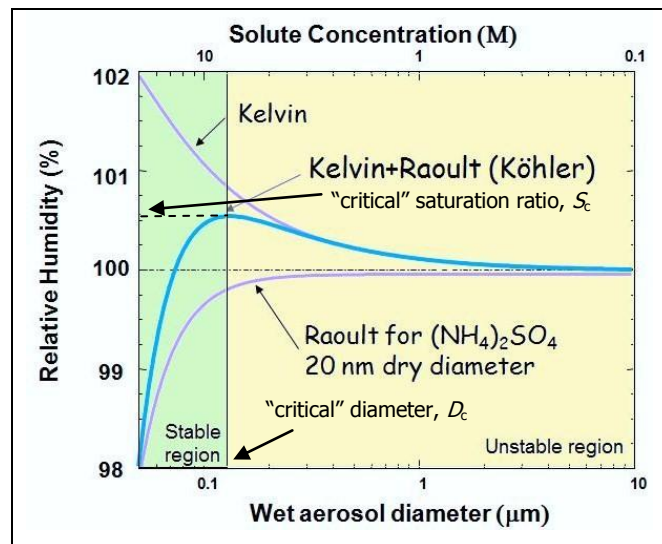


Σχήμα 1.6: (α) Αύξηση της τάσης ατμών ισορροπίας, με μείωση του μεγέθους της σταγόνας, (β) Μείωση της τάσης ατμών του νερού από διάλυση σε αυτό θειικού αμμωνίου.

Αυτό φαίνεται και στο Σχήμα 1.6α, όπου είναι εμφανές ότι καθώς η διάμετρος μειώνεται, στις σταγόνες μικρού μεγέθους υπάρχουν όλο και λιγότερα μόρια να «κρα-

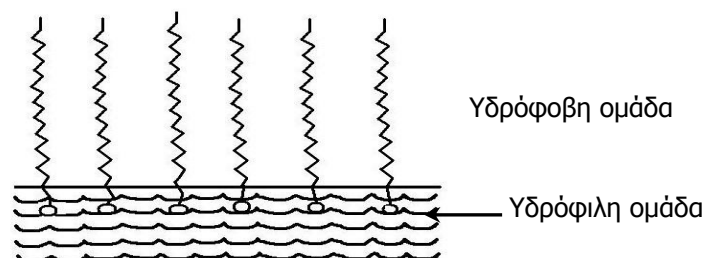
τήσουν» το νερό στην φάση της σταγόνας. Στην τροπόσφαιρα όμως, τα σωματίδια δεν αποτελούνται ποτέ από καθαρό νερό, αλλά περιέχουν και διαλυμένες ουσίες. Με αυτόν τον τρόπο οι υπό διάλυση ουσίες ελαττώνουν την τάση ατμών πάνω από την σταγόνα και κατά συνέπεια οδηγούν σε ενεργοποίηση σε χαμηλότερους υπερκορεσμούς. Αυτό είναι γνωστό ως το αποτέλεσμα Raoult. Έτσι όταν μια μη πτητική διαλυτή ουσία διαλυθεί σε νερό, η τάση ατμών του νερού θα μειωθεί κατά ένα ποσοστό ανάλογο του μοριακού κλάσματος της ουσίας αυτής στο διάλυμα. Αυτό φαίνεται και στο Σχήμα 1.6β, όπου η προσθήκη θειικού αμμωνίου σε σταγόνα νερού προκαλεί μείωση της τάσης ατμών. Το αθροιστικό αποτέλεσμα των δυο επιμέρους αυτών φαινομένων είναι η εξίσωση Köhler, καθώς η μείωση της τάσης ατμών από την υπό διάλυση ουσία συμβαίνει ταυτόχρονα και ανταγωνιστικά με την αύξηση της πίεσης εξαιτίας του αποτελέσματος Kelvin. Διαγράμματα του υπερκορεσμού σε σχέση με την ακτίνα είναι γνωστά ως καμπύλες Köhler. Το μέγεθος που πρέπει να φτάσουν τα σωματίδια ώστε να λειτουργήσουν ως CCN καθορίζονται από τις καμπύλες Köhler, κάτω από συνθήκες ισορροπίας.

Οι οριακές τιμές υπερκορεσμού και ακτίνας στις καμπύλες αυτές είναι γνωστές ως «κρίσιμες» τιμές υπερκορεσμού S_c και διαμέτρου D_c , αντίστοιχα (Σχήμα 1.7). Όποτε ο υπερκορεσμός της αέριας μάζας είναι μεγαλύτερος από τον κρίσιμο, πραγματοποιείται συμπύκνωση και τα σωματίδια αναπτύσσονται αυθόρμητα σχηματίζοντας νεφροσταγονίδια. Εάν ο υπερκορεσμός δεν υπερβαίνει τον κρίσιμο, σωματίδια με ακτίνα μικρότερη από την κρίσιμη θα παραμείνουν σε ένα μέγεθος ισορροπίας και δεν θα σχηματίσουν νεφροσταγονίδια. Όταν ένα αερόλυμα βρεθεί στην «ασταθή» περιοχή του, μπορεί να μεγαλώσει ανεξέλεγκτα και τότε ακριβώς το αερόλυμα δρα ως CCN (Σχήμα 1.7). Φυσικά στην πραγματικότητα, στην ατμόσφαιρα υπάρχει μια πληθώρα αρχικών μεγεθών σωματιδίων και ποικίλα ποσά και είδη διαλυτών ενώσεων, μέχρι και ο υπερκορεσμός των αερίων μαζών μεταβάλλεται με την πάροδο του χρόνου. Οι καμπύλες Köhler όμως παρέχουν μια αρχική βάση για την κατανόηση του ποιά και πόσα σωματίδια θα σχηματίσουν νεφροσταγονίδια και ποιά όχι.



Σχήμα 1.7: Καμπύλη Köhler και κρίσιμες τιμές υπερκορεσμού και διαμέτρου.

Ενώ στην πλειοψηφία τους τα αιωρούμενα σωματίδια αποτελούνται κυρίως από ανόργανα άλατα (όπως π.χ. θειικό αμμώνιο), σημαντικό κομμάτι της χημικής σύστασης αποτελούν και οι διάφορες οργανικές ενώσεις. Οι ενώσεις αυτές επηρεάζουν τις οπτικές αλλά και τις υγροσκοπικές ιδιότητες των αερολυμάτων. Η παρουσία οργανικών ενώσεων μακριάς αλυσίδας που περιέχουν μια ή και περισσότερες πολικές ομάδες (καρβοξυλικές και νιτρικές) στην συμπυκνωμένη φάση μπορεί να οδηγήσει τις ομάδες αυτές να δράσουν ως επιφανειοδραστικές ουσίες σε υδατικά ατμοσφαιρικά αερολύματα, σχηματίζοντας μια οργανική επικάλυψη πάνω στην επιφάνεια του αερολύματος. Μόρια μακριάς αλυσίδας ($>C_5$), με μη-πολικές ομάδες ενωμένες σε πολικές απολήξεις, μπορούν να σχηματίσουν φιλμ επικάλυψης της επιφάνειας της σταγόνας, παρατάσσοντας τις πολικές ομάδες μέσα στο υδατικό διάλυμα και τις μη-πολικές, υδρόφοβες ομάδες ελεύθερες στον αέρα, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000).



Σχήμα 1.8: Ο προσανατολισμός επιφανειοδραστικών οργανικών μορίων στην υδατική επιφάνεια (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000).

Το κατά πόσο θα μπορεί ένα τέτοιο φιλμ επικάλυψης να υποστεί συμπίεση αναμένεται να παίζει σημαντικό ρόλο και να διαφοροποιεί τις ιδιότητες του σωματιδίου να προσροφήσει νερό αλλά και να επιτρέψει την εξάτμιση νερού. Έτσι, καθώς τα γραμμικά φιλμ επικάλυψης επιφανειοδραστικών ουσιών μακριάς γραμμικής αλυσίδας συμπιέζονται, περνούν από διάφορα στάδια: άτακτης δισδιάστατης «αερίομορφης» φάσης για χαμηλές συμπίεσεις, σε μια υγρόμορφη κατάσταση, μέχρι τελικά μια πολύ οργανωμένη, στερεή συμπυκνωμένη κατάσταση (MacRitchie, 1990). Αυτά τα φιλμ επικάλυψης από οργανικές ουσίες αναμένεται επίσης να είναι λιγότερο διαπερατά και να έχουν μερικές ή και όλες τις ακόλουθες επιπτώσεις:

- (1) μείωση του ρυθμού εξάτμισης του νερού από τις σταγόνες
- (2) παρεμπόδιση της μεταφοράς σταθερών μορίων και άκρως ενεργών ελευθέρων ριζών, όπως ριζών OH και HO₂, από την αέρια φάση μέσα στην σταγόνα, και
- (3) μείωση της αποδοτικότητας με την οποία τα σωματίδια περισυλλέγονται από μεγαλύτερες σταγόνες νεφών και βροχής (Gill et al., 1983).

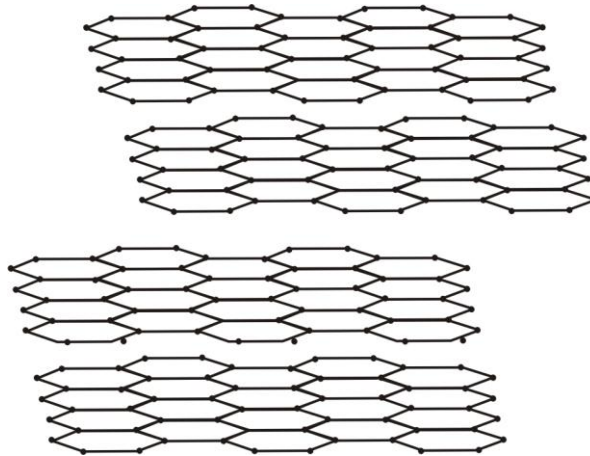
Άρα η παρουσία αυτών των οργανικών επικαλύψεων μπορεί να αυξήσει τον χρόνο ζωής αυτών των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα, σε σύγκριση με τους χρόνους που αναμένονται από των φιλμ αυτών.

1.9 Στοιχειακός και οργανικός άνθρακας

Το ανθρακούχο κλάσμα της σωματιδιακής φάσης που βρίσκεται γύρω μας αποτελείται από στοιχειακό άνθρακα και μια πληθώρα οργανικών ενώσεων (οργανικό άνθρακα). Ο στοιχειακός άνθρακας (EC), καλείται επίσης και μαύρος άνθρακας ή γραφίτης, έχει παρόμοια χημική δομή με τον ακάθαρτο γραφίτη και εκπέμπεται απευθείας στην ατμόσφαιρα κυρίως κατά την διαδικασία καύσης. Ο οργανικός άνθρακας (OC) μπορεί είτε να εκπέμπεται απευθείας από πηγές (πρωτογενής OC) είτε μπορεί να σχηματίζεται *in situ* μέσω συμπύκνωσης προϊόντων χαμηλής πτητικότητας που παράγονται κατά την φωτοχημική οξειδωση υδρογονανθράκων (δευτερογενής OC). Επιπλέον ποσότητες άνθρακα που περιέχονται στα αερολύματα, συνήθως μικρές, μπορεί να βρίσκονται είτε υπό την μορφή ανθρακικών (π.χ. CaCO₃), είτε ως διοξείδιο του άνθρακα προσροφημένο στην σωματιδιακή ύλη ως αιθάλη (Clarke and Karani, 1992).

Τα ανθρακούχα σωματίδια είναι υποπροϊόν της καύσης υγρών ή και αερίων καυσίμων. Τα σωματίδια που σχηματίζονται με αυτόν τον τρόπο αποτελούνται από οργανικό και στοιχειακό άνθρακα και είναι γνωστά ως *αιθάλη*. Τα σωματίδια της αιθάλης αποτελούνται από συσσωματώματα μικρών, σχεδόν σφαιρικών στοιχειακών αν-

θρακούχων σωματιδίων. Ενώ το σχήμα και η μορφολογία των συμπλεγμάτων ποικίλει ευρέως, τα μικρά σφαιρικά στοιχειακά σωματίδια είναι αξιοσημείωτα ομογενή. Το μέγεθός τους είναι ανάμεσα στα 20 και 30 nm και ενώνονται μεταξύ τους σχηματίζοντας ευθείες ή διακλαδιζόμενες αλυσίδες. Αυτές οι αλυσίδες συσσωματώνονται και σχηματίζουν ορατά σωματίδια αιθάλης που έχουν μέγεθος μέχρι και μερικά μικρόμετρα. Τα σωματίδια αιθάλης που σχηματίζονται κατά τη διαδικασία καύσης δεν αποτελούνται από μια μοναδική ουσία. Αποτελούνται κυρίως από άτομα άνθρακα, αλλά και υδρογόνο, καθώς και ίχνη από άλλα στοιχεία. Επιπλέον, τα σωματίδια της αιθάλης απορροφούν ατμούς οργανικών ενώσεων όταν τα προϊόντα καύσης ψυχθούν, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα την συσσώρευση μεγάλων ποσοτήτων οργανικών ενώσεων. Επομένως η αιθάλη είναι ένα μίγμα από στοιχειακό και οργανικό άνθρακα, με μικρά ποσά άλλων στοιχείων όπως οξυγόνο, άζωτο και υδρογόνο, ενσωματωμένων στην γραφιτική του δομή (Chang et al., 1982).



Σχήμα 1.9: Δομή του στοιχειακού άνθρακα (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000).

Ο στοιχειακός άνθρακας που βρίσκεται στην ατμόσφαιρα δεν είναι κομμάτια καθαρού, δομημένου γραφίτη, αλλά μια συνδεδεμένη, περίπλοκη, τρισδιάστατη διάταξη άνθρακα με μικρά ποσά άλλων στοιχείων. Ο EC περιέχει έναν ορισμένο αριθμό κρυσταλλιτών διαμέτρου 2 έως 3 nm, με τον κάθε κρυσταλλίτη να αποτελείται από περισσότερα στρώματα άνθρακα που έχουν την εξαγωνική δομή του γραφίτη (Σχήμα 1.9). Οι συγκεντρώσεις στοιχειακού άνθρακα σε αγροτικές και απομακρυσμένες περιοχές είναι συνήθως ανάμεσα σε 0.2 και 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ενώ σε αστικές περιοχές από 1.5 μέχρι 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Seinfeld and Pandis, 1998).

Το οργανικό μέρος των αιωρούμενων σωματιδίων τόσο σε ρυπασμένες, όσο και απομακρυσμένες περιοχές, είναι ένα περίπλοκο μίγμα εκατοντάδων οργανικών ενώσεων. Ενώσεις που έχουν ταυτοποιηθεί σε περιβαλλοντικά αερολύματα περιλαμβάνουν αλκάνια, αλκανικά οξέα, αλειφατικά δικαρβοξυλικά οξέα, αρωματικά πολυκαρβο-

ξυλικά οξέα, πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, πολυκυκλικές αρωματικές κετόνες και κινόνες, στεροειδή, τερπενοειδή, ισοαλκάνια κ.ά. Τις περισσότερες φορές οι συγκεντρώσεις οργανικού άνθρακα δίνονται σε $\mu\text{g (C)}/\text{m}^3$ και δεν συμπεριλαμβάνουν την συνεισφορά στην συνολική μάζα του αερολύματος άλλων στοιχείων όπως το οξυγόνο, υδρογόνο και άζωτο. Για τον λόγο αυτό οι Wolff et al. (1991) πρότειναν ότι οι μετρούμενες συγκεντρώσεις οργανικού άνθρακα θα πρέπει να πολλαπλασιάζονται με έναν παράγοντα 1.5 για τον υπολογισμό της συνολικής οργανικής μάζας που σχετίζεται με τον οργανικό άνθρακα, ενώ τιμές από 1.2 μέχρι 1.6 έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί από αρκετούς ερευνητές. Οι συγκεντρώσεις του OC είναι γύρω στα $3.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ σε αγροτικές περιοχές και από 5 μέχρι $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ σε ρυπασμένες περιοχές (Seinfeld and Pandis, 1998).

Η σχέση ανάμεσα στον στοιχειακό και τον οργανικό άνθρακα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση του πρωτογενούς OC, καθώς ο στοιχειακός άνθρακας είναι πρωτογενής. Επομένως αφού ο στοιχειακός και ο πρωτογενής OC έχουν κοινές πηγές, θα υπάρχει και μια αντιπροσωπευτική αναλογία OC/EC για τα πρωτογενή αερολύματα. Εάν η μετρούμενη αναλογία υπερβαίνει αυτήν την αναμενόμενη τιμή, τότε ο επιπλέον οργανικός άνθρακας μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι δευτερογενούς προέλευσης. Πρωτογενή ανθρακούχα οργανικά σωματίδια παράγονται κατά την καύση, από χημικές (εμπορικά προϊόντα), γεωλογικές (ορυκτά καύσιμα) και φυσικές (βιογενείς) πηγές. Ενώ αρκετές εκατοντάδες οργανικές ενώσεις έχουν ταυτοποιηθεί σε πρωτογενείς εκπομπές οργανικών αερολυμάτων, πολλές φορές οι ενώσεις αυτές αντιπροσωπεύουν μόνο το 10 έως 40% της εκπεμπόμενης οργανικής μάζας. Σε αντίθεση με τον πρωτογενή οργανικό άνθρακα, ο δευτερογενής οργανικός άνθρακας σχηματίζεται στην ατμόσφαιρα, από μεταφορά μάζας στην σωματιδιακή φάση, προϊόντων χαμηλής τάσης ατμών από την οξειδωση οργανικών αερίων. Καθώς οι αέριες οργανικές ενώσεις οξειδώνονται στην αέρια φάση από είδη όπως οι ρίζες υδροξυλίου, το όζον και οι νιτρικές ρίζες, τα προϊόντα της οξειδωσής τους συσσωρεύονται. Μερικά από αυτά έχουν χαμηλή πτητικότητα και συμπυκνώνονται σε προϋπάρχοντα σωματίδια, στην προσπάθειά τους να καταλήξουν σε ισορροπία μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης. Οργανικά αερολύματα που σχηματίζονται από τις φωτοχημικές αντιδράσεις υδρογονανθράκων, όζοντος και οξειδίων του αζώτου έχουν παρατηρηθεί τόσο σε αστικά όσο και σε αγροτικά και απομακρυσμένα περιβάλλοντα.

1.10 Πρωτογενή και δευτερογενή οργανικά αερολύματα

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, τα οργανικά αερολύματα διακρίνονται σε πρωτογενή, τα οποία εκπέμπονται απευθείας στην ατμόσφαιρα (βιογενή και ανθρωπογενή) και σε δευτερογενή, που σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα μέσω χημικών αντιδράσεων. Στο σημείο αυτό οφείλουμε να επισημάνουμε την διάκριση ανάμεσα σε δυο κύριες πηγές που αποτελούν οργανικό υλικό για την δημιουργία αερολυμάτων: πηγές που εκπέμπουν μόνο ατμούς οργανικών ενώσεων, όπως για παράδειγμα η εξάτμιση καυσίμων, η χρήση διαλυτών και η εκπομπή βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων, και πηγές καύσης που εκπέμπουν απευθείας πρωτογενή οργανικά αερολύματα (Donahue et al., 2008). Όσον αφορά τις πρωτογενείς εκπομπές ατμών οργανικών ενώσεων, για πολλά χρόνια πολλές από τις ενώσεις αντιμετωπίζονταν ως μη πτητικές, ενώ στην πραγματικότητα είναι ημιπτητικές (Robinson et al., 2007). Σε παγκόσμιο επίπεδο οι βιογενείς εκπομπές οργανικών ενώσεων ξεπερνούν το 80%, οι ανθρωπογενείς εκπομπές όμως είναι αυτές που φαίνεται ότι περιέχουν μεγαλύτερο ποσοστό πτητικών συστατικών. Οι ανθρωπογενείς αυτές εκπομπές δεν προέρχονται απαραίτητα μόνο από τα ορυκτά καύσιμα, αλλά και από την καύση βιομάζας (οικιακή θέρμανση, γεωργικές καύσεις και πυρκαγιές). Οι περισσότερες από τις εκπεμπόμενες ενώσεις μένουν στην αέρια φάση, και μόνο περίπου το 10% υπολογίζεται ότι παραμένει στην σωματιδιακή φάση. Η οξειδωση στην αέρια φάση οργανικών ατμών χαμηλής πτητικότητας έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία οξειδωμένων πρωτογενών αερολυμάτων. Παράλληλα, πολλές από τις οργανικές ενώσεις που εκπέμπονται στην σωματιδιακή φάση των πρωτογενών αερολυμάτων, καθώς απομακρύνονται από της πηγές τους υφίστανται αραίωση μέσα στην ατμόσφαιρα και εξατμίζονται, τουλάχιστον μερικώς, αντιδρούν στην αέρια φάση και επιστρέφουν στην σωματιδιακή φάση (Donahue et al., 2008). Η δημιουργία δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων εξαρτάται τόσο από τις συγκεντρώσεις και το είδος των πρόδρομων οργανικών ενώσεων όσο και από τις συνθήκες περιβάλλοντος, όπως τα επίπεδα των οξειδωτικών παραγόντων (O_3 , ριζών OH), τα οξειδία του αζώτου κ.ά. Βλέπουμε επομένως ότι τα οξειδωμένα οργανικά αερολύματα είναι πρωτογενή ή δευτερογενή, ή μερικώς πρωτογενή και μερικώς δευτερογενή.

Ως αποτέλεσμα όλων αυτών των χημικών διεργασιών στην ατμόσφαιρα, έχουμε την κυρίαρχη παρουσία οξειδωμένων οργανικών αερολυμάτων. Όσο οι οργανικές ενώσεις παραμένουν στην ατμόσφαιρα και μεταφέρονται μακριά από της πηγές τους, οξειδώνονται περαιτέρω και το αερόλυμα θεωρείται «γερασμένο» (“aged”). Κάθε φο-

ρά που μια ένωση οξειδώνεται, μειώνεται η πτητικότητα της κατά μια τάξη μεγέθους, και εμφανίζεται όλο και περισσότερο στην σωματιδιακή φάση. Η οξείδωση επίσης οδηγεί στην αύξηση της μάζας, καθώς οδηγούμαστε σε αναλογίες μέχρι και 1:1 άνθρακα και οξυγόνου (Aiken et al., 2008). Οι πολύ οξειδωμένες ενώσεις διαφέρουν σημαντικά από τις πρόδρομες, πρωτογενείς, «φρέσκιες» εκπομπές τόσο στα χαρακτηριστικά τους (φάσμα μάζας, υδατοδιαλυτότητα) όσο και στις πιθανές επιπτώσεις τους στην υγεία (Donahue et al., 2008).

1.11 Η καύση βιομάζας ως πηγή οργανικών αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα

1.11.1 Οργανικά αερολύματα και καύση βιομάζας

Τα ατμοσφαιρικά μόρια περιέχουν χαρακτηριστικούς οργανικούς δείκτες ανάλογα με την πηγή προέλευσής τους, τον τρόπο δημιουργίας τους και την επικείμενη μετατροπή τους κατά τη διάρκεια μεταφοράς τους (Simoneit, 1977, 1984, 1989; Schauer et al., 1996, Simoneit et al., 1999). Όπως προαναφέρθηκε η οργανική ύλη στα αιωρούμενα σωματίδια προέρχεται από 4 κύριες πηγές οι οποίες αναμιγνύονται ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν στο περιβάλλον. Οι πηγές αυτές είναι: (1) φυσικά βιογενή κατάλοιπα αποσάθρωσης (π.χ. γύρη, μικρόβια, φυτικοί κηροί), (2) ανθρωπογενείς εκπομπές (καύσιμα, αιθάλη), και (3) καύση βιομάζας (φυσική και ανθρωπογενής) (Medeiros et al., 2006).

Η καύση βιομάζας είναι μια σημαντική πρωτογενής πηγή αιθάλης και οργανικής σωματιδιακής ύλης, η οποία σκεδάζει και απορροφά την εισερχόμενη ηλιακή ακτινοβολία, και κατά συνέπεια επηρεάζει την ανακλαστικότητα (albedo) της γης και μειώνει την ορατότητα. Πολλές από τις εκπεμπόμενες ενώσεις είναι ενεργές και αντιδρούν στην ατμόσφαιρα (Crutzen et al., 1985). Αυτή η πρόσθετη εισροή βιογενούς οργανικής ύλης στην τροπόσφαιρα (αστική, υπαίθρια και απομακρυσμένη) από την καύση βιομάζας προκύπτει από φυσικές αλλά και ανθρωπίνες πυρκαγιές. Παγκοσμίως, η βλάστηση αποτελεί την κύρια βιομάζα η οποία καίγεται, και περιέχει κυρίως βιοπολυμερή και σε μικρότερες ποσότητες λιπίδια και τερπενοειδή. Με το που απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα, ο καπνός από την καύση βιομάζας αναμιγνύεται με την σωματιδιακή ύλη που εκπέμπεται από πολλές άλλες φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης, με αποτέλεσμα σε πολλές περιπτώσεις να είναι δύσκολο να αναγνωρισθεί και να ποσοτικοποιηθεί (Schauer et al., 1996).

Στον καπνό από καύση βιομάζας περιέχονται λιπίδια και τερπενοειδή, προϊόντα από την θερμική τους τροποποίηση, και προϊόντα από την θερμική αποικοδόμηση

(πυρόλυση) των βιοπολυμερών (Simoneit et al., 1993). Αυτές οι οργανικές ενώσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως συγκεκριμένοι δείκτες για την παρουσία σωματιδίων καπνού από καύση βιομάζας σε ατμοσφαιρικά δείγματα. Από την καύση βιοπολυμερών ξύλου, όπως η κυτταρίνη και η λιγνίνη, προκύπτουν προϊόντα που χαρακτηρίζουν τον καπνό από καύση ξυλείας για οικιακή χρήση (Locker, 1988). Από τη στιγμή που δεν υπάρχει κάποια άλλη σημαντική πηγή αυτών των ενώσεων στην ατμόσφαιρα, εκτός της καύσης, αποτελούν χρήσιμους δείκτες καύσης ξυλείας. Επομένως είναι πολύ σημαντική η ανάπτυξη ειδικών μεθόδων για την ταυτοποίηση και τον ποσοτικό προσδιορισμό τέτοιων ενώσεων, ειδικά προϊόντων θερμικής αποικοδόμησης των βιοπολυμερών, ενώσεων που τελικά εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα.

Τα βιοπολυμερή του ξύλου αποτελούνται από κυτταρίνη (40-50% επί ξηρού βάρους του ξύλου), ημικυτταρίνες (20-30%) και λιγνίνες (20-30%). Πρόκειται για ένα πολύπλοκο υλικό που αποτελείται από διακριτά είδη κυττάρων τα οποία αλλάζουν κατά την διάρκεια ανάπτυξης των φυτών. Στην πλειοψηφία τους τα κύτταρα του ξύλου είναι νεκρά και ρηγά. Τα κυτταρικά τοιχώματα αποτελούνται από αρκετά στρώματα κυτταρίνης και ίνες ημικυτταρίνης. Στο τέλος της βιοενεργούς ζωής των κυττάρων ξύλου, τα τοιχώματά τους διευρύνονται σημαντικά και λιγνίνη, που παράγεται από τα κύτταρα που διαφοροποιούνται και πεθαίνουν, αρχίζει να διεισδύει και επιστρώνει τα ινώδη κυτταρικά τοιχώματα. Κατά τη διαδικασία αυτή, οι περιοχές ανάμεσα στα κύτταρα επίσης εμπλουτίζονται σε λιγνίνη, κάνοντας το ξύλο δύσκαμπτο (Parham and Gray, 1984). Ο ποσοτικός συνδυασμός των κύριων συστατικών του ξύλου μπορεί να διαφέρει σημαντικά, ανάλογα με το είδος του δέντρου και τους περιβαλλοντικούς παράγοντες που τους ρυθμίζουν. Παρόλο που τα δομικά χαρακτηριστικά είναι παρόμοια, η ανατομία της σκληρής ξυλείας είναι πιο περίπλοκη από αυτήν της μαλακής ξυλείας. Ομοίως με την μαλακή ξυλεία, ο μεγαλύτερος όγκος της σκληρής ξυλείας αποτελείται από ένα σημαντικό αριθμό ινωδών κυττάρων, αλλά μετά τον θάνατο των κυττάρων σχηματίζονται πολύ πιο φαρδείς σωλήνες ή δοχεία. Επομένως η σκληρή ξυλεία ορίζεται συχνά και ως πορώδης ξυλεία, σε αντίθεση με την μαλακή ξυλεία (Parham and Gray, 1984).

1.11.2 Οι διεργασίες κατά την καύση βιομάζας

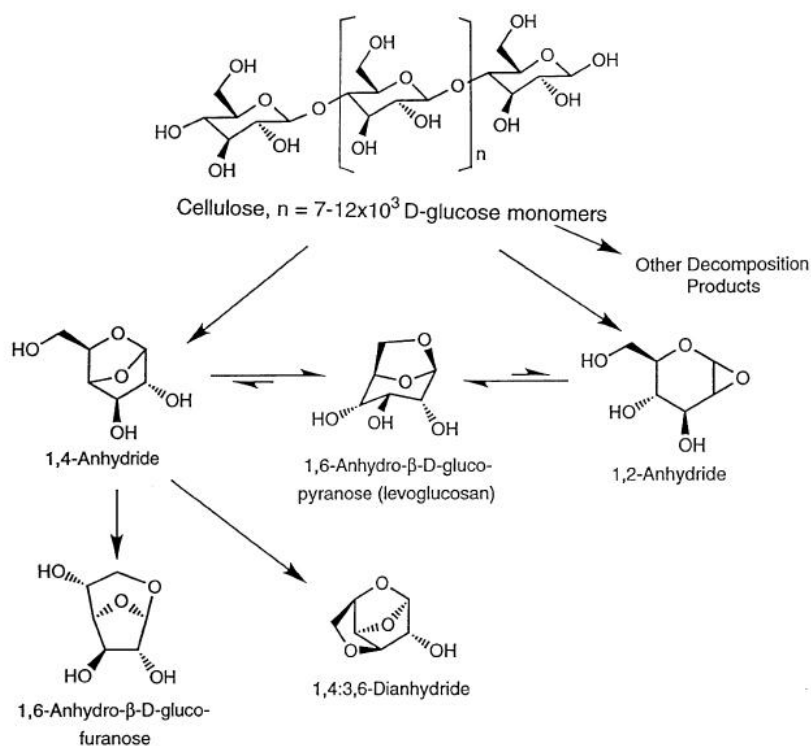
Τα περισσότερα προϊόντα που έχουν αναφερθεί προέρχονται από την θερμική μετατροπή της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης, των κύριων πολυσακχαριτών βιοπολυμερών του ξύλου. Φουρανικά παράγωγα (π.χ. 2-ακετυλοφουράνιο, 2-φουρανο μεθανόλη) έχουν χαρακτηριστεί ως συστατικά του καπνού και αποδίδονται σε

προϊόντα καύσης/αποσύνθεσης της κυτταρίνης. Παρόλ' αυτά, αυτές οι ενώσεις εμφανίζονται σε ίχνη, στον καπνό που προέρχεται από καύση βιομάζας (Edye and Richards, 1991).

Η κυτταρίνη είναι κυρίως υπεύθυνη για την δομική σταθερότητα του ξύλου. Το μόριο της κυτταρίνης είναι ένα γραμμικό πολυμερές, μεγάλης αλυσίδας, που αποτελείται από 7000-12000 μονομερή D-γλυκόζης, με τα μεμονωμένα μόρια κυτταρίνης να οργανώνονται και να δημιουργούν δέσμες (στοιχειώδεις ίνες) οι οποίες δημιουργούν μεγαλύτερες παράλληλες ινώδεις δομές (Sergejewa, 1959). Σε αντίθεση με την κυτταρίνη, οι ημικυτταρίνες είναι ένα μείγμα από πολυσακχαρίτες που παράγονται από γλυκόζη, μαννόζη, γαλακτόζη, ξυλόζη, αραβινόζη, 4-O-μεθυλογλυκουρονικό οξύ και γαλακτουρονικό οξύ (Parham and Gray, 1984). Αρχικά οι ημικυτταρίνες θεωρούνταν ως ενδιάμεσα για την βιοσύνθεση της κυτταρίνης. Τα μόρια ημικυτταρίνης αποτελούνται μονάχα από 100-200 μονομερή σακχάρων, είναι λιγότερο δομημένα από την κυτταρίνη και η σύστασή τους σε σάκχαρα ποικίλει αρκετά ανάμεσα στα διαφορετικά είδη δέντρων (Simoneit et al., 1999).

Η διαδικασία που λαμβάνει χώρα κατά την καύση του ξύλου συνοψίζεται στα παρακάτω. Όταν το ξύλο θερμαίνεται, τα συστατικά του αρχίζουν να υδρολύονται, να οξειδώνονται, να αφυδατώνονται και να πυρολύονται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, σχηματίζοντας εύφλεκτες πτητικές ενώσεις, πηκτώδεις ουσίες και πολύ ενεργό άνθρακα (Roberts, 1970; Sergejewa, 1959). Όταν η θερμοκρασία φτάσει την θερμοκρασία ανάφλεξης των πτητικών ουσιών, εξώθερμες αντιδράσεις γνωστές ως «καύση» ξεκινούν. Η απελευθέρωση θερμότητας που παράγεται κατά την διάρκεια της καύσης με φλόγα παρέχει την απαιτούμενη ενέργεια για την εξαχνωση του υποστρώματος του ξύλου και την εξάπλωση της φωτιάς, καθώς και την εξάτμιση αρχικά του «ελεύθερου ή τριχοειδούς νερού» που βρίσκεται στις κοιλότητες των κυττάρων, ακολουθούμενο από την εξάτμιση δεσμευμένου νερού αποθηκευμένου στα κυτταρικά τοιχώματα. Μαζί με τον ατμό, προϊόντα εκχύλισης, όπως για παράδειγμα ρητινώδεις ενώσεις και προϊόντα αποσύνθεσης της κυτταρίνης, των ημικυτταρινών και της λιγνίνης αποκολλώνται και στην συνέχεια υφίστανται τόσο μερική όσο και πλήρη ανάφλεξη στην ζώνη της φλόγας. Κατά την διάρκεια της ανάφλεξης στην φλόγα, ο σχηματισμός στοιχειακού άνθρακα συνεχίζεται μέχρις ότου η ροή των εύφλεκτων πτητικών ενώσεων πέσει κάτω από το ελάχιστο επίπεδο που απαιτείται για την διάδοση της καύσης με φλόγα. Τότε το ξύλο αρχίζει να σιγοκαίγεται χωρίς φλόγα και η διαδικασία περιγράφεται καλύτερα ως σταδιακή οξείδωση του ενεργού κάρβουνου (καύση στερεάς φάσης). Όσο το ξύλο σιγοκαίγεται χωρίς φλόγα, παράγεται αρκετή

θερμότητα ώστε να διαδωθεί η διαδικασία απανθράκωσης καθώς επίσης απελευθερώνονται επιπλέον πτητικά προϊόντα αποσύνθεσης του ξύλου (Simoneit et al., 1999).



Σχήμα 1.10: Σχηματική απεικόνιση των δομών των κύριων προϊόντων από την πυρόλυση ($T > 300^\circ\text{C}$) της κυτταρίνης (Shafizadeh, 1984).

Όταν η κυτταρίνη θερμανθεί ή εκτεθεί σε μια πηγή ανάφλεξης, αποσυντίθεται σύμφωνα με δυο εναλλακτικές οδούς. Η πρώτη, η οποία υπερισχύει σε θερμοκρασίες $< 300^\circ\text{C}$, περιλαμβάνει αποπολυμερισμό, απομάκρυνση νερού, θραυσματοποίηση και οξειδωση, η οποία καταλήγει τελικά στον σχηματισμό κάρβουνου. Η δεύτερη οδός ακολουθείται σε θερμοκρασίες $> 300^\circ\text{C}$ και περιλαμβάνει σχάση δεσμών μέσω trans-γλυκοσυλίωσης, διάσπαση και αντιδράσεις που έχουν ως αποτέλεσμα πηκτώδη, άνυδρα σάκχαρα και πτητικά προϊόντα. Η δεύτερη οδός παρουσιάζεται συνοπτικά στο Σχήμα 1.10, στο οποίο εμφανίζονται οι ειδικοί μοριακοί δείκτες που μαρτυρούν την πηγή προέλευσής τους και είναι κυρίως ο 1,6-ανυδρίτης της γλυκόζης που καλείται λεβογλυκοζάνη και το φουρανικό ισομερές (Simoneit et al., 1999). Σε αντίθεση με την λεβογλυκοζάνη, τα ισομερή της μαννοζάνη και γαλακτοζάνη προέρχονται από την καύση των ημικυτταρινών του ξύλου (Nolte et al., 2001). Η λεβογλυκοζάνη έχει αναφερθεί ότι βρίσκεται εξολοκλήρου στα λεπτόκοκκα σωματίδια καπνού και έχει ρυθμό εκπομπής που κυμαίνεται ανάμεσα σε $40-1200 \text{ mg kg}^{-1}$ ξύλου που καίγεται, σε σύγκριση με τα $0.1-3 \text{ mg kg}^{-1}$ βενζο[α]πυρενίου. Είναι σταθερή στην ατμόσφαιρα, δεν

αποσυντίθεται μέσα σε διάστημα 8 ωρών μετά από έκθεση σε συνθήκες περιβάλλοντος και ηλιακού φωτός (Locker, 1988). Λεβογλυκοζάνη μπορεί να ανιχνευτεί στα περισσότερα ατμοσφαιρικά δείγματα πάνω από ωκεανό, γεγονός που επιβεβαιώνει την μεταφορά σε μεγάλη απόσταση αερίων μαζών που προέρχονται από καύση βιομάζας (Simoneit and Elias, 2000).

Σε πολλές περιπτώσεις το μη-θαλάσσιο υδατοδιαλυτό κάλιο επίσης θεωρείται ότι βρίσκεται σε σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις σε αέριες μάζες που προέρχονται από περιοχές με καύση βιομάζας, και έχει ευρέως χρησιμοποιηθεί ως δείκτης καύσης βιομάζας σε μελέτες πηγών προέλευσης (Cachier et al., 1991). Με αυτόν τον τρόπο, πιθανή συσχέτιση μεταξύ του υδατοδιαλυτού καλίου, του στοιχειακού άνθρακα και της λεβογλυκοζάνης ενισχύει την υπόθεση προέλευσης των αερίων μαζών από περιοχές με καύση βιομάζας. Επομένως η ανάλυση και ο ποσοτικός προσδιορισμός των ενώσεων αυτών είναι πολύ σημαντικά στοιχεία για την κατανόηση της επίδρασης των αερολυμάτων από καύση βιομάζας στην ποιότητα της ατμόσφαιρας σε τοπικό αλλά και ευρύτερο επίπεδο, καθώς επίσης και στο παγκόσμιο κλίμα. Ειδικά τα σάκχαρα, σε συνδυασμό με άλλες υδατοδιαλυτές ενώσεις πιστεύεται ότι ρυθμίζουν την υγροσκοπικότητα των αερολυμάτων οπότε ενδεχομένως παίζουν σημαντικό ρόλο στην ρύθμιση του κλίματος (Kanakidou et al., 2005).

1.12 Αιωρούμενα σωματίδια στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου

Η λεκάνη της Μεσογείου έχει προσελκύσει τις τελευταίες δεκαετίες το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας και έχουν διεξαχθεί πολλές μελέτες με αντικείμενο τον χαρακτηρισμό των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων της περιοχής. Η περιοχή θεωρείται «σταυροδρόμι» αερίων μαζών που προέρχονται από έντονα ρυπασμένες περιοχές της Δυτικής, Κεντρικής και Ανατολικής Ευρώπης αλλά και την Τουρκία, αερίων μαζών μεγάλης περιεκτικότητας σε ορυκτογενή σκόνη, προερχόμενων από τις άνωδρες περιοχές της Βόρειας Αφρικής (π.χ. Σαχάρα), καθώς και φυσικών σωματιδίων θαλάσσιου άλατος. Ανάλογα με την περιοχή προέλευσής τους τα αερολύματα διαφέρουν σημαντικά ως προς την χημική τους σύσταση και τις φυσικές τους ιδιότητες. Επιπλέον, η Κεντρική και Ανατολική Μεσόγειος βρίσκονται κατά τη διάρκεια των καλοκαιρινών μηνών στον καθοδικό κλάδο της αέριας κυκλοφορίας Hadley με συνέπεια την απουσία νεφών, δημιουργώντας έτσι ιδανικές συνθήκες για την μελέτη της επίδρασης των αερολυμάτων στο κλίμα.

Οι συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων και σημαντικών ιχνοστοιχείων στην ατμόσφαιρα της Μεσογείου είναι από 2 έως 10 φορές υψηλότερες από τις τυπικές τιμές υποβάθρου στο Βόρειο Ημισφαίριο (Lelieveld, 2002), και μελέτες έχουν δείξει ότι η Μεσόγειος συγκαταλέγεται μεταξύ των περιοχών με το μεγαλύτερο σωματιδιακό οπτικό πάχος (Higurashi et al., 2000). Μαθηματικές προσομοιώσεις που αναπαράγουν τις παρατηρήσεις μέσω δορυφόρων έδειξαν ότι τα θειικά ιόντα, ο στοιχειακός άνθρακας και τα ορυκτογενή συστατικά των αιωρούμενων σωματιδίων της περιοχής είναι οι καθοριστικοί παράμετροι για τον ρόλο τους στην διατάραξη του συνολικού ενεργειακού ισοζυγίου της περιοχής, χωρίς όμως να έχει διευκρινιστεί η επιμέρους συνεισφορά τους. Για τα λεπτά σωματίδια γνωρίζουμε ότι έχουν και την μεγαλύτερη συνεισφορά στην απόσβεση της ακτινοβολίας: οι Sciare et al. (2005) μέτρησαν κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού σωματιδιακή μάζα $17.4 \pm 4.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ που είναι από τις υψηλότερες τιμές που έχουν καταγραφεί για απομακρυσμένες περιοχές. Από τις αναλύσεις της χημικής σύστασης προέκυψε ότι η συνολική μάζα των λεπτών σωματιδίων αποτελείται σε ποσοστό πάνω από 90% από θειικό αμμώνιο και άνθρακα, στοιχειακό και οργανικό. Κατά την ίδια περίοδο προσδιορίστηκε ότι 80-90% των λεπτών σωματιδίων είναι μη φυσικής προέλευσης σε αντίθεση με τα αδρά σωματίδια τα οποία κατά 60-80% είναι φυσικής προέλευσης (Lelieveld et al., 2002). Οι Lazaridis et al. (2006) μέτρησαν την μάζα των λεπτών σωματιδίων στην Φινοκαλιά, και βρήκαν $12.5 \pm 4.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ για το καλοκαίρι και $4.6 \pm 2.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ για τον χειμώνα, με αντίστοιχες τιμές του αδρού κλάσματος $21.0 \pm 10.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και $10.0 \pm 4.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού παρατηρήθηκαν σωματιδιακές συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 10^3 cm^{-3} ενώ το χειμώνα οι συγκεντρώσεις υποβάθρου ήταν γενικά χαμηλότερες ($\sim 500 \text{ cm}^{-3}$) αλλά παρατηρήθηκαν και επεισόδια όπου οι συγκεντρώσεις έφτασαν μέχρι και τα 10^4 cm^{-3} . Τέλος, οι Koulouri et al. (2008) πραγματοποιώντας μετρήσεις αδρού και λεπτού κλάσματος, στην περιοχή της Φινοκαλιάς το διάστημα Ιούλιος 2004-Ιούνιος 2006 βρήκαν τιμές της μάζας του αδρού και του λεπτού κλάσματος 24 και $12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ αντίστοιχα.

Τους καλοκαιρινούς μήνες στην περιοχή της Νοτιοανατολικής Μεσογείου, τα αιωρούμενα σωματίδια μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά το ενεργειακό ισοζύγιο της περιοχής ($-6.6 \text{ W}/\text{m}^2$) στην κορυφή της ατμόσφαιρας, ποσότητα δηλαδή διπλάσια κατά απόλυτη τιμή αλλά με αντίθετο πρόσημο σε σχέση με τα θερμοκηπικά αέρια, προκαλώντας δηλαδή ψύξη και όχι θέρμανση (Lelieveld et al., 2002). Από υπολογισμούς στην ίδια εργασία η ενεργειακή διαταραχή στην επιφάνεια της Γης υπολογίστηκε στα $-17.8 \text{ W}/\text{m}^2$, επομένως μέσα στην ατμόσφαιρα προκύπτει ενεργειακή διαταραχή περίπου $11 \text{ W}/\text{m}^2$ που οφείλεται σε σωματίδια που απορροφούν. Τέλος έχει βρεθεί ότι η

συνεισφορά των αερολυμάτων που περιέχουν ορυκτή σκόνη, και εμφανίζονται στην περιοχή, μπορούν να εξηγήσουν περισσότερο από το μισό της τιμής του συντελεστή απορρόφησης του φωτός κατά την διάρκεια σύντομων αλλά έντονων επεισοδίων μεταφοράς σκόνης (Vrekoussis et al., 2005).

Λόγω της θέσης της ανάμεσα σε τρεις ηπείρους και την εξ ορισμού ύπαρξη υψηλής υγρασίας λόγω του μεγάλου υδάτινου όγκου που περιέχεται στην λεκάνη της Μεσογείου, η ευρύτερη περιοχή ενδείκνυται για την μελέτη της υγροσκοπικής συμπεριφοράς των αιωρούμενων σωματιδίων. Οι Sciare et al. (2005) υπολόγισαν ότι περίπου το 1/3 του συντελεστή σκέδασης στην περιοχή της Φινοκαλιάς κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού μπορεί να αποδοθεί στο περιεχόμενο ύδατος σε σωματίδια θειικού αμμωνίου. Οι παραπάνω υπολογισμοί έγιναν ανακατασκευάζοντας το συντελεστή σκέδασης από δεδομένα σωματιδιακής μάζας και συγκρίνοντάς τον με τις μετρούμενες τιμές. Για την ίδια περιοχή και την ίδια περίοδο, οι Markowicz et al. (2002) βρήκαν έντονη συσχέτιση ($r^2=0.82$) ανάμεσα στο σωματιδιακό οπτικό πάχος (Aerosol Optical Thickness) και το συνολικό περιεχόμενο ύδατος για την ατμοσφαιρική κολώνα, γεγονός που υποδηλώνει την έντονη επίδραση της υγρασίας στις οπτικές ιδιότητες των αερολυμάτων στην περιοχή και επισημαίνει τις έντονα υγροσκοπικές ενώσεις ως σημαντικούς παράγοντες ρύπανσης στην περιοχή. Σε μετρήσεις στην Θεσσαλονίκη (Gerasopoulos et al., 2003), παρατηρήθηκε σημαντικός συσχετισμός στους ημερήσιους κύκλους της σχετικής υγρασίας και των οπτικών ιδιοτήτων με τις ελάχιστες τιμές να εμφανίζονται το μεσημέρι.

Ενώ οι δορυφόροι και τα επίγεια δίκτυα τηλεπισκόπησης παρέχουν εξαιρετικά χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με τις οπτικές ιδιότητες των αιωρούμενων σωματιδίων, ταυτόχρονα αδυνατούν να παρέχουν πληροφορίες που να αφορούν την χημική τους σύσταση και κατ' επέκταση την προέλευσή τους (ανθρωπογενή ή βιογενή). Η εκτίμηση της σημαντικής παραμέτρου της χημικής σύστασης μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο μέσω μετρήσεων πεδίου από δειγματοληψίες που διεξάγονται σε επίγειους σταθμούς. Μέσω των μετρήσεων και της μελέτης αυτών είναι δυνατή η ποσοτικοποίηση των συστατικών των αερολυμάτων, ο προσδιορισμός των υγροσκοπικών ιδιοτήτων τους και της επίδρασής τους. Με αυτόν τον τρόπο γίνεται δυνατή η πρόβλεψη των επιπέδων τους και η παραμετροποίηση παραγόντων που επηρεάζουν τόσο άμεσα όσο και έμμεσα το κλίμα.

Μέχρι στιγμής οι περισσότερες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί αφορούν στην σωματιδιακή μάζα του αδρού και του λεπτού κλάσματος των σωματιδίων. Λιγοστές είναι αυτές που αφορούν στην παράλληλη μελέτη και της χημικής σύστασης των

σωματιδίων και από αυτές οι περισσότερες επικεντρώνονται στα ανόργανα συστατικά των αερολυμάτων. Όσον αφορά το οργανικό κλάσμα, υπάρχει μια σημαντική έλλειψη δεδομένων από μετρήσεις πεδίου στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου. Η έλλειψη αυτή είναι σημαντική καθώς το οργανικό κλάσμα, όπως είδαμε και προηγουμένως μπορεί να συμμετέχει στην διαδικασία δημιουργίας πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων και να επηρεάζει επομένως τον κύκλο του νερού στην περιοχή, άρα και το κλίμα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Είδαμε στην εισαγωγή για τον σημαντικό κλιματικό ρόλο των αερολυμάτων αλλά για και τον μεγάλο βαθμό αβεβαιότητας που υπάρχει σχετικά με τον προσδιοσμό του έμμεσου κλιματικού ρόλου τους. Υπενθυμίζουμε ότι ο έμμεσος ρόλος τους είναι συνηφασμένος με την δυνατότητα τους να δρουν σαν πυρήνες συμπύκνωσης συννέφων (CCN) επηρεάζοντας τον σχηματισμό σύννεφων και κατά συνέπεια τον υδρολογικό κύκλο. Το παραπάνω γεγονός είναι ιδιαίτερα σημαντικό για περιοχές όπως η Μεσόγειος όπου το νερό είναι είδος σε ανεπάρκεια.

Προηγούμενες μελέτες (Lelieveld et al. (2002); Vrekoussis et al., 2007) έδειξαν ότι κατά την διάρκεια των καλοκαιρινών μηνών τα αιωρούμενα σωματίδια μπορούν να επηρεάσουν το ενεργειακό ισοζύγιο της περιοχής κατά -6.6 W/m^2 , ποσότητα διπλάσια αλλά με αντίθετο πρόσημο σχετικά με τα θερμοκηπικά αέρια. Άρα η μελέτη του κλιματικού ρόλου των αερολυμάτων στην περιοχή και ιδιαίτερα αυτή του εμέσου ρόλου τους αποτελεί σημαντικότερο θέμα προς διερεύνηση.

Στην περιοχή μας αλλά και στην Μεσόγειο γενικότερα οι περισσότερες μελέτες έχουν επικεντρωθεί στην μελέτη του ανόργανου και ιοντικού κλάσματος των αιωρούμενων σωματιδίων (Kouvarakis et al., 2002; Bardouki et al., 2005). Λίγες μόνο εργασίες έχουν πραγματοποιηθεί σχετικά με την συνεισφορά του οργανικού κλάσματος των αερολυμάτων στην μάζα τους. Είδαμε όμως ότι η παρουσία οργανικών ενώσεων μπορεί να επηρεάσει τον σχηματισμό πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων από τα αιωρούμενα σωματίδια.

Για τους παραπάνω λόγους η παρούσα εργασία επικεντρώθηκε στην μελέτη του οργανικού κλάσματος των αερολυμάτων στην περιοχή της Ανατολική Μεσογείου, για την εκτίμηση της συμμετοχής των οργανικών αερολυμάτων στην συνολική σωματιδιακή μάζα αλλά και τον ρόλο τους στον σχηματισμό πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων. Η κατανόηση του τρόπου ενεργοποίησης των σωματιδίων προς σχηματισμό νεφροσταγονιδίων και της μετέπειτα αύξησης του μεγέθους των σταγόνων είναι εξαιρετικής σημασίας καθώς συμβάλλουν σημαντικά στον κύκλο του νερού στην περιοχή και κατά συνέπεια επηρεάζουν το κλίμα. Οι επιμέρους αντικειμενικοί στόχοι της παρούσας εργασίας μπορούν λοιπόν να κατηγοριοποιηθούν ως εξής:

- 1) Λεπτομερή μελέτη της κατά μέγεθος κατανομής του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα στα αιωρούμενα σωματίδια της περιοχής. Σκοπός είναι η δημιουργία εκτεταμένης σειράς μετρήσεων που να καλύπτει μεγάλο χρονικό διά-

στημα και όλες τις εποχές του έτους, προκειμένου να βρεθεί τυχόν εποχικότητα στις συγκεντρώσεις του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα. Δεν υπάρχουν δημοσιευμένες εργασίες για την κατά μέγεθος κατανομή των συγκεντρώσεων οργανικού και στοιχειακού άνθρακα στην περιοχή και αυτού του είδους τα δεδομένα θα βοηθήσουν στο να αποκτήσουμε μια πιο σαφή εικόνα για το γίνεσθαι των οργανικών αερολυμάτων στην περιοχή. Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία αερολυμάτων που καλύπτουν το σωματιδιακό φάσμα από τα λεπτά μέχρι τα αδρά σωματίδια για μεγάλη χρονική διάρκεια. Μπορέσαμε με αυτόν τον τρόπο να διακρίνουμε μεταβολές σε μηνιαία αλλά και ετήσια βάση. Τα αποτελέσματα της μελέτης περιγράφονται στο Κεφάλαιο 4.

- 2) Μελέτη του υδατοδιαλυτού κλάσματος του λεπτού κλάσματος των οργανικών αερολυμάτων. Από τις μελέτες του οργανικού άνθρακα προέκυψε η ανάγκη μελέτης του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα, καθώς αυτό μπορεί να καθορίσει σε μεγάλο βαθμό τον ρυθμό με τον οποίο ενεργοποιούνται τα σωματίδια και σχηματίζουν πυρήνες συμπύκνωσης συννέφων. Ειδικά στη περίπτωση σημαντικά οξειδωμένων και «γερασμένων» οργανικών αερολυμάτων όπως αυτά που καταλήγουν στην περιοχή μέσω μεταφοράς, αναμένεται το υδατοδιαλυτό οργανικό κλάσμα να αποτελεί σημαντικό κομμάτι του συνολικού οργανικού κλάσματος.
- 3) Μελέτη του ρόλου του οργανικού κλάσματος στον σχηματισμό πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων (CCN). Μετρήσεις CCN δεν υπάρχουν ούτε στον ελλαδικό χώρο αλλά ούτε στην ευρύτερη περιοχή της Μεσογείου. Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις CCN, σε συνδυασμό με μετρήσεις σωματιδιακής κατανομής και χημικής σύστασης. Από τις μετρήσεις προέκυψε τόσο η κατά μέγεθος όσο και η συνολική κατανομή των CCN και μπορέσαμε να διακρίνουμε μεταβολές σε ημερήσια αλλά και εποχική βάση. Μελετήθηκε επίσης ο ρόλος της μετεωρολογίας στα επίπεδα των συγκεντρώσεων αλλά και στο κλάσμα ενεργοποίησης των πυρήνων. Τα αποτελέσματα της μελέτης παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 5. Τέλος, από την μελέτη των πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων προέκυψε και ο ρυθμός με τον οποίο ενεργοποιούνται τα σωματίδια προς σχηματισμό νεφροσταγονιδίων. Με τον τρόπο αυτό καθορίστηκε και ο ρόλος του παρόντος οργανικού κλάσματος στον ρυθμό ενεργοποίησης, καθώς τα οργανικά μπορούν είτε να επιβραδύνουν είτε να επιταχύνουν τον σχηματισμό των σταγόνων, μέσω του σχηματισμού επιφανειακών φιλμ επικάλυψης αλλά

και μέσω επιφανειοδραστικών ενώσεων. Τα αποτελέσματα της επίδρασης του οργανικού κλάσματος στην κινητική του ρυθμού ανάπτυξης των σταγόνων παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 6. Στο κεφάλαιο 6 γίνεται επίσης και το κλείσιμο του αριθμού των CCN. Πως μπορούμε δηλαδή με βάση την χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων και εφαρμόζοντας θεωρητικούς υπολογισμούς να εκτιμήσουμε τον αριθμό των CCN

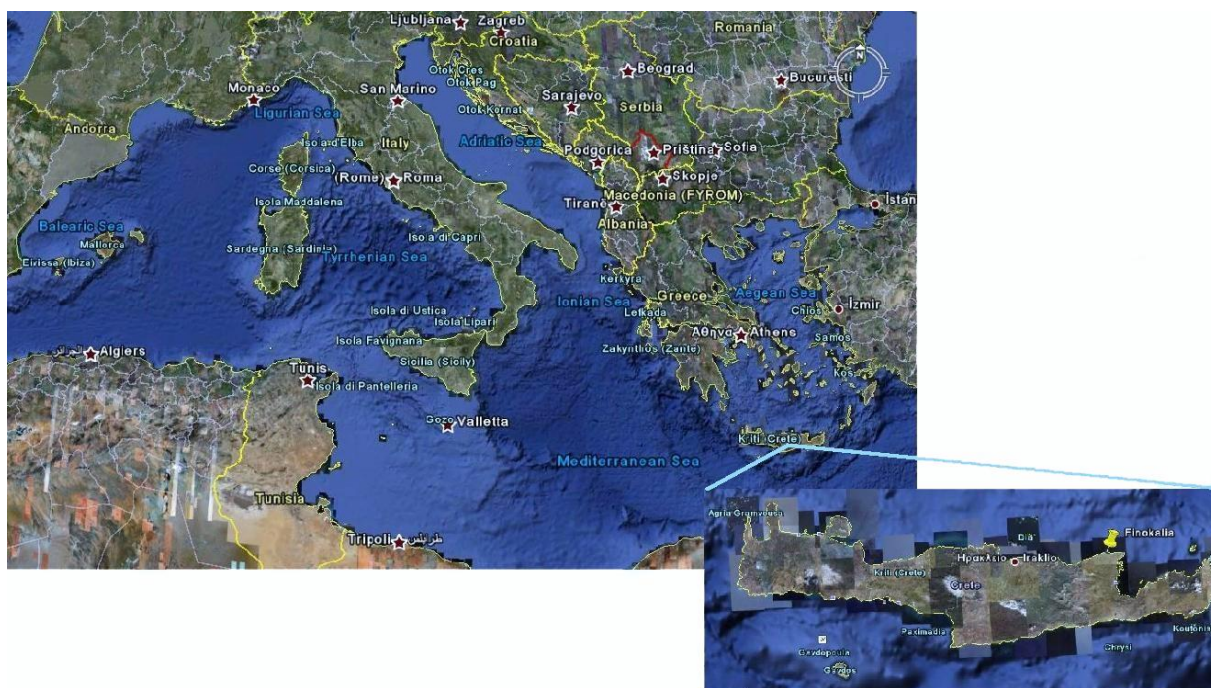
Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στον ερευνητικό σταθμό του Πανεπιστημίου Κρήτης στην περιοχή της Φινοκαλιάς, Λασιθίου καθώς προηγούμενες εργασίες έχουν καταδείξει την αντιπροσωπευτικότητα της περιοχής στις συνθήκες υποβάθρου της ΝΑ Μεσογείου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

3.1 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΕΣ

Η συλλογή των δειγμάτων για τις αναλύσεις οργανικού άνθρακα και οι μετρήσεις των πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων, έλαβαν χώρα στον περιβαλλοντικό σταθμό μετρήσεων του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών (Ε.ΠΕ.ΧΗ.ΔΙ) του Πανεπιστημίου Κρήτης, στην περιοχή της Φινοκαλιάς του νομού Λασιθίου (Εικόνα 3.1). Ο σταθμός βρίσκεται στην βορειοανατολική παράκτια περιοχή της Κρήτης ($35^{\circ}20'N$, $25^{\circ}40'E$) στην κορυφή ενός υψώματος, 230 μέτρα από την επιφάνεια της θάλασσας. Βρίσκεται σε κομβικό σημείο, αντιπροσωπευτικό των συνθηκών υποβάθρου της Ανατολικής Μεσογείου. Λεπτομερειακή περιγραφή της περιοχής και των επικρατέστερων μετεωρολογικών συνθηκών μπορεί να βρεθεί στους Mihalopoulos et al. (1997) και Sciare et al. (2003). Ο σταθμός βρίσκεται αρκετά μακριά από κατοικημένες περιοχές (75 km βορειοανατολικά του Ηρακλείου και 25 km δυτικά του Αγίου Νικολάου). Από την Κρήτη διέρχονται σχεδόν καθ' όλη την διάρκεια του έτους αέριες μάζες προερχόμενες από την Κεντρική και Ανατολική Ευρώπη. Εξίσου σημαντική όμως είναι και η επίδραση των συχνών Νοτίων Ανέμων. Συνεπώς η περιοχή παρουσιάζει ενδιαφέρον ως προς την ποικιλότητα των αερολυμάτων που απαντώνται στην περιοχή (ανθρωπογενών και θαλάσσιων ή χερσαίων βιογενών).



Εικόνα 3.1: Τοποθεσία του σταθμού δειγματοληψίας στην Φινοκαλιά (πηγή Google Earth).

Η περίοδος δειγματοληψίας της κατά μέγεθος κατανομής του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα στην Φινοκαλιά καλύπτει συνολικά ένα διάστημα δύομισι χρόνων, μετά το πέρας της οποίας συνεχίστηκε η δειγματοληψία συνολικού οργανικού αλλά και λεπτού (PM_{10}) οργανικού και στοιχειακού άνθρακα, και προστέθηκαν και μετρήσεις για τον προσδιορισμό του υδατοδιαλυτού κλάσματος του οργανικού άνθρακα, συνολικού και λεπτού. Η περίοδος δειγματοληψίας των πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων καλύπτει συνολικά ένα διάστημα 8 μηνών και πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια δυο εντατικών δειγματοληψιών, μιας το 2007 και μιας το 2008. Με τον τρόπο αυτό προκύπτει η εποχική διακύμανση των συγκεντρώσεων των πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων στην περιοχή. Γίνεται με τον τρόπο αυτό μελέτη και συσχέτιση της χημικής σύστασης των αερολυμάτων με τους πυρήνες συμπύκνωσης συννέφων, ανάλογα με την προέλευση των αερίων μαζών. Συνοπτικά το χρονοδιάγραμμα των μετρήσεων που έλαβαν χώρα παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.1.

Είδος	Μετρήσεις	Χρονική περίοδος
OC/ EC	Κατά μέγεθος	Ιούλιος 2004-Φεβρουάριος 2007
OC/EC	PM_{10}	Ιούλιος 2004-Δεκέμβριος 2008
WSOC	PM_{10} και συνολικός	Ιούλιος 2007-Δεκέμβριος 2008
CCN	Κατά μέγεθος	Ιούλιος-Αύγουστος 2007
CCN	Συνολικά	Σεπτέμβριος-Οκτώβριος 2007, και Ιούνιος-Ιούλιος 2008

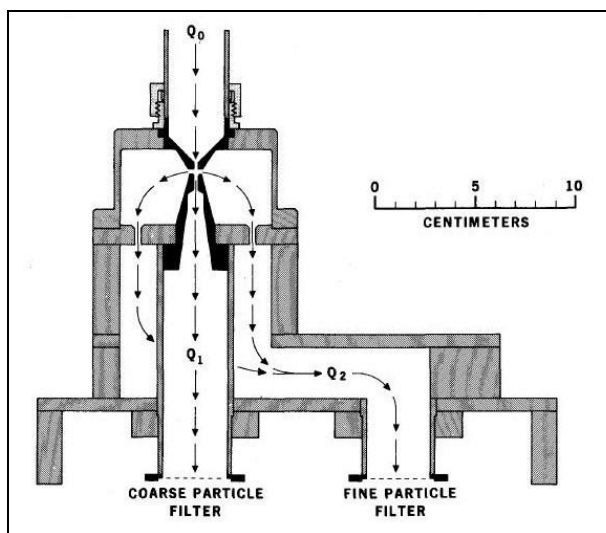
Παράλληλα με την μέτρηση των πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων, πραγματοποιήθηκαν και δειγματοληψίες ατμοσφαιρικών δειγμάτων για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των εν λόγω αερολυμάτων. Στον περιβαλλοντικό σταθμό της Φινοκαλιάς επίσης παρακολουθούνται παράμετροι και ενώσεις χαρακτηριστικές των πηγών προέλευσης ή των χημικών διεργασιών και αντιδράσεων που υφίστανται τα αερολύματα. Οι χρονοσειρές δεδομένων των μετρήσεων καλύπτουν ευρεία χρονική κλίμακα. Η επίδραση της μετεωρολογίας στις συγκεντρώσεις αλλά και το κλάσμα ενεργοποίησης των CCN καθορίζεται μέσω της παρακολούθησης της θερμοκρασίας, της ταχύτητας και προέλευσης των αερίων μαζών καθώς και της έντασης της ηλιακής ακτινοβολίας. Οι ρетроπορείες των αερίων μαζών εκτιμώνται από το μοντέλο Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory, HYSPLIT_4, Draxler and Hess, (1998) σε 24ωρη βάση και σε ύψος 1km.

Ο προσδιορισμός της ευρείας κλίμακας οριζόντιας ή κατακόρυφης μεταφοράς επιτυγχάνεται με την παρακολούθηση των επιπέδων του ραδονίου (^{222}Rn). Ο χρόνος ζωής του (3.8 μέρες) επιτρέπει την κατάταξη των αερίων μαζών σε ηπειρωτικές (υψηλά επίπεδα ^{222}Rn) και θαλάσσιες ή προερχόμενες από την ανώτερη τροπόσφαιρα (χαμηλά επίπεδα ^{222}Rn). Η χρονική ανάλυση των δειγμάτων είναι δίωρη ενώ τα προϊόντα διάσπασης του ραδονίου συλλέγονται σε φίλτρα κυτταρίνης και εκτιμάται η ενεργότητά τους από έναν μετρητή σωματιδίων άλφα. Στην Φινοκαλιά το όζον παρακολουθείται σε 5λεπτη βάση με έναν αναλυτή Thermo electron Model 49C και έναν δεύτερο Dasibi 1080 AH. Ο αναλυτής μονοξειδίου του άνθρακα (CO) (Thermo electron Model 48C) επίσης παρέχει δεδομένα σε πεντάλεπτη βάση και στηρίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας στα 460nm. Τέλος υπάρχει και ένας αναλυτής οξειδίων του αζώτου (NO_x) (Thermo electron Model 42C) που στηρίζεται στην χημειοφωταύγεια.

3.2 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ/ ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

3.2.1 Δειγματοληψία και προσδιορισμός της κατά μέγεθος κατανομής του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα

Η δειγματοληψία των αερολυμάτων για τον προσδιορισμό της κατά μέγεθος κατανομής του οργανικού άνθρακα γίνεται με την συλλογή των αερολυμάτων σε φίλτρα. Για την συλλογή των διαφόρων κλασμάτων των αερολυμάτων έγινε χρήση ενός κρουστικού διαχωριστήρα χαμηλού όγκου και μικρής επιφάνειας εναπόθεσης (Small-Deposit-area-low-volume-Impactor (SDI); Maenhaut et al., 1996) και την χρήση φίλτρων quartz. Η κεφαλή εισόδου που προηγούταν του διαχωριστήρα επέτρεπε μόνο την διέλευση σωματιδίων με αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη των 10 μm . Ο SDI είχε 12 στάδια συλλογής και κάλυπτε ένα εύρος μεγεθών από 0.041-10 μm , με τα επί μέρους στάδια διαχωρισμού να είναι στα 0.041, 0.085, 0.138, 0.225, 0.346, 0.585, 0.762, 1.06, 1.66, 2.68, 4.08 και 8.39 μm . Περισσότερες τεχνικές λεπτομέρειες για την λειτουργία και την δομή του κρουστικού διαχωριστήρα δίνονται από τους Teinilä et al. (2000). Κατά την περίοδο λειτουργίας του κρουστικού διαχωριστήρα στον σταθμό της Φινοκαλιάς συλλέχθηκαν συνολικά 111 δείγματα, τα οποία είναι ομοιόμορφα κατανεμημένα και καλύπτουν σχεδόν όλους τους μήνες και τις εποχές. Ο μέσος χρόνος δειγματοληψίας ήταν δυο ημέρες και οι τιμές για PM_{10} προκύπτουν από το άθροισμα όλων των σταδίων του SDI ενώ οι τιμές για PM_1 προκύπτουν από το άθροισμα των αντίστοιχων σταδίων.



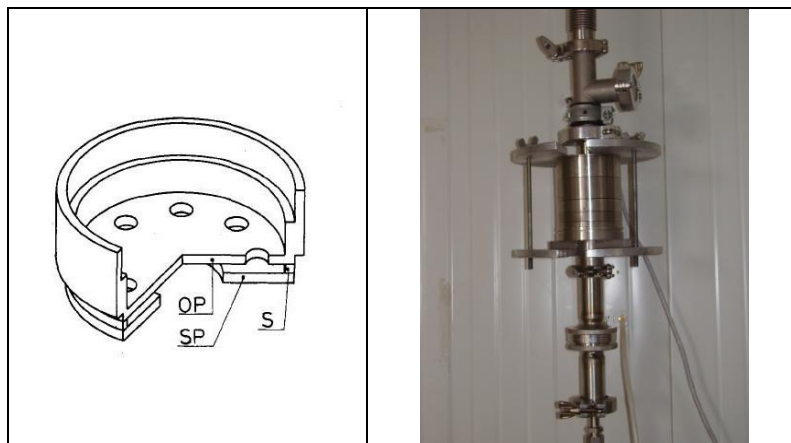
Σχήμα 3.2: Διάγραμμα του εικονικού κρουστικού διαχωριστήρα που διαχωρίζει την σωματιδική μάζα σε λεπτό και αδρό κλάσμα (πηγή Loo and Cork, 1988).

Παράλληλα, με έναν δεύτερο κρουστικό διαχωριστήρα 2 σταδίων γινόταν και δειγματοληψία μόνο του αδρού και του λεπτού κλάσματος των σωματιδίων, με σκοπό

την σύγκριση των δυο δειγματοληπτών. Ο εικονικός κρουστικός διαχωριστήρας (Virtual Impactor; Loo and Cork, 1998) διαχωρίζει το δείγμα σε αδρά (με αεροδυναμική διάμετρο $D_a > 1.3 \mu\text{m}$) και λεπτά σωματίδια ($D_a < 1.3 \mu\text{m}$) ενώ η κεφαλή δειγματοληψίας ήταν PM_{10} . Σχεδιάγραμμα της τομής του εικονικού κρουστικού διαχωριστήρα φαίνεται στο Σχήμα 3.2.

3.2.2 Δειγματοληψία και προσδιορισμός χημικής σύστασης αερολυμάτων

Ο προσδιορισμός της χημικής σύστασης των αερολυμάτων γίνεται με την συλλογή των αερολυμάτων σε φίλτρα. Τα φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό του οργανικού, στοιχειακού, υδατοδιαλυτού άνθρακα καθώς και των σακχάρων ήταν φίλτρα χαλαζία (Quartz filter, QMA 47mm, Whatman). Για την συλλογή μόνο του κλάσματος της σωματιδιακής μάζας με αεροδυναμική διάμετρο μικρότερης του $1 \mu\text{m}$ (PM_1), έγινε χρήση ενός κρουστικού διαχωριστήρα (impactor) για την απομάκρυνση των μεγαλύτερων σωματιδίων. Αποτελούνται από τα τέσσερα ανώτερα στάδια (8-11) ενός διαχωριστήρα Berner χαμηλής πίεσης (BLPI; Berner and Lürzer, 1980) τα οποία τοποθετήθηκαν πριν από το φίλτρο.



Σχήμα 3.3: Σχεδιάγραμμα του ενός από τα τέσσερα στάδια του διαχωριστήρα και φωτογραφία του συστήματος δειγματοληψίας. Το φίλτρο τοποθετούταν στην θήκη που φαίνεται στο κάτω άκρο του συστήματος (πηγή Berner and Lürzer, 1980).

Τομή ενός από τα στάδια φαίνεται στο Σχήμα 3.3α και φωτογραφία του δειγματολήπτη στην παρακείμενη φωτογραφία. Το καθοριστικό στάδιο του προδιαχωριστήρα (D_{50}) είναι το κατώτερο, ενώ τα υπόλοιπα χρησιμοποιούνται για την διαίρεση της σωματιδιακής μάζας σε αρκετά στάδια ώστε να διασφαλίζεται η απομάκρυνση των μεγαλύτερων σωματιδίων αρκετά πριν το τελικό στάδιο. Η τιμή D_{50} που καθορίζεται για τα 8 στάδια είναι $2 \mu\text{m}$ για ροή 24.5 L/min , αλλά από την στιγμή που η ροή του DLPI αυξήθηκε στα 80 L/min , η τιμή της D_{50} για τα 8 στάδια μειώθηκε στο 1

μm. Οι υπολογισμοί βασίστηκαν στην θεωρία των Rader και Marple (1985) και με την προϋπόθεση ότι η ροή είναι ασυμπίεστη και ο αριθμός Stokes είναι 0.24, συλλέχθηκαν τα δείγματα PM₁ σε καθημερινή βάση για την περίοδο δειγματοληψίας.

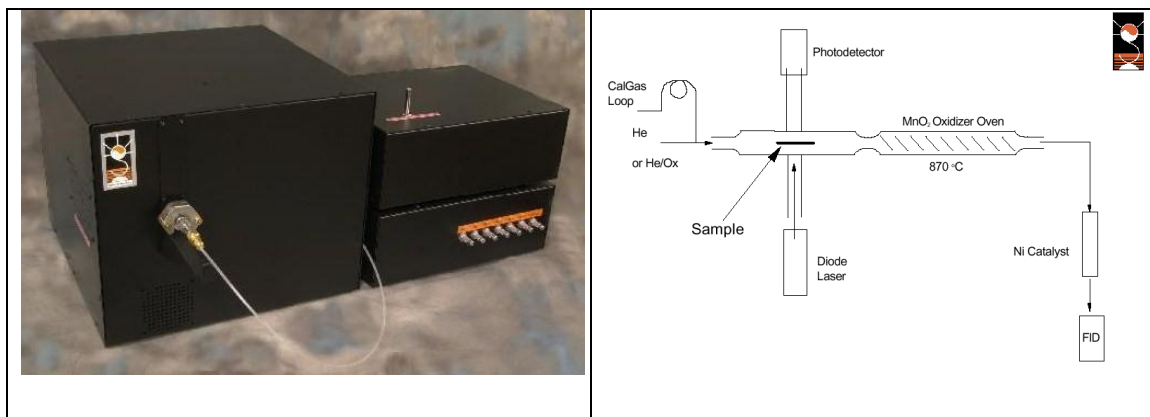
Η δειγματοληψία για τον προσδιορισμό των συνολικών υδατοδιαλυτών ιόντων έγινε σε φίλτρα μεμβράνης (Millipore Isopore Membrane Filters, 0.4 μm HTTP, 47mm). Μέρος του φίλτρου εκχυλίστηκε για 45 λεπτά στους υπερήχους με γνωστή ποσότητα υπερκάρου νερού και στην συνέχεια αναλύθηκε με ιοντική χρωματογραφία. Λεπτομέρειες για την διαδικασία ανάλυσης δίνονται από τους Bardouki et al. (2003) και συνοπτικά για τα ανιόντα ο διαχωρισμός έγινε με στήλη Dionex AS4A-SC με ισοκρατική έκλουση (2 ml/min) Na₂CO₃/NaHCO₃. Για τα κατιόντα ο διαχωρισμός έγινε με στήλη CS12-SC με ισοκρατική έκλουση (1 ml/min) διαλύματος MSA 50mM. Τόσο για τα ανιόντα όσο και για τα κατιόντα, η ανίχνευση πραγματοποιήθηκε από ανιχνευτή αγωγιμότητας. Εκτός από τον προσδιορισμό των συνολικών υδατοδιαλυτών ιόντων, έγινε και ξεχωριστός προσδιορισμός των υδατοδιαλυτών ιόντων του αδρού (coarse) και του λεπτού (fine) κλάσματος των αερολυμάτων. Ο προσδιορισμός έγινε με ανάλυση φίλτρων που συλλέχθηκαν με την βοήθεια του εικονικού κρουστικού διαχωριστήρα (VI). Τα φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν φίλτρα μεμβράνης πολυτετραφθοροαιθυλενίου (PTFE) (Millipore Fluoropore Membrane Filters, 3.0 μm FS, 47mm) και τα δείγματα αναλύθηκαν σύμφωνα με την διαδικασία που αναφέρθηκε προηγουμένως για ανιόντα και κατιόντα.

3.2.3 Μέθοδος προσδιορισμού οργανικού και στοιχειακού άνθρακα

Ο προσδιορισμός του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα έγινε με την χρήση ενός θερμικού/οπτικού αναλυτή άνθρακα για αερολύματα. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό αυτό, με την χρήση του αναλυτή OC/EC της Sunset Laboratory Inc. είναι μια αναγνωρισμένη μέθοδος από το Εθνικό Ινστιτούτο Επαγγελματικής Ασφάλειας και Υγείας (NIOSH) για τον προσδιορισμό οργανικού και στοιχειακού σωματιδιακού άνθρακα που έχει συλλεχθεί σε φίλτρα quartz (Birch and Cary, 1996). Ο αναλυτής και το διάγραμμα ροής του φαίνεται στο Σχήμα 3.4.

Όπως συνήθως γίνεται, ένα συγκεκριμένο κομμάτι φίλτρου κόβεται από ένα ήδη συλλεγμένο δείγμα και τοποθετείται στον ειδικό φούρνο από χαλαζία. Αφού ο φούρνος καθαριστεί (purge) από αέριο ήλιο, εφαρμόζεται ένα θερμοκρασιακό πρόγραμμα τεσσάρων σταδίων και η θερμοκρασία του φούρνου φτάνει τους 650°C κατά το οποίο οι οργανικές ενώσεις και τα προϊόντα πυρόλυσης εκροφώνται θερμικά και μεταφέρονται σε έναν φούρνο που περιέχει διοξείδιο του μαγγανίου (MnO₂) και οξει-

δώνονται. Καθώς τα ανθρακικά θραύσματα περνάνε μέσα από τον φούρνο MnO_2 μετατρέπονται ποσοτικά σε αέριο διοξείδιο του άνθρακα. Το CO_2 παρασύρεται μέσω της ροής ήλιου και αναμιγνύεται με αέριο υδρογόνο. Το μίγμα αυτό περνάει στην συνέχεια μέσω από έναν θερμαινόμενο καταλύτη νικελίου όπου μετατρέπεται ποσοτικά σε μεθάνιο. Το μεθάνιο μετρείται στην συνέχεια από έναν ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID). Αφού ολοκληρωθεί το αρχικό θερμοκρασιακό πρόγραμμα στον φούρνο χαλαζία, η θερμοκρασία του φούρνου πέφτει στους 550°C και το ρεύμα ροής περνάει από ήλιο σε ένα οξειδωτικό μίγμα φέροντος αερίου που αποτελείται από ήλιο και οξυγόνο. Τότε εφαρμόζεται ένα δεύτερο θερμοκρασιακό πρόγραμμα στο οξειδωτικό ρεύμα ροής και όσος στοιχειακός άνθρακας περιέχεται στο δείγμα, οξειδώνεται και απομακρύνεται από το φίλτρο και μεταφέρεται στον οξειδωτικό φούρνο διοξειδίου του μαγγανίου. Τότε ο στοιχειακός άνθρακας ανιχνεύεται με τον ίδιο τρόπο όπως ο οργανικός άνθρακας, δηλαδή μέσω μετατροπής του σε μεθάνιο και ανίχνευση στον ανιχνευτή ιονισμού φλόγας.



Σχήμα 3.4: Θερμικός/οπτικός αναλυτής άνθρακα για αερολύματα και διάγραμμα ροής.

Αυτή η μέθοδος έχει τρία πολύ σημαντικά χαρακτηριστικά που ενισχύουν την ανάλυση. Το πρώτο είναι η οπτική ανίχνευση και διόρθωση για τον στοιχειακό άνθρακα. Ο στοιχειακός άνθρακας βρίσκεται φυσικά παρών σε πολλά από τα αναλυόμενα δείγματα και προέρχεται από πηγές καύσης όπως οι κινητήρες των αυτοκινήτων. Το μαύρο αυτό υλικό απορροφά ισχυρά το φως, ειδικά στην περιοχή ερυθρού και υπερέρυθρου. Μαζί με τον στοιχειακό άνθρακα που βρίσκεται στο δείγμα, στοιχειακός άνθρακας μπορεί να σχηματιστεί από μερική μετατροπή του οργανικού άνθρακα σε κάρβουνο, κατά την διάρκεια της πυρόλυσης στο πρώτο θερμοκρασιακό πρόγραμμα. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αρχίσει να εμφανίζεται ακόμα και σε θερμοκρασία 300°C αναλόγως με τα οργανικά συστατικά του φίλτρου. Αυτή η απανθράκωση του οργανικού άνθρακα έχει ως αποτέλεσμα την υποεκτιμώμενη μέτρηση του οργανικού άνθρακα

και κατά συνέπεια την υπερεκτίμηση του αρχικού στοιχειακού άνθρακα, εάν δεν εφαρμοστεί η απαιτούμενη διόρθωση.

Η θερμική/οπτική μέθοδος χρησιμοποιεί την χαρακτηριστικά υψηλή απορρόφηση φωτός του στοιχειακού άνθρακα ώστε να διορθώσει το σφάλμα αυτό που οφείλεται στη πυρόλυση. Αυτό γίνεται με την χρησιμοποίηση ενός λέιζερ κόκκινου φωτός όπως ένα λέιζερ He-Ne ή ενός συντονιζόμενου λέιζερ διόδων που εστιάζει μέσα από τον θάλαμο του δείγματος με τέτοιο τρόπο ώστε η δέσμη του λέιζερ να περνάει μέσα από το φίλτρο καθώς αυτό βρίσκεται πάνω στην πλατφόρμα δείγματος μέσα στον φούρνο. Η αρχική ένταση εκπομπής της δέσμης του μεταβαλλόμενου λέιζερ καταγράφεται καθ' όλη τη διάρκεια της ανάλυσης. Καθώς η θερμοκρασία αρχίζει να αυξάνεται, η ένταση εκπομπής του λέιζερ παρακολουθείται από το σύστημα συλλογής αποτελεσμάτων. Οποιαδήποτε απανθράκωση του οργανικού άνθρακα προκύψει, έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της έντασης εκπομπής του λέιζερ. Μετά το πρώτο θερμοκρασιακό πρόγραμμα, που το ρεύμα ροής γυρίζει από ήλιο στο μίγμα He/O₂, όλος ο στοιχειακός άνθρακας οξειδώνεται και απομακρύνεται, και η ένταση εκπομπής του λέιζερ επιστρέφει στο αρχικό επίπεδο υποβάθρου. Όταν τα δεδομένα που προκύπτουν από τον FID επανεξετάζονται, σε συνδυασμό με την απορρόφηση του λέιζερ, το σημείο στο δεύτερο θερμοκρασιακό πρόγραμμα οξειδωσης στο οποίο η ένταση εκπομπής του λέιζερ είναι ίση με την αρχική ένταση εκπομπής, είναι το σημείο διαχωρισμού. Όποια ποσότητα στοιχειακού άνθρακα έχει ανιχνευτεί πριν το σημείο αυτό θεωρείται ότι έχει σχηματιστεί από πυρόλυση κατά την απανθράκωση του οργανικού άνθρακα. Αυτή η ποσότητα αφαιρείται από το εμβαδό του στοιχειακού άνθρακα που παρατηρείται κατά την οξειδωτική φάση της ανάλυσης και ορίζεται ως οργανικός άνθρακας. Η αρχική υπόθεση για την διόρθωση αυτή είναι ότι ο στοιχειακός άνθρακας που είναι δεσμευμένος στην σωματιδιακή φάση και ο στοιχειακός άνθρακας που σχηματίζεται από την πυρόλυση, έχουν τον ίδιο συντελεστή απορρόφησης. Η ανάλυση πρότυπων δειγμάτων που έχουν ετοιμαστεί πολύ προσεκτικά δείχνει ότι η διόρθωση αυτή είναι ικανοποιητική.

Η δεύτερη συνιστώσα της ανάλυσης είναι η χρήση του FID ως ανιχνευτή αυτής της μέτρησης. Όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα, ο άνθρακας μετατρέπεται ποσοτικά σε διοξείδιο του άνθρακα κατά την διέλευσή του από τον οξειδωτικό φούρνο. Θεωρητικά θα μπορούσε να εφαρμοστεί απευθείας ανίχνευση και μέτρηση του CO₂. Από την άλλη μεριά όμως, ως ανιχνευτής, και ειδικότερα ως ανιχνευτής υδρογονανθράκων, ο ανιχνευτής ιονισμού φλόγας έχει πολύ μεγάλη ευαισθησία (της τάξης των pg/sec) και ένα πολύ μεγάλο εύρος γραμμικής περιοχής (το λιγότερο 5 με 6 τάξεις μεγέθους).

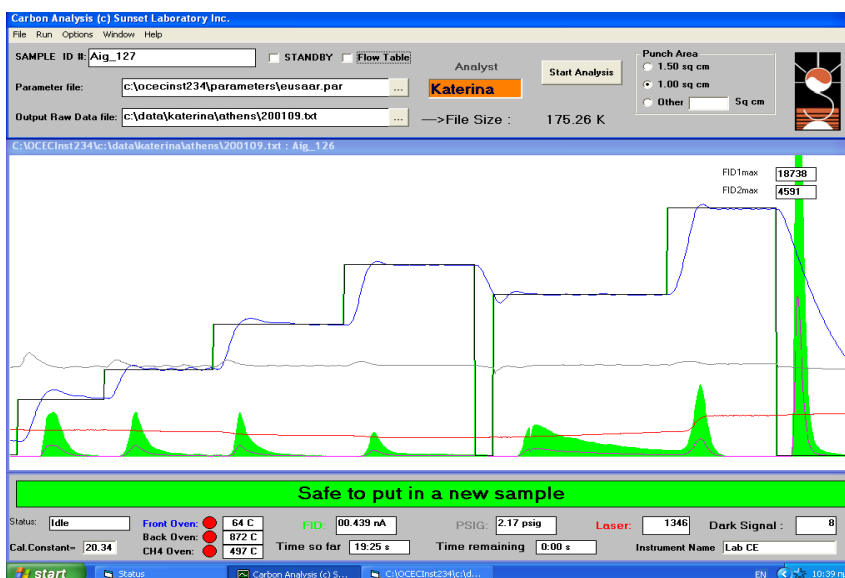
Τέλος, το τρίτο σημαντικό χαρακτηριστικό του συστήματος μέτρησης είναι η ενσωμάτωση ενός βρόχου σταθερού όγκου ο οποίος χρησιμοποιείται για την εισαγωγή εξωτερικού προτύπου βαθμονόμησης, στο τέλος της κάθε ανάλυσης. Τα δεδομένα από αυτό το εξωτερικό πρότυπο ενσωματώνονται στα αποτελέσματα και χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με την γνωστή συγκέντρωση άνθρακα στον βρόχο, για τον υπολογισμό των αποτελεσμάτων. Με το να συσχετίζεται το κάθε δείγμα με την εισαγωγή εξωτερικού προτύπου βαθμονόμησης σε κάθε ανάλυση, κανονικοποιούνται τυχόν μικρές αυξομειώσεις στην απόδοση του οργάνου, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα μια πολύ σταθερή, επαναλήψιμη αναλυτική μέθοδο.

Το όριο ανίχνευσης της συγκεκριμένης μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε είναι στα 4.53 µg C/φίλτρο, ή αλλιώς 0.26 µg/cm³ για τον οργανικό άνθρακα ενώ για τον στοιχειακό άνθρακα είναι στα 0.83 µg C/φίλτρο, ή αλλιώς 0.05 µg/cm³. Το πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε στις αναλύσεις (EUSAAR II) φαίνεται στον Πίνακα 3.5, μαζί με δυο άλλες πολύ γνωστές μεθόδους που χρησιμοποιούνται.

Φέρον αέριο	Μέθοδος EUSAAR II	NIOSH ^a	IMPROVE ^a
He-1 (OC1)	200°C, 60 s	310°C, 60 s	250°C, 150 s
He-2 (OC2)	350°C, 60 s	475°C, 60 s	450°C, 150 s
He-3 (OC3)	450°C, 60 s	615°C, 60 s	615°C, 250 s
He-4 (OC4)	650°C, 90 s	870°C, 90 s	
He/O ₂	550°C, 120 s	550°C, 45 s	550°C, 200 s
He/O ₂		625°C, 45 s	
He/O ₂		700°C, 45 s	700°C, 160 s
He/O ₂		775°C, 45 s	
He/O ₂	850°C, 160 s	850°C, 45 s	850°C, 200 s
He/O ₂		890°C, 120 s	

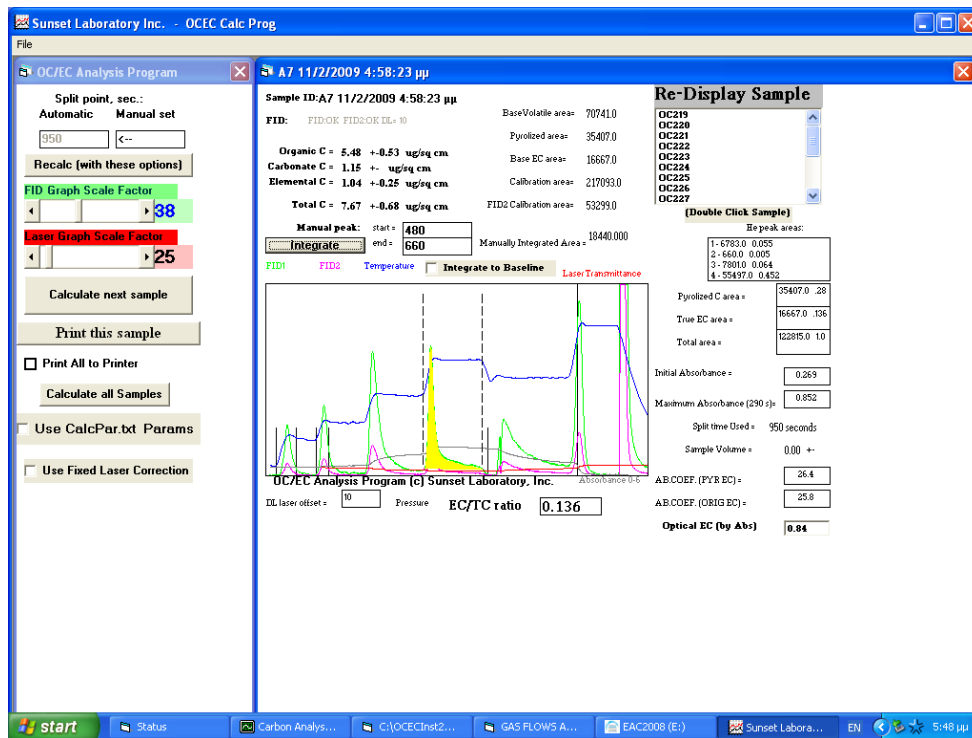
Πίνακας 3.5: Πειραματικές παράμετροι της θερμικής-οπτικής μεθόδου ανάλυσης του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα (^a Sciare et al., 2003)

Όλα τα θερμογραφήματα που προκύπτουν έχουν την μορφή του Σχήματος 3.6. Φαίνονται ξεκάθαρα τα 4 θερμοκρασιακά στάδια της πρώτης φάσης προσδιορισμού του οργανικού άνθρακα και τα 2 θερμοκρασιακά στάδια της οξειδωτικής φάσης προσδιορισμού του στοιχειακού άνθρακα. Φαίνεται επίσης στο τέλος της ανάλυσης η βαθμονόμηση με το εξωτερικό πρότυπο (μεθάνιο). Φαίνεται επίσης και η αύξηση της έντασης εκπομπής του λέιζερ κατά την οξείδωση και απομάκρυνση του στοιχειακού άνθρακα από το δείγμα.



Σχήμα 3.6: Θερμογράφημα του αναλυτή άνθρακα, όπου φαίνονται οι 2 φάσεις προσδιορισμού του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα.

Πολλές φορές και όταν το δείγμα περιλαμβάνει και μεγάλα σωματίδια ($>PM_{10}$), η τέταρτη κορυφή της πρώτης φάσης του οργανικού άνθρακα αντιπροσωπεύει τα ανθρακικά ιόντα. Ξεχωριστή ολοκλήρωση της κορυφής αυτής επιτρέπει τον έμμεσο προσδιορισμό των ανθρακικών, τα οποία δεν μπορούν να προσδιοριστούν με άλλο τρόπο, παρά έμμεσα, στα δείγματα αυτά (Σχήμα 3.7). Η συγκέντρωση αυτή αυτομάτως αφαιρείται από την συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα. Συνήθως τα ανθρακικά αποτελούν το 30% του οργανικού άνθρακα του δείγματος, και το ποσοστό αυτό αυξάνεται σημαντικά όταν το δείγμα έχει συλλεχθεί κατά την διάρκεια επεισοδίου σκόνης (dust event) μεταφερόμενης από τις ερήμους της Βόρειας Αφρικής. Τέτοια επεισόδια σκόνης προκύπτουν όταν πνέουν ισχυροί νότιοι άνεμοι και εμφανίζονται κυρίως κατά τους φθινοπωρινούς μήνες (Οκτώβριο-Νοέμβριο) και κατά τους ανοιξιάτικους μήνες (Μάρτιο-Απρίλιο).

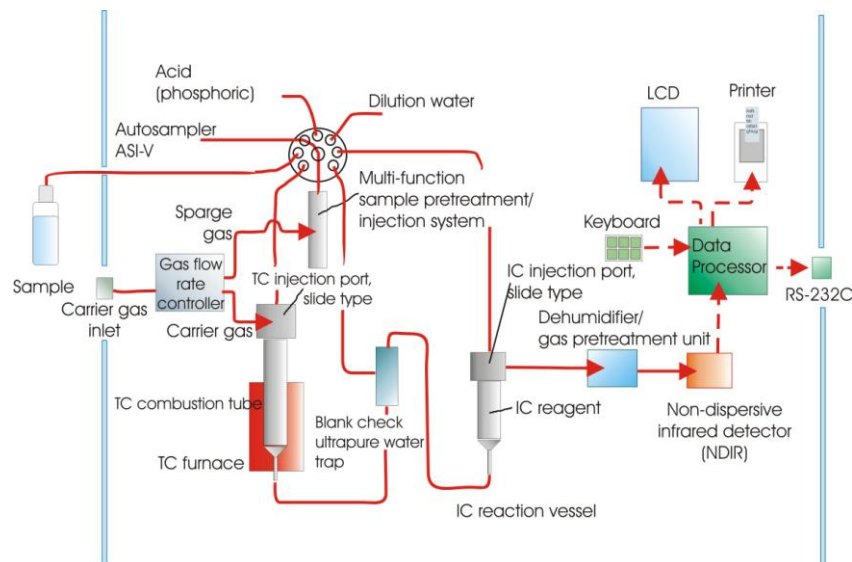


Σχήμα 3.7: Ξεχωριστή ολοκλήρωση της κορυφής των ανθρακικών.

3.2.4 Μέθοδος ανάλυσης υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα

Για τον προσδιορισμό του υδατοδιαλυτού κλάσματος του οργανικού άνθρακα χρησιμοποιήθηκε ο αναλυτής TOC-V_{CSH} της εταιρίας Shimadzu. Τα δείγματα συλλέχθηκαν σε προ-καμμένα (για 3 ώρες στους 550 °C) φίλτρα quartz (Whatman QM-A, 47mm) και στη συνέχεια καταψύχθηκαν μέχρι την ανάλυσή τους. Μέρος του δείγματος εκχυλίστηκε για 45 λεπτά στους υπερήχους, με γνωστή ποσότητα υπερκάρου νερού (Purelab Ultra, ELGA). Κάθε δείγμα στην συνέχεια φιλτραρίστηκε με φιλτράκι υγρής χρωματογραφίας (0.45μm ION CHROM ACRODISC 13, PALL) με σκοπό την συγκράτηση μη διαλυτών συστατικών των δειγμάτων αλλά και μέρος του φίλτρου που έσπαγε κατά την εκχύλιση στους υπερήχους.

Μέσα στα υδατικά διαλύματα ο άνθρακας βρίσκεται υπό δυο διαλυτές μορφές: τον οργανικό άνθρακα και τον ανόργανο άνθρακα. Ο οργανικός άνθρακας δημιουργεί δεσμούς με υδρογόνο ή οξυγόνο και σχηματίζει οργανικές ενώσεις. Ο ανόργανος άνθρακας είναι η δομική βάση για ανόργανες ενώσεις όπως το διοξείδιο του άνθρακα και τα ανθρακικά ιόντα. Η σχέση που συνδέει όλες αυτές τις μορφές του άνθρακα είναι $TOC = TC - IC$, ο υδατοδιαλυτός επομένως οργανικός άνθρακας ισούται με τη διαφορά του ολικού άνθρακα μείον τον ανόργανο.

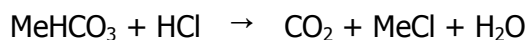
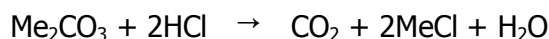


Σχήμα 3.8: Διάγραμμα ροής του αναλυτή υδατοδιαλυτού άνθρακα.

Το διάγραμμα ροής του αναλυτή υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα φαίνεται στο Σχήμα 3.8. Μέσα στον αναλυτή υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα, το φέρον αέριο, με ροή 150 ml/min εισέρχεται στον σωλήνα καύσης, ο οποίος είναι γεμάτος με έναν καταλύτη οξειδωσης (Pt) και θερμαίνεται σε θερμοκρασία 680°C. Ο ολικός άνθρακας του δείγματος καίγεται μέσα στον σωλήνα καύσης και σχηματίζει διοξείδιο του άνθρακα. Το φέρον αέριο παρασύρει το διοξείδιο του άνθρακα που σχηματίστηκε αλλά και τα υπόλοιπα προϊόντα καύσης, και τα μεταφέρει στον αφυγραντή, όπου το δείγμα ψύχεται και απομακρύνεται η υγρασία. Στην συνέχεια περνάει από έναν σωλήνα συγκράτησης αλογόνου (scrubber) πριν καταλήξει στην κυψελίδα ενός μη-σκεδαστικού αέριου αναλυτή υπερύθρου (NDIR), όπου ανιχνεύεται το διοξείδιο του άνθρακα. Το αναλογικό σήμα ανίχνευσης του NDIR σχηματίζει μια κορυφή, η επιφάνεια της οποίας μετριέται από έναν επεξεργαστή δεδομένων. Η επιφάνεια αυτή είναι ανάλογη της συγκέντρωσης ολικού άνθρακα του δείγματος. Επομένως, όταν ένα πρότυπο διάλυμα ολικού άνθρακα έχει αναλυθεί για την δημιουργία καμπύλης βαθμονόμησης, εκφράζοντας την σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης του ολικού άνθρακα και της επιφάνειας της κορυφής, είναι δυνατός ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης ολικού άνθρακα (TC) ενός αγνώστου δείγματος.

Το δεύτερο βήμα της ανάλυσης είναι ο προσδιορισμός του ανόργανου άνθρακα (IC), ο οποίος περιλαμβάνει τον άνθρακα στα ανθρακικά και όξινα ανθρακικά ιόντα, καθώς και το διαλυτό διοξείδιο του άνθρακα. Με την οξίνιση του δείγματος με μια μικρή ποσότητα υδροχλωρικού οξέος ώστε να προκύψει pH μικρότερο του 3, όλα τα

ανθρακικά ιόντα σχηματίζουν διοξείδιο του άνθρακα, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



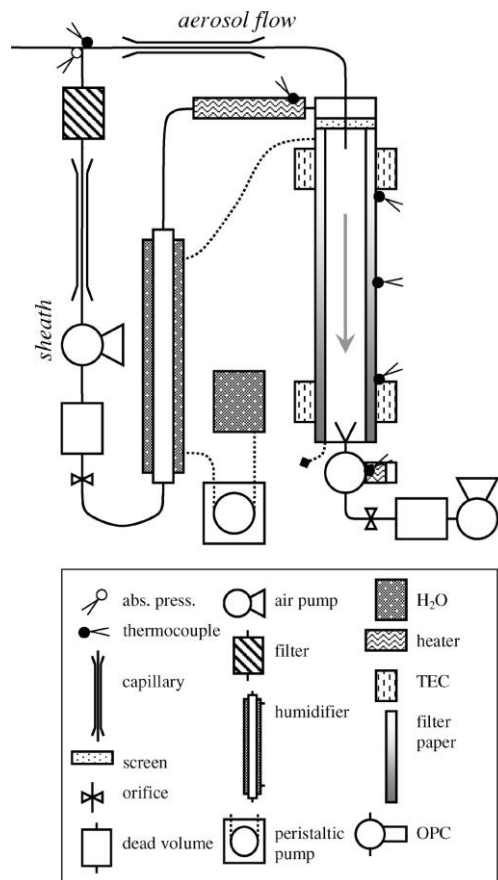
Με τον τρόπο αυτό ο ανόργανος άνθρακας του δείγματος, που βρίσκεται στην περίπτωση αυτή μέσα στο δοχείο αντίδρασης IC, μετατρέπεται όλος σε διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο απομακρύνεται με τη διοχέτευση φυσαλίδων καθαρού αέρα. Το διοξείδιο και σε αυτήν την περίπτωση μετρείται στον αέριο αναλυτή υπερύθρου (NDIR). Ο τελικός υδατοδιαλυτός οργανικός άνθρακας προκύπτει από την διαφορά του ολικού μείον τον ανόργανο άνθρακα. Το όριο ανίχνευσης του μηχανήματος για τον υδατοδιαλυτό οργανικό άνθρακα προκύπτει από την μέτρηση του υπερκάθαρου νερού και έχει προσδιοριστεί κατά μέσο όρο στα 81 ± 17 $\mu\text{g/l}$. Η τιμή του λευκού, με την χρήση καθαρού φίλτρου, για να ελεγχθεί η διαδικασία δειγματοληψίας και η αφαίρεση της τιμής που οφείλεται στο φίλτρο, έχει προσδιοριστεί κατά μέσο όρο στα 278 ± 53 $\mu\text{g/l}$

3.2.5 Μετρητής πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων

Ο μετρητής πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων αναπτύχθηκε από το Ινστιτούτο Τεχνολογίας της Georgia (Georgia Tech Institute) και την ερευνητική ομάδα του καθηγητή Αθανάσιου Νένε (Roberts and Nenes, 2005). Η αρχή λειτουργίας του μετρητή στηρίζεται στην έκθεση των σωματιδίων σε διάφορες τιμές υπερκορεσμού και την επακόλουθη ανάπτυξή τους μέσα σε έναν θάλαμο συμπύκνωσης. Η αρχή αυτή βασίζεται στο ότι η διάχυση της θερμότητας στον αέρα είναι πιο αργή από την διάχυση του υδρατμού και το διάγραμμα ροής του μετρητή παρατίθεται στο Σχήμα 3.9.

Κατά την είσοδο του αερολύματος στον μετρητή το αρχικό ρεύμα χωρίζεται σε δύο ρεύματα: την φέρουσα ροή (sheath) και την ροή του αερολύματος. Η φέρουσα ροή περνάει αρχικά από ένα φίλτρο όπου συγκρατείται όλη η σωματιδιακή φάση. Η ροή περνάει μέσα από συσκευή ύγρανσης (humidifier), θερμαίνεται και διοχετεύεται μαζί με την ροή του αερολύματος στην κολώνα του CCN σε αναλογία 10 προς 1 (sheath-to-aerosol ratio (SAR) 10). Προτού ενωθεί με την ροή του αερολύματος, η φέρουσα ροή αποκτά μια πλήρως ανεπτυγμένη δακτυλιοειδή ροή. Η δακτυλιοειδής αυτή διάταξη συγκρατεί το δείγμα σε μια περιοχή ομοιόμορφου υπερκορεσμού στο κέντρο της κολώνας, ώστε να ελαχιστοποιούνται οι απώλειες στα τοιχώματα. Ο υπερκορεσμός στο κέντρο της κολώνας εξαρτάται από την διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ

της κορυφής και του κάτω άκρου της κολώνας, του ρυθμού ροής και της απόλυτης πίεσης μέσα στην κολώνα.



Σχήμα 3.9: Διάγραμμα ροής του μετρητή πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων (πηγή Roberts and Nenes, 2005).

Το εσωτερικό τοίχωμα της κολώνας διαβρέχεται συνεχώς με την διοχέτευση 4 ml hr^{-1} νερού πάνω σε ένα 2.5 mm πάχους πορώδες κεραμικό υλικό που βρίσκεται εκεί. Στην κατακόρυφη κολώνα εφαρμόζεται βαθμιδωτή αύξηση της θερμοκρασίας κατά την καθοδική διεύθυνση της ροής. Η κατακόρυφη διάταξη, η κυλινδρική γεωμετρία και η χρήση του πορώδους κεραμικού (που παρέχει την επιφάνεια διαβροχής) ελαχιστοποιούν οποιαδήποτε φαινόμενα άνωσης και βοηθούν στον σχηματισμό ανιχνεύσιμου μεγέθους σταγόνων. Στην κορυφή της κολώνας η θερμοκρασία λειτουργίας T_c είναι ελαφρώς υψηλότερη από την θερμοκρασία περιβάλλοντος που βρίσκεται ο μετρητής. Η φέρουσα ροή θερμαίνεται ελαφρώς μέσω αντίστασης, σε θερμοκρασία λίγο υψηλότερη της T_c ώστε να αποφευχθεί όποια ανεπιθύμητη ενεργοποίηση των σωματιδίων στην είσοδο της κολώνας όπου το δείγμα και η φέρουσα ροή ξαναενώνονται. Επίσης μια ακόμα αντίσταση θερμαίνει ελαφρά τον οπτικό μετρητή σωματιδίων (OPC) σε θερμοκρασία λίγο υψηλότερη από την θερμοκρασία στο κάτω άκρο της κολώνας, ώστε να αποφευχθεί η συμπύκνωση ατμού στα οπτικά μέρη και τον ανιχνευτή. Οι

θερμοκρασίες διατηρούνται σταθερές με την χρήση τριών θερμικών ηλεκτρικών ψυκτών (TECs) κατά μήκος της κολώνας. Ένα μοναδικό χαρακτηριστικό του μετρητή είναι ότι η κολώνα έχει τα τρία αυτά σημεία ελέγχου της θερμοκρασίας, που επιτρέπουν την ταχύτερη εναλλαγή ανάμεσα στους υπερκορεσμούς.

Μετά την ένωση της φέρουσας με την ροή του αερολύματος, το δείγμα κινείται κατακόρυφα και καθοδικά μέσα στον θάλαμο υπερκορεσμού και εκτίθεται στην βαθμιδωτή αύξηση της θερμοκρασίας που εφαρμόζεται στην διαβρεχόμενη επιφάνεια. Ο υπερκορεσμός σε υδρατμούς παράγεται μέσα στην κολώνα του CCN όπου τα σωματίδια αυξάνουν το μέγεθός τους λόγω συμπύκνωσης. Σωματίδια με κρίσιμο υπερκορεσμό μικρότερο από τον υπερκορεσμό στο κέντρο της κολώνας, ενεργοποιούνται και σχηματίζουν σταγόνες. Το μήκος της κολώνας και ο ρυθμός ροής πρέπει να είναι τα βέλτιστα ώστε να επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός ανάμεσα στα σωματίδια που έχουν μεγαλώσει επαρκώς σε ενεργά, από τις μη ενεργοποιημένες σταγόνες. Σωματίδια μπορούν να θεωρηθούν ως σταγόνες όταν το μέγεθός τους είναι αρκετά μεγάλο ώστε να ανιχνευτούν από τον οπτικό μετρητή σωματιδίων που βρίσκεται στην έξοδο της κολώνας του CCN. Ένας κώνος συλλογής στο κάτω άκρο του θαλάμου υπερκορεσμού εστιάζει τη ροή του δείγματος και την φέρουσα ροή, και εισάγει το αέριο ρεύμα μέσα στον οπτικό μετρητή σωματιδίων.

Ο μετρητής που χρησιμοποιείται έχει ένα λέιζερ φωτοδίοδου, στα 658 nm και 50 mW. Η ταξινόμηση των σωματιδίων ελέγχεται από το λογισμικό του συστήματος και επιτρέπει τον διαχωρισμό σωματιδίων από 0.75-10 μm , με την ταξινόμηση να γίνεται σε 20 κανάλια, τα μεγέθη των οποίων είναι ως εξής: 0.75, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, ... κ.ο.κ . μέχρι τα 10 μm . Το μεγάλο εύρος της ταξινόμησης και τα πολλαπλά κανάλια ταξινόμησης του OPC παρέχουν επιπρόσθετες πληροφορίες για την λειτουργία του μηχανήματος και λεπτομέρειες για την αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων. Οι σταγόνες που είναι μεγαλύτερες από 1.0 μm θεωρούνται ως CCN και συνιστούν την συγκέντρωση των πυρήνων συμπύκνωσης σύννεφων. Τα δεδομένα της ταξινόμησης των σωματιδίων ανανεώνονται ανά δευτερόλεπτο, με ρυθμό ροής δείγματος τα 50 vccm, 60000 σωματίδια ανά κυβικό εκατοστό μπορούν να μετρηθούν με ταύτιση 10% ως μέγιστο. Ο ρυθμός μέτρησης των 60000 σωματιδίων βασίζεται αποκλειστικά στην θεωρητική απόδοση του OPC. Τέλος, ο μετρητής αυτός μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο σε μετρήσεις πεδίου όσο και σε μετρήσεις σε αεροσκάφος, και μπορεί να παράγει υπερκορεσμούς μεταξύ 0.06% και 3%. Η εικόνα που έχει ο μετρητής κατά τη λειτουργία του φαίνεται στο Σχήμα 3.6. Είναι ευδιάκριτα στην οθόνη κάτω δεξιά οι βαθμίδες

λειτουργίας στον εκάστοτε υπερκορεσμό καθώς και στην οθόνη επάνω δεξιά οι μετρήσεις των πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων.

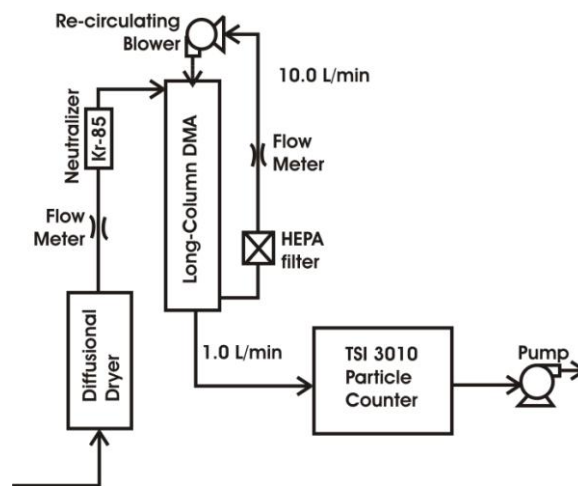


Σχήμα 3.6: Εικόνα οθόνης λειτουργίας του μετρητή πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων.

3.2.6 Μετρήσεις κατανομής μεγέθους σωματιδίων

Οι μετρήσεις της σωματιδιακής κατανομής του μεγέθους των αερολυμάτων γίνεται με έναν καταμετρητή σωματιδίων μέσω σάρωσης κινητικότητας (Scanning Mobility Particle Sizer, SMPS, 3080 TSI) που αποτελείται από έναν καταμετρητή σωματιδίων συμπύκνωσης (Condensation Particle Counter, CPC, TSI 3010) και έναν διαφορικό αναλυτή κινητικότητας (Differential Mobility Analyzer, DMA, TSI 3081L). Πριν την εισαγωγή του ατμοσφαιρικού αερολύματος στο SMPS, το δείγμα ξηραίνεται με τη χρήση δυο ξηραντήρων διάχυσης γεμάτους με silica gel. Τα σωματίδια στην συνέχεια αποκτούν φορτίο αφού περάσουν από μια ραδιενεργό πηγή φόρτισης σωματιδίων (^{85}Kr , TSI 3077A) και εισάγονται στο DMA. Πέραν της ροής του δείγματος (aerosol flow) υπάρχει επιπλέον και μια φέρουσα ροή (sheath flow) η οποία προσδίδει στα σωματίδια μια δεδομένη ταχύτητα κατά μήκος του πυκνωτή. Στη μία άκρη του πυκνωτή και κάθετα στο διαμήκη άξονά του υπάρχει μία μικρή οπή από όπου μπορούν να εξέρχονται τα σωματίδια. Για δεδομένη διαφορά δυναμικού ανάμεσα στα ηλεκτρόδια του πυκνωτή και σε συνθήκες σταθερής πίεσης και θερμοκρασίας, η διαδρομή των αερολυμάτων μέσα στο DMA εξαρτάται μόνο από το φορτίο τους και κατά συνέπεια του μεγέθους τους. Κατά συνέπεια, μεταβάλλοντας την τάση στα άκρα του πυκνωτή από την οπή

θα εξέλθουν αερολύματα συγκεκριμένου μεγέθους. Με αυτό τον τρόπο είμαστε σε θέση να διαχωρίσουμε τα αερολύματα ανάλογα με το μέγεθός τους και μεταβάλλοντας την τάση στο DMA μπορούμε να σαρώσουμε όλο το φάσμα των λεπτών σωματιδίων. Στην συγκεκριμένη μελέτη ο κύκλος μέτρησης ήταν 3 λεπτά και προέκυπτε η κατανομή των σωματιδίων με διαμέτρους 20-460 nm. Η ροή του δείγματος στο DMA ήταν ρυθμισμένη στο 1 L/min και η αναλογία φέρουσας ροής- ροής δείγματος διατηρούταν στο 10:1. Μετά την έξοδο των αερολυμάτων από το DMA για την καταγραφή του αριθμού τους εισέρχονται στο CPC. Τα αιωρούμενα σωματίδια αρχικά εισέρχονται σε ένα θάλαμο όπου βρίσκονται θερμοί ατμοί νερού ή βουτανόλης. Το μίγμα πλέον σωματιδίων και θερμών ατμών εισέρχεται στη συνέχεια σε ένα δεύτερο θάλαμο όπου η θερμοκρασία είναι αρκετά χαμηλότερη, με αποτέλεσμα οι ατμοί να συμπυκνώνονται πάνω στα αερολύματα. Τα σωματίδια με αυτό τον τρόπο μεγαλώνουν μέχρι και ως αρκετά μm σε διάμετρο και καταγράφονται από έναν οπτικό καταμετρητή σωματιδίων. Η σχηματική διάταξη του SMPS φαίνεται στο Σχήμα 3.7.



Σχήμα 3.7: Σχηματική διάταξη για τον προσδιορισμό της κατανομής του μεγέθους των σωματιδίων.

Η ίδια διάταξη, ελαφρώς τροποποιημένη χρησιμοποιήθηκε και για τον προσδιορισμό της κατά μέγεθος κατανομής των CCN. Η τροποποίηση στην διάταξη περιλάμβανε παρεμβολή του μετρητή πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων ανάμεσα στο DMA και το CPC. Έτσι η έξοδος του διαφορικού αναλυτή κινητικότητας χωριζόταν σε δυο ίσες, επιμέρους ροές μέσω ενός συνδέσμου σχήματος T: η μια ροή συνδεόταν στην είσοδο του μετρητή CCN, οπότε προέκυπτε η κατά μέγεθος κατανομή των CCN, ενώ η δεύτερη ροή συνδεόταν στον συμπυκνωτικό καταμετρητή αερολυμάτων οπότε προέκυπτε η κατά μέγεθος κατανομή των σωματιδίων.

3.2.7 Μέθοδοι προσδιορισμού των σακχάρων σε ατμοσφαιρικά δείγματα

Οι υπάρχουσες αναλυτικές μέθοδοι για τον προσδιορισμό των σακχάρων εμπίπτουν σε 4 κατηγορίες: μεθόδους που έχουν σαν βάση την αέρια χρωματογραφία (GC), μέθοδοι με βάση την υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC), μέθοδοι άμεσης φασματοσκοπίας μαζών (MS) και μέθοδοι υγρής χρωματογραφίας-φασματοσκοπίας μαζών (LC-MS). Οι μέθοδοι που έχουν ως βάση την αέρια χρωματογραφία απαιτούν παραγωγοποίηση των υδροξυλομάδων. Η περισσότερο χρησιμοποιούμενη τεχνική παραγωγοποίησης είναι η σιλυλίωση με τη χρήση bis-τριμεθυλσιλυλο-τριφθορο-ακεταμίδιο (BSTFA), η οποία έχει ως αποτέλεσμα πολλαπλά παράγωγα για τις σακχαρώδεις ενώσεις, με αλδεϋδομάδες αλλά και υδροξυλομάδες, ως αποτέλεσμα της ανεπιθύμητης σιλυλίωσης της αλδεϋδομάδας (Graham et al., 2002). Επίσης, το στάδιο της παραγωγοποίησης προσθέτει επιπλέον διαχείριση του δείγματος και χημική επεξεργασία, γεγονός που το καθιστά περισσότερο κοπιαστικό και επιρεπές σε επιμόλυνση.

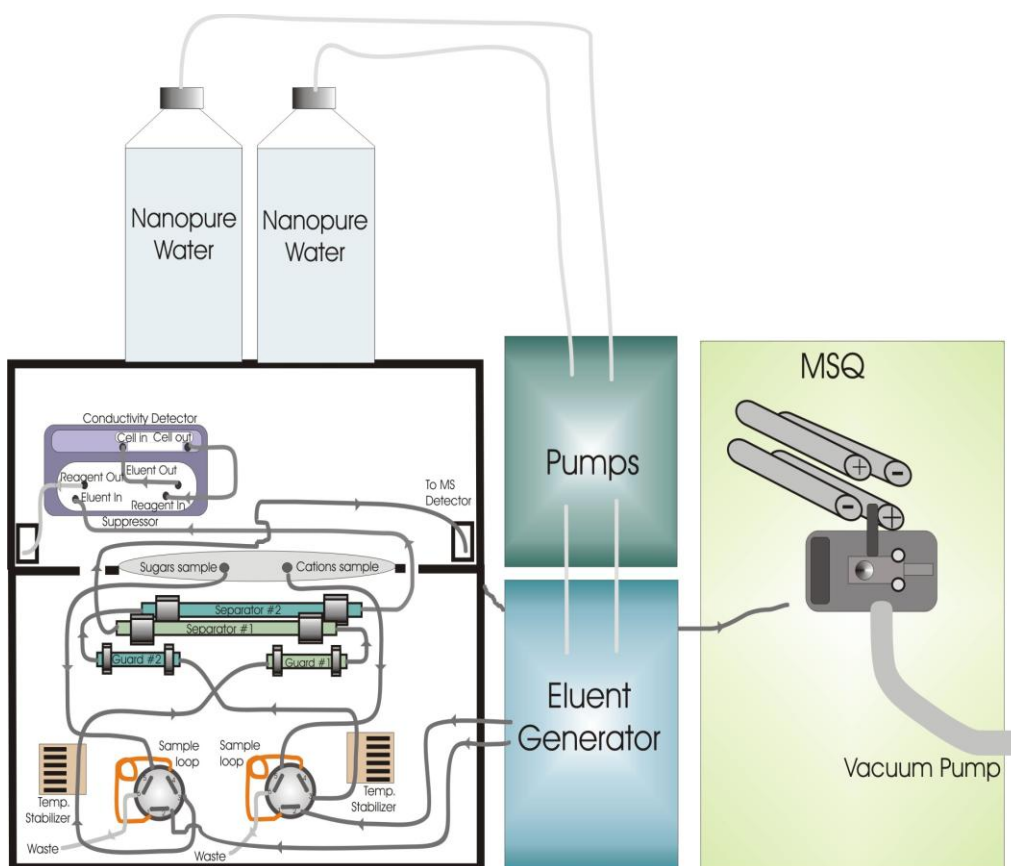
Στις μεθόδους υγρής χρωματογραφίας χρησιμοποιείται μια κατάλληλη κολώνα για τον διαχωρισμό των ενώσεων και μια πληθώρα μεθόδων ανίχνευσης, όπως ηλεκτροχημική ανίχνευση, ανίχνευση δείκτη διάθλασης και ανίχνευση σκεδασμού φωτός από εξάτμιση (ELSD) (Wei and Ding, 2000). Γενικά οι σακχαρώδεις ενώσεις παρουσιάζουν έλλειψη χρωμοφόρων και άλλων ομάδων που ενδεχομένως να μπορούσαν να ανιχνευθούν μέσω φθορισμού και ανιχνευτή υπεριώδους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την χρήση λιγότερων ευαίσθητων μεθόδων ανίχνευσης, όπως η ανίχνευση δείκτη διάθλασης και η ανίχνευση σκεδασμού φωτός από εξάτμιση. Αυτές οι μέθοδοι αρκετά υψηλά όρια ανίχνευσης με αποτέλεσμα να μην μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό ιχνοποσοτήτων στα ατμοσφαιρικά αερολύματα.

Οι άμεσες μέθοδοι φασματοσκοπίας μαζών εκχύουν απευθείας το εκχύλισμα του δείγματος σε ένα σύστημα LC-MS, στο οποίο έχει αφαιρεθεί η κολώνα υγρής χρωματογραφίας. Η συνύπαρξη στο δείγμα συστατικών μήτρας μπορεί να επηρεάσει αρνητικά την ευαισθησία των μεθόδων αυτών (Black et al., 1994). Η εφαρμογή του συνδυασμού υγρής χρωματογραφίας-φασματοσκοπίας μαζών στην μελέτη σακχαρωδών ενώσεων σε ατμοσφαιρικά δείγματα είναι μέχρι στιγμής αρκετά περιορισμένη. Η μελέτη των Dye και Yttri ήταν η πρώτη μελέτη στην βιβλιογραφία

που ανέφερε την χρήση μεθόδου LC-MS για τον προσδιορισμό τριών ανυδριτών μονοσακχαριτών σε ατμοσφαιρικά αερολύματα (Dye and Yttri, 2005).

Χρησιμοποιούμενη μέθοδος προσδιορισμού των σακχάρων

Η μέθοδος προσδιορισμού των μονοσακχαρωδών ανυδριτών (MAs) στα ατμοσφαιρικά δείγματα που συλλέχθησαν, όπως η λεβογλυκοζάνη (1,6-ανυδρο- β -D-γλυκοπυρανόζη), η μαννοζάνη (1,6-ανυδρο- β -D-μαννοπυρανόζη) και η γαλακτοζάνη (1,6-ανυδρο- β -D-γαλακτοπυρανόζη) είναι παρόμοια με αυτήν που αναπτύχθηκε από τους Dye και Yttri (2005) και πρόκειται για μέθοδο υγρής χρωματογραφίας συζευγμένης με φασματογράφο μάζας (ICS-3000 Ion Chromatography System, Dionex) με τετραπολικό ανιχνευτή (MSQ™ Plus Mass Spectrometric Detector, Dionex). Στα δείγματα γινόταν και ταυτόχρονος προσδιορισμός των υδατοδιαλυτών κατιόντων (K^+ , Na^+ , NH_4^+) με ανιχνευτή αγωγιμότητας. Το διάγραμμα του συστήματος που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στο Σχήμα 3.13.



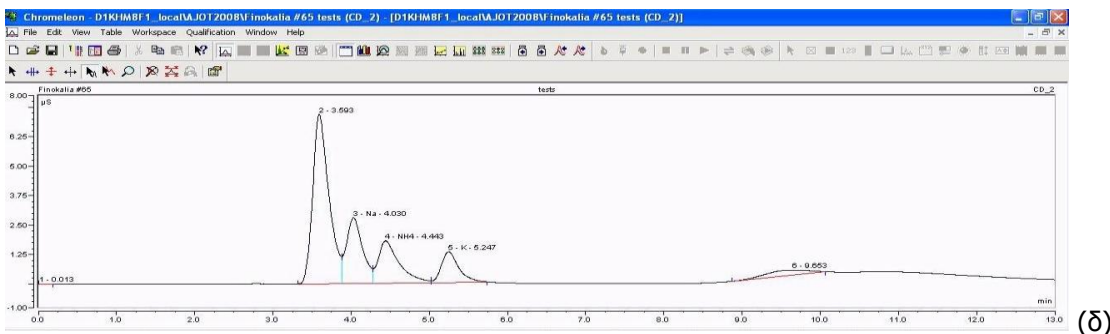
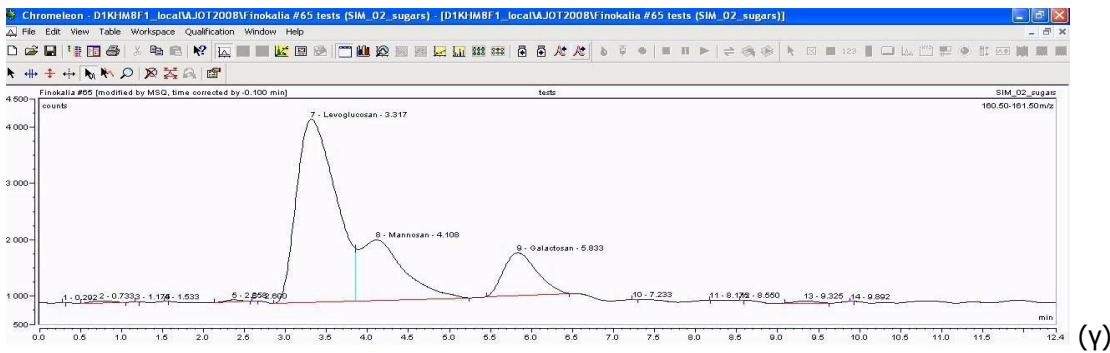
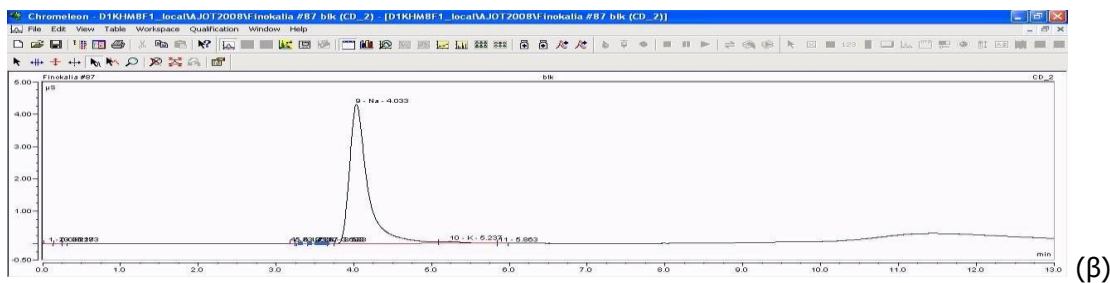
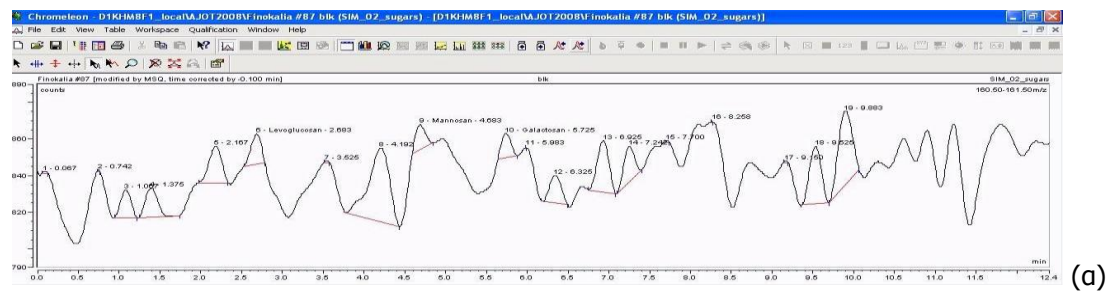


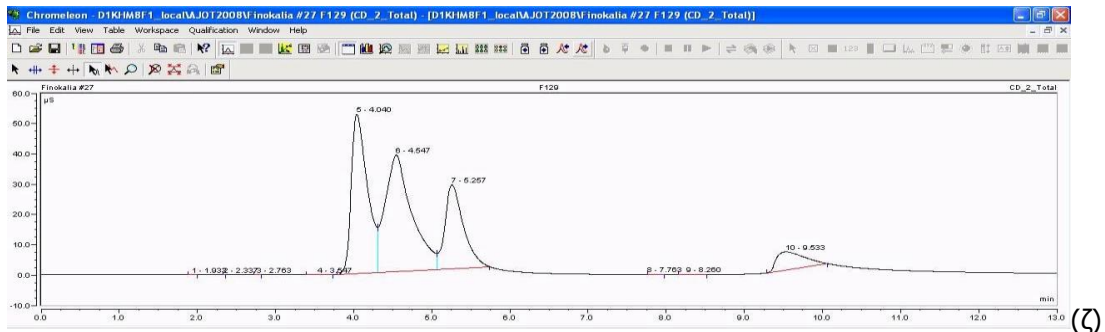
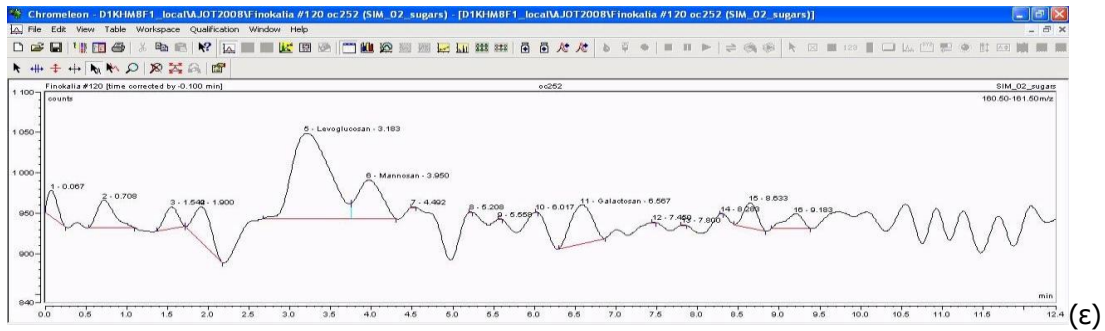
Σχήμα 3.13: Σχηματική απεικόνιση (α) και φωτογραφία (β) του συστήματος που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των δειγμάτων.

Τα δείγματα συλλέχθηκαν σε προ-καμμένα (στους 550 °C) φίλτρα quartz (Whatman QM-A, 47mm), με δειγματολήπτη υψηλού όγκου (ροή ~80 L/min) και κεφαλή δειγματοληψίας PM₁, σε ημερίσια βάση. Τα δείγματα στη συνέχεια καταψύχθηκαν μέχρι την ανάλυσή τους. Μέρος του δείγματος, περίπου 5cm², εκχυλίστηκε για 20 λεπτά υπό ανακίνηση, με 4.5ml υπερκάθαρου νερού (Waters MilliQ System) στο οποίο προστέθηκε 0.5ml εσωτερικού προτύπου επισημασμένου με ¹³C λεβογλυκοζάνη. Για τα κατιόντα, στα οποία χρησιμοποιήθηκε ανιχνευτής αγωγιμότητας δεν ήταν απαραίτητη η προσθήκη κάποιου εσωτερικού προτύπου. Κάθε δείγμα στην συνέχεια φιλτραρίστηκε με καινούριο κάθε φορά φιλτράκι υγρής χρωματογραφίας (0.45μm ION CHROM ACRODISC 13, PALL) και το δείγμα εισήχθη στο σύστημα υγρής χρωματογραφίας. Για τα σάκχαρα ο διαχωρισμός έγινε με την χρήση κολώνας Carborack PA 10, διαμέτρου 2mm, με εκλούτη καυστικό κάλιο συγκέντρωσης 2.00 mM και ροή 0.25 ml/min. Μετά τον διαχωρισμό οι διαχωρισμένες ενώσεις εισάγονταν στον τετραπολικό ανιχνευτή, στον οποίο οι συνθήκες που επικρατούσαν αναλύονται στην συνέχεια. Για τα κατιόντα ο διαχωρισμός έγινε με χρήση κολώνας CS12A, διαμέτρου 2mm, με εκλούτη μεθυλο-σουλφοναμίδιο (MSA) συγκέντρωσης 23.00 mM και ροή 0.3 ml/min. Μετά τον διαχωρισμό τα ιόντα ανιχνεύτηκαν από τον ανιχνευτή αγωγιμότητας.

Το δείγμα των σακχάρων, προκειμένου να ανιχνευτεί στον φασματογράφο μάζας, έπρεπε αρχικά να ιονιστεί. Η τεχνική ιονισμού ήταν ο ηλεκτροψεκασμός με δημιουργία αρνητικών ιόντων στα 50V (*m/z* 161 για τα 3 ισομερή σάκχαρα και 167 για το εσωτερικό πρότυπο), δυναμικό της βελόνας εισαγωγής στα 3 kV, θερμοκρασία της

βελόνας εισαγωγής 500 °C, ενώ ο έλεγχος και η συλλογή των αποτελεσμάτων γινόταν αμέσως του προγράμματος χρωματογραφίας Chromeleon. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των υπό μελέτη σακχάρων και κατιόντων έγινε μέσω κατασκευής καμπύλης βαθμονόμησης, για τα μεν σάκχαρα με συγκεντρώσεις 37-1850 ppb, ενώ για τα κατιόντα με συγκεντρώσεις 5-2000 ppb. Το όριο ανίχνευσης της συγκεκριμένης μεθόδου όσον αφορά τα σάκχαρα είναι τα 3 µg/l. Χρωματογραφήματα που λήφθηκαν με την συγκεκριμένη μέθοδο φαίνονται στο Σχήμα 3.14.





Σχήμα 3.14: (α) blank σακχάρων, (β) blank κατιόντων, (γ) standard σακχάρων, (δ) standard κατιόντων, (ε) δείγμα σακχάρων, (ζ) δείγμα κατιόντων.

Τα προσδιοριζόμενα με την τεχνική αυτά σάκχαρα αποτελούν δείκτες καύσης βιομάζας, και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκτίμηση της συνεισφοράς της παραπάνω διεργασίας στις συνολικές συγκεντρώσεις τόσο του οργανικού όσο και του στοιχειακού άνθρακα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΛΕΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΚΑΙ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

4.1 ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

4.1.1 Εισαγωγικά

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως στο θεωρητικό κομμάτι αναφορικά με την χημική τους σύσταση, τα αερολύματα αποτελούνται από 3 επιμέρους ομάδες: το ιοντικό κλάσμα, τα μέταλλα και το οργανικό κλάσμα. Το ανόργανο κλάσμα έχει αναλυθεί εκτενώς σε προηγούμενες μελέτες που έχουν λάβει χώρα στην περιοχή (Kounarakis et al., 2002; Koulouri et al., 2008; Sciare et al., 2008) από τις οποίες προκύπτει ότι η συνολική ατμοσφαιρική σωματιδιακή μάζα είναι σχεδόν μοιρασμένη ανάμεσα στο αδρό κλάσμα ($\sim 56 \pm 3\%$) και το λεπτό κλάσμα. Σύμφωνα με την μελέτη των Koulouri et al. (2007) μέταλλα τα οποία προέρχονται από τον φλοιό της γης (π.χ. Fe, Ti, Mn) είναι αδιάλυτα στο νερό και εμφανίζονται κυρίως στα αδρά σωματίδια σε ποσοστό 84%. Το αντίστοιχο ποσοστό τους στα λεπτά σωματίδια δεν ξεπερνά το 12%. Παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζουν και ορισμένα υδατοδιαλυτά ιόντα (π.χ. Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} και NO_3^-) που εμφανίζονται κατά κύριο λόγο στα αδρά σωματίδια (86%), γεγονός αναμενόμενο, όπως και για τα μέταλλα, με βάση τις πηγές (π.χ. ορυκτή σκόνη και θαλάσσιο άλας) και τους μηχανισμούς σχηματισμού τους. Όσον αφορά τα λεπτά σωματίδια, το μεγαλύτερο ποσοστό της μάζας τους (65%) οφείλεται αποκλειστικά στα υδατοδιαλυτά ιόντα NH_4^+ και SO_4^{2-} ενώ σημαντικό κομμάτι αποτελεί και ο οργανικός άνθρακας (23%). Το αντίστοιχο ποσοστό του οργανικού άνθρακα στα αδρά σωματίδια είναι μόλις 10.5% (Koulouri et al., 2007). Παρόμοιες τιμές έχουν προκύψει και από άλλη μελέτη σύμφωνα με την οποία η συνεισφορά των θεικών και του οργανικού άνθρακα στο λεπτό κλάσμα στην περιοχή είναι 50 και 26% αντίστοιχα (Sciare et al., 2008). Αυτό που λείπει όμως για την ολοκλήρωση της εικόνας των οργανικών αερολυμάτων είναι η κατά μέγεθος κατανομή τους, καθώς και το ποσοστό του οργανικού άνθρακα που είναι υδατοδιαλυτό.

Το γεγονός ότι η συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα στα λεπτά σωματίδια είναι σημαντική, καθιστά επιτακτική την ανάγκη μελέτης του συγκεκριμένου κλάσματος. Επιπλέον, λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι τα λεπτά και υπέρλεπτα σωματίδια είναι αυτά που καθορίζουν τον αριθμό πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων (CCN), είναι εμφανής η πιθανή αλληλεπίδραση οργανικών και CCN. Έτσι έχει παρατηρηθεί ότι οι οργανικές ενώσεις μπορούν να επηρεάσουν τις οπτικές αλλά και υγροσκοπικές ιδιότητες των σωματιδίων. Πολλές οργανικές ουσίες μπορούν να σχηματίσουν φιλμ επικά-

λυψης γύρω από τα σωματίδια με αποτέλεσμα την μείωση του ρυθμού εξάτμισης του νερού από τις σταγόνες, αλλά και μείωση της αποδοτικότητας της απομάκρυνσης των σωματιδίων μέσω πρόσληψης από άλλες σταγόνες. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του χρόνου ζωής αυτών των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Επομένως η παρουσία των οργανικών ενώσεων μπορεί να επηρεάσει τον ρυθμό ανάπτυξης των σταγόνων, και να καθορίσει το ποσοστό των λεπτών σωματιδίων που μπορούν να δράσουν ως πυρήνες συμπύκνωσης συννέφων (CCN).

Από όλα τα παραπάνω προκύπτει η ανάγκη μελέτης της κατά μέγεθος κατανομής του οργανικού άνθρακα στα διάφορα μεγέθη των σωματιδίων, με ιδιαίτερη βαρύτητα στο κλάσμα των λεπτών σωματιδίων, μελέτη που πραγματοποιείται για πρώτη φορά στην περιοχή της Μεσογείου, όπου τα δεδομένα μετρήσεων οργανικού άνθρακα είναι ελάχιστα. Από την στιγμή επίσης που μέσω προηγούμενων μελετών προέκυψε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό του οργανικού άνθρακα βρίσκεται στα λεπτά σωματίδια (PM_{10}), κρίθηκε σκόπιμος ο προσδιορισμός και του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα στο κλάσμα αυτό των σωματιδίων. Έχει παρατηρηθεί ότι ο υδατοδιαλυτός οργανικός άνθρακας μπορεί να δράσει επιφανειοδραστικά, μειώνοντας την επιφανειακή τάση των σταγόνων (Facchini et al., 1999) και τον ρυθμό συμπύκνωσης του νερού (Nenes et al., 2002). Καθώς πολλές από τις συνέπειες του υδατοδιαλυτού άνθρακα μπορούν είτε να εντείνουν είτε να μειώσουν την ενεργότητα των CCN ενός αερολύματος, η επίδραση των οργανικών συστατικών στον σχηματισμό πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων μπορεί να είναι αρκετά περίπλοκη και αντικείμενο σημαντικής αβεβαιότητας.

Τέλος, οι μετρήσεις οργανικού και στοιχειακού άνθρακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκτίμηση των πηγών τους. Γενικά σε απομακρυσμένες περιοχές, όπως η υπό μελέτη, οι συγκεντρώσεις του στοιχειακού άνθρακα είναι χαμηλές από την στιγμή που οι πηγές του είναι περιορισμένες. Αντίθετα καθώς ο οργανικός άνθρακας προέρχεται είτε από πρωτογενείς πηγές είτε από μετατροπή οργανικών ατμών σε σωματίδια, οι συγκεντρώσεις του είναι αρκετά υψηλότερες. Πολλές φορές η αναλογία των δυο αυτών ποσοτήτων χρησιμοποιείται ενδεικτικά για τον χαρακτηρισμό ενός αερολύματος, καθώς λόγοι μεγαλύτεροι του 2 θεωρούνται δείκτες παρουσίας κυρίως δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων (SOA) (Chow et al., 1996). Σε περιπτώσεις δε που είναι δυνατός ο ακριβής προσδιορισμός ορισμένων πηγών, όπως π.χ. οργανικός άνθρακας προερχόμενος από ορυκτά καύσιμα, ή από καύση βιομάζας, είναι δυνατός ο προσδιορισμός και των υπόλοιπων πηγών. Οι Gelencsér et al. (2007) προτείνουν μια προσεγγιστική μέθοδο σύμφωνα με την οποία ο μεν μετρούμενος στοιχειακός άνθρακας διακρίνεται σε προερχόμενο από καύση βιομάζας (EC_{BB}) και σε προερχόμενο από

ορυκτά καύσιμα (EC_{FF}), ενώ ο μετρούμενος οργανικός άνθρακας διακρίνεται αρχικά σε τρεις πρωτογενείς κατηγορίες: βιογενής (OC_{bio}), από καύση βιομάζας (OC_{BB}) και από ορυκτά καύσιμα (OC_{FF}), και δυο δευτερογενείς κατηγορίες (δευτερογενής οργανικός άνθρακας από καύση βιομάζας (SOA_{BB}) και από ορυκτά καύσιμα (SOA_{FF})). Η βάση της όλης προσέγγισης στηρίζεται αρχικά στον προσδιορισμό του οργανικού άνθρακα που προέρχεται από την καύση βιομάζας (μέσω προσδιορισμού κατάλληλων δεικτών όπως η λεβογλυκοζάνη) και στους λόγους του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα στις διάφορες χαρακτηριστικές πηγές. Ενδεικτικά εμφανίζεται στην παρακάτω ακολουθία ο προσδιορισμός του OC_{FF} (Gelencsér et al., 2007):

$$\text{Levoglucosan} \xrightarrow{7.35} OC_{BB} \xrightarrow{0.166} EC_{BB} \longrightarrow EC_{FF} = EC_{meas} - EC_{BB} \xrightarrow{0.58} OC_{FF}$$

Με αυτόν τον τρόπο μπορεί να γίνει απλά ο καθορισμός των πηγών και ο υπολογισμός της συνεισφοράς του κάθε κλάσματος στις ολικές συγκεντρώσεις.

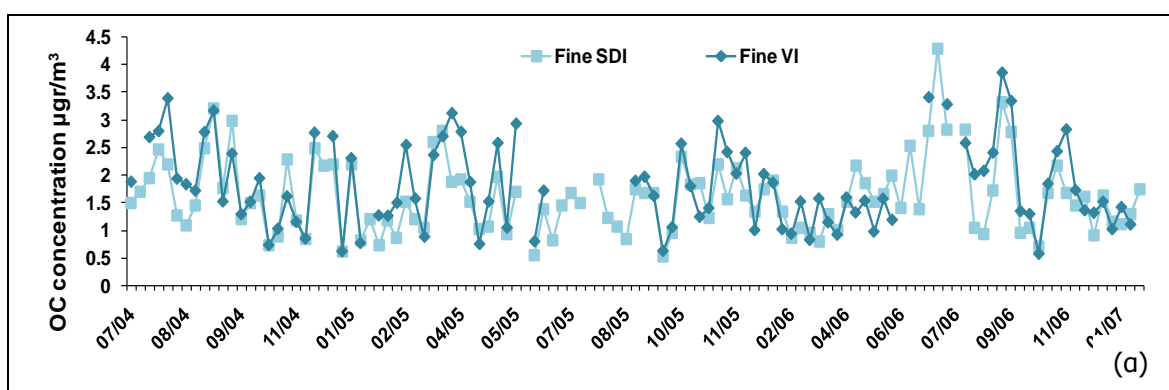
4.1.2 Παρουσίαση αποτελεσμάτων

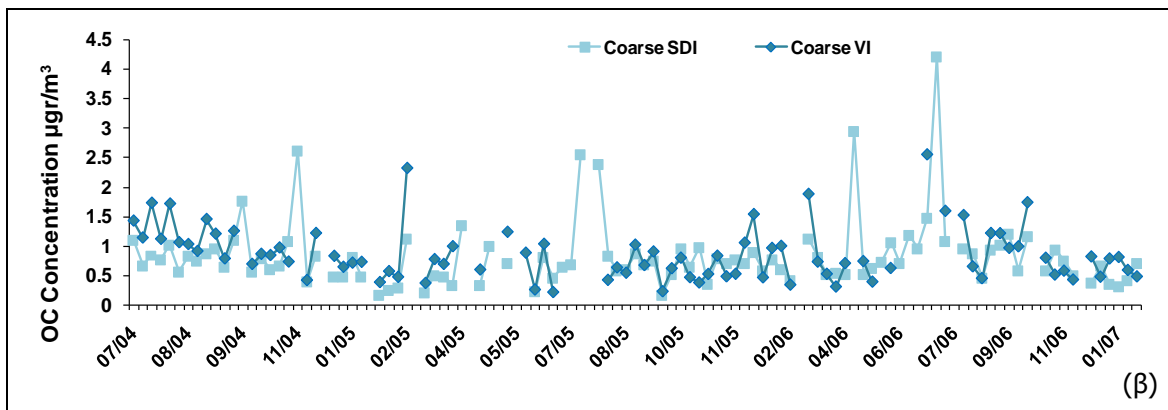
Στο κεφάλαιο που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν κατά την διάρκεια της εκπόνησης της διδακτορικής αυτής διατριβής. Αρχικά γίνεται σύγκριση των δυο δειγματοληπτών που χρησιμοποιήθηκαν για την κατά μέγεθος κατανομή του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα. Ακολουθεί η παρουσίαση των αποτελεσμάτων των μετρήσεων της κατά μέγεθος κατανομής του OC και EC αλλά και ο προσδιορισμός του υδατοδιαλυτού άνθρακα. Δίνεται η χρονοσειρά των διαφόρων κλασμάτων των σωματιδίων και μελετάται η εποχιακή διακύμανσή τους, καθ' όλη την διάρκεια της δειγματοληψίας. Μελετώνται τα επίπεδα των συγκεντρώσεων του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα με βάση την προέλευση των αερίων μαζών και γίνεται σύγκριση των τιμών που προκύπτουν με τιμές που βρίσκονται στην διεθνή βιβλιογραφία από παρόμοιες μελέτες. Τέλος μέσω του λόγου OC/EC και μετρήσεων σακχάρων-δεικτών καύσης βιομάζας γίνεται μια προσπάθεια καθορισμού των πηγών των δυο κλασμάτων του άνθρακα και υπολογίζεται η συνεισφορά του κάθε κλάσματος στις συνολικές συγκεντρώσεις του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα.

4.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΚΑΙ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

4.2.1 Σύγκριση κρουστικών διαχωριστήρων στην δειγματοληψία

Για την μελέτη της κατά μέγεθος κατανομής του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα έγινε η χρήση δυο ξεχωριστών δειγματοληπτών: ενός κρουστικού διαχωριστήρα χαμηλού όγκου και μικρής επιφάνειας εναπόθεσης 12 σταδίων (Small Deposit-area-low-volume-Impactor (SDI)) και ενός εικονικού κρουστικού διαχωριστήρα (Virtual Impactor (VI)). Με αυτόν τον τρόπο κατά την περίοδο της δειγματοληψίας παράλληλα με την συλλογή των 12 επιμέρους κλασμάτων των σωματιδίων πραγματοποιούταν και η δειγματοληψία μόνο του λεπτού και του αδρού κλάσματος των αερολυμάτων. Ο SDI αποτελείται από 12 στάδια συλλογής, με τα επί μέρους στάδια διαχωρισμού να είναι στα 0.041, 0.085, 0.138, 0.225, 0.346, 0.585, 0.762, 1.06, 1.66, 2.68, 4.08 και 8.39 μm , με κεφαλή εισόδου 10 μm . Αντίστοιχα, ο εικονικός κρουστικός διαχωριστήρας διαχωρίζει τα σωματίδια σε αδρά και λεπτά, με τον διαχωρισμό να γίνεται στα 1.3 μm , με την ίδια κεφαλή εισόδου όπως και ο SDI (10 μm). Σκοπός της παράλληλης αυτής δειγματοληψίας ήταν η λεπτομερής κατά μέγεθος κατανομή του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα και η επακόλουθη δημιουργία μιας εκτενούς βάσης δεδομένων κατανομής οργανικού και στοιχειακού άνθρακα, που δεν υπάρχει καθόλου για την περιοχή της Μεσογείου. Τα αποτελέσματα της σύγκρισης μεταξύ των δυο κρουστικών διαχωριστήρων για τον οργανικό άνθρακα, τόσο για το λεπτό όσο και για το αδρό κλάσμα των σωματιδίων δίνονται στο Σχήμα 4.1. Οι τιμές του SDI προέκυψαν από το άθροισμα των σταδίων που αντιστοιχούν στο λεπτό κλάσμα (0.041-1.06 μm) και το αδρό κλάσμα (1.06-13.6 μm) αντίστοιχα.



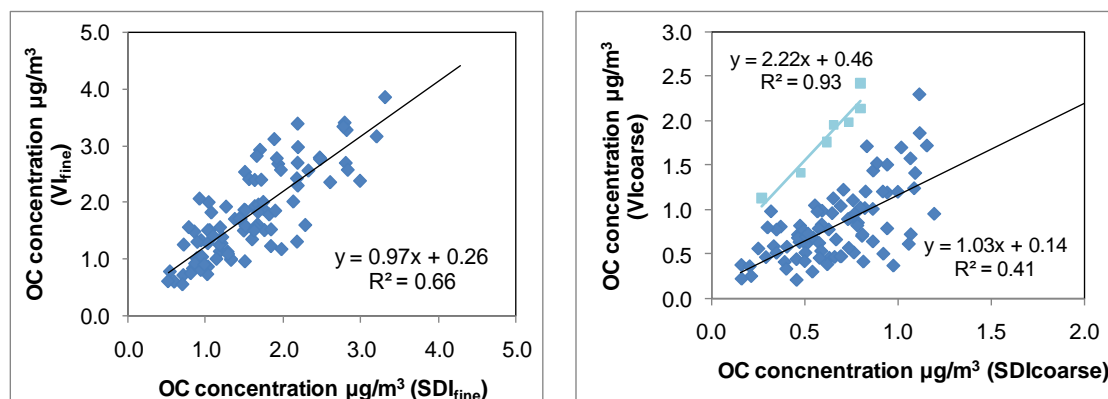


Σχήμα 4.1: Σύγκριση συγκεντρώσεων από τους δυο προσκρουστήρες, VI και SDI (α) οργανικού άνθρακα λεπτού κλάσματος, και (β) οργανικού άνθρακα αδρού κλάσματος.

Είναι φανερό ότι όσον αφορά τον οργανικό άνθρακα στο λεπτό κλάσμα, ο ειδικός κρουστικός διαχωριστήρας (VI) εμφανίζει μια ελαφρά υπερεκτίμηση της συγκέντρωσης (ή ο SDI εμφανίζει μια ελαφρά υποεκτίμηση), η οποία είναι της τάξης του 3% και μόνο σε μεμονωμένες περιπτώσεις μπορεί να θεωρηθεί εκτός του ορίου σφάλματος της τεχνικής δειγματοληψίας. Η υπερεκτίμηση αυτή μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι τα κλάσματα του SDI που αντιστοιχούν στο λεπτό κλάσμα είναι μέχρι 1.06 µm ενώ η διάμετρος που γίνεται ο διαχωρισμός στον VI είναι τα 1.3 µm. Η υπερεκτίμηση του VI είναι αρκετά μεγαλύτερη στο αδρό κλάσμα και οφείλεται πιθανότατα στην μεγαλύτερη αβεβαιότητα της συγκέντρωσης του οργανικού άνθρακα στο κλάσμα αυτό. Σε περίπτωση που οι διαφορές οφείλονται σε υποεκτίμηση του SDI, οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις πιθανότατα να παρατηρούνται λόγω απωλειών κατά την πρόσκρουση και συλλογή του δείγματος, ή ακόμα και εξάτμιση ημιπτητικών οργανικών ενώσεων από τα φίλτρα. Στο σημείο αυτό οφείλουμε να αναφέρουμε ότι γνωρίζοντας ότι τα φίλτρα quartz έχουν την τάση να προσροφούν αέριες οργανικές ενώσεις, για την αποφυγή θετικών παρεμποδίσεων στην ανάλυση, πριν από τους κρουστικούς διαχωριστήρες υπήρχαν 3 απογυμνωτές (denuders). Στο εσωτερικό τους είχαν μια επίστρωση από προσροφητικό XAD-4 (polystyrene-divinylbenzene) για την απομάκρυνση των ενώσεων αυτών.

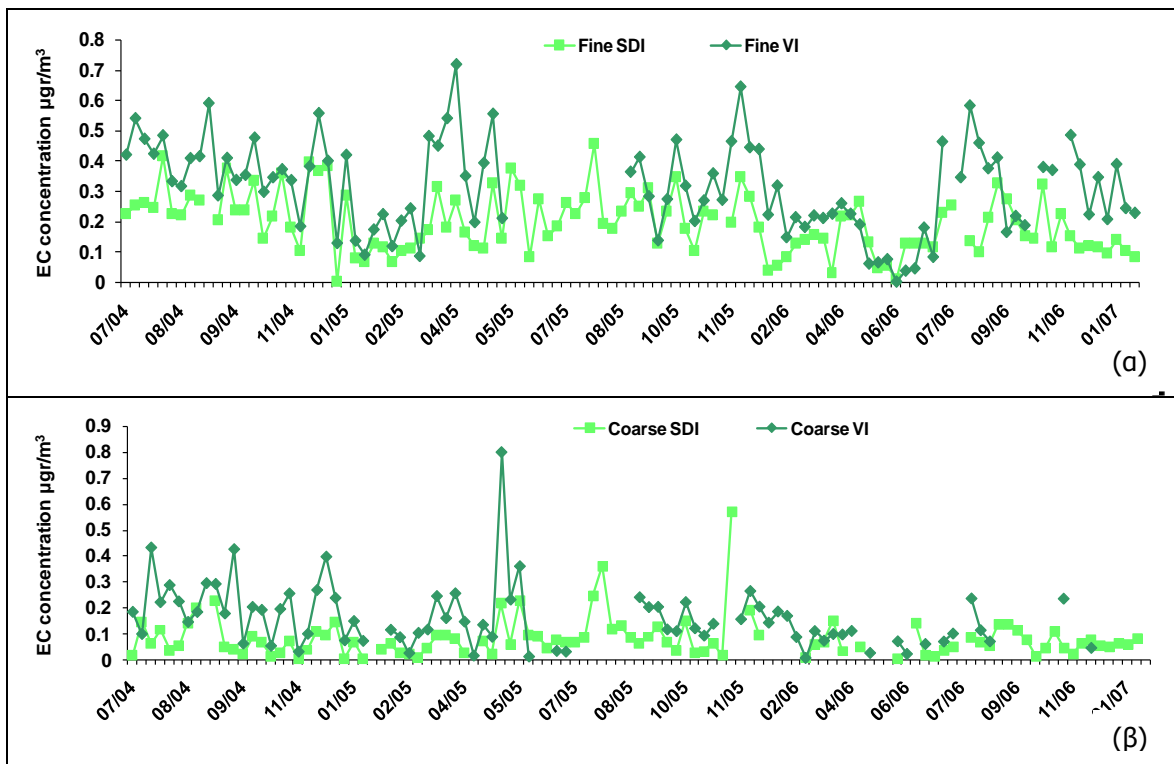
Η συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων του οργανικού άνθρακα στο λεπτό και το αδρό κλάσμα των σωματιδίων δίνεται στο Σχήμα 4.2. Όσον αφορά το λεπτό κλάσμα, οι τιμές των συγκεντρώσεων των δυο διαχωριστήρων δεν διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους και η συσχέτιση που εμφανίζουν είναι ικανοποιητική. Όσον αφορά το αδρό κλάσμα, βλέπουμε ότι οι δυο κρουστικοί διαχωριστήρες και πάλι δεν διαφέρουν σημαντικά, η διασπορά όμως είναι μεγαλύτερη. Τα σημεία που είναι σημειωμένα με ανοικτό γαλάζιο αντιπροσωπεύουν δειγματοληψίες αερολυμάτων σε περιόδους ε-

πεισοδίων σκόνης, τα οποία δεν φάνηκαν καθαρά στον SDI εξαιτίας του διαχωρισμού του αδρού κλάσματος σε 4 επιμέρους στάδια.



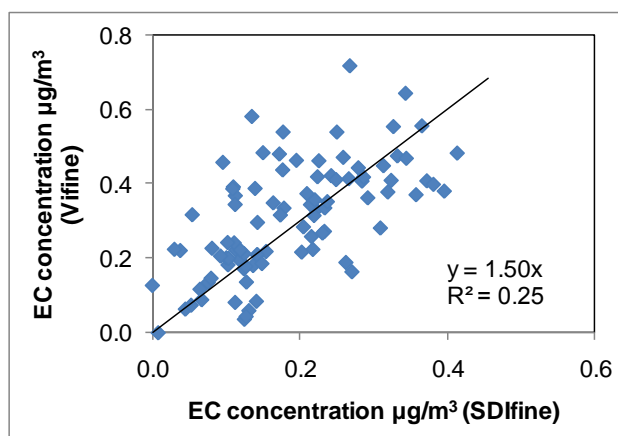
Σχήμα 4.2: Συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων οργανικού άνθρακα με τους δυο κρουστικούς διαχωριστήρες.

Αντίστοιχη μελέτη πραγματοποιήθηκε και για τον στοιχειακό άνθρακα. Οι συγκεντρώσεις του SDI προέκυψαν και πάλι από το άθροισμα των αντίστοιχων σταδίων. Η περίπτωση του στοιχειακού άνθρακα διαφέρει από αυτήν του οργανικού, καθώς οι συγκεντρώσεις είναι πολύ χαμηλότερες, και πιο κοντά στο όριο ανίχνευσης της μεθόδου προσδιορισμού. Ειδικά στην περίπτωση του SDI, όπου η συνολική συγκέντρωση είναι κατανομημένη σε 8 στάδια για το λεπτό και 4 στάδια για το αδρό κλάσμα αντίστοιχα, και από την οποία αφαιρείται κάθε φορά το λευκό, είναι κατανοητό ότι η αβεβαιότητα γίνεται πολύ μεγαλύτερη, σε σύγκριση με τον VI όπου η συγκέντρωση είναι κατανομημένη σε λεπτό και αδρό μόνο. Επίσης σημαντικό ρόλο παίζει και το θερμοκρασιακό πρόγραμμα ανάλυσης, καθώς η χρήση προγραμμάτων όπως το NIOSH, πολλές φορές εμφανίζουν υποεκτίμηση του στοιχειακού άνθρακα (15-20%). Αυτό οφείλεται στο ότι ο άνθρακας που προσδιορίζεται στο πρώτο στάδιο της ανάλυσης, σε ατμόσφαιρα ηλίου, αλλά σε υψηλή θερμοκρασία (870°C), αποδίδεται ως οργανικός και όχι ως στοιχειακός άνθρακας (Chow et al., 2001). Παρόμοια θερμοκρασιακά προγράμματα είναι καθιερωμένα και χρησιμοποιούνται παγκοσμίως, και μόνο τα τελευταία χρόνια έχει γίνει προσπάθεια αντικατάστασης των τόσο υψηλών θερμοκρασιών με ηπιότερες, με σκοπό την απαλοιφή της υποεκτίμησης αυτής του στοιχειακού άνθρακα (Sciare et al., 2003).



Σχήμα 4.3: Σύγκριση συγκεντρώσεων που προκύπτουν από τους δυο προσκρουστήρες, VI και SDI (α) στοιχειακού άνθρακα λεπτού κλάσματος, και (β) στοιχειακού άνθρακα αδρού κλάσματος.

Όπως και στην περίπτωση του οργανικού άνθρακα, έτσι και για τον στοιχειακό, οι συγκεντρώσεις στο λεπτό κλάσμα είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες στο αδρό (Σχήμα 4.3). Η υπερεκτίμηση του VI (ή η υποεκτίμηση του SDI) είναι της τάξης του 50%, ενώ σε πολλές περιπτώσεις μάλιστα, ειδικά στο αδρό κλάσμα, οι συγκεντρώσεις από τον εικονικό κρουστικό διαχωριστήρα είναι μηδενικές (18.5%) ακόμα και αρνητικές. Οι αποκλίσεις αυτές πιθανότατα να οφείλονται στο γεγονός ότι οι συγκεντρώσεις του στοιχειακού άνθρακα είναι πολύ χαμηλότερες από τις αντίστοιχες του οργανικού, ειδικά στο αδρό κλάσμα. Αν συνυπολογίσει κανείς και την τιμή του λευκού η αβεβαιότητα και το σφάλμα της μέτρησης είναι πολύ μεγαλύτερο. Εξαιτίας της αφαίρεσης του λευκού από καθένα από τα 12 φίλτρα ξεχωριστά, επίσης, παρατηρούνται και οι αρνητικές τιμές των συγκεντρώσεων. Η συσχέτιση μεταξύ του SDI και του VI στο λεπτό κλάσμα δίνεται στο Σχήμα 4.4, ενώ για το αδρό κλάσμα εξαιτίας των τόσο χαμηλών και μηδενικών τιμών δεν ήταν δυνατή η συσχέτιση των τιμών των δυο διαχωριστήρων.



Σχήμα 4.4: Συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων οργανικού άνθρακα με τους δυο κρουστικούς διαχωριστήρες.

Τέλος, στον Πίνακα 4.5 δίνονται οι μέσες τιμές και οι τυπικές αποκλίσεις των τιμών των συγκεντρώσεων του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα, όπως προέκυψαν από τις δειγματοληψίες και με τους δυο κρουστικούς διαχωριστήρες. Βλέπουμε ότι η σύγκριση μεταξύ των δυο διαχωριστήρων, ειδικά όσον αφορά το λεπτό κλάσμα είναι ικανοποιητική, και στην συνέχεια παρουσιάζουμε τα αποτελέσματα της μελέτης για την κατά μέγεθος κατανομή του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα.

	SDI fine	VI fine	SDI coarse	VI coarse
Οργανικός άνθρακας (µg/m³)	1.6±0.67	1.69±0.8	0.77±0.53	0.94±0.7
Στοιχειακός άνθρακας (µg/m³)	0.19±0.16	0.31±0.15	0.08±0.06	0.15±0.09

Πίνακας 4.5: Συγκεντρώσεις οργανικού και στοιχειακού άνθρακα στο αδρό και το λεπτό κλάσμα.

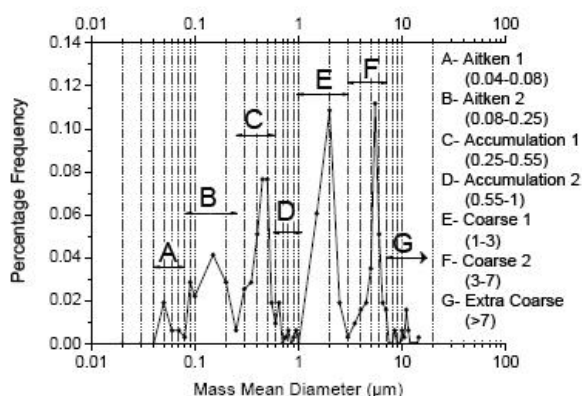
4.2.2 Κατά μέγεθος κατανομή οργανικού και στοιχειακού άνθρακα

Από την ανάλυση των δειγμάτων που συλλέχθηκαν με τον κρουστικό διαχωριστήρα χαμηλού όγκου και μικρής επιφάνειας εναπόθεσης (Small-Deposit-area-low-volume-Impactor (SDI)) προκύπτει η κατά μέγεθος κατανομή του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα. Από μελέτη της μάζας των αερολυμάτων (Gerasopoulos et al., 2007), που πραγματοποιήθηκε μέσω παράλληλης δειγματοληψίας με ίδιου τύπου δειγματολήπτη (SDI) στην περιοχή προέκυψε ότι τα αιωρούμενα σωματίδια κατατάσσονται σε επτά διακριτές κατηγορίες:

- (Α) Aitken 1 με διάμετρο 0.04-0.08 µm
- (Β) Aitken 2 με διάμετρο 0.08-0.25 µm
- (Γ) Accumulation 1 με διάμετρο 0.25-0.55 µm
- (Δ) Accumulation 2 με διάμετρο 0.55-1 µm

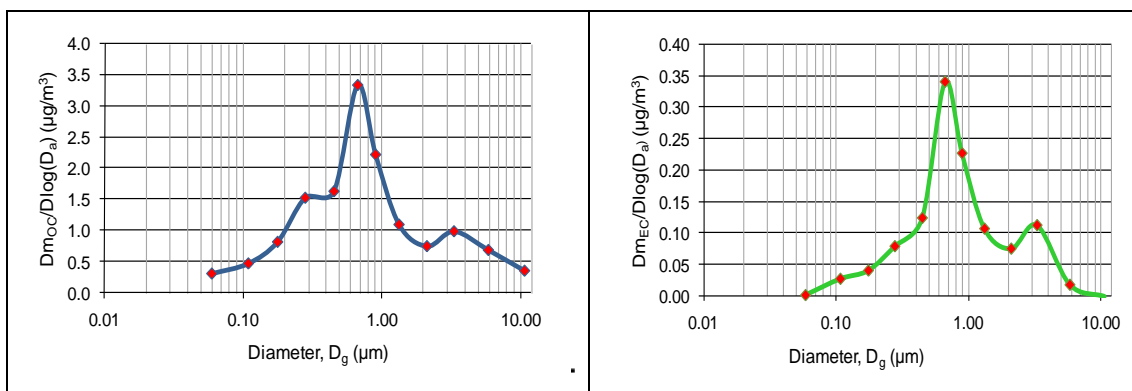
- (E) Coarse 1 με διάμετρο 1-3 μm
- (ΣΤ) Coarse 2 με διάμετρο 3-7 μm και
- (Ζ) Extra Coarse με διάμετρο $>7 \mu\text{m}$.

Η διάκριση αυτή στις επτά κατηγορίες έγινε με βάση το διάγραμμα που προέκυψε από την συχνότητα εμφάνισης της υπολογιζόμενης μέσης διαμέτρου μάζας (mass mean diameter) ανά μέγεθος σωματιδίων (Σχήμα 4.6). Στο σημείο αυτό οφείλουμε να τονίσουμε το γεγονός ότι στις μετρήσεις μάζας έχει εφαρμοστεί κατάλληλη διαδικασία αναστροφής (inversion routine), μέσω κατάλληλου αλγορίθμου που μετατρέπει ουσιαστικά τα 12 μεμονωμένα σημεία σε 95, ώστε η κατανομή μάζας να είναι συνεχής για το σύνολο των διαμέτρων. Κάτι τέτοιο δεν ήταν δυνατό επί του παρόντος για τον οργανικό και τον στοιχειακό άνθρακα, γιατί δεν έχει βρεθεί ακόμα η κατάλληλη διαδικασία αναστροφής, οπότε για την κατά μέγεθος κατανομή του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα χρησιμοποιούνται οι άμεσα μετρούμενες και προσδιοριζόμενες συγκεντρώσεις.



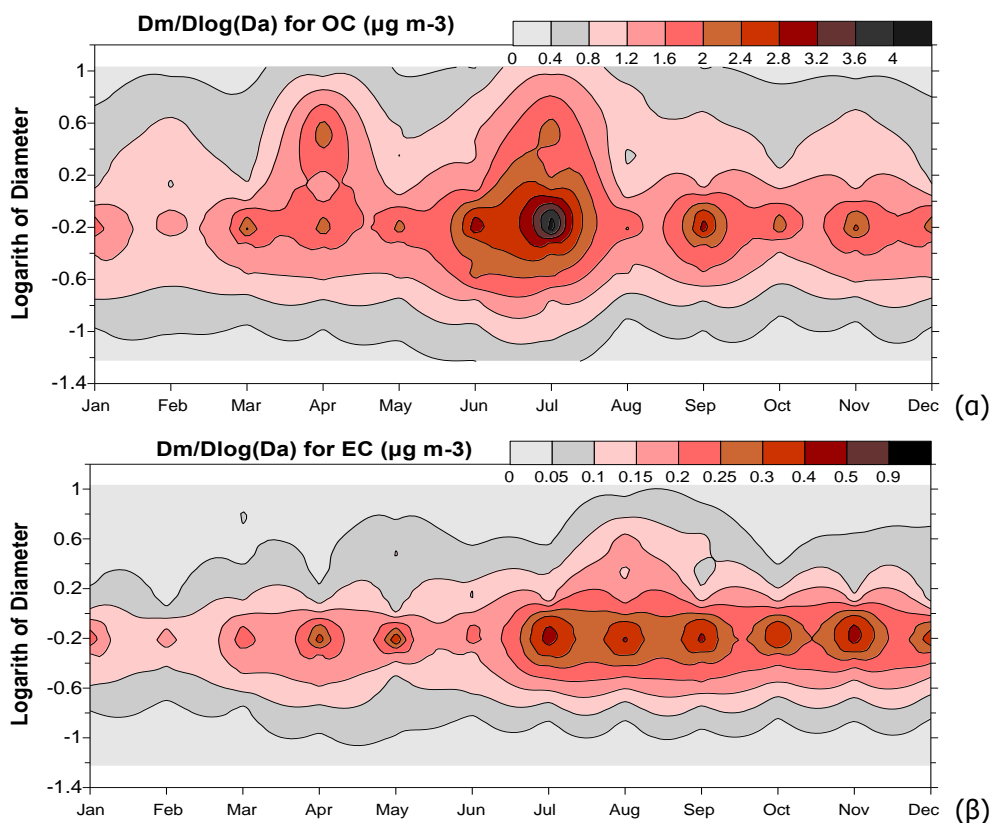
Σχήμα 4.6: Συχνότητα κατανομής της μέσης διαμέτρου μάζας (Gerasopoulos et al., 2007).

Στην συνέχεια μελετήθηκαν οι κατανομές του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα για το σύνολο των δειγμάτων που συλλέχθηκαν με τον κρουστικό διαχωριστήρα SDI (111 δείγματα). Στα 12 στάδια του κρουστικού διαχωριστήρα έγινε η ανάλυση για τον προσδιορισμό του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα. Με βάση αυτά τα στάδια συλλογής, βρέθηκε η γεωμετρική διάμετρος που αντιστοιχεί στο κάθε ζεύγος τιμών (0.06, 0.11, 0.28, 0.45, 0.67, 0.9, 1.33, 2.11, 3.31, 5.85 και 10.68 μm αντίστοιχα) και στην συνέχεια με βάση τις τιμές αυτές υπολογίστηκε η κατανομή της συγκέντρωσης του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα ($D_m/D \log(D_a)$). Στο Σχήμα 4.7 δίνονται οι μορφές των κατανομών του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα που προέκυψαν για την πλειοψηφία των δειγμάτων.



Σχήμα 4.7: Τυπικές κατανομές οργανικού (αριστερά) και στοιχειακού (δεξιά) άνθρακα.

Οι κατανομές αυτές, που προέκυψαν για τον οργανικό και τον στοιχειακό άνθρακα διαχωρίστηκαν στην συνέχεια ανά μήνα και βρέθηκε μια μέση τιμή μηνιαίας κατανομής του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα. Οι τρισδιάστατες κατανομές της συγκέντρωσης του OC και του EC, ανά διάμετρο και ανά μήνα, δίνονται με την μορφή περιμετρικών καμπυλών (Σχήμα 4.8), με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις να εμφανίζονται με εντονότερο χρώμα, ενώ το μέγεθος των σωματιδίων δίνεται ως λογάριθμος της μέσης γεωμετρικής διαμέτρου ($\log(D_g)$).



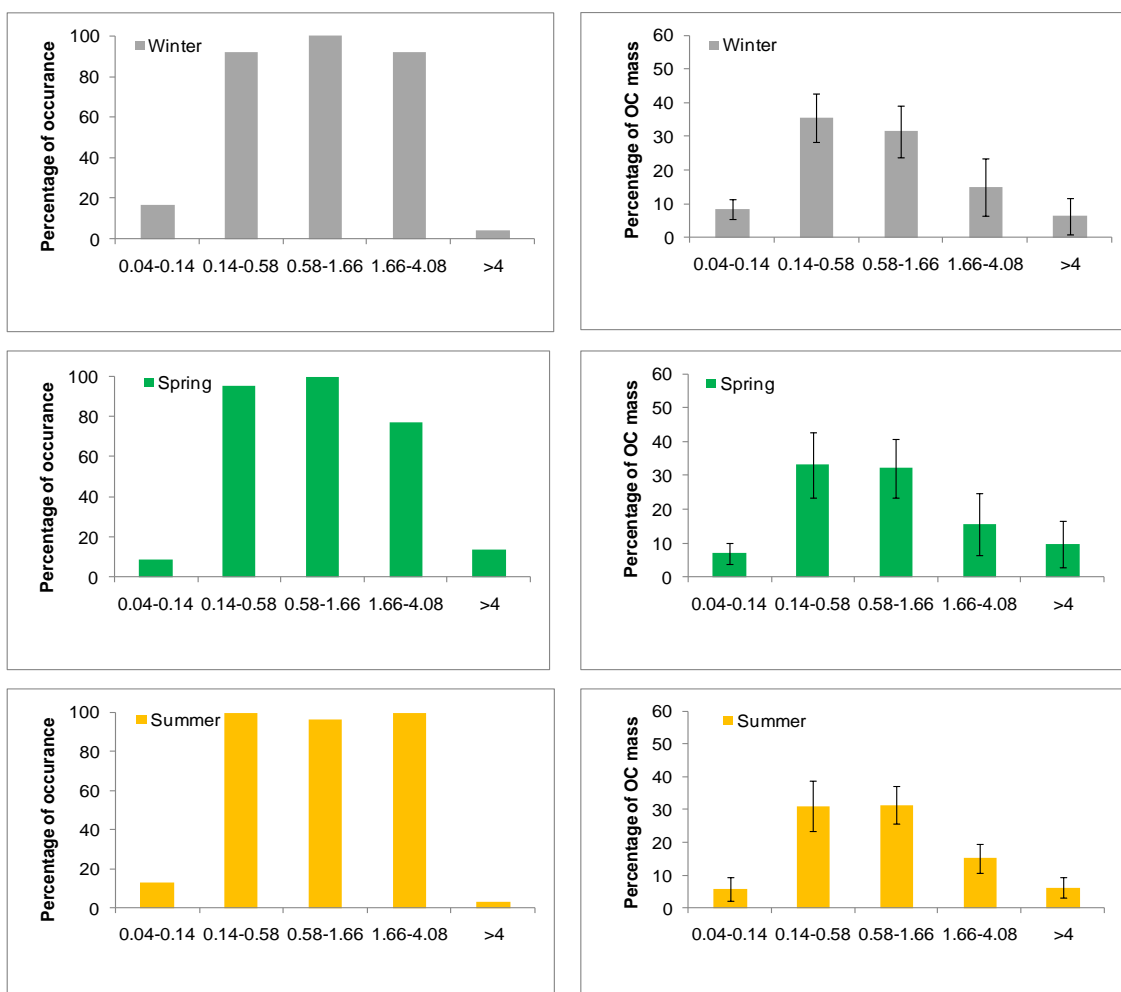
Σχήμα 4.8: Ετήσια διακύμανση της κατά μέγεθος κατανομής (α) του οργανικού και (β) του στοιχειακού άνθρακα.

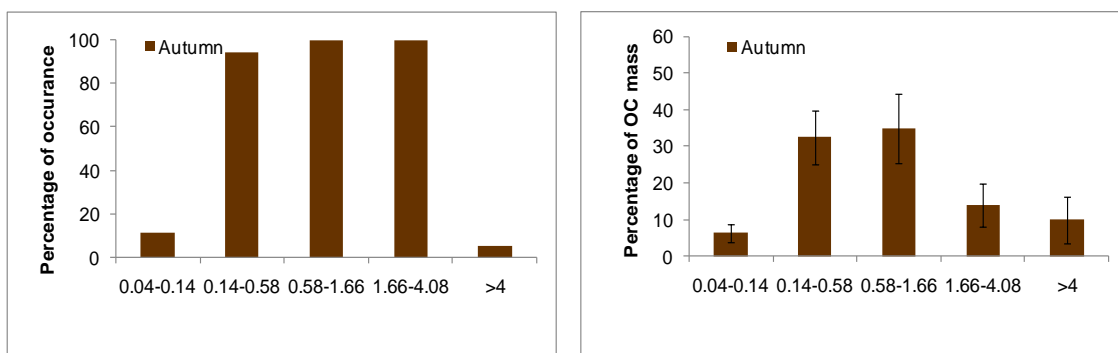
Από το σχήμα είναι εμφανές ότι για τον οργανικό άνθρακα, οι μέγιστες συγκεντρώσεις εμφανίζονται τον Ιούλιο και ακολουθεί ο Ιούνιος και ο Σεπτέμβριος, στα σωματίδια που έχουν μέση διάμετρο στα 0.67 και 0.45 μm , ενώ αυξημένες συγκεντρώσεις εμφανίζονται και τον Απρίλιο. Οι μήνες αυτοί είναι μήνες κατά τους οποίους παρατηρείται έντονη καύση γεωργικών απορριμμάτων (μετά την συγκομιδή) στις Ευρωπαϊκές χώρες που βρέχονται από την Μαύρη Θάλασσα κάθε χρόνο, κατά την διάρκεια 2 περιόδων (Μαρτίου-Απριλίου και Ιουλίου-Σεπτεμβρίου) (Sciare et al., 2008). Οι εκπομπές αυτές από καύσεις είναι αναμενόμενο να έχουν σημαντικό αντίκτυπο στην Ανατολική Μεσόγειο και την περιοχή δειγματοληψίας, καθώς βρίσκονται στον Βόρειο γεωγραφικό τομέα. Από την στιγμή που ειδικά κατά την καλοκαιρινή περίοδο οι άνεμοι στην Κρήτη είναι κατά κύριο λόγο Βόρειοι-Βορειοανατολικοί, οι αυξημένες συγκεντρώσεις, τόσο του στοιχειακού άνθρακα όσο και του οργανικού, προκύπτουν από τις πυρκαγιές αυτές. Στο διάγραμμα του οργανικού άνθρακα, βλέπουμε ότι υπάρχουν αυξημένες συγκεντρώσεις τον Απρίλιο και σε σωματίδια που ανήκουν στο αδρό κλάσμα. Το γεγονός αυτό πιθανότατα να οφείλεται στην ύπαρξη ανθρακικών ιόντων, που δεν έχουν αφαιρεθεί από τα δείγματα του SDI. Αυτά τα ανθρακικά προέρχονται κυρίως από την μεταφορά σκόνης από την Σαχάρα, καθώς τέτοια επεισόδια είναι συχνά τον χειμώνα και την μεταβατική περίοδο (Οκτώβριο-Μάιο) (Kubilay et al., 2000). Οι συγκεντρώσεις των πολύ μικρών σωματιδίων αλλά και των πολύ μεγάλων σωματιδίων είναι αρκετά χαμηλές κατά την διάρκεια του έτους, καθώς η παρουσία οργανικού άνθρακα στα μικρά σωματίδια αποτελεί κυρίως δείκτη τοπικών πηγών ρύπανσης, και η περιοχή μελέτης βρίσκεται σε απομακρυσμένη περιοχή. Οι ελάχιστες συγκεντρώσεις εμφανίζονται τον Φεβρουάριο και τον Ιανουάριο, ακόμα και στα επικρατέστερα σωματίδια, μήνες που είναι μειωμένη η ηλιοφάνεια, οπότε υπάρχει και μειωμένη φωτοχημεία, άρα και μειωμένη παραγωγή δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων.

Στην περίπτωση του στοιχειακού άνθρακα βλέπουμε ότι οι μέγιστες συγκεντρώσεις εμφανίζονται τον Ιούλιο και τον Νοέμβριο, και σε μικρότερο βαθμό τον Σεπτέμβριο, Αύγουστο και Οκτώβριο. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις που παρατηρούνται, όπως και στην περίπτωση του οργανικού άνθρακα, τις περιόδους Μαρτίου-Απριλίου και Ιουλίου-Σεπτεμβρίου, οφείλονται στις πυρκαγιές στην περιοχή των Βαλκανίων και της Μαύρης Θάλασσας. Τα μέγιστα εμφανίζονται το καλοκαίρι και συμπίπτουν με την συχνότερη εμφάνιση Βορείων-Βορειοανατολικών ανέμων (Sciare et al., 2008). Οι συγκεντρώσεις τόσο στα πολύ μικρά σωματίδια αλλά και στα μεγάλα σωματίδια είναι πάρα πολύ χαμηλές, καθ' όλη την διάρκεια του έτους. Οι ελάχιστες συγκεντρώσεις για μια ακόμη φορά παρατηρούνται τον Φεβρουάριο και τον Ιανουάριο, αλλά και τον Ιού-

νιο, όπου βλέπουμε ότι οι συγκεντρώσεις είναι πολύ χαμηλές, μέχρι και μηδενικές, για το μεγαλύτερο εύρος των σωματιδίων.

Έχοντας μια πρώτη ιδέα για το πώς κατανέμονται οι συγκεντρώσεις του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα ανά διάμετρο, από τις αναλύσεις των 12 σταδίων του κρουστικού διαχωριστήρα, μελετήθηκε ξεχωριστά το κάθε δείγμα και οι κορυφές που εμφάνιζε στις κατανομές του. Κάθε κορυφή ταξινομήθηκε σε μια από τις επτά κατηγορίες διαμέτρου μάζας (Σχήμα 4.6) και κάθε δείγμα σε μια εποχή του χρόνου, ανάλογα με τον μήνα δειγματοληψίας. Οι κατηγορίες αυτές συμπύχθηκαν και προέκυψαν 5 κύριες κατηγορίες, οι οποίες μελετήθηκαν στην συνέχεια. Οι κατηγορίες αυτές περιλαμβάνουν 1 ομάδα Aitken (0.04-0.14 μm), 2 ομάδες Accumulation (0.14-0.58 και 0.58-1.7 μm), 1 ομάδα Coarse (1.7-4.1 μm) και 1 ομάδα Extra Coarse (>4 μm). Με αυτόν τον τρόπο προέκυψε η συχνότητα εμφάνισης της κάθε κορυφής ανά διάμετρο και εποχή και η συμμετοχή της κάθε ομάδας στην συνολική μάζα του οργανικού (Σχήμα 4.9) και του στοιχειακού άνθρακα.

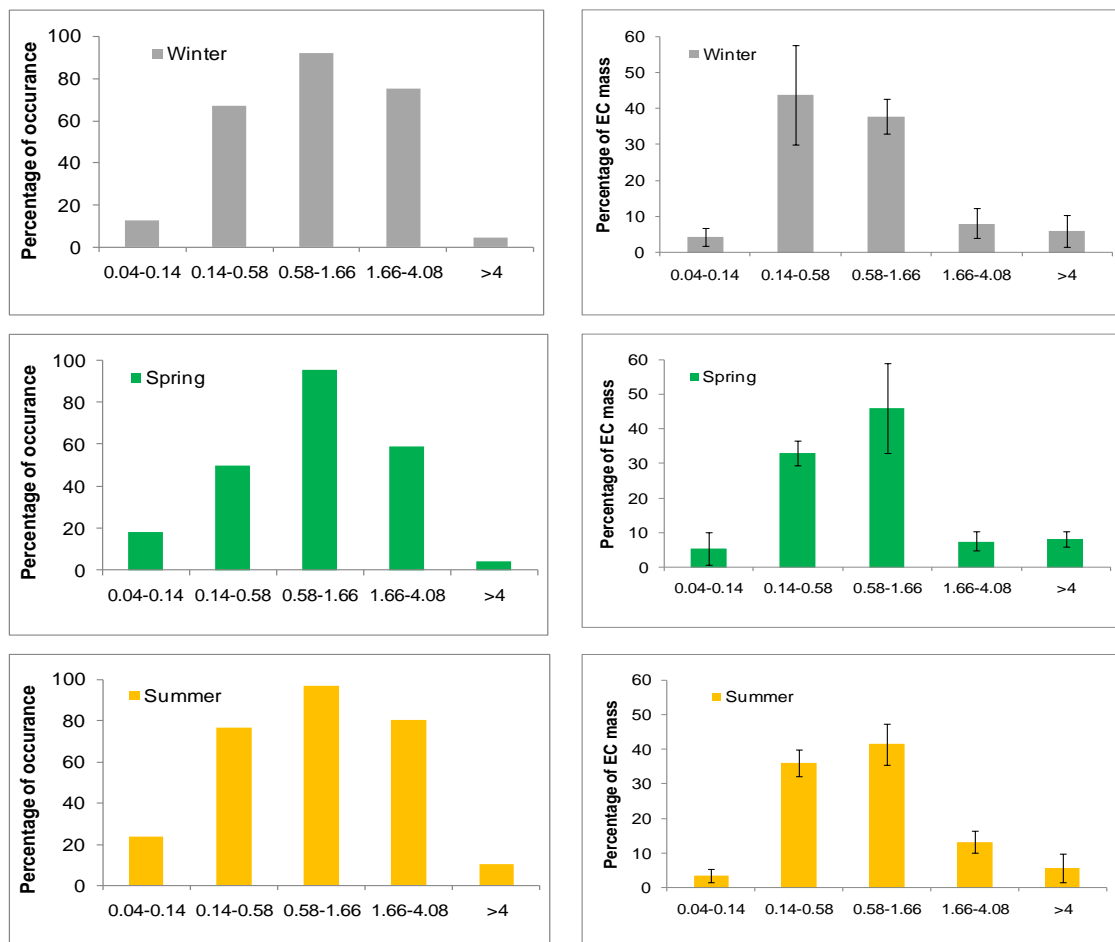


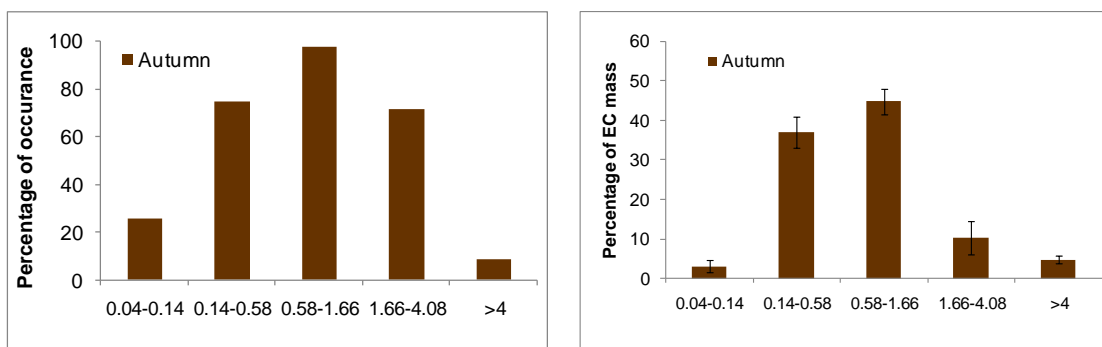


Σχήμα 4.9: Συχνότητα εμφάνισης κορυφής (αριστερά), στην ανά διάμετρο κατανομή του οργανικού άνθρακα και συμμετοχή στην οργανική μάζα (δεξιά) τον χειμώνα (α), την άνοιξη (β), το καλοκαίρι (γ) και το φθινόπωρο (δ).

Για τον οργανικό άνθρακα βλέπουμε ότι κατά κύριο λόγο παρατηρούνται τρεις κορυφές εμφάνισης, που αντιστοιχούν στις 2 ομάδες Accumulation και την 1 ομάδα Coarse των σωματιδίων. Εμφανίζονται κορυφές και στα μικρότερα και μεγαλύτερα σωματίδια, αλλά το ποσοστό τους δεν ξεπερνάει το $11 \pm 2\%$ για καμία από τις τέσσερις εποχές, οπότε η συνεισφορά τους δεν θεωρείται εξαιρετικά σημαντική. Αν μελετήσουμε την εμφάνιση των κορυφών σε συνδυασμό με την συμμετοχή του κάθε κλάσματος στην συνολική συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα, βλέπουμε ότι παρόλο που η κορυφή των αδρών σωματιδίων (Coarse 1) εμφανίζεται στην πλειοψηφία των δειγμάτων, η συμμετοχή της στην οργανική μάζα δεν ξεπερνάει το $15 \pm 0.6\%$ και πιθανότατα να οφείλεται στην παρουσία ανθρακικών. Το μεγαλύτερο ποσοστό συμμετοχής εμφανίζεται την άνοιξη (15.7%) και μέρος του ποσοστού αυτού μπορεί να οφείλεται στα επεισόδια μεταφοράς σκόνης από την Σαχάρα. Κατά την διάρκεια τέτοιων επεισοδίων είναι ιδιαίτερα αυξημένες οι συγκεντρώσεις των ανθρακικών, αλλά πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι στα μεγάλα σωματίδια υπάρχουν επίσης και βακτήρια που σχετίζονται με τον σχηματισμό σπορίων, όπως τα *Firmicutes* και αποτελούν μέρος της πρωτεϊνικής μάζας (Polymenakou et al., 2008). Απομένουν επομένως τα σωματίδια που ανήκουν στο κλάσμα συσσώρευσης (Accumulation 1 και 2), τα οποία και αποτελούν αθροιστικά το $65.6 \pm 1.7\%$ της μάζας του οργανικού άνθρακα. Βλέπουμε επίσης ότι ως ποσοστό συμμετοχής στην μάζα του οργανικού άνθρακα υπερσχύει το κλάσμα Accumulation 1, με την συμμετοχή του να μειώνεται καθώς πηγαίνουμε από τον χειμώνα προς το καλοκαίρι (από 35.5 σε 31%). Τα σωματίδια που ανήκουν στην περιοχή συσσώρευσης προέρχονται κυρίως από καύσεις και καταλήγουν στην περιοχή μέσω μεταφοράς κυρίως από τις επιβαρυμένες βιομηχανικές περιοχές της Κεντρικής και Ανατολικής Ευρώπης. Κατά την διάρκεια της απομάκρυνσης από τις πηγές και την μεταφορά τους σε μεγάλη απόσταση, πολλές οργανικές ενώσεις που βρίσκονται αρχικά στην αέρια φάση

οξειδώνονται, μεταφέρονται όλο και περισσότερο στην σωματιδιακή φάση και σχηματίζουν δευτερογενή οργανικά αερολύματα (SOA). Κατά την διάρκεια του καλοκαιριού, σε συνήθη επίπεδα συγκεντρώσεων ριζών υδροξυλίου, πραγματοποιείται ένας κύκλος οξείδωσης κάθε 4 ώρες. Αντίθετα τον χειμώνα, τα επίπεδα OH είναι τρεις με πέντε φορές χαμηλότερα, οπότε η οξείδωση των οργανικών αερολυμάτων είναι μειωμένη (Robinson et al., 2007). Επομένως το καλοκαίρι, όταν η οξείδωση είναι μεγαλύτερη, μεγαλώνει και η μάζα (Donahue et al., 2009), και μεγαλώνει και το μέγεθος των σωματιδίων. Πιθανώς γι' αυτό και το κλάσμα Accumulation 1 εμφανίζει μέγιστη συνεισφορά στην μάζα του οργανικού άνθρακα τον χειμώνα, και το ποσοστό αυτό ελαττώνεται όσο μεταφερόμαστε προς το καλοκαίρι όταν έχουμε και την μέγιστη φωτοχημεία. Ποσοστό των σωματιδίων αυτών, τέλος, μπορεί να προέρχονται και από βακτήρια που βρίσκονται τυπικά στο έδαφος (*Actinobacteria*) και εμφανίζονται στα μικρά κυρίως σωματίδια (<0.55 μm) (Polymenakou et al., 2008). Οι κοινές πηγές προέλευσης των σωματιδίων συσσώρευσης αυτών φαίνονται και στα ποσοστά συμμετοχής στην συνολική οργανική μάζα, που είναι παρόμοια.





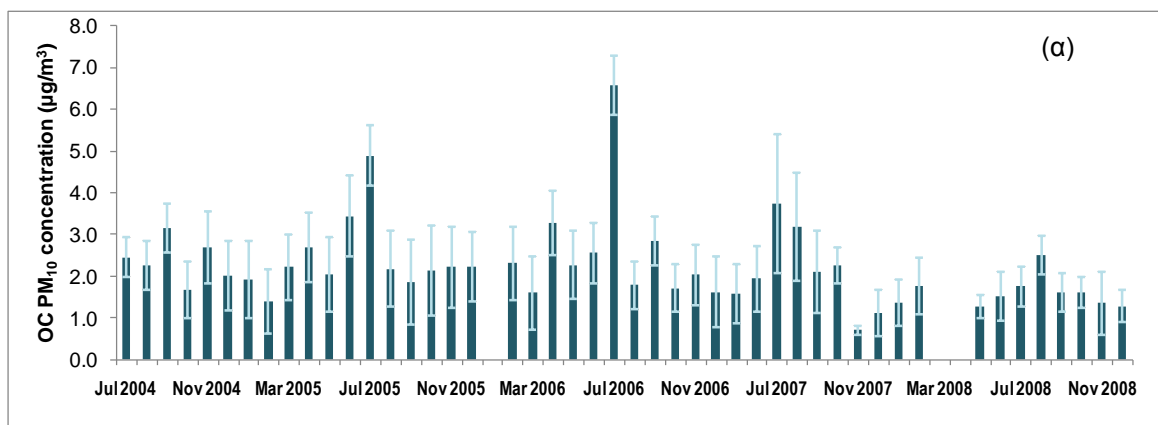
Σχήμα 4.10: Συχνότητα εμφάνισης κορυφής (αριστερά), στην ανά διάμετρο κατανομή του στοιχειακού άνθρακα και συμμετοχή στην μάζα του στοιχειακού άνθρακα (δεξιά) τον χειμώνα (α), την άνοιξη (β), το καλοκαίρι (γ) και το φθινόπωρο (δ).

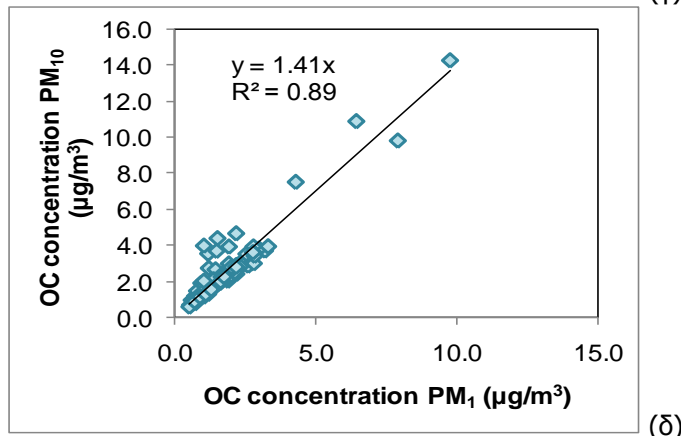
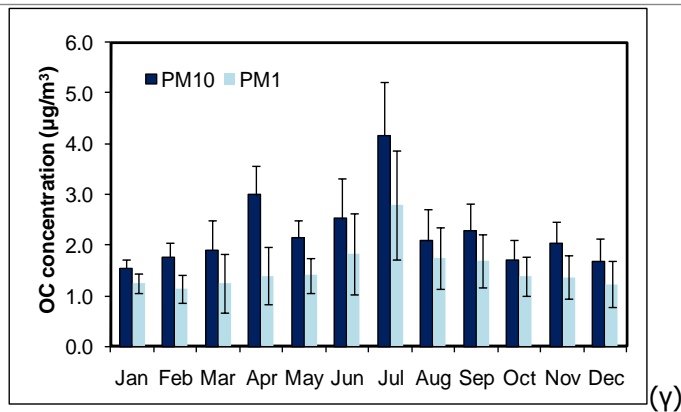
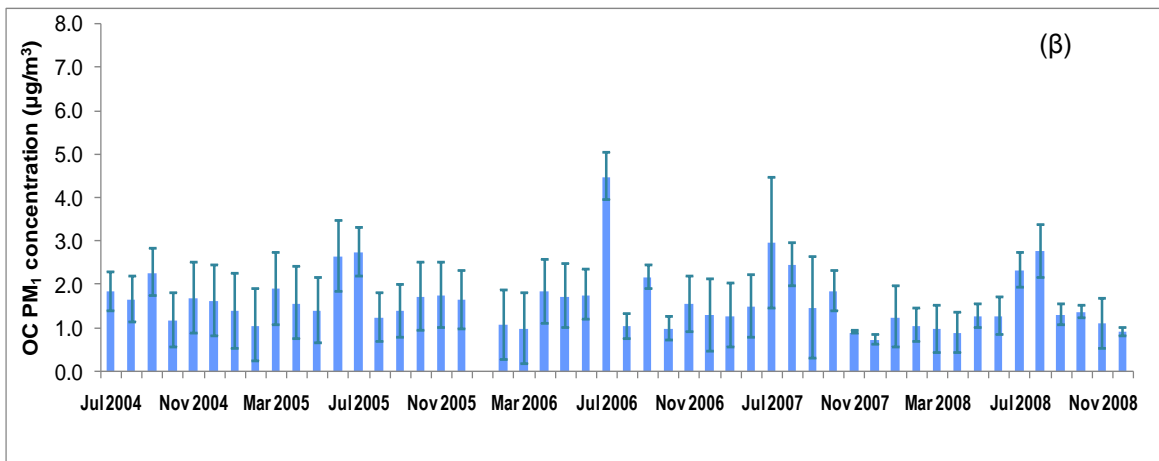
Αντίστοιχα για τον στοιχειακό άνθρακα, με βάση την εμφάνιση κορυφής στην κατά μέγεθος κατανομή του και την συχνότητα εμφάνισης, ανά διάμετρο και εποχή, υπολογίστηκε το ποσοστό συνεισφοράς της κάθε ομάδας σωματιδίων στην συνολική μάζα του στοιχειακού άνθρακα (Σχήμα 4.10). Βλέπουμε ότι στην περίπτωση του στοιχειακού άνθρακα τα πράγματα διαφοροποιούνται λίγο: έχουμε πάλι την εμφάνιση τριών κύριων κορυφών, αλλά τα ποσοστά εμφάνισής τους είναι χαμηλότερα, και εμφανίζονται αρκετά συχνότερα οι κορυφές στα μικρότερα και μεγαλύτερα σωματίδια. Όπως και στην περίπτωση του οργανικού άνθρακα, η συνεισφορά των σωματιδίων αυτών στην συνολική μάζα του οργανικού άνθρακα δεν ξεπερνάει το $5.1 \pm 1.2\%$, και πιθανότατα οφείλεται σε μεμονωμένα περιστατικά οπότε δεν μελετάται περαιτέρω. Εμφανίζονται επομένως και πάλι κατά κύριο λόγο οι τρεις κορυφές που αντιστοιχούν στις ομάδες Accumulation και Coarse των σωματιδίων. Παρά το υψηλό ποσοστό εμφάνισης των αδρών σωματιδίων, η συμμετοχή στην συνολική μάζα του στοιχειακού άνθρακα είναι και σε αυτήν την περίπτωση πολύ μικρή, με ποσοστό $9.8 \pm 2.6\%$. Η μέγιστη συνεισφορά στην μάζα του στοιχειακού άνθρακα είναι, όπως είναι αναμενόμενο, από τα σωματίδια των κλασμάτων συσσώρευσης. Το ποσοστό που οφείλεται στα 2 αυτά κλάσματα είναι ακόμα μεγαλύτερο από το αντίστοιχο του οργανικού άνθρακα, και αγγίζει το $79.9 \pm 4.1\%$. Όπως είναι γνωστό, ο στοιχειακός άνθρακας προέρχεται από καύσεις, οπότε τα σωματίδια συσσώρευσης με υψηλές συγκεντρώσεις στοιχειακού άνθρακα καταλήγουν στην περιοχή μέσω μεταφοράς κυρίως από τις επιβαρυμένες βιομηχανικές περιοχές της Κεντρικής και Ανατολικής Ευρώπης. Οι συγκεντρώσεις αυτές μπορεί να οφείλονται είτε σε αστική ρύπανση (καύση ορυκτών καυσίμων) αλλά και σε καύση βιομάζας που προέρχεται από τις χώρες που συνορεύουν με την Μαύρη Θάλασσα, ειδικά κατά τους καλοκαιρινούς και ανοιξιάτικους μήνες. Όπως και στην περίπτωση του οργανικού άνθρακα, η συμμετοχή της ομάδας Accumulation 1 στην συνο-

λική μάζα του στοιχειακού άνθρακα είναι μέγιστη τον χειμώνα, γεγονός που ενισχύει την θεωρία μας ότι το κλάσμα αυτό προέρχεται από αερολύματα που έχουν λάβει μέρος σε λιγότερες διεργασίες στην ατμόσφαιρα.

4.2.3 Εποχική διακύμανση οργανικού, στοιχειακού και υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα

Από την στιγμή που από την κατά μέγεθος κατανομή προέκυψε ότι το μεγαλύτερο μέρος, τόσο του οργανικού όσο και του στοιχειακού άνθρακα, βρίσκεται στα λεπτά σωματίδια (PM_{10}), μελετήθηκε η εποχική διακύμανση του λεπτού αλλά και του συνολικού κλάσματος (PM_{10}) των σωματιδίων. Η χρονοσειρά περιλαμβάνει το άθροισμα των σταδίων του κρουστικού διαχωριστήρα που απαρτίζουν το λεπτό κλάσμα (0.04-1.06 μm) και τα δείγματα συλλέχθηκαν από τον Ιούλιο του 2004 μέχρι και τον Φεβρουάριο του 2007, ενώ στην συνέχεια ακολούθησε νέα δειγματοληψία μόνο του κλάσματος PM_1 και του συνολικού κλάσματος (PM_{10}) από τον Ιούλιο του 2007 μέχρι και τον Δεκέμβριο του 2008. Τα δείγματα καλύπτουν όλες τις εποχές του έτους και σχεδόν όλους τους μήνες, και αποτελούν μια σημαντική βάση μετρήσεων οργανικού και στοιχειακού άνθρακα στην περιοχή. Η χρονική διακύμανση των κλασμάτων PM_{10} και PM_1 , τόσο στο σύνολο των ετών, όσο και η συνολική ετήσια για τον οργανικό άνθρακα φαίνονται στο Σχήμα 4.11. Δίνεται επίσης και η συσχέτιση μεταξύ των δυο κλασμάτων. Η αντίστοιχη χρονική διακύμανση, για όλα τα έτη και η συνολική, του στοιχειακού άνθρακα των κλασμάτων PM_{10} και PM_1 φαίνεται στο Σχήμα 4.12. Παράλληλα δίνονται και οι συσχετίσεις των δυο κλασμάτων τόσο για τον οργανικό όσο και για τον στοιχειακό άνθρακα.

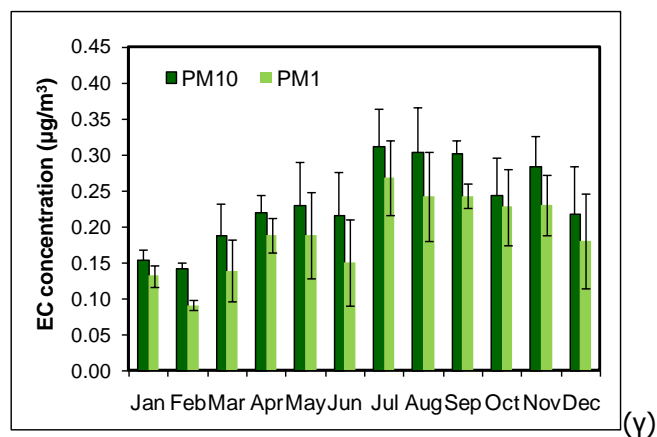
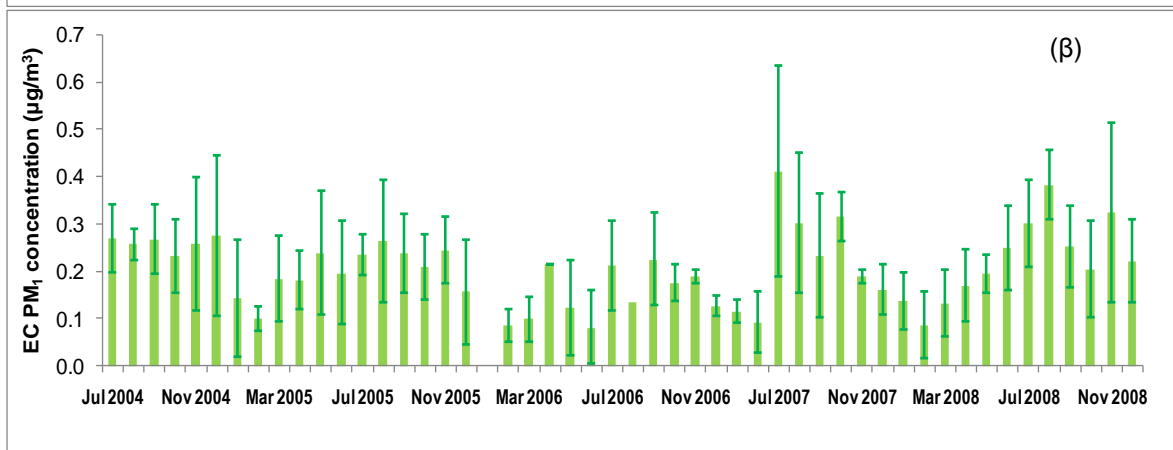
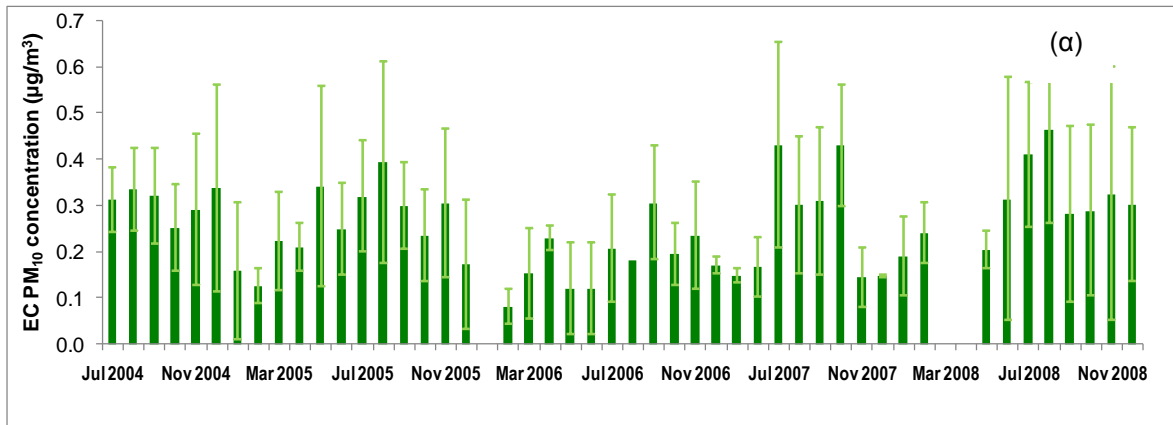


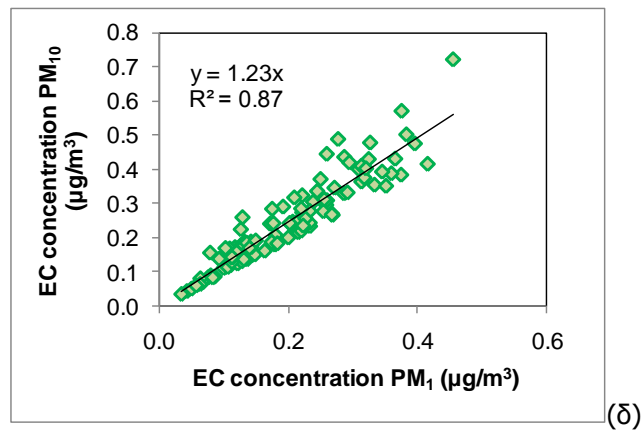


Σχήμα 4.11: (α) Χρονική διακύμανση των συγκεντρώσεων του οργανικού άνθρακα (α) στα PM_{10} (σκούρο) και (β) στα PM_1 (ανοιχτό), (γ) συνολική ετήσια και στα δυο κλάσματα, και (δ) συσχέτιση των συγκεντρώσεων των δυο κλασμάτων.

Στα αποτελέσματα που παρατίθενται, με την λεπτή κάθετη γραμμή εμφανίζεται η τυπική απόκλιση ανάμεσα στα δείγματα του κάθε μήνα. Είναι εμφανές με μια πρώτη ματιά ότι οι τυπικές αποκλίσεις στα αποτελέσματα του στοιχειακού άνθρακα είναι αρκετά μεγαλύτερες από αυτές του οργανικού άνθρακα, ειδικά κατά τους καλοκαιρινούς και τους φθινοπωρινούς μήνες και ειδικά στο σύνολο των σωματιδίων (PM_{10}). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η αβεβαιότητα στις συγκεντρώσεις των μεγαλύτερων σωματιδίων είναι αυξημένη, καθώς το αδρό κλάσμα διαχωρίζεται σε 4 επιμέ-

ρους στάδια, μειώνοντας τις συγκεντρώσεις. Έτσι όταν είναι αρκετά χαμηλές οι συγκεντρώσεις, αφαιρεθεί και το λευκό, αυξάνεται και η τυπική απόκλιση των δειγμάτων. Αντίθετα η κατανομή του στοιχειακού άνθρακα στο λεπτό κλάσμα, φαίνεται πιο ομαλή και με λιγότερες απότομες διακυμάνσεις.



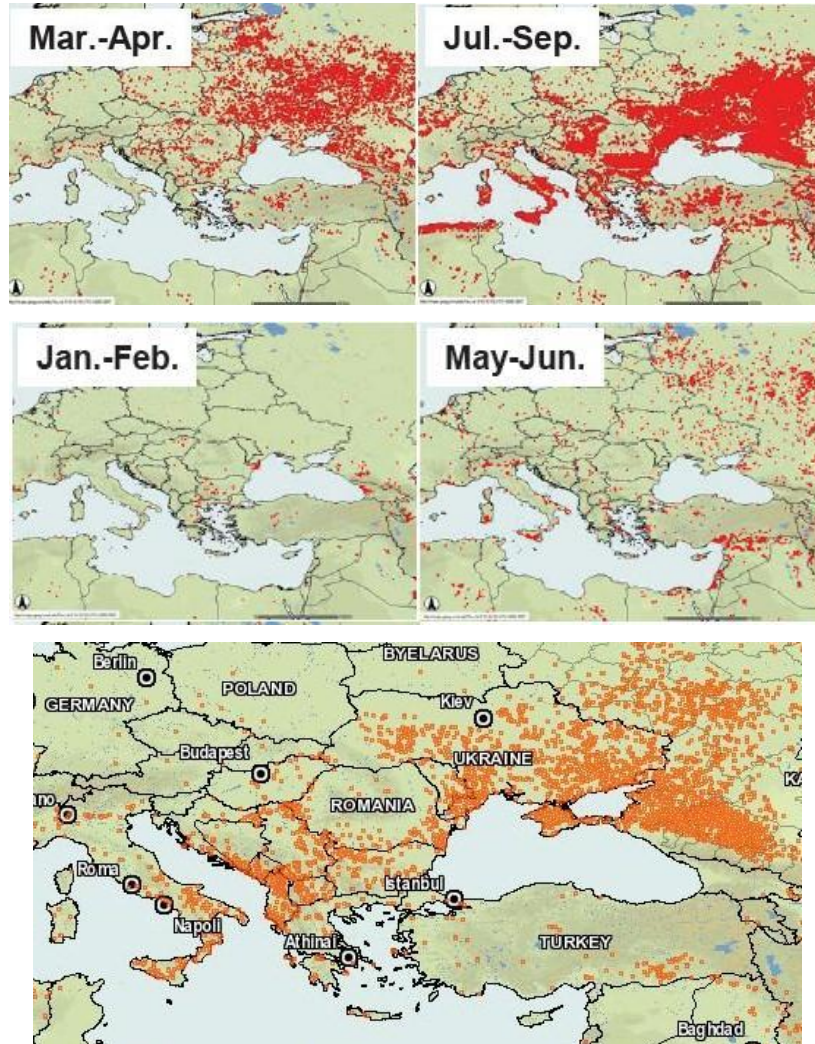


Σχήμα 4.12: (α) Χρονική διακύμανση των συγκεντρώσεων του στοιχειακού άνθρακα (α) στα PM_{10} (σκούρο) και (β) στα PM_1 (ανοιχτό), (γ) συνολική ετήσια και στα δυο κλάσματα, και (δ) συσχέτιση των συγκεντρώσεων των δυο κλασμάτων.

Από τα σχήματα προκύπτει ότι οι μέγιστες συγκεντρώσεις εμφανίζονται κυρίως κατά τους καλοκαιρινούς μήνες και οι ελάχιστες κατά τους χειμερινούς μήνες. Ο στοιχειακός άνθρακας επιπλέον εμφανίζει αυξημένες συγκεντρώσεις και κατά τους φθινοπωρινούς μήνες, τόσο στο λεπτό κλάσμα όσο και στο σύνολο των σωματιδίων. Θα αναμέναμε ο οργανικός άνθρακας να εμφανίζει παρόμοια εποχικότητα, κάτι τέτοιο όμως δεν παρατηρήθηκε. Οι υψηλές συγκεντρώσεις στον οργανικό άνθρακα εμφανίζονται αποκλειστικά κατά τον μήνα Ιούλιο ενώ οι διαφορές αυτές στην εποχικότητα των συγκεντρώσεων οργανικού και στοιχειακού άνθρακα πιθανότατα να οφείλονται σε απώλειες λόγω πτητικότητας οργανικών συστατικών λόγω αυξημένης θερμοκρασίας και ηλιοφάνειας. Από τα διαγράμματα συσχέτισης βλέπουμε ότι αυτή είναι πολύ σημαντική (συντελεστές $R^2=0.89$ και 0.87 για οργανικό και στοιχειακό άνθρακα αντίστοιχα), γεγονός που υποδηλώνει την κοινή πηγή των κλασμάτων αυτών. Βλέπουμε επίσης ότι η αναλογία των συγκεντρώσεων PM_{10}/PM_1 είναι 1.41 στον οργανικό άνθρακα και 1.23 στον στοιχειακό. Αυτό ουσιαστικά σημαίνει ότι η επιπρόσθετη συνεισφορά του αδρού κλάσματος στις συγκεντρώσεις του στοιχειακού και του οργανικού άνθρακα, σε σχέση με το λεπτό κλάσμα, είναι της τάξης του 25% . Επίσης σημαίνει ότι υπάρχει $\sim 20\%$ επιπλέον συγκέντρωση οργανικού άνθρακα στο αδρό κλάσμα, η οποία πιθανότατα οφείλεται στην παρουσία σκόνης, άρα ανθρακικών.

Όπως είδαμε και στην προηγούμενη ενότητα, μεγάλο ποσοστό των συγκεντρώσεων του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα οφείλεται κάθε χρόνο στην μεταφορά αερολυμάτων από καύσεις στα Βαλκάνια και τις χώρες γύρω από την Μαύρη Θάλασσα, ειδικά τις περιόδους Μαρτίου-Απριλίου και Ιουλίου-Σεπτεμβρίου (Sciare et al., 2008). Παρόμοια αποτελέσματα έχουν αναφερθεί και από τους Van der Werf et

al. (2006) για μηνιαίες εκπομπές από φωτιές στην Ευρώπη, προερχόμενες από εικόνες δορυφόρων και υπολογιστικά μοντέλα. Ως παράδειγμα δίνονται οι χάρτες με τις εστίες πυρκαγιάς της περιοχής, για το έτος 2004, τις εποχές του έτους με τις περισσότερες αλλά και τις λιγότερες πυρκαγιές, καθώς και τον Ιούλιο του 2007 όπως δίνονται από το Fire Information for Resource Management System (FIRMS).



Σχήμα 4.13: Χάρτες εστιών φωτιάς (δεδομένα FIRMS) από το έτος 2004 (Sciare et al.,2008) και τον Ιούλιο του 2007 (<http://maps.geog.umd.edu/firms/maps.asp>).

Στα αποτελέσματα της μελέτης μας, ο Ιούλιος είναι κάθε χρονιά ο μήνας όπου εμφανίζονται τα μέγιστα στον οργανικό άνθρακα, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τους χάρτες εστιών πυρκαγιάς. Τα ελάχιστα εμφανίζονται κυρίως τον Ιανουάριο και τον Φεβρουάριο, όταν και εμφανίζονται οι λιγότερες πυρκαγιές. Οι μέσες τιμές του οργανικού άνθρακα δεν διαφέρουν σημαντικά ανά έτος, με μέση τιμή για όλα τα έτη $1.64 \pm 0.14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ στο κλάσμα των PM_{10} , και αντίστοιχη μέση τιμή $2.21 \pm 0.39 \mu\text{g}/\text{m}^3$ στο κλάσμα των PM_{10} , γεγονός που συμπίπτει με την προβλεπόμενη από την κλίση

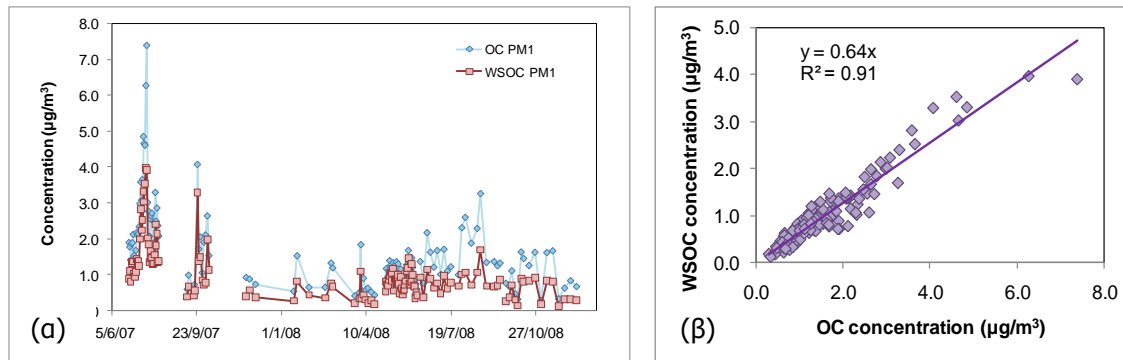
στο διάγραμμα συσχέτισης καθώς οι συγκεντρώσεις των PM_{10} είναι 40% μεγαλύτερες από αυτές των PM_1 .

Βλέπουμε επομένως ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις που παρατηρούνται κατά τον μήνα Ιούλιο πιθανότατα συσχετίζονται με την μεταφορά αερολυμάτων από καύση βιομάζας στην περιοχή των Βαλκανίων και χωρών της Μαύρης Θάλασσας. Υπάρχει όμως μια ενδιαφέρουσα διαφοροποίηση καθώς βλέπουμε ότι οι συγκεντρώσεις του οργανικού άνθρακα είναι σχετικά σταθερές και εμφανίζουν απότομα μέγιστο στον Ιούλιο, και μετά επανέρχονται απότομα πάλι σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει στον στοιχειακό άνθρακα που εμφανίζει μια πιο ομαλή μετάβαση από τις μέγιστες στις ελάχιστες συγκεντρώσεις. Το γεγονός ότι οι χρονοσειρές δεν συμβαδίζουν πιθανότατα να οφείλεται σε απώλειες του οργανικού άνθρακα λόγω πτητικότητας. Συγκρίνοντας το σύνολο των σωματιδίων (PM_{10}) με το λεπτό κλάσμα βλέπουμε επίσης ότι εμφανίζονται υψηλές συγκεντρώσεις στον οργανικό άνθρακα τον Απρίλιο, οι οποίες πιθανότατα οφείλονται στις καύσεις που προαναφέραμε, αλλά οφείλουμε να τονίσουμε το γεγονός ότι σημαντικό ποσοστό των συγκεντρώσεων τόσο του οργανικού όσο και του στοιχειακού άνθρακα μπορεί να οφείλεται και σε αστική ρύπανση από επιβαρυμένες περιοχές. Οι ολικές μέγιστες συγκεντρώσεις παρατηρήθηκαν τον Ιούλιο του 2007, καθώς στην περιοχή έφτασαν αέριες μάζες προερχόμενες από την Ουκρανία όπου υπήρχαν πυρκαγιές την περίοδο εκείνη. Οι μέσες τιμές του στοιχειακού άνθρακα για όλα τα έτη είναι $0.212 \pm 0.04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ στο κλάσμα των PM_1 και $0.262 \pm 0.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ στο κλάσμα των PM_{10} . Όπως και στην περίπτωση του οργανικού άνθρακα, η τιμή συμπίπτει με την προβλεπόμενη από την κλίση τιμή, με συγκεντρώσεις στα PM_{10} 23% μεγαλύτερες από τα PM_1 .

Τέλος από τις επιμέρους συγκεντρώσεις τόσο του οργανικού όσο και του στοιχειακού άνθρακα στο κάθε κλάσμα, προκύπτει ότι το $76.7 \pm 16\%$ των συγκεντρώσεων στα PM_{10} είναι PM_1 , ενώ το αντίστοιχο ποσοστό για τον στοιχειακό άνθρακα είναι $80.5 \pm 12\%$. Τα αποτελέσματα αυτά ενισχύουν την άποψη ότι το μεγαλύτερο ποσοστό του οργανικού κλάσματος βρίσκεται στα μικρότερα κυρίως σωματίδια και την ανάγκη περαιτέρω μελέτης του συγκεκριμένου κλάσματος (PM_1), που είναι σημαντικό και για την ανθρώπινη υγεία.

Για τον λόγο αυτό, μετά το τέλος της δειγματοληψίας με τον SDI, συνεχίστηκε η δειγματοληψία του λεπτού κλάσματος για ενάμιση χρόνο ακόμα, με σκοπό την συνέχιση της μελέτης αυτού του κλάσματος. Απώτερος σκοπός ήταν ο προσδιορισμός, εκτός του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα, του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα. Παράλληλα με την καινούρια δειγματοληψία πραγματοποιήθηκαν στην περιοχή

και μετρήσεις των πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων. Όπως αναφέραμε και προηγουμένως ο ρόλος των οργανικών στον σχηματισμό πυρήνων συμπύκνωσης δεν είναι πλήρως γνωστός, και ο υδατοδιαλυτός οργανικός άνθρακας θεωρείται ότι είναι εξαιρετικής σημασίας, όπως θα παρουσιαστεί και στα επόμενα κεφάλαια. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων οργανικού και υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα φαίνονται στο Σχήμα 4.14(α) όπου βλέπουμε ότι η τάση του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα ακολουθεί πιστά την αντίστοιχη του οργανικού, εμφανίζοντας παράλληλα με αυτόν μέγιστα κατά τις θερινές και ελάχιστα κατά τις χειμερινές περιόδους.



Σχήμα 4.14: (α) Χρονική διακύμανση οργανικού και υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα και (β) Συσχέτιση οργανικού και υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα στην Φινοκαλιά.

Παράλληλα στο Σχήμα 4.8(β) παρουσιάζεται η συσχέτιση μεταξύ οργανικού και υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα. Ο υψηλός συντελεστής συσχέτισης ($R^2=0.91$) υποδηλώνει τις κοινές πηγές τους, ενώ για το σύνολο των δειγμάτων το $64\pm 14\%$ του οργανικού άνθρακα φαίνεται να είναι υδατοδιαλυτό. Το ποσοστό αυτό αν και αρκετά υψηλό, είναι αναμενόμενο για μια απομακρυσμένη περιοχή σαν την υπό μελέτη (Jaffrezo et al., 2005). Η αντίστοιχη τιμή για την περιοχή Amsterdam Island, η οποία είναι χαρακτηριστική απομακρυσμένη σε παγκόσμιο επίπεδο είναι $42.4\pm 13.1\%$ (Sciare et al., unpublished data). Εάν εξετάσουμε ξεχωριστά τον λόγο WSOC/OC για την καλοκαιρινή περίοδο, αυτός κυμαίνεται στο 0.68 ± 0.13 , ενώ ο αντίστοιχος για την χειμερινή περίοδο είναι 0.53 ± 0.11 . Αντίστοιχα οι λόγοι για το Amsterdam Island είναι τον χειμώνα $39.6\pm 15\%$ και το καλοκαίρι $45.4\pm 9.9\%$ (Sciare et al., unpublished data), μόνο που είναι αντίστροφα με της περιοχής μας καθώς η περιοχή βρίσκεται στο Νότιο Ημισφαίριο, κοντά στην Ανταρκτική. Η μείωση του λόγου WSOC/OC είναι αναμενόμενη για τον χειμώνα, εξαιτίας της μειωμένης φωτοχημικής οξειδωσης, που έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό λειτουργικών ομάδων που περιέχουν οξυγόνο και αυξάνουν την διαλυτότητα στο νερό. Τον χειμώνα επίσης υπάρχουν επιπρόσθετες απώλειες του υδατοδιαλυτού άνθρακα εξαιτίας των βροχοπτώσεων που απομακρύνουν τον WSOC

σε μεγαλύτερο ποσοστό από τον αδιάλυτο οργανικό άνθρακα (Kleefeld et al., 2002). Οι μηνιαίες συγκεντρώσεις και η στατιστική περιγραφή για τον οργανικό, τον στοιχειακό και τον υδατοδιαλυτό άνθρακα δίνονται αναλυτικά για το κάθε κλάσμα στον Πίνακα 4.15, και ανά εποχή, μαζί με τον αριθμό των δειγμάτων από τα οποία προέκυψαν οι μέσες τιμές.

	PM₁ (μg/m³) n=143			PM₁₀ (μg/m³) n=216	
	<i>OC average</i>	<i>EC average</i>	<i>WSOC average</i>	<i>OC average</i>	<i>EC average</i>
January	1.24±0.2	0.13±0.01	0.55±0.4	1.54±0.4	0.15±0.01
February	1.13±0.3	0.09±0.01	0.52±0.2	1.77±0.3	0.14±0.07
March	1.24±0.6	0.14±0.04	0.44±0.3	1.9±0.4	0.19±0.05
April	1.39±0.6	0.19±0.02	0.4±0.3	2.99±0.4	0.22±0.01
May	1.4±0.3	0.19±0.06	0.83±0.2	2.15±0.2	0.23±0.16
June	1.83±0.8	0.15±0.06	0.78±0.3	2.5±0.9	0.22±0.09
July	2.79±1	0.27±0.05	1.68±0.9	4.16±1.9	0.31±0.08
August	1.74±0.6	0.24±0.06	1.41±0.4	2.08±0.2	0.3±0.11
September	1.68±0.5	0.24±0.02	0.9±0.2	2.3±0.85	0.3±0.02
October	1.38±0.4	0.23±0.05	0.85±0.3	1.7±0.33	0.24±0.04
November	1.37±0.4	0.23±0.04	0.27±0.3	2.02±0.6	0.29±0.04
December	1.22±0.5	0.18±0.07	0.33±0.1	1.68±0.6	0.22±0.08
<u>Winter</u>	1.26±0.4	0.17±0.05	0.49±0.56	1.83±0.57	0.21±0.06
<u>Summer</u>	1.81±0.52	0.22±0.04	1.01±0.46	2.7±0.79	0.26±0.04

Πίνακας 4.15: Στατιστική περιγραφή OC, EC, και WSOC.

Συγκρίνοντας τις τιμές που προέκυψαν από την συγκεκριμένη μελέτη, με τιμές που βρέθηκαν στην βιβλιογραφία (Πίνακας 4.16) προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα: οι συγκεντρώσεις στην Φινοκαλιά είναι αρκετά χαμηλές και είναι συγκρίσιμες με τις τιμές από άλλες αγροτικές και παράκτιες, απομακρυσμένες περιοχές, όπως το Birkenes (N. Νορβηγία), το Aspvreten (N. Σουηδία) και το Mace Head (Δ. Ιρλανδία). Βλέπουμε ότι οι μέσες εποχιακές τιμές τόσο στον οργανικό όσο και στον στοιχειακό άνθρακα είναι παρόμοιες με τις συγκεκριμένες περιοχές, γεγονός που συμβαδίζει απόλυτα με την τοποθεσία δειγματοληψίας, καθώς όλοι οι σταθμοί βρίσκονται μακριά από επιβαρυμένες αστικές περιοχές και θεωρούνται τοποθεσίες μετρήσεων υποβάθρου (background). Επίσης οι καλοκαιρινές συγκεντρώσεις του οργανικού άνθρακα είναι υψηλότερες από τις αντίστοιχες χειμερινές, όπως και στις βόρειες περιοχές. Όσον αφορά τον στοιχειακό άνθρακα βλέπουμε ότι για την περιοχή της Φινοκαλιάς οι καλοκαιρινές συγκεντρώσεις είναι επίσης υψηλότερες από τις χειμερινές, σε αντίθεση με τους υπόλοιπους σταθμούς, γεγονός που μπορεί να οφείλεται στην μεταφορά επιβαρυμένων αερίων μαζών

στην περιοχή, από την Βορειοδυτική και Κεντρική Ευρώπη και την γειτονική Τουρκία, κατά τους καλοκαιρινούς μήνες.

	OC PM_{2.5} (μg/m³)	WSOC PM_{2.5} (μg/m³)	EC PM_{2.5} (μg/m³)		OC PM₁₀ (μg/m³)	EC PM₁₀ (μg/m³)
<u>Winter</u>				<u>Winter</u>		
<i>Amsterdam</i> ¹	6.7±3.8	1.9±1.5	1.7±0.9	<i>Aspvreten</i> ²	1.69±1.33	0.34±0.38
<i>Barcelona</i> ¹	6.9±2.5	2.1±0.8	2.6±1.4	<i>Birkenes</i> ²	1.25±1.46	0.19±0.22
<i>Amsterdam Island</i> ³	0.16±0.07	0.057±0.02	0.007±0.004	<i>Mace Head</i> ²	1.40±1.54	0.23±0.28
<u>Summer</u>				<u>Summer</u>		
<i>Amsterdam</i> ¹	3.9±1.6	1.0±0.6	1.9±0.7	<i>Aspvreten</i> ²	2.56±1.94	0.24±0.18
<i>Barcelona</i> ¹	3.6±1.4	1.6±0.7	1.5±0.7	<i>Birkenes</i> ²	1.92±1.58	0.15±0.13
<i>Amsterdam Island</i> ³	0.12±0.03	0.055±0.01	0.005±0.004	<i>Mace Head</i> ²	1.03±0.96	0.17±0.26

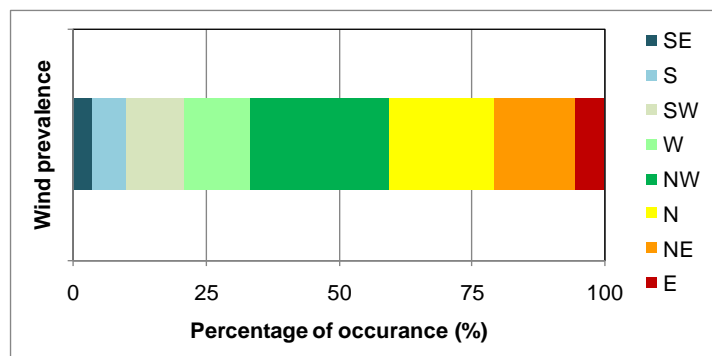
Πίνακας 4.16: Συγκεντρώσεις ανά εποχή οργανικού και στοιχειακού άνθρακα σε αστικά κέντρα και απομακρυσμένες περιοχές (¹Viana et al., 2007, ²Yttri et al., 2007, ³Sciare et al., unpublished data).

Οι συγκεντρώσεις οργανικού και στοιχειακού άνθρακα στην Φινοκαλιά, συγκρινόμενες με τις αντίστοιχες μεγάλων αστικών κέντρων, όπως το Άμστερνταμ και η Βαρκελώνη, είναι περίπου τρεις φορές χαμηλότερες το καλοκαίρι ενώ περίπου έξι φορές χαμηλότερες τον χειμώνα. Αυτό πιθανότατα να εξηγείται από τις πρόσθετες πηγές, όπως η αστική θέρμανση, κατά τους χειμερινούς μήνες, πηγή που δεν συνεισφέρει στις συγκεντρώσεις των απομακρυσμένων από τα αστικά κέντρα, περιοχών, όπως είναι η περιοχή της μελέτης μας. Σε σύγκριση με το Amsterdam Island, που βρίσκεται σε πολύ απομακρυσμένη περιοχή στον Νότιο Ινδικό Ωκεανό, οι συγκεντρώσεις είναι μια τάξη μεγέθους χαμηλότερες, και δεν παρουσιάζουν σημαντική διακύμανση καθώς δεν επηρεάζονται από τοπικές πηγές, και οι συγκεντρώσεις αποτελούν τιμές υποβάθρου σε παγκόσμιο επίπεδο.

4.2.4 Μελέτη των συγκεντρώσεων οργανικού και στοιχειακού άνθρακα με βάση την μετεωρολογία

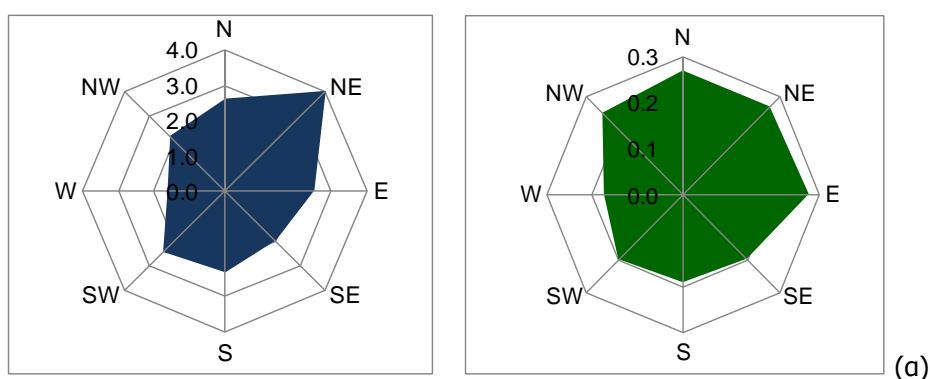
Με την βοήθεια του μοντέλου HYSPLIT υπολογίστηκαν οι ρетроπορείες (back trajectories) των αερίων μαζών για τις ημέρες που πραγματοποιούνταν δειγματοληψία με τον κρουστικό διαχωριστήρα SDI. Σκοπός της μελέτης αυτής ήταν να διερευνηθεί η συνεισφορά του κάθε γεωγραφικού τομέα στις συγκεντρώσεις τόσο του οργανικού όσο και του στοιχειακού άνθρακα, στα επί μέρους κλάσματα των σωματιδίων (PM₁,

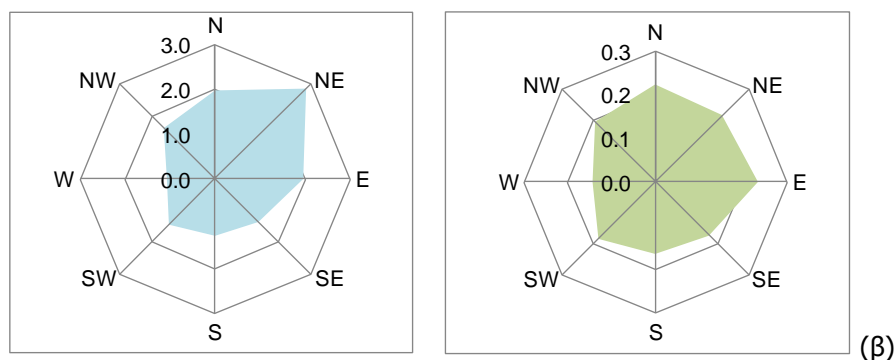
και PM_{10}). Από τις ρετροπορείες που προέκυψαν, υπολογίστηκε η συχνότητα εμφάνισης της διεύθυνσης του ανέμου για κάθε γεωγραφικό τομέα, και το αποτέλεσμα αυτής της μελέτης παρουσιάζεται στο σχήμα που ακολουθεί.



Σχήμα 4.17: Συχνότητα εμφάνισης της διεύθυνσης του ανέμου την περίοδο δειγματοληψίας.

Είναι εμφανές ότι κατά συντριπτική πλειοψηφία (46%) οι άνεμοι που επικρατούν στην περιοχή είναι βόρειοι και βορειοδυτικοί. Ακολουθούν οι βορειοανατολικοί και οι δυτικοί άνεμοι, ενώ η συνεισφορά των υπόλοιπων γεωγραφικών τομέων δεν ξεπερνάει συνολικά το 24%. Γνωρίζοντας ότι οι βορειοδυτικοί άνεμοι προέρχονται από την Κεντρική Ευρώπη και οι Βορειοανατολικοί άνεμοι από τις πρώην Σοβιετικές Δημοκρατίες και την Τουρκία, οι προερχόμενες από τις περιοχές αυτές, αέριες μάζες, αναμένεται να είναι πιο επιβαρυνμένες. Αντίθετα, αέριες μάζες προερχόμενες από τα δυτικά και τα νότια, αναμένεται να έχουν χαμηλότερες συγκεντρώσεις, εκτός όμως από περιπτώσεις επεισοδίων μεταφοράς σκόνης από την Σαχάρα. Τα αποτελέσματα της επίδρασης της μετεωρολογίας στις συγκεντρώσεις του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα (σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$), ανά κλάσμα σωματιδίων, δίνονται στο Σχήμα 4.18.





Σχήμα 4.18: Συνεισφορά της προέλευσης των αερίων μαζών στις συγκεντρώσεις οργανικού (αριστερά) και στοιχειακού άνθρακα (δεξιά) (α) στα PM_{10} και (β) στα PM_1 .

Όσον αφορά τον οργανικό άνθρακα, βλέπουμε ότι η μορφή είναι γενικά παρόμοια και στις δυο τάξεις των σωματιδίων, με τα μέγιστα των συγκεντρώσεων να εμφανίζονται στον Βορειοανατολικό τομέα, ακολουθούμενες από τις συγκεντρώσεις του Βόρειου και Βορειοδυτικού τομέα. Από την στιγμή που ο οργανικός άνθρακας δεν έχει τοπικές πηγές, είναι κατά μεγάλο ποσοστό δευτερογενής που σχηματίζεται από πρόδρομες οργανικές ενώσεις και πρωτογενείς πηγές στους γεωγραφικούς αυτούς τομείς και μέσω μεταφοράς καταλήγει στην περιοχή. Το γεγονός βέβαια ότι είναι δευτερογενής, βέβαια, δεν σημαίνει ότι είναι αποκλειστικά ανθρωπογενής. Τόσο στα Κεντρική και Βορειοανατολική Ευρώπη όσο και στα Βαλκάνια υπάρχουν πολλά δάση που απελευθερώνουν σημαντικό ποσοστό βιογενών οργανικών ενώσεων, οι οποίες μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων σχηματίζουν δευτερογενή οργανικά αερολύματα. Σημαντικό ρόλο στις φωτοχημικές αντιδράσεις και τον σχηματισμό των δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων παίζουν οι ανθρωπογενείς εκπομπές (O_3 , NO_x), επομένως επιδρούν έμμεσα στις βιογενείς εκπομπές. Σύμφωνα με υπολογιστικές μελέτες προσομοίωσης προκύπτει ότι η συνεισφορά της ανθρώπινης δραστηριότητας, με την προσθήκη οξειδωτικών παραγόντων στην ατμόσφαιρα οδήγησε στην αύξηση των δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων (SOA), που προέρχονται από την οξείδωση βιογενών εκπομπών, κατά έναν παράγοντα της τάξης του 3-4. Η ανθρώπινη αυτή δραστηριότητα εκφράζεται μέσω της βιομηχανικής επανάστασης, και προκύπτει ότι ~75% των σημερινών συγκεντρώσεων των SOA που προέρχονται από βιογενείς πρωτογενείς εκπομπές οφείλονται στην ανθρώπινη αυτή δραστηριότητα (Kanakidou et al., 2000). Στα μεγαλύτερα σωματίδια όμως βλέπουμε ότι και ο Νότιος και Νοτιοδυτικός τομέας εμφανίζει αυξημένες συγκεντρώσεις, συγκρίσιμες με αυτές του Βόρειου τομέα. Το φαινόμενο αυτό ενισχύει την υπόθεση που είχαμε κάνει προηγουμένως στην εποχική διακύμανση, ότι δηλαδή ενδεχομένως στις συγκεντρώσεις των μεγαλύτερων σωματιδίων συνεισφέρουν σημαντικά και τα επεισόδια μεταφοράς σκόνης από την Σαχάρα, λόγω της παρουσίας

ανθρακικών και σωματιδίων βιογενούς προέλευσης. Βλέποντας επίσης από την συχνότητα εμφάνισης της διεύθυνσης του ανέμου, ότι το ποσοστό εμφάνισης νοτιοδυτικών ανέμων δεν ξεπερνάει το 11%, φαίνεται ακριβώς ότι πρόκειται για συγκεκριμένα, μεμονωμένα περιστατικά, με υψηλές συγκεντρώσεις.

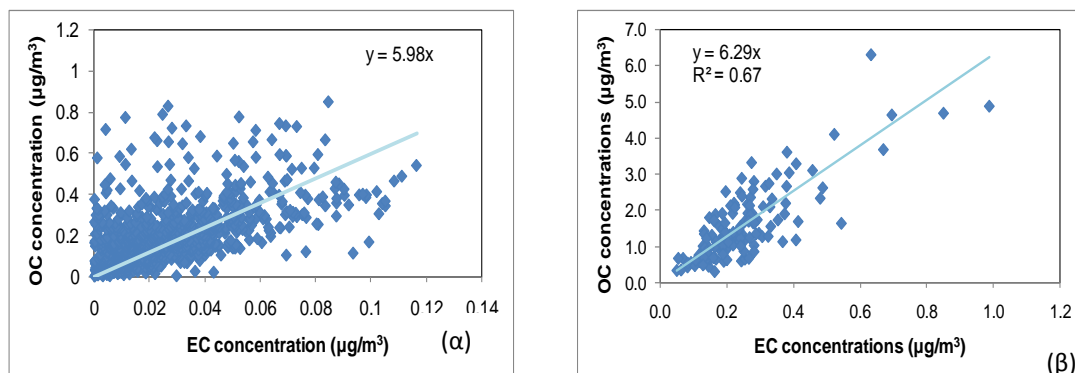
Για τον στοιχειακό άνθρακα βλέπουμε επίσης μια ομοιότητα στην μορφή. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις εμφανίζονται σε όλο τον Βόρειο και τον Ανατολικό τομέα, τομείς που αντιπροσωπεύουν την Κεντρική Ευρώπη και την Τουρκία, αντίστοιχα. Λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι ο στοιχειακός άνθρακας αποτελεί δείκτης αστικής ρύπανσης και προέρχεται κυρίως από καύσεις (ορυκτών καυσίμων, οικιακής θέρμανσης) αλλά και καύση βιομάζας, τα αποτελέσματα είναι λογικά και συμβαδίζουν με την προέλευση των αερίων μαζών. Αντίθετα είναι πολύ χαμηλότερες οι συγκεντρώσεις όταν οι αέριες μάζες προέρχονται από τον Νότιο τομέα, καθώς οι πρωτογενείς πηγές σε αυτόν τον γεωγραφικό τομέα είναι περιορισμένες. Τέλος, οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις εμφανίζονται στον Δυτικό τομέα, που αντιπροσωπεύει την Μεσόγειο, τομέα ανεπηρέαστο από πηγές οργανικού και στοιχειακού άνθρακα.

4.2.5 Εκτίμηση των πηγών του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα

Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, ο λόγος του οργανικού προς τον στοιχειακό άνθρακα μπορεί να αποτελέσει μια πρώτη ένδειξη για το να τα αερολύματα είναι πρωτογενή ή δευτερογενή. Λόγοι μεγαλύτεροι του 2 υποδηλώνουν παρουσία δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων (Chow et al., 1996) και επομένως «γερασμένα» αερολύματα. Επομένως ο λόγος των δυο ποσοτήτων αναμένεται να είναι υψηλός στην υπό μελέτη περιοχή, σε αντίθεση π.χ. με μια αστική περιοχή όπου οι συγκεντρώσεις του στοιχειακού άνθρακα είναι υψηλότερες και ο λόγος OC/EC μικρότερος.

Όπως ήταν αναμενόμενο, ο λόγος οργανικού προς στοιχειακό άνθρακα που προκύπτει από τις μετρήσεις στην Φινοκαλιά είναι πολύ μεγαλύτερος από 2 και ισούται, για το σύνολο και των 12 σταδίων των περισσότερων δειγμάτων (n=1024) με 5.9 (Σχήμα 4.19α), και αντιπροσωπεύει την χρονική περίοδο Ιουλίου 2005-Φεβρουαρίου 2007. Εάν μελετήσουμε ξεχωριστά τον λόγο για τους καλοκαιρινούς και τους χειμερινούς μήνες, οι αντίστοιχοι λόγοι είναι 7.1 και 5.8. Το αποτέλεσμα αυτό είναι λογικό, από την στιγμή που είδαμε ήδη από το Σχήμα 4.12 ότι κατά τους φθινοπωρινούς-χειμερινούς μήνες οι συγκεντρώσεις του στοιχειακού άνθρακα παραμένουν υψηλές ενώ παράλληλα οι συγκεντρώσεις του οργανικού άνθρακα εμφανίζουν ελάχιστο. Επο-

μένως ο λόγος τους θα είναι μικρότερος, όπως ακριβώς και αποδείχθηκε και από τις μετρήσεις. Παρόλ' αυτά, ο λόγος παραμένει πάντοτε μεγαλύτερος από την ενδεικτική τιμή 2, οπότε οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι τα οργανικά αερολύματα στην περιοχή είναι κυρίως δευτερογενή. Στο Σχήμα 4.19β δίνεται η συσχέτιση των συγκεντρώσεων του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα του λεπτού κλάσματος (PM₁) για την όλη την χρονική περίοδο δειγματοληψίας (Ιούλιος 2004-Δεκέμβριος 2008). Ο υψηλός συντελεστής συσχέτισης ($R^2=0.67$) αποτελεί ένδειξη των κοινών πηγών του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα, ενώ ο λόγος τους, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως δείχνει ότι τα αερολύματα που μετρούνται στην περιοχή της Φινοκαλιάς είναι κυρίως δευτερογενή οργανικά αερολύματα, που καταλήγουν μέσω μεταφοράς στην περιοχή.



Σχήμα 4.19: Συσχέτιση συγκεντρώσεων οργανικού και στοιχειακού άνθρακα (α) όλων των σταδίων (n=1024) και (β) του λεπτού κλάσματος (PM₁) για το σύνολο των δειγμάτων.

Αντίστοιχοι λόγοι που βρέθηκαν στην βιβλιογραφία κυρίως για αστικά κέντρα, είναι κατά πολύ μεγαλύτεροι, καθώς οι απαραίτητες πρόδρομες οργανικές ενώσεις και οι συνθήκες φωτοχημείας είναι πιο προσοδοφόρες και οδηγούν σε υψηλότερες συγκεντρώσεις οργανικού άνθρακα (πρωτογενούς και δευτερογενούς) στα αερολύματα. Για παράδειγμα, ο λόγος OC/EC στο Άμστερνταμ, την Βαρκελώνη και το Ελσίνκι είναι 11 ± 21 , 9 ± 5.5 και 7.1 ± 2.3 αντίστοιχα (Sillanpää et al., 2005) ενώ σε μεγαλουπόλεις της περιοχής όπως στο Κάιρο είναι 2.87 (Favez et al., 2008).

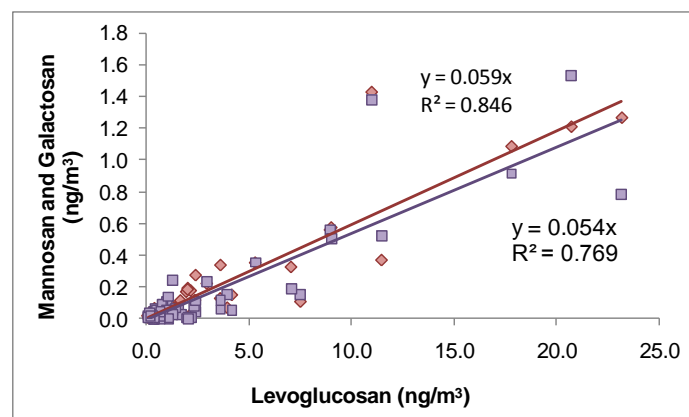
Με βάση του λόγου $OC/EC=2$ ως όριο για δευτερογενή οργανικά αερολύματα, γίνεται ένας πρώτος υπολογισμός της συνεισφοράς των πρωτογενών και δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων στις συγκεντρώσεις του οργανικού άνθρακα ως εξής:

$$OC_{tot} = \left[\left(\frac{OC}{EC} \right)_{prim} * EC \right]_{prim} + OC_{sec}$$

Με βάση τον πρόχειρο αυτό υπολογισμό προκύπτει ότι κατά μέσο όρο, το $68.3 \pm 12.2\%$ του οργανικού άνθρακα είναι δευτερογενής. Τα επιμέρους ποσοστά ήταν

για το καλοκαίρι του 2007 $76.2 \pm 6.1\%$, το φθινόπωρο του 2007 ήταν $67.8 \pm 11.7\%$ και τον Μάιο του 2008 ήταν $60.9 \pm 12.1\%$. Θεωρώντας τώρα ότι οι πρωτογενείς πηγές είναι η καύση ορυκτών καυσίμων (όπως λαμβάνεται και παρακάτω από τους Gelencsér et al. (2007), με λόγο OC/EC=0.58), προκύπτει ότι κατά μέσο όρο, το $91.06 \pm 2.2\%$ του οργανικού άνθρακα είναι δευτερογενής. Τα επιμέρους ποσοστά, όπως και προηγουμένως, το καλοκαίρι του 2007 ήταν $93.11 \pm 1.8\%$, το φθινόπωρο του 2007 ήταν $91.4 \pm 4.2\%$ και τον Μάιο του 2008 ήταν $88.68 \pm 3.5\%$. Στο σημείο αυτό οφείλουμε να τονίσουμε το γεγονός ότι ο λόγος OC/EC=0.58 είναι μια μέση τιμή, καθώς στην βιβλιογραφία υπάρχει ένα εύρος του λόγου αυτού από 0.48 έως 1.2. Η τιμή που λάβαμε είναι κοντά στο κατώτερο όριο, ενώ οι αντίστοιχες πράξεις με τιμή λόγου 1.2 (ανώτατο όριο) δίνουν ως ποσοστό του δευτερογενούς οργανικού άνθρακα $81.2 \pm 7.5\%$ με επιμέρους ποσοστά $85.7 \pm 3.6\%$ το καλοκαίρι του 2007, $82.3 \pm 8.7\%$ το φθινόπωρο του 2007 και $81.2 \pm 7.5\%$ τον Μάιο του 2008.

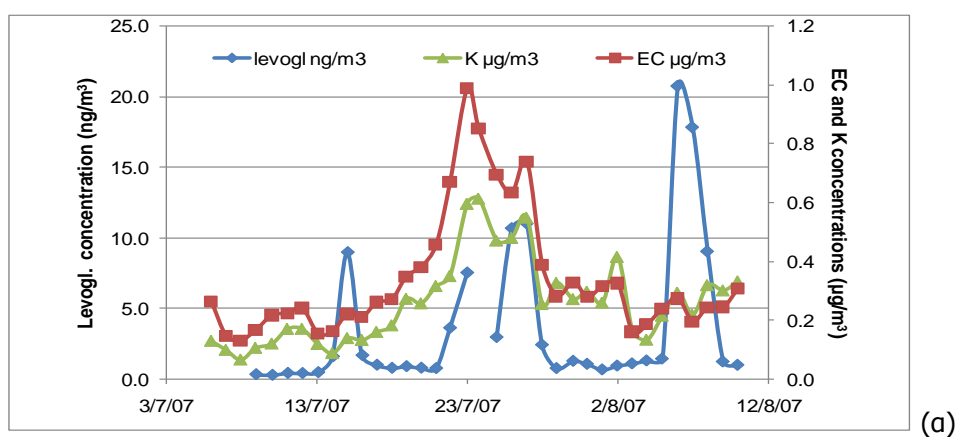
Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, με τον προσδιορισμό κατάλληλων δεικτών, χαρακτηριστικών για συγκεκριμένες πηγές, είναι δυνατή η εκτίμηση της συνεισφοράς του κάθε είδους στις συνολικές συγκεντρώσεις. Για τον λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός των σακχάρων λεβογλυκοζάνης, μαννοζάνης και γαλακτοζάνης, που αποτελούν δείκτες καύσης βιομάζας, στα δείγματα του λεπτού κλάσματος που συλλέχθηκαν κατά την διάρκεια δυο εντατικών δειγματοληψιών, το καλοκαίρι του 2007 (FAME-07) και την άνοιξη του 2008 (FAME-08). Ειδικά όσον αφορά τα δείγματα του 2007, γνωρίζαμε ότι περιείχαν αερολύματα που προέρχονταν από περιοχές με καύση βιομάζας οπότε ο προσδιορισμός των συγκεκριμένων σακχάρων στα εν λόγω δείγματα θα αποτελούσε επιπλέον πληροφορία της χημικής σύστασης. Στο Σχήμα 4.20 παρουσιάζεται η συσχέτιση μεταξύ των τριών σακχάρων και μια γενική τάξη μεγέθους των συγκεντρώσεων που μετρήθηκαν.

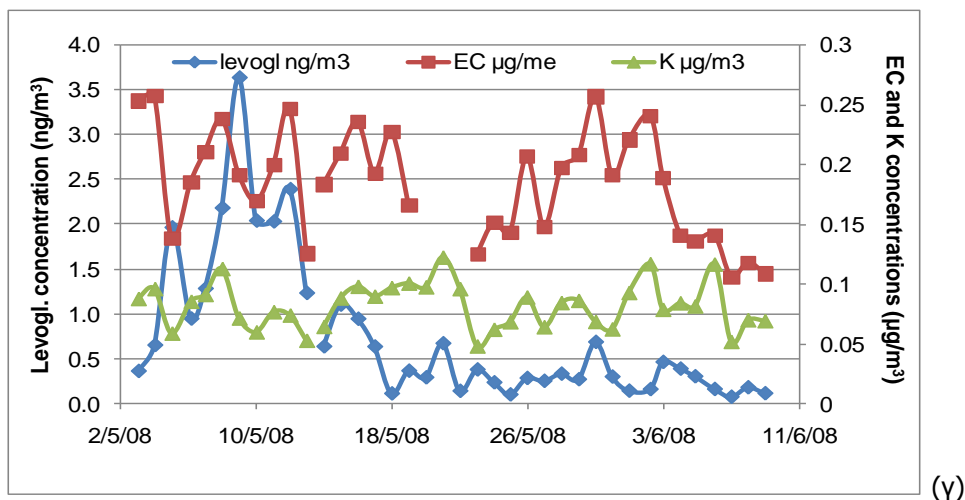
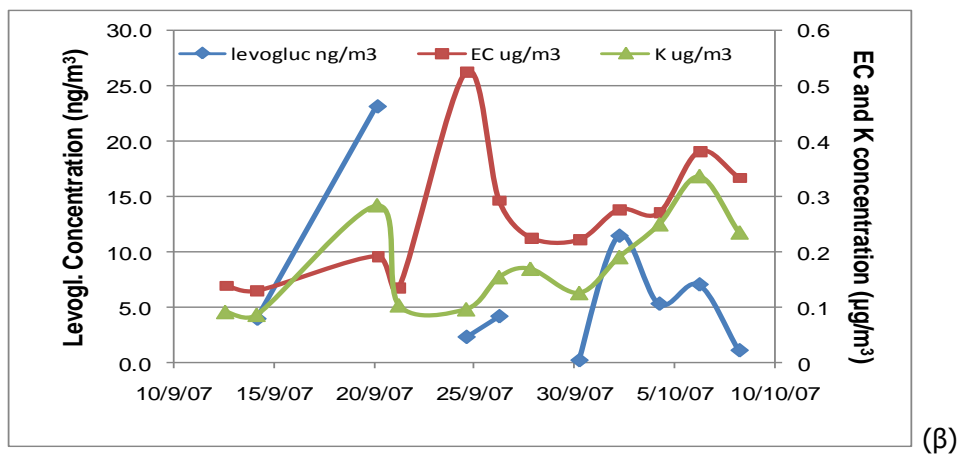


Σχήμα 4.20: Συσχέτιση μεταξύ λεβογλυκοζάνης με μαννοζάνη, και λεβογλυκοζάνης με γαλακτοζάνη.

Βλέπουμε γενικά ότι η συσχέτιση μεταξύ των σακχάρων είναι σημαντικότερη, (με συντελεστές συσχέτισης $r^2=0.85$ και 0.77 αντίστοιχα), γεγονός αναμενόμενο καθώς και τα τρία ισομερή αυτά σάκχαρα απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα μέσω διεργασιών κατά την καύση βιομάζας, όπως έχει αναφερθεί και στην θεωρία. Βλέπουμε επίσης ότι τα μέγιστα στις συγκεντρώσεις της λεβογλυκοζάνης ακολουθούνται από αντίστοιχες μέγιστες συγκεντρώσεις και της μαννοζάνης αλλά και της γαλακτοζάνης, τα οποία εμφανίζονται ως ζεύγη σημείων. Από την κλίση της ευθείας παρατηρούμε επίσης ότι οι συγκεντρώσεις τόσο της μαννοζάνης όσο και της γαλακτοζάνης είναι περίπου 20 φορές χαμηλότερες από αυτές της λεβογλυκοζάνης, καθώς το κύριο σάκχαρο που σχηματίζεται κατά την καύση βιομάζας είναι η λεβογλυκοζάνη και σε μικρότερο βαθμό τα ισομερή της μαννοζάνη και γαλακτοζάνη.

Η χρονική διακύμανση των συγκεντρώσεων της λεβογλυκοζάνης στο κλάσμα PM_{10} , φαίνεται στο Σχήμα 4.21, για τις τρεις ενταπικές δειγματοληψίες, τον Ιούλιο και τον Σεπτέμβριο του 2007 και τον Μάιο του 2008. Στο ίδιο σχήμα δίνονται και οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις του στοιχειακού άνθρακα και του καλίου. Όπως είναι γνωστό και από την θεωρία, ο στοιχειακός άνθρακας, που είναι γνωστός και ως αιθάλη, εκπέμπεται απευθείας στην ατμόσφαιρα κυρίως κατά την διαδικασία καύσεων. Το ίδιο ισχύει και για το μη-θαλάσσιο κάλιο (non-sea salt), που αποτελεί δείκτη καύσεων, συνολικών αλλά και βιομάζας. Από την στιγμή δε που μιλάμε για λεπτό κλάσμα σωματιδίων (PM_{10}), όλο το κάλιο είναι μη-θαλάσσιο. Όσον αφορά την ενταπική δειγματοληψία του 2007 (διάγραμμα αριστερά) βλέπουμε αρχικά ότι η τάση στην συγκέντρωση του στοιχειακού άνθρακα και του καλίου ταυτίζονται απόλυτα.





Σχήμα 4.21: Χρονική διακύμανση της λεβογλυκοζάνης σε σχέση με τον στοιχειακό άνθρακα και το κάλιο τον Ιούλιο και Σεπτέμβριο του 2007 (α, β) και (γ) τον Μάιο του 2008.

Οι συγκεντρώσεις της λεβογλυκοζάνης είναι γενικά αρκετά χαμηλές, αλλά εμφανίζουν ορισμένα μέγιστα, τις ημέρες που εμφανίζονται και οι μέγιστες τιμές για EC και κάλιο (23 και 25/7/07). Εκείνες τις ημέρες επικρατούσαν βορειοανατολικοί άνεμοι, και βρέθηκε ότι υπήρχαν πυρκαγιές στην περιοχή της Ουκρανίας. Εμφανίζονται άλλα δυο μέγιστα, στις 15 Ιουλίου, 5 Αυγούστου, 20 Σεπτεμβρίου και 1 Οκτωβρίου, ημερομηνίες κατά τις οποίες δεν αναφέρθηκε κάποια μεγάλη πυρκαγιά, επομένως ίσως πρόκειται για κάποιο τοπικό φαινόμενο. Στην εντατική του επόμενου έτους (Μάιος 2008) βλέπουμε ότι όλες οι συγκεντρώσεις είναι αρκετά χαμηλότερες, κατά περίπου 4 φορές. Και πάλι οι συγκεντρώσεις στοιχειακού άνθρακα και καλίου ακολουθούν πιστά η μια την άλλη, και η ίδια τάση ακολουθείται και γενικά και από την λεβογλυκοζάνη. Εμφανίζονται 3 κύριες κορυφές, στις 5, 9 και 12 Μαΐου, σε συγκεντρώσεις όμως που δεν ξεπερνούν τα 3.5 ng/m^3 . Το υπόλοιπο χρονικό διάστημα η λεβογλυκοζάνη δεν εμφανίζει σημαντικές διακυμάνσεις στην συγκέντρωση, και μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η μέση τιμή της που είναι στα 0.29 ng/m^3 αποτελεί και τιμή υποβάθρου για την περιοχή.

Με βάση την προσεγγιστική μέθοδο των Gelencsér et al. (2007) για την εκτίμηση της συνεισφοράς των πηγών, δίνονται οι εκτιμώμενες συγκεντρώσεις των διαφορετικών κλασμάτων του στοιχειακού και του οργανικού άνθρακα για τις τρεις εντατικές δειγματοληψίες. Η μέθοδος αυτή επιτρέπει επίσης την διάκριση ανάμεσα σε δευτερογενή οργανικά αερολύματα από καύση ορυκτών καυσίμων και μη ($SOA_{non-fossil}$ και SOA_{FF}), η οποία όμως βασίζεται στον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων κυτταρίνης στα δείγματα. Αυτός ο προσδιορισμός δεν ήταν δυνατός στην παρούσα μελέτη, οπότε δεν γίνεται διάκριση των δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων. Δίνονται παράλληλα οι συγκεντρώσεις της λεβογλυκοζάνης και του μη-θαλάσσιου καλίου, καθώς και τα ποσοστά συμμετοχής του κάθε κλάσματος στην συνολική συγκέντρωση του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα.

	Ιούλ.-Αύγουστ. 2007	Σεπτ.-Οκτώβρ. 2007	Μάιος-Ιούνιος 2008
Λεβογλ. (ng/m^3)	3.59±5.2	6.53±7.09	0.75±0.8
nss-K⁺ ($μg/m^3$)	0.26±0.14	0.18±0.08	0.08±0.02
OC_{BB} (ng/m^3)	26.4±38.18	48.01±51.2	5.51±5.96
EC_{BB} (ng/m^3)	4.4±3.4	7.97±8.7	0.91±0.98
OC_{FF} (ng/m^3)	195.41±123.6	147.43±66.96	106.197±26.2
EC_{FF} (ng/m^3)	336.94±213.06	254.19±115.45	183.09±45.18
SOA ($μg/m^3$)	2.57±1.2	1.48±0.97	0.93±0.25
OC_{BB} (%)	0.76±1.23	1.67±1.59	0.51±0.49
EC_{BB} (%)	1.29±2.5	2.58±4.16	0.51±0.54
OC_{FF} (%)	6.82±1.8	11.84±9.8	18±3.5
EC_{FF} (%)	98.71±2.5	97.4±4.16	99.4±0.5
SOA (%)	92.4±1.7	86.5±9.7	89.5±2

Πίνακας 4.22: Εκτιμώμενες συγκεντρώσεις των επιμέρους χαρακτηριστικών ειδών του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα σε ορισμένα δείγματα.

Από τον πίνακα αυτό βλέπουμε ότι η συνεισφορά των πρωτογενών πηγών στις συγκεντρώσεις του οργανικού άνθρακα στην Φινοκαλιά είναι μικρή, και τις 3 περιόδους δειγματοληψίας όπου είναι κατά μέσο όρο $17.7±4.8\%$. Η συντριπτική πλειοψηφία του στοιχειακού άνθρακα προέρχεται από την καύση ορυκτών καυσίμων. Είναι επίσης εμφανές ότι ακόμα και τις περιόδους που εμφανίζονταν υψηλές συγκεντρώσεις λεβογλυκοζάνης, το ποσοστό του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα από καύση βιομάζας είναι κατά μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερο από τις περιόδους που είναι λιγότερο επηρεασμένες από καύση βιομάζας. Ακόμα και τότε όμως, οι πρωτογενείς πηγές

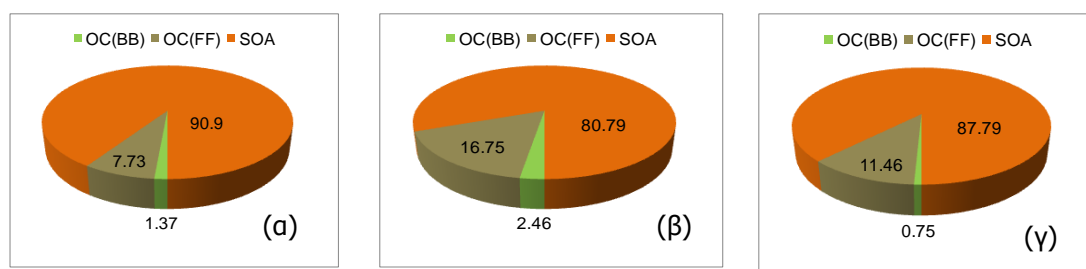
του οργανικού άνθρακα δεν ξεπερνάνε αθροιστικά το 22%. Το υπόλοιπο 82.4% του οργανικού άνθρακα προκύπτει μέσω χημικών διεργασιών στην ατμόσφαιρα και πρόκειται για άνθρακα δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων.

Συνολικά βλέπουμε ότι οι μετρούμενες συγκεντρώσεις, ακόμα και οι μέγιστες που παρατηρήθηκαν το 2007, είναι τουλάχιστον κατά μια τάξη μεγέθους μικρότερες από αυτές που αναφέρονται στην βιβλιογραφία σε επεισόδια καύσης βιομάζας (Lee et al., 2008; Pio et al., 2008; Saarikoski et al., 2007; Yue et al., 2004). Επίσης είναι φανερό ότι οι συγκεντρώσεις της λεβογλυκοζάνης είναι αρκετά υψηλές στην εντατική του Σεπτεμβρίου αλλά παράλληλα τόσο οι συγκεντρώσεις του $nss-K^+$ αλλά και του EC είναι τιμές υποβάθρου. Πιθανολογείται λοιπόν, ότι η υπεριώδης ακτινοβολία, σε συνδυασμό με τις υψηλές θερμοκρασίες, συνθήκες που επικρατούν κατά κόρον στην περιοχή της Φινοκαλιάς κατά τους καλοκαιρινούς μήνες, οδηγούν στην φωτοχημική διάσπαση και καταστροφή της λεβογλυκοζάνης. Το γεγονός αυτό μπορεί να δικαιολογήσει τις σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις των σακχάρων, ακόμα και σε περιπτώσεις δειγματοληψίας αερολύματος που προέρχεται από περιοχή με καύση βιομάζας, ειδικά αν αναλογιστεί κανείς και την απόσταση μεταφοράς από την πηγή. Τα δεδομένα αυτά, γεννούν ερωτήματα για την αντιπροσωπευτικότητα της χρήσης της λεβογλυκοζάνης ως δείκτη καύσεως βιομάζας σε περιοχές με έντονη φωτοχημεία και τα αποτελέσματα της εκτίμησης των πηγών μπορούν να θεωρηθούν ως ενδεικτικά.

Στο σύνολο των δειγμάτων παρατηρήθηκε ότι ο λόγος μεταξύ στοιχειακού άνθρακα και $nss-K^+$ ήταν σχετικά σταθερός, με τιμή 1.29 και πολύ υψηλή συσχέτιση ($n=85$, $R^2=0.802$). Με την θεώρηση κάποιας οριακής τιμής ως συγκέντρωση υποβάθρου και την χρήση του λόγου αυτού, ίσως προκύπτει μια πιο αντιπροσωπευτική συνεισφορά των πηγών. Απαραίτητη προϋπόθεση είναι η εύρεση ενός παράγοντα που να εκφράζει το ποσοστό που αντιστοιχεί στην καύση βιομάζας, στις επιπλέον συγκεντρώσεις του στοιχειακού άνθρακα και του καλίου.

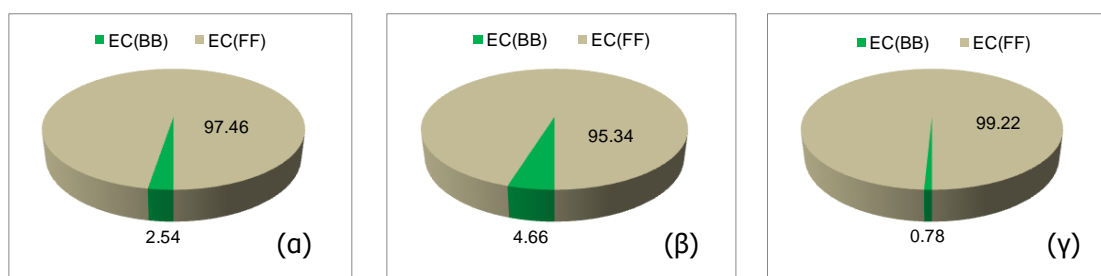
Συνοπτικά μπορούμε να πούμε ότι ο πρόχειρος υπολογισμός με βάση το ότι η πρωτογενής πηγή του στοιχειακού και του οργανικού άνθρακα είναι η καύση ορυκτών καυσίμων συμπίπτει με την λεπτομερειακή μελέτη με βάση την χρήση του δείκτη καύσης βιομάζας (Gelencsér et al., 2007). Η επιμέρους συνεισφορά της κάθε πηγής στην συνολική συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα φαίνεται στο Σχήμα 4.24. Οι δυο αυτές διαφορετικές προσεγγίσεις υπολογίζουν κατά μέσο ποσοστό $83.4\pm 7\%$ συνεισφοράς των δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων στις συγκεντρώσεις του οργανικού άνθρακα στην περιοχή της δειγματοληψίας μας. Οι τιμές αυτές είναι ελαφρώς υψηλότερες (κατά 18%) από τις τιμές που προκύπτουν αν θεωρήσουμε τον λόγο

OC/EC=2 ως δείκτη δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων. Σε κάθε περίπτωση όμως, προκύπτει ότι η συντριπτική πλειοψηφία (πάνω από το 80%) του οργανικού άνθρακα του λεπτού κλάσματος στην περιοχή είναι δευτερογενής. Το γεγονός αυτό συμβαδίζει απόλυτα με το ότι βρέθηκε ότι το 70% περίπου του οργανικού άνθρακα του λεπτού κλάσματος είναι υδατοδιαλυτό, καθώς όπως είπαμε και προηγουμένως, μέσω της οξείδωσης αυξάνεται το ποσοστό του οξυγόνου και σχηματίζονται οξειδωμένες ομάδες που είναι υδρόφιλες, αυξάνοντας έτσι την διαλυτότητα του οργανικού άνθρακα στο νερό. Το γεγονός αυτό αναμένεται να επηρεάζει σημαντικά την δράση των σωματιδίων ως πυρήνες συμπύκνωσης νεφών, το οποίο θα μελετηθεί στο κεφάλαιο που ακολουθεί.



Σχήμα 4.24: Επιμέρους συνεισφορά των διαφορετικών πηγών στην συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα (α) το καλοκαίρι του 2007, (β) το φθινόπωρο του 2007, και (γ) τον Μάιο του 2008.

Παρομοίως, η συνεισφορά των διαφορετικών πηγών στην συνολική συγκέντρωση του στοιχειακού άνθρακα φαίνεται στο Σχήμα 4.25, όπου βλέπουμε ότι η συντριπτική πλειοψηφία των συγκεντρώσεων του στοιχειακού άνθρακα οφείλονται στην καύση ορυκτών καυσίμων.



Σχήμα 4.25: Επιμέρους συνεισφορά των διαφορετικών πηγών στην συγκέντρωση του στοιχειακού άνθρακα (α) το καλοκαίρι του 2007, (β) το φθινόπωρο του 2007, και (γ) τον Μάιο του 2008.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΛΕΤΗΣ ΠΥΡΗΝΩΝ ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗΣ ΣΥΝΝΕΦΩΝ

5. 1 Εισαγωγικά

Έχοντας μελετήσει αρκετά διεξοδικά τον οργανικό και τον στοιχειακό άνθρακα, τόσο κατά μέγεθος όσο και συνολικά, θελήσαμε να μελετήσουμε την επίδραση που έχει το οργανικό κλάσμα στις ιδιότητες των σωματιδίων να δρουν σαν CCN και κατά συνέπεια στο κλίμα. Σκοπός της μελέτης ήταν να δούμε εάν και πώς επηρεάζει η παρουσία των οργανικών, τον σχηματισμό πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων και την κινητική της ανάπτυξης των σταγόνων. Τα σωματίδια με διαμέτρους <1 μm που ανήκουν στο λεπτό κλάσμα, είναι αυτά που όταν εκτεθούν σε οριακή συγκέντρωση υδρατμού στην ατμόσφαιρα, που καλείται «κρίσιμος υπερκορεσμός», δρουν ως πυρήνες συμπύκνωσης συννέφων και ενεργοποιούνται αυθόρμητα σχηματίζοντας νεφροσταγονίδια. Επίσης, στο κλάσμα αυτό προσδιορίστηκε και η παρουσία του μεγαλύτερου ποσοστού του οργανικού άνθρακα, ο οποίος προκύπτει κυρίως από δευτερογενή οργανικά αερολύματα. Οι Dusek et al.(2006) θεωρούν ότι η χημική σύσταση έχει ελάχιστη επίδραση στις συγκεντρώσεις των CCN, με την μεταβλητότητά τους να οφείλεται αποκλειστικά (84-96%) στην μεταβλητότητα της κατά μέγεθος κατανομής των αιωρούμενων σωματιδίων. Αντίθετα, οι Furutani et al. (2008) βρήκαν ότι αλλαγές στην χημική σύσταση των αερολυμάτων που προκύπτουν από διαδικασίες «γήρανσης» έχουν σημαντική επίδραση την δραστικότητα των CCN. Σημαντικό ρόλο επίσης παίζει και η κατά μέγεθος μελέτη των CCN, καθώς ενώ στα μοντέλα θεωρούμε ότι τα σωματίδια είναι εσωτερικό μίγμα (δηλ. όλα τα σωματίδια συγκεκριμένου μεγέθους έχουν την ίδια σύσταση). Στην πραγματικότητα όμως, τις περισσότερες φορές τα αερολύματα είναι εξωτερικά μίγματα και η χημική σύσταση ποικίλει ανάμεσα στα σωματίδια ίδιου μεγέθους. Επομένως, ο συνδυασμός της μέτρησης των πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων και του καθορισμού της χημικής σύστασης, μπορεί να μας δώσει μια πρώτη απάντηση για το ποσοστό των συνολικών σωματιδίων που μπορεί να δράσει ως CCN και τους παράγοντες που επηρεάζουν την δράση τους.

Μελέτες μέτρησης και υπολογισμού των CCN έχουν γίνει κυρίως στην Αμερική την τελευταία δεκαετία. Η πρόβλεψη των CCN γίνεται με την χρήση της θεωρίας Köhler όπου ιδανικά αναμένεται η ταύτιση μεταξύ μετρούμενων και προβλεπόμενων τιμές, μέσα στα όρια αβεβαιότητας των μετρήσεων. Απαραίτητες παράμετροι για τον υπολογισμό των πυρήνων συμπύκνωσης είναι ο παράλληλος προσδιορισμός της κατα-

νομής των σωματιδίων και της χημικής σύστασης των αερολυμάτων. Αναφέρονται ως παράδειγμα οι μελέτες των Stroud et al. (2006), Ervens et al. (2007) και Medina et al. (2007). Οι Stroud et al. (2006) πραγματοποίησαν μετρήσεις CCN κατά την διάρκεια του πειράματος CELTIC (Chemical Emissions, Loss, Transformation and Interactions with Canopies) στο Δάσος Duke της Βόρειας Καρολίνας, με την χρήση ενός SMPS (TSI) για τον καθορισμό της κατά μέγεθος κατανομής των σωματιδίων, ενός φασματογράφου μάζας αερολυμάτων (AMS, Aerodyne) για τον καθορισμό της χημικής σύστασης και ενός θαλάμου συμπύκνωσης στατικής διάχυσης για τον καθορισμό των CCN. Οι προβλέψεις των CCN ήταν περίπου διπλάσιες από τις μετρούμενες συγκεντρώσεις. Οι Ervens et al. (2007) μέτρησαν την αριθμητική συγκέντρωση των CCN σε πέντε υπερκορεσμούς (0.07-0.5%) κατά την διάρκεια του πειράματος ICARTT (International Consortium for Atmospheric Research on Transport and Transformation) στο Chebogue Point το 2004. Χρησιμοποιώντας σωματιδιακές κατανομές, ένα απλό μοντέλο για τον υπολογισμό του λόγου διαλυτών ενώσεων και νερού, και τον παράγοντα ρυθμού ανάπτυξης της διαμέτρου των σωματιδίων, το μέσο σφάλμα υπερεκτίμησης των συγκεντρώσεων των CCN ήταν κατά $\leq 5\%$ στους υψηλούς υπερκορεσμούς και περίπου 2.4 στους χαμηλούς υπερκορεσμούς. Τέλος, οι Medina et al. (2007) κατά την διάρκεια του ίδιου πειράματος πραγματοποίησαν μετρήσεις CCN στο Thomson Farms, με την χρήση ενός καταμετρητή CCN (Roberts and Nenes, 2005), ενός AMS (Aerodyne) για την κατά μέγεθος κατανομή της χημικής σύστασης και ενός SMPS (TSI) για την σωματιδιακή κατανομή. Με την χρήση της θεωρίας Köhler και συνολική χημική σύσταση οι συγκεντρώσεις των CCN υπερεκτιμούνταν σημαντικά ($35.8 \pm 28.5\%$) ενώ όταν γινόταν χρήση της κατά μέγεθος χημική σύστασης η πρόβλεψη βελτιωνόταν σημαντικά (μέσο σφάλμα $17.4 \pm 27\%$).

Η παρούσα μελέτη αποτελεί την πρώτη δειγματοληψία πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων στην Μεσόγειο. Οι μετρήσεις έλαβαν χώρα στον σταθμό περιβαλλοντικών μετρήσεων του Πανεπιστημίου Κρήτης στην Φινοκαλιά, κατά την διάρκεια δυο εντατικών δειγματοληψιών, τις περιόδους Ιουνίου-Οκτωβρίου 2007 και Ιουνίου-Ιουλίου 2008. Κατά το διάστημα των μετρήσεων πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός των CCN σε διάφορους τύπους αερολυμάτων, τόσο κατά μέγεθος όσο και συνολικά. Για τον προσδιορισμό των CCN χρησιμοποιήθηκε ένας θάλαμος συνεχούς ροής θερμικής βαθμίδας (Continuous Flow Streamwise Thermal Gradient Chamber) (Roberts and Nenes, 2005, Droplet Measurement Technologies) και ένα SMPS (TSI) για τον προσδιορισμό της σωματιδιακής κατανομής των αερολυμάτων. Η αρχή λειτουργίας του καταμετρητή πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων αναπτύχθηκε αναλυτικά στο κεφάλαιο της οργανο-

λογίας. Η μελέτη προϋποθέτει τον καθορισμό του κρίσιμου υπερκορεσμού και της κρίσιμης διαμέτρου των σωματιδίων, πάνω από την οποία όλα τα σωματίδια ενεργοποιούνται και σχηματίζουν σταγονίδια. Απαραίτητος για την όλη διαδικασία είναι ο ακριβής καθορισμός του υπερκορεσμού λειτουργίας του καταμετρητή CCN, ο οποίος ήταν δυνατός μέσω βαθμονόμησης του καταμετρητή. Ο καθορισμός της χημικής σύστασης τόσο του λεπτού (PM_{10}) όσο και του συνολικού κλάσματος των σωματιδίων έγινε μέσω παράλληλης συλλογής φίλτρων ανά 4 ώρες, καθ' όλη την διάρκεια της δειγματοληψίας. Οι μετρήσεις αυτές είναι απαραίτητες για τον υπολογισμό των CCN μέσω της θεωρίας Köhler, ώστε να γίνει η σύγκριση με τις μετρούμενες τιμές και να δούμε αν είναι εφικτή η πρόβλεψη των πυρήνων συμπύκνωσης στην περιοχή, για όλη την διάρκεια του έτους όπου υπάρχουν διαθέσιμες μετρήσεις σωματιδιακής κατανομής και χημικής σύστασης, αλλά και για να διαπιστώσουμε την ρόλο του οργανικού κλάσματος στα επίπεδα συγκέντρωσης των CCN.

5.2 Βαθμονόμηση του καταμετρητή πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων

Καθ' όλη την διάρκεια της δειγματοληψίας, ανά τακτά χρονικά διαστήματα πραγματοποιούταν βαθμονόμηση του καταμετρητή πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων με πρότυπο διάλυμα χλωριούχου νατρίου. Η βαθμονόμηση αυτή αφορούσε κυρίως τον καθορισμό του υπερκορεσμού στον θάλαμο συμπύκνωσης και γινόταν με τον προσδιορισμό της ελάχιστης διαμέτρου D_p , αερολύματος NaCl κατανεμημένου ανά διάμετρο, που ενεργοποιείται σε συγκεκριμένο ρυθμό ροής και διαφορά θερμοκρασίας ΔT . Το πρότυπο αερόλυμα NaCl παράγεται από ατομοποίηση υδατικού διαλύματος χλωριούχου νατρίου και ξήρανση του αερολύματος κατά την διέλευσή του από δυο ξηραντήρες γεμάτους με silica gel (συνθήκες $\sim 5\%$ RH). Το προκύπτον ξηρό αερόλυμα NaCl, που αποτελείται από σωματίδια όλων των διαμέτρων, φορτίζεται περνώντας από μια ραδιενεργό πηγή (^{85}Kr) και η κατανομή του μεγέθους του καταγράφεται με την χρήση του SMPS TSI 3080. Η ταξινομημένη ροή του αερολύματος στην συνέχεια διαχωρίζεται και εισάγεται ταυτόχρονα στον καταμετρητή συμπύκνωσης σωματιδίων (CPC) και τον καταμετρητή πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων (CCNc). Με τον τρόπο αυτό προκύπτει η συνολική συγκέντρωση των σωματιδίων (ή αλλιώς των συνολικών πυρήνων συμπύκνωσης CN) αλλά και η συγκέντρωση των πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων, και υπολογίζεται το κλάσμα ενεργοποίησης (CCN/CN). Αυτή η διαδικασία πραγματοποιείται για μεγάλο εύρος ταξινομημένου μεγέθους σωματιδίων (από 10 μέχρι 460 nm), οπότε προκύπτει μια «καμπύλη ενεργοποίησης», που εκφράζει τον λόγο

CCN/CN σε συνάρτηση της διαμέτρου κινητικότητας και η οποία έχει χαρακτηριστική σιγμοειδή μορφή (Σχήμα 5.1α).

Ο κρίσιμος υπερκορεσμός του σωματιδίου με ξηρή διάμετρο D_{p50} , στον οποίο ενεργοποιείται ο μισός πληθυσμός του ταξινομημένου αερολύματος (CCN/CN=0.5) χρησιμοποιείται για τον καθορισμό του υπερκορεσμού στον θάλαμο συμπύκνωσης του καταμετρητή. Από την θεωρία Köhler (Εξίσωση 1), υπολογίζεται από την D_{p50} ο κρίσιμος υπερκορεσμός S_c , θεωρώντας ότι η πυκνότητα του χλωριούχου νατρίου είναι ίση με 2160 kg/m^3 , η επιφανειακή τάση είναι του νερού και η μοριακή του μάζα ισούται με 0.058 kg/mol .

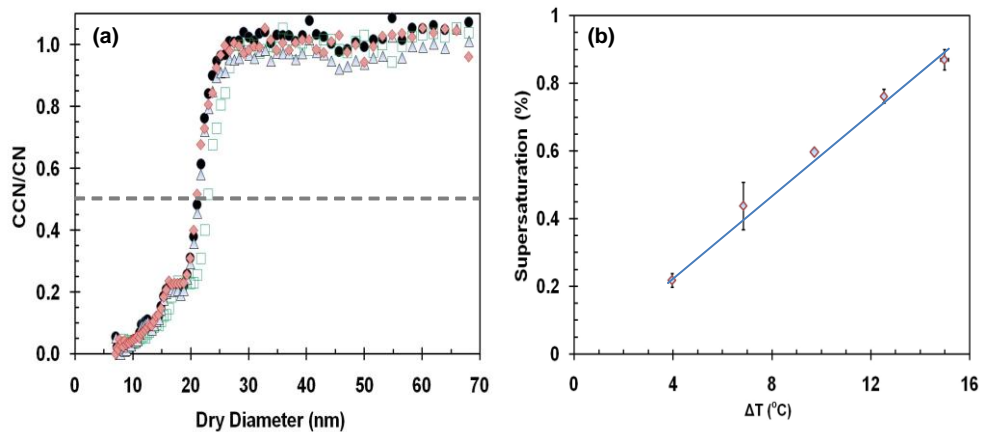
$$S_c = \left[\frac{256}{27} \left(\frac{M_w \sigma}{RT \rho_w} \right)^3 \left(\frac{\rho_w}{M_w} \right) \left(\frac{M_s}{\rho_s} \right) \left(\frac{1}{v_s \varepsilon_s} \right) d^{-3} \right]^{1/2} \quad (\text{Εξίσωση 1})$$

Στην εξίσωση αυτή R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T η θερμοκρασία περιβάλλοντος, σ η επιφανειακή τάση των CCN στο σημείο ενεργοποίησης (θεωρείται ίσο με αυτό του νερού), M_s το μοριακό βάρος της διαλυμένης ουσίας (NaCl) και M_w, ρ_w το μοριακό βάρος και η πυκνότητα του νερού αντίστοιχα, η οποία υπολογίζεται για την μέση θερμοκρασία που επικρατεί στην κολώνα του μηχανήματος. Επίσης ε_s είναι το κλάσμα μάζας του χλωριούχου νατρίου που υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση και v_s ο παράγοντας δραστηκότητας van't Hoff.

$$\varepsilon_s = \frac{\frac{m_s}{\rho_s}}{\frac{m_s}{\rho_s} + \frac{m_i}{\rho_i}} \quad (\text{Εξίσωση 2})$$

όπου ρ_i και ρ_s η πυκνότητα των μη-διαλυτών οργανικών (1500 kg/m^3 , Kostenidou et al., 2007) και του $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (1760 kg/m^3) αντίστοιχα, και m_i, m_s η μάζα των οργανικών και του θειικού αμμωνίου αντίστοιχα. Ο παράγοντας δραστηκότητας van't Hoff, v_s , υπολογίζεται ως γινόμενο $v\Phi$, όπου $v=2$ τα γραμμοίοντα που απελευθερώνονται στο διάλυμα ανά γραμμομόριο χλωριούχου νατρίου, και Φ ο οσμωτικός συντελεστής που υπολογίζεται από την εφαρμογή του μοντέλου αλληλεπίδρασης ιόντος Pitzer (Pitzer and Mayorga, 1973) χρησιμοποιώντας παραμέτρους αλληλεπίδρασης που παρέχονται από τους Clegg και Brimblecombe (1988). Το Φ υπολογίζεται για την συγκέντρωση που αντιστοιχεί στο κρίσιμο σημείο των CCN (υπολογίζεται και από την θεωρία Köhler, Padró et al., 2007). Για το εύρος των υπερκορεσμών που εξετάστηκαν κατά την βαθμονόμηση (0.22 έως και 0.87%) ο παράγοντας v_s κυμαινόταν ανάμεσα σε 1.91 και 1.87. Η διαδικασία της βαθμονόμησης επαναλήφθηκε για διάφορες τιμές ΔT . Το Σχήμα

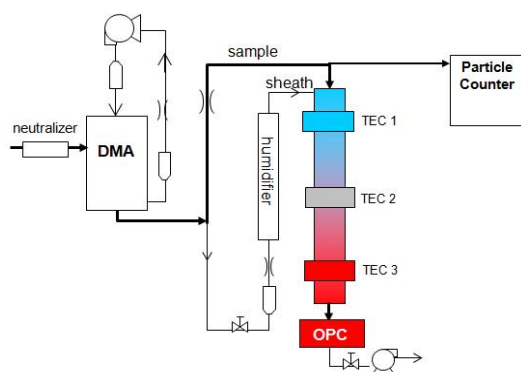
5.1α δείχνει παραδείγματα από καμπύλες ενεργοποίησης που λήφθηκαν καθ' όλη την διάρκεια των δειγματοληψιών (για ροή 0.5 lpm και $\Delta T=15K$), όπου κάθε χρώμα αντιπροσωπεύει και διαφορετική βαθμονόμηση του συστήματος. Η εφαρμογή της θεωρίας Köhler για τις παρατηρούμενες τιμές D_{p50} αποδίδει υπερκορεσμό στον θάλαμο συμπύκνωσης που ισούται με $0.87\pm 0.03\%$, αντί της θεωρούμενης τιμής 1% (η τυπική απόκλιση προκύπτει από το εύρος των παρατηρούμενων τιμών D_{p50} στις βαθμονομήσεις). Το Σχήμα 5.1β δείχνει τον υπερκορεσμό σε συνάρτηση της διαφοράς θερμοκρασίας, ΔT , που λειτουργούσε ο καταμετρητής των CCN.



Σχήμα 5.1: α) Καμπύλες ενεργοποίησης που προέκυψαν κατά την διάρκεια βαθμονομήσεων με αερόλυμα NaCl, και διαφορά θερμοκρασίας από την κορυφή μέχρι τη βάση της κολώνας 15K, β) Ο υπερκορεσμός του καταμετρητή σε συνάρτηση της διαφοράς θερμοκρασίας.

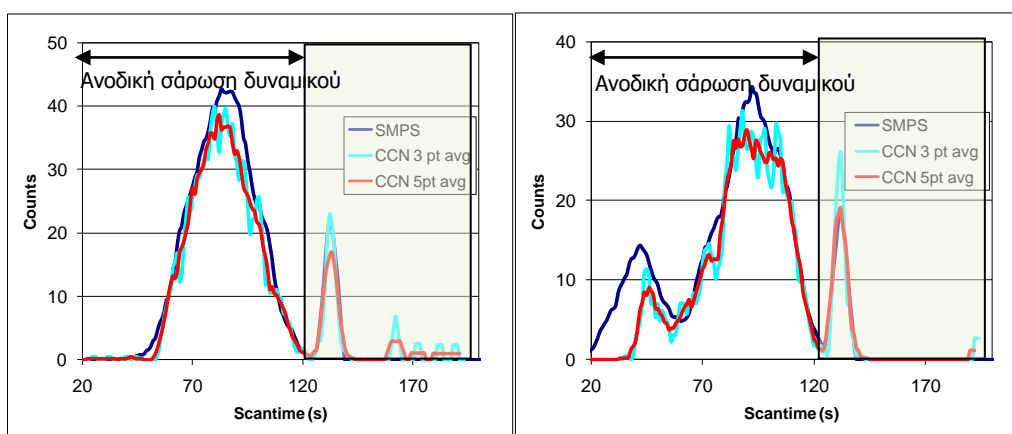
5.3 Κατά μέγεθος κατανομή των CCN

Κατά την διάρκεια της πρώτης εντατικής περιόδου δειγματοληψίας πραγματοποιήθηκε η μέτρηση της κατά μέγεθος κατανομής των πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων. Η διάταξη όπως χρησιμοποιήθηκε δίνεται στο Σχήμα 5.2, όπου βλέπουμε ότι τα σωματίδια αφού κατανεμηθούν κατά μέγεθος μέσα στον διαφορικό αναλυτή κινητικότητας (DMA), εισέρχονται στον καταμετρητή πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων και στον συμπυκνωτικό καταμετρητή αερολυμάτων (CPC). Τα δεδομένα συλλέγονται με την χρήση της ανάλυσης CCN μέσω σάρωσης κινητικότητας, (Scanning Mobility CCN Analysis, SMCA) (Nenes and Medina, in review) όπου η σάρωση του δυναμικού του DMA διαρκεί 3 λεπτά και προκύπτει η κατανομή των σωματιδίων με διαμέτρους 20-460 nm. Στην συνέχεια η χρονοσειρά των CCN και των συνολικών σωματιδίων αναστρέφεται, οι δυο σειρές ευθυγραμμίζονται και προκύπτει η κατά μέγεθος ενεργοποίηση των CCN και η κινητική ανάπτυξής τους.



Σχήμα 5.2: Η διάταξη μέτρησης της κατά μέγεθος κατανομής των CCN.

Η κατά μέγεθος κατανομή των σωματιδίων προκύπτει από διαδικασίες αναστροφής που έχουν αναπτυχθεί για τα συστήματα SMPS (Wang and Flagan, 1989; Russel et al., 1995; Collins et al., 2002). Ταυτόχρονα η ίδια διαδικασία αναστροφής εφαρμόζεται και στις μετρήσεις των CCN ώστε να προκύψει η διαφορική κατανομή κινητικότητας των CCN, εκφραζόμενη από το πηλίκο των συγκεντρώσεων CCN/CN σε σχέση με την τρέχουσα διάμετρο κινητικότητας. Στο Σχήμα 5.3 παρουσιάζεται ένα παράδειγμα των δεδομένων όπως προκύπτουν από το CPC και τον καταμετρητή CCN κατά την διάρκεια της ανάλυσης μέσω σάρωσης της κινητικότητας. Η διαδικασία αναστροφής για τον καθορισμό της κατά μέγεθος κατανομής και του κλάσματος ενεργοποίησης (CCN/CN) εφαρμόζεται στα δεδομένα που προκύπτουν από την ανοδική σάρωση του δυναμικού του DMA η οποία διαρκεί και περισσότερο χρόνο. Τα δεδομένα που προκύπτουν από την ταχεία καθοδική σάρωση εμφανίζονται με την μορφή μιας λεπτής κορυφής, που χρησιμοποιείται για τον συγχρονισμό (ευθυγράμμιση) των χρονοσειρών του CPC και του καταμετρητή των CCN.



Σχήμα 5.3: Παραδείγματα σάρωσης των δεδομένων από το CPC και τον καταμετρητή CCN.

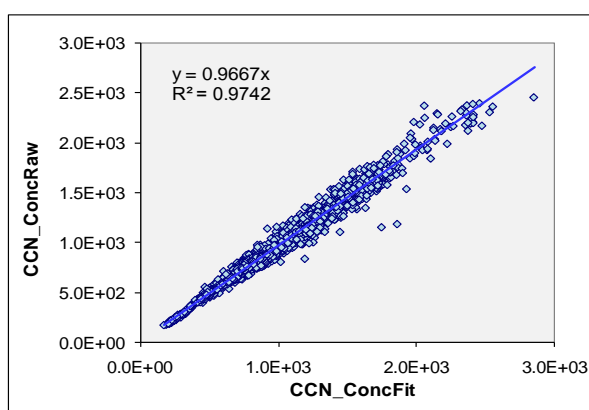
Στο σημείο αυτό οφείλουμε να τονίσουμε ότι κατά την εφαρμογή της διαδικασίας αναστροφής δεν πραγματοποιείται διόρθωση για την περίπτωση πολλαπλού φορ-

τίου. Πολλές φορές, σωματίδια με διπλό φορτίο εμφανίζονται με την μορφή δευτερεύουσας κορυφής στην περιοχή 20-30 nm. Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της ανάλυσης SMCA περιλαμβάνουν την δυνατότητα μέτρησης του μεγέθους των ενεργοποιημένων CCN (σταγόνων), καθώς και την ταχύτερη παροχή καμπυλών ενεργοποίησης για μεγάλο εύρος μεγεθών και με ταχεία χρονική διακριτική ικανότητα.

Με βάση τα αποτελέσματα των μετρήσεων, πραγματοποιείται σιγμοειδής προσαρμογή (fit) της καμπύλης του κλάσματος ενεργοποίησης σε συνάρτηση της ξηρής διαμέτρου σε ένα συγκεκριμένο υπερκορεσμό (Σχήμα 5.5) σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\frac{CCN}{CN} = \frac{E}{1 + \left(\frac{d^*_{50}}{d}\right)^C} \quad (\text{Εξίσωση 3})$$

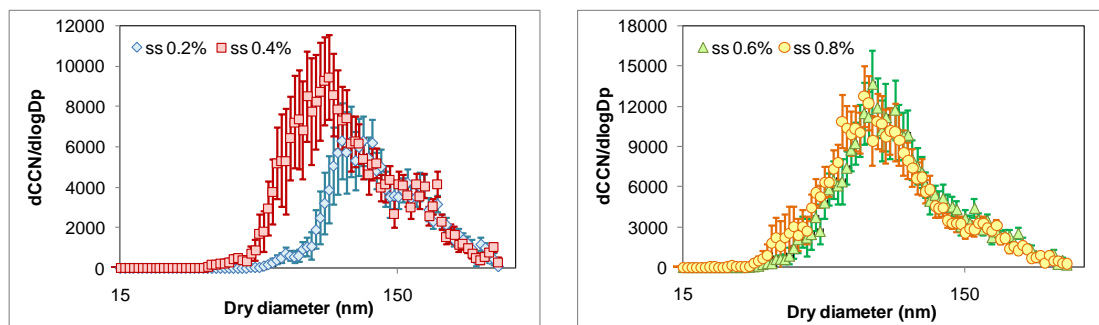
όπου E είναι η ανώτερη ασυμπτωτική του φάσματος ενεργοποίησης των CCN, d^*_{50} η χαρακτηριστική ξηρή διάμετρος, d η ξηρή διάμετρος του σωματιδίου και C μια σταθερά ανάλογη της κλίσης. Το E είναι αντιπροσωπευτικό της ομοιογένειας των σωματιδίων: όταν $E=1$ τα σωματίδια αποτελούν εσωτερικό μίγμα και επομένως ενεργοποιούνται όλα, ενώ όταν $E<1$ το αερόλυμα είναι εξωτερικό μίγμα. Το C εκφράζει το ποσοστό ομοιογένειας της χημικής σύστασης των σωματιδίων, με μικρές τιμές C να αντιστοιχούν σε όμοια σωματιδιακή χημική σύσταση. Συγκρίνοντας τις τιμές των συγκεντρώσεων πριν και μετά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων (Σχήμα 5.4) βλέπουμε ότι η διαφορά ανάμεσα στις 2 τιμές είναι της τάξης του 3.3%, με πολύ μεγάλο συντελεστή συσχέτισης ($R^2=0.974$), για το σύνολο των δεδομένων ($n=2591$).



Σχήμα 5.4: Συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων των CCN πριν και μετά την προσαρμογή των αποτελεσμάτων.

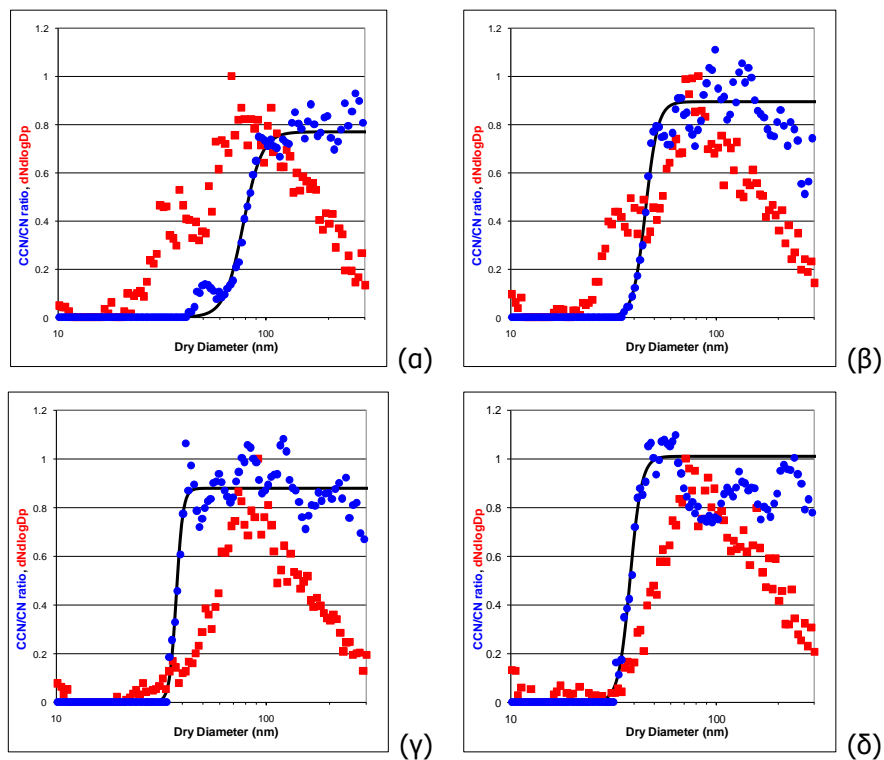
Από την στιγμή που τα αερολύματα κατανέμονται κατά μέγεθος και εισάγονται ταυτόχρονα στον καταμετρητή CCN και στο CPC, μπορεί να προκύψει και η κατά μέγεθος κατανομή των πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων. Αυτό επιτυγχάνεται με τον πολλαπλασιασμό της σωματιδιακής κατά μέγεθος κατανομής με το κλάσμα ενεργοποι-

ησης. Παραδείγματα κατά μέγεθος κατανομής των CCN δίνονται στο Σχήμα 5.5 για τους διαφορετικούς υπερκορεσμούς. Βλέπουμε ότι όσο αυξάνεται ο υπερκορεσμός τόσο αυξάνονται και οι συγκεντρώσεις κατανομής των CCN και τόσο οι κατανομές τείνουν να έχουν την ίδια μορφή. Φαίνεται επίσης ότι παράλληλα με την αύξηση του υπερκορεσμού μειώνεται η διάμετρος των σωματιδίων που συνεισφέρουν τις μέγιστες συγκεντρώσεις CCN. Έτσι ενώ στον χαμηλότερο υπερκορεσμό (0.2%) βλέπουμε ότι οι μέγιστες τιμές της κατανομής αντιστοιχούν σε διαμέτρους 90-120 nm, οι αντίστοιχες τιμές στον 0.4% υπερκορεσμό είναι σε διαμέτρους 60-90 nm ενώ τέλος, στους υψηλούς υπερκορεσμούς οι διαμέτροι που συνεισφέρουν στις μέγιστες συγκεντρώσεις, είναι στα 50-80 nm.



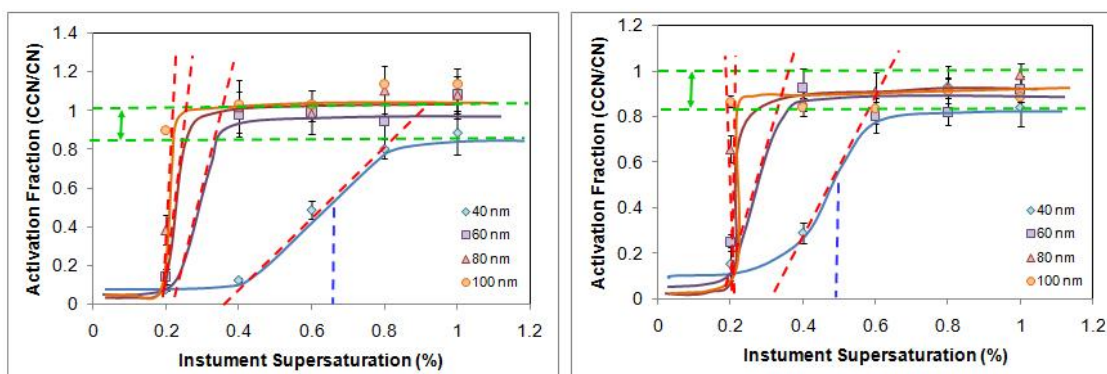
Σχήμα 5.5: Κατανομές μεγέθους των CCN στους διάφορους υπερκορεσμούς.

Η μορφή της καμπύλης του κλάσματος ενεργοποίησης συναρτήσει της διαμέτρου είναι χαρακτηριστική σιγμοειδής, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως. Σε αυτήν την καμπύλη γίνεται η προσαρμογή μέσω της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων και υπολογίζεται η ξηρή διάμετρος $d_{p,50}$, στην οποία έχει ενεργοποιηθεί ο μισός πληθυσμός του ταξινομημένου αερολύματος, στον κάθε υπερκορεσμό. Μετά την επεξεργασία όλων των κατανομών, τον υπολογισμό του κλάσματος ενεργοποίησης και τον υπολογισμό των ξηρών διαμέτρων, τα αποτελέσματα συνοψίζονται ανά υπερκορεσμό, και προκύπτουν οι καμπύλες ενεργοποίησης (activation curves). Παραδείγματα από τέτοιες καμπύλες, που προέκυψαν από την εντατική δειγματοληψία του Ιουλίου-Αυγούστου του 2007, παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.6, για διαφορετικούς υπερκορεσμούς. Στο ίδιο γράφημα δίνεται κάθε φορά και η κατανομή των σωματιδίων όπως προκύπτει από το SMPS ($dN/d\log D_p$).



Σχήμα 5.6: Παραδείγματα από καμπύλες ενεργοποίησης μετρούμενων αερολυμάτων σε υπερκορεσμό 0.22% (α), 0.44% (β), 0.6% (γ) και 0.76% (δ).

Είναι εμφανές από τις καμπύλες ενεργοποίησης ότι όσο αυξάνεται ο υπερκορεσμός, τόσο αυξάνεται και το κλάσμα ενεργοποίησης, ο αριθμός δηλαδή των σωματιδίων που ενεργοποιείται και σχηματίζει σταγονίδια. Το κλάσμα ενεργοποίησης στον υπερκορεσμό 0.8% απέχει ελάχιστα από την μονάδα, γεγονός που υποδηλώνει ότι πάνω από τον συγκεκριμένο υπερκορεσμό, πρακτικά ενεργοποιείται όλος ο πληθυσμός των σωματιδίων. Ορισμένες φορές, μάλιστα, το κλάσμα ενεργοποίησης προσεγγίζει την μονάδα ακόμα και σε χαμηλότερους υπερκορεσμούς. Βλέπουμε επίσης ότι όσο μεταφερόμαστε προς τις μεγάλες σωματιδιακές διαμέτρους μεγαλώνει και η διασπορά του κλάσματος ενεργοποίησης, πιθανότατα λόγω της αβεβαιότητας της μέτρησης, καθώς τα μεγάλα σωματίδια είναι λιγοστά. Μια ακόμη έκφραση της καμπύλης ενεργοποίησης προκύπτει από το κλάσμα ενεργοποίησης των σωματιδίων συγκεκριμένης διαμέτρου, συναρτήσει των διαφορετικών υπερκορεσμών του καταμετρητή (Σχήμα 5.7). Στο σχήμα αυτό δίνονται οι καμπύλες ενεργοποίησης των σωματιδίων με διαμέτρους 40, 60, 80 και 100 nm, στις 3 και 4 Αυγούστου 2007. Όπως θα δούμε παρακάτω, οι ημερομηνίες αυτές επιλέχθηκαν καθώς παρουσιάζουν ένα ελάχιστο και ένα μέγιστο αντίστοιχα στην χρονοσειρά των συγκεντρώσεων. Οι συγκεντρώσεις τις συγκεκριμένες μέρες διέφεραν κατά έναν παράγοντα που άγγιζε μέχρι και το πέντε στην περίπτωση των υψηλότερων υπερκορεσμών.



Σχήμα 5.7: Καμπύλη ενεργοποίησης για σωματίδια διαμέτρων 20, 40, 60, 80 και 100 nm (α) στις 3 Αυγούστου 2007, και (β) στις 4 Αυγούστου 2007.

Μια τέτοιου είδους έκφραση της καμπύλης ενεργοποίησης προσφέρει επιπλέον πληροφορίες, οι οποίες συνοψίζονται στα εξής συμπεράσματα:

- Το κλάσμα των σωματιδίων μιας συγκεκριμένης διαμέτρου, που δεν ενεργοποιείται (διακεκομμένες πράσινες ευθείες), αντιπροσωπεύει τα μη-υγροσκοπικά σωματίδια που αποτελούν εξωτερικό μίγμα, πρόκειται δηλαδή για σωματίδια ίδιου μεγέθους αλλά διαφορετικής χημικής σύστασης. Βλέπουμε ότι το κλάσμα αυτό είναι πολύ μικρό στους υψηλούς υπερκορεσμούς, ακόμα και για τα μικρά σωματίδια. Συγκρίνοντας τις 2 ημέρες, βλέπουμε ότι το κλάσμα ενεργοποίησης στην περίπτωση που έχουμε μεγαλύτερο αριθμό CCN (4/8) είναι χαμηλότερο, για όλους τους υπερκορεσμούς.
- Η κλίση της καμπύλης ενεργοποίησης (διακεκομμένη κόκκινη ευθεία) αποτελεί ένδειξη του βαθμού ανομοιογένειας των σωματιδίων της ίδιας διαμέτρου που δρουν ως πυρήνες συμπύκνωσης συννέφων. Μικρή κλίση προκύπτει όταν έχουμε ενεργοποίηση των σωματιδίων σε μεγάλο εύρος υπερκορεσμού, γεγονός που συνεπάγεται με ανομοιογένεια των σωματιδίων ως προς την χημική σύσταση. Έτσι μπορεί να προκύψει η αλλαγή της χημικής σύστασης συναρτήσει του μεγέθους. Αντίθετα μεγάλη κλίση συνεπάγεται με «απότομη» ενεργοποίηση, άρα και χημική ομοιογένεια, και στην περίπτωση αυτή η συνολική χημική σύσταση μπορεί να αντιπροσωπεύει όλη την σωματιδιακή κατανομή. Βλέπουμε ότι στην συγκεκριμένη περίπτωση, η κλίση της ευθείας είναι μεγάλη για το μεγαλύτερο ποσοστό των σωματιδίων, επομένως έχουμε ομοιογενές (εσωτερικό) μίγμα. Μικρή κλίση της καμπύλης παρατηρείται μόνο στα σωματίδια των 40 nm, η κλίση όμως αυτή αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση της συγκέντρωσης των CCN.

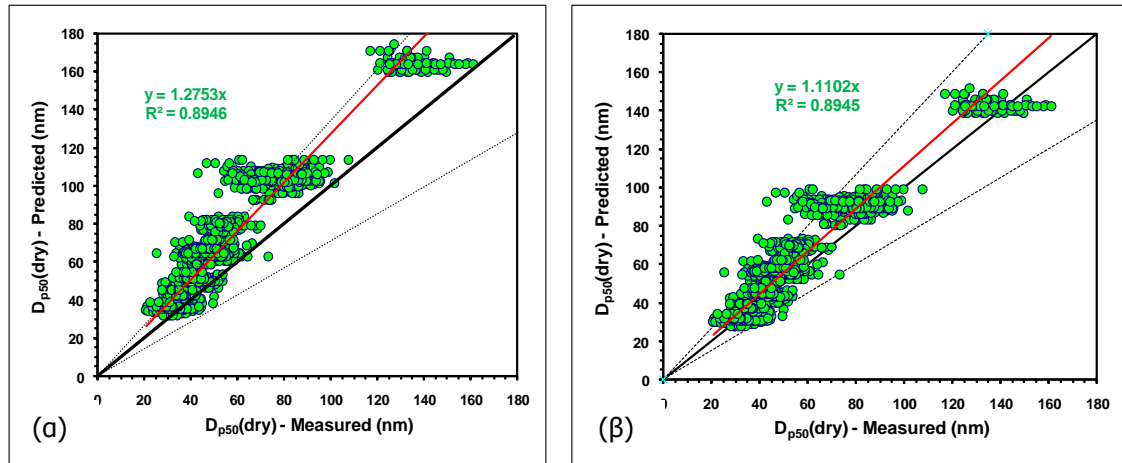
- Το σημείο καμψής που αντιστοιχεί στο σημείο όπου έχει ενεργοποιηθεί ο μισός πληθυσμός των σωματιδίων και τέμνει τον άξονα των υπερκορεσμών, αποτελεί τον χαρακτηριστικό «κρίσιμο» υπερκορεσμό, πάνω από τον οποίο όλα τα σωματίδια της συγκεκριμένης διαμέτρου ενεργοποιούνται, σχηματίζοντας αυθόρμητα νεφροσταγονίδια. Βλέπουμε ότι όσο αυξάνεται η διάμετρος των σωματιδίων, τόσο μειώνεται ο κρίσιμος υπερκορεσμός, γεγονός αναμενόμενο άλλωστε όπως είδαμε και από την θεωρία Köhler (Εξίσωση 1). Συγκρίνοντας τώρα τις δυο περιπτώσεις μεταξύ τους, φαίνεται ότι ο κρίσιμος υπερκορεσμός μειώνεται όταν έχουμε περισσότερα σωματίδια.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, από την ανάλυση των αποτελεσμάτων της κατά μέγεθος κατανομής των CCN προκύπτει η ξηρή διάμετρος D_{p50} , στην οποία έχει ενεργοποιηθεί ο μισός πληθυσμός του ταξινομημένου αερολύματος. Με βάση την θεωρία Köhler, γνωρίζοντας τον υπερκορεσμό του μηχανήματος, γίνεται να υπολογιστεί η κρίσιμη διάμετρος από την Εξίσωση 1, λυμένη ως προς την διάμετρο:

$$d^* = \left[\frac{256 \left(\frac{M_w \sigma}{RT \rho_w} \right)^3 \left(\frac{\rho_w}{M_w} \right) \left(\frac{M_s}{\rho_s} \right) \left(\frac{1}{v_s \varepsilon_s} \right) \right]^{1/3} (S_c)^{-2/3} \quad (\text{Εξίσωση 4})$$

Στην περίπτωση των μετρήσεων, ο παράγοντας δραστικότητας van't Hoff των θεικών, v_s , υπολογίζεται από το γινόμενο $v\Phi$, όπου $v=3$ για το θεικό αμμώνιο και το Φ υπολογίζεται από το μοντέλο δραστικότητας του Pitzer (Pitzer, 1973), για την συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας στο κρίσιμο σημείο. Αφού υπολογιστεί η κρίσιμη διάμετρος για κάθε κατά μέγεθος μέτρηση, οι υπολογιζόμενες τιμές διαμέτρου συγκρίνονται με τις πραγματικές τιμές που προκύπτουν από τον καταμετρητή CCN (Σχήμα 5.8). Από το σχήμα βλέπουμε ότι υπάρχει μια αρχική υπερεκτίμηση της τιμής της διαμέτρου της τάξης του 27.5%, με το ποσοστό της συσχέτισης να είναι πολύ υψηλό ($R^2=0.89$) (Σχήμα 5.8α). Η υπερεκτίμηση αυτή πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι στον υπολογισμό δεν λάβαμε υπόψη την επίδραση των τασενεργών. Με βάση μετρήσεις που έχουν πραγματοποιηθεί σε άλλες περιοχές, η μέση τιμή της επιπλέον πτώσης της επιφανειακής τάσης του καθαρού νερού είναι 15% (όπως υπολογίζεται από την σχέση επιφανειακής τάσης και θερμοκρασίας, για μέση τιμή 40 °C στην κολώνα). Με βάση τον υπολογισμό αυτό, η υπερεκτίμηση μειώνεται σημαντικά (11%) και η σύγκριση μετρούμενων και υπολογιζόμενων τιμών θεωρείται αρκετά ικανοποιητική (Σχήμα 5.8β). Παρατηρούμε επίσης ότι υπάρχει διασπορά στις τιμές, πιθανότατα εξαιτίας του χρόνου που χρειάζεται ο καταμετρητής να σταθεροποιηθεί στον κάθε υπερκορεσμό. Η

διασπορά αυτή γίνεται πιο εμφανής στις μεγαλύτερες τιμές διαμέτρου, που προκύπτουν για τους χαμηλότερους υπερκορεσμούς, επειδή ακριβώς οι χαμηλοί υπερκορεσμοί ακολουθούν ακριβώς μετά από τους υψηλότερους υπερκορεσμούς, και υπάρχει μια μικρή καθυστέρηση στην απόκριση του μηχανήματος στην σταθεροποίηση του υπερκορεσμού.



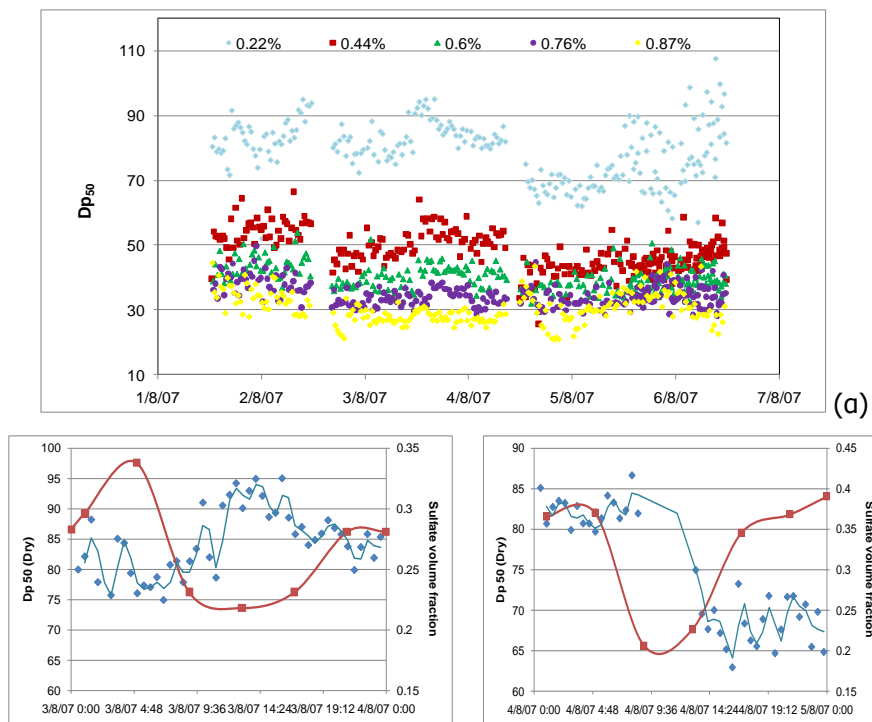
Σχήμα 5.8: Σύγκριση μεταξύ υπολογιζόμενων με βάση την θεωρία Köhler, και μετρούμενων τιμών της ξηρής διαμέτρου D_{p50} (α) χωρίς την επίδραση τασενεργών και (β) με επιπλέον πτώση επιφανειακής τάσης νερού 15%.

Τέλος, από τις μετρήσεις της κατά μέγεθος κατανομής των CCN, με ολοκλήρωση της κορυφής που αντιστοιχεί στους πυρήνες συμπύκνωσης, προκύπτει και ο συνολικός αριθμός των CCN. Σε συνδυασμό με τις μετρήσεις των συνολικών CCN που πραγματοποιήθηκαν κατά την διάρκεια και των επόμενων εντατικών δειγματοληψιών, προκύπτει η εποχική διακύμανση των πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων για την περιοχή της Φινοκαλιάς.

5.4 Χρονική διακύμανση των CCN

Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων της κατά μέγεθος κατανομής των CCN προκύπτει η ξηρή διάμετρος D_{p50} , στην οποία έχει ενεργοποιηθεί ο μισός πληθυσμός του ταξινομημένου αερολύματος. Ενδεικτικά παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.9α η χρονική διακύμανση της ξηρής διαμέτρου στην εντατική δειγματοληψία του 2007, κατά την διάρκεια του Αυγούστου. Βλέπουμε ότι, όπως και αναμένεται άλλωστε, όσο αυξάνεται ο υπερκορεσμός, τόσο ελαττώνεται η τιμή της ξηρής διαμέτρου, ενώ δεν παρατηρείται σημαντική διακύμανση των τιμών, με την εξαίρεση των χαμηλών υπερκορεσμών. Είναι ενδιαφέρον το γεγονός ότι οι τιμές που αντιστοιχούν στους υπερκορεσμούς 0.22 και 0.44% τείνουν να εμφανίζουν μια ημερήσια διακύμανση, η οποία δεν είναι εμφανής στους υψηλότερους υπερκορεσμούς. Μελετώντας και πάλι την περίπτωση της 3^{ης} και

4^{ης} Αυγούστου σε συνδυασμό με την μεταβολή της χημικής σύστασης και του κλάσματος ενεργοποίησης προκύπτουν τα διαγράμματα του σχήματος 5.9 και ο Πίνακας 5.10.



Σχήμα 5.9: Χρονική διακύμανση της D_{p50} τον Αύγουστο του 2007, με έμφαση στις 3 και 4 Αυγούστου.

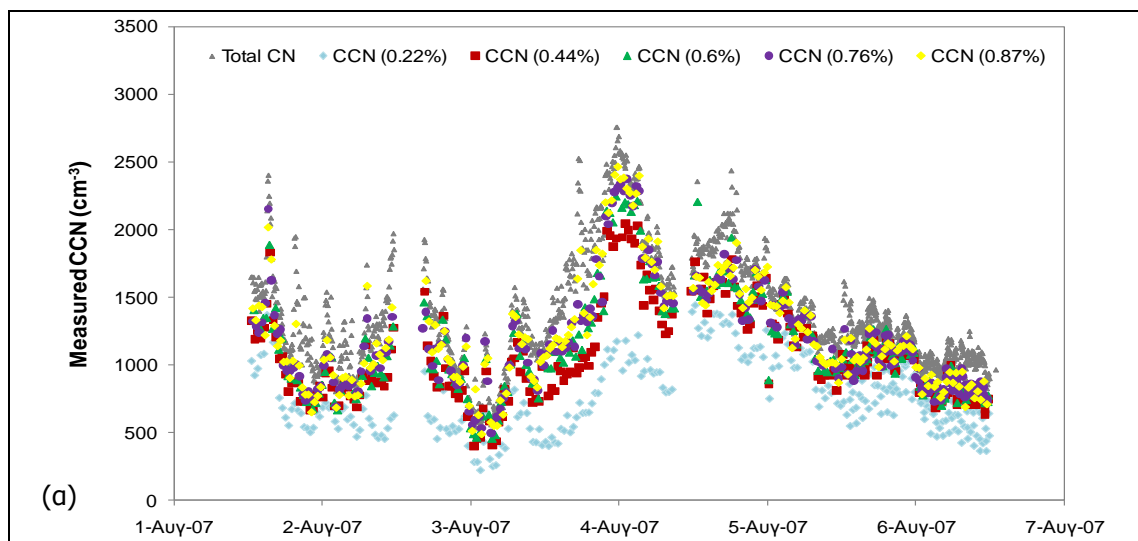
Από το σχήμα βλέπουμε ότι κατά την διάρκεια της ημέρας (3/4), η διάμετρος στην οποία έχει ενεργοποιηθεί ο μισός πληθυσμός των σωματιδίων εμφανίζει μέγιστο τις μεσημεριανές ώρες. Τις ίδιες ώρες προκύπτει ότι εμφανίζει ελάχιστο το κλάσμα μάζας των θειικών. Πρόκειται δηλαδή για ελαφρά μεταβολή στην χημική σύσταση και μεταβολή των αναλογιών των συστατικών του αερολύματος. Το ίδιο παρατηρείται και στις 4/8, αλλά στην περίπτωση αυτή η διάμετρος D_{p50} εμφανίζει και η ίδια ελάχιστες τιμές. Αυτό πιθανώς να συμβαίνει επειδή την ημέρα αυτή παρατηρείται απότομη αύξηση της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων. Τέλος, από το κλάσμα ενεργοποίησης φαίνεται ότι παράλληλα με τα ελάχιστα τις μεσημεριανές ώρες του κλάσματος μάζας των θειικών, στις 3/8 εμφανίζεται ελάχιστο και στο κλάσμα CCN/CN.

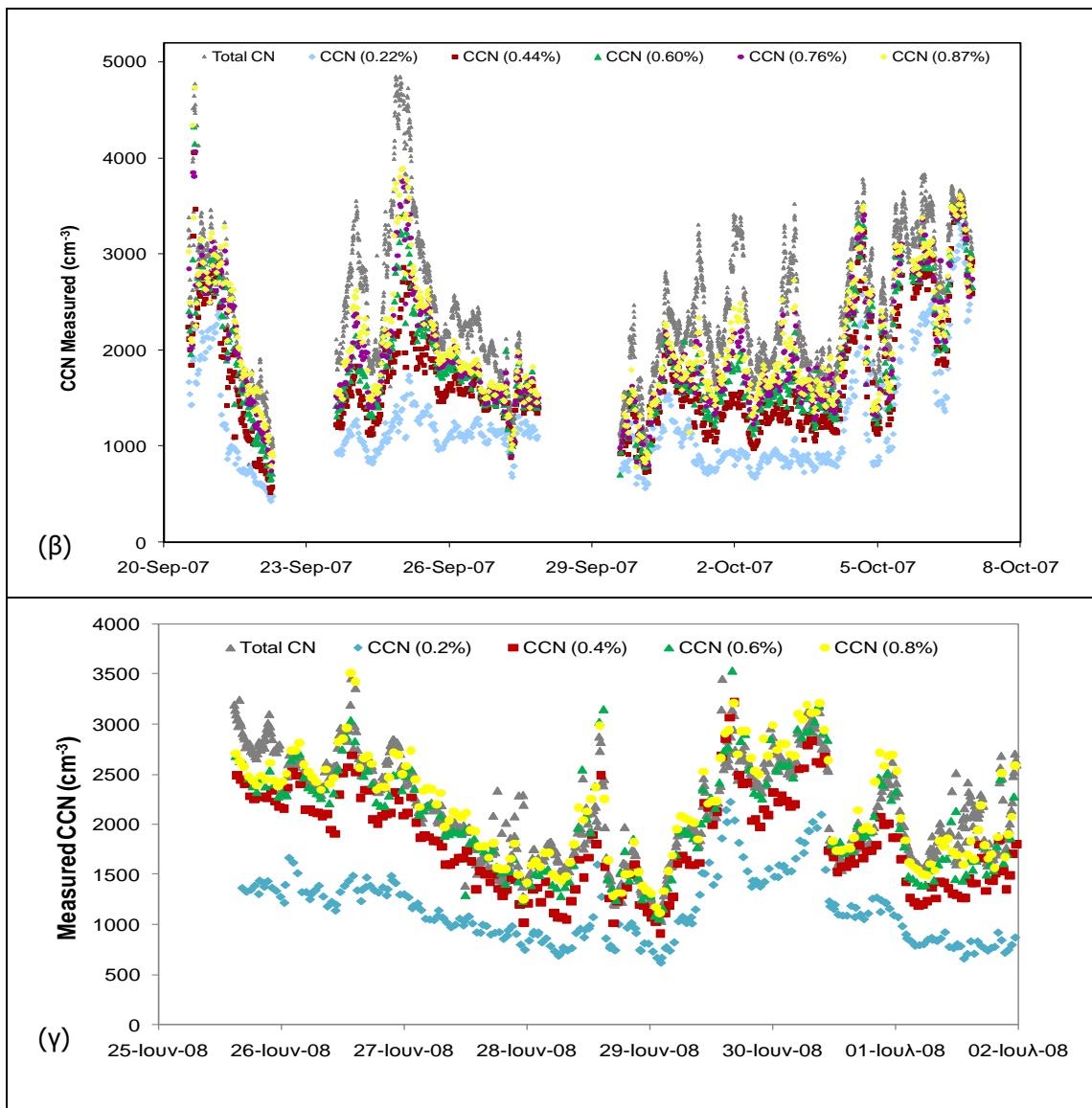
	40 nm		60 nm		80 nm	
	3/8/07	4/8/07	3/8/07	4/8/07	3/8/07	4/8/07
0.2%dawn	0.06±0.01	0.03±0.04	0.09±0.02	0.09±0.01	0.42±0.06	0.4±0.07
0.2% noon	0.02±0.004	0.28±0.15	0.01±0.005	0.33±0.09	0.15±0.02	0.72±0.06
0.2% eve	0.03±0.01	0.05±0.04	0.1±0.01	0.24±0.04	0.37±0.02	0.74±0.05
0.4%dawn	0.16±0.05	0.17±0.06	0.87±0.08	0.98±0.04	1±0.02	0.97±0.07
0.4%noon	0.08±0.006	0.45±0.07	0.68±0.07	0.84±0.15	0.82±0.02	0.89±0.05
0.4%eve	0.13±0.05	0.36±0.08	0.95±0.08	0.91±0.12	0.96±0.07	0.99±0.02

0.6%dawn	0.6±0.04	0.46±0.04	0.92±0.14	1.01±0.04	1±0.02	0.93±0.07
0.6%noon	0.42±0.13	0.72±0.09	0.97±0.06	0.78±0.11	0.89±0.02	0.78±0.09
0.6%eve	0.45±0.07	1.1±0.7	1±0.09	0.97±0.01	0.96±0.05	0.99±0.06
0.8%dawn	0.77±0.09	0.99±0.09	0.98±0.12	1±0.05	1.04±0.03	1.02±0.04
0.8%noon	0.69±0.07	0.81±0.04	0.77±0.12	0.93±0.09	0.84±0.06	0.89±0.05
0.8%eve	0.95±0.1	0.93±0.1	1.01±0.06	0.97±0.04	0.94±0.07	0.96±0.03
1%dawn	0.95±0.11	1.01±0.04	0.98±0.05	1.01±0.04	0.97±0.02	0.95±0.07
1%noon	0.86±0.07	0.72±0.03	0.82±0.07	0.81±0.06	0.88±0.05	0.94±0.04
1%eve	0.94±0.11	0.99±0.03	1.01±0.06	0.92±0.06	0.99±0.05	1.01±0.07

Πίνακας 5.10: Κλάσμα ενεργοποίησης ανά υπερκορεσμό, σε διάφορες διαμέτρους, νωρίς το πρωί, το μεσημέρι και το βράδυ της 3^{ης} και 4^{ης} Αυγούστου.

Η χρονική διακύμανση των συνολικών πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων που προέκυψε από την μελέτη μας στον σταθμό περιβαλλοντικών μετρήσεων της Φινοκαλιάς το 2007 και το 2008 φαίνεται στο Σχήμα 5.11. Στο σχήμα αυτό παρατίθεται με διαφορετικό χρωματισμό η συγκέντρωση των CCN σε κάθε υπερκορεσμό, καθώς και η συνολική συγκέντρωση των διαθέσιμων αιωρούμενων σωματιδίων (CN). Τα συνολικά σωματίδια προκύπτουν από την ολοκλήρωση της κάθε σωματιδιακής κατανομής, όπως αυτή προκύπτει από το SMPS. Δίνεται ενδεικτικά η χρονική διακύμανση των πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων που παρατηρήθηκε κατά την διάρκεια των τριών εντατικών δειγματοληψιών τις περιόδους Ιουλίου-Αυγούστου 2007, Σεπτεμβρίου-Οκτωβρίου 2007 και Ιουνίου-Ιουλίου 2008. Τυχόν κενά που εμφανίζονται ανάμεσα στις μετρήσεις οφείλονται είτε σε διακοπές ρεύματος, ειδικά κατά διάρκεια της καλοκαιρινής περιόδου, είτε σε κάποια διαρροή στο σύστημα μετρήσεων.



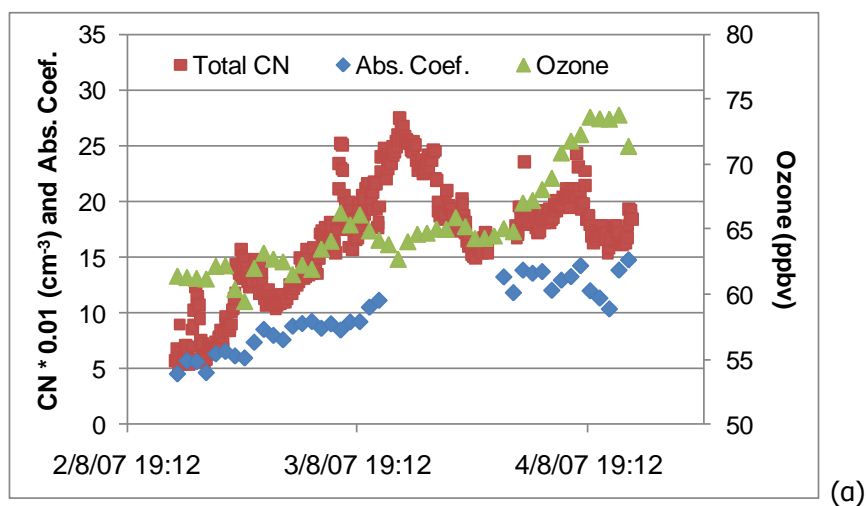


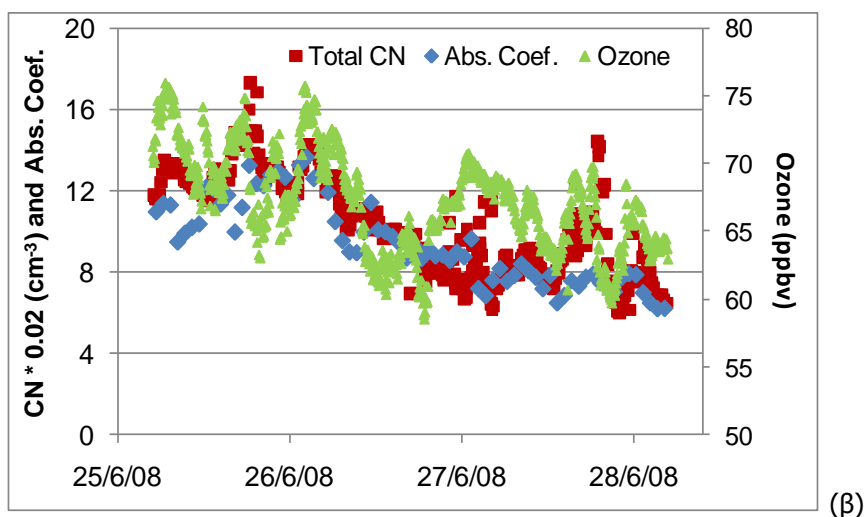
Σχήμα 5.11: Χρονική διακύμανση των πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων (CCN) και των συνολικών σωματιδίων(CN) ανά υπερκορεσμό τον Αύγουστο του 2007 (α), τον Σεπτέμβριο κι Οκτώβριο του 2007 (β) και τον Ιούνιο του 2008 (γ).

Βλέπουμε ότι καθ' όλη την διάρκεια των μετρήσεων οι συγκεντρώσεις των CCN ακολουθούν πιστά την τάση των συνολικών σωματιδίων, με τις συγκεντρώσεις των CCN να αυξάνονται, όπως είναι αναμενόμενο, αυξανόμενου του υπερκορεσμού. Οι συγκεντρώσεις των πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων στον εκάστοτε υπερκορεσμό ποίκιλαν κατά έναν παράγοντα που έφτανε μέχρι και 3. Οι μετρούμενες συγκεντρώσεις των CCN για τους υπερκορεσμούς 0.60, 0.72 και 0.87% ήταν συχνά παρόμοιες, γεγονός που υποδηλώνει ότι η πλειοψηφία των σωματιδίων ενεργοποιείται σε υπερκορεσμό κοντά στο 0.6%. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις CCN για όλο το σύνολο των δειγματοληψιών παρατηρήθηκαν στις 25 Σεπτεμβρίου του 2007. Από τις συμπληρωματικές μετρήσεις (οργανικού και στοιχειακού άνθρακα) θα αναμέναμε τις υψηλότερες

συγκεντρώσεις στα τέλη Ιουλίου (26-28/7), οπότε και είχαμε τις φωτιές στην Ουκρανία, δυστυχώς όμως εκείνες τις ημέρες ο συνδυασμός των πολύ υψηλών θερμοκρασιών και μιας διαρροής στον καταμετρητή, κατέστησαν αδύνατη την πραγματοποίηση μετρήσεων. Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρήθηκαν στις 2 Αυγούστου 2007, ενώ καθ' όλη την διάρκεια των μετρήσεων παρατηρήθηκαν σημαντικές διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων των CN και CCN.

Θέλοντας να διερευνήσουμε τους λόγους που οδηγούν στην σημαντική διακύμανση των συγκεντρώσεων των CCN, μελετήσαμε εκτενέστερα την περίπτωση 2 χρονικών περιόδων όπου παρατηρείται το φαινόμενο αυτό. Μελετήθηκε το διάστημα 3-4 Αυγούστου 2007 όπου παρατηρείται σημαντική αύξηση τόσο των συγκεντρώσεων των συνολικών σωματιδίων όσο και των CCN, και το διάστημα 26-28 Ιουνίου 2008 όπου παρατηρείται μείωση των αντίστοιχων τιμών. Για τα χρονικά αυτά διαστήματα μελετήθηκαν ξεχωριστά αρκετές παράμετροι που ενδεχομένως να επηρεάζουν τόσο τα επίπεδα των συγκεντρώσεων, όσο και την χημική σύσταση των σωματιδίων, όπως: η θερμοκρασία, η σχετική υγρασία, η ταχύτητα του ανέμου, οι συγκεντρώσεις όζοντος και αιθάλης. Από αυτές της παραμέτρους, αυτές που εμφανίζουν συσχέτιση με τις τιμές των CCN είναι οι συγκεντρώσεις του όζοντος και ο συντελεστής απορρόφησης που προκύπτει από την αιθάλη. Η θερμοκρασία και η σχετική υγρασία εμφάνιζε την αναμενόμενη ημερήσια διακύμανση, ενώ η ταχύτητα του ανέμου παρέμενε σχετικά σταθερή. Τα αποτελέσματα της μελέτης δίνονται στο Σχήμα 5.12, για τον Αύγουστο του 2007 και τον Ιούνιο του 2008.





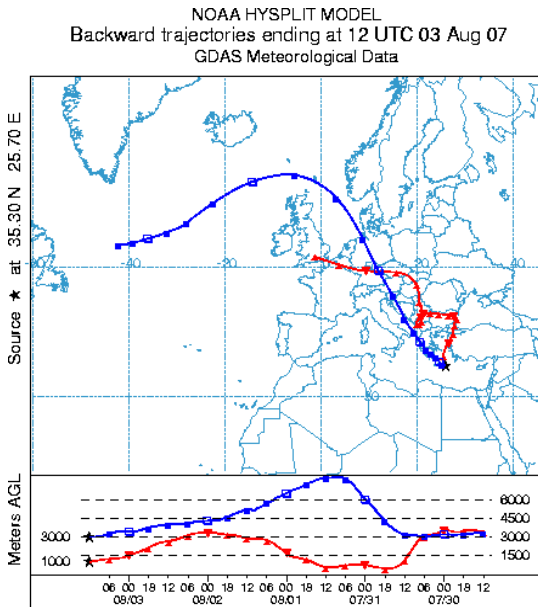
Σχήμα 5.12: Συσχέτιση των συγκεντρώσεων των CCN με τις συγκεντρώσεις όζοντος και αιθάλης.

Από το σχήμα αυτό φαίνεται ότι οι συγκεντρώσεις των συνολικών σωματιδίων, άρα και των CCN, ακολουθούν την ίδια τάση με τις συγκεντρώσεις όζοντος και του συντελεστή απορρόφησης, όπως αυτός προκύπτει από τις μετρήσεις των συγκεντρώσεων της αιθάλης (Αιθαλόμετρο). Τόσο οι συγκεντρώσεις όζοντος, όσο και της αιθάλης, αποτελούν ένδειξη αστικής ρύπανσης επομένως φαίνεται ότι όταν οι αέριες μάζες που καταλήγουν στην περιοχή προέρχονται από επιβαρυμένες αστικές περιοχές, πρόκειται δηλαδή για «γερασμένα» αερολύματα μεταφοράς, είναι πιο υγροσκοπικά και περιλαμβάνουν μεγαλύτερο αριθμό CCN. Ενδεχομένως να ισχύει κάτι παρόμοιο και την χρονική περίοδο 25-27 Σεπτεμβρίου όπου είχαμε επίσης την εμφάνιση σημαντικής διακύμανσης των τιμών των CN και CCN, δεν υπάρχουν όμως τα αντίστοιχα δεδομένα όζοντος και συντελεστή απορρόφησης. Η υπόθεση με βάση την προέλευση και το είδος των αερίων μαζών μπορεί να επιβεβαιωθεί μέσω του υπολογισμού των ρетроπορειών των αερίων μαζών μέχρι την άφιξή τους στην περιοχή δειγματοληψίας.

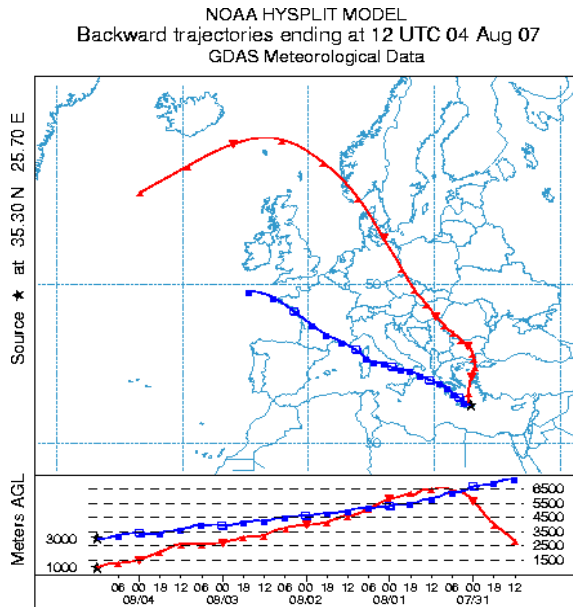
Οι ρетроπορείες (back trajectories) υπολογίστηκαν για κάθε μέρα ξεχωριστά, για τρεις μέρες, μέσω του μοντέλου HYSPLIT για την μελέτη της προέλευσης των αερίων μαζών. Χαρακτηριστικά παραδείγματα, αντιπροσωπευτικά των αερολυμάτων που συλλέχθηκαν καθ' όλη την διάρκεια των εντατικών δειγματοληψιών φαίνονται στο Σχήμα 5.13, για τις 3 χρονικές περιόδους στις οποίες αναφερθήκαμε προηγουμένως όπου εμφανίζονταν μεγάλες διακυμάνσεις στις συγκεντρώσεις όλων των παραγόντων. Γενικά παρατηρήθηκε ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις CN και CCN συσχετιζόνταν με την μεταφορά αερίων μαζών από την Βορειοδυτική και Βορειοανατολική Ευρώπη, την Μικρά Ασία και την Τουρκία. Αντίθετα, χαμηλές συγκεντρώσεις CCN και CN παρατηρούνταν όταν οι αέριες μάζες προέρχονταν από τα Νότια και όταν υπήρχε ανάμιξη του

θαλάσσιου στρώματος με αέριες μάζες από την ελεύθερη τροπόσφαιρα. Τα συμπεράσματα αυτά είναι λογικά, καθώς οι περιοχές που βρίσκονται στον Νότο είναι λιγότερο επιβαρυμένες, ενώ οι βιομηχανοποιημένες περιοχές της Δυτικής και Ανατολικής Ευρώπης και Τουρκίας είναι πιο επιβαρυμένες και θα εμφανίζουν και υψηλότερες συγκεντρώσεις.

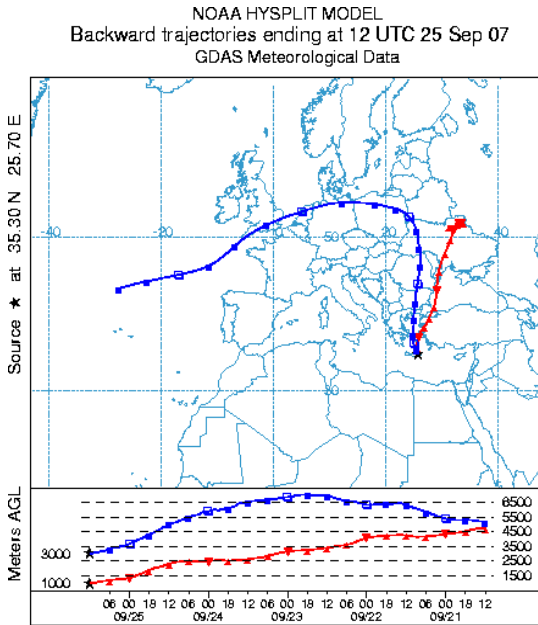
(α)



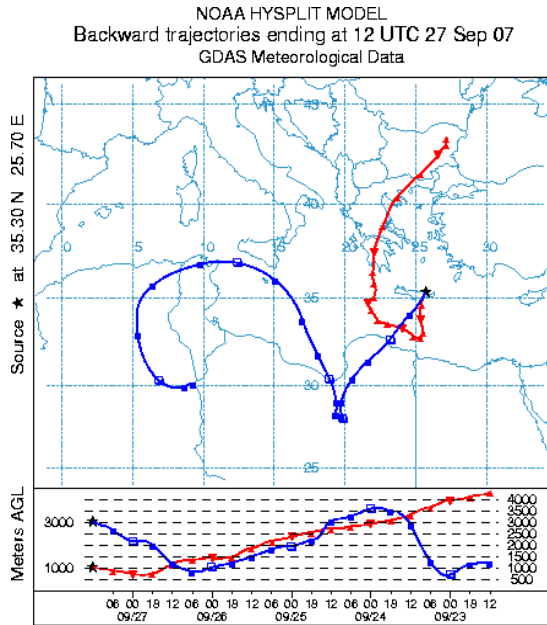
(β)



(γ)

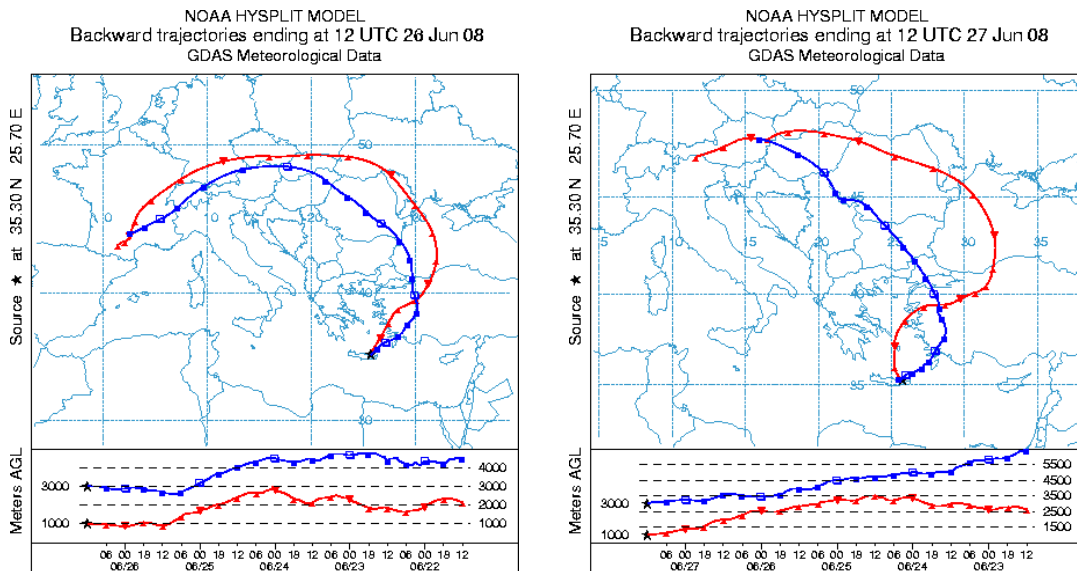


(δ)



(ε)

(στ)

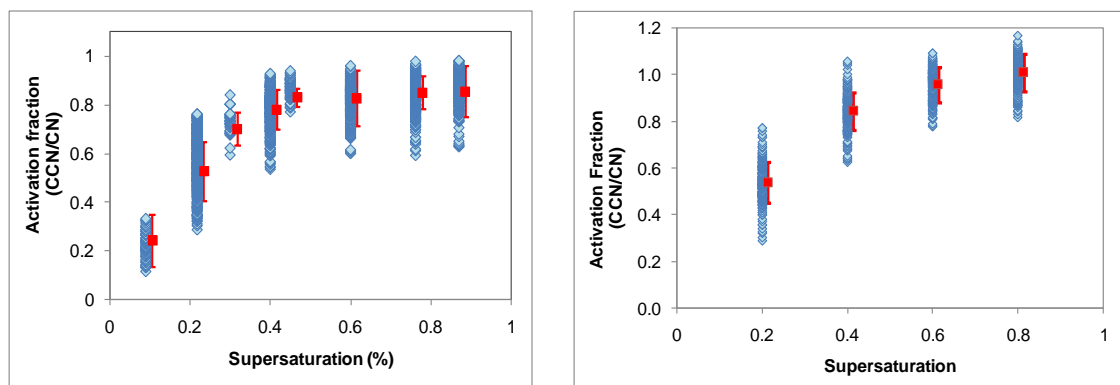


Σχήμα 5.13: Χαρακτηριστικές ρетроπορείες των αερίων μαζών που συλλέχθηκαν στις 3 & 4 Αυγούστου 2007 (α,β), στις 25 & 27 Σεπτεμβρίου (γ,δ) και στις 26 & 27 Ιουνίου 2008.

Με βάση τις ρетроπορείες αυτές βλέπουμε ότι πράγματι οι έντονες διακυμάνσεις στις συγκεντρώσεις των CN και CCN, αλλά και των συμπληρωματικών μελετώμενων παραγόντων (O_3 , BC) συνδέονται άμεσα με την προέλευση και το είδος των αερίων μαζών. Στις 2 Αυγούστου 2007 που οι συγκεντρώσεις όλων των παραγόντων ήταν χαμηλές, οι αέριες μάζες προέρχονταν από την Κεντρική Ευρώπη, ήταν όμως αέριες μάζες από την ελεύθερη τροπόσφαιρα που εισήλθαν στο θαλάσσιο στρώμα ανάμιξης, εξ ου και οι χαμηλές συγκεντρώσεις. Όταν οι αέριες μάζες στην συνέχεια ήταν κατεχοχήν αστικές από την Κεντρική Ευρώπη, οι συγκεντρώσεις όλων των παραμέτρων ήταν αυξημένες. Αντίστοιχα, στις 25 Σεπτεμβρίου οι αέριες μάζες προέρχονταν από την Βορειοανατολική Ευρώπη και χώρες της πρώην Σοβιετικής Ένωσης, ήταν αμιγώς αστικής προέλευσης και περιείχαν υψηλές συγκεντρώσεις. Στις 27 Σεπτεμβρίου ο συνδυασμός της Νότιας προέλευσης και της ανάμιξης με αέριες μάζες από την τροπόσφαιρα μείωσε αισθητά τις συγκεντρώσεις. Τέλος, στις 26 Ιουνίου του 2007 οι συγκεντρώσεις ήταν υψηλές καθώς οι αέριες μάζες που κατέληξαν στην περιοχή είχαν διατρέξει την Κεντρική και Βορειοανατολική Ευρώπη, ενώ στις 27 Ιουνίου ήταν περισσότερο τοπικής προέλευσης, από τα Βαλκάνια, τα παράλια της Μικράς Ασίας και τον ελληνικό χώρο, και ήταν λιγότερο επιβαρυμένες.

Από την χρονική διακύμανση των CCN είδαμε ότι η πλειοψηφία των σωματιδίων ενεργοποιούνταν σε υπερκορεσμό κοντά στο 0.6%, γεγονός που μπορεί να φανεί και από το κλάσμα ενεργοποίησης. Για τις δυο εντατικές δειγματοληψίες, του 2007 και του 2008, το κλάσμα ενεργοποίησης δίνεται στο Σχήμα 5.14, όπου κάθε σημείο εκφράζει τον λόγο CCN/CN ανά υπερκορεσμό. Με κόκκινο δίνεται η μέση τιμή και η τυ-

πική απόκλιση των τιμών. Βλέπουμε ότι ουσιαστικά για τους τρεις τελευταίους υπερκορεσμούς (0.60, 0.76 και 0.87%) οι τιμές του κλάσματος ενεργοποίησης είναι παρόμοιες, και οι μέσες τιμές τους διαφέρουν ελάχιστα. Βλέπουμε όμως επίσης ότι υπάρχει αρκετά μεγάλη διασπορά στις τιμές των κλασμάτων ενεργοποίησης, καθώς οι τιμές τους ξεκινούν από το 0.6 και φτάνουν μέχρι και την μονάδα. Πιθανή εξήγηση για το φαινόμενο αυτό είναι η προέλευση των αερίων μαζών, και θα μελετηθεί στο κεφάλαιο της επίδρασης της μετεωρολογίας στις συγκεντρώσεις των CCN. Τέλος, παρατηρούμε ότι τα κλάσματα ενεργοποίησης το 2008 είναι ελαφρώς υψηλότερα από αυτά του 2007. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στο γεγονός ότι στην εντατική δειγματοληψία του 2008 χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά ένα καινούριο SMPS, το οποίο το πρώτο διάστημα λειτουργίας παρουσίαζε μια ξαφνική ηλεκτρική εκκένωση στο τέλος κάθε κύκλου, κοντά στα 840 nm, με αποτέλεσμα την δημιουργία μεγάλου αριθμού σωματιδίων που κατέστρεφε την κατανομή στις μεγάλες διαμέτρους. Μετά από διερεύνηση προέκυψε ότι το ποσοστό των σωματιδίων με διάμετρο >500 nm δεν ξεπερνάει το 0.5% της συνολικής συγκέντρωσης της κατανομής, οπότε ο λόγος που εμφανίζονται ορισμένα κλάσματα ενεργοποίησης μεγαλύτερα της μονάδας χρίζει περαιτέρω διερεύνησης.



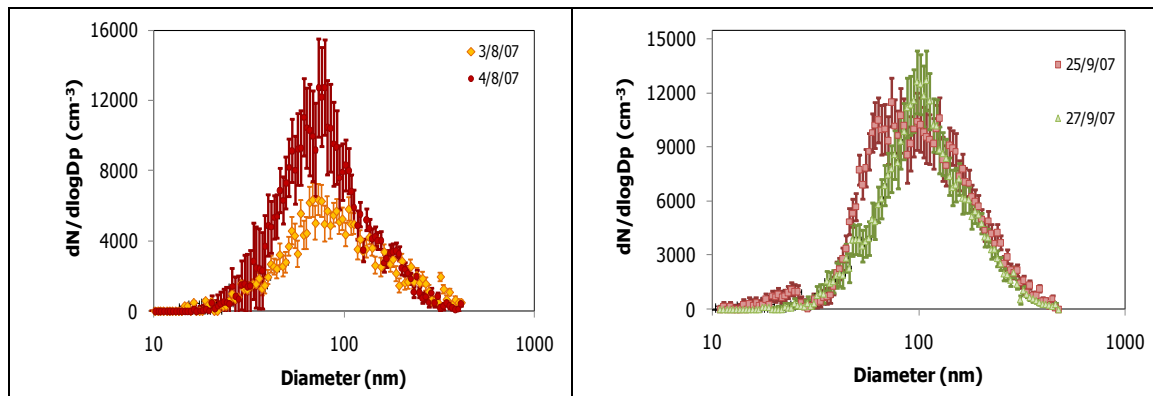
Σχήμα 5.14: Κλάσμα ενεργοποίησης πυρήνων συμπύκνωσης (α) το 2007 και (β) το 2008.

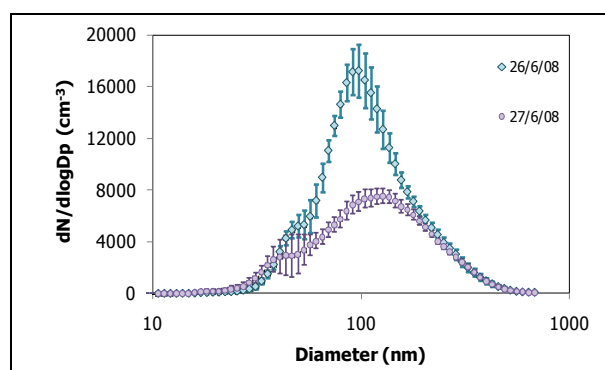
5.5 Μετρήσεις κατανομής και χημικής σύστασης των αερολυμάτων

Η διάκριση μεταξύ «ρυπασμένων» και «καθαρών» αερίων μαζών που υποδεικνύεται από τις ρетроπορείες, φαίνεται και στις μετρήσεις κατανομής μεγέθους των αιωρούμενων σωματιδίων. Οι κατανομές που παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.15 είναι από τις ημέρες που δόθηκαν οι αντίστοιχες ρетроπορείες (Σχήμα 5.13), όπου φαίνεται και η τυπική απόκλιση των μετρήσεων της κάθε διαμέτρου. Βλέπουμε ότι οι σωματιδικές κατανομές που αντιστοιχούν στις 3 Αυγούστου και 27 Σεπτεμβρίου του 2007, και

27 Ιουνίου του 2008 εμφανίζουν αρκετά χαμηλότερες συγκεντρώσεις σωματιδίων. Πρόκειται ουσιαστικά για αέριες μάζες που προέρχονται είτε από τον Νότο (27/9) είτε από ανάμιξη του θαλάσσιου στρώματος με αέριες μάζες της ελεύθερης τροπόσφαιρας (3/8), οπότε και αναμένεται να είναι «καθαρότερες». Το γεγονός αυτό φαίνεται και από το μέγιστο της κατανομής που είναι μετατοπισμένο προς τις μεγαλύτερες διαμέτρους. Αντιθέτως, οι κατανομές που αντιστοιχούν στις 4 Αυγούστου και 25 Σεπτεμβρίου του 2007, και 26 Ιουνίου του 2008 έχουν σημαντικά υψηλότερες συνολικές συγκεντρώσεις οι οποίες οφείλονται τόσο στην διεύρυνση της κορυφής όπου εμφανίζει μέγιστο η κατανομή, όσο και στην αυξημένη συγκέντρωση σωματιδίων μικρότερου μεγέθους (25/9).

Οι αυξημένες συγκεντρώσεις οφείλονται στο γεγονός ότι οι αέριες μάζες προέρχονταν από την Βορειοανατολική Ευρώπη και την Μικρά Ασία, περιοχές με έντονη βιομηχανική δραστηριότητα και αστική ρύπανση. Πρόκειται δηλαδή για αερολύματα καθαρά ανθρωπογενούς προέλευσης, που συνεπάγεται με αυξημένες συγκεντρώσεις μικρών κυρίως σωματιδίων. Τέλος, η σωματιδιακή κατανομή που αντιστοιχεί στις 26 Ιουνίου του 2008 εμφανίζει τις μέγιστες τιμές συγκέντρωσης ($dN/d\log Dp$) και αντιστοιχεί σε αέριες μάζες που έχουν διασχίσει όλη την Κεντρική Ευρώπη και την Μικρά Ασία προτού καταλήξουν στην περιοχή δειγματοληψίας. Όπως ειπώθηκε και προηγουμένως, οι περιοχές αυτές θεωρούνται επιβαρυνμένες και είναι αναμενόμενη η εμφάνιση υψηλών συγκεντρώσεων σωματιδίων.





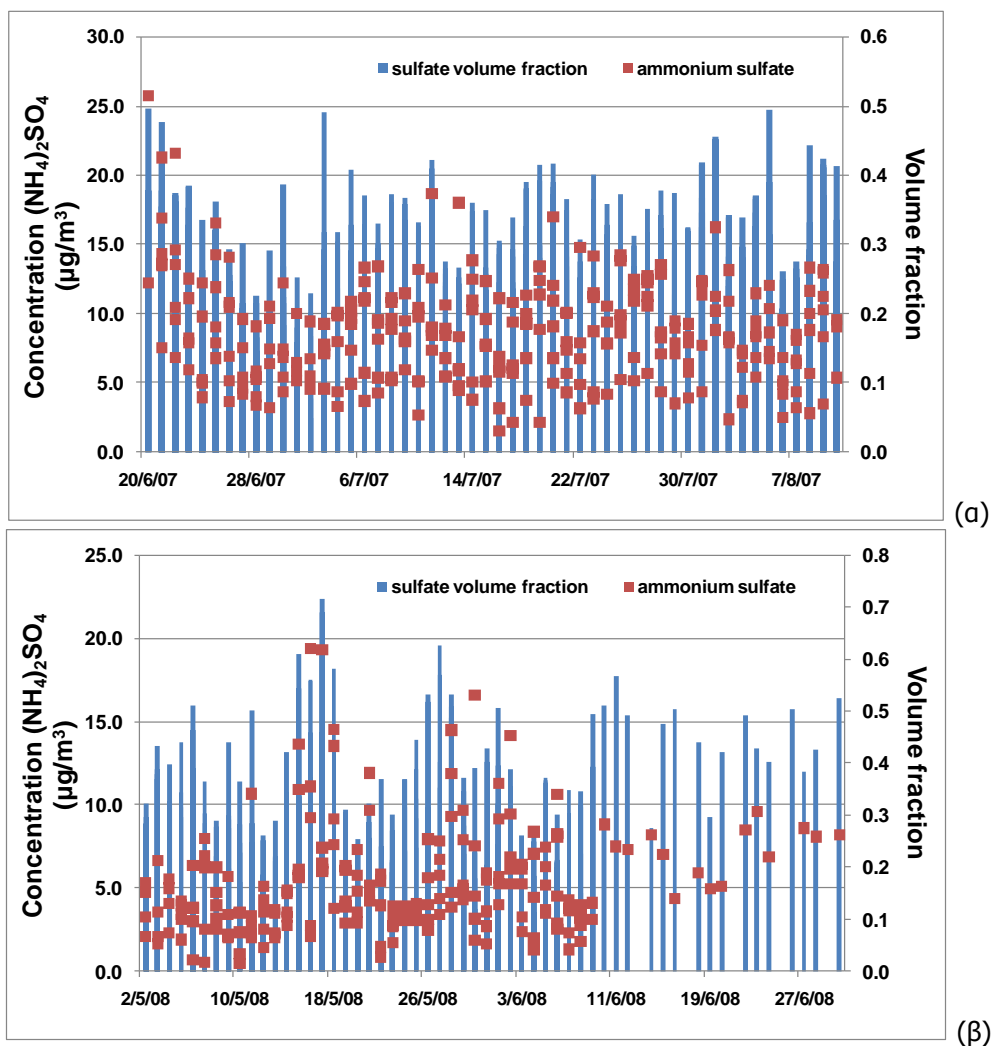
Σχήμα 5.15: Χαρακτηριστικές κατανομές μεγέθους σωματιδίων.

Εκτός από την σωματιδιακή κατανομή των αερολυμάτων, απαραίτητος παράγοντας για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων των CCN μέσω της θεωρίας Köhler είναι και ο καθορισμός της χημικής σύστασης. Η μέση συγκέντρωση της σωματιδιακής μάζας για πρώτη περίοδο δειγματοληψίας (2007) ήταν της τάξης των $15.8 \pm 8.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ενώ το 2008 ήταν $23.9 \pm 10.3\%$. Και στις δυο περιπτώσεις το λεπτό κλάσμα δεν ξεπερνούσε το 45% της συνολικής μάζας (39.6% το 2007 και 42.4% το 2008). Οι συνολικές συγκεντρώσεις του 2008 ήταν χαμηλότερες από τις αντίστοιχες του 2007, για την πλειοψηφία των μετρούμενων συστατικών (Πίνακας 5.16). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας του 2007 έφτασαν στην περιοχή αέριες μάζες προερχόμενες από περιοχές με καύση βιομάζας, κατά συνέπεια οι συγκεντρώσεις πολλών συστατικών της ατμόσφαιρας ήταν πολύ υψηλές. Η δειγματοληψία του 2008 ήταν ανεπηρέαστη από ακραίες συγκεντρώσεις και οι συγκεντρώσεις ήταν αναμενόμενες για σταθμό υποβάθρου.

	PM ₁₀ (μg/m ³ , n=306) 2007		PM ₁ (μg/m ³ , n=48) 2007		PM ₁₀ (μg/m ³ , n=206) 2008		PM ₁ (μg/m ³ , n=43) 2008	
	Average	Stdev	Average	Stdev	Average	Stdev	Average	Stdev
OC	3.57	1.65	2.51	1.34	1.86	1.03	1.03	0.18
EC	0.41	0.22	0.32	0.19	0.31	0.20	0.29	0.04
Na⁺	2.89	1.72	0.03	0.03	1.46	1.29	0.07	0.16
Cl⁻	3.05	1.99	0.23	0.23	1.31	1.01	0.14	0.05
NH⁺	1.07	0.44	1.99	0.56	1.72	0.77	1.31	0.51
SO₄²⁻	6.57	2.78	6.33	2.18	4.62	2.63	4.54	1.92
Ca²⁺	3.82	0.79	0.37	0.24	0.85	1.13	0.06	0.05

Πίνακας 5.16: Μέσες συγκεντρώσεις και τυπική απόκλιση των σημαντικότερων συστατικών και ιόντων στο συνολικό κλάσμα (PM₁₀) και λεπτό κλάσμα (PM₁) τις δυο χρονιές.

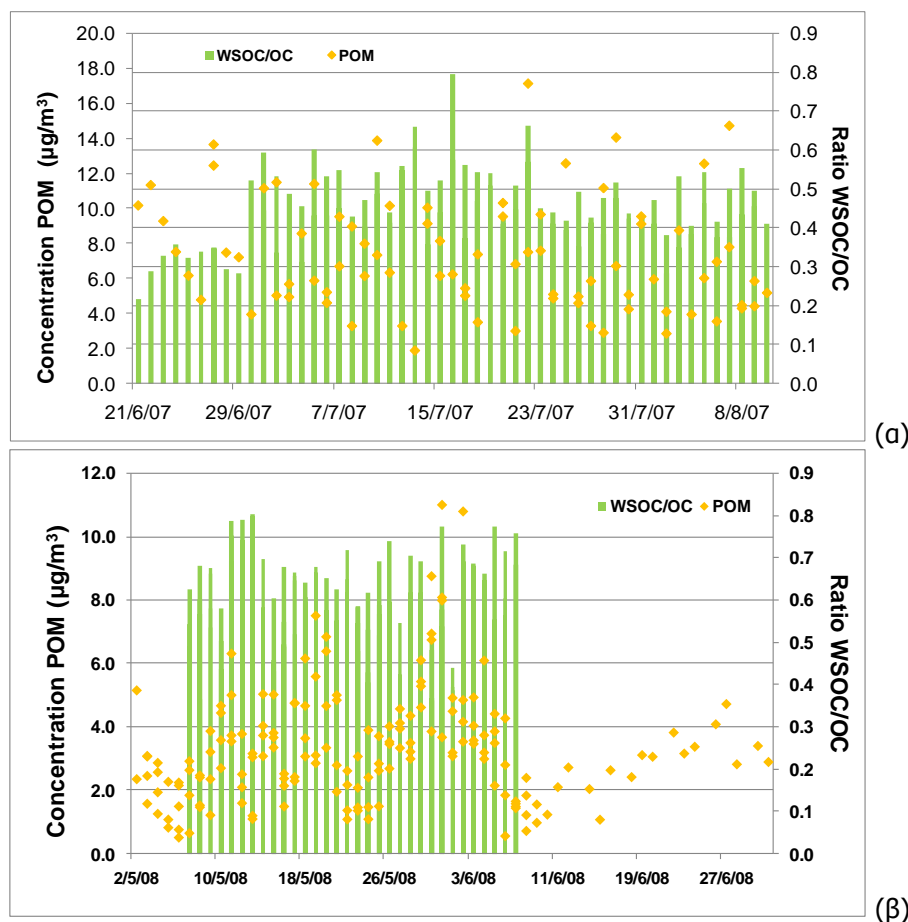
Το θειικό αμμώνιο εμφανίζει παρόμοια συμπεριφορά και τις δυο χρονιές, όπου αποτελούσε κατά μέσο όρο το $55.6 \pm 14\%$ του συνολικού κλάσματος της ανόργανης μάζας, με το $78.2 \pm 5\%$ των συνολικών θειικών να βρίσκονται στο λεπτό κλάσμα. Από την στιγμή που η συγκέντρωση του θειικού αμμωνίου παίζει σημαντικό ρόλο στις μετρήσεις των CCN, η χρονική διακύμανση της συγκέντρωσή του και τις δυο χρονιές, σε συνδυασμό με το κλάσμα μάζας του δίνονται στο Σχήμα 5.17. Η μέση τιμή του κλάσματος μάζας δεν διαφέρει σημαντικά στις δυο δειγματοληψίες, με τιμές 0.298 και 0.315 αντίστοιχα, γεγονός που αποδεικνύει ότι η αναλογία της χημικής σύστασης δεν διαφέρει σημαντικά στην περιοχή.



Σχήμα 5.17: Χρονική διακύμανση του θειικού αμμωνίου και του κλάσματος μάζας του (α) στην δειγματοληψία του 2007 και (β) στην δειγματοληψία του 2008.

Σημαντικός είναι όπως είδαμε και ο ρόλος του οργανικού κλάσματος στον σχηματισμό των CCN και πιθανότατα στην περαιτέρω ανάπτυξη των σταγόνων. Η συνολική οργανική σωματιδιακή μάζα (POM) υπολογίζεται από το γινόμενο της συγκέντρω-

σης του οργανικού άνθρακα (OC) με έναν συντελεστή μετατροπής, που προκύπτει από την αναλογία της μέσης μοριακής μάζας και της μάζας του άνθρακα σε οργανικά αερολύματα. Ο παράγοντας αυτός κυμαίνεται ανάμεσα στο 1.4, που χρησιμοποιείται για αστικά αερολύματα, και το 1.8 που χρησιμοποιείται για αερολύματα σε απομακρυσμένες περιοχές (Sciare et al., 2005). Οι Turpin et al. (2001) πρότειναν τις τιμές 1.6 ± 0.2 και 2.1 ± 0.2 για αστικά και μη-αστικά αερολύματα αντίστοιχα, με 40% υδατοδιαλυτό οργανικό άνθρακα. Στην παρούσα μελέτη η μέση τιμή του λόγου υδατοδιαλυτού προς οργανικό άνθρακα ήταν 0.57 το 2007 και 0.49 το 2008. Έτσι επιλέχτηκε ως συντελεστής μετατροπής για την συνολική οργανική μάζα το 1.9.



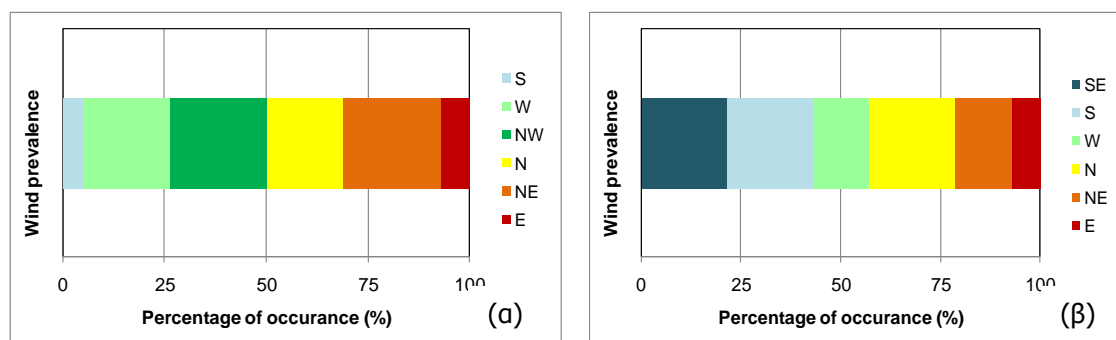
Σχήμα 5.18: Χρονική διακύμανση της συνολικής οργανικής μάζας και του λόγου υδατοδιαλυτού προς οργανικό άνθρακα (α) στην δειγματοληψία του 2007 και (β) στην δειγματοληψία του 2008.

Στο Σχήμα 5.18 παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση του λόγου υδατοδιαλυτού προς οργανικό άνθρακα και της συνολικής οργανικής μάζας στις δυο εντατικές δειγματοληψίες. Βλέπουμε ότι οι συγκεντρώσεις της συνολικής οργανικής μάζας στην δειγματοληψία του 2007 ήταν σχεδόν διπλάσιες από τις αντίστοιχες του 2008, με μέση τιμή 6.42 και $3.29 \mu\text{g}/\text{m}^3$, πιθανότατα λόγω της καύσης βιομάζας, ενώ ο λόγος

WSOC/OC δεν διέφερε σημαντικά. Στο σημείο αυτό τονίζουμε ότι ο λόγος αυτός είναι για το σύνολο των σωματιδίων, καθώς είδαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο ότι ο λόγος αυτός είναι πολύ υψηλότερος για το λεπτό κλάσμα (PM_{10}) των σωματιδίων.

5.6 Μελέτη των συγκεντρώσεων των CCN και του κλάσματος ενεργοποίησης με βάση την μετεωρολογία.

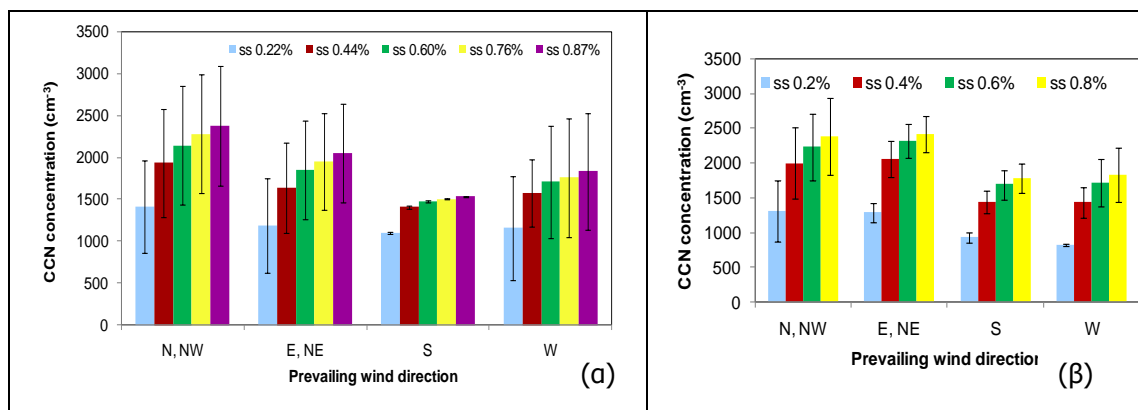
Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη ενότητα, παρατηρήθηκε σημαντική διακύμανση τόσο στις συγκεντρώσεις των CCN, όσο και στο κλάσμα ενεργοποίησης (CCN/CN). Ειδικά όσον αφορά το κλάσμα ενεργοποίησης, η διακύμανση αυτή γινόταν εμφανής μέσω της διασποράς των τιμών του κλάσματος ενεργοποίησης, στον εκάστοτε υπερκορεσμό όπου γινόταν η κάθε μέτρηση (Σχήμα 5.14). Πιθανότερη αιτία για τις διακυμάνσεις αυτές θεωρήθηκε η προέλευση των αερίων μαζών, με βάση την ταχύτητα και την διεύθυνση του ανέμου. Μέσω των ρетроπορειών των αερίων μαζών με βάση το μοντέλο HYSPLIT, προέκυψε το ποσοστό εμφάνισης των αερίων μαζών από τον κάθε γεωγραφικό τομέα (Σχήμα 5.19). Τα αποτελέσματα αυτά προέκυψαν από τον υπολογισμό των ρетроπορειών ανά 12ωρο, για τις ημέρες των δειγματοληψιών, τόσο του 2007 όσο και του 2008. Βλέπουμε ότι υπάρχει μια σημαντική διαφορά στα δυο διαγράμματα, καθώς στην δειγματοληψία του 2008 αυξήθηκε σημαντικά το ποσοστό εμφάνισης αερίων μαζών από τον Νότιο τομέα, και δεν υπήρχαν αέριες μάζες από τα Βορειοδυτικά.



Σχήμα 5.19: Συχνότητα εμφάνισης της κάθε διεύθυνσης του ανέμου κατά την δειγματοληψία (α) του 2007 και (β) του 2008.

Έχοντας βρει την διεύθυνση του ανέμου που επικρατούσε κάθε ημέρα κατά την διάρκεια των μετρήσεων, μελετήθηκαν οι συγκεντρώσεις των πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων για κάθε γεωγραφικό τομέα, στον κάθε υπερκορεσμό. Τα αποτελέσματα δίνονται στο Σχήμα 5.20 όπου μαζί με τις μέσες συγκεντρώσεις και την τυπική απόκλιση των τιμών. Βλέπουμε ότι οι συγκεντρώσεις είναι παρόμοιες και για τις δυο χρονιές, με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις να εμφανίζονται, όπως αναμένεται, στον

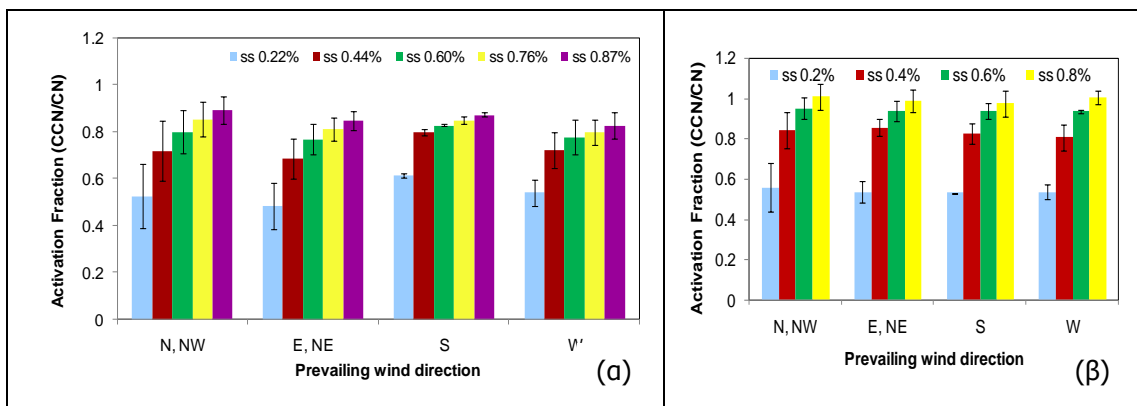
Βορειοδυτικό και Βορειοανατολικό τομέα και τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις να εμφανίζονται στο Νότιο και Δυτικό τομέα. Είναι επίσης εμφανές ότι στον Βορειοδυτικό τομέα, τόσο το 2007 όσο και το 2008, υπάρχει σημαντική τυπική απόκλιση ανάμεσα στις τιμές. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στο γεγονός ότι μερικές φορές η εμφάνιση αερίων μαζών από τα Βορειοδυτικά ήταν σε συνδυασμό με ανάμιξη αερίων μαζών από την ελεύθερη τροπόσφαιρα, οπότε και μειώνονταν οι συγκεντρώσεις. Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις εμφανίζονται στον Νότιο και Δυτικό τομέα, με τις συγκεντρώσεις του Νότιου τομέα να εμφανίζουν τις μικρότερες τυπικές αποκλίσεις. Οι χαμηλές αυτές τυπικές αποκλίσεις οφείλονται και στην χαμηλή συχνότητα εμφάνισης Νοτίων ανέμων κατά την διάρκεια της εντατικής δειγματοληψίας του 2007. Τέλος βλέπουμε ότι σε σχέση με τους διαφορετικούς υπερκορεσμούς, οι τιμές των συγκεντρώσεων στους υψηλούς υπερκορεσμούς (0.6-1%) δεν διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους, καθώς η διαφορά τους δεν ξεπερνάει το 10.5% το 2007 και το 7% το 2008. Αντίθετα, η διαφορά των συγκεντρώσεων ανάμεσα στον χαμηλότερο και τον υψηλότερο υπερκορεσμό είναι 42% το 2007 και 49% το 2008.



Σχήμα 5.20: Συγκεντρώσεις των CCN ανάλογα με την διεύθυνση των αερίων μαζών κατά την δειγματοληψία (α) του 2007 και (β) του 2008.

Παρόμοια μελέτη με βάση την διεύθυνση των αερίων μαζών πραγματοποιήθηκε και για το κλάσμα ενεργοποίησης. Στο Σχήμα 5.21 δίνονται οι μέσες τιμές του κλάσματος ενεργοποίησης με τις τυπικές αποκλίσεις, ανάλογα με την προέλευση των αερίων μαζών και ανά υπερκορεσμό. Στο διάγραμμα αυτό βλέπουμε ότι στην δειγματοληψία του 2007, το κλάσμα ενεργοποίησης στους χαμηλούς υπερκορεσμούς ήταν μεγαλύτερο όταν οι αέριες μάζες προέρχονταν από τις λιγότερο επιβαρυμένες περιοχές του νότου. Κάτι τέτοιο δεν ήταν ευδιάκριτο στο πείραμα του 2008, όπου ο λόγος παραμένει σταθερός. Είναι επίσης εμφανές ότι οι τιμές του κλάσματος ενεργοποίησης ήταν υψηλότερες το 2008, γεγονός που οφείλεται πιθανότατα στην απουσία συγκεκριμένων έντονων φαινομένων, οπότε οι μετρήσεις ήταν κυρίως υποβάθρου. Όσον

αφορά τους υψηλότερους υπερκορεσμούς, ο λόγος CCN/CN παραμένει πρακτικά σταθερός και πολύ κοντά στην μονάδα εφόσον είδαμε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό των σωματιδίων ενεργοποιείται, ανεξαρτήτως της προέλευσης των αερίων μαζών. Τέλος, όπως είναι αναμενόμενο και από την διακύμανση των συγκεντρώσεων, η απόκλιση των τιμών του κλάσματος ενεργοποίησης είναι μεγάλη για τις αέριες μάζες που προέρχονται από τα Βορειοδυτικά και τα Βορειοανατολικά. Αυτό συμβαίνει κυρίως γιατί σωματίδια που προέρχονται από βιομηχανοποιημένες περιοχές περιέχουν μεγάλο αριθμό μικρών σωματιδίων, ποσοστό των οποίων δεν ενεργοποιείται, ούτε και σε υψηλές τιμές υπερκορεσμού. Και πάλι οι χαμηλότερες τιμές τυπικής απόκλισης εμφανίζονται στον Νότιο τομέα το 2007 λόγω χαμηλής συχνότητας εμφάνισης, η οποία το 2008 ήταν μεγαλύτερη.



Σχήμα 5.21: Κλάσμα ενεργοποίησης των CCN ανάλογα με την διεύθυνση των αερίων μαζών κατά την δειγματοληψία (α) του 2007 και (β) του 2008.

Δεν συμβαίνει το ίδιο για τις αέριες μάζες που προέρχονται από τα Νότια και τα Δυτικά, όπου οι αποκλίσεις των τιμών του κλάσματος ενεργοποίησης είναι μικρές και είναι όλες γύρω στο 0.9, για όλους του υπερκορεσμούς (εκτός φυσικά του χαμηλότερου). Τέλος βλέπουμε ότι σε σχέση με τους διαφορετικούς υπερκορεσμούς, το κλάσμα ενεργοποίησης στους υψηλούς υπερκορεσμούς (0.6-1%) δεν διαφέρει σημαντικά, καθώς η διαφορά τους δεν ξεπερνάει το 8.9% το 2007 και το 5.3% το 2008. Αντίθετα, η διαφορά των συγκεντρώσεων ανάμεσα στον χαμηλότερο και τον υψηλότερο υπερκορεσμό είναι 38.7% το 2007 και 45.7% το 2008.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΚΛΑΣΜΑΤΟΣ ΚΑΙ CCN

6.1 Σύγκριση υπολογιζόμενων και μετρούμενων συγκεντρώσεων πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων

Η απόδοση της θεωρίας Köhler στον υπολογισμό της συγκέντρωσης των πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων δοκιμάζεται από το λεγόμενο «κλείσιμο των CCN». Πρόκειται ουσιαστικά για την σύγκριση των μετρούμενων συγκεντρώσεων CCN και των προβλεπόμενων τιμών που προκύπτουν από τις μετρήσεις κατανομής μεγέθους των σωματιδίων και της συνολικής χημικής σύστασης του αερολύματος. Ως επιτυχημένη θεωρείται μια μελέτη στην οποία οι δυο αυτές ποσότητες είναι συγκρίσιμες, μέσα στα όρια αβεβαιότητας των μετρήσεων.

Πριν από κάθε υπολογισμό των προβλεπόμενων τιμών συγκέντρωσης ελέγχονταν προσεκτικά τα στάδια μετάβασης του μηχανήματος, από τον ένα υπερκορεσμό στον άλλο, ώστε να ελαχιστοποιούνται τα παρατηρούμενα συστηματικά σφάλματα. Το διάστημα κάθε 6λεπτου υπερκορεσμού εξεταζόταν για (1) ελάχιστες διακυμάνσεις στην διαφορά θερμοκρασίας του θαλάμου ροής και (2) σταθερότητα στις ροές. Οι θερμοκρασιακές διακυμάνσεις, εάν είναι αρκετά μικρές, δεν έχουν αντίκτυπο στον υπερκορεσμό του μηχανήματος και στο «κλείσιμο» (Ervens et al., 2007). Εφόσον πληρούνταν και τα δυο παραπάνω κριτήρια, υπολογιζόταν ο μέσος όρος των συγκεντρώσεων των μετρούμενων πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων για τα 2-3 τελευταία λεπτά του κάθε υπερκορεσμού και υπολογιζόταν η προβλεπόμενη συγκέντρωσή τους (Medina et al., 2007). Από τις κατανομές μεγέθους των σωματιδίων έγινε χρήση μόνο όσων συνέπιπταν χρονικά με τις μετρήσεις των CCN και λήφθηκε ο μέσος όρος τους. Ο υπολογισμός των ιδιοτήτων των CCN που σχετίζονταν με την χημική σύσταση έγινε από την ανάλυση των αντίστοιχων τετράωρων φίλτρων, όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή της ενότητας. Το μεγαλύτερο μέρος του ανόργανου υδατοδιαλυτού κλάσματος, όπως είδαμε και προηγουμένως, ήταν θειικό αμμώνιο ($\text{gr}_{\text{eqs}_{\text{NH}_4}}/\text{gr}_{\text{eqs}_{\text{SO}_4}}=0.93$) ενώ τα υπόλοιπα ανόργανα συστατικά όπως τα νιτρικά και τα χλωριούχα δεν λαμβάνονται υπόψη, καθώς η συγκέντρωσή τους ήταν πολύ χαμηλή καθ' όλη την διάρκεια των μετρήσεων. Επομένως θεωρήσαμε ότι το αερόλυμα αποτελεί μίγμα θειικού αμμωνίου και οργανικών, και υπολογίστηκε το κλάσμα μάζας του θειικού αμμωνίου ε_s (Εξίσωση 2). Με βάση την χημική σύσταση που προέκυψε, υπολο-

γίστηκε από την θεωρία Köhler ο κρίσιμος υπερκορεσμός S_c κάθε σωματιδίου με διάμετρο d :

$$S_c = \left[\frac{256}{27} \left(\frac{M_w \sigma}{RT \rho_w} \right)^3 \left(\frac{\rho_w}{M_w} \right) \left(\frac{M_s}{\rho_s} \varepsilon_s v_s + \frac{M_o}{\rho_o} \varepsilon_o v_o \right)^{-1} d^{-3} \right]^{1/2} \quad (\text{Εξίσωση 4})$$

Όπως ακριβώς έγινε και στην περίπτωση του αερολύματος βαθμονόμησης του χλωριούχου νατρίου, ο παράγοντας δραστηριότητας van't Hoff των θειικών, v_s , υπολογίζεται ως γινόμενο $\nu\Phi$, όπου $\nu=3$ και το Φ υπολογίζεται από το μοντέλο δραστηριότητας του Pitzer (Pitzer, 1973), για την συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας στο κρίσιμο σημείο. Τα M_o , ρ_o , και ε_o στην εξίσωση αυτή είναι το μοριακό βάρος, η πυκνότητα, το κλάσμα μάζας και ο παράγοντας δραστηριότητας van't Hoff του υδατοδιαλυτού οργανικού κλάσματος, αντίστοιχα.

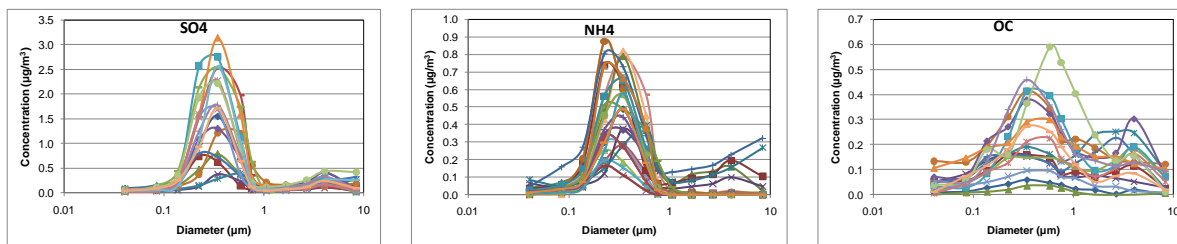
Η πρόβλεψη των συγκεντρώσεων των πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων για μια μελέτη «κλεισίματος CCN» συνεπάγεται τον υπολογισμό του κρίσιμου υπερκορεσμού για κάθε τάξη μεγέθους της κατανομής μεγέθους του αερολύματος, χρησιμοποιώντας την προσδιοριζόμενη χημική σύσταση (Εξ.2). Κατά την εφαρμογή της Εξίσωσης 4, εξετάζονται οι εξής δυο περιπτώσεις: (α) υποθέτοντας αρχικά ότι το οργανικό κλάσμα είναι αδιάλυτο, δηλ. $\varepsilon_o = 0$, και (β) θεωρώντας ότι το 70% των οργανικών είναι υδατοδιαλυτά (όπως προκύπτει και από το ισοζύγιο άνθρακα από τα εκχυλισμένα φίλτρα), δηλ. $\varepsilon_o = 0.7(1-\varepsilon_s)$, όπου $(1-\varepsilon_s)$ το κλάσμα μάζας των οργανικών στα αιωρούμενα σωματίδια. Στην πραγματικότητα η διαλυτότητα 70% των οργανικών είναι ένα ανώτατο όριο για το υδατοδιαλυτό οργανικό κλάσμα, εφόσον το ποσό του νερού που είναι διαθέσιμο στα CCN είναι συνήθως πολύ λιγότερο από αυτό που υπολογίζεται μέσω της εκχύλισης φίλτρων για τον προσδιορισμό του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα. Στην Εξίσωση 4 χρησιμοποιούμε $\rho_o = 1500 \text{ kg/m}^3$ (Kostenidou et al., 2007) και $M_o \sim 200$, τιμές που είναι σύμφωνες με αυτές που εξάγονται μέσω της θεωρίας Köhler για την ανάλυση δειγμάτων για υδατοδιαλυτό άνθρακα, που συλλέχθηκαν από διάφορες πηγές (Asa-Awuku et al., 2007; Asa-Awuku et al., 2008; Engelhart et al., 2008; Asa-Awuku et al., 2009).

Supersat. (%)	WSOC/OC=0				WSOC/OC=0.7			
(data points)	CCN _{pred} /CCN _{meas}		R ²		CCN _{pred} /CCN _{meas}		R ²	
0.2 (261),(238)	0.85	0.89	0.92	0.84	0.98	0.98	0.89	0.86

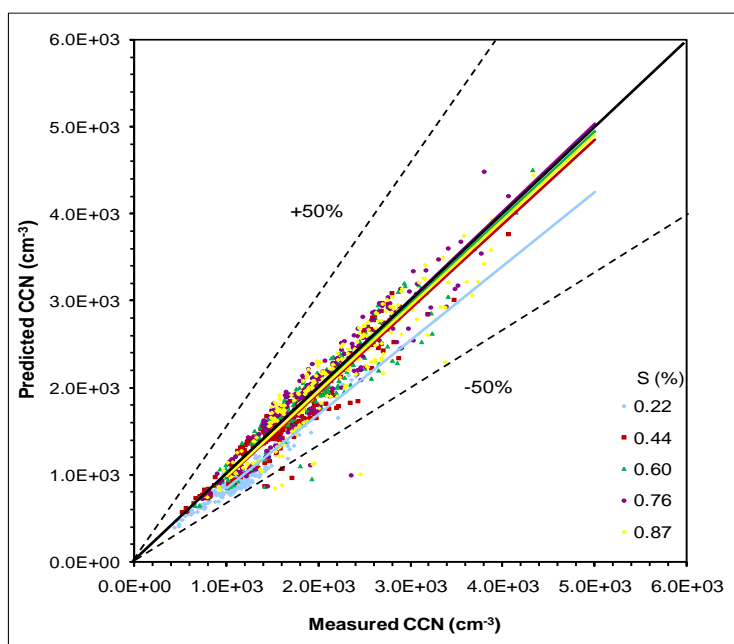
0.4 (265),(186)	0.97	0.88	0.91	0.95	1.07	0.96	0.87	0.94
0.6 (265),(187)	0.99	0.89	0.91	0.94	1.07	0.94	0.87	0.94
0.8 (265),(185)	1.01	0.88	0.91	0.94	1.07	0.94	0.87	0.93
1 (266)	0.98		0.88		1.04		0.87	

Πίνακας 6.1: Στατιστικά στοιχεία της σύγκρισης μετρούμενων και υπολογιζόμενων τιμών CCN για το 2007 (αριστερά) και το 2008 (δεξιά).

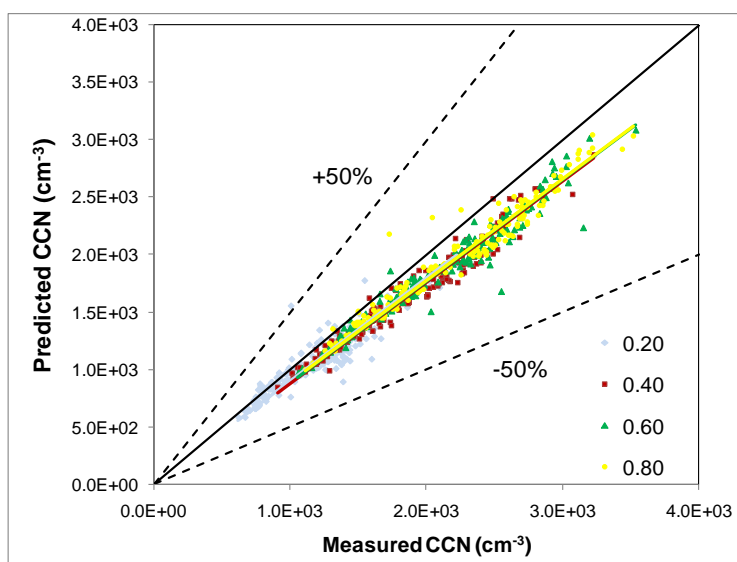
Στον Πίνακα 6.1 δίνονται τα στατιστικά στοιχεία της σύγκρισης και για τις δυο χρονιές, τόσο χωρίς τον υπολογισμό των υδατοδιαλυτών οργανικών, όσο και θεωρώντας το 70% του οργανικού άνθρακα υδατοδιαλυτό, ενώ στο Σχήμα 6.3 δείχνει τις προβλεπόμενες έναντι των μετρούμενων συγκεντρώσεων CCN για την εντατική δειγματοληψία του 2007 και του 2008 αντίστοιχα. Βλέπουμε ότι όσον αφορά την σύγκριση των τιμών, το «κλείσιμο» των CCN είναι πολύ επιτυχημένο, σε ποσοστό απόκλισης από το ιδανικό κατά μόνο $3.4 \pm 11\%$ το 2007 και $9.9 \pm 6\%$ το 2008. Για τον χαμηλότερο υπερκορεσμό (0.22%), υπάρχει ένα συστηματικό σφάλμα ($\sim 15\%$ το 2007 και 8% το 2009) που οδηγεί σε υποεκτίμηση της προβλεπόμενης συγκέντρωσης CCN. Το σφάλμα αυτό είναι μεγαλύτερο το 2008 για τον 0.4% υπερκορεσμό (13%). Η υποεκτίμηση αυτή για τον χαμηλό υπερκορεσμό οφείλεται πιθανότατα στο ότι δεν λαμβάνεται υπόψη στον υπολογισμό το διαλυτό οργανικό κλάσμα. Οι αποκλίσεις της προσδιοριζόμενης συνολικής χημικής σύστασης (PM_{10}) από αυτήν που ισχύει για τα μεγέθη που είναι παρόμοια με το μέγεθος των CCN ($\sim 100\text{nm}$ σε υπερκορεσμό 0.2%) είναι δυνατές, αλλά όχι πιθανές, καθώς i) το αερόλυμα αναμιγνύεται εσωτερικά οπότε η σύσταση δεν αλλάζει σημαντικά ανάμεσα στα PM_{10} και PM_{100} (δηλ. 700 nm και 1.7 μm διάμετρο κινητικότητας αντίστοιχα, υποθέτοντας ότι τα σωματίδια είναι σφαιρικά με πυκνότητα $\sim 2000 \text{ kg/m}^3$; DeCarlo et al., 2004), ii) η λογαριθμοκανονική κατανομή των σωματιδίων στο εύρος μεγεθών 100-500 nm είναι αξιοσημείωτα σταθερή, υποδηλώνοντας την κοινή παραγωγή και διαδικασία γήρανσης για το συγκεκριμένο εύρος μεγέθους, και iii) μακροπρόθεσμες μελέτες της χημικής σύστασης κατά μέγεθος, των ανόργανων αλάτων και του οργανικού άνθρακα στην περιοχή εμφανίζουν παρόμοια μεταβλητότητα της κατά μέγεθος σύστασης, με την ύπαρξη μιας κύριας κορυφής στα 0.346 μm (δηλ. 240 nm διάμετρο κινητικότητας) (Σχήμα 6.2).



Σχήμα 6.2: Κατά μέγεθος κατανομή κυριότερων ανόργανων συστατικών και του οργανικού άνθρακα των αερολυμάτων, για διαφορετικές ημέρες του έτους.



(α)

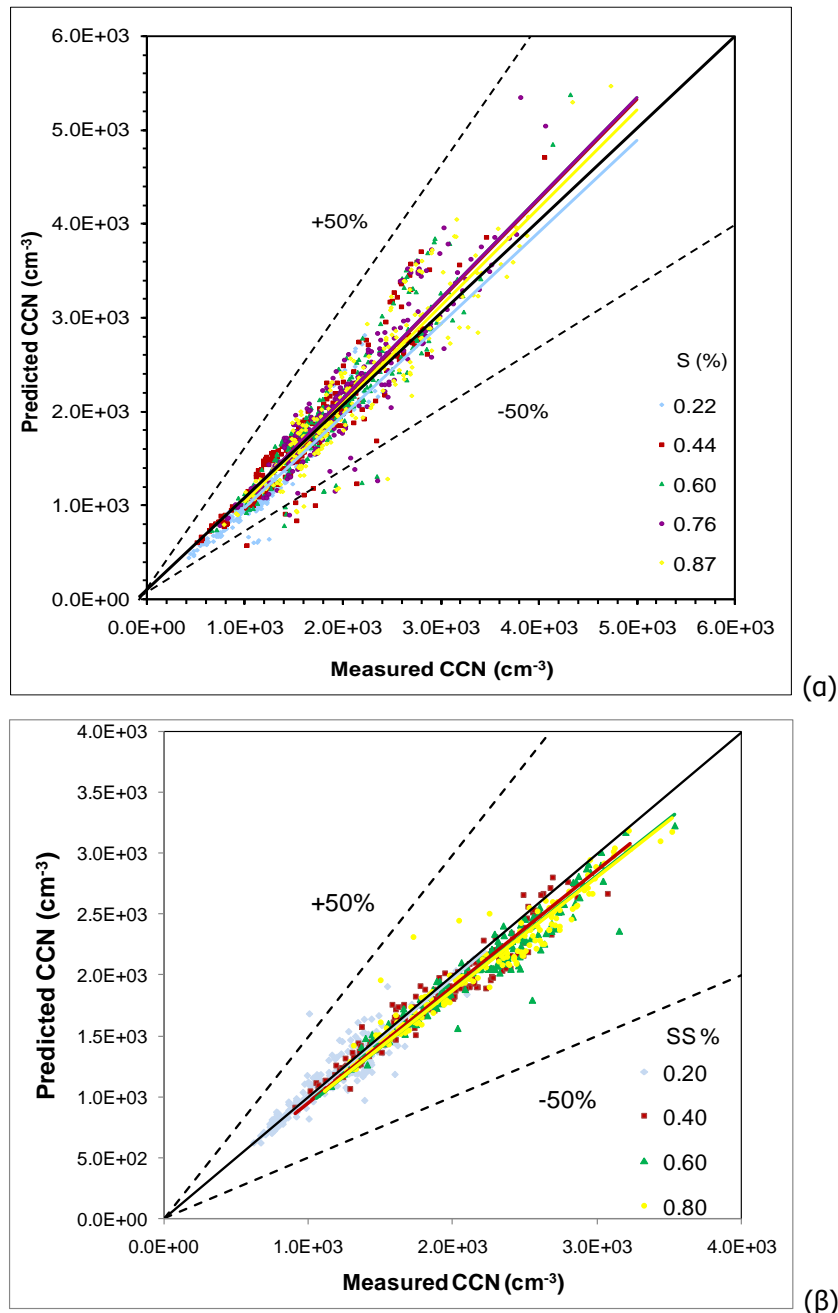


(β)

Σχήμα 6.3: Υπολογιζόμενες και μετρούμενες συγκεντρώσεις CCN χωρίς να υπολογίζονται τα υδατοδιαλυτά οργανικά (α) το 2007 και (β) το 2008.

Εφόσον στους υπολογισμούς των CCN συμπεριληφθεί και το υδατοδιαλυτό οργανικό κλάσμα, δεν επηρεάζεται σημαντικά το σφάλμα στο «κλείσιμο», καθώς από

3.4±11% πάει στο 1.9±15% για το 2007 και από 8±9.7% πάει στο 3.3±8% το 2008 (Σχήμα 6.4). Αυτό που αλλάζει σημαντικά είναι το συστηματικό σφάλμα υποεκτίμησης των πυρήνων συμπύκνωσης στους χαμηλούς υπερκορεσμούς, το οποίο μειώνεται από 15 στο μόλις 2% και για τις δυο χρονιές (Πίνακας 6.1).



Σχήμα 6.4: Υπολογιζόμενες και μετρούμενες συγκεντρώσεις CCN θεωρώντας το 70% των οργανικών υδατοδιαλυτά (α) το 2007 και (β) το 2008.

Εντούτοις στους υψηλούς υπερκορεσμούς το «κλείσιμο» χειροτερεύει και τις δυο χρονιές. Το μεν 2007 παρατηρείται υπερεκτίμηση των πυρήνων κατά 7%, πιθανότατα λόγω της διαφορετικής σύστασης των μικρών σωματιδίων του αερολύματος (30-100 nm) από τα μεγαλύτερα σωματίδια (~100 nm και πάνω). Η ύπαρξη ενός ξε-

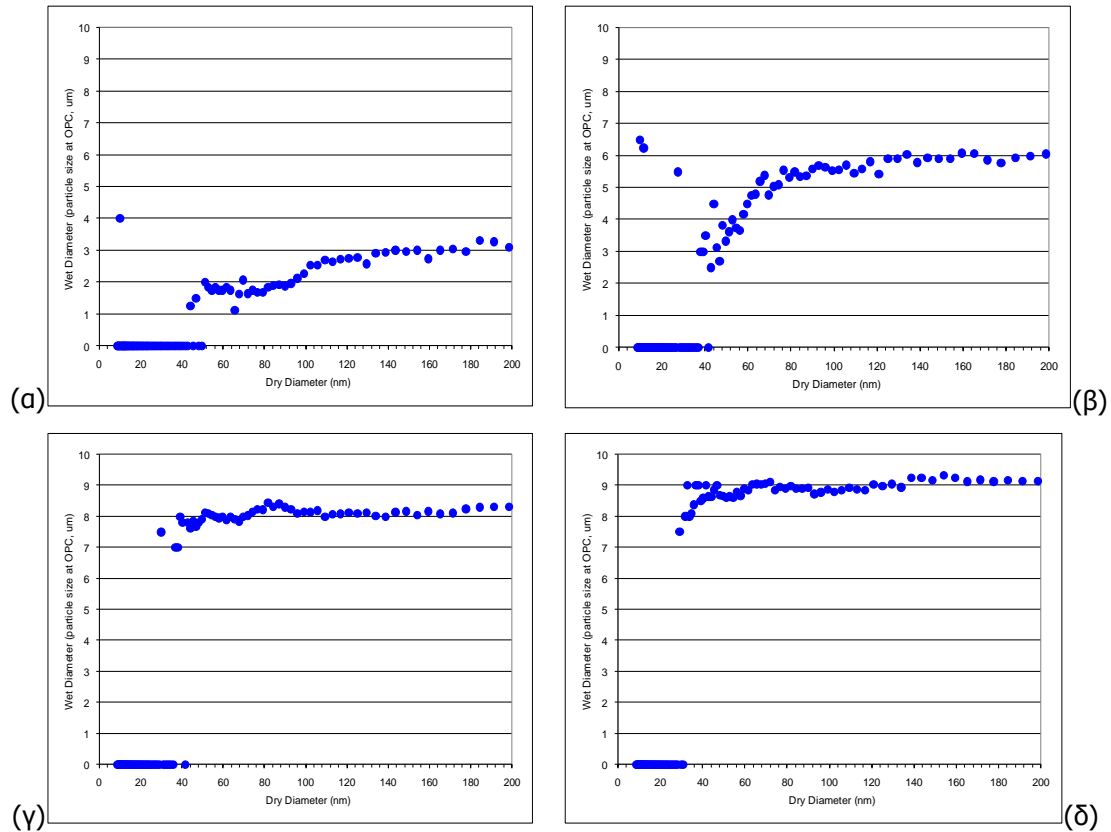
χωριστού και ποικίλου υπέρλεπτου (ultrafine) κλάσματος στην τάξη μεγέθους των CCN (Σχήμα 5.15, 3/8/07 και 25/9/07) ενισχύει την εγκυρότητα αυτής της υπόθεσης. Υποθέτοντας ότι η υπερεκτίμηση οφείλεται αποκλειστικά στην υπερεκτίμηση του κλάσματος των θειικών (και ότι το 70% των οργανικών παραμένει υδατοδιαλυτό), απαιτείται μια μείωση κατά 10% για να εξηγήσει αυτό το συστηματικό σφάλμα. Μετρήσεις της κατά μέγεθος χημικής σύστασης μπορούν να επιβεβαιώσουν ότι πράγματι συμβαίνει αυτό, και το γεγονός αυτό θα αποτελέσει τον στόχο μέλλουσας μελέτης. Το 2008 διαφοροποιείται λίγο η κατάσταση στο «κλείσιμο», καθώς βλέπουμε ότι μειώνεται μεν σημαντικά η διασπορά των σημείων ($R^2=0.94$), παρατηρείται όμως αύξηση της υποεκτίμησης των CCN κατά 7%. Το γεγονός αυτό πιθανότατα να οφείλεται στην μη ολοκληρωμένη σωματιδιακή κατανομή, όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως. Γενικά όμως, τα ποσοστά απόκλισης από το ιδανικό είναι χαμηλά και το «κλείσιμο» των πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων είναι πολύ ικανοποιητικό.

6.2 Ευαισθησία σε παραμέτρους του αερολύματος

Σε αυτό το κομμάτι εξετάζεται η ευαισθησία του «κλείσιματος» των πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων στις ιδιότητες του αερολύματος που ελήφθησαν υπόψη, όπως για παράδειγμα την πυκνότητα των οργανικών και αβεβαιότητες των μετρήσεων της σύστασης του αερολύματος, καθώς και αβεβαιότητες στις βαρυμετρικές μετρήσεις (π.χ. αβεβαιότητες στην μάζα, στο κλάσμα μάζας). Γενικά παρατηρείται ότι μια αύξηση της τάξης του 10% της πυκνότητας των οργανικών βελτιώνει την απόκλιση των προβλεπόμενων και των μετρούμενων CCN (+2%), και το ίδιο αποτέλεσμα έχει και η αύξηση της μάζας του θειικού αμμωνίου κατά 7%. Η βελτίωση στο «κλείσιμο» των πυρήνων συμπύκνωσης μέσω της μεταβολής αυτής είναι ακόμα εντονότερη για τον χαμηλότερο υπερκορεσμό (+5%), ενώ τα αντίστοιχα σφάλματα ($CCN_{\text{προβλεπ}} - CCN_{\text{μετρουμ}}$ προς $CCN_{\text{μετρουμ}}$) είναι -2.9 ± 15 και $-3.4 \pm 14\%$. Αντίστοιχα, μια μείωση κατά 10% της πυκνότητας των οργανικών έχει παρόμοιο αντίκτυπο στο «κλείσιμο» (-2%) με την μείωση κατά 7% της μάζας του θειικού αμμωνίου, αποτέλεσμα που είναι για ακόμα μια φορά πιο εμφανές στον χαμηλότερο υπερκορεσμό. Αθροιστικά, μεταβολή $\pm 10\%$ στην πυκνότητα των οργανικών, καθώς και μεταβολή $\pm 7\%$ της μάζας του θειικού αμμωνίου, που προσδιορίζεται μέσω χημικής ανάλυσης, δεν επηρεάζουν σημαντικά την σύγκριση προβλεπόμενων και μετρούμενων τιμών πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων.

6.3 Κινητική του ρυθμού ανάπτυξης των σταγόνων

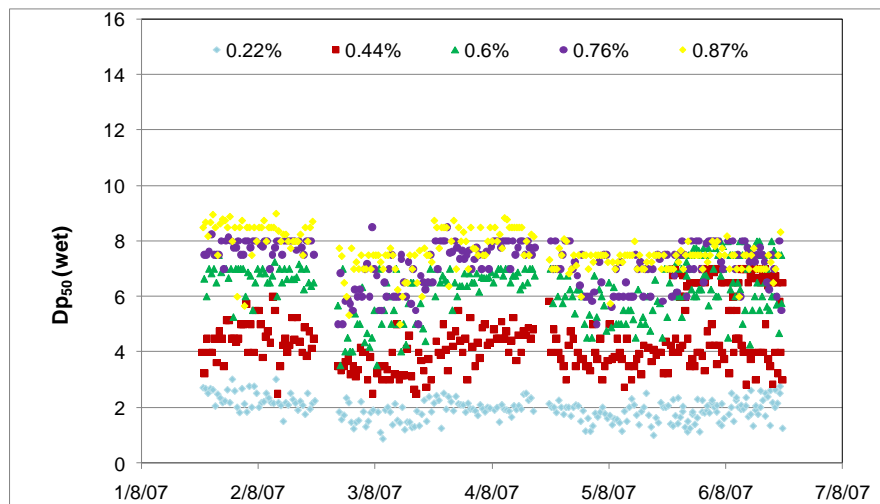
Κατά την μελέτη της κατά μέγεθος κατανομής των πυρήνων συμπύκνωσης, εκτός από την ξηρή διάμετρο $D_{p,50}$, προσδιοριζόταν ταυτόχρονα και η διάμετρος των σταγόνων, όπως αυτή μετρούταν κατά την έξοδό τους από τον θάλαμο συμπύκνωσης. Ενδεικτικές καμπύλες της διαμέτρου των σταγόνων, σε σχέση με την ξηρή διάμετρο των σωματιδίων δίνονται στο Σχήμα 6.5, για διαφορετικούς υπερκορεσμούς.



Σχήμα 6.5: Σχέση ξηρής διαμέτρου σωματιδίων και διαμέτρου σταγονιδίων σε υπερκορεσμό 0.2% (α), 0.4% (β), 0.6% (γ) και 08% (δ).

Από το σχήμα αυτό βλέπουμε ότι όσο αυξάνεται ο υπερκορεσμός μέσα στον θάλαμο συμπύκνωσης, τόσο αυξάνεται και το μέγεθος των σταγόνων που εξέρχονται από τον θάλαμο. Παρόλ' αυτά όμως, στους υψηλούς υπερκορεσμούς οι διαμέτροι των σταγόνων δεν διαφέρουν πολύ μεταξύ τους, πιθανότατα επειδή οι σταγόνες προσεγγίζουν μια μέγιστη τιμή η οποία δεν μεταβάλλεται σημαντικά ακόμα και σε υψηλούς υπερκορεσμούς. Επίσης είναι εμφανές ότι όσο αυξάνεται ο υπερκορεσμός, τόσο μικρότερη είναι η ξηρή διάμετρος των σωματιδίων που σχηματίζουν σταγόνες, καθώς τα σωματίδια προσλαμβάνουν γρηγορότερα υδρατμούς και ενεργοποιούνται ταχύτερα. Από τις καμπύλες αυτές μπορεί επίσης να προσδιοριστεί η διάμετρος των σταγόνων στο σημείο που έχει ενεργοποιηθεί ο μισός πληθυσμός των σωματιδίων $D_{p,50}(wet)$, η

χρονική διακύμανση της οποίας φαίνεται στο Σχήμα 6.6 για το διάστημα του Αυγούστου 2007. Βλέπουμε για μια ακόμη φορά ότι όσο αυξάνεται ο υπερκορεσμός τόσο μεγαλώνει και η διάμετρος της σταγόνας στο σημείο όπου έχει ενεργοποιηθεί ο μισός πληθυσμός των σωματιδίων. Οι χαμηλότερες τιμές εμφανίζονται για τον χαμηλότερο υπερκορεσμό, ενώ φαίνεται επίσης πιο ξεκάθαρα ότι από τον υπερκορεσμό του 0.8% και έπειτα, δεν υπάρχει μεγάλη διαφοροποίηση στο μέγεθος των σταγόνων, γεγονός που ενισχύει την υπόθεση ότι η πλειοψηφία των σωματιδίων ενεργοποιείται κοντά σε αυτόν τον υπερκορεσμό.

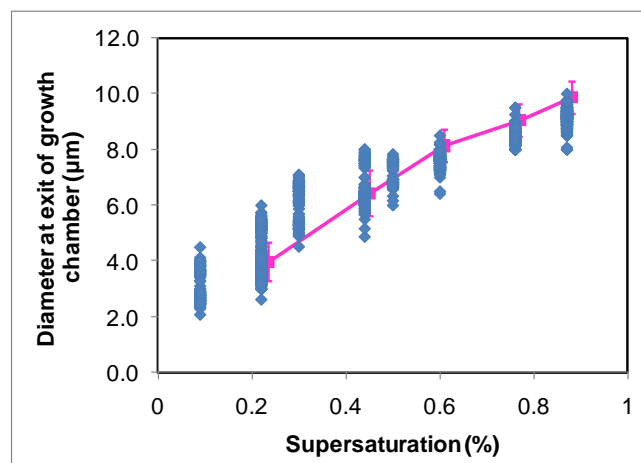


Σχήμα 6.6: Χρονική διακύμανση της διαμέτρου των σταγονιδίων $D_{p50}(wet)$ τον Αύγουστο του 2007.

Τέλος, θελήσαμε να εξετάσουμε τον ρόλο του οργανικού κλάσματος στον ρυθμό ανάπτυξης των πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων και τον σχηματισμό νεφροσταγονιδίων. Παρά το γεγονός ότι το διαλυτό κλάσμα (ανόργανο και οργανικό) ρυθμίζει την δραστηριότητα των πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων, το αδιάλυτο οργανικό κλάσμα μπορεί επίσης να επηρεάσει τον σχηματισμό των σταγόνων, μεταβάλλοντας τον ρυθμό με τον οποίο οι υδρατμοί προσλαμβάνονται από σταγόνες που είναι υπό ανάπτυξη (Asa-Awuoku, 2009). Ο οπτικός μετρητής σωματιδίων (OPC) του καταμετρητή πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων παρέχει μια επιπλέον πληροφορία που αφορά στο μέγεθος των ενεργοποιημένων σταγονιδίων όπως αυτά εξέρχονται από τον θάλαμο ανάπτυξης. Με την χρήση της πληροφορίας αυτής μπορεί να εκτιμηθεί η επίδραση των οργανικών στον ρυθμό πρόσληψης των υδρατμών από τα αναπτυσσόμενα CCN, χρησιμοποιώντας μια μέθοδο η οποία ονομάζεται "Threshold Droplet Growth Analysis" (TDGA). Σε αυτήν την περίπτωση, τα μεγέθη των σταγόνων που προκύπτουν από τους ενεργοποιημένους πυρήνες συμπύκνωσης συννέφων περιβάλλοντος συγκρίνονται με τις σταγόνες αερολύματος καθαρού χλωριούχου νατρίου. Από την στιγμή που

το NaCl (όπως και τα υπόλοιπα άλατα βαθμονόμησης, π.χ. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) είναι εξαιρετικά υγροσκοπικό, οι υδρατμοί δεν θα βρίσκουν σημαντική αντίσταση κατά την διάρκεια της διαδικασίας λήψης νερού από τις σταγόνες και αυτές θα μεγαλώνουν όσο το δυνατό γρηγορότερα.

Με τον τρόπο αυτό προκύπτει ο πρότυπος «ταχύς ρυθμός ανάπτυξης» με τον οποίο στην συνέχεια μπορεί να συγκριθεί ο ρυθμός ανάπτυξης του περιβάλλοντος αερούλου. Επιπλέον, επιλέχθηκαν τα σωματίδια χλωριούχου νατρίου με κρίσιμο υπερκορεσμό ίσο με τον υπερκορεσμό του μηχανήματος (δηλαδή ξηρή διάμετρο D_{p50}) έτσι ώστε να προσδιοριστεί το μικρότερο δυνατό μέγεθος, D_{pmin} ενεργοποιημένων σταγόνων με κινητική ταχύ ρυθμού ανάπτυξης. Η ενεργοποίηση των σωματιδίων περιβάλλοντος, που καλύπτουν μεγάλο εύρος μεγέθους, θα εμφανίζει ένα επίσης ευρύ φάσμα μεγέθους σταγόνων, οι οποίες όμως θα πρέπει να είναι όλες μεγαλύτερες από το D_{pmin} για όλο το εύρος των θεωρούμενων υπερκορεσμών, εφόσον η διαδικασία λήψης υδρατμών γίνεται με τον ίδιο ρυθμό όπως στο NaCl. Εάν το μέγεθος των σχηματιζόμενων σταγόνων που προκύπτουν από το περιβάλλον αερόλυμα είναι στατιστικά χαμηλότερο από τα μεγέθη των σταγόνων που σχηματίζονται από το αερόλυμα καθαρού χλωριούχου νατρίου, τότε η παρουσία του οργανικού κλάσματος όντως θα καθυστερεί και τον ρυθμό ανάπτυξης των σταγόνων. Επακόλουθη μοντελοποίηση των δεδομένων της κινητικής του ρυθμού ανάπτυξης θα μπορεί να εκφράσει την καθυστέρηση του ρυθμού ανάπτυξης με τον όρος ενός συντελεστή που να αντιστοιχεί στην αποδοτικότητα της ανάπτυξης των σταγόνων μέσω πρόσληψης νερού (Ruehl et al., 2008; Asa-Awuku et al., 2009).



Σχήμα 6.7: Μεγέθη των σταγόνων των πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων στους διάφορους υπερκορεσμούς.

Στο Σχήμα 6.7 εμφανίζονται τα αποτελέσματα της εφαρμογής της μελέτης TDGA στα δεδομένα ρυθμού ανάπτυξης των σταγόνων, για όλη την χρονική περίοδο μετρή-

σεων. Σε συμφωνία με την θεωρία (Lance et al., 2006) βλέπουμε ότι τα μεγέθη των σταγόνων αυξάνονται, όπως είδαμε και προηγουμένως, καθώς αυξάνεται και ο υπερκορεσμός. Η σταθερή γραμμή αντιπροσωπεύει το μέγεθος των ενεργοποιημένων σωματιδίων βαθμονόμησης με NaCl, με υπερκορεσμό S_c ίσο με αυτόν του μηχανήματος, ενώ τα διάφορα σημεία αντιπροσωπεύουν το μέσο μέγεθος σταγόνων από τα δεδομένα ενεργοποίησης του περιβάλλοντος αερολύματος. Η μεταβλητότητα στα μεγέθη των σταγόνων που φαίνεται στα δεδομένα του NaCl είναι της ίδια τάξης με την διαχωριστική ικανότητα των κλασμάτων του OPC (0.5 μm) και όλα τα δεδομένα μεγέθους σταγόνων του περιβάλλοντος είναι εντός αυτής της αβεβαιότητας. Ως εκ τούτου, μπορεί να θεωρηθεί ότι κατά μέσο όρο, τα πολύ «γερασμένα» οργανικά που είναι παρόντα στο περιβάλλον αερόλυμα της περιοχής δεν επηρεάζουν σημαντικά την διαδικασία λήψης νερού από τα σωματίδια, ενώ θα μπορούσε να θεωρηθεί επίσης ότι τα οργανικά με την πάροδο του χρόνου γίνονται όλο και περισσότερο υδατοδιαλυτά. Το συμπέρασμα αυτό είναι σύμφωνο με μελέτη δευτερογενούς οργανικού αερολύματος (SOA) βιογενούς προέλευσης των Engelhart et al. (2008) και Asa-Awuku et al. (2009), όπου παρατηρήθηκαν σημαντικοί περιορισμοί στην κινητική μόνο σε περιπτώσεις όπου το υδατοδιαλυτό κλάσμα του αερολύματος ήταν μικρότερο από 30%.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗΣ

Η παρούσα εργασία αφορά στην μελέτη του οργανικού άνθρακα στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου και του ρόλου του στον σχηματισμό πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων (CCN). Αρχικά πραγματοποιήθηκε μελέτη της κατά μέγεθος κατανομής του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα σε δείγματα που συλλέχθηκαν από τον Ιούλιο του 2004 έως τον Φεβρουάριο του 2007 στον περιβαλλοντικό σταθμό μετρήσεων του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών (Ε.ΠΕ.ΧΗ.ΔΙ) του Πανεπιστημίου Κρήτης. Η δειγματοληψία του λεπτού κλάσματος (PM_{10}) συνεχίστηκε από τον Ιούλιο του 2007 μέχρι και τον Δεκέμβριο του 2008 και εκτός του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα έγινε και προσδιορισμός του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα. Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκαν δυο εντατικές δειγματοληψίες πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων (CCN) στην περιοχή, από τον Ιούλιο έως τον Οκτώβριο του 2007 και από τον Μάιο έως τον Ιούλιο του 2008. Σκοπός της μελέτης ήταν η διερεύνηση των παραγόντων που επηρεάζουν τα επίπεδα συγκεντρώσεων των CCN στην περιοχή και ο ρόλος του οργανικού κλάσματος στον σχηματισμό τους. Τα κυριότερα σημεία της μελέτης που πραγματοποιήθηκε συνοψίζονται στα εξής:

1. Οργανικός και στοιχειακός άνθρακας στην ατμόσφαιρα της Ανατολικής Μεσογείου.

Ο προσδιορισμός της κατά μέγεθος κατανομής του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα έγινε με την χρήση ενός κρουστικού διαχωριστήρα που αποτελούταν από 12 στάδια συλλογής. Συνολικά συλλέχθηκαν 111 δείγματα τα οποία κάλυπταν όλους τους μήνες και τις εποχές του έτους. Από την μελέτη προέκυψε ότι τόσο στον οργανικό όσο και στον στοιχειακό άνθρακα, εμφανίζονται τρεις κυρίως ομάδες σωματιδίων, 2 ομάδες στην περιοχή των σωματιδίων συσσώρευσης και μια ομάδα στα αδρά σωματίδια. Στην περίπτωση του οργανικού άνθρακα, οι συγκεντρώσεις των αδρών σωματιδίων πιθανότατα οφείλονται στην ύπαρξη ανθρακικών και συστατικών βιογενούς προέλευσης (βακτήρια, γύρη), που προέρχονται από επεισόδια μεταφοράς σκόνης από περιοχές της Βόρειας Αφρικής. Τα σωματίδια των δυο ομάδων στην περιοχή συσσώρευσης συσχετίζονται με καύσεις (ορυκτών καυσίμων αλλά και βιομάζας) που μεταφέρονται στην περιοχή από την Κεντρική και Βορειοανατολική Ευρώπη και την περιοχή της Μαύρης Θάλασσας, περιοχές ιδιαίτερα επιβαρυνμένες. Τα μέγιστα των συ-

γκεντρώσεων του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα εμφανίζονται τους καλοκαιρινούς μήνες, οπότε και έχουμε συνήθως την μεγαλύτερη εμφάνιση πυρκαγιών, και σε μικρότερο βαθμό τους ανοιξιάτικους. Τα μέγιστα αυτά δικαιολογούνται σε μεγάλο βαθμό μέσω της μετεωρολογίας, καθώς στην περιοχή δειγματοληψίας επικρατούν κατά πλειοψηφία βόρειοι άνεμοι, ειδικά το καλοκαίρι, που μεταφέρουν τις αέριες μάζες από την Κεντρική και Βορειοανατολική Ευρώπη. Ενδιαφέρον επίσης παρουσιάζει το γεγονός ότι φαίνεται να υπάρχει μετατροπή των σωματιδίων από την ομάδα μικρότερου μεγέθους στην μεγαλύτερη ομάδα, καθώς μεταφερόμαστε από τον χειμώνα στο καλοκαίρι, γεγονός που πιθανότατα να οφείλεται στην φωτοχημική οξειδωση των οργανικών αερολυμάτων κατά την διάρκεια μεταφοράς τους το καλοκαίρι.

Ο οργανικός άνθρακας δεν εμφανίζει σημαντική εποχική διακύμανση, πέραν του μέγιστου που εμφανίζεται τον Ιούλιο. Ο στοιχειακός άνθρακας εμφανίζει αυξημένες συγκεντρώσεις τόσο τους καλοκαιρινούς μήνες όσο και τους φθινοπωρινούς, οι οποίες συσχετίζονται με καύσεις. Θα αναμενόταν να εμφανίζει παρόμοια εποχικότητα και ο οργανικός άνθρακας, γεγονός όμως που δεν συμβαίνει, πιθανότατα λόγω απωλειών οργανικών πτητικών συστατικών εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας και ηλιοφάνειας. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις συνδέονται μέσω μετεωρολογίας με μεταφορά από επιβαρυμένα, βιομηχανικά, αστικά κέντρα της Ευρώπης και της Μικράς Ασίας. Από την μελέτη της εποχικής διακύμανσης του λεπτού (PM_{10}) και του συνολικού κλάσματος των σωματιδίων (PM_{10}) προκύπτει ότι η συνεισφορά του αδρού κλάσματος στις συγκεντρώσεις του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα είναι της τάξης του 25%. Από τον λόγο του οργανικού προς τον στοιχειακό άνθρακα προκύπτει ότι το οργανικό κλάσμα είναι κατά κύριο λόγο δευτερογενές. Το ίδιο συμπέρασμα προκύπτει και από την εκτίμηση των πηγών του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα μέσω της χρήσης χαρακτηριστικών δεικτών καύσης βιομάζας. Οι συγκεντρώσεις των δεικτών αυτών ήταν πολύ χαμηλές, ακόμα και σε συγκεκριμένες περιπτώσεις πυρκαγιών, υποδηλώνοντας ότι η χρήση τους στην περιοχή, σε αερολύματα μεταφοράς, δεν ενδείκνυται, καθώς μπορεί να καταστρέφονται παρουσία υψηλών θερμοκρασιών. Εκτός του οργανικού και του στοιχειακού άνθρακα, προσδιορίστηκε στο λεπτό κλάσμα το ποσοστό του οργανικού άνθρακα που ήταν υδατοδιαλυτό, και προέκυψε ότι αυτό αντιστοιχεί στο $64 \pm 14\%$ του οργανικού. Το δεδομένο αυτό επιβεβαιώνει την υπόθεση ότι τα οργανικά αερολύματα που καταλήγουν στην περιοχή είναι κυρίως δευτερογενή, «γερασμένα» αερολύματα, τα οποία μέσω φωτοχημικών οξειδώσεων γίνονται πιο οξυγονωμένα, αποκτούν περισσότερες υδρόφιλες ομάδες και αυξάνεται η ικανότητα διάλυσής τους στο νερό.

Το γεγονός αυτό αναμένεται να παίζει σημαντικό ρόλο στην ικανότητα των σωματιδίων αυτών να δράσουν ως πυρήνες συμπύκνωσης συννέφων.

Τα αποτελέσματα της μελέτης μας επιβεβαιώθηκαν πλήρως από τα δεδομένα που προέκυψαν από το πείραμα FAME-08 (Finokalia Aerosol Measurement Experiment) που έγινε στα πλαίσια της εντατικής δειγματοληψίας EUCAARI (European Integrated Project on Aerosol Cloud Air Quality Interactions) τον Μάιο του 2008. Κατά την διάρκεια της εντατικής αυτής δειγματοληψίας έγιναν μετρήσεις του λεπτού κλάσματος αερολυμάτων με έναν φασματογράφο μάζας αερολυμάτων (Aerodyne AMS-Aerosol Mass Spectrometer) για τον προσδιορισμό της κατά μέγεθος κατανομής των κυριότερων ανόργανων ιόντων και του οργανικού κλάσματος στην περιοχή της Φινοκαλιάς. Οι μετρήσεις αυτές περιελάμβαναν δειγματοληψία αερολυμάτων σε συνθήκες περιβάλλοντος αλλά και μετά την διέλευσή τους από έναν θερμικό απογυμνωτή (thermodenuder) για την μελέτη της πτητικότητας του οργανικού κλάσματος των αερολυμάτων. Τα αποτελέσματα της μελέτης επιβεβαίωσαν το γεγονός ότι το λεπτό οργανικό κλάσμα των αερολυμάτων στην περιοχή είναι εξαιρετικά οξειδωμένο και το φάσμα τους μοιάζει με OOA1 (Oxygenated Organic Aerosol 1) οπότε και θα εμφανίζει αυξημένη διαλυτότητα στο νερό. Επίσης προέκυψε ότι η πτητικότητα του οργανικού κλάσματος είναι σταθερή και είναι 10-100 φορές χαμηλότερη από την πτητικότητα αερολυμάτων που παράγονται σε εργαστηριακές μελέτες. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι τα οργανικά αερολύματα που οξειδώνονται κατά την μεταφορά τους μακριά από τις πηγές τους, εμφανίζουν μειωμένη πτητικότητα.

2. Πυρήνες συμπύκνωσης συννέφων στην ατμόσφαιρα της Ανατολικής Μεσογείου.

Κατά την διάρκεια της διατριβής πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων σε υπερκορεσμούς από 0.22-0.87% στον σταθμό περιβαλλοντικών μετρήσεων του Πανεπιστημίου Κρήτης στην Φινοκαλιά, για πρώτη φορά σε περιοχή της Μεσογείου. Οι μετρήσεις περιελάμβαναν τόσο την κατά μέγεθος κατανομή των CCN, όσο και τον συνολικό αριθμό των πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων στις διαφορετικές τιμές υπερκορεσμού. Παράλληλα πραγματοποιούνταν και μετρήσεις της σωματιδιακής κατανομής και της χημικής σύστασης των αερολυμάτων που κατέληγαν στην περιοχή. Κατά την διάρκεια των δειγματοληψιών αναλύθηκαν αερολύματα ποικίλων τύπων, όπως επιβαρυμένα αστικά αερολύματα προερχόμενα από την Κεντρική και Βορειοανατολική Ευρώπη, αερολύματα αναμεμιγμένα με αέριες μάζες προερχόμενες

από την ελεύθερη τροπόσφαιρα που μεταφέρθηκαν στο θαλάσσιο στρώμα ανάμιξης και αερολύματα λιγότερο επιβαρυσμένα προερχόμενα από την Μικρά Ασία και την Βόρεια Αφρική.

Συμπερασματικά καταλήξαμε στο γεγονός ότι οι αέριες μάζες που προέρχονται από την Ευρώπη τείνουν να περιέχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις σωματιδίων, ειδικά στα λεπτά και υπέρλεπτα σωματίδια, και περιέχουν σημαντικά ποσά οργανικής ύλης. Αέριες μάζες που προέρχονται από την Μικρά Ασία και τον Νότο έχουν χαμηλότερες σωματιδιακές συγκεντρώσεις, με μεγαλύτερα μεγέθη CCN και εμφανίζουν υψηλότερα ποσοστά ενεργοποίησης (CCN/CN). Πρακτικά όλα τα σωματίδια έχουν ενεργοποιηθεί στις υψηλές τιμές υπερκορεσμού (0.76-0.87%), γεγονός που αναμένεται από την φύση των αερολυμάτων, που είναι σε μεγάλο βαθμό οξειδωμένα και «γερασμένα», και καταλήγουν στην περιοχή μέσω μεταφοράς από μεγάλη απόσταση.

Από την κατά μέγεθος κατανομή των CCN προέκυψε ότι για την πλειοψηφία των σωματιδίων, ανεξαρτήτου διαμέτρου, το κλάσμα ενεργοποίησης είναι πολύ υψηλό, ακόμα και για τα μικρά σωματίδια (40 nm). Το κλάσμα των σωματιδίων που δεν ενεργοποιείται αντιπροσωπεύει τα μη-υγροσκοπικά σωματίδια που αποτελούν εξωτερικό μίγμα, σωματίδια δηλαδή που έχουν το ίδιο μέγεθος αλλά διαφορετική χημική σύσταση. Προκύπτει επίσης ότι στην πλειοψηφία τους τα σωματίδια (>60 nm) τα σωματίδια εμφανίζουν μεγάλη ομοιογένεια, ενεργοποιούνται «απότομα», και η συνολική χημική σύσταση μπορεί να αντιπροσωπεύει όλη την σωματιδιακή κατανομή. Τα σωματίδια φαίνεται να αποτελούν εξωτερικό μίγμα μόνο κατά τις μεσημβρινές ώρες και σε μικρό ποσοστό, γεγονός που εκδηλώνεται μέσω της μείωσης του κλάσματος ενεργοποίησης, ειδικά στους χαμηλούς υπερκορεσμούς. Κυρίως τα σωματίδια με διαμέτρους <40 nm φαίνεται ότι ενεργοποιούνται σε μεγάλο εύρος υπερκορεσμού οπότε ενδεχομένως να αλλάζει η χημική τους σύσταση συναρτήσει του μεγέθους. Τέλος, βλέπουμε ότι όσο αυξάνεται η διάμετρος των σωματιδίων τόσο μειώνεται ο κρίσιμος υπερκορεσμός, ο υπερκορεσμός δηλαδή στο σημείο που έχει ενεργοποιηθεί ο μισός πληθυσμός των σωματιδίων.

3. Επίδραση οργανικού κλάσματος στον σχηματισμό πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων.

Οι μετρήσεις των πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων πραγματοποιήθηκαν παράλληλα με τον καθορισμό της κατά μέγεθος κατανομής των σωματιδίων και της χη-

μικής σύστασης του αερολύματος. Με βάση την θεωρία Köhler και χρήση των δεδομένων από την κατανομή και την χημική σύσταση, έγινε σύγκριση μεταξύ των προβλεπόμενων και των μετρούμενων τιμών των συγκεντρώσεων των CCN. Αρχικά υποθέτοντας ότι τα οργανικά είναι αδιάλυτα η σύγκριση των δυο τιμών ήταν ικανοποιητική, με απόκλιση μόλις $3.4 \pm 11\%$ για το σύνολο των υπερκορεσμών, αλλά με μια τάση υποεκτίμησης των συγκεντρώσεων στους χαμηλούς υπερκορεσμούς. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι το υδατοδιαλυτό μέρος του οργανικού κλάσματος συνεισφέρει στην ενεργοποίηση των CCN. Πράγματι, συμπεριλαμβάνοντας στον υπολογισμό τον υδατοδιαλυτό άνθρακα (70%), βελτιώθηκε σημαντικά η υποεκτίμηση των συγκεντρώσεων στους χαμηλούς υπερκορεσμούς, αλλά παρατηρήθηκε μια ελαφρά υπερεκτίμηση ($5 \pm 15\%$) των συγκεντρώσεων στους υψηλούς υπερκορεσμούς, πιθανότατα λόγω διαφορών στην συγκέντρωση των θειικών από μέγεθος σε μέγεθος. Παρόλ' αυτά, η μελέτη αυτή αποδεικνύει ότι η θεωρία Köhler στην απλούστερη μορφή της (συνολική χημική σύσταση και αδιάλυτο οργανικό κλάσμα) έχει ως αποτέλεσμα ένα σχετικά χαμηλό σφάλμα στην πρόβλεψη των συγκεντρώσεων, αρκετά χαμηλότερο από άλλες μελέτες που έλαβαν χώρα σε περιοχές που βρίσκονται κοντά σε σημαντικές ανθρωπογενείς πηγές (Medina et al., 2007; Ervens et al., 2006). Το μέγιστο σφάλμα που παρατηρείται για τους χαμηλούς υπερκορεσμούς, αν μελετηθεί ως προς την έμμεση επίδραση που θα έχει ως αερόλυμα, εισάγει μόνο $7 \pm 8\%$ αβεβαιότητα στην πρόβλεψη του αριθμού των σταγόνων των συννέφων (Sotiropoulou et al., 2006) το οποίο αν ήταν αντιπροσωπευτικό σε παγκόσμια κλίμακα, θα είχε ως αποτέλεσμα μόλις 10-15% αβεβαιότητα στο έμμεσο ισοζύγιο (Sotiropoulou et al., 2007).

Μελετώντας την κινητική της ανάπτυξης των σταγόνων που προκύπτουν από τους πυρήνες συμπύκνωσης συννέφων, καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι τα CCN από τα αερολύματα που συλλέχθηκαν κατά την διάρκεια των δειγματοληψιών, συμπεριφέρονται όπως ακριβώς και το πρότυπο αερόλυμα βαθμονόμησης χλωριούχου νατρίου. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι η παρουσία των οργανικών δεν φαίνεται να καταστέλλει τον ρυθμό με τον οποίο τα περιβάλλοντα CCN προσλαμβάνουν νερό και αναπτύσσονται. Αν γενικεύσουμε το συμπέρασμα αυτό για περιοχές της γης όπου υπάρχουν «γερασμένα» αερολύματα, τότε η διαδικασία ανάπτυξης των περιβάλλοντων σωματιδίων μέσω πρόσληψης νερού, θα μπορούσε να περιγραφεί από τις ίδιες κινητικές παραμέτρους σωματιδίων καθαρού ανόργανου άλατος (θειικού αμμωνίου).

Προτάσεις για εξέλιξη του αντικειμένου της μελέτης

Γνωρίζουμε ότι η άμεση επίδραση των αερολυμάτων στο κλίμα μπορεί να υπολογιστεί μέσω της ενεργειακής διαταραχής των θεικών. Η έμμεση επίδραση των αερολυμάτων εξαρτάται από την ανακλαστικότητα και τον χρόνο ζωής των νεφών, βασίζεται επομένως στην ικανότητα των αιωρούμενων σωματιδίων να δράσουν ως πυρήνες συμπύκνωσης συννέφων. Στην παρούσα εργασία είδαμε ότι στην περιοχή μελέτης μας, με την χρήση συνολικής (PM_{10}) χημικής σύστασης, σωματιδιακής κατανομής και της «απλής» θεωρίας Köhler, είμαστε σε θέση να αναπαράγουμε ικανοποιητικά τις συγκεντρώσεις των CCN. Το γεγονός αυτό σημαίνει ότι, πρακτικά, είμαστε σε θέση να υπολογίσουμε για την περιοχή, τις συγκεντρώσεις των CCN για όλη την χρονιά, εφόσον υπάρχουν μετρήσεις σωματιδιακής κατανομής και χημικής σύστασης. Τα αποτελέσματα αυτά θα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε κλιματικά μοντέλα για τον υπολογισμό της επίδρασης των αερολυμάτων στην περιοχή.

Οφείλουμε τέλος να σημειώσουμε ότι τα αερολύματα που συλλέχθηκαν κατά την διάρκεια των δειγματοληψιών βρίσκονταν στο υγρό στρώμα ανάμιξης πριν την ανάλυση, οπότε ενδεχομένως να περιείχαν ποσότητες νερού. Στην περίπτωση που θα είχαμε ξηρά σωματίδια στη ελεύθερη τροπόσφαιρα, το εάν θα εμφάνιζαν ιδίου τύπου συμπεριφορά στην κινητική ανάπτυξης των σταγόνων είναι ακόμα άγνωστο και αποτελεί σκοπό μελλοντικής μελέτης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Aiken, A.C., DeCarlo, P.F., Kroll, J.H., Worsnop, D.R., Huffman, J.A., Docherty, K.S., Ulbrich, I.M., Mohr, C., Kimmel, J.R., Sueper, D., Sun, Y., Zhang, Q., Trimborn, A., Northway, M., Ziemann, P.J., Canagaratna, M.R., Onasch, T.B., Alfarra, M.R., Prevot, A.S.H., Dommen, J., Duplissy, J., Metzger, A., Baltensperger U., and Jimenez, J.L.: O/C and OM/OC ratios of primary, secondary and ambient organic aerosols with High-Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, **42** (12), 4478-4485, 2008.
- Albrecht, B.A.: Aerosols, cloud microphysics, and fractional cloudiness, *Science*, 245, 1227-1230, 1989.
- Asa-Awuku, A., Engelhart, G.J., Lee, B.H., Pandis, S.N. and Nenes, A.: Relating CCN activity, volatility, and droplet growth kinetics of β -caryophyllene secondary organic aerosol, *Atmos. Chem. Phys.*, **9**, 795-812, 2009.
- Asa-Awuku, A., Nenes, A., Sullivan, A.P., Hennigan, C.J. and Weber, R.J.: Investigation of molar volume and surfactant characteristics of water-soluble organic compounds in biomass burning aerosol, *Atmos. Chem. Phys.*, **8**, 799-812. 2008
- Asa-Awuku, A., Nenes, A., Gao, S., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H., Alkene ozonolysis SOA: inferences of composition and droplet growth kinetics from Köhler theory analysis, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **7**, 8983-9011, 2007.
- Bahadur, R., Habib, G., and Russell, L.M.: Climatology of PM_{2.5} organic carbon concentrations from a review of ground-based atmospheric measurements by evolved gas analysis, *Atmos. Environ.*, **43**, 1591-1602, 2009.
- Barahona, D., and Nenes, A.: Parameterization of cloud droplet formation in large-scale models: Including effects of entrainment, *J. Geophys. Res.-Atm.*, **112** (D16): Art.No. D16206, 2007.
- Bardouki, H., Liakakou, H., Economou, C., Sciare, J., Smolik, J., Zdimal, V., Eleftheriadis, K., Lazaridis, M., Dye, C., and Mihalopoulos, N.: Chemical composition of size-resolved atmospheric aerosols in the eastern Mediterranean during summer and winter, *Atmos. Environ.*, **37**, 195-208, 2003.
- Berner A., and Lürzer, C.: Mass size distributions of traffic aerosols at Vienna, *J. Phys. Chem.*, **84** (16), 2079-2083, 1980.
- Birch, M.E., and Cary, R.A.: Elemental carbon-base method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust, *Aer. Sci. Technol.*, **25**, 221-241, 1996.
- Black, G.E., Fox, A., Fox, K., Snyder, A.P., and Smith, P.B.W.: Electrospray tandem mass spectrometry for analysis of native muramic acid in whole bacterial cell hydrolyzates, *Anal. Chem.*, **66**, 4171, 1994.

- Brechtel, F.J., and Kreidenweis, S.M.: Predicting particle critical supersaturation from hygroscopic growth measurements in the humidified TDMA. Part 1: Theory and sensitivity studies, *J. Aerosol Sci.*, **57**, 1854-1871, 2000.
- Broekhuizen, K., Chang, R.Y., Leaitch, W.R., Li, S., and Abbatt, J.P.D.: Closure between measured and modeled cloud condensation nuclei (CCN) using size-resolved aerosol compositions in downtown Toronto, *Atmos. Chem. Phys.*, **6**, 2513-2524, 2006.
- Cachier, H., Ducret, J., Bremond, M.P., Gaudichet, A., Lacaux, J.P., Yoboue, V., and Baudet, J.: Characterization of biomass burning aerosols in savanna region of the Ivory Coast, *Global Biomass Burning*, edited by J. Levine, pp. 174-180, MIT Press, Cambridge, Mass.
- Cantrell, W.G., Shaw, G., Cass, G., Chowdhury, Z., Hughes, L., Prather, K., Guazzotti, S., and Coffee, K.: Closure between aerosol particles and cloud condensation nuclei at Kaashidhoo climate observatory, *J. Geophys. Res.*, **106** (D22), 28711-28718, 2001.
- Chang, S.G., Brodzinsky, R., Gundel, L.A., and Novakov, T.: Chemical and catalytic properties of elemental carbon, *Particulate Carbon: Atmospheric Life Cycle*, G.T. Wolff and R.L. Klimsch Eds., pp. 159-181, Plenum, New York, 1982.
- Chang, R.Y.-W., Liu, P.S.K., Leaitch, W.R., and Abbatt, J.P.D.: Comparison between measured and predicted CCN concentrations at Egbert, Ontario: Focus on the organic aerosol fraction at a semi-rural site, *Atmos. Environ.*, **41**, 8172-8182, 2007.
- Charlson, R., Seinfeld, J., Nenes, A., Kulmala, M., Laaksonen, A., and Facchini, M.: Reshaping the theory of cloud formation, *Science*, **292**, 2025-2026, 2001.
- Chow, J.C., Watson, J.G., Lu, Z., Lowenthal, D.L., Frazier, C.A., Solomon, P.A., Thuillier, R.H., and Magliano, K.: Descriptive analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEX, *Atmos. Environ.*, **30**, 2079-2112, 1996.
- Chow, J.C., Watson, J.G., Crow, D., Lowenthal, D.H., and Merrifield, T.: Comparison of IMPROVE and NIOSH carbon measurements, *Aer. Sci. Technol.*, **34**, 23-34, 2001.
- Clegg, S. L. and Brimblecombe, P., Equilibrium partial pressures of strong acids over concentrated saline solutions - I. HNO₃, *Atmos. Environ.*, **22**, 91-100, 1988.
- Collins, D., Flagan, R., and Seinfeld, J.: Improved inversion of scanning DMA data, *Aerosol Sci. Technol.*, **36**, 1-6, 2002.
- Covert, D., Gras, J., Wiedensholer, A., and Stratmann, F.: Comparison of directly measured CCN with CCN modeled from the number-size distribution in the marine boundary layer during ACE 1 at Cape Grim, Tasmania, *J. Geophys. Res.*, **108** (D21), 16597-16608, 1998.
- CRC, Handbook of Chemistry and Physics, 74th Edition, CRC Press Inc., 1993.

- Crutzen, P.J., Delaney, A.C., Greenberg, J., Haagenson, P., Heidt, L., Lueb, R., Pollock, W., Seiler, W., Wartburg, A., and Zimmerman, P.: Tropospheric chemical composition measurements in Brazil during the dry season, *J. Atmos. Chem.*, **2**, 233-256, 1985.
- Decesari, S., Facchini, M.C., Mircea, M., Cavalli, F., and Fuzzi, S.: Solubility properties of surfactants in atmospheric aerosol and cloud/fog water samples, *J. Geophys. Res.*, **108** (D21), 4685, doi: 10.1029/2003JD003566, 2003.
- Dockery, D.W., Pope II C.A., Xu, X., Spengler, J.D., Ware, J.H., Martha, E.F., Ferris, B.G.Jr, and Speizer, F.E.: An association between air pollution and mortality in six US cities, *New England Journal of Medicine*, **329**, 1753-1759, 1993.
- Donahue, N.M., Robinson, A.L., Stanier, C.O., and Pandis, S.N.: Coupled Partitioning, Dilution, and Chemical Aging of Semivolatile Organics, *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 2635-2643, 2006.
- Donahue, N.M., Robinson, A.L., and Pandis, S.N.: Atmospheric organic particulate matter: from smoke to secondary organic aerosol, *Atmos. Environ.*, **43**, 64-106, 2009.
- Draxler, R.R., and Hess, G.D.: An overview of the HYSPLIT_4 modelling system for trajectories, dispersion and deposition, *Aust. Met. Mag.*, **47**, 295-308, 1998.
- Dusek, U., Covert, D., Wiedensholer, A., Neususs, C., Weise, D., and Cantrell, W.: Cloud condensation nuclei spectra derived from size distributions and hygroscopic properties of the aerosol in coastal southwest Portugal during ACE-2, *Tellus*, **55B**, 35-53, 2003.
- Dye, C., and Yttri, K.E.: Determination of monosaccharide anhydrides in atmospheric aerosols by use of high-performance liquid chromatography combined with high-resolution mass spectrometry, *Anal. Chem.*, **77** (6), 1853-1858, 2005.
- Edye, L.A., and Richards, G.N.: Analysis of condensates from wood smoke: Components derived from polysaccharides and lignins, *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 1133-1137, 1991.
- Eleftheriadis, K., Colbeck, I., Housiadas, C., Lazaridis, M., Mihalopoulos, N., Mitsakou, C., Smolík, J., and Ždímal, V.: Size distribution, composition and origin of the submicron aerosol in the marine boundary layer during the eastern Mediterranean "SUB-AERO" experiment, *Atmos. Environ.*, **40**, 6245-6260, 2006.
- Engelhart, G.J., Asa-Awuku, A., Nenes, A., and Pandis, S.N.: CCN activity and droplet growth kinetics of fresh and aged monoterpene secondary organic aerosol, *Atmos. Chem. Phys.*, **8**, 3937-3949, 2008.
- Ervens, B., Cubison, M., Andrews, E., Feingold, G., Ogren, J.A., Jimenez, J.L., DeCarlo, P., and Nenes, A.: Prediction of cloud condensation nucleus number concentration using measurements of aerosol size distributions and composition and light scattering enhancement due to humidity, *J. Geophys. Res.*, **112**, D10S32, doi:10.1029/2006JD007426, 2007.

- Facchini, M., Mircea, M., Fuzzi, S., and Charlson, R.: Cloud albedo enhancement by surface-active organic solutes in growing droplets, *Nature*, **401**, 257-259, 1999.
- Favez, O., Cachier, H., Sciare, J., Alfaro, S., El-Araby, T.M., Harhash, M.A., and Abdelwahab, M.M.: Seasonality of major aerosol species and their transformations in Cairo megacity, *Atmos. Environ.*, **42**, 1503-1516, 2008.
- Finlayson-Pitts, B.J., and Pitts, J.N.Jr.: Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments and Applications, *Academic Press*, 2000.
- Fountoukis, C., and Nenes, A.: Continued development of a cloud droplet formation parameterization for global climate models, *J. Geophys. Res.*, **110**, D11212, doi:10.1029/2004JD005591, 2005.
- Furutani, H., Dall'osto, M., Roberts, G.C., and Prather, K.A., Assessment of the relative importance of atmospheric aging on CCN activity derived from field observations, *Atmos. Environ.*, **42**, 3130-3142. 2008.
- Gelencsér, A., May, B., Simpson, D., Sanchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Puxbaum, H., Caseiro, A., Pio, C., and Legrand, M.: Source apportionment of PM_{2.5} organic aerosol over Europe: Primary/secondary, natural/anthropogenic, and fossil/biogenic origin, *J. Geophys. Res.*, **112**, D23S04, doi:10.1029/2006JD008094, 2007.
- Gerasopoulos, E., Andreae, M.O., Zerefos, C.S., Andreae, T.W., Balis, D., Formenti, P., Merlet, P., Amiridis, V., and Papastefanou, C.: Climatological aspects of aerosol optical properties in Northern Greece, *Atmos. Chem. Phys.*, **3**, 2025-2041, 2003.
- Gerasopoulos, E., Koulouri, E., Kalivitis, N., Kouvarakis, G., Saarikoski, S., Mäkelä, T., Hillamo, R., and Mihalopoulos, N.: Size-segregated mass distributions of aerosols over Eastern Mediterranean: seasonal variability and comparison with AERONET columnar size-distributions, *Atmos. Chem. Phys.*, **7**, 2551-2561, 2007.
- Gill, P.S., Graedel, T.E., and Weschler, C.J.: Organic films on atmospheric aerosol particles, fog droplets, cloud droplets, raindrops, and snowflakes, *Rev. Geophys. Space Phys.*, **21**, 903-920, 1983.
- Graham, B., Mayol-Bracero, O.L., Guyon, P., Roberts, G.C., Decesari, S., Facchini, M.C., Artaxo, P., Maenhaut, W., Koll, P., and Andreae, M.O.: Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia 1. Characterization by NMR and GC-MS, *J. Geophys. Res.*, **107** (D27), 8047, 2002.
- Haywood, J.M., and Shine, K.P.: Multi-spectral calculations of the direct radiative forcing of tropospheric sulphate and soot aerosols using a column model, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, **123**, 1907-1930 (1997).

- Heintzenberg, J.: Fine particles in the global atmosphere- a review, *Tellus*, **41B**, 159-163, 1989.
- Higurashi, A., and Nakajima, T.: Development of a two-channel aerosol retrieval algorithm on global scale using NOAA/AVHRR, *J. Atmos. Sci.*, **56**, 924-941, 2000.
- Hoppel, W.A., Frick, G.M., Fitzgerald, J.W., and Larson, R.E.: Marine boundary layer measurements of new particle formation and the effects nonprecipitating clouds have on aerosol size distribution, *J. Geophys. Res.*, **99**, 14443-14459, 1994.
- IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change, Contribution of working group I to the second assessment report: *Climate Change 1995: The Science of Climate Change*, J.T. Houghton, L.G. Meira Filho, B.A. Callander, N. Harris, A. Kattenberg and K. Maskell, Eds., Cambridge Univ. Press, Cambridge UK, 1996.
- IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change, Climate Change 2001: The Scientific Basis: Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge Univ. Press, Cambridge, United Kingdom, 2001.
- IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change, Contribution of working group I to the third assessment report: *Climate Change 2007: Synthesis Report*, J.T. Houghton, L.G. Meira Filho, B.A. Callander, N. Harris, A. Kattenberg and K. Maskell, Eds., Cambridge Univ. Press, New York, 2007.
- Jaffrezo J.-L., Avmoz, G., Delaval, C., and Cozic, J.: Seasonal variations of the water soluble organic carbon mass fraction of aerosol in two valleys of the French Alps, *Atmos. Chem. Phys.*, **5**, 2809-2821, 2005.
- Ji, Q., Shaw, G., and Cantrell, W.: A new instrument for measuring cloud condensation nuclei: Cloud condensation nucleus "remover", *J. Geophys. Res.*, **103**, 28013-28019, 1998.
- John, W., Wall, S.M., Ondo, J.L., and Winklmayr, W.: Modes in the size distributions of atmospheric inorganic aerosol, *Atmos. Environ.*, **24A**, 2349-2359, 1990.
- Kanakidou, M., Tsigaridis, K., Dentener, F.J., and Crutzen, P.: Human-activity-enhanced formation of organic aerosols by biogenic hydrocarbon oxidation, *J. Geophys. Res.*, **105** (D7), 9243-9254, 2000.
- Kanakidou, M., Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., Barnes, I., Dentener, F.J., Facchini, M.C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C.J., Swietlicki, E., Putaud, J.P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G.K., Winterhalter, R., Myrhe, C.E.L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E.G., and Wilson, J.: Organic aerosol and global climate modeling: a review, *Atmos. Chem. Phys.*, **5**, 1053-1123, 2005.
- Köhler, H.: Zur condensation des wasserdampfe in der atmosphere, *Geofys. Publ.*, **2**, 3-15, 1921.

- Köhler, H.: The nucleus in the growth of hygroscopic droplets, *Trans. Faraday Soc.*, **32**,1152, 1936.
- Kostenidou, E., Pathak, R.K., and Pandis, S.: [An algorithm for the calculation of secondary organic aerosol density combining AMS and SMPS data](#), *Aer. Sci. Technol.*, **41** (11), 1002-1010, 2007.
- Koulouri, E., Saarikoski, S., Theodosi, C., Markaki, Z., Gerasopoulos, E., Kouvarakis, G., Mäkelä, T., Hillamo, R., and Mihalopoulos, N.: Chemical composition and sources of fine and coarse particles in the Eastern Mediterranean, *Atmos. Environ.*, **42**, 6542-6550, 2008.
- Kouvarakis, G., Doukelis, Y., Mihalopoulos, N., Rapsomanikis, S., Sciare, J., and Blumthaler, M.: Chemical, physical and optical characterization of aerosols during PAUR II experiment, *J. Geoph. Res.*, **107**, D18, 8141, doi:10.1029/2000JDO00291, 2002.
- Krivácsy, Z., Hoffer, A., Sárvári, Zs., Temesi, D., Baltensperger, U., Nyeki, S., Weingartner, E., Kleefeld, S., and Jennings, S.G.: Role of organic and black carbon in the chemical composition of atmospheric aerosol at European background sites, *Atmos. Environ.*, **35**, 6231-6244, 2001.
- Kubilay, N., Nickovic, S., Moulin, C., Dulac, F.: An illustration of the transport and deposition of mineral dust onto the eastern Mediterranean, *Atmos. Environ.*, **34**, 1293-1303, 2000.
- Lance, S., Medina, J., Smith, J., and Nenes, A., Mapping the operation of the DMT continuous flow CCN counter, *Aerosol Sci. Technol.*, **40**, 242-254, 2006.
- Lazaridis, M., Eleftheriadis, K., Smolik, J., Colbeck, I., Kallos, G., Drossinos, Y., Zdimal, 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 (SUB-AERO), *Atmos. Environ.*, **40**, 32, 6214-6228, 2006.
- Lelieveld, J., Berresheim, H., Borrmann, S., Crutzen, P.J., Dentener, F.J., Fischer, H., Feicher, J., Flatau, P.J., Heland, J., Holzinger, R., Kormann, R., Lawrence, M.G., Levin, Z., Markowitz, K.M., Mihalopoulos, N., Minikin, A., Ramanathan, V., DeReus, 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., and Williams, J.: Global air pollution crossroads over the Mediterranean, *Science*, **298**, 794-799, 2002.
- Liao H., and Seinfeld, J.H.: Effect of clouds on direct aerosol radiative forcing of climate, *J. Geophys. Res.*, **103**, 3781-3788, 1998.
- Liu, P, Leaitch, W., Banic, C., Li, S., Ngo, D., and Megaw, W.: Aerosol observations at Chebogue Point during the 1993 North Atlantic Regional Experiment: Relationships among cloud condensation nuclei, size distribution and chemistry, *J. Geophys. Res.*, **101**, 28971-28990, 1996.

- Locker, H.B.: The use of levoglucosan to assess the environmental impact of residential wood-burning on air quality, Ph.D. Thesis, Dartmouth College, Hanover, NH, pp. 137, 1988.
- Loo B.W., and Cork, C.P.: Development of high efficiency virtual impactors, *Aer. Sci. Techn.*, **9** (3), 167-176, 1988.
- MacRitchie, F.: Chemistry at Interfaces, Academic Press, San Diego, 1990.
- Maenhaut, W., Hillamo, R., Mäkelä, T., Jaffrezo, J.-L., Bergin, M.H., and Davidson, C.I.: A new cascade impactor for aerosol sampling with subsequent PIXE analysis, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, **109/110**, 482-487, 1996.
- Markowitz, K.M., Flatau, P.J., Ramana, M.V., Crutzen P.J., and Ramanathan, V.: Absorbing Mediterranean aerosols lead to a large reduction in the solar radiation at the surface, *Geophys. Res. Lett.*, **29**, doi:10.1029/2002GL015767, 2002.
- Medina, J., Nenes, A., Sotiropoulou, R-E.P., Cottrell, L.D., Ziemba, L.D., Beckman, P.J., and Griffin, R.J.: Cloud condensation nuclei closure during the International Consortium for Atmospheric Research on Transport and Transformation 2004 campaign: Effects of size-resolved composition, *J. Geophys. Res.*, **112**, D10S31, doi:10.1029/2006JD007588, 2007.
- Medeiros, P.M., Conte, M.H., Weber, J.C., and Simoneit, B.R.T.: Sugars as source indicators of biogenic organic carbon in aerosols collected above the Howland Experimental Forest, Maine, *Atmos. Environ.*, **40**, 1694-1705, 2006.
- Mihalopoulos, N., Stephanou, E., Kanakidou, M., Pilitsidis, S., and Bousquet, P.: Tropospheric aerosol ionic composition above the Eastern Mediterranean area, *Tellus*, **49B**, 314-326, 1997.
- Mircea, M., Facchini, M.C., Decesari, S., Cavalli, F., Emblico, L., Fuzzi, S., Vestin, A., Rissler, J., Swietlicki, E., Frank, G., Andreae, M.O., Maenhaut, W., Rudich, Y., and Artaxo, P.: Importance of the organic aerosol fraction for modeling aerosol hygroscopic growth and activation: a case study in the Amazon basin, *Atmos. Chem. Phys.*, **5**, 3111-3126, 2005.
- Nenes, A., Ghan, S., Abdul-Razzak, H., Chuang, P., and Seinfeld, J.H.: Kinetic limitations on cloud droplet formation and impact on cloud albedo, *Tellus*, **53B**, 133-149, 2001.
- Nenes, A., Charlson, R.J., Facchini, M.C., Kulmala, M., Laaksonen, A., and Seinfeld, J.H.: Can chemical effects on cloud droplet number rival the first indirect effect?, *Geophys. Res. Lett.*, **29** (17), 1848, doi: 10.1029/2002GL015295, 2002.
- Nenes, A., and Medina, J.: Scanning Mobility CCN Analysis – A method for fast measurements of size-resolved CCN activity and growth kinetics, *in review*.

- Nolte, C.G., Schauer, J.J., Cass, G.R., and Simoneit, B.R.T.: Highly polar organic compounds present in wood smoke and ambient atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 1912-1919, 2001.
- Oberdorster, O., Gelein, R.M., Ferin J., and Weiss, B.: Association of particulate air pollution and acute mortality: involvement of untrafine particles, *Inhalation Toxicology*, **7**, 111-124, 1995.
- Οδηγία 96/62/EC του Συμβουλίου, που κατατέθηκε στις 27/09/96, για την εκτίμηση και τη διαχείριση της ποιότητας του περιβάλλοντος αέρα (www.eea.eu.int).
- Οδηγία 99/30/EC του Συμβουλίου, που κατατέθηκε στις 22/04/99, σχετικά με τις οριακές τιμές διοξειδίου του θείου, διοξειδίου του αζώτου και οξειδίου του αζώτου, σωματιδίων και μολύβδου στον ατμοσφαιρικό αέρα (www.eea.eu.int).
- Οδηγία 2005/0183/EC του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, Έκθεση υποβληθείσα από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή στις 21/09/2005, για την ποιότητα ατμοσφαιρικού αέρα και καθαρότερο αέρα για την Ευρώπη (www.eea.eu.int).
- Ondov, J.M., and Wexler, A.S.: Where do particulate toxins reside? An improved paradigm for the structure and dynamics of the urban Mid-Atlantic aerosol, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2547-2555, 1998.
- Padró, L.T., Asa-Awuku, A., Morrison, R., and Nenes, A.: Inferring thermodynamic properties from CCN activation experiments: single-component and binary aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, **7**, 5263-5274. 2007.
- Parham, R.A., and Gray, R.L.: Formation and structure of wood, In: Rowell, R. (Ed.), *Chemistry of Solid Wood*, Adv. Chem. Series 207, American Chemical Society, Washington DC, pp.57-126, 1984.
- Penner, J.E., Chuang, C.C., and Grant, K.: Climate Forcing by carbonaceous and sulfate aerosols, *Clim. Dyn.*, **14**, 839-851, 1998.
- Pitzer, K.S.: Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical Basis and general equations, *J. Phys. Chem.*, **77**, 268—277, 1973.
- Pitzer K.S. and Mayorga, G.: Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent, *J. Phys. Chem.*, **77**, 2300—2308. 1973.
- Pio, C.A., Legrand, M., Oliveira, T., Afonso, J., Santos, C., Caseiro, A., Fialho, P., Barata, F., Puxbaum, H., Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Biebl, A., Gelencsér, A., Preunkert, S., and Schock, M.: Climatology of aerosol composition (organic versus inorganic) at nonurban sites on a west-east transect across Europe, *J. Geoph. Res.*, **112**, D23S02, doi:10.1029/2006JD008038, 2007.

- Pio, C.A., Legrand, M., Alves, C.A., Oliveira, T., Afonso, J., Caseiro, A., Puxbaum, H., Sánchez-Ochoa, A., and Gelencsér, A.: Chemical composition of atmospheric aerosols during the 2003 summer intense forest fire period, *Atmos. Environ.*, **42**, 7530-7543, 2008.
- Polymenakou, P.N., Mandalakis, M., Stephanou, E.G., and Tselepidis, A.: Particle size distribution of airborne microorganisms and pathogens during an intense African dust event in the Eastern Mediterranean, *Environ. Health Persp.*, **116**, 292-296, 2008.
- Putaud, J.P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M.C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tørseth, K., and Wienensohler, A.: A European aerosol phenomenology-2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, *Atmos. Environ.*, **38**, 2579-2595, 2004.
- Puxbaum, H., Caseiro, A., Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Claves, M., Gelencsér, A., Legrand, M., Preunkert, S., and Pio, C.: Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background, *J. Geophys. Res.*, **112**, D23S05, doi:10.1029/2006JD008114, 2007.
- Rader, D.J., and Marple, V.A.: Effect of ultra-Stokesian drag and particle interception on impaction characteristics, *Aer. Sci. Technol.*, **4**, 141-156, 1985.
- Ramanathan, V.: Radiative transfer within the Earth's troposphere and stratosphere: a simplified Radiative-Convective model, *J. Atmos. Sci.*, **33**, 1330-1346, 1976.
- Ramanathan, V., Crutzen, P.J., Lelieveld, J., Mitra, A.P., Althausen, D., Anderson, J., Andreae, M.O., Cantrell, W., Cass, G.R., Chung, C.E., Clarke, A.D., Coakley, J.A., Collins, W.D., Conant, W.C., Dulac, F., Heintzenberg, J., Heymsfield, A.J., Holben, B., Howell, S., Hudson, J., Jayaraman, A., Kiehl, J.T., Krishnamurti, T.N., Lubin, D., McFarquhar, G., Novakov, T., Ogren, J.A., Podgorny, I.A., Prather, K., Priestley, K., Prospero, J.M., Quinn, P.K., Rajeev, K., Rasch, P., Rupert, S., Sadourny, R., Satheesh, S.K., Shaw, G.E., Sheridan, P., and Valero, F.P.J.: The Indian Ocean experiment: an integrated assessment of the climate forcing and effects of the great Indo-Asian haze, *J. Geophys. Res.*, *106(D22)*, 28371 -28398, 2001.
- Reade, L., Jennings, S.G., and McSweeney, G.: Cloud condensation nuclei measurements at Mace Head, Ireland, over a period 1994-2002, *Atmos. Res.*, **82**, 610-621, 2006.
- Rissman, T.A., VanReken, T.M., Wang, J., Gasparini, R., Collins, D.R., Jonsson, H.H., Brechtel, F.J., Flagan, R.C., and Seinfeld, J.H.: Characterization of ambient aerosol from measurements of cloud condensation nuclei during the 2003 atmospheric radiation measurement aerosol intensive observational period at the Southern Great Plains site in Oklahoma, *J. Geophys. Res.*, **111**, D05S11/1-D05S11/20, 2006.

- Roberts, A.F.: A review of kinetics data for the pyrolysis of wood and related substances, *Combustion and Flame*, **14**, 261-272, 1970.
- Roberts, G.C., Nenes, A., Seinfeld, J.H., and Andreae, M.O.: Impact of biomass burning on cloud properties in the Amazon Basin, *J. Geophys. Res.*, **108** (D2), 4062, doi:10.1029/2001JD000985, 2003.
- Roberts, G., and Nenes, A.: A continuous-flow streamwise thermal-gradient CCN chamber for atmospheric measurements, *Aerosol Sci. Technol.*, **39**, 206-221, 2005.
- Roberts, G.C., Mauger, G., Hadley, O., and Ramanathan, V.: North American and Asian aerosols over the Eastern Pacific Ocean and their role in regulating cloud condensation nuclei, *J. Geophys. Res.*, Vol. **111**, D13205, doi:10.1029/2005JD006661, 2006.
- Robinson, A.L., Donahue, N.M., Shrivastava, M.K., Weitkamp, E.A., Sage, A.M., Grieshop, A.P., Lane, T.E., Pierce, J.R., and Pandis, S.N.: Rethinking Organic Aerosols: Semivolatile Emissions and Photochemical Aging, *Science*, **315**, 1259-1262, 2007.
- Ruehl, C.R., Chuang, P.Y., and Nenes, A.: How quickly do cloud droplets form on atmospheric particles?, *Atmos. Chem. Phys.*, **8**, 1043-1055, 2008
- Ramanathan, V.: Radiative transfer within the Earth's troposphere and stratosphere: a simplified radiative-convective model, *J. Atmos. Sci.*, **33**, 1330-1346, 1976.
- Russel, L., Flagan, R., and Seinfeld, J.: Asymmetric instrument response resulting from mixing effects in accelerated DMA-CPC measurements, *Aerosol Sci. Technol.*, **23**, 491-509, 1995.
- Saarikoski, S., Sillanpää, M., Sofiev, M., Timonen, H., Saarnio, K., Teinilä, T., Karppinen, A., Kukkonen, J., and Hillamo, R.: Chemical composition of aerosols during a major biomass burning episode over northern Europe in spring 2006: Experimental and modeling assessments, *Atmos. Environ.*, **41**, 3577-3589, 2007.
- Saarikoski, S., Timonen, H., Saarnio, K., Aurela, J., Järvi, L., Keronen, P., Kerminen V.-M., and Hillamo, R.: Sources of organic carbon in fine particulate matter in northern European urban air, *Atmos. Chem. Phys.*, **8**, 6281-6295, 2008.
- Schauer, J.J., Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., and Simoneit, B.R.T.: Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers, *Atmos. Environ.*, **30**, 3837-3855, 1996.
- Schwartz, J.: Air pollution and daily mortality: a review and meta-analysis, *Environ. Res.*, **64**, 36-52, 1994.
- Schwartz, S.E.: The Whitehouse Effect-shortwave radiative forcing of climate by anthropogenic aerosols: an overview, *J. Aerosol Sci.*, **27**, 359-382, 1996.

- Sciare, J., Bardouki, H., Moulin, C., and Mihalopoulos, N.: Aerosol sources and their contribution to the chemical composition of aerosols in the Eastern Mediterranean Sea during summertime, *Atmos. Chem. Phys.*, **3**, 291-302, 2003a.
- Sciare, J., Cachier, H., Oikonomou, K., Ausset, P., Sarda-Esteve, R., and Mihalopoulos, N.: Characterization of carbonaceous aerosols during the MINOS campaign in Crete, July-August 2001: a multi-analytical approach, *Atmos. Chem. Phys.*, **3**, 1743-1757, 2003b.
- Sciare, J., Oikonomou, K., Cachier, H., Mihalopoulos, N., Andreae, M.O., Maenhaut, W., and Sarda-Esteve, R.: Aerosol mass closure and reconstruction of the light scattering coefficient over the Eastern Mediterranean Sea during the MINOS campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, **5**, 2253-2265, 2005.
- Sciare, J., Oikonomou, K., Favez, O., Liakakou, E., Markaki, Z., Cachier, H., and Mihalopoulos, N.: Long-term measurements of carbonaceous aerosols in the Eastern Mediterranean: evidence of long-range transport of biomass burning, *Atmos. Chem. Phys.*, **8**, 1-13, 2008.
- Seinfeld, J.H. and Pandis, S.N.: Atmospheric Chemistry and Physics: from air pollution to climate change, *John Wiley and sons, Inc.*, 1998.
- Sergejew, A.S.: Chemie des Holzes und der Cellulose, *Theodor Steinkopff Verlag*, Dresden, pp. 143, 1959.
- Shulman, M., Jacobson, M., Charlson, R., Synovec, R., and Young, T.: Dissolution behavior and surface tension effects of organic compounds in nucleating cloud droplets, *Geophys. Res. Lett.*, **23**, 277-280, 1996.
- Sillanpää, M., Frey, A., Hillamo, R., Pennanen, A.S., and Salonen, R.O.: Organic, elemental and inorganic carbon in particulate matter of six urban environments in Europe, *Atmos. Chem. Phys.*, **5**, 2896-2879, 2005.
- Sillanpää, M., Hillamo, R., Saarikoski, S., Frey A., Pennanen A., Makkonen, U., Spolnik, Z., Van Grieken, R., Braniš, M., Brunekreef, B., Chalbot, M-C., Kuhlbusch, T., Sunyer, J., Kerminen, V-M., Kulmala, M., and Salonen R.O.: Chemical composition and mass closure of particulate matter in six urban sites in Europe, *Atmos. Environ.*, **40**, S212-S223, 2006.
- Simoneit, B.R.T.: Diterpenoid compounds and other lipids in deep-sea sediments and their geochemical significance, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **41**, 463-476, 1977.
- Simoneit, B.R.T.: Organic matter of the troposphere. III: characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the Western United States, *Atmos. Environ.*, **18**, 51-67, 1984.
- Simoneit, B.R.T.: Organic matter of the troposphere. V: application of molecular marker analysis to biogenic emissions into the troposphere for source reconciliations, *J. Atmos. Chem.*, **8**, 251-275, 1989.

- Simoneit, B.R.T., Rogge, W.F., Mazurek, M.A., Standley L.J., Hildemann, L.M., and Cass, G.R.: Lignin pyrolysis products, lignans and resin acids as specific tracers of plant classes in emissions from biomass combustion, *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 2533-2541, 1993.
- Simoneit, B.R.T., Schauer, J.J., Nolte, C.G., Oros, D.R., Elias, V.O., Fraser, M.P., Rogge, W.F., and Cass, G.R.: Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles, *Atmos. Environ.*, **33**, 173-182, 1999.
- Simoneit, B.R.T., and Elias, V.O.: Organic tracers from biomass burning in atmospheric particulate matter over the ocean, *Marine Chemistry*, **69**, 301-302, 2000.
- Snider, J., Guibert, S., Brenguier, J., and Putaud, J.: Aerosol activation in marine stratocumulus clouds: 2. Köhler and parcel theory closures studies, *J. Geophys. Res.*, **108** (D15), 8629, doi:10.1029/2002JD002692, 2003.
- Sotiropoulou, R.E.P, Nenes, A., Adams, P.J., Seinfeld, J.H.: Cloud condensation nuclei prediction error from application of Kohler theory: Importance for the aerosol indirect effect, *J. Geophys. Res.*, **112**, D12202, doi:10.1029/2006JD007834. 2007
- Sotiropoulou, R.E.P, Medina, J., Nenes A.: CCN predictions: is theory sufficient for assessments of the indirect effect?, *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L05816, doi:10.1029/2005GL025148. 2006
- Stroud, C.A., Nenes, A., Jimenez, J.L., DeCarlo, P.F., Huffman, J.A., Brientjes, R., Nemitz, E., Delia, A.E., Toohey, D.W., Guenther, A.B., and Nandi, S.: Cloud activating properties of aerosol observed during CELTIC, *J. Atmos. Sci.*, **64**, 441-459, 2006.
- Tegen, I., Hollrig, P., Chin, M., Fung, I., Jacob, D., and Penner, J.: Contribution of different aerosol species to the global aerosol extinction optical thickness: estimates from model results, *J. Geophys. Res.*, **102**, 23895-23915, 1997.
- Teinilä, K., Kerminen, V.-M., and Hillamo, R.: A study of size-segregated aerosol chemistry in the Antarctic atmosphere, *J. Geophys. Res.*, **105**, 3893-3904, 2000.
- Twomey, S.: The influence of pollution on the shortwave albedo of clouds, *J. Atmos. Sci.*, **34**, 1149-1152, 1977.
- Van der Werf, G.R., Randerson, J.T., Giglio, L., Collatz, G.J., Kasibhatla, P.S., and Arellano, A.F.Jr.: Interannual variability in global biomass burning emissions from 1997 to 2004, *Atmos. Chem. Phys.*, **6**, 3423-3441, 2006.
- VanReken, T.M., Rissman, T.A., Roberts, G.C., Varutbangkul, V., Jonsson, H.H., Flagan, R.C., and Seinfeld, J.H.: Toward aerosol/cloud condensation nuclei (CCN) closure during CRYSTAL-FACE, *J. Geophys. Res.*, **108** (D20), 4633, doi:10.1029/2003JD003582, 2003.

- Viana, M., Maenhaut, W., ten Brink, H.M., Chi, X., Weijers, E., Querol, X., Alastuey, A., Mikuška, P., and Večeřa, Z.: Comparative analysis of organic and elemental carbon concentrations in carbonaceous aerosols in three European cities, *Atmos. Environ.*, **41**, 5972-5983, 2007.
- Vinoj, V., and Satheesh, S.K.: Direct and indirect radiative effects of sea-salt aerosols over Arabian Sea, *Current Science*, **86** (10), 1381–1390, 2004.
- Vrekoussis, M., Liakakou, E., Koçak, M., Kubilay, N., Oikonomou, K., Sciare, J., and Mihalopoulos, N.: Seasonal variability of optical properties of aerosols in the Eastern Mediterranean, *Atmos. Environ.*, **39**, 37, 7083-7094. 2005.
- Wang, S., and Flagan, R.: Scanning electrical mobility spectrometer, *J. Aerosol Sci.*, **20**, 1485-1488, 1989.
- Wang, W-C., Dudek, M.P., and Liang, X-Z.: The greenhouse effect of trace gases, *Future Climates of the world: a modeling perspective*, A. Henderson-Sellers, Ed., Vol. 16, Elsevier, Amsterdam/ New York, 1995.
- Wang, J., Lee, Y.-N., Daum, P.H., Jayne, J., and Alexander, M.L.: Effects of aerosol organics on cloud condensation nucleus (CCN) concentration and first indirect aerosol effect, *Atmos. Chem. Phys.*, **8**, 6325-6339, 2008.
- Wan, E.C.H., and Yu, J.Z.: Determination of sugar compounds in atmospheric aerosols by liquid chromatography combined with positive electrospray ionization mass spectrometry, *J. Chrom. A*, **1107**, 175-181, 2006.
- Wei, Y., and Ding, M.Y.: Analysis of carbohydrates in drinks by high-performance liquid chromatography with a dynamically modified amino column and evaporative light scattering detection, *J. Chromatogr. A*, **904**, 113, 2000.
- Yttri, K.E., Aas, W., Bjerke, A., Cape, J.N., Cavalli, F., Ceburnis, D., Dye, C., Emblico, L., Facchini, M.C., Forster, C., Hanssen, J.E., Hansson, H.C., Jennings, S.G., Maenhaut, W., Putaud, J.P., and Tørseth, K.: Elemental and organic carbon in PM10: a one year measurement campaign within the European Monitoring and Evaluation Programme EMEP, *Atmos. Chem. Phys.*, **7**, 5711-5725, 2007.
- Zhang, T., Claeys, M., Cachier, H., Dong, S., Wang, W., Maenhaut, W., and Liu, X.: Identification and estimation of the biomass burning contribution to Beijing aerosol using levoglucosan as a molecular marker, *Atmos. Environ.*, **42**, 7013-7021, 2008.

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

ΠΡΟΣΩΠΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Όνοματεπώνυμο: Αικατερίνη Μπουγιατιώτη
Όνομα πατρός: Αναστάσιος
Ημερομηνία και τόπος γέννησης: 27/07/1979, Αθήνα
Διεύθυνση: Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας
Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών
Τ.Θ. 2208, 71003 Βούτες, Ηράκλειο, Κρήτη
Τηλέφωνο: 2810-545110 / 6946324527
E-mail: kbougiatioti@chemistry.uoc.gr

ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ

Ιούνιος 1997: Αποφοίτηση από το Γενικό Λύκειο Βουλιαγμένης, Αττικής με γενικό βαθμό «ΑΡΙΣΤΑ» δεκαοκτώ και οκτώ δέκατα (18.8).

Ιούλιος 2003: Πτυχίο Χημείας από το Τμήμα Χημείας, της Σχολής Θετικών Επιστημών του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, με γενικό βαθμό «ΛΙΑΝ ΚΑΛΩΣ» επτά και είκοσι πέντε εκατοστά (7.25).

Οκτώβριος 2003 – Ιούλιος 2004: Μεταπτυχιακό δίπλωμα ειδίκευσης στην Ατμοσφαιρική Χημεία και Φυσική του Περιβάλλοντος. Διαπανεπιστημιακό Εργαστήριο Ατμοσφαιρικών Συστημάτων (Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques), Université Paris VII-Denis Diderot.

Θέμα μελέτης: 'Τελειοποίηση ενός φασματογράφου μάζας με την χρήση φωτοϊονισμού λέιζερ για την απευθείας ανάλυση ημι-πτητικών οργανικών ρύπων'.

Επιβλέπων καθηγητής: Dr. Martin Schwell

Ιούλιος 2005 - Ιούνιος 2009: Εκπόνηση διδακτορικής διατριβής στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών, Τμήματος Χημείας, Πανεπιστημίου Κρήτης.

Επιβλέπων καθηγητής: Νικόλαος Μιχαλόπουλος

ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ

Αγγλικά, Άριστη γνώση (Cambridge Certificate of Proficiency)

Γαλλικά, Άριστη γνώση (Diplôme Approfondi de la Langue Française)

Ισπανικά, Καλή γνώση (Diploma Basico de Español)

ΓΝΩΣΕΙΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ

Γνώση προγραμμάτων Microsoft Office (Word, Excel, Powerpoint), γνώσεις γραφιστικών προγραμμάτων (Adobe Photoshop, Corel Draw και Corel Designer) και γνώσεις γραφικού προγραμματισμού (Labview).

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ – ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

Ιούλιος 2001: Εκπόνηση πρακτικής εργασίας μέσω του προγράμματος ανταλλαγής φοιτητών της ΙΑΕΣΤΕ στο Εργαστήριο Οργανικής Χημείας, École Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux (ECPM), Στρασβούργο, Γαλλία.

Επιβλέπων καθηγητής: Dr. Daniel Uguen

Μάρτιος 2002 – Ιανουάριος 2003: Εκπόνηση διπλωματικής εργασίας στο Εργαστήριο Ελέγχου Ρύπανσης Περιβάλλοντος, Τμήματος Χημείας, Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης.

Θέμα μελέτης: 'Κατά μέγεθος κατανομή των βαρέων μετάλλων Cr, Ni, V, Mn, Cu και Fe σε αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας'.

Επιβλέπουσα καθηγήτρια: Κωνσταντίνη Σαμαρά

Σεπτέμβριος 2006 – Δεκέμβριος 2006: Βοηθός στα προπτυχιακά εργαστήρια Ανόργανης Χημείας Ι.

ΣΕΜΙΝΑΡΙΑ

05-08 Απριλίου 2004 : Πρακτική άσκηση Εισαγωγής σε Μεθόδους Παρατήρησης (*Stage d'Initiation aux Méthodes d'Observation*) στο Παρατηρητήριο της Haute-Provence, οργανωμένο από το Ινστιτούτο *Pierre Simon Laplace* (Université Paris 6).

07-13 Οκτωβρίου 2006: Autumn school για τις Τεχνικές Μέτρησης που χρησιμοποιούνται στην Ατμοσφαιρική Χημεία, Oberwesel, Γερμανία, οργανωμένο από το Πανεπιστήμιο της Ουτρέχτης και το Ινστιτούτο Χημείας Max Planck του Mainz.

11-16 Μαΐου 2008: Σεμινάριο για αεροζόλ "Measurements of atmospheric aerosols: aerosol physics, sampling and measurement techniques" στην Hyvitiälä, Φινλανδία, οργανωμένο στα πλαίσια των ευρωπαϊκών προγραμμάτων EUSAAR, EUCAARI, ACCENT και Nordic Graduate School "Biosphere- Carbon- Aerosol- Cloud- Climate Interactions" σε συνεργασία με την Integrated Land Ecosystem- Atmosphere Processes Study iLEAPS.

ΣΥΜΜΕΤΟΧΕΣ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

- A. Bougiatioti, C. Fountoukis, N. Kalivitis, R. Moore, A. Nenes, S. Pandis and N. Mihalopoulos, Chemical composition of aerosols and cloud condensation nuclei in the Eastern Mediterranean: Results from long-term studies, Goldschmidt Conference, Davos, Switzerland 21-26 June, **2009**.
- C. Theodosi, U. Im, A. Bougiatioti, P. Zarmpas, O. Yenigun, and N. Mihalopoulos, Chemical composition and sources of aerosols over Istanbul, Turkey, 7th International Conference on Air Quality – Science and Application, Istanbul, Turkey, 24-27 March, **2009**.
- S. Pateraki, D.N. Asimakopoulos, T. Maggos, A. Bougiatioti, N. Mihalopoulos, K. Bairachtari and C. Vasilakos, Particulate (PM_{2.5}, PM₁) transfer effects in the greater Athens area: concentrations, chemical characterization (PAHs, Carbon elements, Ion species), 7th International Conference on Air Quality- Science and Application, Istanbul, Turkey, 24-27 March, **2009**.
- Manninen, H.E., Gagne, S., Asmi, E., Sipilä, M., Riipinen, I., Laakso, L., Vana, M., Mirme, A., Hörrak, U., Plass-Dülmer, C., Stange, G., Kiss, G., Hoffer, A., Mornerman, M., Brinkenberg, M., Kouvarakis, G.N., Bougiatioti, A., O'Dowd, C., Ceburnis, D., Svenningsson, B., Tarozzi, L., Decesari, S., Hessemann, J., Wiedensohler, A., Sellegri, K., Kerminen, V-M., and Kulmala, M., Cluster and Ion Spectrometers measuring in 13 EUCAARI Field Sites, 2008 EUCAARI Annual Meeting, Helsinki, Finland, 17-21 November, **2008**.
- A. Bougiatioti, C. Fountoukis, N. Kalivitis, A. Nenes, S. Pandis and N. Mihalopoulos, Aerosol characterisation in the marine boundary layer of the eastern Mediterranean. Cloud droplet formation characteristics, chemical and CCN closure, European Aerosol Conference 2008, Thessaloniki, 24- 29 August, **2008**.
- N. Kalivitis, A. Bougiatioti, C. Fountoukis, E. Liakakou, G. Kouvarakis, I. Kopanakis, J. Sciare, M. Lazaridis, R. Hillamo, A. Nenes, S. Pandis and N. Mihalopoulos, Physicochemical characterisation of aerosols in the marine boundary layer of the eastern Mediterranean during summer, European Aerosol Conference 2008, Thessaloniki, 24- 29 August, **2008**.
- A. Flarountzou, E. Terzi, C. Samara, A. Bougiatioti, N. Mihalopoulos and K. Nikolaou, Particulate and water soluble carbon fractions in PM₁₀ of Thessaloniki, Greece, European Aerosol Conference 2008, Thessaloniki, 24- 29 August, **2008**.
- C. Arsene, A. Bougiatioti and N. Mihalopoulos, Sources and Variability of Non-methane Hydrocarbons in the Eastern Mediterranean, Protection and Restoration of the Environment IX, Kefalonia, Greece, June 29-July 3, **2008** (Conference Poster Award- Session II, best POSTER COMPETITION PRIZE).
- C. Arsene, A. Bougiatioti and N. Mihalopoulos, Indirect evidence of chlorine atom concentration in the lower troposphere of the Eastern Mediterranean, [European](#)

Geosciences Union, General Assembly, Vienna, Austria, 15 – 20 April, **2007**.

- C. Arsene, A. Bougiatioti and N. Mihalopoulos, Non-methane hydrocarbons variability in the eastern Mediterranean, Regional Climate Variability and its Impacts in the Mediterranean Area, Advanced Research Workshop, Marrakech, Morocco, 23-27 November, **2006**.
- A. Bougiatioti, C. Arsene and N. Mihalopoulos, C₂-C₁₀ non-methane hydrocarbons (NMHCs) measurements in the eastern Mediterranean, Autumn School on Atmospheric Chemistry, Oberwesel, Germany, 07-13 October, **2006**.
- C. Arsene, A. Bougiatioti and N. Mihalopoulos, Development of a gas chromatographic method (GC) for non-methane hydrocarbons (NMHC_s) measurements in the gas phase, XIX Conferinta Nationala de Chimie, Calimanesti-Caciulata, Romania, 4-6 October, **2006**.
- C. Arsene, A. Bougiatioti and N. Mihalopoulos, Sources of non-methane hydrocarbons (NMHC_s) in the eastern Mediterranean, Atmospheric Chemistry at the Interfaces, Cape Town, South Africa, 17-22 September, **2006**.

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

- C. Theodosi, U. Im, A. Bougiatioti, P. Zampas, O. Yenigun, and N. Mihalopoulos: Chemical composition and sources of aerosols over Istanbul, Turkey, *in preparation*.
- A. Bougiatioti, C. Fountoukis, N. Kalivitis, S. N. Pandis, A. Nenes and N. Mihalopoulos: Cloud condensation nuclei measurements in the marine boundary layer of the eastern Mediterranean: CCN closure and droplet growth kinetics, *Atmos. Chem. Phys. Disc.*, **9**, 10303-10336, **2009**.
- C. Arsene, A. Bougiatioti, and N. Mihalopoulos: Sources and variability of non-methane hydrocarbons in the eastern Mediterranean, *Global NEST Journal*, *in press*, **2009**.
- C. Arsene, A. Bougiatioti, M. Kanakidou, B. Bonsang, and N. Mihalopoulos: Tropospheric OH and Cl levels deduced from non-methane hydrocarbon measurements in a marine site, *Atmos. Chem. Phys.*, **7**, 4661-4673, **2007**.