ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ
ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΚΑΙ ΧΗΧΑΝΙΚΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΤΟ ΣΤΡΩΜΑ ΑΝΑΜΙΞΗΣ ΣΤΗΝ ΑΝΑΤ. ΜΕΣΟΓΕΙΟ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΣΦΑΚΙΑΝΑΚΗ ΕΜΜ. ΜΑΡΙΑ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ ΙΟΥΝΙΟΣ 2004

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Για τον προσδιορισμό και την πρόβλεψη των περιβαλλοντικών και κλιματικών επιπτώσεων των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων αλλά και την κατανόηση των εμπλεκόμενων διεργασιών, είναι αναγκαία η προσομοίωση της χημικής τους σύστασης στην ατμόσφαιρα.

Στόχος της παρούσας εργασίας αποτελεί η διερεύνηση της δυνατότητας προσομοίωσης και επομένως της εξήγησης των παρατηρήσεων των αερολυμάτων πολλών συστατικών και της διακύμανσής τους στην περιοχή της Φινοκαλιάς Λασιθίου Κρήτης ($35^0$33΄N, $25^0$67΄E)με τη βοήθεια αριθμητικών μοντέλων προσομοίωσης.

Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε ένα λεπτομερές μοντέλο πρόβλεψης της χημικής σύστασης, της κατάστασης των φάσεων και της συμπεριφοράς των ανόργανων ατμοσφαιρικών αερολυμάτων με βάση την υπόθεση θερμοδυναμικής ισορροπίας μεταξύ των συστατικών των διαφόρων φάσεων, χωρίς προσεγγίσεις για την επίτευξη υπολογιστικής αποτελεσματικότητας.

Το μοντέλο αυτό (GFEMN), για τον υπολογισμό της κατανομής των στοιχείων μεταξύ διαφόρων μορφών και φάσεων, ελαχιστοποιεί τη συνολική ελεύθερη ενέργεια Gibbs του υπό μελέτη συστήματος (Gibbs Free Energy Minimization approach) χρησιμοποιώντας εφαρμοσμένες θερμοδυναμικές παραμέτρους (ελεύθερη ενέργεια Gibbs, ΔG, ενθαλπία, ΔH, θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση, c_p) και το μοντέλο Clegg et al. (1998) για τον υπολογισμό των συντελεστών ενεργότητας.

Αποδείχτηκε ότι στα μικρά σωματίδια επικρατεί η θερμοδυναμική ισορροπία και για το λόγο αυτό και προσομοιώνονται ικανοποιητικά από το θερμοδυναμικό μοντέλο. Αντιθέτως, στα μεγάλα σωματίδια επικρατεί η δυναμική και όχι η θερμοδυναμική ισορροπία. Για το λόγο αυτό η χημική σύσταση των μεγάλων σωματιδίων δεν προσομοιώνεται επακριβώς από το GFEMN.

Οι αποκλίσεις της προσομοίωσης της χημικής σύστασης του συνόλου των σωματιδίων με βάση τη θερμοδυναμική ισορροπία οφείλεται στην αποτυχία της προσομοίωσης των μεγάλων σωματιδίων.

Η εφαρμογή ενός υβριδικού μοντέλου, που θα εφαρμόζει θερμοδυναμική ισορροπία στα μικρά σωματίδια και δυναμική ισορροπία στα μεγάλα σωματίδια, αναμένεται να βελτιώσει κατά πολύ την προσέγγιση της χημικής σύστασης και της κατανομής των συστατικών μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης στην περιοχή.

ABSTRACT

Aerosols are known to have a significant role in the atmosphere, having adverse impacts on human health and directly affecting air quality, visibility and climate change. To better understand such processes, accurate methods in predicting atmospheric aerosol composition are essential. One of the most challenging tasks for the available models is the prediction of the partitioning of the volatile inorganic aerosol components (ammonia, nitric acid, water etc.) between the gas and aerosol phases.

GFEMN, a thermodynamic model, relying on adjusted thermodynamic parameters of solid salts and a state of the art activity coefficient model, directly minimizes the Gibbs free energy (according to thermodynamic principles) given temperature, relative humidity and the total (gas plus aerosol) ammonia, nitric acid, sulfate, sodium and hydrochloric acid concentrations.

Predictions of GFEMN are compared against measurements conducted at Finokalia in Crete ($35^0$33´N, $25^0$67´E) during the Mediterranean Intensive Oxidant Study (MINOS), performed in the summer of 2001.

The results showed that the equilibrium assumption introduces errors in the calculation of the coarse mode. Investigating the possible sources of the observed discrepancies, it appears that a dynamic instead of an equilibrium approach is more suitable for these particles. Also, the inclusion of crustal species is important in modeling the size distribution of coarse inorganic aerosols when the concentrations of theses species is high.

A hybrid approach that will utilize equilibrium assumptions for the fine aerosol modes and the dynamic approach for the coarse aerosol mode, is expected to improve the approach of the chemical constitution and the distribution of components between the gas and aerosol phase.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ 1

1.1 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΑ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ 1

1.2 ΠΗΓΕΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ 5

1.3 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΛΗΨΗΣ (DELIQUESCENCE) ΚΑΙ ΑΠΩΛΕΙΑΣ ΝΕΡΟΥ (EFFLORESCENCE) ΓΙΑ ΤΑ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΑ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΑ 11

1.4 ΣΤΟΧΟΣ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 15

2. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΩΝ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΩΝ 16

3. ΑΜΕΣΗ ΕΛΑΧΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΕΛΕΥΘΕΡΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ GIBBS 21

4. ΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ 25

4.1 ΜΟΝΤΕΛΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΜΕΤΑΞΥ ΑΕΡΙΟΥ ΦΑΣΗΣ ΚΑΙ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΥ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΟΣ - GIBBS FREE ENERGY MINIMIZATION APPROACH (GFEMN) 25

4.2 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΜΟΝΤΕΛΟΥ 28

4.3 ΛΟΓΙΚΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ GFEMN 29

5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ 31

5.1 ΠΕΡΙΟΧΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΩΝ 31

5.2 ΠΟΡΕΙΑ ΑΕΡΙΩΝ ΜΑΖΩΝ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ 32

5.3 ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ 38

5.4 ΤΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΕΙΣΟΔΟΥ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ 40

5.5 ΣΧΕΤΙΚΗ ΥΓΡΑΣΙΑ ΕΝΥΔΑΤΩΣΗΣ ΚΑΙ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ NH_4NO_3 46

6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΩΝ 49

6.1 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΣΥΝΟΛΟΥ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ 49

6.2 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΜΙΚΡΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ 54

6.3 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΜΕΓΑΛΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ 57

6.4 ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ 62

6.5 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΄Ή ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ; 68

6.6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΗ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ 70

7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 71

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1: 'Απλοποιημένη αναπαράσταση της προσπίπτουσας και επανεκπεμπόμενης ακτινοβολίας στη γη. (1) Μεγάλο ποσοστό της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας απορροφάται από τη γήινη επιφάνεια, θερμαίνοντας την, (2) Κάποια ποσότητα της ηλιακής ακτινοβολίας ($103Wm^{-2}$) ανακλάται από την επιφάνεια της γης και την ατμόσφαιρα, (3) Υπέρυθρη ακτινοβολία που εκπέμπεται από την επιφάνεια της γης, (4) καθαρή (net) εξερχόμενη υπέρυθρη ακτινοβολία στο διάστημα, (5) Μερικό ποσοστό της υπέρυθρης ακτινοβολίας της γης απορροφάται από τα αέρια του θερμοκηπίου και επανεκπέμπεται προς όλες τις διευθύνσεις, (*Γεντεκάκης, 1999*).' _____2

Εικόνα 1.2: 'Επίδραση των θερμοκηπικών αερίων και των σωματιδίων στο ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας σε συνάρτηση και της επιστημονικής αβεβαιότητας στην κατανόησή της (*IPCC, 2001*).' _____3

Εικόνα 1.3: 'Συνεισφορά στην ατμοσφαιρική ορατότητα: (1) εναπομένον φως του αντικειμένου που φτάνει τον παρατηρητή, (2) φως από το αντικείμενο που σκεδάζεται εκτός της οπτικής ευθείας του παρατηρητή, (3) ηλιακό φως που φτάνει στον παρατηρητή αφού σκεδαστεί από σωματίδια της ατμόσφαιρας που παρεμβάλλεται, και (4) ηλιακό φως ορίζοντα, (*Seinfeld and Pandis, 1997*).' _____4

Εικόνα 1.4: 'Σχηματική αναπαράσταση της κατανομής επιφάνειας σωματιδίων ατμοσφαιρικού αερολύματος. Παρουσιάζονται οι πηγές, οι βασικές διεργασίες και οι μηχανισμοί σχηματισμού και απομάκρυνσης των σωματιδίων, (*Γεντεκάκης, 1999*)' ___6

Εικόνα 1.5: 'Ανθρωπογενείς και φυσικές πηγές αιωρούμενων σωματιδίων.' _____6

Εικόνα 1.6: 'Ξηρή εναπόθεση σωματιδίων συναρτήσει του μεγέθους τους, (*Seinfeld and Pandis, 1998)*' _____8

Εικόνα 1.7: 'Προσομοίωση οπτικού πάχους τροποσφαιρικών αερολυμάτων (θειικά, σωματίδια σκόνης και καπνός από καύση βιομάζας) σε παγκόσμια κλίμακα με δυναμικό μοντέλο ανάπτυξης, *NRL (Naval Research Laboratory), NAAPS (Navy Aerosol Analysis and Prediction System)*' _____9

Εικόνα 1.8: 'Μεταβολή της μάζας ενός σωματιδίου $(NH_4)_2SO_4$, απεικονιζόμενη ως ο λόγος της μάζας του σωματιδίου (W) προς την αρχική μάζα του (W_0) σε σχετική υγρασία 0.5 συναρτήσει της σχετικής υγρασίας, στους 25^0C: πειραματικές μετρήσεις για την ενυδάτωση του αιωρούμενου σωματιδίου (● deliquescence) και την κρυστάλλωσή του (○ efflorescence) και αποτελέσματα των μοντέλων GFEMN, SEQUILIB, SCAPE2, *Ansari and Pandis, (1999)*.' _____12

Εικόνα 1.9*:* 'Μετρημένη σχετική μεταβολή μάζας (W/W_0) για ένα σωματίδιο μείγματος αλάτων (66% κ.β. KCl, 34% κ.β. NaCl) σε συνάρτηση της σχετικής υγρασίας, *Ansari and Pandis, (1999)*.' _____13

Εικόνα 2.1: 'Καθώς η αντίδραση προχωράει (απεικονίζεται με την κίνηση από αριστερά προς τα δεξιά κατά τον οριζόντιο άξονα που εκφράζει την έκταση της αντίδρασης), η κλίση του γραφήματος της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, αλλάζει. Η ισορροπία αντιστοιχεί σε μηδενική κλίση, στο ελάχιστο του διαγράμματος, *Atkins, (1998)*.' ____16

Εικόνα 5.1: 'Χάρτες που απεικονίζουν τη θέση (a) της Κρήτης στη Μεσόγειο και (b) της Φινοκαλιάς στο νομό Λασιθίου' _____32

Εικόνα 5.2: 'Οπισθοπορείες αερίων μαζών στην περιοχή της Μεσογείου κατά τη διάρκεια του προγράμματος MINOS, τα οποία αναπαριστούν τη μεταφορά για μια χρονική περίοδο τριών ημερών στο στρώμα ανάμιξης (BL: boundary layer), στη μέση (MT: middle troposphere) και στην άνω τροπόσφαιρα (UT: upper troposphere), (*Lelieveld et al., 2002)'* _____33

Εικόνα 5.3: 'Ταξινόμηση των οπισθοπορειών των αερίων μαζών που φτάνουν στην περιοχή της Φινοκαλιάς στο επίπεδο των 850 mbar (BL) κατά τη χρονική περίοδο 1997-2003 (a) καθορισμός των τομέων που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την ταξινόμηση και χαρακτηριστικές οπισθοπορείες αερίων μαζών, (b) συνεισφορά κάθε τομέα στην προέλευση των αεριών μαζών που καταλήγουν στη Φινοκαλιά, (*Τζιτζικαλάκη Ευαγγελία, 2004*).' _____34

Εικόνα 5.4: 'Ρετροπορείες αερίων μαζών, σε ύψος 1.000m, ενδεικτικές για κάθε περίοδο του προγράμματος MINOS.' _____36

Εικόνα 5.5:'Ρετροπορείες αερίων μαζών, ενδεικτικές για κάθε περίοδο του προγράμματος MINOS, σε ύψος 3.000m.' _____37

Εικόνα 5.6: 'Σχετική χημική σύσταση των μικρών (fine) και μεγάλων (coarse) σωματιδίων στη Φινοκαλιά Ηρακλείου Κρήτης κατά τη διάρκεια του προγράμματος MINOS, (*Lelieveld et al.,2002*)'_____39

Εικόνα 5.7: 'Χρονοσειρές σχετικής υγρασίας και θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια του προγράμματος MINOS.' _____40

Εικόνα 5.8: 'Μετρηθείσα συνολική συγκέντρωση αμμωνίας (a) στο σύνολο των σωματιδίων (NH_3 και NH_4^+), (b), στα μικρά σωματίδια (NH_3 και NH_4^+) και (c) στα μεγάλα σωματίδια (NH_4^+), σε μg/m^3.' _____41

Εικόνα 5.9: 'Μετρηθείσα συνολική συγκέντρωση νιτρικών (a) στο σύνολο των σωματιδίων, (HNO_3 και NO_3^-), (b), στα μικρά σωματίδια (NO_3^-) και (c) στα μεγάλα σωματίδια (HNO_3 και NO_3^-), σε μg/m^3.' _____42

Εικόνα 5.10: 'Μετρήσεις για τη συνολική συγκέντρωση θειικών (a) στο σύνολο των σωματιδίων (SO_4^{2-}), (b) στα μικρά σωματίδια (SO_4^{2-}) και (c) στα μεγάλα σωματίδια (SO_4^{2-}) σε μg/m^3.' _____43

Εικόνα 5.11: ‘Μετρηθείσα συνολική συγκέντρωση νατρίου (a) στο σύνολο των σωματιδίων (Na^+), (b) στα μικρά σωματίδια (Na^+) και (c) στα μεγάλα σωματίδια (Na^+) σε μg/m^3 _44

Εικόνα 5.12: ‘Μετρηθείσα συνολική συγκέντρωση χλωρικών (a) στο σύνολο των σωματιδίων ($HCl + Cl^-$), (b) στα μικρά σωματίδια (Cl^-) και (c) στα μεγάλα σωματίδια ($HCl + Cl^-$) σε μg/m^3.’ _____45

Εικόνα 5.13: ‘Συσχέτιση μετρούμενων τιμών σχετικής υγρασίας με τη σχετική υγρασία ενυδάτωσης που προκύπτει από την Εξίσωση 5.2.’ _____47

Εικόνα 5.14: ‘Σύγκριση του γινομένου των μετρηθέντων συγκεντρώσεων [HNO_3] και [NH_3], με τη σταθερά διάσπασης του νιτρικού αμμωνίου, K_p, έτσι όπως υπολογίζεται από την Εξίσωση 5.3 (SOLID).’ _____48

Εικόνα 6.1: ‘Μετρηθείσα (-♦-) και προσομοιούμενη (-■-) από το GFEMN συγκέντρωση αέριας αμμωνίας στα συνολικά σωματίδια, σε μg/m^3.’ _____49

Εικόνα 6.2: ‘Μετρηθείσα και προσομοιούμενη συγκέντρωση ιόντων NH_4^+ στα συνολικά σωματίδια, _____49

Εικόνα 6.3: ‘Μετρηθείσα και προσομοιούμενη συγκέντρωση αερίου HNO_3 στα συνολικά σωματίδια, _____50

Εικόνα 6.4: ‘Μετρηθείσα και προσομοιούμενη συγκέντρωση ιόντων NO_3^- στα συνολικά σωματίδια, _____50

Εικόνα 6.5: ‘Μετρηθείσα και προσομοιούμενη συγκέντρωση αερίου HCl στα συνολικά σωματίδια, _____51

Εικόνα 6.6: ‘Μετρηθείσα και προσομοιούμενη συγκέντρωση ιόντων Cl^- στα συνολικά σωματίδια, _____51

Εικόνα 6.7: ‘Μετρηθείσα και προσομοιούμενη συγκέντρωση ιόντων Na^+ στα συνολικά σωματίδια, _____52

Εικόνα 6.8: ‘Μετρηθείσα και προσομοιούμενη συγκέντρωση ιόντων SO_4^{2-} στα συνολικά σωματίδια, _____52

Εικόνα 6.9: ‘Προσομοίωση (-■-) της μετρηθείσας (-♦-) συγκέντρωσης της αέριας αμμωνίας λαμβάνοντας υπόψη μόνο τα μικρά (fine) σωματίδια.’ _____54

Εικόνα 6.10: ‘Μετρηθείσα και προσομοιούμενη συγκέντρωση των ιόντων NH_4^+ στην περιοχή των μικρών σωματιδίων.’ _____54

Εικόνα 6.11: ‘Μετρηθείσα και προσομοιούμενη συγκέντρωση των ιόντων NO_3^- στην περιοχή των μικρών σωματιδίων.’ 55

Εικόνα 6.12: ‘Μετρηθείσα και προσομοιούμενη συγκέντρωση των ιόντων SO_4^{2-} στην περιοχή των μικρών σωματιδίων.’ 55

Εικόνα 6.13: ‘Μετρηθείσα και προσομοιούμενη συγκέντρωση των ιόντων Na^+ στην περιοχή των μικρών σωματιδίων.’ 56

Εικόνα 6.14: ‘Μετρηθείσα και προσομοιούμενη συγκέντρωση του HNO_3 στην περιοχή των μεγάλων σωματιδίων.’ 57

Εικόνα 6.15: Μετρηθείσα και προσομοιούμενη συγκέντρωση του HCl στην περιοχή των μεγάλων σωματιδίων.’ 57

Εικόνα 6.16: ‘Μετρηθείσα και προσομοιούμενη συγκέντρωση των ιόντων NO_3^- στην περιοχή των μεγάλων σωματιδίων.’ 58

Εικόνα 6.17: ‘Μετρηθείσα και προσομοιούμενη συγκέντρωση των ιόντων Cl^- στην περιοχή των μεγάλων σωματιδίων.’ 58

Εικόνα 6.18: ‘Μετρηθείσα και προσομοιούμενη συγκέντρωση των ιόντων SO_4^{2-} στην περιοχή των μεγάλων σωματιδίων.’ 59

Εικόνα 6.19: ‘Μετρηθείσα και προσομοιούμενη συγκέντρωση των ιόντων NH_4^+ στην περιοχή των μεγάλων σωματιδίων.’ 59

Εικόνα 6.20: Μετρηθείσα και προσομοιούμενη συγκέντρωση των ιόντων Na^+ στην περιοχή των μεγάλων σωματιδίων.’ 60

Εικόνα 6.21: ‘Συσχέτιση μετρηθέντων τιμών με αποτελέσματα προσομοίωσης για τα NO_3^- ιόντα, (a) στο σύνολο των σωματιδίων, (b) στα μικρά και (c) στα μεγάλα σωματίδια. 66

Εικόνα 6.22: ‘Συσχέτιση μετρηθέντων τιμών με αποτελέσματα προσομοίωσης για τα SO_4^{2-} ιόντα, (a) στο σύνολο των σωματιδίων, (b) στα μικρά και (c) στα μεγάλα σωματίδια. 67

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1 7

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2 10

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.1 18

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.1 26

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.1 53

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.2 56

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.3 61

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

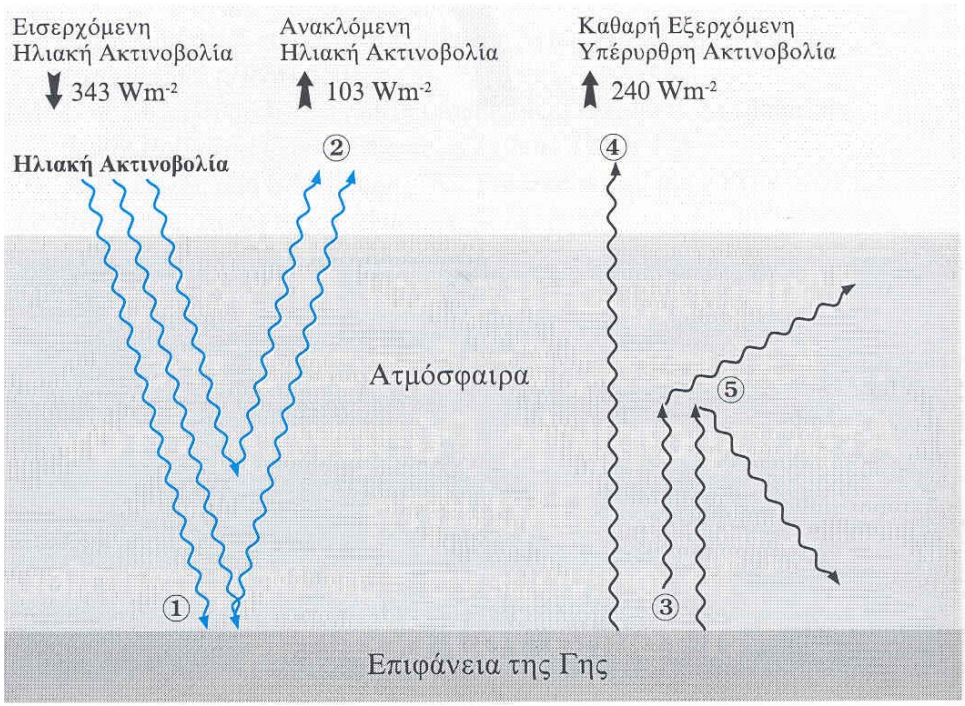
1.1 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΑ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Με τον όρο 'ατμοσφαιρικό αερόλυμα' ή 'αιωρούμενο σωματίδιο' αναφερόμαστε σε κάθε συστατικό, εκτός του καθαρού νερού, το οποίο υπάρχει στην ατμόσφαιρα υπό φυσιολογικές συνθήκες, σε υγρή ή στερεή φάση.

Η μελέτη των αιωρούμενων σωματιδίων παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για αρκετούς λόγους. Μια από τις μεγαλύτερες ανησυχίες μας για τη σωματιδιακή ύλη που βρίσκεται στην ατμόσφαιρα προέρχεται από το γεγονός ότι τα σωματίδια κάποιου μεγέθους εισπνέονται και κατακρατούνται από το ανθρώπινο αναπνευστικό σύστημα. Η τοξικολογία των σωματιδίων απαιτεί τη γνώση τόσο του μεγέθους των σωματιδίων όσο και της χημικής τους σύνθεσης. Σωματίδια διαμέτρου έως περίπου 0.5 μm κατακρατούνται από τη μύτη, ενώ αυτά κάτω των 0.5 μm συνήθως εναποθέτονται στην τραχεία των πνευμόνων. Μέταλλα, ιδιαίτερα Pb και Ni, υπό τη μορφή σκόνης ή σύνθετων μορίων έχουν τη χειρότερη φήμη από άποψη τοξικότητας. Η εισπνοή των λεπτών σωματιδίων που προέρχονται από την καύση της βενζίνης των αυτοκινήτων εμπλουτισμένης σε μόλυβδο έχει κατηγορηθεί για τα υψηλά επίπεδα μολύβδου στον ανθρώπινο οργανισμό με διαφορετικές συνέπειες στην υγεία. Η ραδιενεργός τέφρα είναι μια άλλη μορφή ρύπου υψηλού κινδύνου για την ανθρωπότητα που μπορεί όμως να προσληφθεί και από την τροφική αλυσίδα. Τοξικά σωματίδια οργανικής ύλης, όπως πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs), περιλαμβάνονται κυρίως σε εντομοκτόνα ή προέρχονται από αποτεφρώσεις βιομάζας.

Στις περιπτώσεις μολυσμένου αέρα, τα αιωρούμενα σωματίδια μπορούν να μεταφέρουν τοξικές ουσίες οι οποίες μειώνουν σημαντικά την ποιότητα του αέρα, ενώ οι οπτικές τους ιδιότητες εξαρτώνται έντονα από το μέγεθος και τη χημική τους σύσταση. Η ύπαρξη των αιωρούμενων σωματιδίων διαταράσσει το ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας της γης.

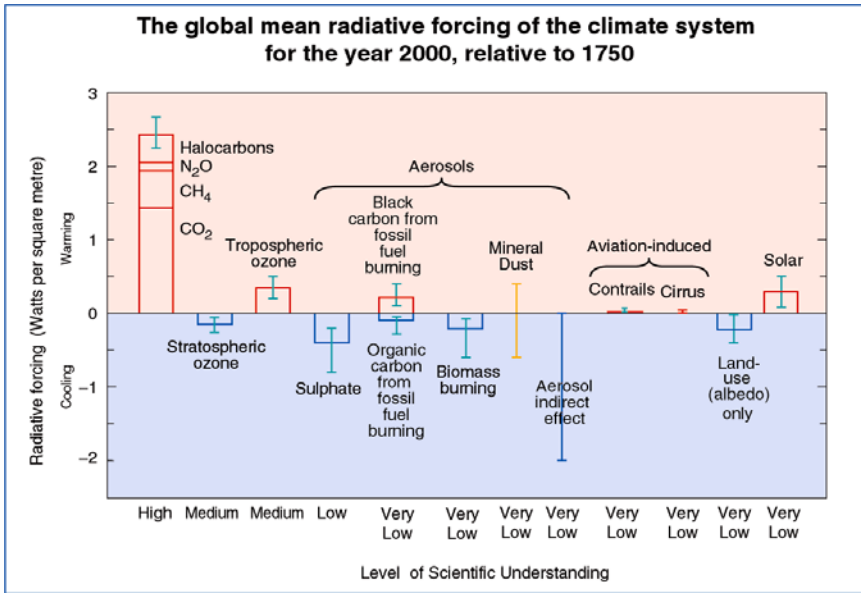
Σύμφωνα με το ενεργειακό ισοζύγιο της γης, η καθαρή εισερχόμενη στην ατμόσφαιρα της γης ηλιακή ακτινοβολία είναι ίση με την υπέρυθρη ακτινοβολία που ανακλάται από το έδαφος. Κάθε απόκλιση απ' αυτήν την ισορροπία, στην εισερχόμενη ή την εξερχόμενη ακτινοβολία, οδηγεί το κλίμα της γης σε μια θερμότερη ή ψυχρότερη κατάσταση ισορροπίας, έτσι ώστε να ικανοποιείται και πάλι το ενεργειακό της ισοζύγιο. Τα θερμοκηπικά αέρια, απορροφούν κάποιο ποσοστό της υπέρυθρης ακτινοβολίας της γης και το επανεκπέμπουν προς όλες τις κατευθύνσεις (Εικόνα 1.1) καθώς το παγιδεύουν στην ατμόσφαιρα και προκαλούν αύξηση της θερμοκρασίας της επιφάνειας της γης και της τροπόσφαιρας.



<u>Εικόνα 1.1</u>: 'Απλοποιημένη αναπαράσταση της προσπίπτουσας και επανεκπεμπόμενης ακτινοβολίας στη γη. (1) Μεγάλο ποσοστό της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας απορροφάται από τη γήινη επιφάνεια, θερμαίνοντας την, (2) Κάποια ποσότητα της ηλιακής ακτινοβολίας (103Wm^{-2}) ανακλάται από την επιφάνεια της γης και την ατμόσφαιρα, (3) Υπέρυθρη ακτινοβολία που εκπέμπεται από την επιφάνεια της γης, (4) καθαρή (net) εξερχόμενη υπέρυθρη ακτινοβολία στο διάστημα, (5) Μερικό ποσοστό της υπέρυθρης ακτινοβολίας της γης απορροφάται από τα αέρια του θερμοκηπίου και επανεκπέμπεται προς όλες τις διευθύνσεις, (*Γεντεκάκης, 1999*).'

Τα ατμοσφαιρικά αερολύματα, σε αντίθεση με τα θερμοκηπικά αέρια που δρουν μόνο στην εξερχόμενη υπέρυθρη ακτινοβολία, επηρεάζουν κύρια την εισερχόμενη προς τη γη ηλιακή ακτινοβολία, απορροφώντας ή/και σκεδάζοντάς τη, διαταράσσοντας το ενεργειακό ισοζύγιο, συνεισφέροντας με αυτόν τον τρόπο στις κλιματικές αλλαγές.

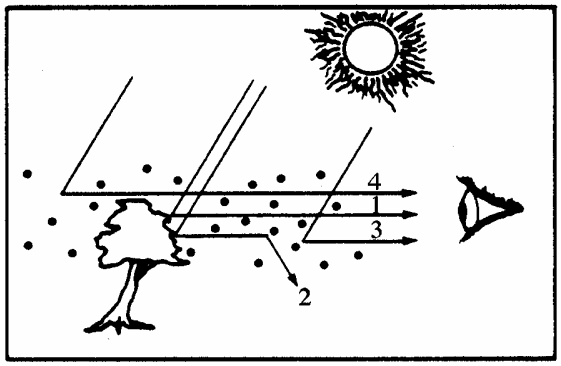
Τα αιωρούμενα σωματίδια ανάλογα με τη χημική τους σύσταση μπορούν να θερμάνουν (μαύρος άνθρακας) ή να ψύξουν την ατμόσφαιρα, επιδρώντας κύρια στην εισερχόμενη ηλιακή ακτινοβολία (μικρά μήκη κύματος), Εικόνα 1.2. Η σχετική συνεισφορά των σωματιδίων στη διαταραχή του ενεργειακού ισοζυγίου της ατμόσφαιρας είναι ιδιαίτερα αβέβαιη. Η προκαλούμενη θέρμανση από τα θερμοκηπικά αέρια (απορρόφηση, παγίδευση της εκπεμπόμενης από τη γη IR ακτινοβολίας) αντισταθμίζεται μερικά από τη ψύξη της ατμόσφαιρας που προκαλείται από τα αερολύματα όταν το φαινόμενο μελετάται σε μεγάλη γεωγραφική κλίμακα. Η αβεβαιότητα όμως των διεργασιών αυτών είναι αρκετά μεγάλη λόγω της μεγάλης γεωγραφικής και φυσικοχημικής ανομοιογένειας των αερολυμάτων, ιδιαίτερα όσον αφορά την έμμεση επίδρασή τους στο κλίμα, που σχετίζεται με την ικανότητα των αερολυμάτων να δρουν ως πυρήνες συμπύκνωσης νεφών.



<u>Εικόνα 1.2</u>: 'Επίδραση των θερμοκηπικών αερίων και των σωματιδίων στο ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας σε συνάρτηση και της επιστημονικής αβεβαιότητας στην κατανόησή της (*IPCC, 2001*).'

Τα αιωρούμενα σωματίδια επηρεάζουν τις ιδιότητες των νεφών, αφού μπορούν να δράσουν ως πυρήνες συμπύκνωσης (CN) οι οποίοι μεγαλώνοντας μπορούν να μετατραπούν σε πυρήνες συμπύκνωσης συννέφων (CCN) και να συμβάλλουν στη δημιουργία νεφών ή στην αλλαγή της πυκνότητας των προϋπαρχόντων συννέφων. Τα φαινόμενα αυτά έχουν ως αποτέλεσμα τη διαφοροποίηση στην αντανάκλαση της ηλιακής ακτινοβολίας στο διάστημα και στη βροχόπτωση, επηρεάζοντας τον κύκλο του νερού στην ατμόσφαιρα και τη μεταφορά θερμότητας.

Σημαντική είναι και η επίδραση των σωματιδίων στη μείωση της ορατότητας στην ατμόσφαιρα αφού η ορατότητα μειώνεται με την απορρόφηση και τη σκέδαση του φωτός από τα αέρια και τα σωματίδια. Η απορρόφηση ορισμένων μήκων κύματος του φωτός από τα μόρια αερίων και τα σωματίδια είναι υπεύθυνη για το χρώμα της ατμόσφαιρας. Η ορατότητα μειώνεται καθώς υπάρχει σημαντική σκέδαση λόγω του ότι τα σωματίδια που παρεμβάλλονται μεταξύ του αντικειμένου και του παρατηρητή σκεδάζουν το φως που προέρχεται από τον ήλιο αλλά και από άλλα σωματίδια στη νοητή οπτική ευθεία του παρατηρητή. Το φως αυτό μειώνει την αντίθεση μεταξύ του αντικειμένου και του φόντου του με αποτέλεσμα την ελάττωση της ορατότητας (Εικόνα 1.3).



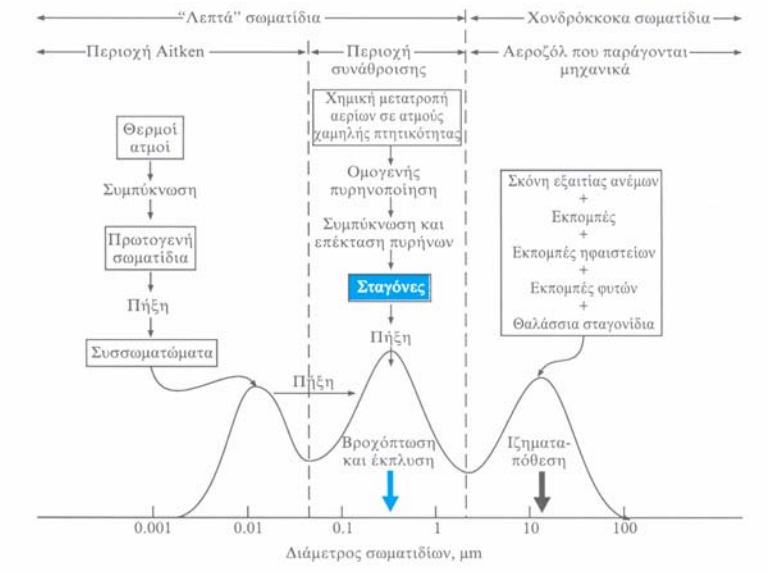
<u>Εικόνα 1.3</u>: 'Συνεισφορά στην ατμοσφαιρική ορατότητα: (1) εναπομένον φως του αντικειμένου που φτάνει τον παρατηρητή, (2) φως από το αντικείμενο που σκεδάζεται εκτός της οπτικής ευθείας του παρατηρητή, (3) ηλιακό φως που φτάνει στον παρατηρητή αφού σκεδαστεί από σωματίδια της ατμόσφαιρας που παρεμβάλλεται, και (4) ηλιακό φως ορίζοντα, (*Seinfeld and Pandis, 1997*).'

Τέλος, αν και εξίσου σημαντικό με τα προηγούμενα, τα αιωρούμενα σωματίδια παρέχουν ενεργές επιφάνειες για την πραγματοποίηση ετερογενών αντιδράσεων που επηρεάζουν το όζον, τις διεργασίες οξείδωσης και τους βιοχημικούς κύκλους (π.χ. του C, του N και του S). Για παράδειγμα, η τρύπα του όζοντος στην Ανταρκτική δε θα είχε δημιουργηθεί αν τα σωματίδια πάγου ($HNO_3.3H_2O$) δεν παρείχαν τις επιφάνειες πάνω στις οποίες λαμβάνουν χώρα οι ετερογενείς αντιδράσεις. Τελευταία, μεγάλη έμφαση έχει δοθεί στη μελέτη του ρόλου των ανθρωπογενών αλλά και θαλάσσιων σωματιδίων στην ενεργοποίηση των αλογόνων, που μπορούν να καταστρέφουν το όζον στο θαλάσσιο στρώμα ανάμιξης, (*Sander and Crutzen, 1996; Vogt et al., 1996)*.

1.2 ΠΗΓΕΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Τα ατμοσφαιρικά αερολύματα δημιουργούνται κυρίως με δύο τρόπους: είτε με άμεση εκπομπή στην ατμόσφαιρα, όπως γίνεται για παράδειγμα με τα απαέρια των αυτοκινήτων, τις θαλάσσιες σταγόνες, τα σωματίδια σκόνης εδάφους, τα σωματίδια που δημιουργούνται με αποκόλληση τμημάτων από τα φυτά (πρωτογενή αερολύματα), είτε με τη χημική μετατροπή των χημικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα και μετάβασή τους από αέρια σε σωματιδιακή φάση (δευτερογενή αερολύματα).

Η διάμετρός των αιωρούμενων σωματιδίων ποικίλει από ορισμένα νανόμετρα έως εκατό περίπου μικρόμετρα. Τα μικρά σωματίδια (fine, διάμετρος $\leq$ 2.5 μm) διαχωρίζονται από τα μεγάλα σωματίδια (coarse, διάμετρος $\geq$ 2.5 μm) επειδή συνήθως έχουν, διαφορετικές πηγές, διαφορετικούς μηχανισμούς σχηματισμού και απομάκρυνσης, διαφορετική χημική σύσταση και οπτικές ιδιότητες, μεγαλύτερο χρόνο ζωής και μεγαλύτερη επικινδυνότητα για τον ανθρώπινο οργανισμό (Εικόνα 1.4). Τα όρια για το διαχωρισμό των μικρών και των μεγάλων σωματιδίων δεν είναι εντελώς ξεκάθαρα, αφού κάποιες φορές συναντάται σε διάμετρο 2 μm ή ακόμη και 1 μm.



<u>Εικόνα 1.4</u>: 'Σχηματική αναπαράσταση της κατανομής επιφάνειας σωματιδίων ατμοσφαιρικού αερολύματος. Παρουσιάζονται οι πηγές, οι βασικές διεργασίες και οι μηχανισμοί σχηματισμού και απομάκρυνσης των σωματιδίων, (*Γεντεκάκης, 1999*)'

Το έδαφος, η σκόνη από το χώμα, η δράση των ηφαιστείων, η καύση βιομάζας, τα θαλάσσια σωματίδια και οι αντιδράσεις μεταξύ φυσικών εκπομπών, αποτελούν σημαντικές πηγές σωματιδιακών ενώσεων (Εικόνα 1.5). Ο Πίνακας 1.1 παρουσιάζει ένα φάσμα υπολογιζόμενων εκπομπών σωματιδίων από φυσικές αλλά και ανθρωπογενείς πηγές, σε παγκόσμια βάση.

<u>Εικόνα 1.5</u>: 'Ανθρωπογενείς και φυσικές πηγές αιωρούμενων σωματιδίων.'

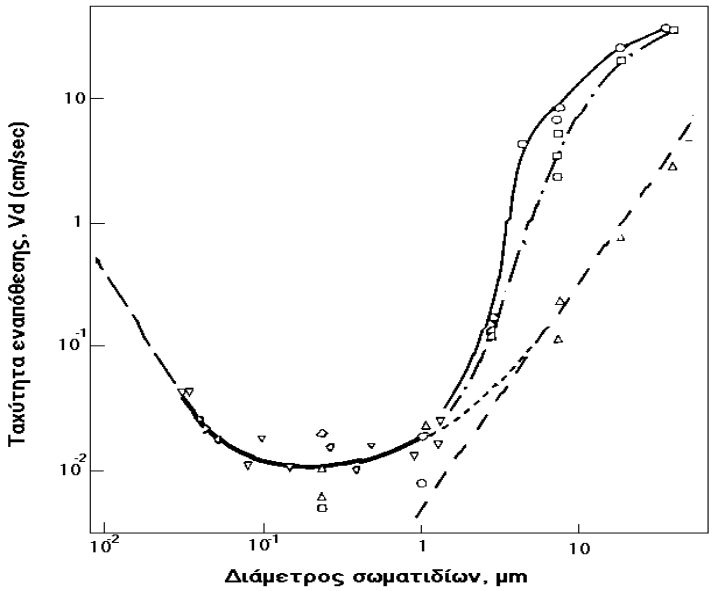
ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1

Εκτιμήσεις για την εκπομπή των βασικών συστατικών των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων σε παγκόσμια κλίμακα, κατά τη δεκαετία του '80, (*Seinfeld and Pandis, 1998*).

ΠΗΓΕΣ	Εκτιμούμενη Εκπομπή (Tg / yr)			ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ*
	Χαμηλή	Υψηλή	Βέλτιστη	
ΦΥΣΙΚΗΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ				
Πρωτογενή				
Σκόνη από χώμα	1000	3000	1500	Κυρίως μεγάλα
Θαλάσσια σωματίδια	1000	10000	1300	Μεγάλα
Ηφαιστειακή σκόνη	4	10000	30	Μεγάλα
Βιολογικές ίνες	26	80	50	Μεγάλα
Δευτερογενή				
Θειικά από βιογενή αέρια	80	150	130	Μικρά
Θειικά από ηφαιστειακό SO_2	5	60	20	Μικρά
Οργανικά σωματίδια από βιογενή VOC	40	200	60	Μικρά
Νιτρικά από NO_x	15	50	30	Μικρά και μεγάλα
ΣΥΝΟΛΟ ΒΙΟΓΕΝΩΝ ΠΗΓΩΝ	2200	23500	3100	
ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΕΙΣ				
Πρωτογενή				
Σκόνη από βιομηχανία (εκτός αιθάλης)	40	130	100	Μικρά και μεγάλα
Στοιχειακός άνθρακας	5	20	10	Κυρίως μικρά
Δευτερογενή				
Θειικά από SO_2	170	250	190	Μικρά
Καύση βιομάζας	60	150	90	Μικρά
Νιτρικά από NO_x	25	65	50	Κυρίως μεγάλα
Οργανικές ενώσεις από ανθρωπογενή VOC	5	25	10	Μικρά
ΣΥΝΟΛΟ ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΩΝ ΠΗΓΩΝ	300	650	450	
ΓΕΝΙΚΟ ΣΥΝΟΛΟ	2500	24000	3600	

* Το μεγάλο και μικρό μέγεθος των σωματιδίων αναφέρεται σε μέση διάμετρο σωματιδίων μεγαλύτερη και μικρότερη του 1 μm αντίστοιχα.

Στην Εικόνα 1.6 παρατίθεται ενδεικτικά η ταχύτητα ξηρής εναπόθεσης των αιωρούμενων σωματιδίων συναρτήσει του μεγέθους τους.



<u>Εικόνα 1.6</u>: 'Ξηρή εναπόθεση σωματιδίων συναρτήσει του μεγέθους τους, (*Seinfeld and Pandis, 1998)*'

Ο πιο σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την ταχύτητα ξηρής εναπόθεσης των σωματιδίων είναι το μέγεθός τους. Το διάγραμμα της Εικόνας 1.6 υποδεικνύει ένα χαρακτηριστικό ελάχιστο στην ταχύτητα εναπόθεσης για ένα εύρος μεγεθών από 0.1 έως 1.0 μm. Ο λόγος για την ύπαρξη αυτού του ελαχίστου είναι το γεγονός ότι τα μικρά σωματίδια έχουν τη συμπεριφορά των αερίων και μεταφέρονται λόγω της κίνησης Brown. Η κίνηση Brown παύει να αποτελεί μηχανισμό μεταφοράς για σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη των 0.05 μm. Η εναπόθεση των σωματιδίων με διαμέτρους μεταξύ 2 και 20 μm πραγματοποιείται μέσω αδρανών προσκρούσεων με τις επιφάνειες (inertial impaction), ενώ η αντίστοιχη των ακόμη μεγαλύτερων σωματιδίων (D_p>20 μm) πραγματοποιείται λόγω βαρύτητας καθώς η ταχύτητα καθίζησης αυξάνεται με το τετράγωνο της διαμέτρου του σωματιδίου. Για τα σωματίδια με διάμετρο από 0.05 έως 2 μm οι μηχανισμοί μεταφοράς δεν είναι και τόσο ξεκάθαροι. Σωματίδια αυτού του μεγέθους μπορούν να έχουν χρόνο ζωής πολλών ημερών, εκτός αν παρασυρθούν από την ομίχλη ή τη χημική κατακρήμνιση.

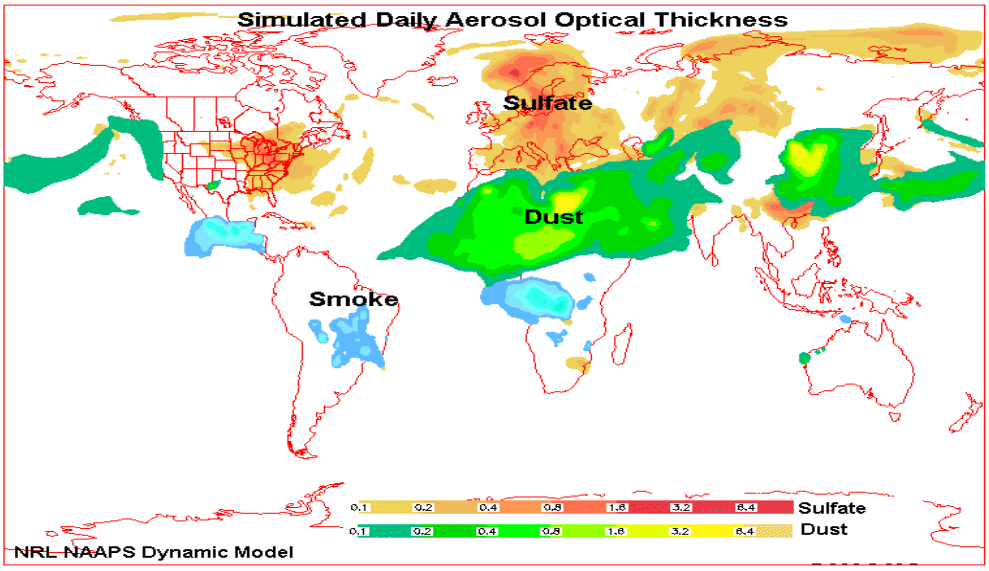
Όσον αφορά το γίγνεσθαι των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα, αξίζει να σημειωθεί ότι σύμφωνα και με τα προηγούμενα, τα μεγάλα σωματίδια έχουν μικρούς χρόνους ζωής και

εναποτίθενται στην περιοχή που δημιουργούνται. Αντιθέτως, τα μικρά σωματίδια, με μεγάλο χρόνο ζωής, μπορούν να μεταφερθούν σε μακρινές αποστάσεις και με την εναπόθεσή τους εκεί να επιδράσουν στο περιβάλλον (π.χ. στα επίπεδα των θρεπτικών συστατικών).

Αέρια όπως η NH_3, το HNO_3 και το H_2SO_4 έχουν μεγαλύτερους χρόνους ζωής από τα σωματίδια, όποτε κρίνεται αναγκαία η γνώση του πως αυτά μετατρέπονται σε σωματιδιακή ύλη (παραγωγή ιόντων NH_4^+, NO_3^-, SO_4^{2-} κτλ.) και του πως κατανέμονται μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης.

Από τα παραπάνω φαίνεται πόσο σημαντικό είναι να μπορούμε να περιγράψουμε με ακρίβεια τη χημική σύσταση και την κατανομή κατά μέγεθος των σωματιδίων.

Οι οπτικές ιδιότητες των σωματιδίων επηρεάζουν άμεσα το οπτικό πάχος τους. Το οπτικό πάχος είναι ένας αδιάστατος λογαριθμικός όρος ο οποίος εκφράζει την εξασθένιση μιας ακτίνας φωτός που προκαλείται από την ύπαρξη των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων (σταγονίδια, σωματίδια σκόνης, καπνός από καύση βιομάζας, θειικά, θαλάσσια σωματίδια, γύρη κ.α.). Χαμηλές τιμές οπτικού πάχους οδηγούν σε καθαρή ατμόσφαιρα, γεγονός που πραγματοποιείται κυρίως κατά τη διάρκεια του χειμώνα. Η Εικόνα 1.7 παρουσιάζει σε παγκόσμια κλίμακα τις τιμές για το οπτικό πάχος των θειικών, του καπνού από την καύση βιομάζας και των σωματιδίων σκόνης.



<u>Εικόνα 1.7</u>: 'Προσομοίωση οπτικού πάχους τροποσφαιρικών αερολυμάτων (θειικά, σωματίδια σκόνης και καπνός από καύση βιομάζας) σε παγκόσμια κλίμακα με δυναμικό μοντέλο ανάπτυξης, *NRL (Naval Research Laboratory), NAAPS (Navy Aerosol Analysis and Prediction System)*'

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα ανθρωπογενή αερολύματα αποτελούν περίπου το 10% του συνόλου των σωματιδίων, παρόλα αυτά παράγουν το 50% του συνολικού οπτικού πάχους των αερολυμάτων. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στους μικρούς χρόνους ζωής και τη χαμηλότερη οπτική απόσβεση της σκόνης των εδαφών και των θαλάσσιων σωματιδίων σε σχέση με τα ανθρωπογενή (θειικά και καπνός από την καύση βιομάζας). Επιπλέον, η μέτρηση του οπτικού πάχους των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων πάνω από τους ωκεανούς σε απομακρυσμένες από ρύπανση περιοχές αποτελεί σημείο αναφοράς για τον καθορισμό της επίδρασης των αερολυμάτων στο κλίμα.

Τα αιωρούμενα σωματίδια στην τροπόσφαιρα έχουν κυρίως φυσικές πηγές (Πίνακας 1.1), ενώ περιλαμβάνουν ενώσεις όπως τα θειικά, το αμμώνιο, το νάτριο, τα χλωριούχα, το νερό, κάποια μέταλλα, κάποια κρυσταλλικά υλικά και κάποιες ανθρακούχες ενώσεις (Πίνακας 1.2). Το ανθρακικό μέρος των αερολυμάτων αποτελείται από τον οργανικό και το στοιχειακό άνθρακα (black carbon). Ο στοιχειακός άνθρακας εκπέμπεται απευθείας στην ατμόσφαιρα κυρίως από διεργασίες καύσης. Ο οργανικός σωματιδιακός άνθρακας εκτός από την άμεση εκπομπή του στην ατμόσφαιρα, μπορεί να προέλθει και από τη συμπύκνωση των ημιπτητικών και χαμηλής πτητικότητας οργανικών αερίων.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2

Σχετική συνεισφορά κυρίων συστατικών των σωματιδίων στην ολική σωματιδιακή μάζα (*Heintzenberg, 1989*, τροποποιημένος από *Seinfeld and Pandis, 1998*)

		Σχετική Συνεισφορά (%)				
Περιοχή (αρ. δειγμάτων)	**Μάζα (μg m^{-3})**	**BC**	**OC$^{\alpha}$**	**NH_4^+**	**NO_3^-**	**SO_4^{2-}**
Απομακρυσμένη (11)	4.8	0.3	11	7	3	22
Ηπειρωτική μη αστική (14)	15	5	24	11	4	37
Αστική (19)	32	9	31	8	6	28

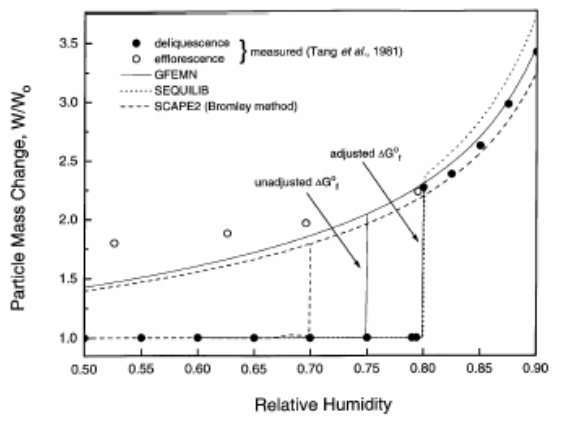
$^{\alpha}$: Οργανικός άνθρακας

1.3 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΛΗΨΗΣ (DELIQUESCENCE) ΚΑΙ ΑΠΩΛΕΙΑΣ ΝΕΡΟΥ (EFFLORESCENCE) ΓΙΑ ΤΑ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΑ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΑ

Σύμφωνα με τα παραπάνω, τα ατμοσφαιρικά αερολύματα κατέχουν σημαντικό ρόλο στο περιβάλλον καθώς έχουν αρνητική επίδραση στην ανθρώπινη υγεία, ενώ επηρεάζουν άμεσα την ποιότητα του αέρα, την ορατότητα και το κλίμα του πλανήτη. Για τον ακριβή προσδιορισμό, την πρόβλεψη των επιπτώσεων αυτών, αλλά και την κατανόηση των εμπλεκόμενων διεργασιών, είναι απαραίτητη η ύπαρξη μεθόδων υψηλής ακρίβειας για την πρόβλεψη της σύστασης των αερολυμάτων της ατμόσφαιρας. Ένα από τα θέματα που αποτελούν πρόκληση για τα διαθέσιμα αριθμητικά μοντέλα προσομοίωσης της χημικής σύστασης των αερολυμάτων είναι η πρόβλεψη της κατανομής των πτητικών ανόργανων συστατικών των αιωρούμενων σωματιδίων (αμμωνία, νιτρικό οξύ, νερό κ.ά.) μεταξύ της αέριας φάσης και του αερολύματος.

Το αμμώνιο (NH_4^+), τα θειικά (SO_4^{2-}), τα νιτρικά (NO_3^-), το νάτριο (Na^+) και τα χλωριούχα (Cl^-) είναι τα κύρια, χημικά ενεργά, ανόργανα συστατικά των αερολυμάτων της ατμόσφαιρας. Τα ανόργανα συστατικά των αερολυμάτων μπορούν να υπάρχουν σε μορφή στερεών ως NH_4NO_3 ή $(NH_4)_2SO_4$ και ως υδατικά διαλύματα ηλεκτρολυτών με τις μορφές των NH_4^+, SO_4^{2-} και NO_3^- (*Wexler και Seinfeld, 1991*). Στην Εικόνα 1.8 παρουσιάζεται η τυπική συμπεριφορά ενός σωματιδίου $(NH_4)_2SO_4$ συναρτήσει της σχετικής υγρασίας (RH). Καθώς η σχετική υγρασία αυξάνεται, το σωματίδιο παραμένει άνυδρο (ο λόγος της μάζας του σωματιδίου, W, προς την αρχική του μάζα, W_0, ισούται με τη μονάδα, $W/W_0=1$) έως ότου να απορροφήσει ξαφνικά μεγάλη ποσότητα νερού, με ταυτόχρονη αύξηση του μεγέθους του ($W/W_0 \cong 2.25$), σε σχετική υγρασία 0.80. Η σχετική υγρασία στην οποία πραγματοποιείται η μετάβαση από τη στερεή στην υγρή φάση, αναφέρεται ως σχετική υγρασία ενυδάτωσης (Deliquescence Relative Humidity, DRH). Η διαδικασία που επηρεάζει το αερόλυμα κατά τη διάρκεια της αύξησης της σχετικής υγρασίας είναι γνωστή ως ενυδάτωση (deliquescence). Παρόλα αυτά, κατά τη διάρκεια της μείωσης της σχετικής υγρασίας το σωματίδιο του $(NH_4)_2SO_4$ ακολουθεί ένα διαφορετικό 'μονοπάτι', τη διαδρομή κρυστάλλωσης (efflorescence path). Αντί να κρυσταλλωθεί στο σημείο που η σχετική υγρασία θα πάρει την τιμή της σχετικής υγρασίας ενυδάτωσης, το αερόλυμα ακολουθεί ένα θερμοδυναμικά λιγότερο ευνοϊκό μονοπάτι, ενώ δημιουργείται ένα υπέρκορο διάλυμα έως μια αρκετά χαμηλότερη σχετική υγρασία από την υγρασία ενυδάτωσης (0.30 για το

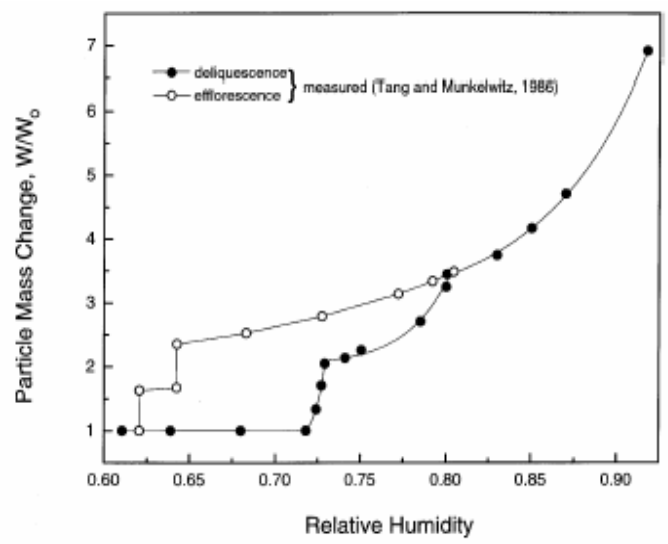
$(NH_4)_2SO_4$) στην οποία πραγματοποιείται τελικά η κρυστάλλωση. Αυτή η 'υστέρηση' στη συμπεριφορά των αιωρούμενων σωματιδίων έχει παρατηρηθεί σε ένα μεγάλο αριθμό μελετών (*Tang et al., 1977; Hanel and Lehmann 1981; Winkler, 1986*). Το σημείο κρυστάλλωσης των σωματιδίων μπορεί να προσδιοριστεί πειραματικά αν και ορισμένες φορές η επαναληπτικότητα των μετρήσεων δεν είναι ικανοποιητική εξαιτίας της υψηλής ευαισθησίας των μετρήσεων σε ίχνη ακαθαρσιών των δειγμάτων (*Tang et al., 1977*).



<u>Εικόνα 1.8</u>: 'Μεταβολή της μάζας ενός σωματιδίου $(NH_4)_2SO_4$, απεικονιζόμενη ως ο λόγος της μάζας του σωματιδίου (W) προς την αρχική μάζα του (W_0) σε σχετική υγρασία 0.5 συναρτήσει της σχετικής υγρασίας, στους 25^0C: πειραματικές μετρήσεις για την ενυδάτωση του αιωρούμενου σωματιδίου (● deliquescence) και την κρυστάλλωσή του (○ efflorescence) και αποτελέσματα των μοντέλων GFEMN, SEQUILIB, SCAPE2, *Ansari and Pandis, (1999)*.'

Η συμπεριφορά των αερολυμάτων είναι όλο και πιο περίπλοκη όσο περισσότερα συστατικά περιέχονται στο αερόλυμα. Η συμπεριφορά ενός σωματιδίου μείγματος NaCl-KCl που εμφανίζεται στην Εικόνα 1.9 (*Tang και Munkelwitz, 1986*) υποδεικνύει ότι τα πολύπλοκα συστήματα ακολουθούν μοντέλα πολλών σταδίων κατά την πρόσληψη αλλά και αποβολή νερού (deliquescence και efflorescence). Τα NaCl και KCl ως ξεχωριστές οντότητες υγροποιούνται σε σχετική υγρασία 0.753 και 0.842 αντιστοίχως, στους 25^0C. Ακόμη, σύμφωνα με την προσδιοριζόμενη κατανομή της Εικόνας 1.9, η σχετική υγρασία ενυδάτωσης του σωματιδίου NaCl-KCl είναι 72%. Οι *Wexler και Seinfeld (1991)* έδειξαν ότι η σχετική υγρασία ενυδάτωσης ενός πολυσυστατικού σωματιδίου είναι χαμηλότερη από την αντίστοιχη των καθαρών συστατικών. Ανάλογα με την τιμή της σχετικής υγρασίας και της σύστασης ενός πολυσυστατικού συστήματος, το αερόλυμα είναι δυνατόν να περιλαμβάνει και στερεή και υγρή φάση, με κάθε φάση να περιέχει ένα συνδυασμό συστατικών. Το

σύστημα NaCl-KCl εμφανίζει μια υστέρηση στη συμπεριφορά του με δύο διαφορετικά σημεία κρυστάλλωσης καθώς μειώνεται η σχετική υγρασία. Έτσι, η δυσκολία στον προσδιορισμό της σύστασης των αερολυμάτων οφείλεται στη δυνατότητά τους να συνίστανται από περισσότερες της μιας φάσης και στην εξάρτηση της συμπεριφοράς τους από τη σχετική υγρασία κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης ή της κρυστάλλωσης.



<u>Εικόνα 1.9</u>*:* 'Μετρημένη σχετική μεταβολή μάζας (W/W_0) για ένα σωματίδιο μείγματος αλάτων (66% κ.β. KCl, 34% κ.β. NaCl) σε συνάρτηση της σχετικής υγρασίας, *Ansari and Pandis, (1999)*.'

Τα τελευταία 15 χρόνια, αναπτύχθηκαν ορισμένα μοντέλα περιγραφής της σύστασης των αερολυμάτων που βασίζονται στις αρχές της θερμοδυναμικής ισορροπίας με σκοπό την πρόβλεψη της σύστασης και της φυσικής κατάστασης των ανόργανων ατμοσφαιρικών αιωρούμενων σωματιδίων. Έχει υποτεθεί ευρέως ότι οι πτητικές ενώσεις βρίσκονται σε χημική ισορροπία μεταξύ της αέριας φάσης και του αερολύματος (*Stelson και Seinfeld, 1982a,b; Bassett και Seinfeld, 1983; Saxena et al.,1986; Pilinis και Seinfeld, 1987*). Οι *Hildemann et al. (1984)* επιβεβαίωσαν τη συμφωνία των περιβαλλοντικών μετρήσεων για τα ανόργανα αερολύματα με τις τιμές που υπολογίστηκαν υποθέτοντας θερμοδυναμική ισορροπία. Εν τούτοις, σε περιπτώσεις όπου ο χρόνος που απαιτείται για την ισορροπία είναι μεγάλος σχετικά με το χρόνο παραμονής των σωματιδίων σε ένα δεδομένο περιβάλλον, η θερμοδυναμική ισορροπία μπορεί να μην αποτελεί καλή προσέγγιση (*Wexler και Seinfeld, 1990; Meng και Seinfeld, 1996*). Στα μοντέλα περιγραφής της σύστασης ατμοσφαιρικών αερολυμάτων που βασίζονται σε θερμοδυναμική ισορροπία συμπεριλαμβάνονται τα EQUIL

(*Basset και Seinfeld, 1983*), MARS (*Saxena et al., 1986*), SEQUILIB (*Pilinis και Seinfeld, 1987*), AIM (*Wexler και Seinfeld, 1991*), SCAPE (*Kim et al., 1993a*), SCAPE2 (*Meng et al., 1995*) και EQUISOLV (*Jacobson et al., 1996*). Τα μοντέλα αυτά αναπτύχθηκαν για ατμοσφαιρικές προσομοιώσεις και κατά συνέπεια η υπολογιστική ικανότητα ήταν ένας κύριος στόχος κατά τη διάρκεια της ανάπτυξής τους. Για να επιτευχθεί υψηλή υπολογιστική ικανότητα και επομένως δυνατότητα χρήσης των μοντέλων ισορροπίας σε Eulerian ατμοσφαιρικά μοντέλα μεταφοράς, πραγματοποιήθηκαν προσεγγίσεις για την απλοποίηση του προβλήματος. Μοντέλα τριών διαστάσεων ικανά να προσομοιώσουν τη δυναμική των αερολυμάτων (μεταφορά αερίων στα σωματίδια, σχηματισμός σωματιδίων και κατανομή με το μέγεθος) έχουν συζευκτεί με το SEQUILIB (*Pilinis και Seinfeld, 1988; Lurmann et al., 1997*) και το EQUISOLV (*Jacobson et al., 1996*) έτσι ώστε να προσομοιωθεί τόσο η μεταφορά όσο και η μεταβολή στη χημική σύσταση των οργανικών και ανόργανων συστατικών των αερολυμάτων. Παρόλο που έχουν διεξαχθεί περιορισμένες συγκρίσεις μεταξύ των μοντέλων θερμοδυναμικής ισορροπίας (*Wexler και Seinfeld, 1991, Kim et al., 1993b*), δεν έχει πραγματοποιηθεί αξιολόγησή τους μέσω λεπτομερούς σύγκρισης με παρατηρήσεις της μεταβολής της χημικής σύστασης των αερολυμάτων με τη σχετική υγρασία και τη θερμοκρασία εξαιτίας της περιορισμένης διαθεσιμότητας τέτοιων μετρήσεων. Η ικανότητα των μοντέλων προσομοίωσης της χημικής σύστασης των αερολυμάτων, όπως αυτή μετρήθηκε, παραμένει απροσδιόριστη. Τα μοντέλα ισορροπίας που προαναφέρθηκαν μπορεί να συμφωνούν μεταξύ τους με αποκλίσεις της τάξης του 5-10%, αλλά το πόσο ικανοποιητικά προσομοιώνουν την πραγματικότητα μπορεί να εκτιμηθεί μόνο με σύγκριση των αποτελεσμάτων των μοντέλων με μετρήσεις.

Είναι δυνατόν να δημιουργηθούν αριθμητικά μοντέλα προσομοίωσης των περίπλοκων μορφών ανάπτυξης των σωματιδίων που να βασίζονται στις παρατηρήσεις για τα πολλών συστατικών αερολύματα;

1.4 ΣΤΟΧΟΣ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Όπως προαναφέρθηκε, για τον προσδιορισμό και την πρόβλεψη των περιβαλλοντικών και κλιματικών επιπτώσεων των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων αλλά και την κατανόηση των εμπλεκόμενων διεργασιών, είναι αναγκαία η προσομοίωση της χημικής τους σύστασης στην ατμόσφαιρα.

Στόχος της παρούσας εργασίας αποτελεί η διερεύνηση της δυνατότητας προσομοίωσης και επομένως της εξήγησης των παρατηρήσεων των αερολυμάτων πολλών συστατικών και της διακύμανσής τους στην περιοχή της Φινοκαλιάς Λασιθίου Κρήτης με τη βοήθεια αριθμητικών μοντέλων προσομοίωσης.

Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε ένα λεπτομερές μοντέλο πρόβλεψης της χημικής σύστασης, της κατάστασης των φάσεων και της συμπεριφοράς ενός ανόργανου ατμοσφαιρικού αερολύματος με βάση την υπόθεση θερμοδυναμικής ισορροπίας μεταξύ των συστατικών των διαφόρων φάσεων, χωρίς προσεγγίσεις για την επίτευξη υπολογιστικής αποτελεσματικότητας.

Το μοντέλο αυτό (GFEMN), για τον υπολογισμό της κατανομής των στοιχείων μεταξύ διαφόρων μορφών και φάσεων, ελαχιστοποιεί τη συνολική ελεύθερη ενέργεια Gibbs του υπό μελέτη συστήματος (Gibbs Free Energy Minimization approach) χρησιμοποιώντας εφαρμοσμένες θερμοδυναμικές παραμέτρους (ελεύθερη ενέργεια Gibbs, ΔG, ενθαλπία, ΔH, θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση, c_p) και το μοντέλο Clegg et al. (1998) για τον υπολογισμό των συντελεστών ενεργότητας.

Η θεωρία στην οποία βασίζεται το GFEMN αναλύεται στα Κεφάλαια 2 και 3. Η παρουσίαση του μοντέλου και οι τροποποιήσεις που έκαναν εφικτή τη χρήση του στο υπολογιστικό περιβάλλον του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικών και Χημικών Διεργασιών (ομάδα Φυσικοχημικών Αριθμητικών Προσομοιώσεων) του Πανεπιστημίου Κρήτης αποτελούν το θέμα του Κεφαλαίου 4. Τα πειραματικά δεδομένα προς επεξεργασία από το μοντέλο και τα δεδομένα εισόδου του προγράμματος παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 5. Τέλος, το Κεφάλαιο 6 αναλύει τη σειρά των προσομοιώσεων που πραγματοποιήθηκε και τα αποτελέσματά τους.

2. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΩΝ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΩΝ

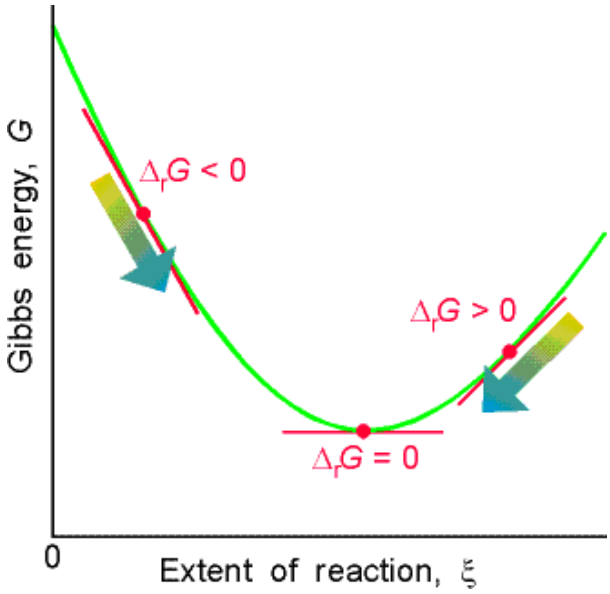
Για ένα κλειστό σύστημα, η ελεύθερη ενέργεια Gibbs (G), σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση είναι (*Denbigh, 1981*) :

$$G = \sum_i n_i \mu_i \qquad (1)$$

όπου, n_i, η συγκέντρωση του συστατικού i σε mol m^{-3} και

μ_i, το χημικό δυναμικό του σε kJ mol^{-1}.

Για ένα τέτοιο σύστημα σε ισορροπία, η ελεύθερη ενέργεια Gibbs θα έχει την ελάχιστη δυνατή τιμή της (*Denbigh, 1981*), Εικόνα 2.1.



<u>Εικόνα 2.1</u>: 'Καθώς η αντίδραση προχωράει (απεικονίζεται με την κίνηση από αριστερά προς τα δεξιά κατά τον οριζόντιο άξονα που εκφράζει την έκταση της αντίδρασης), η κλίση του γραφήματος της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, αλλάζει. Η ισορροπία αντιστοιχεί σε μηδενική κλίση, στο ελάχιστο του διαγράμματος, *Atkins, (1998)*.'

Από τη στιγμή που τα ατμοσφαιρικά συστήματα αποτελούνται από αέρια, υγρά και στερεά, καθεμία από αυτές τις φάσεις πρέπει να συμπεριληφθεί στην Εξίσωση (1). Το χημικό δυναμικό μ_i καθορίζεται για τα υγρά διαλύματα, τα ιδανικά αέρια και τα στερεά, αντιστοίχως, ως,

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT\ ln\ (\gamma_i m_i) \qquad (2)$$

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT\ ln\ (p_i) \qquad (3)$$

$$\mu_i = \mu_i^0(T) \qquad (4)$$

όπου, R, η παγκόσμια σταθερά των αερίων (0.0083145 kJ mol^{-1}),

T, η θερμοκρασία σε K,

$\mu_i^0(T)$, το κανονικό χημικό δυναμικό σε kJ mol^{-1},

γ_i, ο μέσος συντελεστής ενεργότητας,

m_i, η κατά βάρος μοριακότητα σε mol kg^{-1} νερού και

p_i, η μερική πίεση του συστατικού i σε atm.

Το κανονικό χημικό δυναμικό, $\mu_i^0(T)$, μπορεί να προσδιοριστεί από τη σχέση:

$$\mu_i^0(T) = T\left[\frac{\Delta G_f^0}{T_0} + \Delta H_f^0\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) + c_p\left(\ln\frac{T_0}{T} - \frac{T_0}{T} + 1\right)\right] \qquad (5)$$

όπου, ΔG_f^0, η ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού σε kJ mol^{-1},

ΔH_f^0, η ενθαλπία σχηματισμού σε kJ mol^{-1},

c_p, η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση σε kJ mol^{-1} K^{-1} και

T_0, η θερμοκρασία αναφοράς σε K, η οποία συνήθως λαμβάνεται ίση με 298.15 K. Οι *Wagman et al. (1982)* συνέλεξαν δεδομένα για τις τιμές των ΔG_f^0, ΔH_f^0 και c_p για ένα ευρύ αριθμό ενώσεων ατμοσφαιρικής σημασίας (Πίνακας 2.1).

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.1

Θερμοδυναμικές ιδιότητες ορισμένων σωματιδίων των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων, (Ansari and Pandis, 1999).

Species	ΔG_f^0 (kJ mol^{-1})	ΔH_f^0 (kJ mol^{-1})	C_p^0 (J mol^{-1}-K)	Adj. ΔG_f^0 (kJ mol^{-1})	% Deviation	DRH[d]
NH_4NO_3(s)	− 183.87	− 365.56	139.30	− 184.55	0.37	0.62
$(NH_4)_2SO_4$(s)	− 901.67	− 1180.85	187.49	− 903.15	0.16	0.80
NH_4HSO_4(s)	− 823.00[b]	− 1026.96	127.50[a]	− 822.80	0.02	0.40
$(NH_4)_3H(SO_4)_2$(s)	− 1730.00[b]	− 2207.00[b]	315.00[a]	− 1733.07	0.18	0.69
Na_2SO_4(s)	− 1270.16	− 1387.08	128.20	− 1269.52	0.05	0.84
$NaHSO_4$(s)	− 992.80	− 1125.50	85.00[a]	− 1005.27	1.26	0.52
NaCl(s)	− 384.14	− 411.15	50.50	− 384.48	0.09	0.75
$NaNO_3$(s)	− 367.00	− 461.75[c]	92.88	− 367.12	0.03	0.74
NH_4Cl(s)	− 202.87	− 314.43	84.10	− 204.79	0.95	0.80
NH_3(g)	− 16.45	− 46.11	35.06			
HNO_3(g)	− 74.72	− 135.06	53.35			
HCl(g)	− 95.30	− 92.31	29.13			
H_2O(g)	− 228.57	− 241.82	33.58			
H_2O(l)	− 237.13	− 285.83	75.29			
NH_4^+(aq)	− 79.31	− 132.51	79.90			
Na^+(aq)	− 261.91	− 240.12	46.40			
NO_3^-(aq)	− 111.25	− 207.36	− 86.60			
SO_4^{2-}(aq)	− 744.53	− 909.27	− 293.00			
Cl^-(aq)	− 131.23	− 167.16	− 136.40			
HSO_4^-(aq)	− 755.91	− 887.34	− 84.00			

All values are from Wagman et al. (1982) unless otherwise noted.
[a]Wexler and Seinfeld (1991).
[b]Basset and Seinfeld (1983).
[c]HNO_3(aq) is listed instead since that from Wagman is in error.
[d]Pilinis and Pandis (1995).
[e]Adjusted value (1.3% deviation) is listed instead based on measurements of temperature dependence of DRH.

Για τον προσδιορισμό του γ_i σε ένα διάλυμα πολλών συστατικών, έχουν χρησιμοποιηθεί πολλές διαφορετικές προσεγγίσεις, συμπεριλαμβανομένων των *Bromley (1973); Kusik και Meissner (1978) και Pitzer (1986)*. Ωστόσο, οι *Clegg και Brimblecombe (1995)* παρατήρησαν ότι όσον αφορά τις ατμοσφαιρικές εφαρμογές, οι παραπάνω μέθοδοι για τον προσδιορισμό του συντελεστή ενεργότητας, παρόλη την απλότητά τους, είναι ορισμένες φορές ανακριβείς στην προσομοίωση των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων, ειδικά σε συνθήκες κορεσμού και υπερκορεσμού. Οι *Clegg και Pitzer (1992 a, b)* και οι *Clegg et al. (1994)* ανέπτυξαν ένα νέο μοντέλο για τον προσδιορισμό του συντελεστή ενεργότητας σε διαλύματα πολλών συστατικών το οποίο βασίζεται σε μια ανάπτυξη της μεθόδου *Pitzer (1986)*. Το μοντέλο αυτό εφαρμόστηκε σε ορισμένα συστήματα και αποδείχτηκε ότι μπορεί να προβλέψει με ακρίβεια τις ενεργότητες ιόντων που βρίσκονται σε διαλύματα (*Clegg και Brimblecombe, 1994, 1995; Clegg et al.,1996*).

Στη συνέχεια, οι *Clegg et al. (1998)* επέκτειναν τη μέθοδό τους έτσι ώστε να περιλαμβάνουν τα ιόντα H^+, $NH4^+$, Na^+, NO_3^-, HSO_4^-, SO_4^{2-} και Cl^- στους 25^0C.

Από τη στιγμή που αποδείχτηκε ότι αυτό το μοντέλο είναι ακριβές, εντός του πειραματικού σφάλματος (*Ansari and Pandis, 1999*), σε συνθήκες που περιλαμβάνουν χαμηλές υγρασίες και υπερκορεσμό για συγκεκριμένα συστήματα, το χρησιμοποιούμε για τον καθορισμό του συντελεστή γ_i στην Εξίσωση (2).

Εφαρμόζοντας την ισορροπία των φάσεων στο νερό, αποδεικνύεται ότι η ενεργότητα του νερού (α_w) ισούται με τη σχετική υγρασία της ατμόσφαιρας. Δεδομένης της ενεργότητας και των συγκεντρώσεων των υδατικών συστατικών, η περιεκτικότητα του νερού (W, kg H_2O m^{-3} αέρα) σε ένα διάλυμα πολλών συστατικών, μπορεί να οριστεί από τη μέθοδο ZSR (Zdakovskii-Stokes-Robinson, *Chen et al.,1973*), μια ευρέως χρησιμοποιημένη εμπειρική εξίσωση για τον υπολογισμό της ενεργότητας του νερού στα μεικτά αιωρούμενα σωματίδια.

Η μέθοδος ZSR υποθέτει ότι δεν υπάρχει καμία αλληλεπίδραση μεταξύ των διαφόρων συστατικών του διαλύματος. Κατά συνέπεια, για τον προσδιορισμό της ποσότητας του νερού που απορροφά το μείγμα, αθροίζονται οι ποσότητες του νερού που απορροφούνται από κάθε μεμονωμένο συστατικό. Οι ποσότητες αυτές του νερού σχετίζονται με τη μάζα και το γραμμομοριακό κλάσμα του κάθε συστατικού:

$$W = \sum \frac{M_i}{m_{i0}(a_w)} \qquad (6)$$

όπου, M_i, η μοριακή συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη i σε mol m^{-3} αέρα και

$m_{io}(a_w)$, η κατά βάρος μοριακότητα υδατικού διαλύματος, ενός συστατικού, του ηλεκτρολύτη i με $a_w=rh$

Παρόλο που υπάρχουν εναλλακτικές μέθοδοι για τον προσδιορισμό του περιεχομένου των ηλεκτρολυτικών συστημάτων σε νερό, η μέθοδος ZSR συμφωνεί με τα πειραματικά δεδομένα μέχρι και για μεγάλες τιμές ιοντικής ισχύος, ενώ είναι και υπολογιστικά αποτελεσματική. Οι μοριακότητες του ηλεκτρολύτη, μπορούν να υπολογιστούν μετά τον καθορισμό του περιεχομένου σε νερό, επιτρέποντας έτσι τον υπολογισμό του συντελεστή ενεργότητας γ_i.

Στις περισσότερες περιπτώσεις, η μέθοδος ανάμιξης ZSR, περιγράφει ικανοποιητικά τη λήψη ύδατος σε μείγματα οργανικών και ανόργανων-οργανικών ενώσεων και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη προσέγγιση. Εντούτοις, σε μερικές περιπτώσεις υπάρχουν μεγάλες

αποκλίσεις, οι οποίες είναι δύσκολο να ερμηνευτούν. Η μελέτη των αποκλίσεων αυτών αναδεικνύει το ρόλο των οργανικών ουσιών στην αύξηση ή τη μείωση τη λήψης ύδατος από το διάλυμα λόγω αλληλεπιδράσεων μεταξύ των υδατοδιαλυτών οργανικών και των ανόργανων συστατικών. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε ότι οι οργανικές ενώσεις μειώνουν τη λήψη νερού από το NaCl αλλά αυξάνουν αυτή του θειικού αμμωνίου (*Prenni et al., 2003*; *Choi and Chan, 2002a; Cruz and Pandis, 2000*).

Η επίδραση όμως των οργανικών συστατικών στη δέσμευση νερού από τα σωματίδια εξαρτάται και από τη σχετική υγρασία της ατμόσφαιρας. Σε γενικές γραμμές έχει παρατηρηθεί ότι για σχετικές υγρασίες κάτω του 0.8, τα οργανικά συστατικά των αερολυμάτων είναι υπεύθυνα για περίπου 20% του δεσμευμένου νερού, ενώ για μεγαλύτερες σχετικές υγρασίες, η συνεισφορά των οργανικών συστατικών εμφανίζεται αμελητέα σε σχέση με τα ανόργανα *(Ansari και Pandis, 2000)*.

Οι χημικές αλληλεπιδράσεις των ανόργανων και οργανικών συστατικών των αερολυμάτων είναι ένας τομέας πλήρως ανεξερεύνητος για τον οποίο απαιτούνται λεπτομερείς πειραματικές μελέτες.

3. ΑΜΕΣΗ ΕΛΑΧΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΕΛΕΥΘΕΡΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ GIBBS

Το υπό μελέτη ατμοσφαιρικό σύστημα, περιλαμβάνει τα ακόλουθα ανόργανα συστατικά:

Αέριος φάση: *NH_3, HNO_3, HCl, H_2O,*

Υδατική φάση Αερολύματος*: H^+, NH_4^+, Na^+, Cl^-, NO_3^-, HSO_4^-, SO_4^{2-}, H_2O και*

Στερεή φάση Αερολύματος: *$(NH_4)_2SO_4$, NH_4HSO_4, $(NH4)_3H(SO_4)_2$, NH_4NO_3, NH_4Cl, Na_2SO_4, $NaHSO_4$, $NaNO_3$, NaCl .*

Λόγω ελλιπών γνώσεων, τα οργανικά συστατικά έχουν πλήρως παραληφθεί.

Από τη στιγμή που το θειικό οξύ έχει πολύ χαμηλή τάση ατμών σε περιβαλλοντικές τιμές σχετικής υγρασίας, μπορεί να υποτεθεί ότι όλη η ποσότητα των θειικών βρίσκεται στη φάση του αερολύματος. Ως εκ τούτου, σε κάποιο δεδομένο χρόνο, όλα τα συστατικά που περιέχουν θειικά είναι είτε στερεά ή/και υγρά κυβερνώμενα σε κάθε φάση από θερμοδυναμική ισορροπία.

Για δεδομένη θερμοκρασία, πίεση, σχετική υγρασία, συγκεντρώσεις συνολικής αμμωνίας (TA), συνολικών νιτρικών (TN), συνολικού νατρίου (TD), συνολικών χλωρικών (TC) και θειικών (TS), το πρόβλημα προς λύση που βασίζεται στην Εξίσωση (7), είναι:

$$min\ G = \sum_i n_i \mu_i \qquad (7)$$

$$s.t.\ \sum_a \nu_\alpha n_a - \sum_c \nu_c n_c = 0 \qquad (8)$$

όπου, ν, το φορτίο του ιόντος,

i, όλα τα συστατικά

α και c όλα τα ανιόντα και κατιόντα αντιστοίχως,

και

$$\left.\begin{aligned} \sum_i \omega_i n_i &= TA \\ \sum_i \omega_i n_i &= TN \\ \sum_i \omega_i n_i &= TD \\ \sum_i \omega_i n_i &= TC \\ \sum_i \omega_i n_i &= \mathrm{TS} \end{aligned}\right\} \qquad (9)$$

όπου, ω, ο στοιχειομετρικός συντελεστής ενός συστατικού i στο μόριο της ένωσης (παίρνει για παράδειγμα την τιμή 2 για το αμμώνιο στην ένωση $(NH_4)_2SO_4$ και την τιμή 1 στο NH_4^+ κ.τ.λ.),

i, όλα τα συστατικά που περιέχουν το στοιχείο του οποίου η συνολική συγκέντρωση δίνεται στο δεξί μέρος των εξισώσεων του Συστήματος (9).

Ο πρώτος περιορισμός (Εξίσωση 8) αντιστοιχεί στην ισορροπία ηλεκτρικής ουδετερότητας, ενώ οι τελευταίοι πέντε (Σύστημα Εξισώσεων 9) αντιστοιχούν στη διατήρηση της μάζας.

Η λύση του προβλήματος κατανομής βρίσκεται για κάθε συστατικό και κάθε φάση (αέρια, στερεή και υδατική) μεταξύ του μηδενός και της συνολικής συγκέντρωσης του συστατικού. Για παράδειγμα, η συγκέντρωση των νιτρικών στην υδατική φάση του αερολύματος θα είναι μεγαλύτερη ή ίση του μηδενός και μικρότερη ή ίση της συγκέντρωσης των συνολικών νιτρικών, TN. Το εύρος αυτό των πιθανών συγκεντρώσεων, συρρικνώνεται περαιτέρω από τους περιορισμούς για τις ισορροπίες της ηλεκτρικής ουδετερότητας και της αρχής διατήρησης της μάζας. Ο αλγόριθμος αυτός αρχικά καθορίζει το επιτρεπτό διάστημα τιμών των συγκεντρώσεων στο οποίο θα βρίσκεται η λύση. Στη συνέχεια, ερευνάται το διάστημα το οποίο θα ικανοποιεί όλους τους περιορισμούς και καθορίζεται η ενέργεια Gibbs για κάθε σχηματισμό χρησιμοποιώντας μια προσεγγιστική λύση (*Ansari and Pandis 1999*). Με τον τρόπο αυτό έχουμε μια πρώτη εκτίμηση για την ελάχιστη τιμή της ενέργειας Gibbs. Στη συνέχεια επαναλαμβάνεται ο υπολογισμός για μεγαλύτερη ακρίβεια. Η έρευνα συνεχίζεται έως ότου επιτευχθεί ο επιθυμητός βαθμός ακρίβειας. Μετά την ολοκλήρωση της

έρευνας αυτής, ο αλγόριθμος αποδίδει τις συγκεντρώσεις των αεριών και των σωματιδιακών μορφών των ενώσεων οι οποίες αντιστοιχούν στην ελάχιστη ενέργεια Gibbs.

Αυτή η εξαντλητική προσέγγιση της λύσης είναι εφικτή καθώς το εύρος των συγκεντρώσεων μέσα στο οποίο βρίσκεται η αιτούμενη λύση καθορίζεται εύκολα.

Από τη στιγμή που το Σύστημα των Εξισώσεων 6-9 είναι ένα πρόβλημα ελαχιστοποίησης, υπάρχουν πολλοί συνδυασμοί των μεταβλητών n_i που ικανοποιούν όλους τους περιορισμούς με ένα μόνο συνδυασμό να ελαχιστοποιεί πλήρως την ενέργεια Gibbs, τη σταθερή συνθήκη ισορροπίας του συστήματος. Τοπικά ελάχιστα της ενέργειας Gibbs που ικανοποιούν τους περιορισμούς, αντιστοιχούν σε μετασταθή σημεία ισορροπίας. Ο αλγόριθμος ελαχιστοποίησης που παρουσιάζεται παραπάνω είναι παρόμοιος με εκείνον που χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά στο ατμοσφαιρικό μοντέλο ισορροπίας για ατμοσφαιρικά αερολύματα EQUIL των *Basset και Seinfeld (1983)*. Το EQUIL βασίζεται σε ένα σύνολο αντιδράσεων που δεχόμαστε ότι συμβαίνουν. Στην περίπτωση του συστήματος που εξετάζεται στην παρούσα μελέτη, δεν εισέρχεται καμία εξάρτηση από συγκεκριμένες αντιδράσεις.

Με τη βοήθεια των εξισώσεων αυτών μπορεί να καθοριστεί η Σχετική Υγρασία Ενυδάτωσης (Deliquescence Relative Humidity - DRH). Ας εξετάσουμε την περίπτωση ενός σωματιδίου το οποίο μπορεί να υπάρχει σε στερεή ή υγρή κατάσταση ή και σε συνδυασμό των δύο αυτών φάσεων. Ο αλγόριθμος ελαχιστοποίησης καθορίζει την ενέργεια Gibbs για όλες τις καταστάσεις, ενώ αποδίδει την κατάσταση με την ελάχιστη τιμή της ενέργειας G. Για παράδειγμα, για ένα σωματίδιο NaCl σε χαμηλή σχετική υγρασία, το Σύστημα των Εξισώσεων 6-9 προβλέπει στην κατάσταση με την ελάχιστη ενέργεια ένα άνυδρο σωματίδιο. Όταν η σχετική υγρασία στην ατμόσφαιρα αποκτήσει μια κρίσιμη τιμή, ο αλγόριθμος υπολογίζει την ύπαρξη νερού στο αερόλυμα. Στο σημείο αυτό, το σύστημα υποδεικνύει ότι η ενέργεια Gibbs ενός υδατικού μορίου είναι μικρότερη των αντιστοίχων σε κάθε άλλη πιθανή κατάσταση. Η σχετική υγρασία στην οποία αρχικά συμβαίνει αυτό είναι η σχετική υγρασία ενυδάτωσης του υπό μελέτη σωματιδίου. Παρομοίως, για μόρια πολλών συστατικών, η σχετική υγρασία ενυδάτωσης μπορεί να καθοριστεί ως η χαμηλότερη σχετική υγρασία στην οποία προβλέπεται η παρουσία νερού.

Για τον προσδιορισμό της συμπεριφοράς των αερολυμάτων κατά την απώλεια νερού από αυτά (efflorescence), όλα τα πιθανά συστατικά του αερολύματος, ‘αναγκάζονται’ να παραμείνουν στην υγρή φάση, περιορίζοντας το σχηματισμό των στερεών συστατικών ώστε

να δημιουργηθεί υπέρκορη υδατική φάση σε σχετικές υγρασίες μικρότερες της σχετικής υγρασίας ενυδάτωσης (DRH) για όλα τα συστατικά του αερολύματος. Θερμοδυναμικά, η κατάσταση αυτή χαρακτηρίζεται ως μετασταθή ισορροπία, ενώ μαθηματικά αντιστοιχεί στην προσθήκη του περιορισμού, n_s=0, στο σύστημα των εξισώσεων, όπου το s αντιστοιχεί σε όλα τα στερεά συστατικά.

4. ΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ

4.1 ΜΟΝΤΕΛΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΜΕΤΑΞΥ ΑΕΡΙΟΥ ΦΑΣΗΣ ΚΑΙ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΥ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΟΣ - GIBBS FREE ENERGY MINIMIZATION APPROACH (GFEMN)

Η προσέγγιση της ελαχιστοποίησης της ενέργειας Gibbs (Gibbs Free Energy Minimization approach - GFEMN) που χρησιμοποιεί εφαρμοσμένες παραμέτρους και το μοντέλο Clegg et al. (1998) για τον υπολογισμό του συντελεστή ενεργότητας, αναπαριστά επακριβώς τη συμπεριφορά των αερολυμάτων για αμιγή (pure) και δυαδικά (binary) συστήματα σε όλο το εύρος των σχετικών υγρασιών. Τα μόνα αρχικά δεδομένα που απαιτεί η προσέγγιση ελαχιστοποίησης αυτή και που είναι χαρακτηριστικά του υπό μελέτη συστήματος, είναι η θερμοκρασία, η σχετική υγρασία και οι συνολικές συγκεντρώσεις αμμωνίας (NH_3), νιτρικών (NO_3^-), χλωρικών (Cl^-), θειικών (SO_4^{2-}) και νατρίου (Na) του συστήματος του αερολύματος. Με βάση των παραπάνω δεδομένων, το μοντέλο καθορίζει την παρουσία κάποιων συστατικών ή τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις και καταστάσεις τους, καθώς προσδιορίζει τη θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ της αέριας φάσης και των αιωρούμενων σωματιδίων, όπως αναφέρονται στον Πίνακα 4.1.

Το GFEMN προσδιορίζει επακριβώς τη σχετική υγρασία ενυδάτωσης ενός συστήματος ανεξάρτητα με τη θερμοκρασία και τη σύσταση του αερολύματος, επιτρέποντας την επακριβή περιγραφή των μοντέλων ανάπτυξης των διαφόρων φάσεων και της μείωσης της σχετικής υγρασίας ενυδάτωσης που παρατηρείται στα συστήματα πολλών συστατικών. Το γεγονός αυτό επιτυγχάνεται καθώς το μοντέλο αυτό δε πραγματοποιεί την υπόθεση ότι σε συγκεκριμένες περιοχές σχετικής υγρασίας μπορούν να υπάρξουν μόνο ορισμένα σωματιδιακά είδη, η οποία συχνά οδηγεί σε ανακριβή πρόβλεψη της σύστασης των

ατμοσφαιρικών αερολυμάτων των πολύπλοκων συστημάτων, όπου παρατηρείται η ανάπτυξη διαφόρων φάσεων και η μείωση της σχετικής υγρασίας ενυδάτωσης.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.1

Αέριος φάση και φάση ατμοσφαιρικού αερολύματος (υδατική, στερεή και ιοντική φάση) που περιλαμβάνονται στο GFEMN.

ΑΕΡΙΑ ΦΑΣΗ (GAS)	*ΥΔΑΤΙΚΗ ΦΑΣΗ (AQUEOUS)*	*ΙΟΝΤΙΚΗ ΦΑΣΗ (IONIC)*	*ΣΤΕΡΕΗ ΦΑΣΗ (SOLID)*
NH_3	H_2SO_4	NH_4^+	NH_4NO_3
HNO_3		H^+	$(NH_4)_2SO_4$
HCl		Na^+	NH_4HSO_4
H_2O		NO_3^-	$(NH_4)_3H(SO_4)_2$
		SO_4^{2-}	Na_2SO_4
		Cl^-	$NaHSO_4$
		HSO_4^-	$NaCl$
			$NaNO_3$
			NH_4Cl

Το GFEMN είναι ικανό να προβλέψει τη συμπεριφορά του αερολύματος όχι μόνο κατά τη διαδικασία κρυστάλλωσης αλλά και σε ένα εύρος θερμοκρασιών. Τα αιωρούμενα σωματίδια μπορούν να αποβάλλουν (efflorescence) αλλά και να προσλάβουν νερό από την ατμόσφαιρα (deliquescence) ακολουθώντας δυο διαφορετικά 'μονοπάτια', γεγονός που καθιστά απαραίτητα τα ακριβή μοντέλα και των δύο καταστάσεων για τη σωστή περιγραφή της συμπεριφοράς του αερολύματος στην ατμόσφαιρα.

Η χρήση των εφαρμοσμένων θερμοδυναμικών παραμέτρων και της σχέσης ZSR[1] (Zdakovskii-Stokes-Robinson) στο μοντέλο GFEMN παρουσιάζει κάποιες μικρές αντιφάσεις με το μοντέλο του συντελεστή ενεργότητας των *Clegg et al. 1998 (Ansari and Pandis, 1998)*. Οι Clegg et al. ανέπτυξαν ένα εντελώς σταθερό θερμοδυναμικό μοντέλο το οποίο υπολογίζει

[1] Σχέση ZSR: $W = \sum \frac{M_i}{m_{i0}(a_w)}$

τους συντελεστές ενεργότητας των ιόντων, την ενεργότητα του νερού και τις σταθερές ισορροπίας. Παρ' όλες τις ανακολουθίες, ο συνδυασμός του εφαρμοσμένου ΔG_f^0, του μοντέλου συντελεστών ενεργότητας των *Clegg et al. (1998)* και της σχέσης ZSR, επιτρέπει τον ακριβή υπολογισμό της ενεργότητας του νερού και την αναπαράσταση της συμπεριφοράς των αιωρούμενων σωματιδίων. Μοντέλα όπως το GFEMN τα οποία δε βασίζονται σε εκ των προτέρων παραδοχές για τη σύσταση των αερολυμάτων, αναπαριστούν επιτυχώς τις μεταβολές των φάσεων έτσι όπως παρατηρούνται στα εργαστηριακά πειράματα.

Το GFEMN δεν επιχειρεί να προσδιορίσει την ύπαρξη 'διπλών' (double salts) αλάτων όπως το $Na_2SO_4.10H_2O$ και το $3NH_4NO_3.(NH_4)_2SO_4$. Οι *Harrison and Sturges (1984)* παρέχουν ενδείξεις της ύπαρξης μιγμάτων αλάτων νιτρικών-θειικών, $2NH_4NO_3.(NH_4)_2SO_4$, και οι *Stelson and Seinfeld (1982c)* δείχνουν την παρουσία του άλατος $2NH_4NO_3.(NH_4)_2SO_4$ για ένα ανομοιόμορφο μεικτό σωματίδιο $NH_4NO_3/(NH_4)_2SO_4$ και για ένα μικρό εύρος σχετικών υγρασιών (0.63-0.66). Έτσι, η παράλειψη των 'διπλών' (double salts) αλάτων από το GFEMN μπορεί να οδηγήσει σε μικρά σφάλματα στον προσδιορισμό της συμπεριφοράς των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων.

Καθώς το GFEMN στηρίζεται στην άμεση ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, ο αλγόριθμος ελαχιστοποίησης που περιέχει, απαιτεί πολλούς υπολογισμούς, καθιστώντας τη χρήση του GFEMN στα μοντέλα μεταφοράς μεγάλης κλίμακας, μη εφαρμόσιμη. Παρόλα αυτά, αν και η προσέγγιση της άμεσης ελαχιστοποίησης είναι υπολογιστικά πιο απαιτητική από την επίλυση ενός συστήματος μη γραμμικών εξισώσεων, έχει αποδειχτεί ότι αναπαράγει επαρκώς την ατμοσφαιρική συμπεριφορά των αερολυμάτων.

4.2 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΜΟΝΤΕΛΟΥ

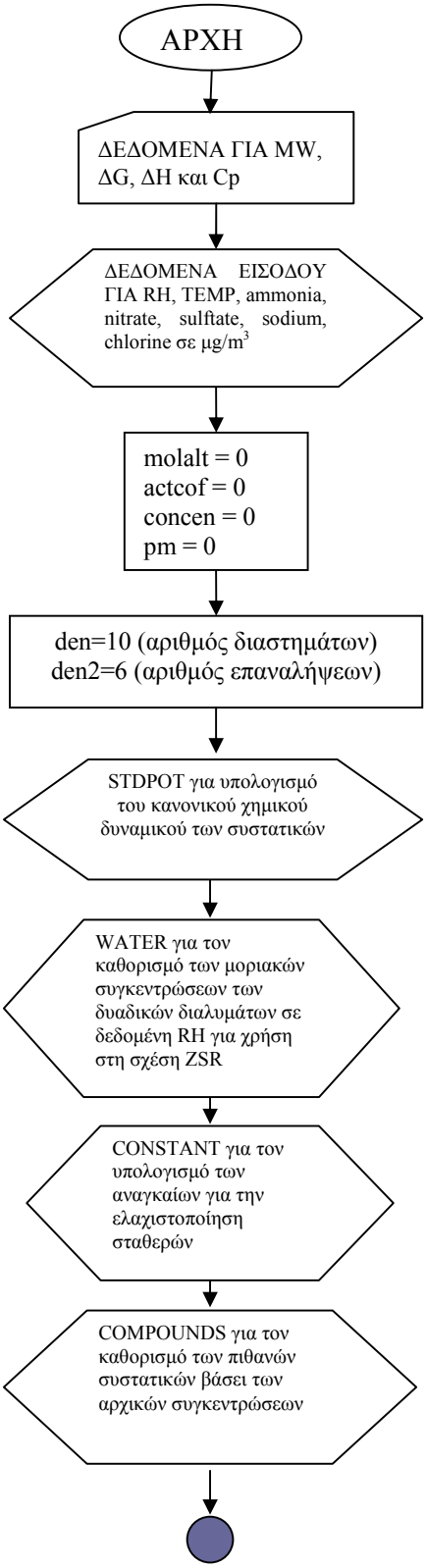
Πριν επιχειρηθεί οποιαδήποτε προσομοίωση των δεδομένων έπρεπε να εξασφαλιστεί η συμβατότητα του μοντέλου με το υπολογιστικό περιβάλλον του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικών και Χημικών Διεργασιών του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης.

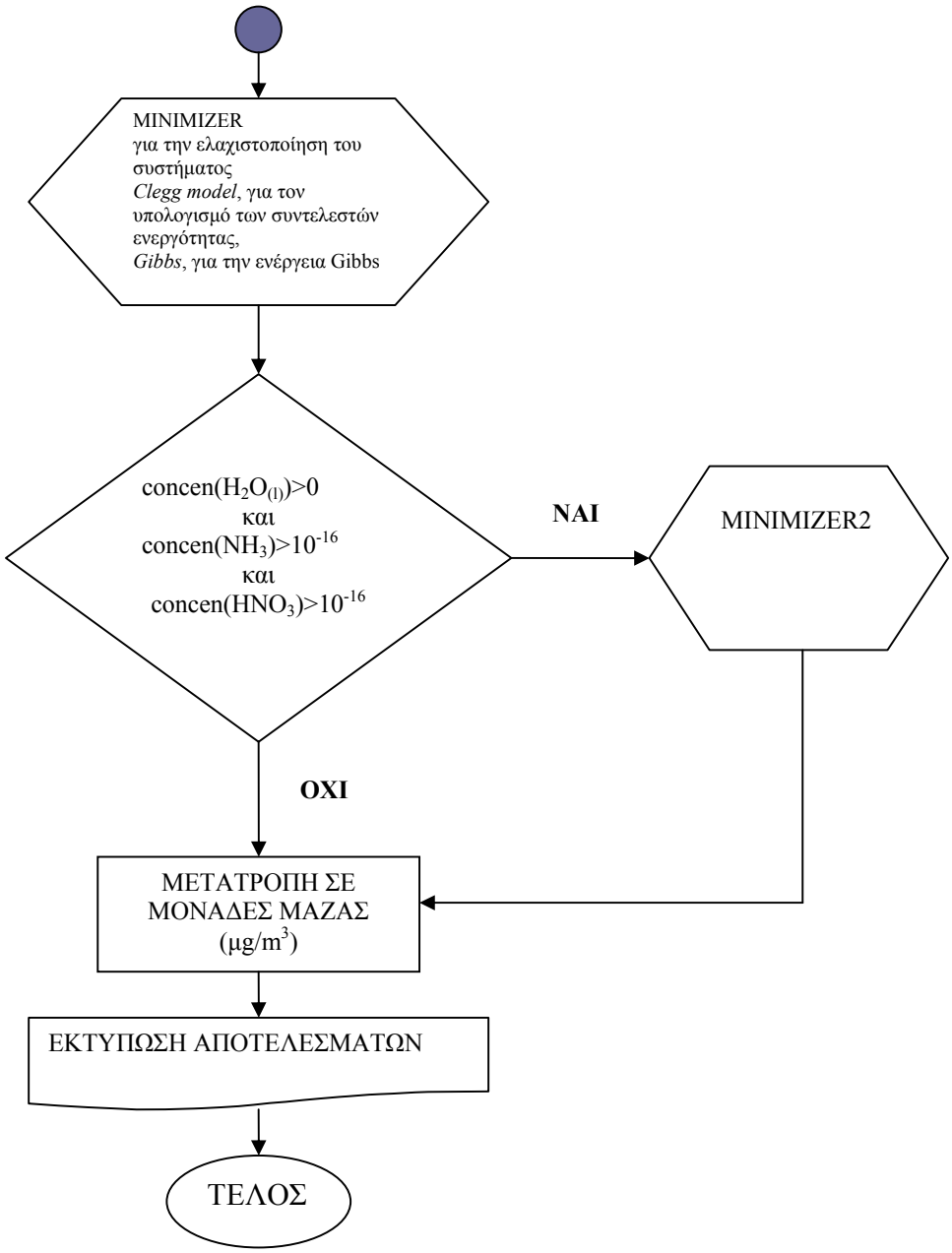
Ο σκοπός αυτός επιτεύχθηκε έπειτα από κάποιες μικρές, αλλά καίριες τροποποιήσεις του κώδικα που είναι γραμμένος στη γλώσσα προγραμματισμού Fortran. Ο τροποποιημένος κώδικας ελέγχθηκε με τη χρήση διαφορετικής ακρίβειας και διαφορετικών μεταφραστών (compilers: ifc, ifort, f95) κατάλληλους για τους ηλεκτρονικούς υπολογιστές και τη γλώσσα προγραμματισμού.

Στη συνέχεια, κρίθηκε σκόπιμο το μοντέλο να ελεγχθεί ως προς την ορθότητα των αποτελεσμάτων του. Έτσι, μέσω ελέγχων και συγκρίσεων κάποιων πιλοτικών αποτελεσμάτων, με αποτελέσματα των δημιουργών του (*Asif S. Ansari and Spyros N. Pandis, προσωπική επικοινωνία, 2003*) κρίθηκε επιτυχώς και ως προς την αξιοπιστία του.

Στο σημείο αυτό, το GFEMN ήταν πλέον διαθέσιμο για κάθε αναγκαία τροποποίηση που απαιτούσε το προς υπό επεξεργασία σύστημα.

4.3 Λογικο Διαγραμμα GFEMN




MINIMIZER
για την ελαχιστοποίηση του συστήματος
Clegg model, για τον υπολογισμό των συντελεστών ενεργότητας,
Gibbs, για την ενέργεια Gibbs
concen($H_2O_{(l)}$)>0
και
concen(NH_3)>10^{-16}
και
concen(HNO_3)>10^{-16}
ΝΑΙ
MINIMIZER2
ΟΧΙ
ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΣΕ ΜΟΝΑΔΕΣ ΜΑΖΑΣ ($\mu g/m^3$)
ΕΚΤΥΠΩΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ
ΤΕΛΟΣ

5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ

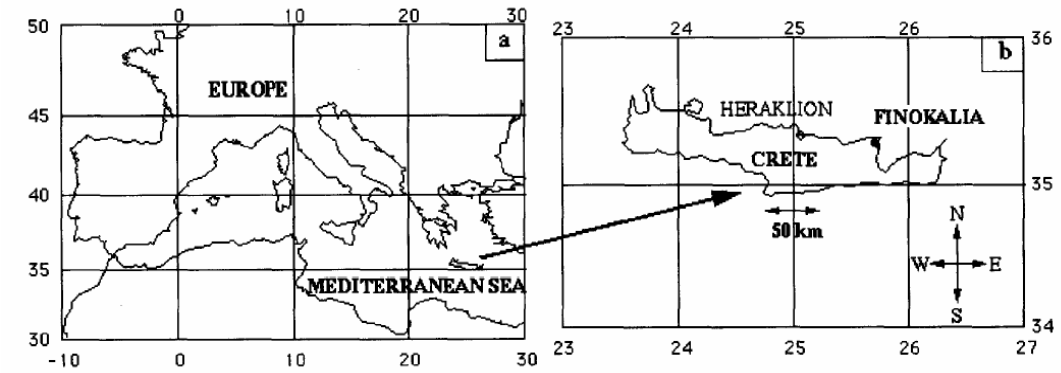
5.1 ΠΕΡΙΟΧΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΩΝ

Κατά την καλοκαιρινή περίοδο, η Μεσόγειος βρίσκεται άμεσα υπό την επίδραση της κατερχόμενης πορείας των τροπικών κύκλων του Hadley, η οποία υποκινείται από τη μεταγωγή θερμότητας στην ενδοτροπική ζώνη σύγκλισης. Η καθίζηση πάνω από τη Μεσόγειο προκαλεί ανομβρία, επηρεάζει τα οικοσυστήματα, τη γεωργία και τις δεξαμενές του πόσιμου νερού. Λόγω της έλλειψης συννέφων και της υψηλής ηλιακής ακτινοβολίας, η περιοχή είναι πολύ ευαίσθητη στην ατμοσφαιρική ρύπανση. Οι προσομοιώσεις των μοντέλων ατμοσφαιρικής χημείας υποδεικνύουν ότι κατά την περίοδο του καλοκαιριού, οι συγκεντρώσεις του όζοντος αυξάνονται στην τροπόσφαιρα της Μεσογείου, συμμετέχοντας σημαντικά στη διατάραξη του ενεργειακού ισοζυγίου και του κλίματος (*Lelieveld and Dentener, 2000*). Επιπροσθέτως, ορισμένες μελέτες δείχνουν ότι η παραπάνω διαταραχή είναι από τις πιο σημαντικές του πλανήτη (*Lelieveld et al., 2002*). Τα γεγονότα αυτά παρείχαν την αφορμή για τη διεξαγωγή του προγράμματος MINOS (Mediterranean Intensive Oxidant Study) τη χρονική περίοδο Ιουλίου-Αυγούστου του 2001, όπου μελετήθηκε η συνεισφορά των ανθρωπογενών ρύπων στα οξύτατα περιβαλλοντικά προβλήματα της Ανατολικής Μεσογείου.

Οι μετρήσεις των πειραματικών δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν από την ομάδα Ατμοσφαιρικών μετρήσεων του ΕΠΕΧΗΔΙ, κατά τη διάρκεια του προγράμματος MINOS και προέρχονται από το σταθμό περιβαλλοντικών μετρήσεων του ΕΠΕΧΗΔΙ του Πανεπιστημίου Κρήτης που βρίσκεται στην περιοχή της Φινοκαλιάς στο νομό Λασιθίου της Κρήτης (Εικόνα 5.1).

Ο σταθμός βρίσκεται στις βόρειες ακτές της Κρήτης, 70 km ανατολικά της πόλης του Ηρακλείου ($35^0$33΄ N, $25^0$67΄ E) και 130m πάνω από την επιφάνεια της θάλασσας. Είναι

τοποθετημένος σε ιδανική θέση για τη μελέτη των αερίων μαζών που προέρχονται από την ηπειρωτική Ευρώπη, καθώς το ακρωτήριο στο οποίο βρίσκεται είναι εκτεθειμένο προς τη θάλασσα για τις διευθύνσεις ανέμων μεταξύ 270^0 μέχρι 90^0. Ο σταθμός μπορεί να επηρεαστεί και από νότιους ανέμους οι οποίοι μεταφέρουν σημαντικές ποσότητες σκόνης από τη Σαχάρα. Η μεταφορά αυτή γίνεται σε επίπεδα πάνω από το οριακό στρώμα ανάμιξης και δε παρεμποδίζεται από τις αρκετά ψηλές οροσειρές του νησιού.



<u>Εικόνα 5.1</u>: 'Χάρτες που απεικονίζουν τη θέση (a) της Κρήτης στη Μεσόγειο και (b) της Φινοκαλιάς στο νομό Λασιθίου'

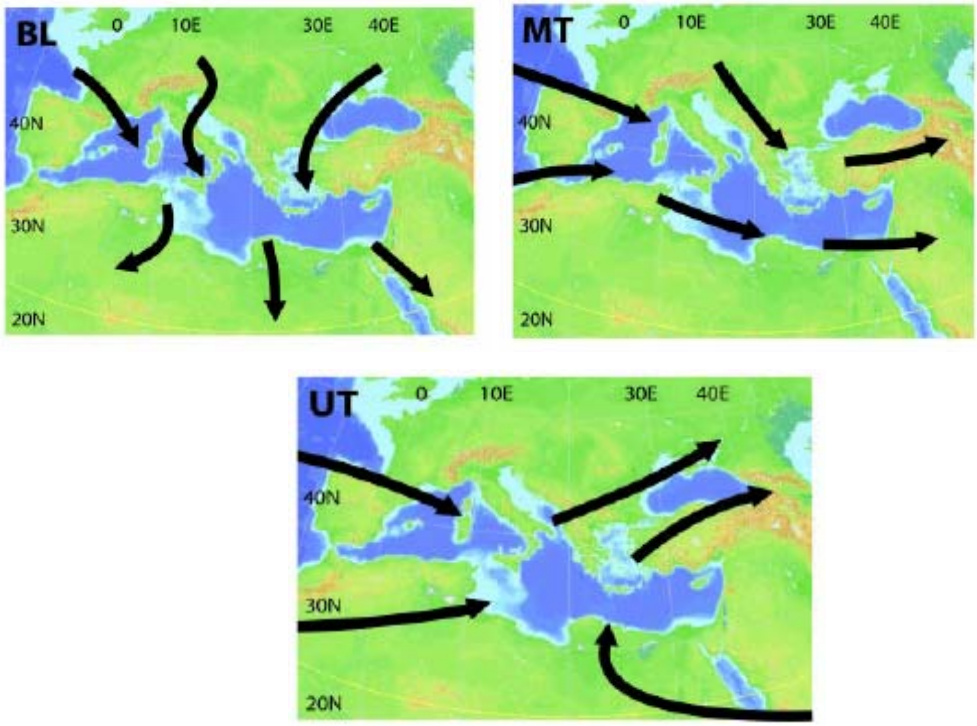
Στην περιοχή που ορίζεται από το παραπάνω τόξο (270^0 μέχρι 90^0) και σε απόσταση μικρότερη των 20km δεν υπάρχει κάποια σημαντική ανθρώπινη δραστηριότητα (απουσία καλλιεργήσιμων εκτάσεων, δρόμων κύριας κυκλοφορίας και κοντινής αστικής περιοχής, καθώς το πλησιέστερο χωριό βρίσκεται σε απόσταση 3km νότια με λιγοστούς κατοίκους).

5.2 ΠΟΡΕΙΑ ΑΕΡΙΩΝ ΜΑΖΩΝ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ

Το καλοκαίρι, μια σημαντική διαφορά επιφανειακής πίεσης (>20 hPa) μεταξύ ανατολής και δύσης δημιουργείται μεταξύ του υψηλού βαρομετρικού στις Αζόρες και των χαμηλής πίεσης Ασιατικών μουσώνων. Αυτά τα φαινομενικά μόνιμα συστήματα προκαλούν βόρειους ανέμους στο κατώτερο στρώμα της τροπόσφαιρας, ενισχύοντας τους αληγείς στο νότο. Οι βόρειοι αυτοί άνεμοι είναι πιο έντονοι και με μεγαλύτερη διάρκεια κατά το μήνα Αύγουστο. Από την άλλη πλευρά, στην ελεύθερη τροπόσφαιρα υπερισχύουν οι δυτικοί άνεμοι. Στα ανώτερα στρώματα

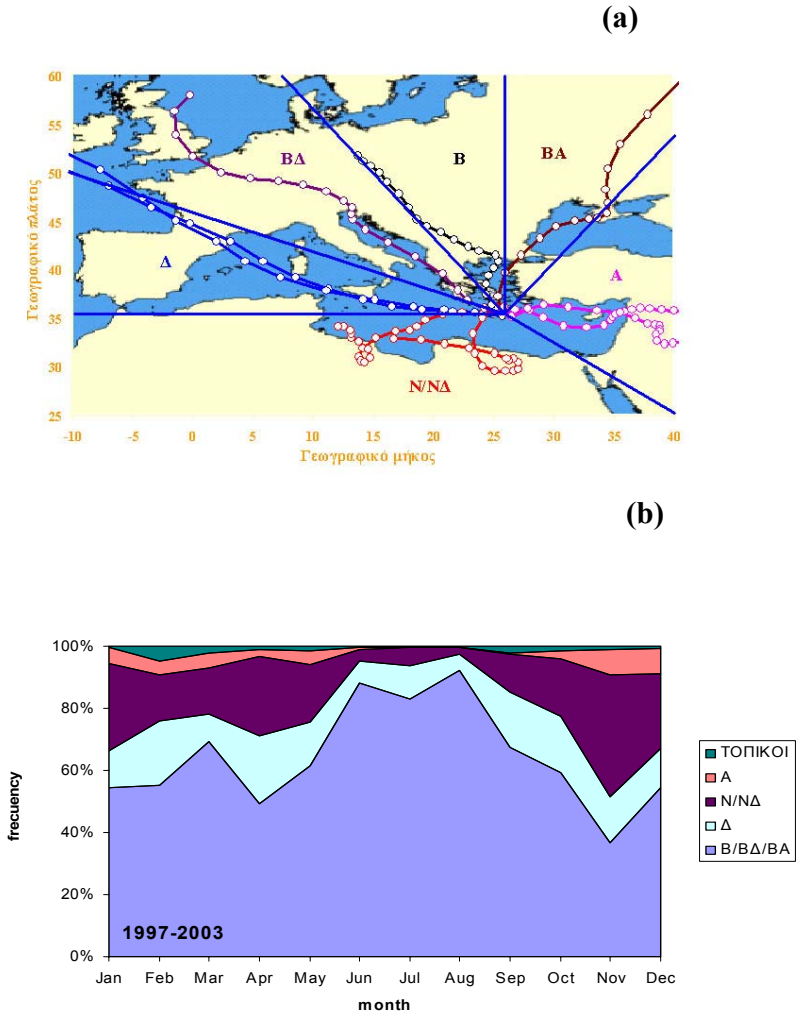
της τροπόσφαιρας πάνω από τη Μεσόγειο, η ροή των ανέμων επηρεάζεται από τους εκτεταμένους αντικυκλώνες που επικρατούν πάνω από το οροπέδιο του Θιβέτ.

Με τη βοήθεια των μετεωρολογικών δεδομένων του ECMWF (European Centre for Medium-range Weather Forecasts) προκύπτουν οι μέσες οπισθοπορείες των αερίων μαζών που επηρέασαν την ατμόσφαιρα της Ανατολικής Μεσογείου κατά τη διάρκεια του προγράμματος MINOS (Εικόνα 5.2, *Lelieveld et al., 2002*). Οι οπισθοπορείες, οι οποίες περιγράφουν τη μεταφορά αερίων μαζών για μια χρονική περίοδο περίπου τριών ημερών, επιτρέπουν το διαχωρισμό τριών ατμοσφαιρικών στρωμάτων: (1) το στρώμα ανάμιξης και το κατώτερο στρώμα της τροπόσφαιρας σε ύψος 4km, (2) τη μέση τροπόσφαιρα σε ύψος 4-8 km και (3) την άνω τροπόσφαιρα σε ύψος από 8-12km.



<u>Εικόνα 5.2</u>: 'Οπισθοπορείες αερίων μαζών στην περιοχή της Μεσογείου κατά τη διάρκεια του προγράμματος MINOS, τα οποία αναπαριστούν τη μεταφορά για μια χρονική περίοδο τριών ημερών στο στρώμα ανάμιξης (BL: boundary layer), στη μέση (MT: middle troposphere) και στην άνω τροπόσφαιρα (UT: upper troposphere), (*Lelieveld et al., 2002)'*

Πράγματι, όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.3, κατά το μεγαλύτερο διάστημα του χρόνου, επικρατέστεροι άνεμοι στην περιοχή, στα χαμηλότερα στρώματα της ατμόσφαιρας (BL), είναι οι βόρειοι (Β), βορειοδυτικοί (ΒΔ), θαλάσσιας προέλευσης (*Mihalopoulos et al.,1997*).



<u>Εικόνα 5.3</u>: 'Ταξινόμηση των οπισθοπορειών των αερίων μαζών που φτάνουν στην περιοχή της Φινοκαλιάς στο επίπεδο των 850 mbar (BL) κατά τη χρονική περίοδο 1997-2003 (a) καθορισμός των τομέων που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την ταξινόμηση και χαρακτηριστικές οπισθοπορείες αερίων μαζών, (b) συνεισφορά κάθε τομέα στην προέλευση των αεριών μαζών που καταλήγουν στη Φινοκαλιά, (*Τζιτζικαλάκη Ευαγγελία, 2004*).'

Συγκεκριμένα, οι δειγματοληψίες του προγράμματος MINOS χωρίζονται σε τέσσερις περιόδους όπου εξετάστηκαν λεπτομερώς οι ξεκάθαρης προέλευσης αέριες μάζες που επηρέαζαν το BL στην περιοχή (1.000m).

Κατά την πρώτη περίοδο (28 Ιουλίου-2 Αυγούστου 2001), οι αέριες μάζες προέρχονταν από την ανατολική Ευρώπη χωρίς σημαντικές επιδράσεις από καύσεις βιομάζας αλλά με σημαντικές ποσότητες βιομηχανικών ρύπων (Εικόνα 5.4a).

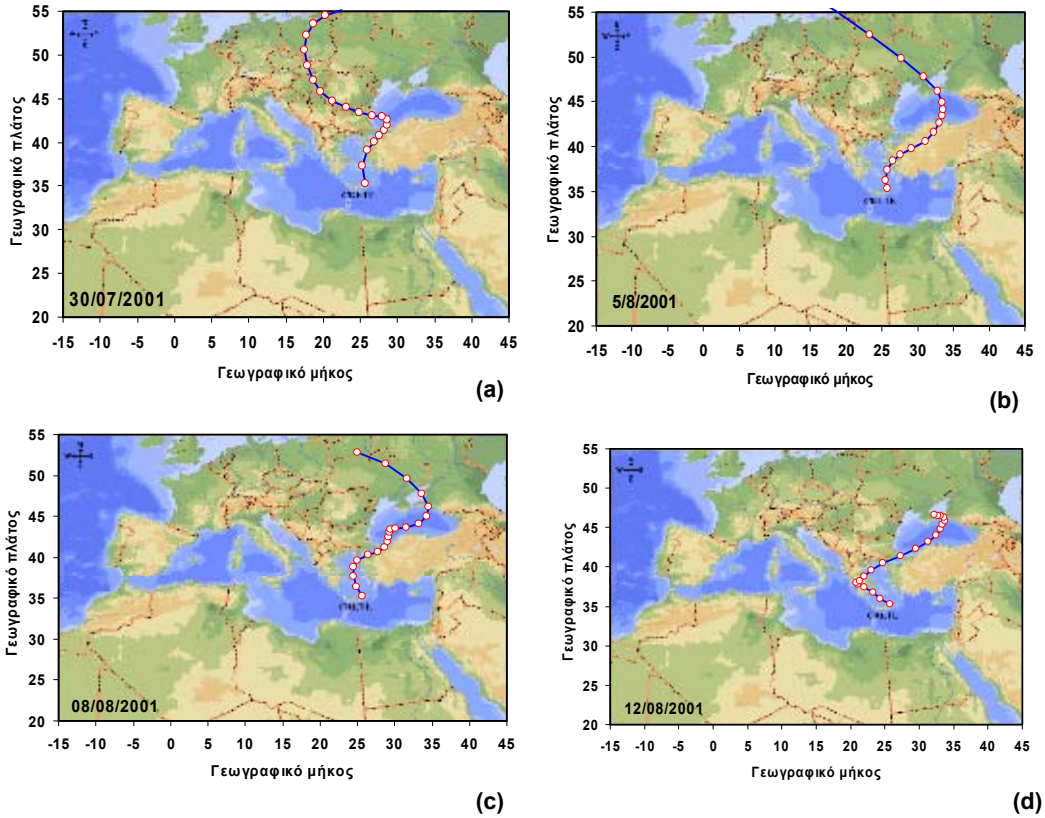
Κατά τη δεύτερη περίοδο (3-7 Αυγούστου 2001), οι αέριες μάζες προέρχονταν από τη δυτική Ευρώπη και κατευθύνονταν προς νότια-νοτιοανατολικά πριν στραφούν νοτιοδυτικά πάνω από τη Μαύρη Θάλασσα και τη βορειοδυτική Τουρκία (Εικόνα 5.4b).

Η τρίτη περίοδος (8-12 Αυγούστου 2001) περιλαμβάνει αέριες μάζες που προέρχονταν από την ανατολική Ευρώπη, περνώντας ανατολικά και νότια πάνω και από την Αζοφική θάλασσα, ενώ όπως επιβεβαιώνεται από τις δορυφορικές εικόνες είχαν σημαντικά επηρεαστεί από την καύση βιομάζας (Εικόνα 5.4c).

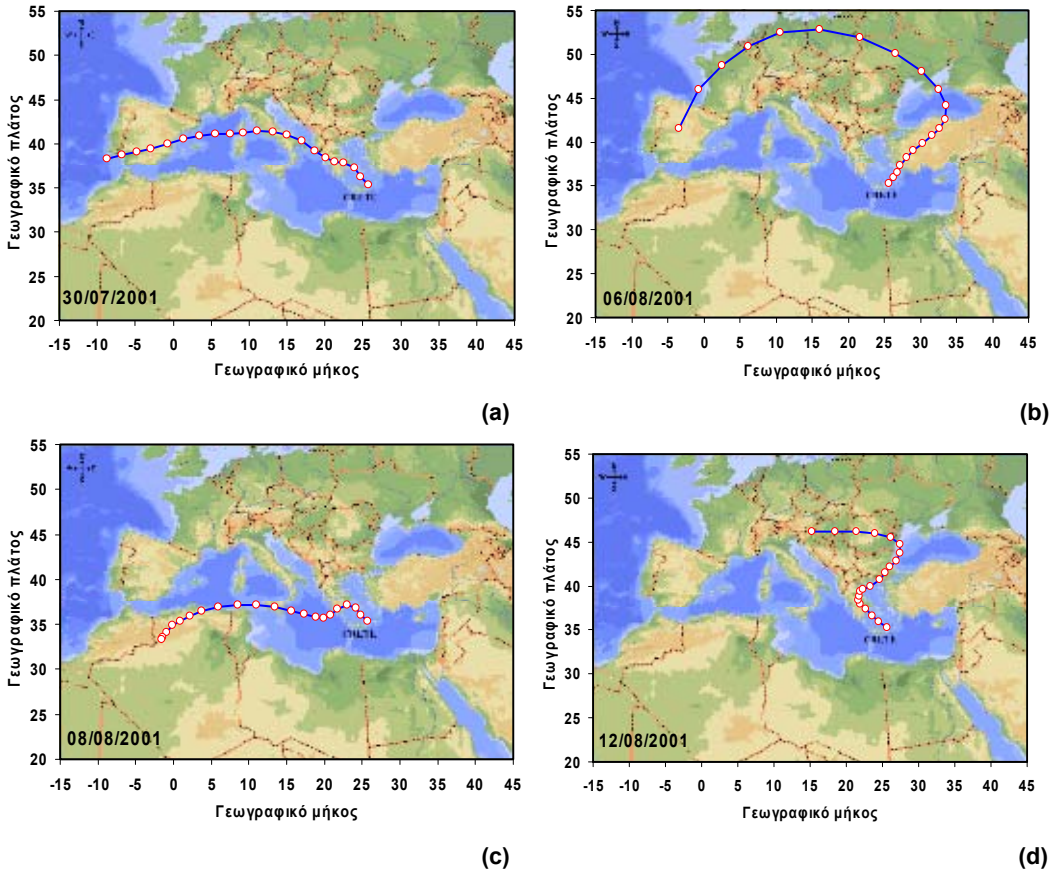
Η τέταρτη και τελευταία περίοδος (12-21 Αυγούστου) είναι η λιγότερο ξεκάθαρη, αποτελώντας ένα 'μείγμα' των τριών προηγούμενων, παρόλο που οι επιδράσεις από την καύση βιομάζας παρέμειναν σε υψηλά επίπεδα έως το τέλος της μελέτης (Εικόνα 5.4d).

Οι υπολογισμοί για τις ρετροπορείες των αερίων μαζών πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση του μοντέλου HYSPLIT_4 *(*Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory, *Draxler and Hess, 1998),* το οποίο είναι διαθέσιμο στο διαδίκτυο (*http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html*).

Στις Εικόνες 5.4a-d και 5.5a-d που ακολουθούν, παριστάνονται ενδεικτικά διαγράμματα για κάθε περίοδο των ρετροπορειών των αέριων μαζών σε ύψος 1.000 και 3.000 μέτρων. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.5, οι αέριες μάζες που έφταναν στην Κρήτη στα 3.000m είχαν διαφορετική προέλευση από αυτές του στρώματος ανάμιξης. Κατά την πρώτη (28/07-02/08) και τρίτη περίοδο (08/08-12/08), οι άνεμοι είχαν δυτική προέλευση, ενώ κατά τη δεύτερη (03/08-07/08) και τέταρτη (12/08-21/08) περίοδο, είχαν σαρώσει προς ανατολάς τη Βόρειο Ευρώπη ή τα Βαλκάνια, περάσει από Βόσπορο για να καταλήξουν ως βοριάδες ή βορειοανατολικές μάζες στην Κρήτη.



<u>Εικόνα 5.4</u>: 'Ρετροπορείες αερίων μαζών, σε ύψος 1.000m, ενδεικτικές για κάθε περίοδο του προγράμματος MINOS.'



<u>Εικόνα 5.5</u>:'Ρετροπορείες αερίων μαζών, ενδεικτικές για κάθε περίοδο του προγράμματος MINOS, σε ύψος 3.000m.'

5.3 ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ

Στο σταθμό της Φινοκαλιάς, οι μετρήσεις ήταν συνεχείς με σκοπό τον καθορισμό των επιδράσεων των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων στο κλίμα.

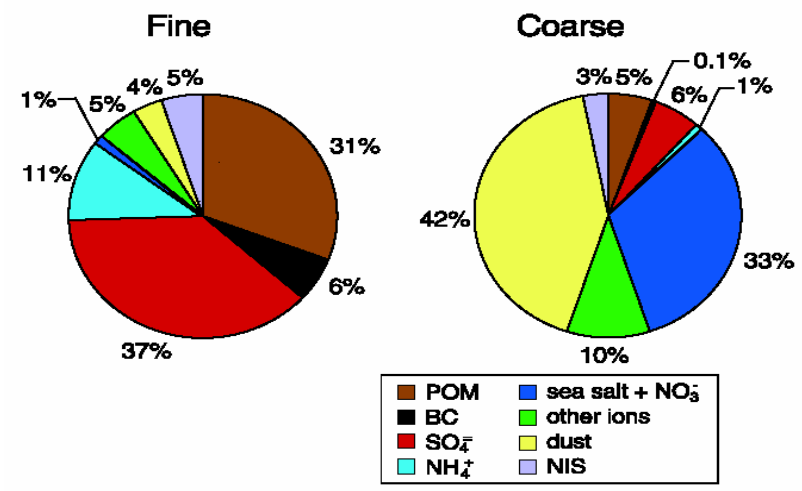
Η δειγματοληψία των αιωρούμενων σωματιδίων έγινε με χρήση αντλιών χαμηλού όγκου οι οποίες ήταν συνδεδεμένες με μετρητή για την καταγραφή του όγκου του αερολύματος. Οι μετρήσεις για τη συνολική μάζα των σωματιδίων (bulk) επαναλαμβάνονταν ανά τρίωρο, ενώ οι μετρήσεις (cascade) για τα μικρά (fine) και τα μεγάλα (coarse) σωματίδια ήταν δεκάωρες (κατά την περίοδο της νύχτας) και δεκατετράωρες (κατά την περίοδο της ημέρας).

Τα αιωρούμενα σωματίδια συλλέχθηκαν σε προζυγισμένα φίλτρα και ο υπολογισμός της μάζας τους έγινε με επαναζύγιση των φίλτρων σε ζυγαριά ακριβείας. Οι μετρήσεις για τη συνολική μάζα των σωματιδίων έγιναν σε φίλτρα Teflon διαμέτρου 47 mm με πόρους 0.45 μm. Για τις μετρήσεις των μικρών και των μεγάλων σωματιδίων χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα μεμβράνης με πόρους 0.4 μm και 8 μm αντίστοιχα.

Για τον προσδιορισμό της χημικής τους σύστασης, τα φίλτρα εκχειλίστηκαν σε υδατικό διάλυμα και αναλύθηκαν με την τεχνική της ιοντικής χρωματογραφίας (*Οικονόμου Κ., προσωπική επικοινωνία*). Το σφάλμα μέτρησης στην Ιοντική Χρωματογραφία είναι 2-5%, ενώ το εύρος αξιοπιστίας των δειγματοληψιών και μετρήσεων, όπως ορίζεται από σύγκριση αποτελεσμάτων διαφορετικών εργαστηρίων, ανέρχεται στο 20-30%. Περισσότερες πληροφορίες αναφέρονται από τον *Κουβαράκη, 2002*.

Η χημική σύσταση των αερολυμάτων, έτσι όπως προέκυψε από τις μετρήσεις παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.6 (*Lelieveld et al., 2002*), όπου διακρίνεται η κατανομή σε μικρά (fine) και μεγάλα (coarse) σωματίδια με διαχωρισμό των σωματιδίων σε διάμετρο 2 μm.

Παρόλο που κατά την περίοδο του καλοκαιριού και δη του Ιουλίου και του Αυγούστου, η ύπαρξη των νότιων ανέμων δεν είναι ένα σύνηθες φαινόμενο, η σκόνη από τη Σαχάρα μπορεί να επηρεάσει τη Μεσόγειο μέσω αντικυκλωνικών αέριων ρευμάτων από τη δυτική Αφρική, τα οποία προσεγγίζουν την περιοχή από δυσμάς στα χαμηλά στρώματα της τροπόσφαιρας. Παρόλο που τα φαινόμενα αυτά δεν είναι συχνά, μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά τη συγκέντρωση των χονδρών (coarse) σωματιδίων. Επιπλέον, τα μεγάλα σωματίδια έχουν αξιόλογες συγκεντρώσεις ανόργανων ιόντων και ιδιαίτερα νιτρικά, τα οποία σχετίζονται με τα θαλάσσια σωματίδια (sea salt) και τα θειικά.



<u>Εικόνα 5.6</u>: 'Σχετική χημική σύσταση των μικρών (fine) και μεγάλων (coarse) σωματιδίων στη Φινοκαλιά Ηρακλείου Κρήτης κατά τη διάρκεια του προγράμματος MINOS, (*Lelieveld et al.,2002*)'

Τα μικρά (fine) σωματίδια των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων αποτελούνται κυρίως από θειικά με μια μέση τιμή συγκέντρωσης 8 μg/m^3. Προηγούμενες μελέτες υποδεικνύουν ότι μονάχα ένα μικρό ποσοστό των θειικών (5 ως 25%) προέρχεται από βιογενείς πηγές (π.χ. εκπομπές διμεθυλο-σουλφιδίων από τους ωκεανούς), *Mihalopoulos et al. (1997)*. Παρόμοια, και το αμμώνιο προέρχεται κυρίως από ανθρωπογενείς πηγές ενώ σχετίζεται άμεσα με τη συγκέντρωση των θειικών ($r^2 \approx 0.8$). Η συνεισφορά του μαύρου άνθρακα στη σύσταση των μικρών ατμοσφαιρικών αερολυμάτων της περιοχής είναι περίπου 6%, ενώ προέρχεται αποκλειστικά από ανθρωπογενείς πηγές. Αυτό το ποσοστό (6%) μπορεί να μη φαίνεται μεγάλο, παίζει όμως ένα σημαντικό ρόλο στη διαταραχή του ενεργειακού ισοζυγίου του συστήματος γήινης επιφάνειας-τροπόσφαιρας.

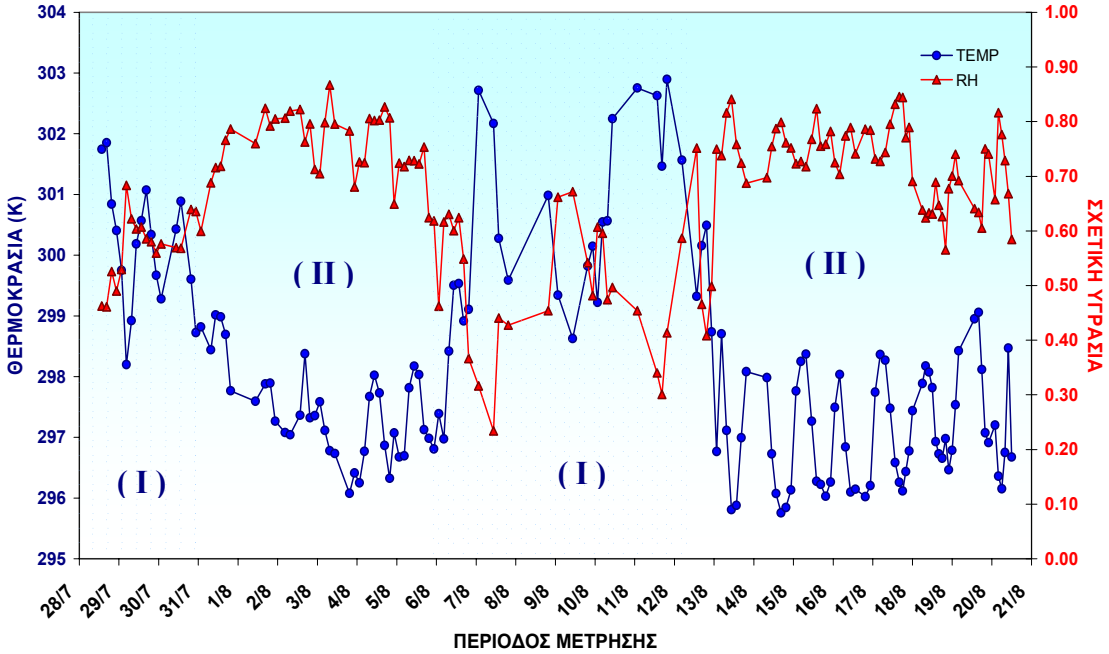
Ο σωματιδιακός οργανικός άνθρακας, κατανέμεται κυρίως μεταξύ των λεπτών σωματιδίων, συνεισφέροντας στη συγκέντρωσή τους περίπου κατά 5 μg/m^3. Μονάχα ένα μικρό ποσοστό του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα, περίπου 0.2 μg/m^3 σχετίζεται με βιογενείς πηγές, συνεπώς και ο σωματιδιακός οργανικός άνθρακας προέρχεται κυρίως από ανθρωπογενείς πηγές.

Ως εκ τούτου, περίπου το 80 με 90% των λεπτών σωματιδίων, τα οποία έχουν και τις σημαντικότερες οπτικές ιδιότητες, προέρχονται από μη φυσικές πηγές. Το ποσοστό των μεγάλων (coarse) σωματιδίων είναι 60-80% φυσικής προέλευσης.

5.4 Τα Δεδομενα Εισοδου του Μοντελου

Ως δεδομένα εισόδου, το GFEMN χρησιμοποιεί τη σχετική υγρασία (RH), τη θερμοκρασία (TEMP) και τις συνολικές συγκεντρώσεις αμμωνίας (ammonia), νιτρικών (nitrate), θειικών (sulfate), νατρίου (sodium) και χλωρικών (chlorine).

Στις εικόνες που ακολουθούν παρουσιάζονται οι τιμές των παραπάνω παραμέτρων έτσι όπως προσδιορίστηκαν κατά τη διάρκεια του προγράμματος MINOS, για το σύνολο των σωματιδίων, (a), για τα μικρά, (b), και τα μεγάλα σωματίδια, (c).

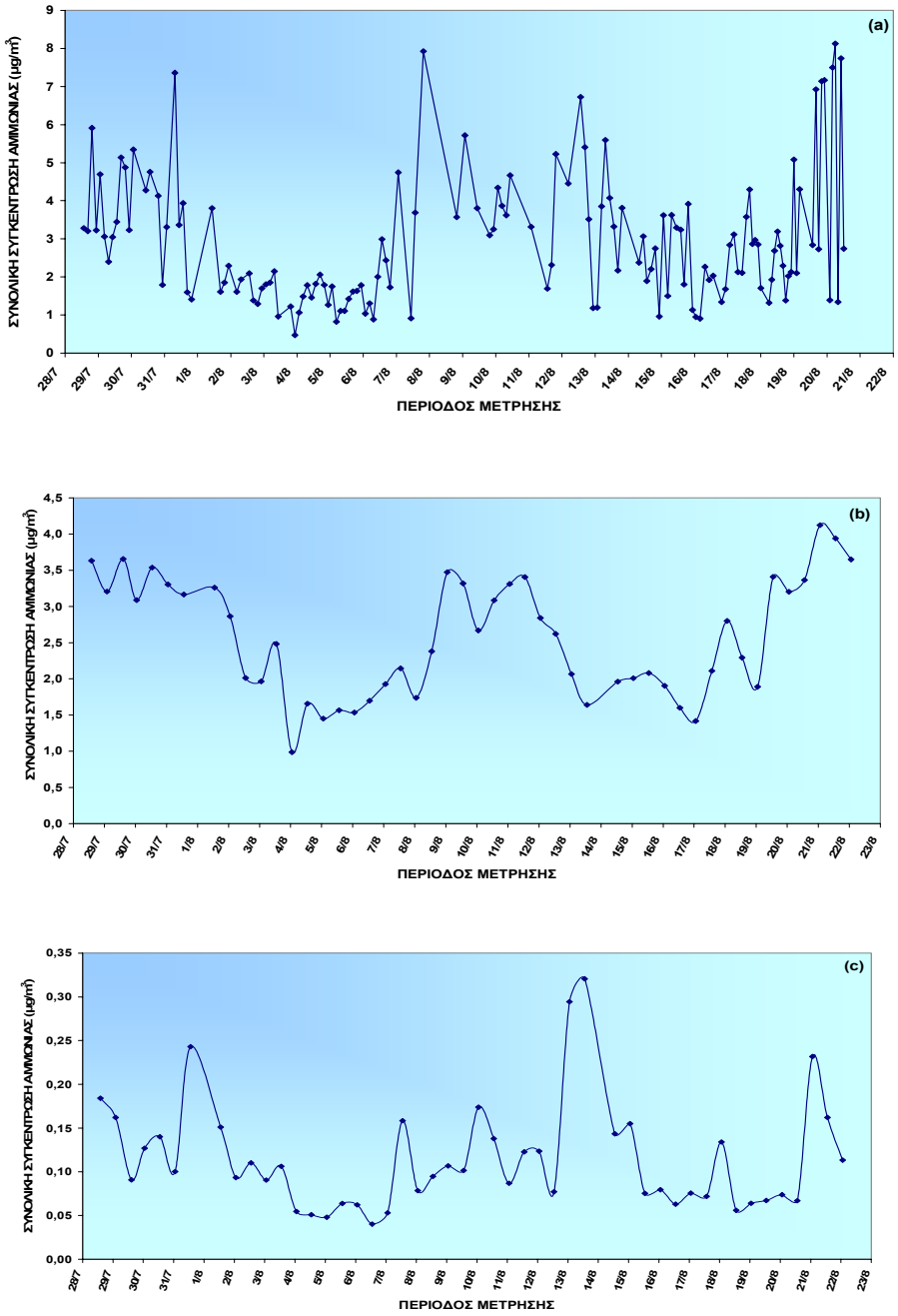


<u>Εικόνα 5.7</u>: 'Χρονοσειρές σχετικής υγρασίας και θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια του προγράμματος MINOS.'

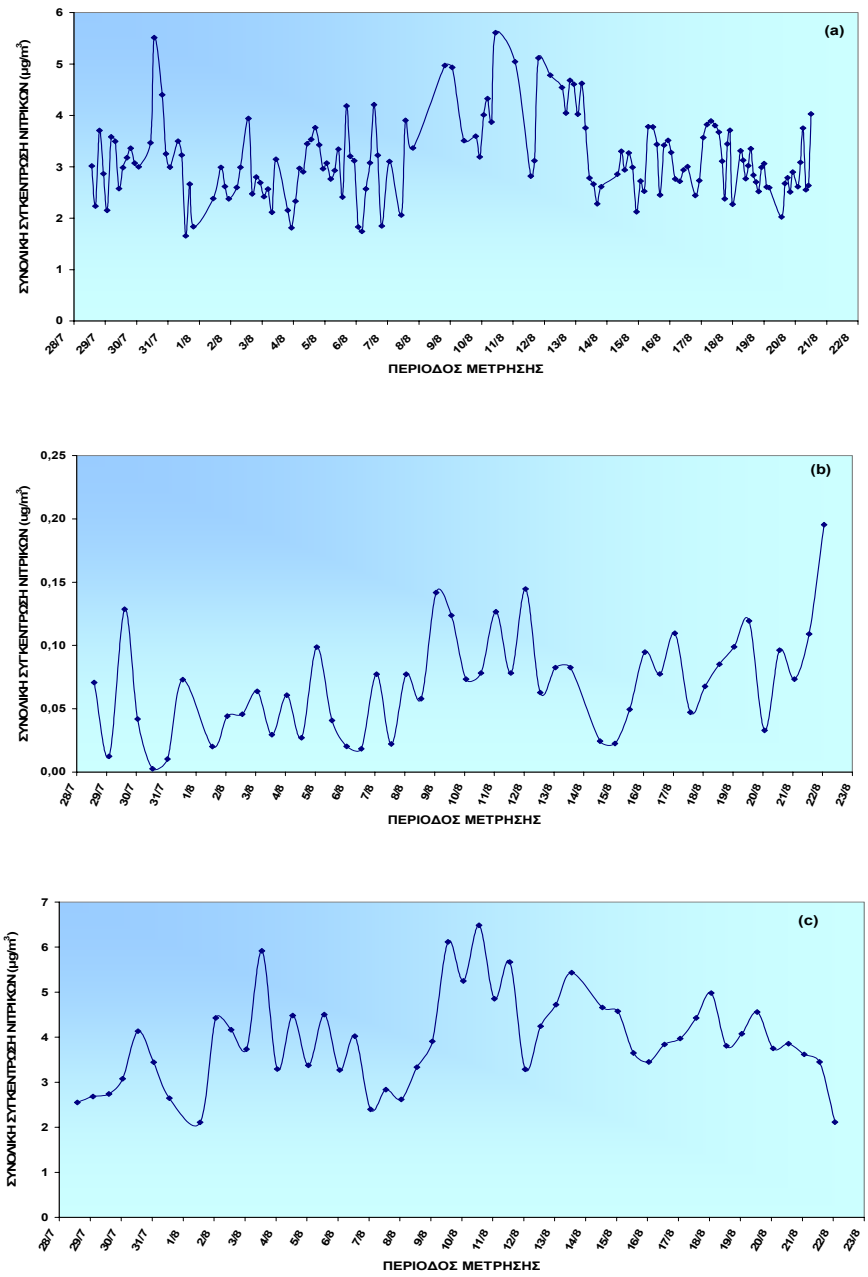
Όσον αφορά τη θερμοκρασία και τη σχετική υγρασία, έχουμε δύο χαρακτηριστικές περιπτώσεις:

I. Από 28/07 έως 30/07 και από 06/08 έως 12/08 με υψηλή θερμοκρασία (299-303 K) και μέτρια σχετική υγρασία (0.20-0.65), και

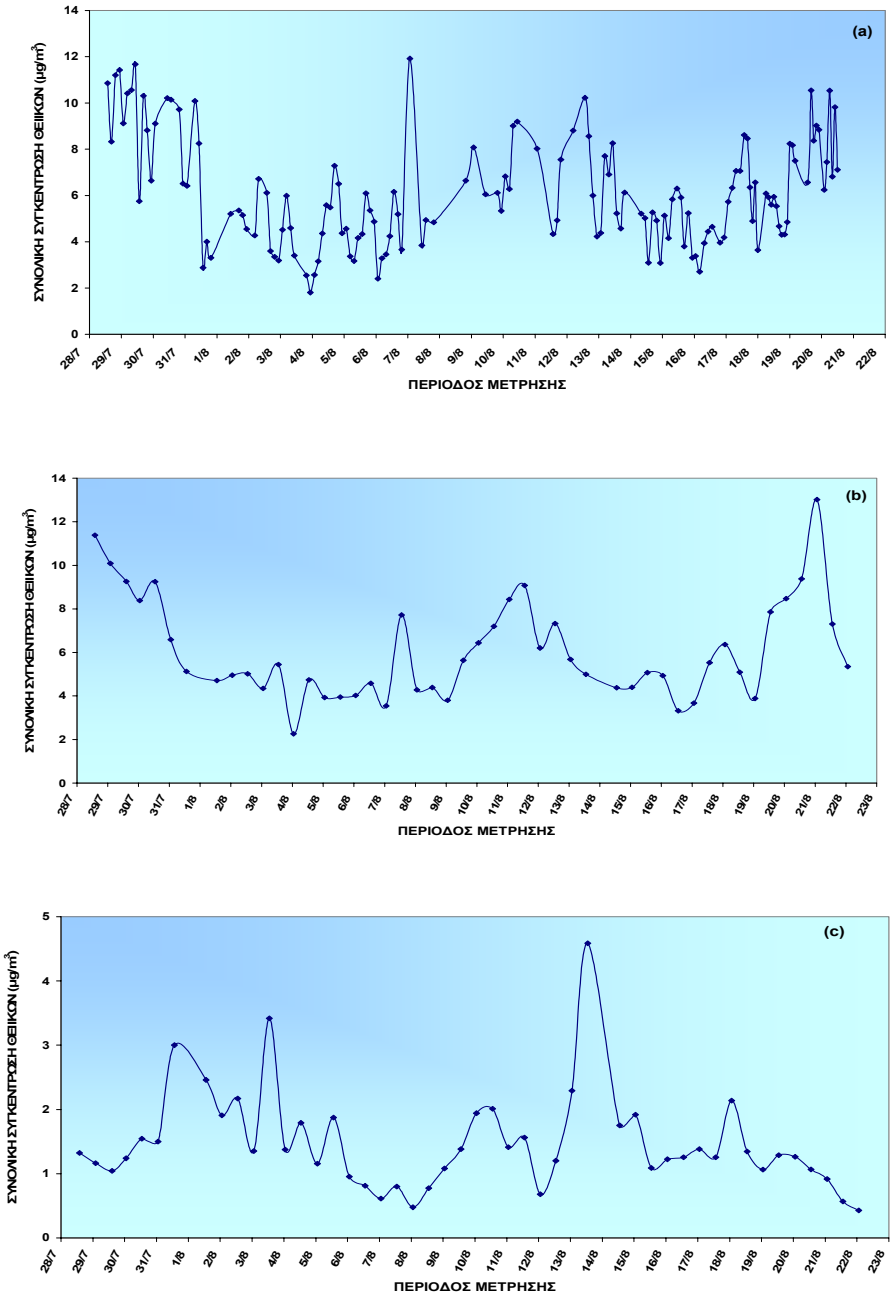
II. Από 31/08 έως 05/08 και 13/08 έως 21/08 με υψηλή σχετική υγρασία (0.65-0.90) και χαμηλή θερμοκρασία (296-299 K)



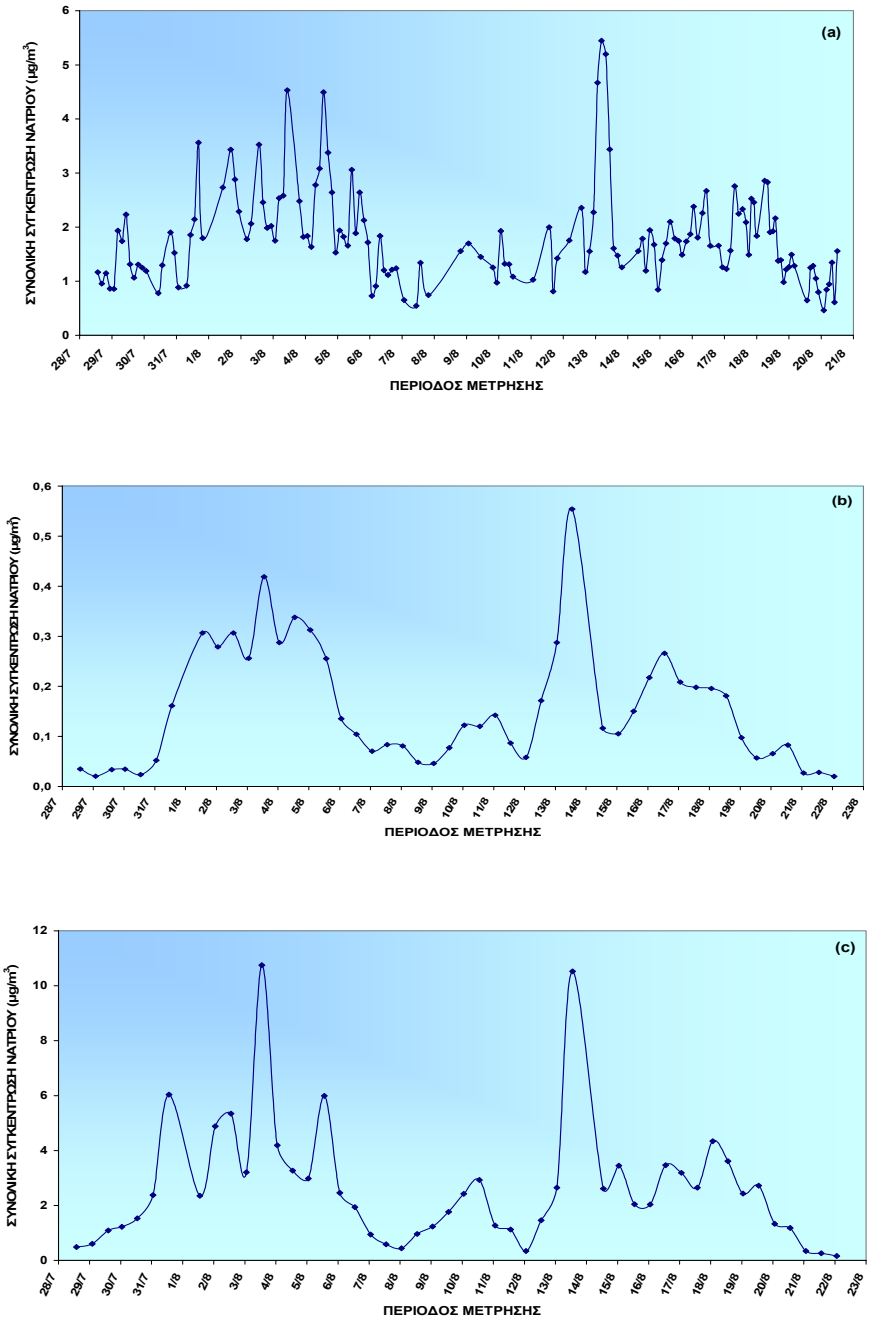
<u>Εικόνα 5.8</u>: 'Μετρηθείσα συνολική συγκέντρωση αμμωνίας (a) στο σύνολο των σωματιδίων (NH_3 και NH_4^+), (b), στα μικρά σωματίδια (NH_3 και NH_4^+) και (c) στα μεγάλα σωματίδια (NH_4^+), σε μg/m³.'



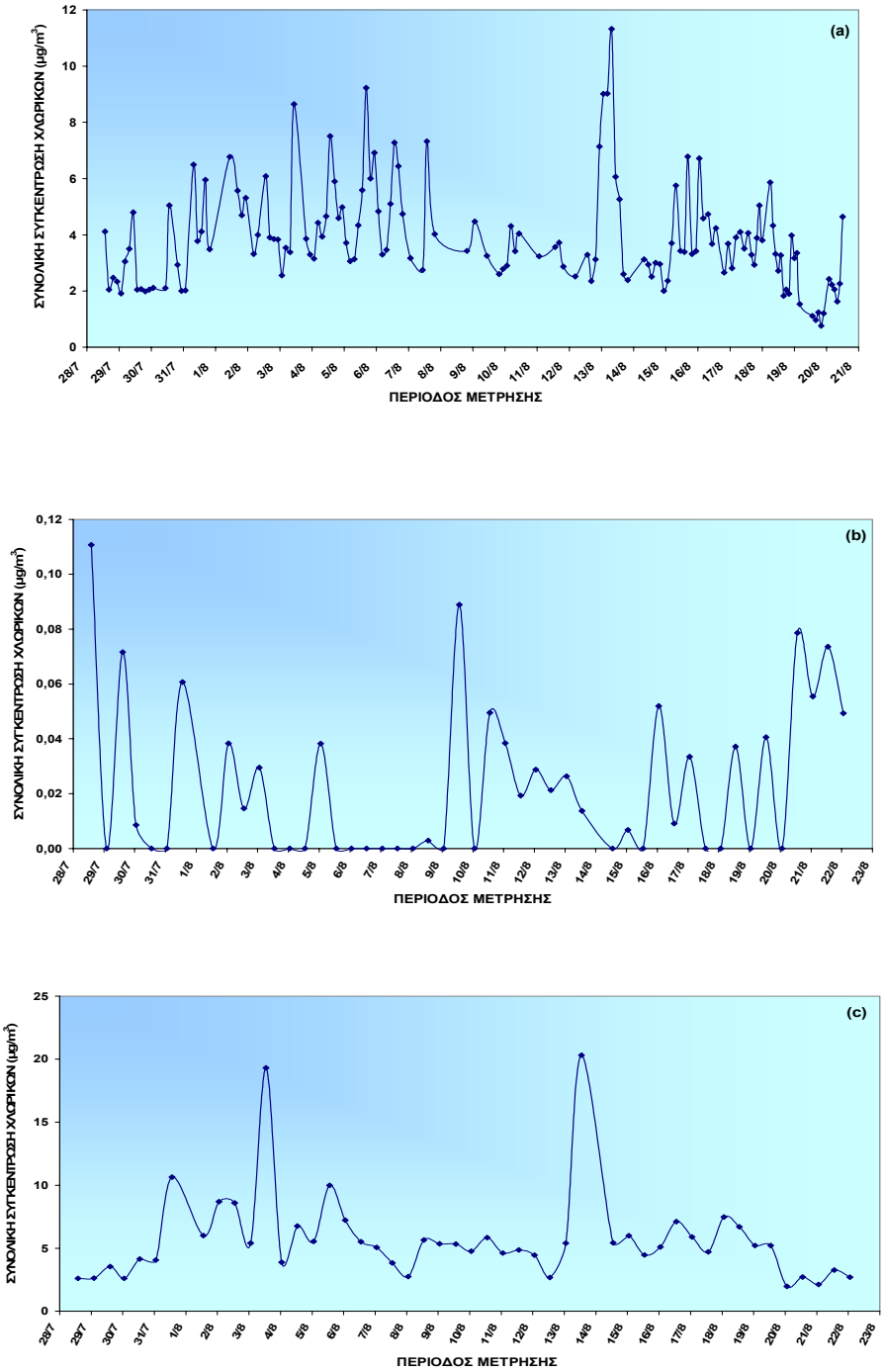
<u>Εικόνα 5.9</u>: 'Μετρηθείσα συνολική συγκέντρωση νιτρικών (a) στο σύνολο των σωματιδίων, (HNO_3 και NO_3^-), (b), στα μικρά σωματίδια (NO_3^-) και (c) στα μεγάλα σωματίδια (HNO_3 και NO_3^-), σε μg/m^3.'



<u>Εικόνα 5.10</u>: 'Μετρήσεις για τη συνολική συγκέντρωση θειικών (a) στο σύνολο των σωματιδίων (SO_4^{2-}), (b) στα μικρά σωματίδια (SO_4^{2-}) και (c) στα μεγάλα σωματίδια (SO_4^{2-}) σε μg/m^3.'



<u>Εικόνα 5.11</u>: 'Μετρηθείσα συνολική συγκέντρωση νατρίου (a) στο σύνολο των σωματιδίων (Na^+), (b) στα μικρά σωματίδια (Na^+) και (c) στα μεγάλα σωματίδια (Na^+) σε μg/m^3



<u>Εικόνα 5.12</u>: 'Μετρηθείσα συνολική συγκέντρωση χλωρικών (a) στο σύνολο των σωματιδίων ($HCl + Cl^-$), (b) στα μικρά σωματίδια (Cl^-) και (c) στα μεγάλα σωματίδια ($HCl + Cl^-$) σε $\mu g/m^3$.'

Όπως αναφέρεται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 6, με τη βοήθεια των παραπάνω δεδομένων, πραγματοποιήθηκαν τρεις σειρές προσομοιώσεων, 1) για το σύνολο των σωματιδίων, 2) για τα μικρά και 3) για τα μεγάλα σωματίδια.

Για τις προσομοιώσεις αυτές, το GFEMN χωρίζει την περιοχή αναζήτησης της λύσης που ορίζεται από τη μέγιστη και την ελάχιστη τιμή συγκέντρωσης, σε δέκα ίσα διαστήματα. Σε κάθε ένα από αυτά η λύση βρέθηκε μετά από έξι επαναλήψεις (iterations) επίλυσης για μεγαλύτερη ακρίβεια του αποτελέσματος.

5.5 ΣΧΕΤΙΚΗ ΥΓΡΑΣΙΑ ΕΝΥΔΑΤΩΣΗΣ ΚΑΙ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ NH_4NO_3

Η αμμωνία (NH_3) και το νιτρικό οξύ (HNO_3) μπορούν να αντιδράσουν στην ατμόσφαιρα προς σχηματισμό νιτρικού αμμωνίου (NH_4NO_3), σύμφωνα με την αντίδραση:

$$NH_3 + HNO_3 \rightleftharpoons NH_4NO_3 \qquad (5.1)$$

Το νιτρικό αμμώνιο σχηματίζεται σε περιοχές που χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνίας, νιτρικού, αλλά και θειικού οξέος, ενώ ο χρόνος ζωής του είναι περίπου μια εβδομάδα.

Ανάλογα με τη σχετική υγρασία, το NH_4NO_3 μπορεί να βρίσκεται σε στερεά μορφή ή ως υδατικό διάλυμα των ιόντων NH_4^+ και NO_3^-. Οι συγκεντρώσεις ισορροπίας των αεριών NH_3 και HNO_3 και η συγκέντρωση του στερεού ή υγρού NH_4NO_3 μπορούν να υπολογιστούν με βάση τις θεμελιώδεις αρχές της θερμοδυναμικής, κάνοντας χρήση της μεθόδου των Stelson και Seinfeld (*Seinfeld and Pandis, 1998*). Η μέθοδος αποτελείται από συγκεκριμένα βήματα που απαιτούν ως δεδομένα τη θερμοκρασία και τη σχετική υγρασία.

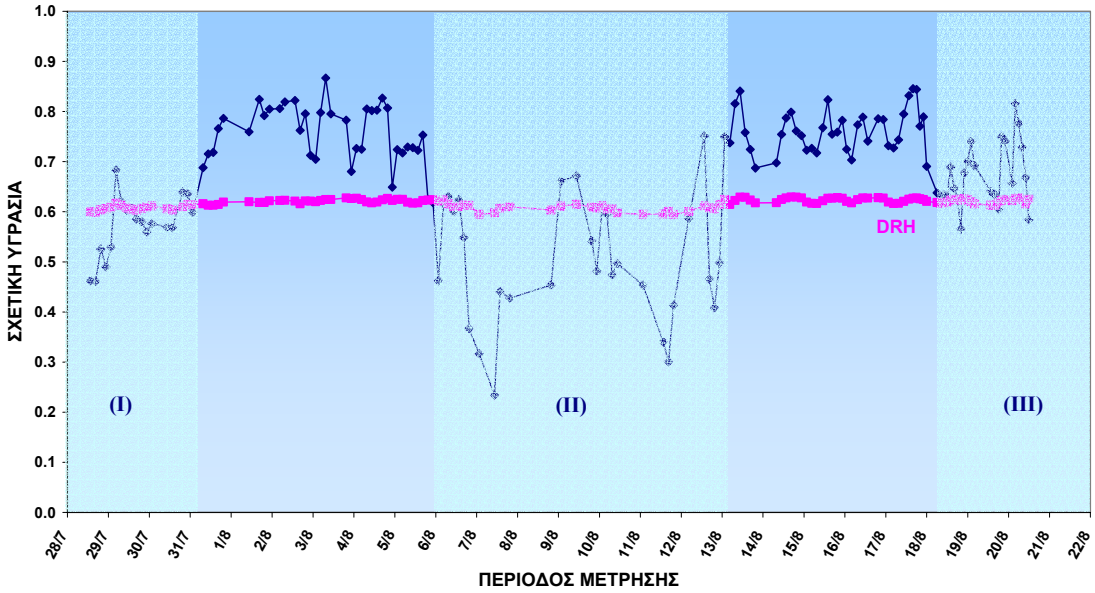
Για να καθοριστεί η φάση στην οποία βρίσκεται το NH_4NO_3 στην κατάσταση ισορροπίας, συγκρίνεται η σχετική υγρασία με την υγρασία ενυδάτωσης (DRH) η οποία δίδεται από την εξίσωση:

$$\ln(\mathrm{DRH}) = \frac{723.7}{T} + 1.6954 \qquad (5.2)$$

Εάν η σχετική υγρασία είναι μικρότερη της υγρασίας ενυδάτωσης, τότε το NH_4NO_3 είναι σε στερεά μορφή. Σε χαμηλές τιμές σχετικής υγρασίας, εκεί όπου το NH_4NO_3 είναι στερεό, η σταθερά διάσπασης, K_p (σε ppb^2), υπολογίζεται με την ολοκλήρωση της εξίσωσης Van't Hoff, η οποία καταλήγει ως εξής:

$$\ln(K_p) = 84.6 - \frac{24220}{T} - 6.1 \ln\left(\frac{T}{298}\right) \qquad (5.3)$$

Στην Εικόνα 5.13 σχετίζεται η μετρούμενη σχετική υγρασία στη Φινοκαλιά κατά τη διάρκεια του MINOS με την υπολογιζόμενη από την Εξίσωση 5.2 σχετική υγρασία ενυδάτωσης (DRH). Το γεγονός ότι στο μεγαλύτερο μέρος της περιόδου των μετρήσεων, οι σχετική υγρασία στην περιοχή ήταν μεγαλύτερη από τη σχετική υγρασία ενυδάτωσης, κρίνει αναγκαία τη χρήση του μοντέλου στο 'μονοπάτι' κρυστάλλωσης (efflorescence branch).

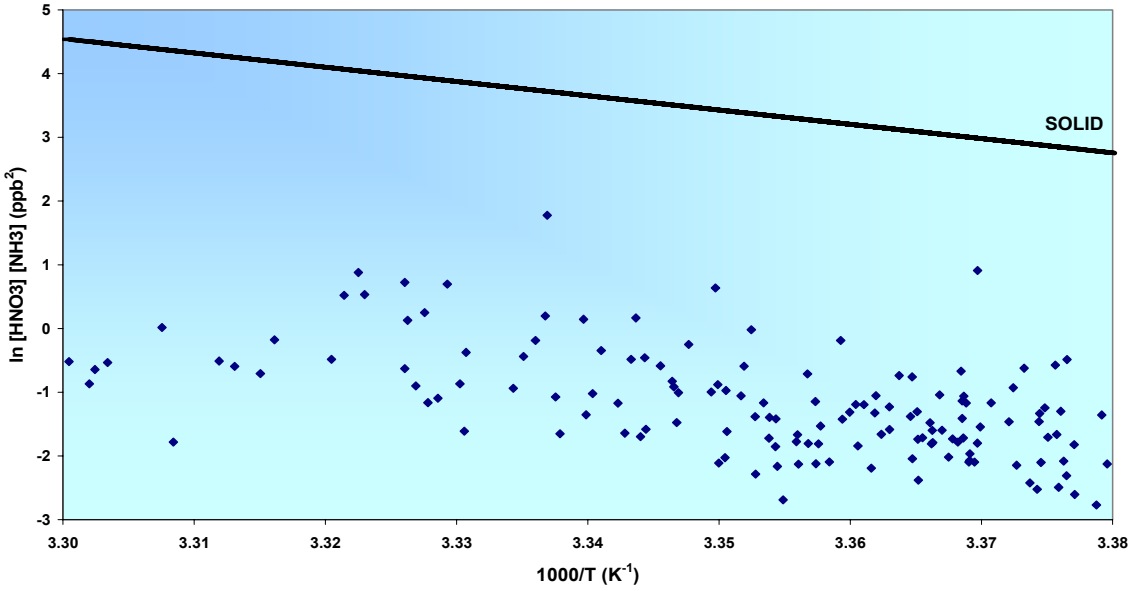


<u>Εικόνα 5.13</u>: 'Συσχέτιση μετρούμενων τιμών σχετικής υγρασίας με τη σχετική υγρασία ενυδάτωσης που προκύπτει από την Εξίσωση 5.2.'

Στις περιοχές I, II, III, όπου υπάρχουν τιμές σχετικής υγρασίας μικρότερες από τη σχετική υγρασία ενυδάτωσης, θα ήταν πιθανός ο σχηματισμός στερεού NH_4NO_3.

Προκειμένου τελικά να προβλεφθεί η ύπαρξή του, κατασκευάζεται το διάγραμμα του νεπέριου λογαρίθμου του γινομένου των μετρηθέντων συγκεντρώσεων των HNO_3 και NH_3 ($[HNO_3].[NH_3]$ σε ppb^2) σε συνάρτηση του 1000/T (K^{-1})(Εικόνα 5.14).

Η ευθεία SOLID είναι οι τιμές του K_p συναρτήσει του 1000/T όπως υπολογίστηκαν θεωρητικά από την Εξίσωση 5.3. Όλα τα πειραματικώς μετρηθέντα σημεία του γραφήματος, βρίσκονται κάτω από αυτή την ευθεία, γεγονός που αποκλείει το σχηματισμού στερεού NH_4NO_3 στην περιοχή και κάτω από τις υπό μελέτη συνθήκες.



<u>Εικόνα 5.14</u>: 'Σύγκριση του γινομένου των μετρηθέντων συγκεντρώσεων [HNO_3] και [NH_3], με τη σταθερά διάσπασης του νιτρικού αμμωνίου, K_p, έτσι όπως υπολογίζεται από την Εξίσωση 5.3 (SOLID).'

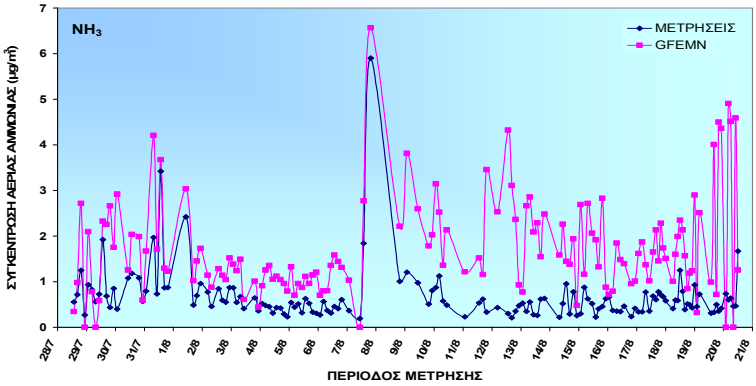
Το αποτέλεσμα αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα ιόντα NH_4^+ που βρίσκονται στα μικρά κυρίως σωματίδια, εξουδετερώνονται αποκλειστικά από τα θειικά ιόντα SO_4^{2-}, επίσης στα μετρηθέντα μικρά σωματίδια.

6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΩΝ

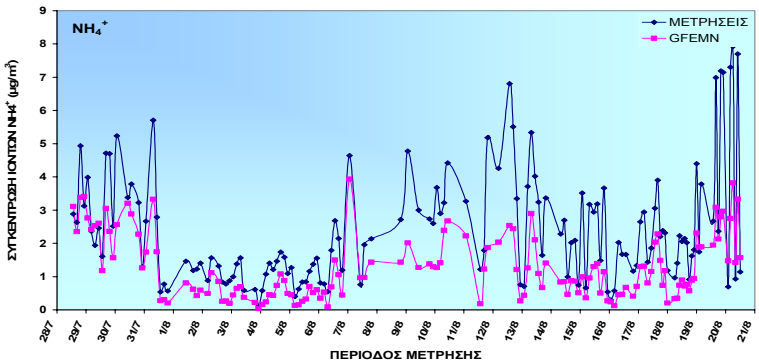
Σκοπός των προσομοιώσεων ήταν ο προσδιορισμός των κατανομών των υπαρχόντων συστατικών στις διάφορες φάσεις (σωματιδιακή/αέρια) και μορφές βάσει θερμοδυναμικής ισορροπίας.

6.1 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΣΥΝΟΛΟΥ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

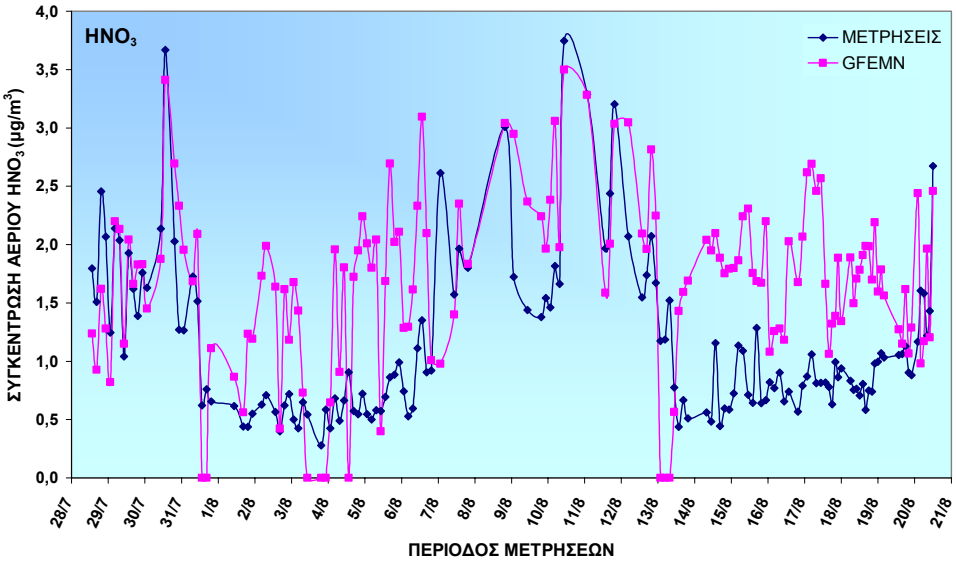
Αρχικά πραγματοποιήθηκε η προσομοίωση για το σύνολο των σωματιδίων (bulk) ανεξαρτήτως μεγέθους και τα αποτελέσματα για την NH_3, το HNO_3, το HCl στην αέρια φάση και τα ιόντα NH_4^+, NO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^- και Na^+ παρουσιάζονται στις Εικόνες 6.1- 6.8.



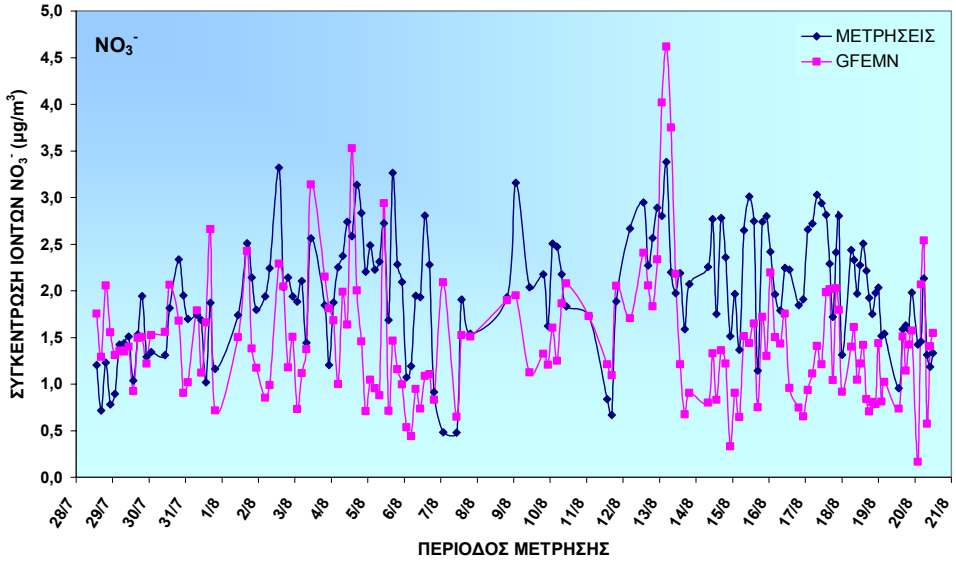
<u>Εικόνα 6.1</u>: 'Μετρηθείσα (-♦-) και προσομοιούμενη (-■-) από το GFEMN συγκέντρωση αέριας αμμωνίας στα συνολικά σωματίδια, σε μg/m^3.'



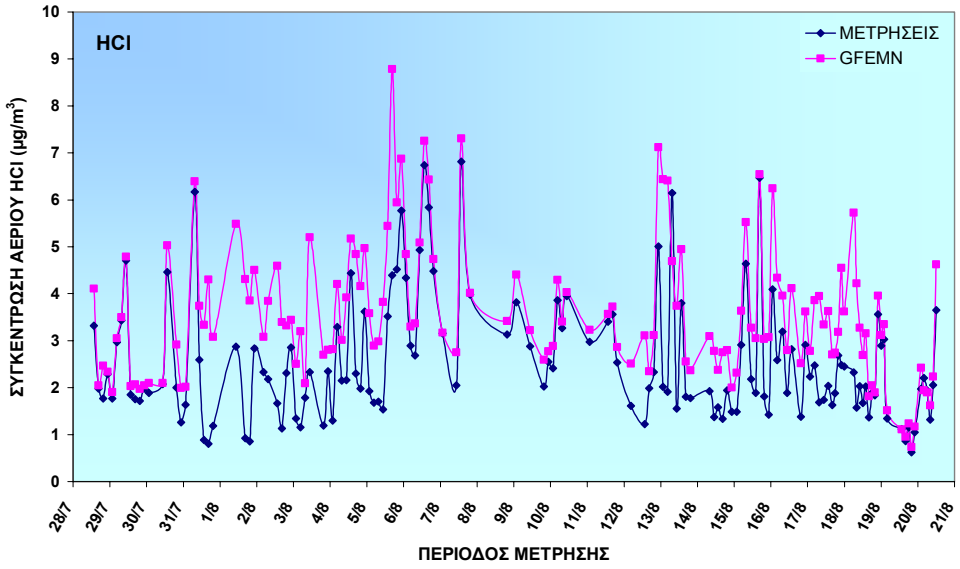
<u>Εικόνα 6.2</u>: 'Μετρηθείσα και προσομοιούμενη συγκέντρωση ιόντων NH_4^+ στα συνολικά σωματίδια, σε μg/m^3.'



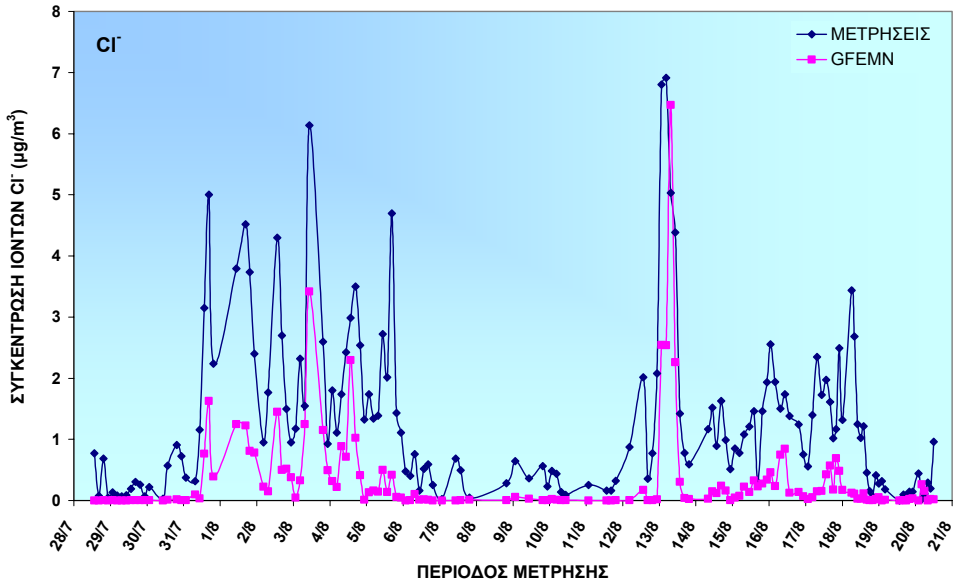
<u>Εικόνα 6.3</u>: 'Μετρηθείσα και προσομοιούμενη συγκέντρωση αερίου HNO_3 στα συνολικά σωματίδια, σε μg/m^3.'



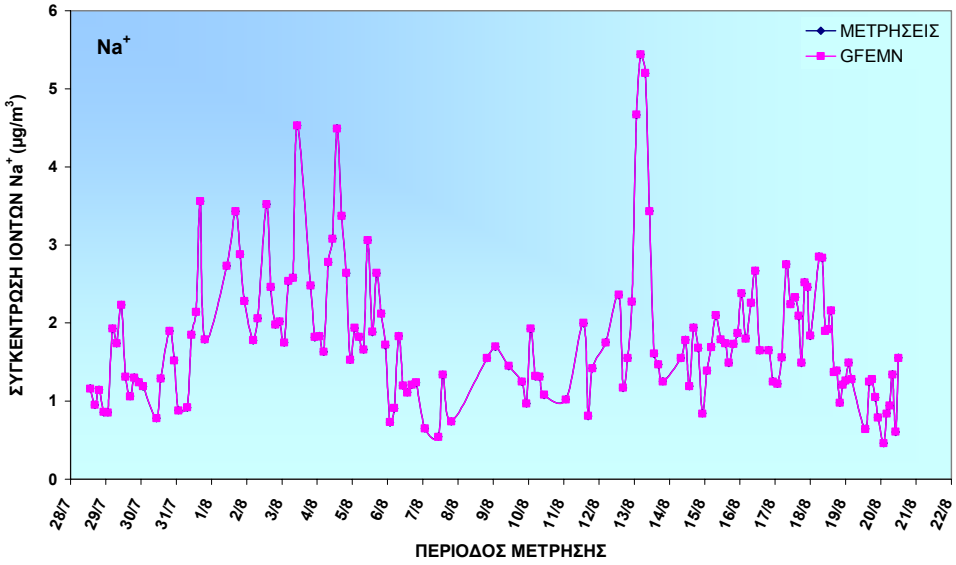
<u>Εικόνα 6.4</u>: 'Μετρηθείσα και προσομοιούμενη συγκέντρωση ιόντων NO_3^- στα συνολικά σωματίδια, σε μg/m^3.'



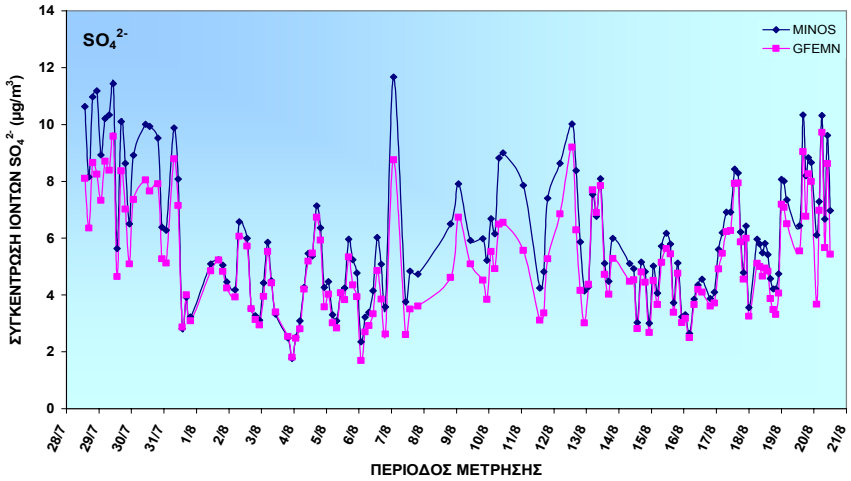
<u>Εικόνα 6.5</u>: 'Μετρηθείσα και προσομοιούμενη συγκέντρωση αερίου HCl στα συνολικά σωματίδια, σε μg/m^3.'



<u>Εικόνα 6.6</u>: 'Μετρηθείσα και προσομοιούμενη συγκέντρωση ιόντων Cl^- στα συνολικά σωματίδια, σε μg/m^3.'



<u>Εικόνα 6.7</u>: 'Μετρηθείσα και προσομοιούμενη συγκέντρωση ιόντων Na^+ στα συνολικά σωματίδια, σε $\mu g/m^3$.'



<u>Εικόνα 6.8</u>: 'Μετρηθείσα και προσομοιούμενη συγκέντρωση ιόντων SO_4^{2-} στα συνολικά σωματίδια, σε $\mu g/m^3$.'

Όπως φαίνεται καθαρά από τα παραπάνω διαγράμματα, το GFEMN αδυνατεί να προβλέψει τη χημική σύσταση του συνόλου των σωματιδίων. Γενικά, υπερεκτιμά έντονα την NH_3, το HNO_3 και το HCl, ενώ υπερεκτιμά συστηματικά τα ιόντα NH_4^+, NO_3^- και Cl^-. Οι προσομοιώσεις των SO_4^{2-} έχουν μικρότερες αποκλίσεις από τις μετρήσεις σε σχέση με τα προηγούμενα συστατικά με μια μικρή τάση υποεκτίμησης. Ο Πίνακας 6.1 παρουσιάζει το συντελεστή συσχέτισης (r^2) των πειραματικών συγκεντρώσεων με τις αντίστοιχες που προβλέφθηκαν από το μοντέλο για κάθε συστατικό.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.1

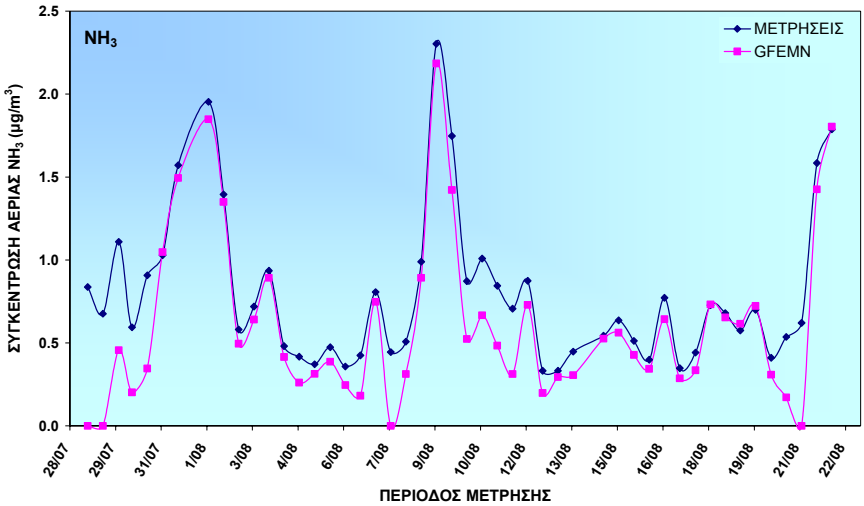
'Συντελεστής συσχέτισης πειραματικών δεδομένων με αποτελέσματα του GFEMN από την προσομοίωση των διαφόρων συστατικών στο σύνολο των σωματιδίων.'

ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ	r^2
NH_3	0.22
NH_4^+	0.71
HNO_3	0.26
NO_3^-	0.15
SO_4^{2-}	0.93
HCl	0.55
Cl^-	0.56

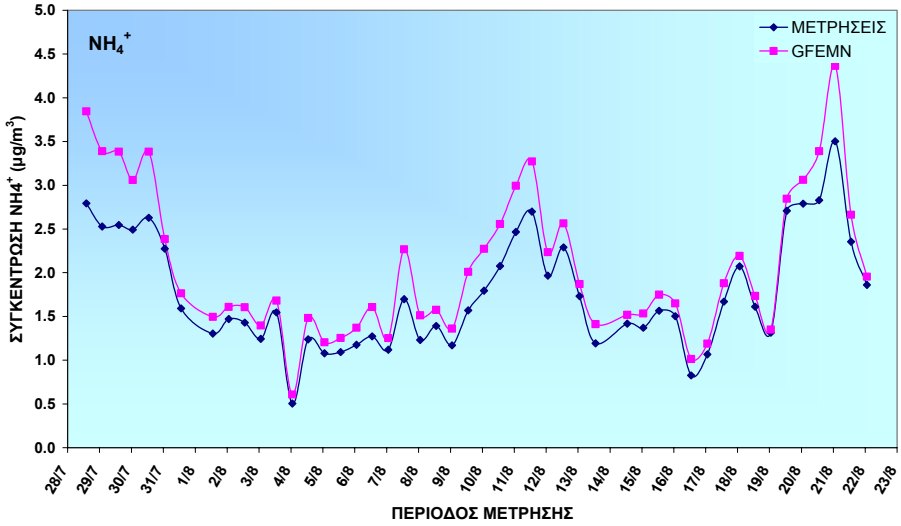
Σε μια προσπάθεια να εξηγηθούν τα παραπάνω αποτελέσματα και να δικαιολογηθούν οι αποκλίσεις των πειραματικών μετρήσεων από τις προσομοιώσεις του μοντέλου, πραγματοποιήθηκαν δύο νέες σειρές προσομοιώσεων όπου διαχωρίστηκαν οι συγκεντρώσεις των μικρών (fine) από αυτές των αδρών (coarse) σωματιδίων.

6.2 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΜΙΚΡΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

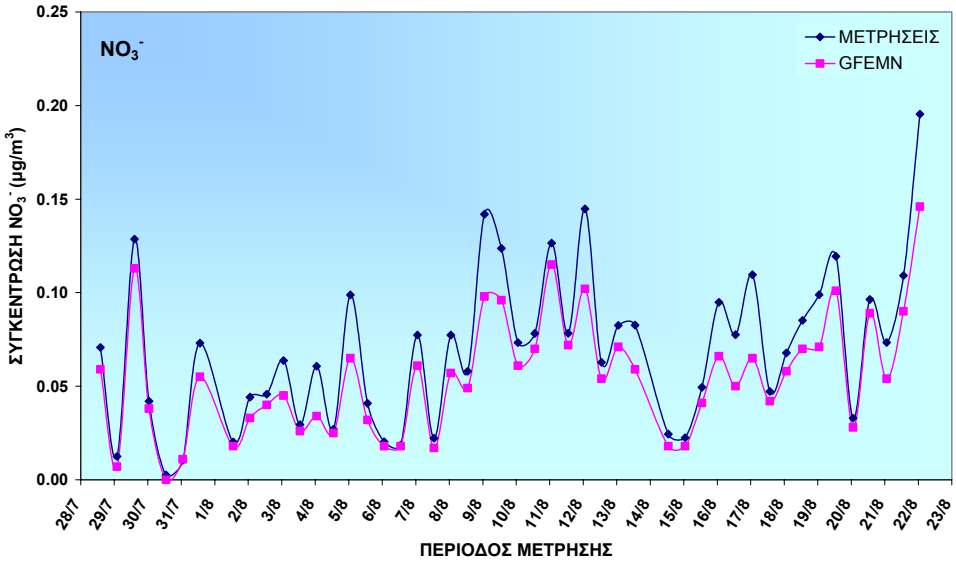
Λαμβάνοντας υπόψη μόνο τα μικρά σωματίδια προκύπτουν οι παρακάτω κατανομές για την NH_3 και τα ιόντα NH_4^+, NO_3^- και SO_4^{2-}.



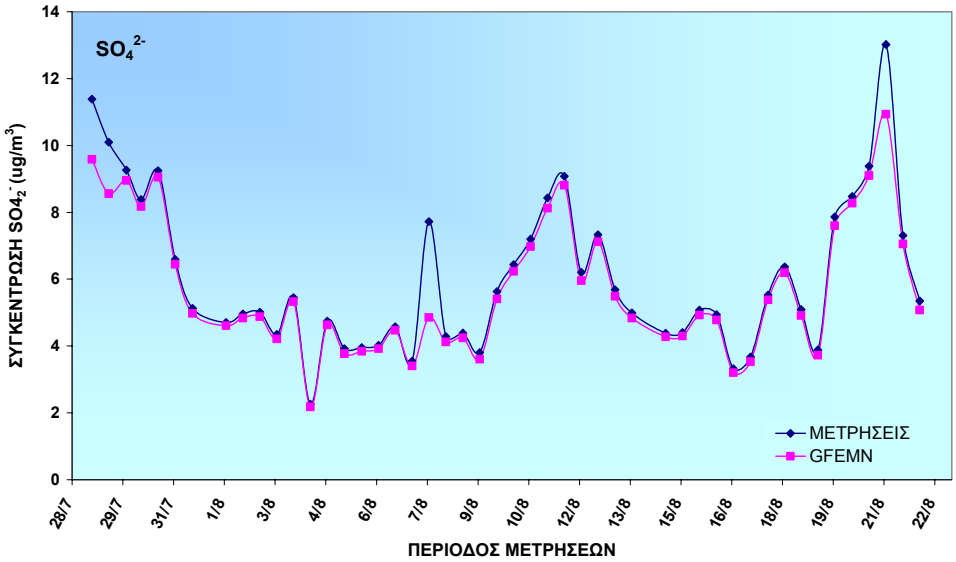
Εικόνα 6.9: 'Προσομοίωση (-■-) της μετρηθείσας (-♦-) συγκέντρωσης της αέριας αμμωνίας λαμβάνοντας υπόψη μόνο τα μικρά (fine) σωματίδια.'



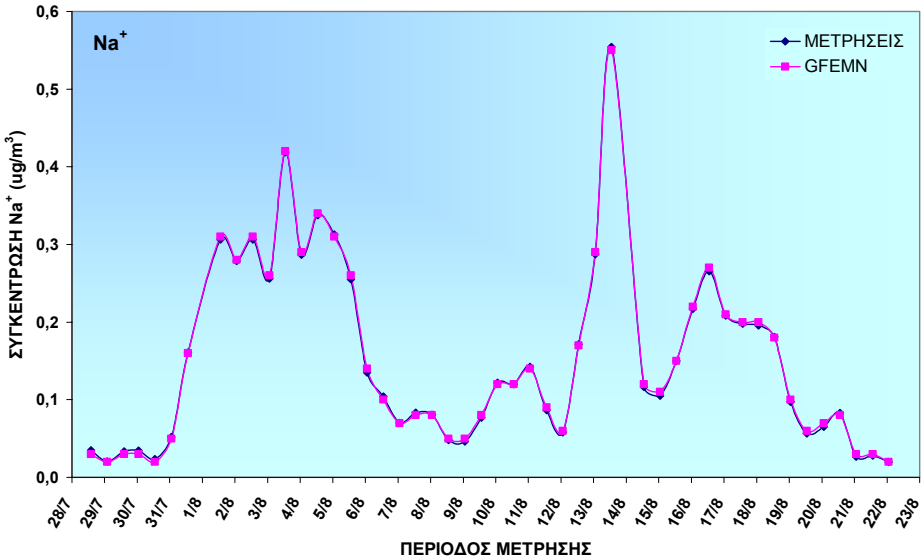
Εικόνα 6.10: 'Μετρηθείσα και προσομοιούμενη συγκέντρωση των ιόντων NH_4^+ στην περιοχή των μικρών σωματιδίων.'



<u>Εικόνα 6.11</u>: 'Μετρηθείσα και προσομοιούμενη συγκέντρωση των ιόντων NO_3^- στην περιοχή των μικρών σωματιδίων.'



<u>Εικόνα 6.12</u>: 'Μετρηθείσα και προσομοιούμενη συγκέντρωση των ιόντων SO_4^{2-} στην περιοχή των μικρών σωματιδίων.'



<u>Εικόνα 6.13</u>: 'Μετρηθείσα και προσομοιούμενη συγκέντρωση των ιόντων Na^+ στην περιοχή των μικρών σωματιδίων.'

Παρατηρείται γενικά μια τάση υποεκτίμησης της NH_3 και υπερεκτίμησης των ιόντων NH_4^+. Τα ιόντα NO_3^- υποεκτιμούνται ελαφρώς, αν και οι συγκεντρώσεις τους στα μικρά σωματίδια βρίσκονται σε πολύ μικρά επίπεδα, καθόσον βρίσκονται κυρίως στα μεγάλα σωματίδια, ενώ η προσομοίωση των SO_4^{2-} είναι πάρα πολύ καλή. Η συσχέτιση πειραματικών μετρήσεων και αποτελεσμάτων προσομοίωσης παρουσιάζεται στον πίνακα που ακολουθεί.

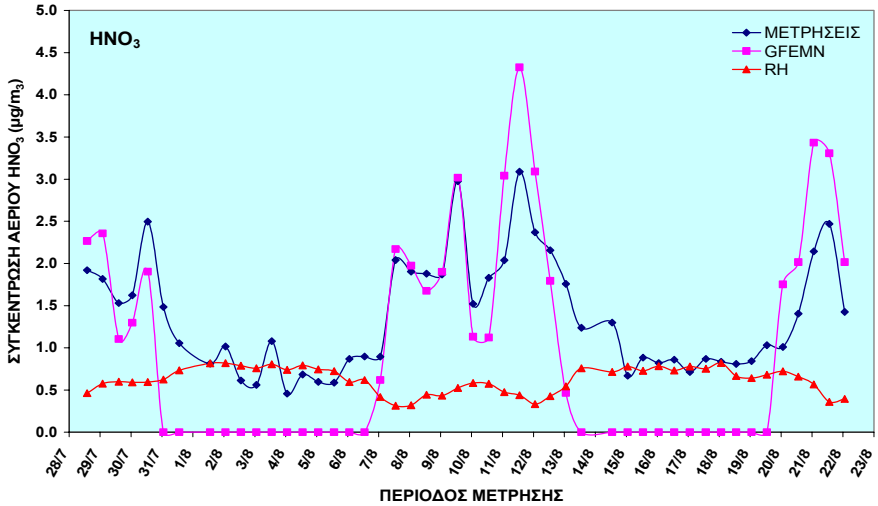
<u>ΠΙΝΑΚΑΣ 6.2</u>

'Συντελεστής συσχέτισης πειραματικών δεδομένων με αποτελέσματα του GFEMN από την προσομοίωση των διαφόρων συστατικών στα μικρά σωματίδια.'

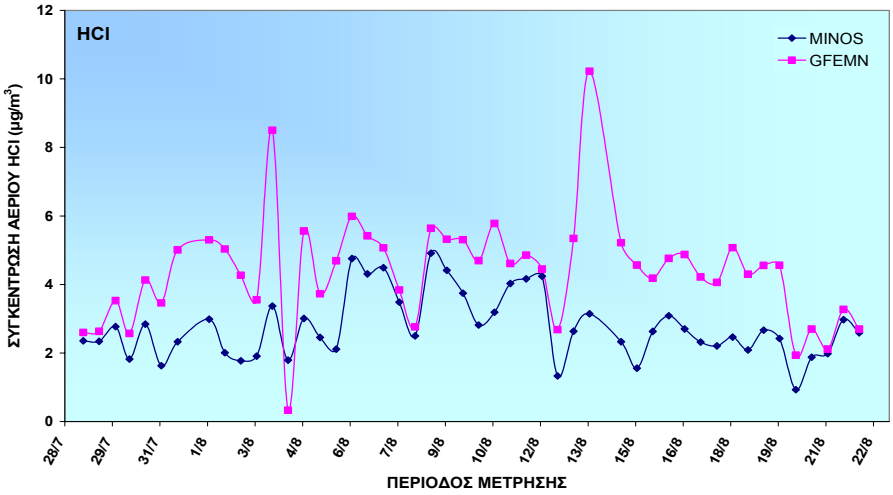
ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ	r^2
NH_3	0.90
NH_4^+	0.96
NO_3^-	0.95
SO_4^{2-}	0.95

6.3 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΜΕΓΑΛΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

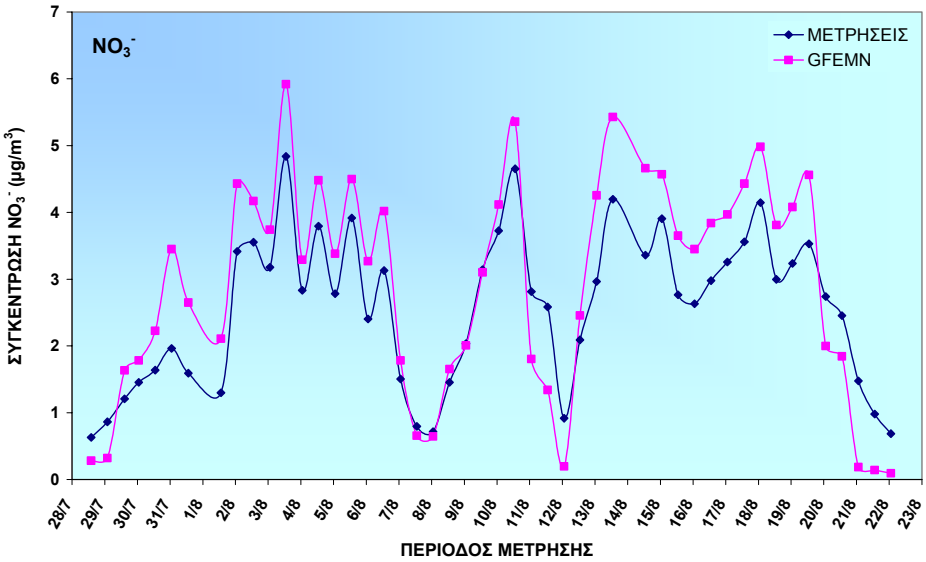
Αντίστοιχα, τα αποτελέσματα για την περιοχή των μεγάλων σωματιδίων και την κατανομή του HCl και του HNO_3 της αέριας φάσης και των ιόντων NH_4^+, NO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^- και Na^+, παρουσιάζονται στις Εικόνες 6.14-6.19.



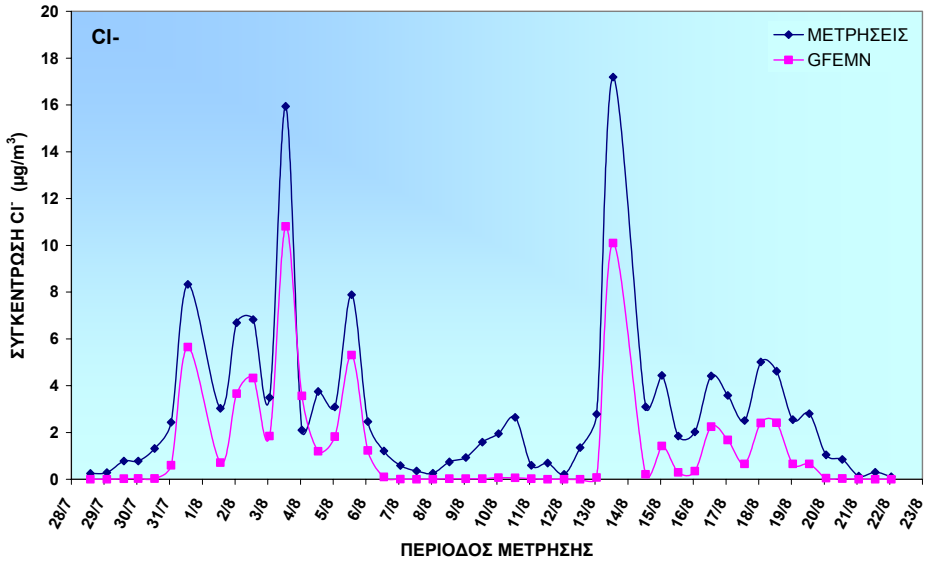
<u>Εικόνα 6.14</u>: 'Μετρηθείσα και προσομοιούμενη συγκέντρωση του HNO_3 στην περιοχή των μεγάλων σωματιδίων.'



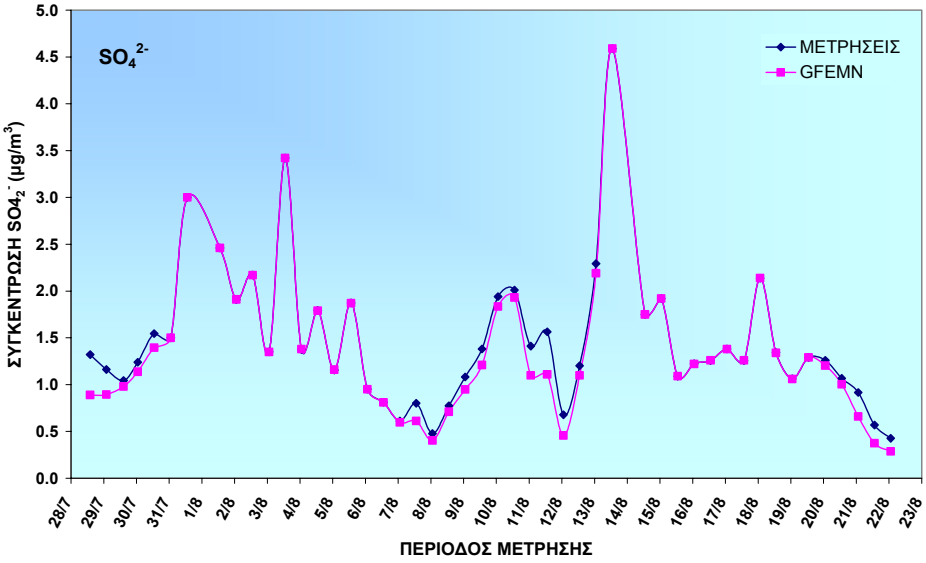
<u>Εικόνα 6.15</u>: Μετρηθείσα και προσομοιούμενη συγκέντρωση του HCl στην περιοχή των μεγάλων σωματιδίων.'



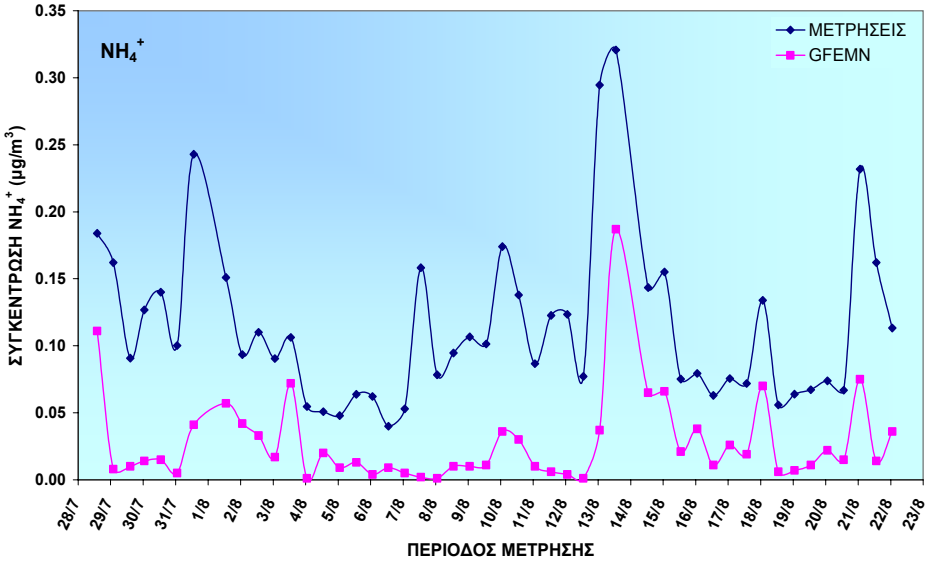
<u>Εικόνα 6.16</u>: 'Μετρηθείσα και προσομοιούμενη συγκέντρωση των ιόντων NO_3^- στην περιοχή των μεγάλων σωματιδίων.'



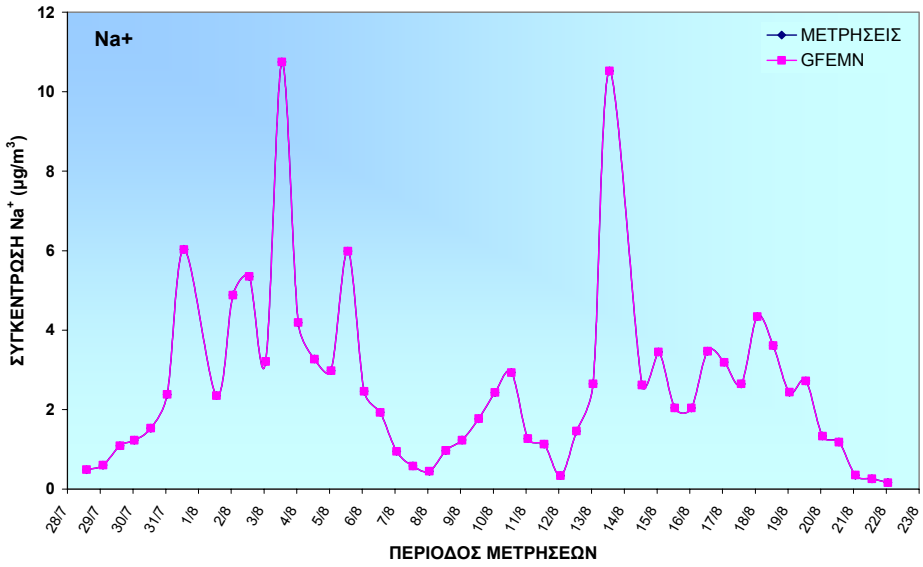
<u>Εικόνα 6.17</u>: 'Μετρηθείσα και προσομοιούμενη συγκέντρωση των ιόντων Cl^- στην περιοχή των μεγάλων σωματιδίων.'



<u>Εικόνα 6.18</u>: 'Μετρηθείσα και προσομοιούμενη συγκέντρωση των ιόντων SO_4^{2-} στην περιοχή των μεγάλων σωματιδίων.'



<u>Εικόνα 6.19</u>: 'Μετρηθείσα και προσομοιούμενη συγκέντρωση των ιόντων NH_4^{+} στην περιοχή των μεγάλων σωματιδίων.'



<u>Εικόνα 6.20</u>: Μετρηθείσα και προσομοιούμενη συγκέντρωση των ιόντων Na^+ στην περιοχή των μεγάλων σωματιδίων.'

Η κατανομή του HNO_3 δεν προσεγγίζεται ικανοποιητικά, ενώ παρατηρείται ότι στις περιοχές που η σχετική υγρασία είναι υψηλή (RH>60%) η συγκέντρωσή του είναι ουσιαστικά μηδενική. Στις περιοχές με χαμηλή σχετική υγρασία, έχουμε άλλοτε κάποια υπερεκτίμηση (20/08-22/08, 11/08-13/08) και άλλοτε κάποια ελαφριά υποεκτίμηση (30/07 και 10/08). Η συμπεριφορά αυτή του HNO_3 οδηγεί σε υπερεκτίμηση του HCl και των NO_3^- ιόντων και σε υποεκτίμηση των ιόντων Cl^- και NH_4^+ με τα οποία σχετίζεται μέσω των αντιδράσεων:

$$NaCl + HNO_3 \rightarrow NaNO_3 + HCl \qquad (6.1)$$

$$NH_3 + HNO_3 \rightleftharpoons NH_4NO_3 \qquad (5.1)$$

Στις περιοχές με χαμηλή σχετική υγρασία, η συγκέντρωση των Cl^- μηδενίζεται. Η προσομοίωση των SO_4^{2-} είναι πολύ καλή με εξαίρεση κάποιες κορυφές όπου παρατηρείται ελαφρά υποεκτίμηση. Στον Πίνακα 6.3 συνοψίζονται οι συσχετίσεις πειραματικών και προσομοιούμενων αποτελεσμάτων για κάθε συστατικό.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.3

'Συσχέτιση πειραματικών δεδομένων με αποτελέσματα του GFEMN από την προσομοίωση των διαφόρων συστατικών στα μεγάλα σωματίδια.'

ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ	r^2
NH_4^+	0.45
HNO_3	0.54
NO_3^-	0.86
SO_4^{2-}	0.98
HCl	0.26
Cl^-	0.93

6.4 ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

HNO_3/NO_3^-

Στην περιοχή των μικρών σωματιδίων, το GFEMN φαίνεται να προσομοιώνει με επιτυχία την κατανομή των ιόντων NO_3^- (Εικόνα 6.11). Κάποιες μικρές αποκλίσεις ($r^2 \cong 0.95$) πολύ πιθανό να οφείλονται στο ότι οι συγκεντρώσεις τους είναι πολύ κοντά στο όριο ανίχνευσης αφού το μεγαλύτερο ποσοστό των ιόντων αυτών είναι μεγάλα σωματίδια.

Στα μεγάλα σωματίδια, διακρίνονται πολύ καθαρά τέσσερις περιπτώσεις στην κατανομή του HNO_3 (Εικόνα 6.14). Είναι φανερό ότι η κατανομή αυτή επηρεάζεται από τη σχετική υγρασία. Στις περιοχές όπου η σχετική υγρασία είναι υψηλή (RH>60%), Εικόνα 5.7, η συγκέντρωση του HNO_3 ουσιαστικά είναι μηδενική. Υψηλές τιμές σχετικής υγρασίας υποδηλώνουν υψηλής έντασης βοριάδες στην περιοχή. Η ύπαρξη θερμοδυναμικής ισορροπίας (steady state) δεν είναι εφικτή στις περιόδους αυτές καθώς το σύστημα παύει να είναι κλειστό, αφού υπάρχει μεγάλη παραγωγή HNO_3 από μεταφερόμενο NO_2 και ελεύθερες ρίζες $^{\cdot}OH$ και ταυτόχρονα, μεγάλη μετατροπή του σε NO_3^- ιόντα στη σωματιδιακή φάση, λόγω αυξημένης συγκέντρωσης NaCl εξαιτίας των υψηλής έντασης ανέμων. Οι παραπάνω παρατηρήσεις επιβεβαιώνονται εν μέρει και από τους *Moya et al. (2002)* οι οποίοι, μετά από σειρά προσομοιώσεων με το SELIQUID, επίσης θερμοδυναμικό μοντέλο ισορροπίας, συμπεραίνουν ότι πολύ συχνά εισέρχονται λάθη στην προσέγγιση θερμοδυναμικής ισορροπίας κατά μέγεθος για RH>60%. Τα λάθη αυτά γίνονται ακόμη μεγαλύτερα όταν στις προσομοιώσεις δε συμπεριλαμβάνονται τα ιόντα Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, γεγονός που ισχύει και στις προσομοιώσεις της παρούσας εργασίας. Τα ιόντα αυτά μπορούν να επηρεάσουν το σύστημα μέσω των αντιδράσεων :

$$CaCO_3 + HNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + H_2O + CO_2 \qquad (6.2)$$

$$MgCl_2 + 2HNO_3 \rightarrow Mg(NO_3)_2 + 2HCl \qquad (6.3)$$

$$K_2CO_3 + HNO_3 \rightarrow KNO_3 + H_2O + CO_2 \qquad (6.4)$$

Σύμφωνα με τα παραπάνω, υπάρχει μια γενική τάση υποεκτίμησης του HNO_3 ($r^2 \cong 0.54$) που συνεπάγεται υπερεκτίμηση των ιόντων NO_3^- ($r^2 \cong 0.86$). Υπάρχουν όμως κάποιες χαρακτηριστικές κορυφές στην κατανομή του HNO_3 όπου η προσομοιούμενη συγκέντρωσή του είναι μεγαλύτερη από τη μετρηθείσα. Οι κορυφές αυτές παρατηρούνται και στην

κατανομή των NO_3^-, όπως είναι φυσικό, ως ελάχιστα. Η απόκλιση αυτή από τη γενική τάση οφείλεται στη χαμηλή σχετική υγρασία (RH~30%) στις περιόδους εκείνες λόγω ύπαρξης σκόνης (συνέπως και ιόντων Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+) από τους νότιους ανέμους στην περιοχή. Είναι γνωστό (Ansari and Pandis, 1999) ότι σε χαμηλές σχετικές υγρασίες, το GFEMN προβλέπει σχετικά υψηλότερες συγκεντρώσεις νιτρικού οξέος σε σχέση με άλλα μοντέλα λόγω χρήσης των εφαρμοσμένων θερμοδυναμικών παραμέτρων. Η διαφορά προκύπτει από τις τιμές της σταθεράς ισορροπίας που χρησιμοποιεί κάθε μοντέλο για το σχηματισμό του $NH_4NO_{3(s)}$ από αέρια NH_3 και HNO_3. Στο GFEMN οι εφαρμοσμένες θερμοδυναμικές παράμετροι είναι εκείνες που καθορίζουν τη σταθερά K_{eq}.

HCl/Cl⁻

Τα ιόντα Cl^- είναι μεγάλα σωματίδια. Η προσομοίωση τους είναι αρκετά καλή ($r^2 \cong 0.93$) με εξαίρεση τις περιοχές με χαμηλή σχετική υγρασία όπου η συγκέντρωσή τους είναι πολύ μικρή, σχεδόν μηδενική. Όσον αφορά το HCl, η κατανομή του δεν προσομοιώνεται επιτυχώς, αφού παρόλο που προβλέπεται η γενική τάση αυξομείωσής του, η συγκέντρωσή του υποεκτιμάται σημαντικά με συντελεστή συσχέτισης μεταξύ πειραματικών και προσομοιούμενων τιμών, $r^2 \cong 0.26$.

Τα αποτελέσματα αυτά είναι αναμενόμενα καθώς η συγκέντρωση του HCl σχετίζεται άμεσα με τη συγκέντρωση του HNO_3 βάσει της αντίδρασης 6.1.

SO_4^{2-}

Το μεγαλύτερο μέρος των θειικών ιόντων βρίσκεται στα μικρά σωματίδια. Στην περιοχή αυτή η προσομοιούμενη κατανομή τους είναι σε απόλυτη συμφωνία με τις μετρήσεις ($r^2 \cong 0.95$). Εξαίρεση αποτελούν κάποιες κορυφές στις 28-29/07, στις 07/08 και στις 21/08, όπου έχουμε αυξημένη μετρούμενη συγκέντρωση SO_4^{2-}.

Στην περιοχή των μεγάλων σωματιδίων η προσομοίωση της κατανομής είναι ακόμη καλύτερη ($r^2 \cong 0.98$). Υπάρχουν όμως και πάλι αποκλίσεις σε ορισμένες κορυφές όπου επαναλαμβάνεται η αύξηση της μετρούμενης συγκέντρωσης.

Αξίζει να σημειωθεί, ότι η συγκέντρωση των SO_4^{2-} προσομοιώθηκε ικανοποιητικά και για το σύνολο των σωματιδίων ($r^2 \cong 0.93$).

NH_3/NH_4^+

Η προσομοίωση της συγκέντρωσης της NH_3 στην περιοχή των μικρών σωματιδίων είναι πολύ καλή ($r^2 \cong 0.90$) με εξαίρεση κάποια υποεκτίμηση στις περιόδους όπου υπάρχει αυξημένη μετρούμενη συγκέντρωση των SO_4^{2-}. Λόγω αυτής της αύξησης, για να ισορροπήσει το GFEMN χρειάζεται, οπότε και 'δημιουργεί' NH_4^+ με αποτέλεσμα την κατανάλωση της αέριας NH_3. Αποτέλεσμα των παραπάνω είναι η καλή προσομοίωση της κατανομής της NH_3 και των NH_4^+ με εξαίρεση κάποιες κορυφές όπου η αμμωνία υπερεκτιμάται και το NH_4^+ υποεκτιμάται. Παρόμοια αποτελέσματα δίνει και η μελέτη του EQUISOLV II από τους *Fridlind et al. (2000)*.

Το αμμώνιο ανήκει κυρίως στα μικρά σωματίδια και αποτελεί μόνο το 1% των μεγάλων σωματιδίων. Η κατανομή στα μεγάλα σωματίδια δε προσομοιώνεται ικανοποιητικά ($r^2 \cong 0.45$). Λόγω του μικρού ποσοστού των SO_4^{2-} στο σύνολο των μεγάλων σωματιδίων και επειδή τα μεγάλα σωματίδια εξουδετερώνονται κυρίως από θαλάσσια και γήινα συστατικά, η θερμοδυναμική απαίτηση σε αμμώνιο είναι πολύ μικρή. Οι συγκεντρώσεις του αμμωνίου στα μεγάλα σωματίδια είναι πολύ κοντά στο όριο ανίχνευσης, ενώ υπάρχει μια υποεκτίμηση των ιόντων NH_4^+ από το GFEMN της τάξης των 0.1-0.2μg. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην έλλειψη εξουδετερωτικού (όξινου) παράγοντα. Πράγματι, για να μπορέσουν να εξουδετερωθούν 0.1-0.2μg NH_4^+ πρέπει να υπάρχει μια αντίστοιχη ποσότητα ανιόντων. Τέτοιες ποσότητες θα μπορούσαν να προέρχονται από οργανικά οξέα, η ύπαρξη των οποίων έχει παρατηρηθεί στην περιοχή (*Bardouki et al., 2003*). Η παρατηρούμενη λοιπόν απόκλιση της προσομοιούμενης καμπύλης από την πειραματική οφείλεται πολύ πιθανό στην εξαίρεση των οργανικών ενώσεων από το υπό μελέτη σύστημα.

Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι οι *Meng and Seinfeld (1996),* υποστηρίζουν ότι τα ιόντα NH_4^+ δε βρίσκονται πάντα σε ισορροπία μεταξύ της σωματιδιακής και της αέριας φάσης, ιδιαίτερα σε μικρές συγκεντρώσεις σωματιδίων και σε χαμηλές θερμοκρασίες. Επιπρόσθετα, αποδεικνύουν ότι η θερμοδυναμική ισορροπία δεν καταφέρνει να εξηγήσει απόλυτα την κατανομή κατά μέγεθος των ιόντων NH_4^+, απαιτώντας και τη συνεισφορά των φαινομένων μεταφοράς.

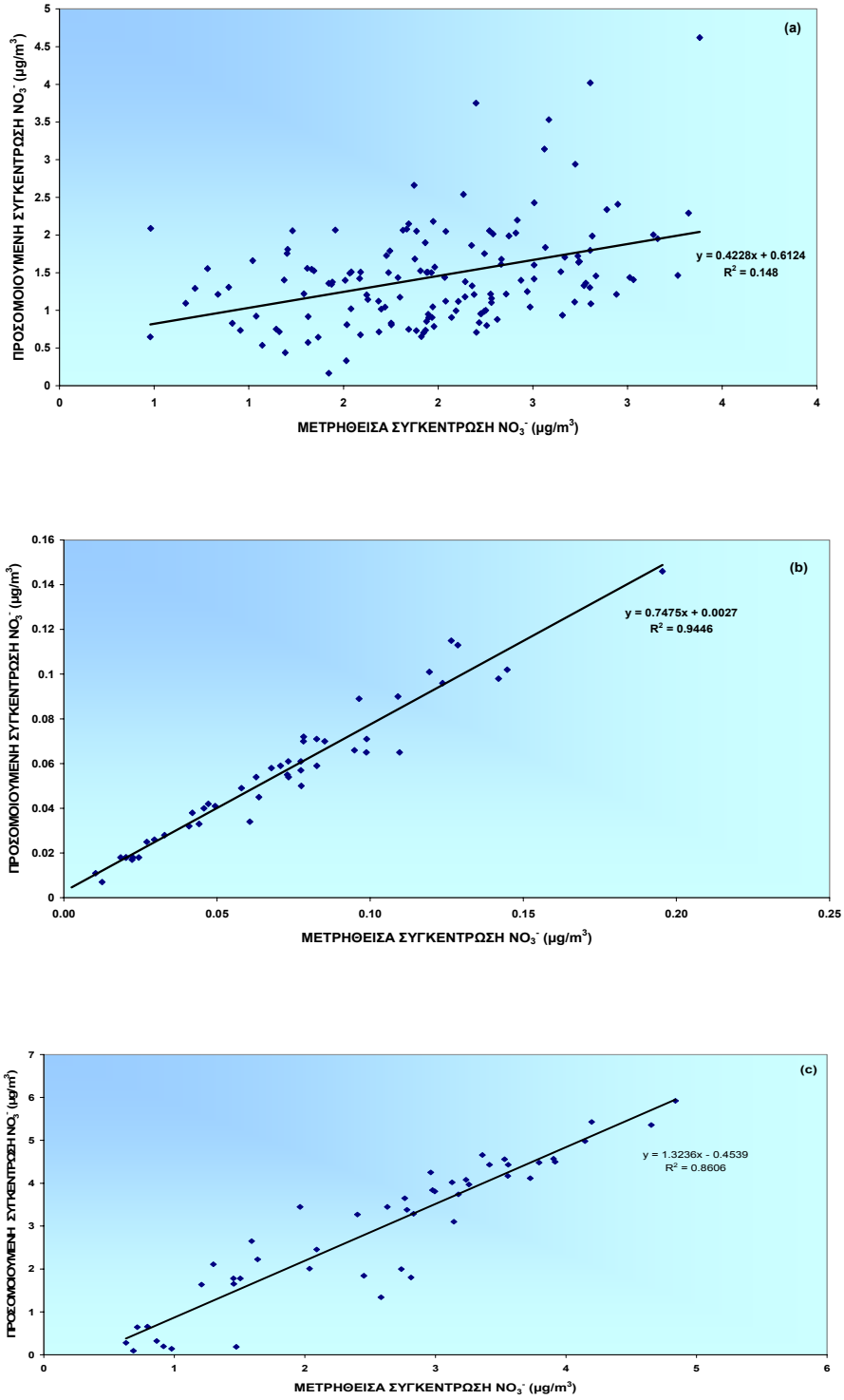
Na^+

Η προσομοίωση των ιόντων Na^+ είναι εξαιρετική. Πρόκειται κυρίως για μεγάλα σωματίδια όπου αντιδρούν με θειικά, νιτρικά και χλωριούχα ιόντα και σχηματίζουν τα άλατα Na_2SO_4, $NaNO_3$ και NaCl αντιστοίχως. Ως μικρά σωματίδια, αντιδρούν με θειικά ιόντα μικρές ποσότητες Na_2SO_4.

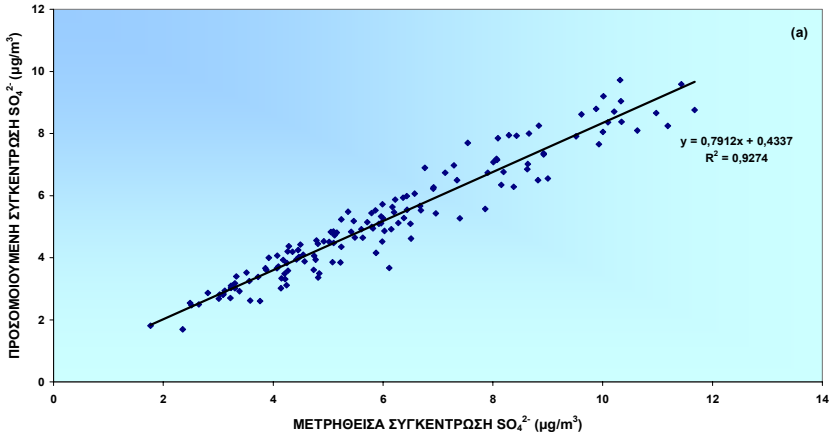
Γενικά Σχόλια

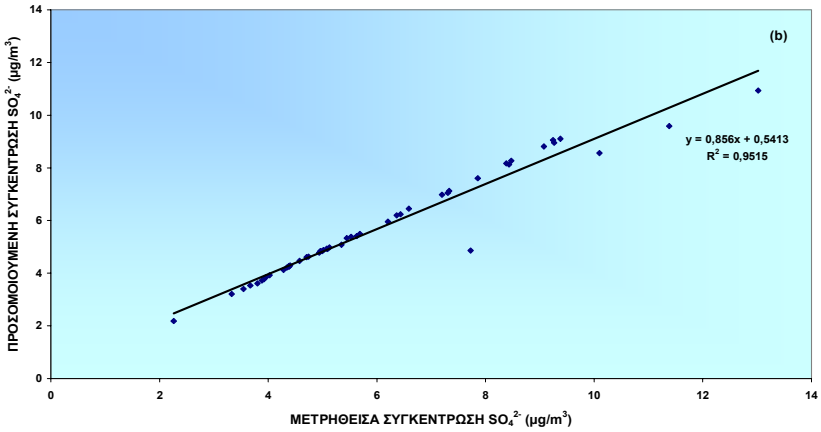
Όπως φαίνεται και από τους Πίνακες 6.2-6.3, η προσομοίωση της χημικής σύστασης των σωματιδίων στα μικρά και στα μεγάλα, παρ' όλες τις αποκλίσεις στις κατανομές συγκέντρωσης των τελευταίων, είναι σαφώς καλύτερη από την αντίστοιχη που επιτεύχθηκε στο σύνολο των σωματιδίων.

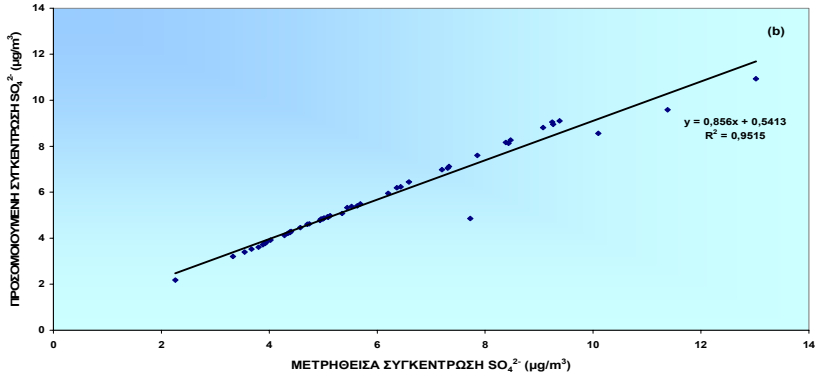
Στις Εικόνες 6.21 και 6.22 παρουσιάζονται ενδεικτικά η συσχέτιση πειραματικών και προσομοιούμενων τιμών για τα NO_3^- και SO_4^{2-} ιόντα αντίστοιχα, (a) στο σύνολο των σωματιδίων, (b) στα μικρά και (c) τα μεγάλα σωματίδια.



<u>Εικόνα 6.21</u>: 'Συσχέτιση μετρηθέντων τιμών με αποτελέσματα προσομοίωσης για τα NO_3^- ιόντα, (a) στο σύνολο των σωματιδίων, (b) στα μικρά και (c) στα μεγάλα σωματίδια.







<u>Εικόνα 6.22</u>: 'Συσχέτιση μετρηθέντων τιμών με αποτελέσματα προσομοίωσης για τα SO_4^{2-} ιόντα, (a) στο σύνολο των σωματιδίων, (b) στα μικρά και (c) στα μεγάλα σωματίδια.

6.5 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΄Η ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ;

Οι αποκλίσεις στην κατανομή της χημικής σύστασης για τα μεγάλα σωματίδια, εξηγούν εν μέρη τη μη θερμοδυναμική ισορροπία του συστήματος του συνόλου των σωματιδίων.

Η αποτυχία της πλήρους προσομοίωσης της κατανομής μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης για τα μεγάλα σωματίδια, έχει προσδιοριστεί και από άλλες μελέτες (*Moya et al., 2002, Fridlind et al., 2000*).

Ερευνώντας τις πιθανές αιτίες του παραπάνω φαινομένου, φαίνεται ότι αυξανομένου του μεγέθους των σωματιδίων, η δυναμική ισορροπία και όχι η θερμοδυναμική είναι εκείνη που χαρακτηρίζει το σύστημα (*Moya et al., 2001*), ενώ αυξάνεται και ο χρόνος επίτευξης της ισορροπίας (*Meng and Seinfeld, 1996*).

Η προσέγγιση θερμοδυναμικής ισορροπίας υποθέτει στιγμιαία χημική ισορροπία, ενώ παραλείπει το χρόνο που απαιτείται για να πραγματοποιηθεί η μεταφορά μάζας μεταξύ της αέριας φάσης και του ατμοσφαιρικού αερολύματος, αλλά και την επίδραση των κατευθυντήριων δυνάμεων (driving forces) στο συνολικό όγκο του αερολύματος. Η κατευθυντήρια δύναμη για τη μεταφορά μάζας είναι η διαφορά μεταξύ της συγκέντρωσης των σωματιδίων, c_i, και της συγκέντρωσης ισορροπίας, c^{i}_{eq}. Στα μικρά σωματίδια όπου θεωρείται ισορροπία και στιγμιαία μεταφορά μάζας, οι δυο παραπάνω συγκεντρώσεις εξισώνονται (*Pandis, 1997*) .

Η μεταφορά μάζας εξαρτάται κυρίως από το μέγεθος των αιωρούμενων σωματιδίων, καθώς οι ρυθμοί αλληλεπίδρασης των αερίων ρυπαντών με τα μικρά σωματίδια, είναι γενικώς διαφορετικοί από ότι με τα μεγάλα σωματίδια. Επιπλέον, όπως είναι γνωστό, από το μέγεθος των σωματιδίων εξαρτάται και η χημική τους σύσταση, αποτέλεσμα των διαφόρων πηγών προέλευσής τους.

Ως εκ τούτου, οι *Gaydos et al. (2003)* και *Capaldo et al. (2000),* σε βελτίωση του μοντέλου MADM (Multicomponent Aerosol Dynamic Model) των *Pilinis et al. (2000)*, εφαρμόζουν μια ‘υβριδική’ μέθοδο όπου για τα μικρά σωματίδια γίνεται η υπόθεση θερμοδυναμικής ισορροπίας και για τα μεγάλα λύνεται η εξίσωση συμπύκνωσης/εξάτμισης. Ως οριακή διάμετρος διαχωρισμού των μικρών από τα μεγάλα σωματίδια, χρησιμοποιείται το 1μm.

Το MADM επιτρέπει τον καθορισμό των ρυθμών μεταφοράς μάζας για τα στερεά και τα υγρά σωματίδια κάτω από όξινες αλλά και ουδέτερες συνθήκες. Η βασική εξίσωση είναι η (*Capaldo et al., 2000*):

$$J_{ik} = \frac{dm}{dt} = 2\pi\, D_i\, D_{pk}\, N_k\, f(Kn_{ik}, \alpha_{ik})\, [c_i - c^{i}_{eq}\ \eta_k] \qquad (6.1)$$

όπου, J_{ik}, είναι η ροή από την αέρια φάση στον τομέα k,

D_i, η σταθερά διάχυσης του συστατικού i στον αέρα,

D_{pk}, η χαρακτηριστική διάμετρος των σωματιδίων στον τομέα k,

N_k, ο αριθμός των σωματιδίων στον τομέα k,

$f(Kn_{ik}, \alpha_{ik})$, ο συντελεστής διόρθωσης για τις μη συνεχείς επιδράσεις και την ατελή προσαρμογή,

Kn_{ik}, είναι ο αριθμός Knudsen,

α_{ik}, συντελεστής προσαρμογής για το συστατικό i και τον τομέα k,

c_i, η συνολική συγκέντρωση στην αέρια φάση,

c^{i}_{eq}, η συγκέντρωση ισορροπίας (συγκέντρωση στην επιφάνεια του σωματιδίου) και

η_k, η διόρθωση Kelvin για τον τομέα k.

Η 'υβριδική' μέθοδος χρησιμοποιείται σε μοντέλα τριών διαστάσεων, όπως είναι το MADM και το UAM-AERO. Λεπτομερείς υπολογισμοί για τη δυναμική είναι τρομερά χρονοβόροι, αλλά απαραίτητοι για το είδος αυτό το μοντέλων.

6.6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΗ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ

Με τη βοήθεια του θερμοδυναμικού μοντέλου GFEMN και τα πειραματικά δεδομένα από το σταθμό της Φινοκαλιάς τους μήνες Ιούλιο-Αύγουστο 2001, αποδείχτηκε ότι στα μικρά σωματίδια επικρατεί η θερμοδυναμική ισορροπία και για το λόγο αυτό και προσομοιώνονται ικανοποιητικά από το θερμοδυναμικό μοντέλο. Αντιθέτως, στα μεγάλα σωματίδια επικρατεί η δυναμική και όχι η θερμοδυναμική ισορροπία. Για το λόγο αυτό η χημική σύσταση των μεγάλων σωματιδίων δεν προσομοιώνεται επακριβώς από το GFEMN.

Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι στην υπό μελέτη περιοχή, στις περιόδους με μεγάλη σχετική υγρασία και ηλιοφάνεια, το HNO_3 δε βρίσκεται σε ισορροπία (steady state) καθώς η παραγωγή του από μεταφερόμενο NO_2 και ελεύθερες ρίζες ΌΗ είναι γρήγορη και σημαντική και συνοδεύεται από μεγάλη μετατροπή του σε NO_3^- ιόντα στη σωματιδιακή φάση. Η μετατροπή αυτή υποβοηθάται από την αυξημένη συγκέντρωση του NaCl (θαλάσσια σωματίδια) εξαιτίας των υψηλής έντασης ανέμων.

Οι αποκλίσεις της προσομοίωσης της χημικής σύστασης του συνόλου των σωματιδίων με βάση τη θερμοδυναμική ισορροπία οφείλεται στην αποτυχία της προσομοίωσης των μεγάλων σωματιδίων.

Η εφαρμογή ενός υβριδικού μοντέλου, που θα εφαρμόζει θερμοδυναμική ισορροπία στα μικρά σωματίδια και δυναμική ισορροπία στα μεγάλα σωματίδια, αναμένεται να βελτιώσει κατά πολύ την προσέγγιση της χημικής σύστασης και της κατανομής των συστατικών μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης στην περιοχή και θα πρέπει να δρομολογηθεί στις μελλοντικές μελέτες για την καλύτερη προσομοίωση της χημικής σύστασης και της κατανομής των συστατικών μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης.

7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ansari A.S., Pandis S.N., 1999a. Prediction of multicomponent inorganic atmospheric aerosol behavior. *Atmospheric Environment* 33: 745-757.

Ansari A.S., Pandis, S.N., 2000. The effect of metastable equilibrium states on the partitioning of nitrate between the gas and aerosol phases. *Atmospheric Environment* 34: 157-168.

Ansari, A.S., Pandis, S.N., 1999b. An analysis of Four Models Predicting the Partitioning of Semivolatile Inorganic Aerosol Components. *Aerosol Science and Technology*, 31: 129-153.

Atkins, P.W., 1998. Physical Chemistry, 6th Edition. Oxford University Press, Oxford.

Bardouki, H., Liakakou, H., Economou, C., Sciare, J., Smolík, J., Ždímal, V., Eleftheriadis, K., Lazaridis, M., Dye, C., Mihalopoulos, N., 2003. Chemical composition of size-resolved atmospheric aerosols in the eastern Mediterranean during summer and winter. *Atmospheric Environment* 37: 195-208.

Basset, M., Seinfeld, J.H., 1983. Atmospheric equilibrium model of sulfate and nitrate aerosols. *Atmospheric Environment* 17: 2237-2252.

Bromley, L.A., 1973. Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions. *American Institute of Chemical Engineering Journal* 19: 313-320.

Capaldo, K.P., Christodoulos P., Pandis, S.N., 2000. A computationally efficient hybrid approach for dynamic gas/aerosol transfer in air quality models. *Atmospheric Environment* 34: 3617-3627.

Chen, H., Sangster, J., Teng, T.T., Lenzi, F., 1973. A general method of predicting the water activity of ternary aqueous solutions from binary data. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 51, 234-421.

Choi, M.Y., Chan, C.K., 2002. The effects of organic species on the hygroscopic behaviors of inorganic aerosols. *Environmental Science and Technology* 36:2422–2428.

Clegg, S.L., Brimblecombe, P., 1994. A generalised multicomponent thermodynamic model applied to the $(NH_4)_2SO_4$-H_2SO_4-H_2O system to high supersaturation and low relative humidity at 298.15 K. *Journal Aerosol Science* 26: 19-38.

Clegg, S.L., Brimblecombe, P., 1995. Application of a multicomponent thermodynamic model to activities and thermal properties of 0-40 mol kg^{-1} aqueous sulfuric acid from <200 to 328 K. *Journal of Chemical Engineering Data* 40: 43-64.

Clegg, S.L., Brimblecombe, P., Wexler, A.S.,1998. A thermodynamic model of the system H^+-NH_4^+-Na^+-SO_4^{2-}-NO_3^--Cl^--H_2O at 298.15 K. *Journal of Physical Chemistry* 102: 2155-2171.

Clegg, S.L., Milioto, S., Palmer, D.A., 1996. Osmotic and activity coefficients of aqueous $(NH_4)_2SO_4$ as a function of temperature, and aqueous $(NH_4)_2SO_4$-H_2SO_4 mixtures at 298.15 K and 323.15 K. *Journal of Chemical Engineering Data* 41: 455-467.

Clegg, S.L., Pitzer, K.S., 1992a. Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic solutions : generalized equations for symmetrical electrolytes. *Journal of Physical Chemistry* 96: 3513-3520.

Clegg, S.L., Pitzer, K.S., Brimblecombe, P., 1992b. Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic solutions II. mixtures including unsymmetrical electrolytes. *Journal Physics Chemistry* 96: 9470-9479.

Clegg, S.L., Rard, J.A., Pitzer, K.S., 1994. Thermodynamic properties of a 0-6 mol kg^{-1} aqueous sulfuric acid from 273.15 K to 328.15 K. *Journal of Chemistry Society, Faraday Transactions* 90: 1875-1894.

Cruz, C.N., Pandis, S.N., 2000. Deliquescence and hygroscopic growth of mixed inorganic–organic atmospheric aerosol. *Environmental Science and Technology* 34: 4313–4319.

Danalatos D., Glavas, S., 1999. Gas phase nitric acid, ammonia and related particulate matter at a Mediterranean coastal site, Patras, Greece. *Atmospheric Environment* 33: 3417-3425.

Denbigh, K., 1981. The principles of Chemical Equilibrium, 4th ed. Cambridge University Press, Cambridge.

Frindlind A.M., Jacobson M.Z., Kerminen V.M., Hillamo, R.E., Ricard, V., Jaffrezo, J.L., 2000. Analysis of gas-aerosol partitioning in the Arctic: Comparison of size-resolved equilibrium model results with field data. *Journal of Geophysical Research*, 105: 19891-19903.

Gaydos, T.M., Bonyoung Koo, Pandis, S.N., Chock, D.P., 2003. Development and application of an efficient moving sectional approach for the solution of the atmospheric aerosol condensation/evaporation equations. *Atmospheric Environment* 37: 3303-3316.

Hanel, G., Lehmann, M., 1981. Equilibrium size of aerosol particles and relative humidity: new experimental data from various aerosol types and their treatment for cloud physics application. *Contributions to Atmospheric Physics* 54: 57-71.

Harrison, R.M., Sturges, W.T., 1984. Physico-chemical speciation and transformation reactions of particulate atmospheric nitrogen and sulphur compounds. *Atmospheric Environment* 13: 1829-1833.

Hildemann, L.M., Russell, A.G., Cass, G.R., 1984. Ammonia and nitric acid concentrations in equilibrium with atmospheric aerosols: experimental vs. theory. *Atmospheric Environment* 9: 1737-1750.

Jacobson, M.Z., Tabazadeh, A., Turco, R.P., 1996. Simulating equilibrium within aerosols and nonequilibrium between gases and aerosols. *Journal of Geophysical Research* 101: 9079-9091.

Kim, Y.P., Seinfeld, J.H., Saxena, P., 1993a. Atmospheric gas-aerosol equilibrium I. Thermodynamic model. *Aerosol Science and Technology* 19: 157-181.

Kim, Y.P., Seinfeld, J.H., Saxena, P., 1993b. Atmospheric gas-aerosol equilibrium II. Analysis of common approximations and activity coefficient calculation methods. *Aerosol Science and Technology* 19: 182-198.

Kouvarakis, G., Tsigaridis, K., Kanakidou, M., Mihalopoulos, N., 2000. Temporal variations of surface regional background ozone over Crete Island in the southeast Mediterranean, 2000. *Journal of Geophysical Research* 105: 4399-4407.

Kusik, C.L., Meissner, H.P., 1978. Electrolyte activity coefficients in inorganic processing. *American Institute of Chemical Engineering Symosium series, Symposium Series* 173, 14-20.

Lelieveld, J., Berresheim, H., Borrmann, S., Crutzen, P.J., et al., 2002. Global Air Pollution Crossroads over the Mediterranean, *Science* 298: 794-799.

Lelieveld, J., Dentener, J.F., 2000. What controls tropospheric ozone? *Journal of Geophysical Research* 105D3: 3531-3551.

Lurmann, F.W., Wexler, A.S., Pandis, S.N., Musarra, S., Kumar, N., Seinfeld, J.H., 1997. Modeling urban and regional aerosols: II. Applications to California's south coast air basin. *Atmospheric Environment* 31: 2695-2715.

Meng, Z., Seinfeld J.H., 1996. Time scales to achieve atmospheric gas-aerosol equilibrium for volatile species. *Atmospheric Environment* 30: 2889-2900.

Meng, Z., Seinfeld, J.H., Saxena, P., Kim, Y.P., 1995. Atmospheric gas-aerosol equilibrium: IV. Thermodynamics of carbonates. *Aerosol Science and Technology* 23: 131-154.

Mihalopoulos, N., Stephanou, E., Kanakidou, M., Pilitsidis, S., Bousquet, P., 1997. Tropospheric aerosol ionic composition in the Eastern Mediterranean region. *Tellus* 49B: 314-326.

Moya, M., Ansari, A.S., Pandis, S.N., 2001. Partitioning of nitrate and ammonium between the gas and particulate phases during the 1997 IMADA-AVER study in Mexico City. *Atmospheric Environment* 35: 1791-1804.

Moya, M., Pandis, S.N., Jacobson, M.Z., 2002. Is the size distribution of urban aerosols determined by thermodynamic equilibrium? An application to Southern California. *Atmospheric Environment* 36: 2349-2365.

Pandis, S.N., 1997. Formation and properties of secondary atmospheric aerosol: from laboratory to the supercomputer. *Journal of aerosol Science* 28: 367-370.

Pilinis, C., Seinfeld, J.H., 1987. Continued development of a general equilibrium model for inorganic multicomponent atmospheric aerosols. *Atmospheric Environment* 21: 2453-2466.

Pilinis, C., Seinfeld, J.H., 1988. Development and evaluation of an eulerian photochemical gas-aerosol model. *Atmospheric Environment* 22: 1985-2001.

Pitzer, K.S., 1986. Theoretical considerations of solubility with emphasis on mixed aqueous electrolytes. *Pure and Applied Chemistry* 58, 1599-1610.

Prenni, J., DeMott, P., Kreidenweis, S., 2003. Water uptake of internally mixed particles containing ammonium sulfate and dicarboxylic acids, *Atmospheric Environment* 37: 4243-4251.

Salisbury, G., Williams, J., Holzonger, R., Gros, V., Mihalopoulos, N., Vrekoussis, M., et al. 2003. Ground-based PTR-MS measurements of reactive organic compounds during the MINOS campaign in Crete, July-August 2001. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3: 925-940.

Sander, R., Crutzen, P.J., 1996. Model study indicating halogen activation and ozone destruction in polluted air masses transported to the sea, *Journal of Geophysical Research* 101D: 9121-9138.

Saxena, P., Hudischewskyj, A.B., Seigneur, C., Seinfeld, J.H., 1986. A comparative study of equilibrium approaches to the chemical characterization of secondary aerosols. *Atmospheric Environment* 20: 1471-1483.

Seinfeld, J.H., Pandis S.N., 1998. Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change. John Wiley, New York.

Stelson, A.W., Seinfeld, J.H., 1982a. Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant. *Atmospheric Environment* 16: 983-992.

Stelson, A.W., Seinfeld, J.H., 1982b. Relative humidity and PH dependence of the vapour pressure of ammonium nitrate-nitric acid solutions at 25^0C. *Atmospheric Environment* 16: 993-1000.

Stelson, A.W., Seinfeld, J.H., 1982c. Thermodynamic prediction of the water activity, NH_4NO_3 dissociation constant, density, and refractive index for the NH_4NO_3-$(NH_4)_2SO_4$-H_2O system at 25^0C. *Atmospheric Environment* 16: 2507-2514.

Tang, I.N., Munkelwitz, H.R., 1986. The growth and nucleation of hygroscopic aerosols. In: Aerosols: Formation and Reactivity, Proc. 2nd Int. Aerosol Conf., Berlin, 22-26, September 1986. Pergamon Press, Oxford.

Tang, I.N., Munkelwitz, H.R., Davis, J.G., 1977. Aerosol growth studies-II. Preparation and growth measurements of monodisperse salt aerosols. *Journal of aerosol Science* 8: 149-159.

Vogt, R., Crutzen, P.J., Sander, R., 1996. A mechanism for halogen release from sea-salt aerosol in the remote marine boundary layer, *Nature* 383: 327-330.

Wagman, D.D., Evans, W.H., Parker, V.B., Harlow, I., Baily, S.M., Schumm, R.H., 1968. Selected values of chemical thermodynamic properties; tables for the first thirty-four elements in the standard order of arrangement. *NBS Technical note* 270-273.

Wexler, A.S., Seinfeld, J.H., 1990. The distribution of ammonium salts among a size and composition dispersed aerosol. *Atmospheric Environment* 24A: 1231-1246.

Wexler, A.S., Seinfeld, J.H., 1991. Second-generation inorganic aerosol model. *Atmospheric Environment* 25A: 2731-2748.

Winkler, P., 1986. The growth of atmospheric aerosol particles with relative humidity. *Physica Scripta*: 223-230.

Γεντεκάκης, Ι.Β., 1999 Ατμοσφαιρική Ρύπανση: Επιπτώσεις, Έλεγχος και Εναλλακτικές τεχνολογίες. Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ, Πάτρα.

Κουβαράκης, Γ., 2002. Όζον και αιωρούμενα σωματίδια στην Ανατολική Μεσόγειο. Πανεπιστήμιο Κρήτης.