

ΣΤΗΝ ΟΙΚΟΓΕΝΕΙΑ ΜΟΥ



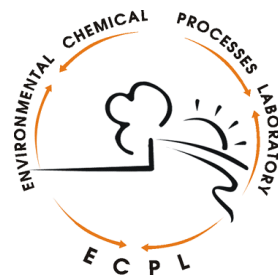
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ

ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ
ΜΕ ΚΛΙΜΑΤΙΚΟ ΕΝΔΙΑΦΕΡΟΝ
ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΤΗΣ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗΣ ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ

ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΚΑΛΥΒΙΤΗΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ, ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2008



***UNIVERSITY OF CRETE
SCHOOL OF SCIENCES AND ENGINEERING
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
ENVIRONMENTAL CHEMICAL PROCESSES LABORATORY***

PhD THESIS

***PHYSICAL PROPERTIES OF AEROSOL PARTICLES
AFFECTING CLIMATE
IN THE EASTERN MEDITERRANEAN ATMOSPHERE***

NIKOLAOS KALIVITIS

HERAKLION, NOVEMBER 2008

Τα μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής

Μιχαλόπουλος Νικόλαος

Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Κρήτης (Επιβλέπων Καθηγητής)

Κανακίδου Μαρία

Καθηγήτρια, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Στεφάνου Ευριπίδης

Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Παπαγιαννακόπουλος Παναγιώτης

Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Βαρδαβάς Ηλίας

Αναπληρωτής Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Χατζηαναστασίου Νικόλαος

Επίκουρος Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Γερασόπουλος Ευάγγελος

Κύριος Ερευνητής, Εθνικό Αστεροσκοπείο Αθηνών

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

ΠΡΟΣΩΠΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Όνοματεπώνυμο: Νικόλαος Καλυβίτης

Διεύθυνση: Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών
Τμήμα Χημείας
Πανεπιστήμιο Κρήτης
Τ.Κ. 71003, Βούτες
Ηράκλειο

Τηλέφωνο: +30 2810- 545 111

Τηλεομοιότυπο: +30 2810- 545 001

Ηλεκτρονική Διεύθυνση: nkalivitis@chemistry.uoc.gr

Ημερομηνία Γέννησης: 22 Δεκεμβρίου 1977

Τόπος Γέννησης: Ηράκλειο, Κρήτης

ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ

2006 – 2008: Εκπόνηση διδακτορικής διατριβής στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών (Ε.ΠΕ.ΧΗ.ΔΙ.) του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης

2008: Πτυχίο Μετεωρολόγου Παρατηρητή από την Εθνική Μετεωρολογική Υπηρεσία

2002 – 2006: Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης από το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης με τίτλο: «Φυσικές ιδιότητες αιωρούμενων σωματιδίων με κλιματικό ενδιαφέρον στην ατμόσφαιρα της ανατολικής Μεσογείου»

2002: Πτυχίο Φυσικής από τη Σχολή Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Κρήτης

1995: Αποφοίτηση από το Γενικό Λύκειο Σητείας

ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

- 2006 – 2008: Συμμετοχή ως υπεύθυνος του σταθμού δειγματοληψιών του Ε.ΠΕ.ΧΗ.ΔΙ. στη Φινοκαλιά Λασιθίου στο ευρωπαϊκό δίκτυο ερευνητικών σταθμών για τη μελέτη των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα (EUSAAR).
- 2004: Πρακτική εξάσκηση στην καταγραφή των σωματιδιακών κατανομών στην ατμόσφαιρα με χρήση διατάξεων DMPS στο ινστιτούτο IfT της Λειψίας στη Γερμανία στα πλαίσια του προγράμματος “*Marie Curie*”.
- 2003 – 2008: Ερευνητής στο Ε.ΠΕ.ΧΗ.ΔΙ., Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης με πειραματική εργασία στο σταθμό δειγματοληψιών του Ε.ΠΕ.ΧΗ.ΔΙ. στη Φινοκαλιά Λασιθίου (<http://finokalia.chemistry.uoc.gr/>). Το πεδίο έρευνας καλύπτει χαρακτηρισμό των φυσικών ιδιοτήτων των αιωρούμενων σωματιδίων, προσδιορισμό μετεωρολογικών παραμέτρων και μετρήσεις ιχνοενώσεων στην ατμόσφαιρα σε συνεχή βάση καθώς και εντατικές μετρήσεις πεδίου.
- 2002 - 2004: Ερευνητής στο χρηματοδοτούμενο από την Ευρωπαϊκή Ένωση πρόγραμμα “*PHOENICS (Particles of Human Origin Extinguish Natural solar Irradiance in the Climate System)*”.
- 2001 - 2002: Εκπόνηση Διπλωματικής εργασίας στο Ε.ΠΕ.ΧΗ.ΔΙ του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης στην Ατμοσφαιρική Χημεία : “*Υπολογισμός των σταθερών φωτοδιάσπασης αερίων σε αριθμητικό μοντέλο προσομοίωσης της τροποσφαιρικής χημείας.*”

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ

1. Kalivitis, N., W. Birmili, M. Stock, B. Wehner, A. Massling, A. Wiedensohler, E. Gerasopoulos, and N. Mihalopoulos (2008): “*Particle size distributions in the Eastern Mediterranean troposphere*”, Atmospheric Chemistry and Physics, Vol. 8, pp 6729-6738.
2. Zerefos C. S., E. Gerasopoulos, I. Tsagouri, B. E. Psiloglou, A. Belehaki, T. Herekakis, A. Bais, S. Kazadzis, C. Eleftheratos, N. Kalivitis and N. Mihalopoulos (2007), “*Evidence of gravity waves into the atmosphere during the March 2006 total solar eclipse*”, Atmospheric Chemistry and Physics, Vol. 7, pp 4943-4951.

3. Gerasopoulos E., E. Koulouri, N. Kalivitis, G. Kouvarakis, S. Saarikoski, T. Mäkelä, R. Hillamo, N. Mihalopoulos (2007), “*Size-segregated mass distributions of aerosols over Eastern Mediterranean: seasonal variability and comparison with AERONET columnar size-distributions*”, Atmospheric Chemistry and Physics, Vol. 7, pp 2551-2561.
4. Kalivitis, N., E. Gerasopoulos, M. Vrekoussis, G. Kouvarakis, N. Kubilay, N. Hatzianastassiou, I. Vardavas, and N. Mihalopoulos (2007), “*Dust transport over the eastern Mediterranean derived from Total Ozone Mapping Spectrometer, Aerosol Robotic Network, and surface measurements*”, J. Geophys. Res., 112, D03202, doi:10.1029/2006JD007510.
5. Heintzenberg, J., Wiedensohler, A., Tuch, T.M., Covert, D.S., Sheridan, P., Ogren, J., Gras, J., Nessler, R., Kleefeld, C., Kalivitis, N., Aaltonen, V., Wilhelm, R.-T. and Havlicek, M. (2006), “*Intercomparisons and aerosol calibrations of 12 commercial integrating nephelometers of 3 manufacturers*”, Journal of Atmospheric and Oceanic Technology, 23(7), pp 902-914.
6. Balis, D., V. Amiridis, S. Kazadzis, A. Papayannis, G. Tsaknakis, S. Tzortzakis, N. Kalivitis, M. Vrekoussis, M. Kanakidou, N. Mihalopoulos, G. Chourdakis, C. Pérez, J. Baldasano and M. Drakakis (2006), “*Optical characteristics of desert dust over the East Mediterranean during summer: a case study*”, Annales Geophysicae, Vol. 24, pp 807-821.

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΠΡΑΚΤΙΚΑ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

1. Kanakidou M., Myriokefalitakis S., Tsigaridis K., Sfakianaki M., Mihalopoulos N., Kalivitis N., Gerasopoulos E., “*Natural Contributions to Particulate Mater Levels over Europe*”, Proceedings of Protection and Restoration of the Environment IX, Kefalonia, Greece, 29 June - 3 July 2008.
2. Kanakidou M., N. Mihalopoulos, N. Kalivitis, K. Tsigaridis, G. Kouvarakis, E. Koulouri, E. Gerasopoulos, M. Vrekoussis, S. Myriokefalitakis, “*Natural contributions to particulate mater levels over Europe – The experience from Greece*”, 10th Biennial Conference on Environmental Science and Technology (CEST 2007) in Kos, Greece, 5-7 September 2007.
3. Balis, D., A. Papayannis, N. Kalivitis, G. Chourdakis, V. Amiridis, M. Vrekoussis, N. Mihalopoulos, M. Kanakidou, and G. Tsaknakis, (2004),

“Extinction of solar radiation over the east mediterranean under sahara dust influence”, 22nd International Laser Radar Conference (ILRC 2004), Proceedings of the Conference held 12-16 July, 2004 in Matera, Italy. Edited by Gelsomina Pappalardo and Aldo Amodeo. ESA SP-561. Paris: European Space Agency, p.869

4. Vrekoussis M., N. Kalivitis, N. Mihalopoulos, M. Kanakidou, T. Kluepfel, J. Lelieveld, G. Chourdakis, (2004), *“Factors controlling the diurnal variation of ozone in the marine boundary layer of the Eastern Mediterranean during summertime”*, Proceedings of the Quadrennial Ozone Symposium, Kos, 1-8 June, Greece, p 153-154

ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΕΙΣ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

1. Kalivitis N., W. Birmili, A. Wiedensohler, N. Mihalopoulos, *“ Seasonal variability of atmospheric particle number size distributions and new particle formation in the atmosphere of Eastern Mediterranean”*, European Aerosol Conference (EAC2008), Thessaloniki, Greece, August 24 – 29 2008.
2. Kalivitis N., A. Bougiatioti, C. Fountoukis, E. Liakakou, G. Kouvarakis, I.Kopanakis, J. Sciare, M. Lazaridis, R. Hillamo, A. Nenes, S. Pandis and N. Mihalopoulos, *“Physicochemical characterisation of aerosols in the marine boundary layer of the eastern Mediterranean during summer”*, European Aerosol Conference (EAC2008), Thessaloniki, Greece, August 24 – 29 2008.
3. A. Bougiatioti, C. Fountoukis, N. Kalivitis, A. Nenes, S. Pandis and N. Mihalopoulos, *“Aerosol characterisation in the marine boundary layer of the eastern Mediterranean. Cloud droplet formation characteristics, chemical and CCN closure”*, European Aerosol Conference (EAC2008), Thessaloniki, Greece, August 24 – 29 2008.
4. Gerasopoulos E., Kalivitis N., Kouvarakis G., Hillamo R. and Mihalopoulos N., *“Aerosol loadings over Eastern Mediterranean and the contribution of Saharan dust”*, First International Conference: From Deserts to Monsoons, Aldemar Knossos Royal Village, Crete, Greece June 1-6 2008 (invited).
5. Kanakidou M., Myriokefalitakis S., Tsigaridis K., Mihalopoulos N., Kalivitis N., Gerasopoulos E., Vrekoussis M., *“Natural and anthropogenic contributions*

- to particulate mater and its radiative forcing over the East Mediterranean*”, IX EMTE National-International Conference of Meteorology-Climatology and Atmospheric Physics, Thessaloniki, Greece, 28-31 May 2008.
6. Gerasopoulos E., Kalivitis N., Kouvarakis G., Hillamo R. and Mihalopoulos N., “*Dust transport from Africa and its contribution to aerosol loadings over eastern Mediterranean*”, IX EMTE National-International Conference of Meteorology-Climatology and Atmospheric Physics, Thessaloniki, Greece, 28-31 May 2008.
 7. Kalivitis N., W. Birmili, B. Wehner, M. Stock, A. Massling, A. Wiedensohler, N. Mihalopoulos, “*Atmospheric particle number size distributions (0.018 μ m – 10 μ m) over the Eastern Mediterranean during ARIADNE (AeRosol physIcal and chemicAl iDeNtification on CretE)*”, Second ACCENT Symposium, Atmospheric Composition Change, Causes and Consequences – Local to Global, Urbino, Italy, July 2007.
 8. Arsene C., A. Bougiatioti, N. Kalivitis, G. Chourdakis, P. Zarrmpas and N. Mihalopoulos, “*Non-Methane hydrocarbons measurements in the Eastern Mediterranean during summer: Implications for OH radicals and Cl atom levels*”, Second ACCENT Symposium, Atmospheric Composition Change, Causes and Consequences – Local to Global, Urbino, Italy, July 2007.
 9. Gerasopoulos E., E. Koulouri, N. Kalivitis, G. Kouvarakis, M. Vrekoussis, S. Saarikoski,, T. Mäkelä, R. Hillamo, N. Kubilay and N. Mihalopoulos, “*Aerosols over Eastern Mediterranean: Size-segregated mass distributions, vertical dust transport pathways and comparison with AERONET and TOMS*”, Second ACCENT Symposium, Atmospheric Composition Change, Causes and Consequences – Local to Global, Urbino, Italy, July 2007.
 10. Kalivitis N., E. Gerasopoulos, M. Vrekoussis, G. Kouvarakis, N. Kubilay, I. Vardavas, N. Hatzianasstasiou and N. Mihalopoulos, “*Dust transport over Eastern Mediterranean*”, Aerosols - Properties, Processes and Climate (APPC), Conference, Heraklion, Greece, April 2007.
 11. Gerasopoulos E., C. Zerefos, N. Mihalopoulos, M. Petrakis, D. Founda, V. Psiloglou, M. Kanakidou, M. Vrekoussis, and N. Kalivitis, “*Changes in photochemistry during the 2006 solar eclipse at several locations in the Eastern Mediterranean*”, JOINT IGAC / CACGP / WMO SYMPOSIUM, Cape Town, South Africa, September 2006.

12. Kalivitis N., E. Gerasopoulos, M. Vrekoussis, G. Kouvarakis, N. Kubilay, I. Vardavas, N. Hatzianasstasiou and N. Mihalopoulos, “*Dust transport over Eastern Mediterranean inferred from remote (TOMS, AERONET) and land based measurements*”, JOINT IGAC / CACGP / WMO SYMPOSIUM, Cape Town, South Africa, September 2006.
13. M. Vrekoussis, N. Kalivitis, S. Myriokefalitakis, E. Gerasopoulos, J. Williams, J. Lelieveld, N. Mihalopoulos and M. Kanakidou, “*Nighttime occurrence of peroxy radicals in the marine boundary layer of the Eastern Mediterranean*”, JOINT IGAC / CACGP / WMO SYMPOSIUM, Cape Town, South Africa, September 2006.
14. Stock, M., A. Massling, B. Wehner, W. Birmili, A. Wiedensohler, S. Leinert, N. Kalivitis and N. Mihalopoulos, “*Hygroscopic properties of the fine and coarse Mediterranean aerosol measured on Crete in summer 2005*”, International Aerosol Conference, St. Paul, Minnesota, USA, September 2006.
15. Wehner B., M. Stock, A. Nowak, A. Massling, T. Mueller, A. Wiedensohler, W. Birmili, N. Kalivitis and N. Mihalopoulos, “*Hygroscopic and optical properties of submicrometer aerosols over the Mediterranean Sea: Results from ARIADNE 2005 on Crete, Greece*”, International Aerosol Conference, St. Paul, Minnesota, USA, September 2006.
16. Vrekoussis M., M. Kanakidou, S. Myriokefalitakis, N. Kalivitis, T. Kluepfel., J. Lelieveld and N. Mihalopoulos, “*Diel and seasonal variation of the peroxy radicals in the eastern Mediterranean boundary layer*”, First ACCENT Symposium, Urbino (Italy), September 2005.
17. Kalivitis, N., G. Kouvarakis, E. Gerasopoulos, M. Drakakis and N. Mihalopoulos, “*Ground based assessment of AERONET data for dust transport over Crete*”, First ACCENT Symposium Urbino (Italy), September 2005.
18. Myriokefalitakis, S., M. Vrekoussis, N. Kalivitis, N. Mihalopoulos, M. Kanakidou “*Factors controlling the diurnal variation of ozone in the marine boundary layer of the Eastern Mediterranean during summertime.*”, First French-German summer school at Ile d’Oleron, - France, 2004.
19. Vrekoussis, M., N. Kalivitis, N. Mihalopoulos, M. Kanakidou, T. Kluepfel, J. Lelieveld and G. Chourdakis “*Factors controlling the diurnal variation of ozone in the marine boundary layer of the Eastern Mediterranean during summertime*” Quadrennial Ozone Symposium, Kos, 2004 (Oral presentation).

20. Balis, D., A. Papayannis, N. Kalivitis, G. Chourdakis, V. Amiridis, M. Vrekoussis, N. Mihalopoulos, M. Kanakidou and G. Tsaknakis, “*Extinction of solar radiation over the east mediterranean under sahara dust influence*”, 22nd Laser Lidar Conference, Matera, Italy, 2004.
21. Kalivitis, N., M. Vrekoussis, G. Chourdakis, A. Xylouri, M. Kanakidou and N. Mihalopoulos “*Daily variability of the extinction of solar radiation by sahara dust over the east Mediterranean*”, 8th International Global Atmospheric Chemistry Conference, New Zealand, 2004.
22. Balis, D., A. Papayannis, N. Kalivitis, G. Chourdakis, V. Amoiridis, M. Vrekoussis, N. Mihalopoulos, M. Kanakidou and G. Tsaknakis, “*Extinction of solar radiation over the east mediterranean under sahara dust influence*”, 8th International Global Atmospheric Chemistry Conference, New Zealand, 2004.

BIBΛΙΑ

1. Kanakidou, M., Tsigaridis, K., Kalivitis, N., Balis, D., Dentener, F. J., Martins Dos Santos, S., Vignati, E., Wilson, J., Putaud, J.-P., van Dingenen, R., Raes, F., Feichter, J., Kinne, S., Stier, P., Kloster, S., Quaas J., Lawrence, M., Lelieveld, J., Metzger, S., Lang, R., Gazenveld, L., Salzmann, M., Schulz, M., Balkanski, Y., Textor, C., Guibert, S., Boucher, O., Reddy, S., Roelofs, G.-J., Krol, M., Jongen, S., Facchini, M.-C., and Mircea, M.: PHOENICS (Particles of Human Origin Extinguish Natural solar Irradiance in the Climate System) synthesis and integration report, edited by: Kanakidou, M. and Dentener, F. J., Emedia University of Crete, Heraklion, Greece, ISBN 960-88712-0-4, 2005b.

ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΣΥΝΕΔΡΙΑ – ΣΕΜΙΝΑΡΙΑ – ΗΜΕΡΙΑΔΕΣ

1. Workshop on Absorption photometers, Leipzig, Germany, November/December 2005
2. Workshop on Nanoparticle Measurement Techniques, Paul Scherrer Institute, Switzerland, January 2005
3. Workshop on Integrating Nephelometers, Intercomaparison and calibration of integrating nephelometers, Leipzig, Germany, November 2003

4. CACGP/IGAC International Symposium on 'Atmospheric Chemistry within the Earth System: From Regional Pollution to Global Change', Chersonissos, Greece, Sept 2002

ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

- Γνώση διαχείρισης λειτουργικών συστημάτων Linux, Microsoft Windows
- Προχωρημένη γνώση χρήσης Microsoft Office (Word, Excel, PowerPoint)
- Προχωρημένη γνώση προγραμματισμού σε Fortran
- Γνώση γραφικού προγραμματισμού σε περιβάλλον LabView

ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ

- Αγγλικά (Lower)
- Γερμανικά (Zertifikat)

ΥΠΟΤΡΟΦΙΕΣ:

2004: Υποτροφία Marie Curie για πειραματική εργασία 3 μηνών στη Λειψία της Γερμανίας

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η επίδραση των αιωρούμενων σωματιδίων στο κλίμα δεν έχει αποσαφηνιστεί ακόμα πλήρως και η μελέτη των φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων σε παγκόσμιο επίπεδο είναι απαραίτητη, καθώς η έντονη χωρική και χρονική μεταβλητότητα των συγκεντρώσεων των διαφόρων ειδών αερολυμάτων καθιστά την εκτίμηση της κλιματικής τους επίδραση σε παγκόσμιο επίπεδο εξαιρετικά δύσκολη. Η μελέτη των αιωρούμενων σωματιδίων στη λεκάνη της Μεσογείου παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον αφού εκεί απαντώνται διάφορα είδη αερολυμάτων, όπως σωματίδια θαλάσσιας προέλευσης, ανθρωπογενή αερολύματα και σωματίδια ορυκτογενούς σκόνης. Ο σταθμός δειγματοληψιών του Πανεπιστημίου Κρήτης στη Φινοκαλιά Λασιθίου έχει επισημανθεί ως αντιπροσωπευτικός σταθμός για την ευρύτερη περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου. Η παρούσα εργασία επικεντρώνεται στη μελέτη των φυσικών ιδιοτήτων των αερολυμάτων στο σταθμό της Φινοκαλιάς και μπορεί να διαχωριστεί σε τρία μέρη, στη μελέτη των σωματιδιακών κατανομών μεγέθους των αιωρούμενων σωματιδίων, στη μελέτη των οπτικών τους ιδιοτήτων ενώ σε χωριστή ενότητα μελετάται η μεταφορά ορυκτογενούς σκόνης από την Αφρική λόγω της ιδιαιτερότητας που παρουσιάζουν αυτά τα φαινόμενα.

Για πρώτη φορά στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου μελετήθηκαν οι σωματιδιακές κατανομές μεγέθους των αερολυμάτων σε συνεχή βάση και για χρονικό διάστημα αρκετά μεγάλο ώστε να είναι δυνατή η διερεύνηση των εποχικών τους διακυμάνσεων. Η μελέτη καλύπτει δύο ξεχωριστές περιόδους, η πρώτη διήρκεσε από τον Ιούλιο του 2004 έως τον Ιανουάριο του 2005 και η δεύτερη από τον Αύγουστο έως τον Ιούλιο του 2005. Οι τάσεις που παρατηρήθηκαν ήταν κοινές και για τις δύο περιόδους. Η σημαντικότερη παρατήρηση αφορούσε την εξαφάνιση των σωματιδίων με διάμετρο μικρότερη από 50 nm. Παρατηρήθηκαν δύο πρότυπα εξαφάνισης. Το πρώτο χαρακτηρίζεται από σταδιακή εξαφάνιση με σχετικά μικρούς ρυθμούς εξαφάνισης και δε συσχετίζεται άμεσα με την ηλιακή ακτινοβολία καθώς η έναρξη του φαινομένου μπορεί να λάβει χώρα τις απογευματινές ώρες ή ακόμα και κατά τη διάρκεια της νύχτας. Το δεύτερο πρότυπο συνδέεται άμεσα με την ηλιακή ακτινοβολία καθώς παρατηρείται μόνο κατά τη διάρκεια της ημέρας και το μέγιστο της έντασης του φαινομένου παρατηρείται κατά τις μεσημεριανές ή απογευματινές ώρες ενώ ο ρυθμός εξαφάνισης των μικρών αερολυμάτων είναι μεγαλύτερος. Το

φαινόμενο παρατηρείται εντονότερα τους καλοκαιρινούς μήνες ενώ τους χειμερινούς δεν παρατηρείται. Με τη χρήση ενός αριθμητικού μοντέλου δείχθηκε ότι ο μηχανισμός που ευθύνεται για την εμφάνιση του δεύτερου προτύπου είναι η συμπύκνωση ατμών θειικού οξέως στην επιφάνεια των μικρών σωματιδίων σε συνδυασμό με τη μεταξύ τους συσσωμάτωση ενώ το πρώτο πρότυπο, ελλείπει ικανών συγκεντρώσεων του θειικού οξέως κατά τη διάρκεια της νύχτας, αποδίδεται σε κάποια άλλη, αδιευκρίνιστη προς το παρόν, ημιπτητική ένωση. Για πρώτη φορά επίσης παρατηρήθηκαν φαινόμενα σχηματισμού νέων σωματιδίων στο θαλάσσιο στρώμα ανάμιξης στην περιοχή ως ένα επαναλαμβανόμενο φαινόμενο. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι αν και στη διεθνή βιβλιογραφία τέτοια φαινόμενα παρατηρούνται κατά τη διάρκεια της ημέρας (πλην δύο περιπτώσεων) στη Φινοκαλιά παρατηρήθηκαν και νυκτερινά επεισόδια. Τα ημερήσια φαινόμενα σχηματισμού νέων σωματιδίων είναι συχνότερα τους χειμερινούς μήνες ενώ τα νυκτερινά είναι συχνότερα τους καλοκαιρινούς.

Στο δεύτερο μέρος αυτής της εργασίας μελετήθηκαν οι οπτικές ιδιότητες των αιωρούμενων σωματιδίων και πιο συγκεκριμένα ο συντελεστής σκέδασης και ο συντελεστής απορρόφησης και παρουσιάστηκαν δεδομένα για την περίοδο 2003–2006. Οι μέγιστες τιμές του συντελεστή σκέδασης παρατηρούνται τους καλοκαιρινούς μήνες ενώ οι ελάχιστες κατά τη διάρκεια του χειμώνα σε συμφωνία με τον ετήσιο κύκλο που παρουσιάζουν οι συγκεντρώσεις του θειικού αμμωνίου και της οργανικής ύλης στη σωματιδιακή ύλη ενώ οι δευτερεύουσες κορυφές που παρουσιάζονται τις μεταβατικές περιόδους αποδίδονται σε επεισόδια μεταφοράς ορυκτογενούς σκόνη. Η υγροσκοπική αύξηση του μεγέθους των αερολυμάτων φαίνεται να παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στον καθορισμό των οπτικών τους ιδιοτήτων, καθώς για υγροσκοπικά σωματίδια και σε πολύ υψηλές υγρασίες ο συντελεστής σκέδασης υπερδιπλασιάζεται σε σχέση με τις ξηρές συνθήκες. Επικεντρώνοντας το ενδιαφέρον μας σε μια μεμονωμένη περίοδο καταφέραμε να ανακατασκευάσουμε το συντελεστή σκέδασης θεωρώντας ότι τα μόνα συστατικά που σκεδάζουν είναι η οργανική ύλη και το θειικό αμμώνιο τόσο για υγρές όσο και για ξηρές συνθήκες με ικανοποιητική ακρίβεια. Ο συντελεστής απορρόφησης παρουσιάζει μέγιστες τιμές το καλοκαίρι με ένα δευτερεύον μέγιστο στην αρχή της άνοιξης και τις ελάχιστες το χειμώνα με ένα τοπικό ελάχιστο στις αρχές του καλοκαιριού σε συμφωνία με τον ετήσιο κύκλο του μαύρου άνθρακα στην

ατμόσφαιρα. Στις περιόδους όμως όπου παρατηρούνται φαινόμενα μεταφοράς ορυκτής σκόνης από την Αφρική προς τη λεκάνη της Μεσογείου, τα σωματίδια σκόνης αν και δεν απορροφούν έντονα στα μεγάλα μήκη κύματος μπορούν να αυξήσουν κατακόρυφα την απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας σε μικρά μήκη κύματος.

Στο τρίτο μέρος μελετήθηκε η μεταφορά ορυκτογενούς σκόνης από την Β. Αφρική προς την Ανατολική Μεσόγειο καθώς κατά τη διάρκεια τέτοιων επεισοδίων αλλάζουν άρδην οι συνήθεις ιδιότητες της ατμόσφαιρας. Τα σωματίδια ορυκτογενούς σκόνης φτάνουν στην Κρήτη κυρίως όταν οι πνέοντες άνεμοι έχουν νότια προέλευση. Η ανάλυση των οπισθοπορειών σε ύψος 1000 και 3000 m των αερίων μαζών που έφταναν στην Κρήτη όταν έπνεαν νότιοι άνεμοι και για την περίοδο 2000- 2005 έδειξε ότι η σκόνη μπορεί να μεταφέρεται στην περιοχή είτε ταυτόχρονα μέσω της ελεύθερης τροπόσφαιρας και μέσα στο επιφανειακό στρώμα ανάμιξης (Κατακόρυφα Εκτεταμένη Μεταφορά (Vertically Extended Transport – VET)) ή αρχικά πάνω από το στρώμα ανάμιξης με τα βαρύτερα σωματίδια να φτάνουν στην επιφάνεια μετά από περίπου μία ημέρα. (Μεταφορά μέσω Ελεύθερης Τροπόσφαιρας (Free Tropospheric Transport – FTT)). Το φθινόπωρο και το χειμώνα παρατηρείται συχνότερα η μεταφορά τύπου VET, το καλοκαίρι η μεταφορά τύπου FTT είναι συχνότερη και την άνοιξη παρατηρούνται εξίσου και οι δύο τύποι. Σε ετήσια βάση πάντως οι δύο τύποι μεταφοράς συνεισφέρουν το ίδιο στη μεταφορά σωματιδίων σκόνης προς την Ανατολική Μεσόγειο. Κατά τη διάρκεια επεισοδίων τύπου VET παρατηρήθηκε σημαντική συσχέτιση των δορυφορικών μετρήσεων από τον αισθητήρα TOMS. Σημαντική συσχέτιση παρατηρήθηκε επίσης ανάμεσα στο σωματιδιακό οπτικό πάχος και τη σωματιδιακή μάζα στην επιφάνεια και έτσι οι τιμές του AOT από το δίκτυο AERONET μπορούν να εκτιμηθούν από τα επίπεδα της σωματιδιακής μάζας στην επιφάνεια. Γενικά, οι επιφανειακές μετρήσεις κρίνονται απαραίτητες για την αξιολόγηση των τηλεσκοπικών μεθόδων παρατήρησης και αποτελούν ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για τη μελέτη της επίδρασης των αιωρούμενων σωματιδίων στο κλίμα.

Λέξεις Κλειδιά: Αερολύματα, Ανατολική Μεσόγειος, Κατανομές, SMPS, Παραγωγή νέων σωματιδίων, Οπτικές ιδιότητες, Σκέδαση, Απορρόφηση, Σκόνη, TOMS, AERONET, LIDAR

ABSTRACT

The climatic effect of atmospheric aerosol particles has not yet been fully clarified. The high spatial and temporal variability of aerosol concentrations makes the investigation of their physical and chemical properties in global scale crucial in order to estimate their total climatic effect. Mediterranean Basin aerosol is of special interest for global climate research since a variety of aerosol types can be found there, namely marine aerosols, anthropogenic aerosols and desert dust aerosols. The environmental research station of the University of Crete at Finokalia has been pointed out as an anchor station for the Eastern Mediterranean basin. The present work focuses on the physical properties of atmospheric aerosol particles at the station of Finokalia and three scientific goals have been distinguished: the study of aerosol particles size distributions in the area, the study of aerosol optical properties and the study of mineral dust events over the eastern Mediterranean.

For the first time in the Eastern Mediterranean basin have the aerosol particle size distributions been measured on a regular basis and for a length of time long enough to investigate their temporal variations. Two separate periods of measurements took place, the first from July 2004 until January 2005 and the second from August until July 2005 and during both periods the same tendencies were revealed. The most important observation is the depletion of aerosol particles with smaller diameter than 50 nm. Two patterns of depletion have been observed. The first pattern is characterized by a gradual depletion of the particles. In general, this pattern is not necessarily related to diurnal variation of solar irradiance, as its initiation appeared in the late afternoon or even before sunrise. The second pattern occurred only during day time and the maximum depletion was observed at noon or in the early afternoon while the depletion rate was more rapid. Both the depletion intensity and the frequency of the depletion events, decreased from summer to winter. We compared these observations with simplistic box model simulations of the particle size distribution involving only condensation of sulfuric acid and coagulation on larger particles. The agreement of observations and simulations for the second pattern of depletion suggests that condensation of sulfuric acid vapors and coagulation are the main factors controlling this phenomenon while for the first pattern the depletion of small particles must be attributed to some other semi-volatile species because of the

low concentrations of sulfuric acid during nighttime. For the first time in the marine boundary layer of Eastern Mediterranean new particle formation events were observed as a reoccurring phenomenon. Moreover, the observation of nighttime new particle formation events is of great importance because of the scarcity of such observations. Daytime nucleation events were more frequent during winter months while nighttime events in summer.

In the second part of this work the optical properties of atmospheric aerosol particles were studied and specifically scattering and absorption coefficients for the period 2004 – 2006. Maximum values of the aerosol scattering coefficient are observed during summer while minimum during winter in agreement to the annual cycle of ammonium sulfate and organic matter concentrations. Secondary maxima are observed during the transition periods and are attributed to mineral dust transport from Northern Africa. The hygroscopic growth of aerosol particles plays an important role in the determination of their optical properties since for hygroscopic particles at high relative humidities the scattering coefficient is enhanced by a factor of two or more compared to dry conditions. We were able to reconstruct with quite good accuracy scattering coefficients based on chemical composition of the aerosol particles, assuming that ammonium sulfate and organic matter are the only scattering species, both for dry and ambient conditions. Maximum values for absorption coefficient are observed in summer with a secondary maximum in spring while minimum values are observed in winter with a secondary minimum in early summer. The above are in accordance with the annual cycle of black carbon concentrations. During dust event outbreaks in the area, absorption coefficient at short wavelengths can get extremely high values.

In the third part of this work the transport of mineral dust from Northern Africa to Eastern Mediterranean basin is studied, since during such episodes dust particles dominate the atmosphere. Dust particles arrive to Crete mainly when air masses originate from the south. Back trajectories analysis of southerly air masses at altitudes of 1000 and 3000 m over a 5 year period (2000–2005), showed that dust can potentially arrive over Crete, either simultaneously in the lower free troposphere and inside the boundary layer (vertical extended transport (VET)) or initially into the free troposphere with the heavier particles gradually being scavenged inside the boundary layer (free troposphere transport (FTT)). Both pathways present significant seasonal

variations, VET transport pattern prevails during autumn and winter, FTT is more frequently met during summer while during spring they are equally observed, but on an annual basis contribute almost equally to the dust transport in the area. During VET the aerosol index (AI) derived from TOMS was significantly correlated with surface PM_{10} , and in general AI was found to be adequate for the characterization of dust loadings over the eastern Mediterranean on a climatological basis. A significant covariance between PM_{10} and AOT was observed during VET as well, indicating that AOT levels from AERONET may be estimated by PM_{10} levels at the surface. Surface measurements are thus crucial for the validation of remote sensing measurements and hence are a powerful tool for the investigation of the impact of aerosols on climate.

Keywords: Aerosol particles, East Mediterranean, Size Distribution, SMPS, New particle formation, Optical properties, Scattering, Absorption, Dust, TOMS, AERONET, LIDAR

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης. Θέλω να ευχαριστήσω το τμήμα Χημείας που με έκανε δεκτό ως υποψήφιο διδάκτορα και ιδιαίτερα το Ε.ΠΕ.ΧΗ.ΔΙ. που μου έδωσε την ευκαιρία να εργαστώ σε κορυφαίο επίπεδο στον τομέα των επιστημών της ατμόσφαιρας. Θα ήθελα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον επιβλέποντα καθηγητή μου κύριο Νικόλαο Μιχαλόπουλο για την καθοδήγηση, την παρότρυνση και την αμέριστη συμπαράσταση καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης αυτής της διατριβής. Η οικονομική και ηθική ενίσχυση που έλαβα έκαναν απλά το έργο μου ευκολότερο ενώ στα πλαίσια της συνεργασίας μας μου δόθηκε η ευκαιρία να ταξιδέψω και να εργαστώ δίπλα σε κορυφαίους επιστήμονες. Ένα επίσης μεγάλο ευχαριστώ θα ήθελα να πω στην καθηγήτρια κυρία Μαρία Κανακίδου, καθώς με στήριξε οικονομικά σε ένα μεγάλο κομμάτι της διατριβής μου, με φιλοξένησε καθ' όλη τη διάρκεια αυτής στο εργαστήριό της και για τις πάντα επίκαιρες και ουσιώδεις συμβουλές της. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής μου επιτροπής, τον καθηγητή κύριο Στεφάνου, τον καθηγητή κύριο Παπαγιαννακόπουλο, τον αναπληρωτή καθηγητή κύριο Βαρδαβά και τον επίκουρο καθηγητή κύριο Χατζηαναστασίου για την τιμή που μου έκαναν να συμμετάσχουν στην εξεταστική μου επιτροπή και για τα πολύτιμα σχόλιά τους και ιδιαίτερα τον ερευνητή κύριο Γερασόπουλο για την εξαιρετική και πολύτιμη συνεργασία που είχαμε. Ένα μεγάλο ευχαριστώ χρωστάω σε όλους αυτούς που μοιραστήκαμε την καθημερινότητα μας στο εργαστήριο, το Στέλιο Μυριοκεφαλιτάκη, το Δρ. Γιώργο Κουβαράκη, το Δρ. Μιχάλη Βρεκούση, το Δρ. Κώστα Τσιγαρίδη, την Ευαγγελία Τζιτζικαλάκη και όλα τα παιδιά που κατά καιρούς συνυπήρξαμε είτε στη θρυλική Π104 είτε αργότερα και ιδιαίτερα ευχαριστώ εκείνα τα παιδιά που μοιραστήκαμε την εμπειρία της Φινοκαλιάς. Θα ήθελα επιπλέον να ευχαριστήσω τους συναδέλφους από το ινστιτούτο IfT της Λειψίας, τον Dr. Wolfram Birmili, τον Dr. Ali Wiedensohler και την Dr. Birgit Wehner για τη σημαντική τους βοήθεια.

Τέλος, το μεγαλύτερο ευχαριστώ ανήκει δικαιωματικά στην οικογένειά μου, στον πατέρα μου Πέτρο, στη μητέρα μου Καλλιόπη και στον αδερφό μου Παναγιώτη, γιατί ήταν πάντα το αραξοβόλι μου όταν αγρίευε ο καιρός.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<u>1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ</u>	1
<u>2. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΩΝ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΩΝ.</u>	3
<u>2.1 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΩΝ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΩΝ</u>	3
<u>2.2 ΠΗΓΕΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΩΝ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΩΝ</u>	5
<u>3. ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΕΣ ΚΑΤΑΝΟΜΕΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΩΝ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΩΝ</u>	10
<u>3.1 ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΕΣ ΚΑΤΑΝΟΜΕΣ</u>	10
<u>3.2 ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΕΣ ΚΑΤΑΝΟΜΕΣ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ</u>	17
<u>4. ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΥΓΡΟΣΚΟΠΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ</u>	21
<u>4.1 ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ</u>	21
<u>4.1.1 Θεωρία Mie</u>	21
<u>4.1.2 Σκέδαση και απορρόφηση από αιωρήματα</u>	23
<u>4.1.3 Σωματιδιακό Οπτικό Πάχος</u>	33
<u>4.2 ΥΓΡΟΣΚΟΠΙΚΟΤΗΤΑ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ</u>	35
<u>5. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΩΝ ΣΤΟ ΚΛΙΜΑ</u>	44
<u>5.1 ΑΜΕΣΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΟ ΚΛΙΜΑ</u>	46
<u>5.2 ΕΜΜΕΣΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΩΝ ΣΤΟ ΚΛΙΜΑ</u>	48
<u>6. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ</u>	52
<u>7. ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΣΤΗΝ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗ ΜΕΣΟΓΕΙΟ</u>	55
<u>8. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΤΗΣ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗΣ ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ</u>	60
<u>8.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΔΙΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΣΤΗ ΦΙΝΟΚΑΛΙΑ, ΣΤΟ ΗΡΑΚΛΕΙΟ ΚΑΙ ΤΙΣ ΓΟΥΒΕΣ</u>	60
<u>8.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑΣ</u>	61
<u>8.2.1 Ηλιοφωτόμετρο Cimel CE 318</u>	61
<u>8.2.2 Νεφελόμετρο Radiance Research M309</u>	63
<u>8.2.3 Φασματοφωτόμετρο TOMS</u>	64
<u>8.2.4 Όργανο καταγραφής σωματιδιακής μάζας Eberline FH 62 I-R (Eberline Instruments GmbH) Particulate Monitor</u>	65
<u>8.2.5 Αρχή λειτουργίας διατάξεων καταγραφής σωματιδιακών κατανομών στην ατμόσφαιρα (SMPS – DMPS – APS)</u>	65
<u>8.2.6 Φωτόμετρα απορρόφησης</u>	69
<u>8.2.7 LIDAR</u>	70
<u>9. ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΕΣ ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΕΣ ΚΑΤΑΝΟΜΕΣ ΣΤΗΝ ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΑ ΤΗΣ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗΣ ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ</u>	72
<u>9.1 ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ ARIADNE</u>	73
<u>9.1.1 Περιγραφή οργανολογίας</u>	73
<u>9.1.2 Σωματιδιακές αριθμητικές συγκεντρώσεις</u>	74
<u>9.1.3 Αριθμητικές κατανομές μεγέθους αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα κατά τη διάρκεια του ARIADNE</u>	79
<u>9.1.4 Φαινόμενη πυκνότητα των αιωρούμενων σωματιδίων και κλείσιμο μάζας</u>	82
<u>9.1.5 Έκλειψη των σωματιδίων της περιοχής Αίτκεν – Μια νέα παρατήρηση</u>	84
<u>9.1.6 Περιγραφή μοντέλου αριθμητικής προσομοίωσης</u>	85
<u>9.1.7 Σύγκριση μεταξύ αριθμητικών προσομοιώσεων και παρατηρήσεων</u>	88
<u>9.2 ΕΠΟΧΙΚΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΩΝ ΚΑΤΑΝΟΜΩΝ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΤΗΣ ΦΙΝΟΚΑΛΙΑΣ</u>	91
<u>9.2.1 Παρατηρήσεις κατά τη διάρκεια της περιόδου Ιούλιος 2004 έως Ιανουάριος 2005</u>	91
<u>9.2.2 Αριθμητικές συγκεντρώσεις, συγκεντρώσεις επιφανείας και συγκεντρώσεις όγκου αιωρούμενων σωματιδίων στη Φινοκαλιά</u>	92
<u>9.2.3 Αριθμητικές κατανομές μεγέθους των αιωρούμενων σωματιδίων στη Φινοκαλιά</u>	98

9.2.4 Σχηματισμός νέων σωματιδίων στη Φινοκαλιά	102
9.2.4.1 Σχηματισμός νέων σωματιδίων	102
9.2.4.2 Παραγωγή νέων σωματιδίων κατά τη διάρκεια του πειράματος ARIADNE.....	104
9.2.4.3: Παραγωγή νέων σωματιδίων στη Φινοκαλιά την περίοδο Ιούλιος 2004 έως Ιανουάριος 2005.....	105
9.2.5 Εποχιακή μεταβολή των αριθμητικών κατανομών των αιωρούμενων σωματιδίων την ατμόσφαιρα.....	116
<u>10 ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΤΗΣ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗΣ ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ</u>	120
10.1 ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΣΚΕΔΑΣΗΣ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΦΙΝΟΚΑΛΙΑΣ	120
10.2 ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΣΚΕΔΑΣΗΣ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΦΙΝΟΚΑΛΙΑΣ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ FAME.....	125
10.3 ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΦΙΝΟΚΑΛΙΑΣ	131
10.4 SSA ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΦΙΝΟΚΑΛΙΑΣ	147
<u>11 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΣΚΟΝΗΣ ΑΠΟ ΤΗ ΒΟΡΕΙΑ ΑΦΡΙΚΗ ΠΡΟΣ ΤΗΝ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗ ΜΕΣΟΓΕΙΟ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΗΛΕΠΙΣΚΟΠΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΓΕΙΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΣΤΗΝ ΚΡΗΤΗ</u>	150
11.1 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΥΝΗΤΙΚΗΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΣΚΟΝΗΣ ΜΕΣΩ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΟΠΙΣΘΟΠΟΡΕΙΩΝ ΑΕΡΙΩΝ ΜΑΖΩΝ	152
11.2 ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΠΕΙΣΟΔΙΩΝ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΣΚΟΝΗΣ ΤΥΠΟΥ FTT ΚΑΙ VET ΟΠΩΣ ΚΑΤΑΓΡΑΦΗΚΑΝ ΑΠΟ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ LIDAR.....	154
11.3 ΣΥΣΧΕΤΙΣΜΟΣ ΔΟΡΥΦΟΡΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΤΟΥ TOMS ΜΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΜΑΖΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗ ΜΕΣΟΓΕΙΟ.....	163
11.4 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΤΟΥ ΔΙΚΤΥΟΥ AERONET ΚΑΙ ΤΗΣ ΕΠΟΧΙΚΗΣ ΜΕΤΑΒΛΗΤΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥΣ.....	166
11.5 ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΕΠΕΙΣΟΔΙΩΝ ΣΚΟΝΗΣ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΚΡΗΤΗΣ ΟΠΩΣ ΕΚΔΗΛΩΝΟΝΤΑΙ ΣΤΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΤΟΥ ΔΙΚΤΥΟΥ AERONET	169
11.6 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ	171
<u>12 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ</u>	179
<u>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</u>	183

1. Εισαγωγή

Ως αιωρούμενο σωματίδιο ή αερολύμα χαρακτηρίζεται μία διασπορά ύλης στη στερεή ή την υγρή φάση που περιβάλλεται από ένα αέριο. Στην ατμόσφαιρα, τα αιωρούμενα σωματίδια ποικίλουν στη χημική τους σύσταση, την αφθονία τους, το μέγεθός και τη μορφή τους ανάλογα με το που και το πότε απαντώνται. Βασικός παράγοντας για τον καθορισμό όλων των παραπάνω είναι ο τρόπος δημιουργίας τους. Τα αερολύματα μπορεί να έχουν φυσική προέλευση ή ανθρωπογενή προέλευση. Από τη στιγμή που ελευθερωθούν ή σχηματιστούν στην ατμόσφαιρα το μέγεθος και η χημική τους σύσταση μπορεί να αλλάξει άρδην μέσω συμπύκνωσης αερίων σε αυτά, συσσωμάτωσης με άλλα σωματίδια, εξάτμισης αλλά και χημικών αντιδράσεων. Το μέγεθός τους κυμαίνεται χονδρικά από ένα νανόμετρο έως περίπου εκατό μικρόμετρα σε διάμετρο. Οι συγκεντρώσεις τους στην ατμόσφαιρα είναι της τάξεως των εκατοντάδων ή χιλιάδων ανά κυβικό εκατοστό για σωματίδια μικρότερα από 1 μm και συνήθως της τάξεως του 1 cm^{-3} για μεγαλύτερα αερολύματα. Ο χρόνος ζωής τους στην ατμόσφαιρα κυμαίνεται από μερικές μέρες μέχρι μερικές εβδομάδες και οι κύριοι μηχανισμοί απομάκρυνσής τους είναι η ξηρή εναπόθεση στην επιφάνεια της γης και η υγρή εναπόθεση κατά τη διάρκεια κατακρημνίσεων καθώς τα σωματίδια είτε συμπαρασύρονται από τη βροχή ή συμμετέχουν ενεργά στη δημιουργία σταγονιδίων μέσα στα νέφη και στη συνέχεια κατακρημνίζονται.

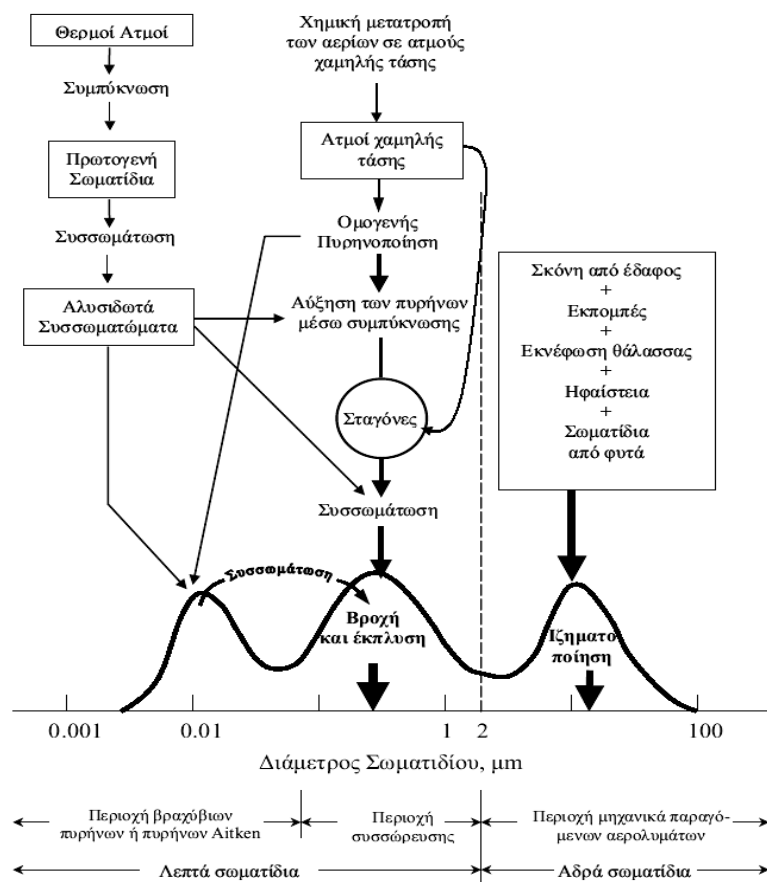
Τα αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα δύνανται να διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στη μεταβολή του παγκόσμιου κλίματος αλλά και να επηρεάζουν άμεσα την ποιότητα της ζωής των ανθρώπων πάνω στον πλανήτη. Η ποσοτικοποίηση της συμμετοχής τους στο ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας είναι απαραίτητη παράμετρος για να γίνει εφικτή η εκτίμηση της επίδρασης των ανθρώπινων δραστηριοτήτων στο κλίμα. Σε αντίθεση με τα θερμοκηπικά αέρια που αλληλεπιδρούν μόνο με την υπέρυθη ακτινοβολία που εξέρχεται από τη γη, τα αερολύματα αλληλεπιδρούν και με την απευθείας προσπίπτουσα ηλιακή ακτινοβολία και έτσι μπορούν να επηρεάσουν και προς τις δύο κατευθύνσεις το ισοζύγιο ενέργειας στην ατμόσφαιρα. Η συμμετοχή τους στη δημιουργία νεφών και στον καθορισμό των κατακρημνίσεων επηρεάζει άμεσα την ατμοσφαιρική κυκλοφορία και

τον υδρολογικό κύκλο. Ο περιορισμός της ορατότητας είναι ίσως η πιο άμεσα αντιληπτή έκφανση των αερολυμάτων από τους ανθρώπους. Σε έντονα ρυπασμένες περιοχές ή κατά τη διάρκεια επεισοδίων σκόνης, η ορατότητα μπορεί να περιοριστεί σημαντικά, με επιπτώσεις στην αεροπλοΐα και τις συγκοινωνίες. Φαινόμενα όπως η όξινη βροχή και ο σχηματισμός ομίχλης και αχλίδος συσχετίζονται άμεσα με τις φυσικοχημικές ιδιότητες των αερολυμάτων. Αποδεδειγμένες είναι τέλος από επιδημιολογικές μελέτες οι επιπτώσεις τους στη δημόσια υγεία, καθώς σε έντονα ρυπασμένες περιοχές με υψηλές συγκεντρώσεις σωματιδίων έχει διαπιστωθεί έξαρση αναπνευστικών δυσλειτουργιών και αλλεργικών αντιδράσεων στον πληθυσμό.

2. Παραγωγή και χημική σύσταση τροποσφαιρικών αερολυμάτων.

2.1 Παραγωγή και ταξινόμηση ατμοσφαιρικών αερολυμάτων

Ο τρόπος με τον οποίο τα αερολύματα εκπέμπονται ή παράγονται στην ατμόσφαιρα είναι θεμελιώδης για τον καθορισμό του μεγέθους τους και της χημικής τους σύστασης. Τα αιωρούμενα σωματίδια ανάλογα με τον τρόπο σχηματισμού τους διαχωρίζονται στα απευθείας εκπεμπόμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα τα οποία χαρακτηρίζονται πρωτογενή και σε αυτά που σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα μέσω διεργασιών αλλαγής φάσης, από αέρια σε σωματιδιακή, και καλούνται δευτερογενή. Η συμπύκνωση αερίων για το σχηματισμό σωματιδίου μπορεί να γίνει είτε πάνω σε προϋπάρχοντα σωματίδια (ετερογενής πυρηνοποίηση) ή μπορούν τα αέρια να συμπυκνωθούν απευθείας στη περίπτωση που έχουν υψηλό κορεσμό (ομογενής πυρηνοποίηση). Η βασική διάκριση των αερολυμάτων ανάλογα με το μέγεθός τους που σε μεγάλο βαθμό αντικατοπτρίζει και τον τρόπο παραγωγής τους είναι αυτή ανάμεσα στα λεπτά σωματίδια, με διάμετρο μικρότερη των 2 μm , και τα αδρά σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη των 2 μm [Whitby, 1978]. Τα λεπτά σωματίδια με της σειρά τους χωρίζονται στα υπέρλεπτα και στα σωματίδια στην περιοχή συσσώρευσης. Τα υπέρλεπτα ανάλογα με το μέγεθός τους χωρίζονται στα σωματίδια στην περιοχή πυρηνοποίησης με διάμετρο μικρότερη των 20 nm και στα σωματίδια Aitken με διάμετρο από 20 nm έως 100 nm. Τα σωματίδια στην περιοχή συσσώρευσης έχουν διάμετρο από 100 nm έως 2 μm . Τα υπέρλεπτα αιωρήματα είναι τα πολυπληθέστερα στην ατμόσφαιρα αλλά λόγω του μικρού τους μεγέθους αντιστοιχούν σε ένα μικρό μόνο ποσοστό της συνολικής σωματιδιακής μάζας. Είναι συνήθως δευτερογενή σωματίδια που σχηματίζονται από συμπύκνωση πρόδρομων αερίων ενώσεων με μικρό χρόνο ζωής αφού έχουν την τάση να συσσωματώνονται προς σχηματισμό μεγαλύτερων σωματιδίων. Οι αριθμητικές συγκεντρώσεις αερολυμάτων μικρότερων από 10 nm είναι γενικά πολύ μικρές. Λόγω της έντονης κινητικότητάς τους συσσωματώνονται με άλλα σωματίδια ή διαχέονται πάνω σε επιφάνειες μεγαλύτερων αιωρημάτων. Η παρατήρηση υψηλών συγκεντρώσεων στην περιοχή πυρηνοποίησης είναι ενδεικτική σχηματισμού νέων αερολυμάτων.



Εικόνα 2.1.1: Σχηματική αναπαράσταση μεγεθών αιωρούμενων σωματιδίων [J. Seinfeld and S. Pandis, Atmospheric Chemistry and Physics]

Τα καινούρια σωματίδια έχουν μέγεθος 1 nm όπου είναι και το κατώφλι ανίχνευσής τους με τη σημερινή τεχνολογία ή ακόμα μικρότερο οπότε και δεν είναι προς το παρόν ανιχνεύσιμα. Τα αερολύματα στην περιοχή συσσώρευσης συνεισφέρουν το μεγαλύτερο μέρος της συνολικής σωματιδιακής επιφάνειας και σημαντικό μέρος της συνολικής μάζας. Παράγονται από συσσωμάτωση μικρότερων σωματιδίων, από συμπύκνωση ατμών πάνω σε προϋπάρχοντα σωματίδια αλλά εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα και πρωτογενώς. Οι μηχανισμοί απομάκρυνσής τους από την ατμόσφαιρα είναι οι λιγότερο αποτελεσματικοί και για αυτό καλούνται και αερολύματα στην περιοχή συσσώρευσης. Οι συγκεντρώσεις για σωματίδια μεγαλύτερα των 500 nm φθίνουν λόγω των βαρυτικών δυνάμεων που τα αναγκάζουν να καθιζάνουν. Τα αδρά σωματίδια είναι γενικά πρωτογενή σωματίδια και σχηματίζονται μέσω μηχανικών διεργασιών. Λόγω του μεγέθους τους έχουν μεγάλες ταχύτητες καθίζησης και κατά συνέπεια μικρούς χρόνους ζωής. Μεγάλες

συγκεντρώσεις παρατηρούνται σε περιοχές όπου έχουμε απευθείας εκπομπή τέτοιων σωματιδίων, οι οποίες είναι σαφώς καθορισμένες, και όπου δεν προλαβαίνουν να διαχυθούν στην ατμόσφαιρα. Τέτοιες περιπτώσεις παρατηρούνται σε παραθαλάσσιες περιοχές όπου έχουμε σωματίδια άλατος ή σε άνυδρες περιοχές όπου έχουμε εκπομπές σωματιδίων σκόνης. Ιδιαίτερα για τη δεύτερη περίπτωση, τα σωματίδια σκόνης μπορούν να φτάσουν χιλιάδες χιλιόμετρα μακριά από την πηγή τους με μεταφορά μέσω της ελεύθερης τροπόσφαιρας και να παρατηρηθούν πολύ υψηλές συγκεντρώσεις μακριά από τις πηγές τους. Στην Εικόνα 2.1.1. παρατίθεται σχηματική αναπαράσταση της κατανομής μεγέθους των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων, συσχετιζόμενη με τον τρόπο παραγωγής τους.

2.2 Πηγές και χημική σύσταση ατμοσφαιρικών αερολυμάτων

Η χημική σύσταση των τροποσφαιρικών αερολυμάτων καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από τον τρόπο σχηματισμού τους και ποικίλει ανάλογα με τις πηγές από όπου προέρχονται. Σημαντική παράμετρος είναι και η απόσταση από την πηγή αφού κατά την παραμονή τους στην ατμόσφαιρα τα αιωρούμενα σωματίδια αλληλεπιδρούν με το περιβάλλον με αποτέλεσμα την αλλαγή της σύστασής τους.

Οι πηγές των αερολυμάτων στην τροπόσφαιρα μπορούν να διαχωριστούν στις φυσικές και στις ανθρωπογενείς πηγές. Σημαντικές φυσικές πηγές θεωρούνται τα ηφαίστεια, η θάλασσα, η καύση βιομάζας, η βιόσφαιρα, οι άνυδρες ξηρές περιοχές και οι αντιδράσεις πρόδρομων φυσικά εκπεμπόμενων αερίων ενώσεων. Χαρακτηριστικά σωματίδια που εκπέμπονται από φυσικές πηγές είναι η ορυκτή σκόνη, το θαλάσσιο άλας, η ηφαιστειακή τέφρα και τα βιολογικά υπολείμματα (γύρη, τρίχες κλπ.) ενώ δευτερογενή αερολύματα από φυσικές πηγές είναι τα θειικά που προέρχονται από βιολογική δραστηριότητα, τα θειικά που παράγονται από ηφαιστειακό SO₂, οργανική ύλη παραγόμενη από βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις και τα νιτρικά παραγόμενα από οξείδια του αζώτου εδαφικής προέλευσης. Οι ανθρωπογενείς πηγές αερολυμάτων μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε τέσσερις βασικές κατηγορίες, ανάλογα με το είδος της ανθρώπινης δραστηριότητας: καύση ορυκτών καυσίμων, βιομηχανική δραστηριότητα, μεταφορές και μη βιομηχανικές δραστηριότητες (οικοδομικές εργασίες, αγροτικές εργασίες κλπ.). Ανθρωπογενή

αερολύματα είναι η βιομηχανική σκόνη, η αιθάλη, δευτερογενώς παραγόμενα σωματίδια που σχηματίστηκαν από SO₂, NO_x και οργανικές πτητικές ενώσεις που προήλθαν από ανθρώπινες δραστηριότητες. Τα αιωρούμενα σωματίδια αποτελούνται από ανόργανα συστατικά και οργανική ύλη σε συσχετισμό που ποικίλει. Κατά κύριο λόγο περιέχουν ενώσεις του θείου, ενώσεις του αζώτου, άνθρακα (στοιχειακό και οργανικό), νάτριο, χλώριο, διάφορα ιχνοστοιχεία και νερό.

Ο άνθρακας που εμπεριέχεται στα αιωρούμενα σωματίδια μπορεί να είναι σε μορφή οργανικού άνθρακα, στοιχειακού ή ανόργανου (άλας του ανθρακικού οξέως). Η οργανική σωματιδιακή ύλη αποτελείται από ένα μίγμα διάφορων οργανικών ενώσεων και είτε εκπέμπεται απευθείας στη σωματιδιακή φάση είτε σχηματίζεται από συμπύκνωση πρόδρομων αέριων ενώσεων. Η αέρια και η σωματιδιακή φάση των πτητικών οργανικών ενώσεων μπορεί να συνυπάρχουν αλλά μόνο οι ανώτεροι υδρογονάνθρακες μπορεί να περάσουν στη σωματιδιακή φάση. Πρωτογενώς οργανικές ενώσεις εκπέμπονται κυρίως ως βιογενής σωματιδιακή ύλη, γύρη, σπόροι, μικροοργανισμοί, υπολείμματα ζώων και φυτών. Το οργανικό κλάσμα της σωματιδιακής μάζας είναι πολύ σημαντικό ιδιαίτερα σε αστικές περιοχές και για τα μικρότερα σωματίδια [Putaud et al., 2005].

Με τον όρο στοιχειακός ή μαύρος άνθρακας περιγράφουμε μακρομόρια γραφίτη που αποτελούνται από αρωματικούς δακτυλίους άνθρακα. Στη βιβλιογραφία ενίοτε αναφέρεται και ως αιθάλη, που όμως θα πρέπει διαχωριστεί από το γραφίτη καθώς η αιθάλη εμπεριέχει και προσμίξεις που μεταβάλλουν τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των αερολυμάτων, ενώ ο γραφίτης αποτελείται αποκλειστικά από άνθρακα. Ο στοιχειακός άνθρακας μπορεί να παραχθεί μόνο κατά τη διάρκεια καύσεων και κατά συνέπεια είναι μόνο πρωτογενής. Παράγεται από την ατελή καύση βιομάζας ή ορυκτών καυσίμων. Καλείται μαύρος άνθρακας επειδή απορροφά ισχυρά σε όλο το φάσμα του ορατού φωτός ενώ είναι χημικά αδρανής, υδρόφοβος και εξαιρετικά δύστηκτος. Η μορφή του, το μέγεθος και η προέλευση του στοιχειακού άνθρακα είναι εξαιρετικά μεταβλητή ανάλογα με το διαφορετικό τύπο καυσίμων, διαδικασιών καύσης και της ηλικίας και της ιστορίας των αερίων μαζών. Η συμμετοχή του στοιχειακού άνθρακα στη συνολική σωματιδιακή μάζα φαίνεται να

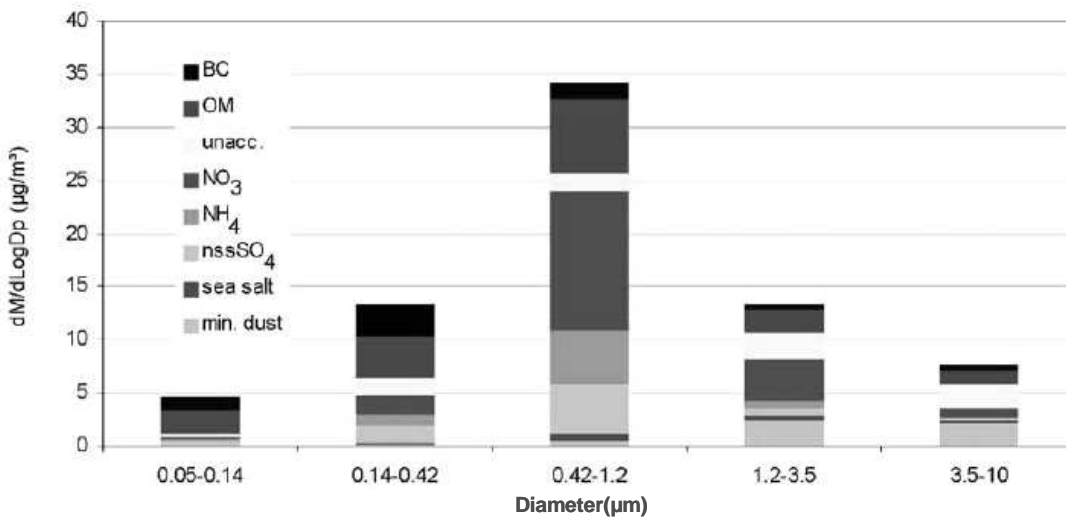
είναι σημαντική στα αστικά και βιομηχανικά κέντρα αλλά σε απομακρυσμένες περιοχές η συμμετοχή του στη συνολική σωματιδιακή μάζα δεν ξεπερνάει το 1% [Heintzenberg, 1989].

Πολύ μεγάλη συμμετοχή στη συνολική σωματιδιακή μάζα έχουν οι ενώσεις που περιέχουν θείο. Παράγονται κατά κύριο λόγο δευτερογενώς από πρόδρομες ενώσεις όπως το διοξείδιο του θείου (SO_2), το υδρόθειο (H_2S), ο διθειάνθρακας (CS_2) ή το διμέθυλοσουλφίδιο (CH_3SCH_3). Κύριες πηγές αυτών των ενώσεων στην ατμόσφαιρα είναι η βιόσφαιρα, οι καύσεις βιομάζας, η θάλασσα και τα ηφαίστεια. Στη συνέχεια οι ενώσεις αυτές φωτοοξειδώνονται προς SO_2 στα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας που με τη σειρά του οξειδώνεται προς SO_4^{2-} . Σε οποιαδήποτε γεωγραφική θέση οι θειικές ενώσεις αποτελούν σημαντικό κλάσμα της συνολικής σωματιδιακής μάζας [Heintzenberg, 1989]. Σε απομακρυσμένες περιοχές αποτελούν το κυριότερο συστατικό της σωματιδιακής μάζας, ιδιαίτερα των μικρών σωματιδίων [Putaud et al., 2005]. Το ίδιο συμβαίνει και πάνω από ωκεάνιες περιοχές. Η θάλασσα είναι μια τεράστια πηγή διμέθυλοσουλφιδίου και αυτό έχει ως συνέπεια τα σωματίδια στο θαλάσσιο στρώμα ανάμιξης να αποτελούνται κυρίως από θείο.

Οι ενώσεις του αζώτου που απαντώνται στη σωματιδιακή φάση παράγονται κυρίως δευτερογενώς. Οι αέριες ενώσεις του αζώτου με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα είναι το μοριακό άζωτο (N_2), το υποξείδιο του αζώτου (N_2O) που παράγεται κυρίως από μικροβιολογική δραστηριότητα στο υπέδαφος και η αμμωνία (NH_3) που έχει ως σημαντικότερες πηγές περιπτώματα ζώων, τα γεωργικά λιπάσματα και τη βιομηχανία. Στην ατμόσφαιρα παράγεται NO_2 μέσω χημικών διεργασιών (οξείδωση NO από O_3) και φυσικών διεργασιών (π.χ. κεραυνοί) που στη συνέχεια αντιδρά με ρίζες OH σχηματίζοντας νιτρικό οξύ (HNO_3). Το νιτρικό οξύ μπορεί να περάσει στη σωματιδιακή φάση αντιδρώντας με αμμωνία και σχηματίζοντας νέο σωματίδιο ή μέσω ετερογενών αντιδράσεων με άλατα.

Πάνω από 40 διαφορετικά στοιχεία είναι δυνατόν να ανιχνευθούν σε δείγματα ατμοσφαιρικών σωματιδίων [Seinfeld and Pandis, 1998]. Οι συγκεντρώσεις αυτών των στοιχείων εξαρτώνται πάρα πολύ από την εγγύτητα των πηγών τους και μπορεί να διαφέρουν μέχρι και τρεις τάξεις μεγέθους ανάλογα με τη γεωγραφική θέση.

Συνηθέστερα απαντώνται ο σίδηρος, ο χαλκός και ο μόλυβδος ενώ στοιχεία όπως το κοβάλτιο και ο υδράργυρος χαρακτηρίζονται από πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Η θάλασσα αποτελεί σημαντική πηγή χλωρίου και νατρίου για την ατμόσφαιρα. Το θαλάσσιο άλας μεταπηδά στην ατμόσφαιρα μέσω φυσικών διεργασιών, από φυσαλίδες θαλασσινού νερού ή από τον αφρό που αποκόπτεται από την επιφάνεια ο αέρας. Η θάλασσα είναι επίσης σημαντική πηγή και για άλλα στοιχεία όπως το βρώμιο και το μαγνήσιο. Αν και όπως αναφέρθηκε στα σωματίδια στις θαλάσσιες περιοχές το θείο είναι το κυριότερο συστατικό, στα μεγάλα σωματίδια σημαντικό κομμάτι της μάζας καταλαμβάνουν και το χλώριο με το νάτριο. Υψηλές συγκεντρώσεις σιδήρου, ασβεστίου, αλουμινίου και πυριτίου εμπεριέχονται στα σωματίδια σκόνης. Κατά τη διάρκεια καύσεων τα μέταλλα εμφανίζονται κυρίως με τη μορφή οξειδίων (π.χ. Fe_2O_3 , Al_2O_3). Ενώ τα καθαρά μέταλλα εμφανίζονται στα μικρότερα σωματίδια τα οξείδια τους εμφανίζονται στα μεγαλύτερα.



Εικόνα 2.2.1: Χημική σύσταση αιωρούμενων σωματιδίων ανάλογα με το μέγεθός τους από δείγματα τα οποία συλλέχθηκαν στην Μπολόνια της Ιταλίας (Putaud, et al., [2005]).

Η χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων διαφοροποιείται έντονα ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων. Υπάρχουν συστατικά που μπορούν να ανιχνευθούν σε όλα τα μεγέθη σωματιδίων όπως οι ενώσεις του αζώτου, αλλά

υπάρχουν και συστατικά που κατέχουν σημαντικό μέρος της σωματιδιακής μάζας μόνο στα μεγάλα σωματίδια (π.χ. ορυκτή σκόνη) (Εικόνα 2.2.1).

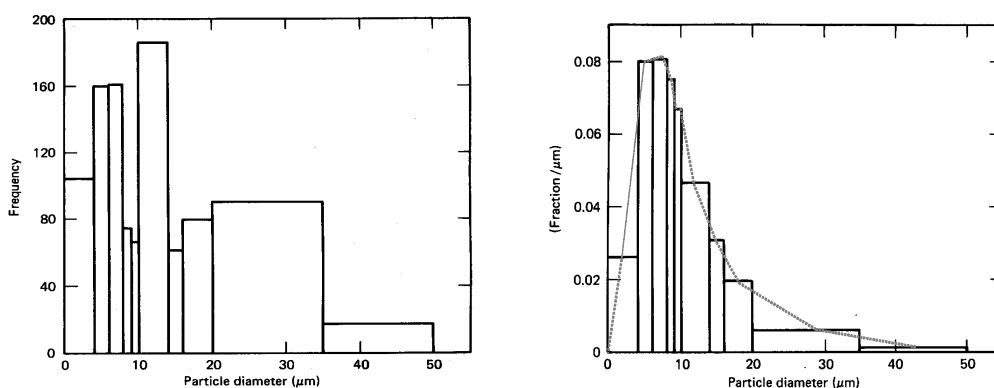
Για τη μελέτη των αιωρούμενων σωματιδίων αποτελεί πολύ σημαντική πληροφορία το πώς κατανέμεται η σωματιδιακή μάζα ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων. Δεν αρκεί μόνο η γνώση της χημικής τους σύστασης αλλά είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε και πως κατανέμονται τα διάφορα συστατικά σε ένα σωματιδιακό πληθυσμό.

3. Σωματιδιακές κατανομές ατμοσφαιρικών αερολυμάτων

Στην ατμόσφαιρα εμπεριέχονται σημαντικές συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων ακόμα και σε περιοχές απομακρυσμένες από τις πηγές τους που μπορούν να φτάσουν μέχρι και 10^7 έως 10^8 cm^{-3} . Τα αερολύματα στην ατμόσφαιρα απαντώνται στη φύση χονδρικά σε ένα φάσμα τεσσάρων τάξεων μεγέθους. Σωματίδια που παράγονται μέσω φωτοχημικών διεργασιών έχουν μέγεθος μικρότερο του $1\mu\text{m}$, σωματίδια σκόνης, άλατος, γύρης έχουν μέγεθος μεγαλύτερο από $1\mu\text{m}$, ενώ σωματίδια που παράγονται από καύσεις μπορεί να έχουν μέγεθος από μερικά νανόμετρα μέχρι και κάποια μικρόμετρα. Το μέγεθος αυτών των σωματιδίων καθορίζει το χρόνο ζωής τους στην ατμόσφαιρα και τις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες. Είναι απαραίτητη λοιπόν η μαθηματική περιγραφή των σωματιδιακών κατανομών μεγέθους ώστε να γίνει εφικτός ο συσχετισμός τους, και κατά συνέπεια ο συσχετισμός του είδους των σωματιδίων, με τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες.

3.1 Σωματιδιακές κατανομές

Όταν αναφερόμαστε στις σωματιδιακές κατανομές μεγέθους συνήθως έχουμε κατά νου συνεχείς κατανομές σε όλο το φάσμα των σωματιδιακών διαστάσεων. Στην πραγματικότητα όμως, συνεχείς κατανομές δεν είναι δυνατόν να μετρηθούν πειραματικά στην ατμόσφαιρα αφού θα έπρεπε για κάθε διάμετρο αερολύματος να υπάρχει διαθέσιμη και μια αριθμητική συγκέντρωση το οποίο είναι πρακτικώς αδύνατο.



Εικόνα 3.1.1: α) Ιστόγραμμα αριθμητικών συγκεντρώσεων σωματιδίων, β) Κανονικοποιημένο ιστόγραμμα και πολύγωνο συχνοτήτων, (Alfred Wiedensohler, προσωπική επικοινωνία)

Οι διάφορες διατάξεις που χρησιμοποιούμε για να προσδιορίσουμε τις κατανομές συνήθως περιορίζονται σε ένα πεπερασμένο αριθμό μεσοδιαστημάτων όπου προσδιορίζεται και η συγκέντρωση των αιωρημάτων. Η αριθμητική συγκέντρωση N_i κάθε μεσοδιαστήματος μπορεί να παρασταθεί γραφικά συναρτήσει της διαμέτρου D_p με τη βοήθεια ενός ιστογράμματος (Εικόνα 3.1.1-α).

Η συνολική αριθμητική συγκέντρωση N των σωματιδίων θα ισούται με το άθροισμα των επιμέρους αριθμητικών συγκεντρώσεων N_i του κάθε μεσοδιαστήματος:

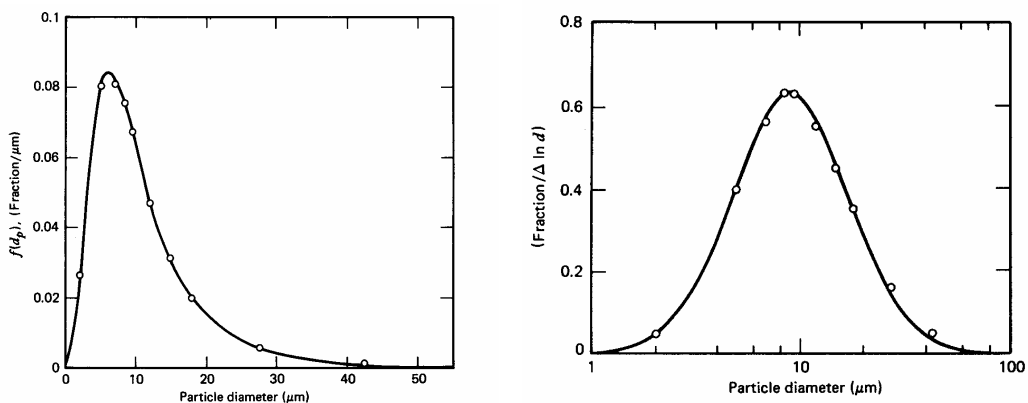
$$N = \sum_i N_i \quad (1)$$

Η κατανομή συνήθως όμως παρουσιάζεται κανονικοποιημένη ως προς το εύρος του μεσοδιαστήματος έτσι ώστε η συγκέντρωση n_i να δίνεται από τη σχέση

$$n_i = \frac{N_i}{\Delta D_p} \quad (2)$$

Το ιστόγραμμα αποκτά τότε τη μορφή που παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.1.1-β.

Κατασκευάζοντας το πολύγωνο συχνότητας του ιστογράμματος παίρνουμε μια συνεχή καμπύλη (Εικόνα 3.1.1-β - Διακεκομμένη γραμμή -). Η μέση σωματιδιακή διάμετρος μια κατανομής θα δίνεται από τη σχέση:



Εικόνα 3.1.2: 2 α) Καμπύλη συχνότητας β) Καμπύλη συχνότητας σε λογαριθμική κλίμακα (Alfred Wiedensohler, προσωπική επικοινωνία)

$$\langle D_p \rangle = \frac{\sum_i N_i D_p}{N} \quad (3)$$

Θεωρώντας πολύ μεγάλο αριθμό μεσοδιαστημάτων το πολύγωνο συχνοτήτων τείνει να προσεγγίσει μια ομαλή καμπύλη, την καμπύλη συχνοτήτων (Εικόνα 3.1.2-α). Αυτή με τη σειρά της προσεγγίζει τη θεωρητική κατανομή που χαρακτηρίζει το σωματιδιακό πληθυσμό. Για καλύτερη αναπαράσταση μιας κατανομής που εκτείνεται σε πάνω από μία τάξη μεγέθους χρησιμοποιείται λογαριθμική κλίμακα (Εικόνα 3.1.2-β).

Η θεωρητική κατανομή που χρησιμοποιείται για την προσέγγιση των κατανομών των αιωρημάτων στην ατμόσφαιρα είναι η κανονική (κατανομή κατά Gauss). Είναι κατανομή πιθανότητας και για να μεταπηδήσουμε στις αριθμητικές κατανομές πρέπει να πολλαπλασιαστεί με το συνολικό αριθμό σωματιδίων N . Αφού γίνει αυτό η αριθμητική συγκέντρωση $n(D_p)$ που θα έχουν τα σωματίδια με διάμετρο από D_p , έως $D_p + dD_p$ ανά cm^3 , θα δίνεται από τη σχέση:

$$n(D_p) = \frac{dN}{dD_p} = \frac{N}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(D_p - \langle D_p \rangle)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (4)$$

όπου σ είναι η τυπική απόκλιση της κατανομής που ορίζεται ως:

$$\sigma = \left(\frac{\sum_i N_i (D_p - \langle D_p \rangle)^2}{N-1} \right)^{1/2} \quad (5)$$

Οι κατανομές αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα εκτείνονται σε εύρος τεσσάρων τάξεων μεγέθους και για αυτό το λόγο χρησιμοποιούνται οι λογαριθμοκανονικές κατανομές για την περιγραφή τους [Aitchison, 1957].

Σε αυτή την περίπτωση ορίζουμε τη γεωμετρική μέση τιμή $\langle D_{pg} \rangle$ σύμφωνα με τη σχέση:

$$\ln\langle D_{pg} \rangle = \frac{\sum_i N_i \ln D_p}{N} \quad (6)$$

Η αριθμητική συγκέντρωση για διάμετρο D_p δίνεται πλέον από τη σχέση:

$$n(\ln D_p) = \frac{dN}{d \ln D_p} = \frac{N}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma_g} \exp\left(-\frac{(\ln D_p - \ln\langle D_{pg} \rangle)^2}{2(\ln \sigma_g)^2}\right) \quad (7)$$

και η γεωμετρική τυπική απόκλιση ορίζεται αντιστοίχως ως:

$$\ln \sigma_g = \left(\frac{\sum_i N_i (\ln D_p - \ln\langle D_{pg} \rangle)^2}{N-1} \right)^{1/2}. \quad (8)$$

Χάριν συντομίας ο λογάριθμος της γεωμετρικής τυπικής απόκλισης της λογαριθμοκανονικής κατανομής συμβολίζεται συνήθως απευθείας ως σ_g .

Κατ' αναλογία με τις αριθμητικές κατανομές και θεωρώντας ότι τα σωματίδια είναι σφαιρικά, μπορούμε να ορίσουμε της κατανομές επιφάνειας και όγκου $n_s(D_p)$ και $n_v(D_p)$ αντίστοιχα. Υπάρχουν ιδιότητες των αιωρούμενων σωματιδίων που εξαρτώνται από αυτές τις κατανομές και όχι από την αριθμητική.

Η σωματιδιακή κατανομή επιφάνειας $n_s(D_p)$ εκφράζει την επιφάνεια σωματιδίων με ακτίνα από D_p , έως $D_p + dD_p$ σε μονάδες $\mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$ και για λογαριθμοκανονικές κατανομές υπολογίζεται συναρτήσει της αριθμητικής σύμφωνα με τη σχέση:

$$n_s(\ln D_p) = \pi \ln^2 D_p n(\ln D_p) \quad (9)$$

Η γεωμετρική μέση διάμετρος για την επιφάνεια ορίζεται ως:

$$\ln\langle D_{pgS} \rangle = \ln\langle D_{pg} \rangle + 2 \ln^2 \sigma_g \quad (10)$$

ενώ η συνολική επιφάνεια των σωματιδίων μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση:

$$S = \pi \sum_i N_i D_p^2 \quad (11)$$

Ομοίως, η κατανομή όγκου εκφράζει τον όγκο που καταλαμβάνουν σωματίδια με διάμετρο από D_p , έως $D_p + dD_p$ σε μονάδες $\mu\text{m}^3 \text{cm}^{-3}$ και εκφράζεται ως :

$$n_V(\ln D_p) = \frac{\pi}{6} \ln^3 D_p n(\ln D_p) \quad (12)$$

με γεωμετρική μέση διάμετρο

$$\ln\langle D_{pgV} \rangle = \ln\langle D_{pg} \rangle + 3 \ln^2 \sigma_g \quad (13)$$

Ο συνολικός όγκος που καταλαμβάνουν τα σωματίδια θα είναι:

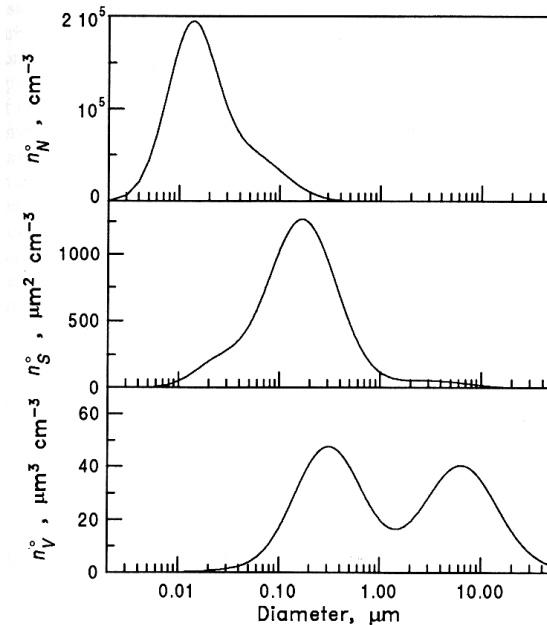
$$V = \frac{\pi}{6} \sum_i N_i D_p^3 \quad (14)$$

Αν και οι τρεις αυτές κατανομές έχουν διαφορετικές μέσες γεωμετρικές διαμέτρους πρέπει να παρατηρήσουμε ότι έχουν την ίδια γεωμετρική απόκλιση, δηλαδή $\sigma_{gs} = \sigma_{gv} = \sigma_g$

Στην Εικόνα 3.1.3 παρουσιάζονται οι τρεις κατανομές, αριθμητική, επιφανείας και όγκου, για ένα δεδομένο σωματιδιακό πληθυσμό αστικής προέλευσης. Η επιφάνεια κάτω από τις τρεις καμπύλες μας δίνει το συνολικό αριθμό, τη συνολική επιφάνεια και το συνολικό όγκο των σωματιδίων. Αν και ο μεγαλύτερος αριθμός αερολυμάτων βρίσκεται στην περιοχή των υπέρλεπτών σωματιδίων αυτά συμμετέχουν ελάχιστα στη συνολική επιφάνεια και στο συνολικό όγκο που καθορίζονται κυρίως από τα σωματίδια συσσώρευσης και τα αδρά σωματίδια .

Θεωρώντας ότι τα σωματίδια έχουν την ίδια πυκνότητα ρ_p μπορούμε να ορίσουμε την κατανομή σωματιδιακής μάζας που υπολογίζεται απευθείας από την κατανομή όγκου:

$$n_M(\ln D_p) = \frac{\rho_p}{10^6} n_V(\ln D_p) \quad (15)$$



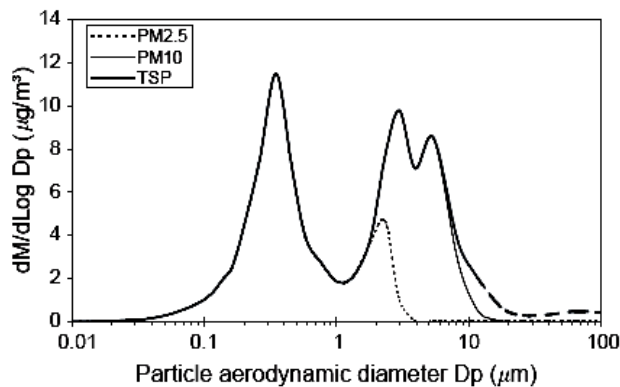
Εικόνα 3.1.3: Τυπικές ατμοσφαιρικές κατανομές σωματιδίων αστικής προέλευσης: α) αριθμητική κατανομή, β) κατανομή επιφάνειας γ) κατανομή όγκου. [J. Seinfeld and S. Pandis, Atmospheric Chemistry and Physics]

Ο παράγοντας 10^6 χρησιμοποιείται για να εξαγάγουμε μονάδες $\mu\text{g cm}^{-3}$. Συνήθεις όροι που χρησιμοποιούμε για να περιγράψουμε τη σωματιδιακή μάζα είναι το TSP (Total Suspended Particulate matter) που εκφράζει τη συνολική σωματιδιακή μάζα και οι όροι PM_x , που εκφράζουν τη σωματιδιακή μάζα των σωματιδίων που έχουν διάμετρο μικρότερη από x μm (π.χ. $PM_{2.5}$ και PM_{10}). Στην Εικόνα 3.1.4 παρουσιάζεται σωματιδιακή κατανομή μάζας από μία αστική περιοχή στη Σουηδία. Η συνολική επιφάνεια αντιστοιχεί στη μάζα TSP, η επιφάνεια που περικλείεται μέχρι τα 10 μm το PM_{10} και η επιφάνεια μέχρι τα 2.5 μm το $PM_{2.5}$.

Το μεγαλύτερο μέρος της σωματιδιακής μάζας βρίσκεται στην κατώτερη τροπόσφαιρα. Οι συγκεντρώσεις των αερολυμάτων στην ανώτερη τροπόσφαιρα είναι μία έως δύο τάξεις μεγέθους μικρότερες. Η κατακόρυφη κατανομή της σωματιδιακής μάζας παρουσιάζει εκθετική μείωση ως προς το ύψος και μπορεί να εκφραστεί μαθηματικά με τα σχέση:

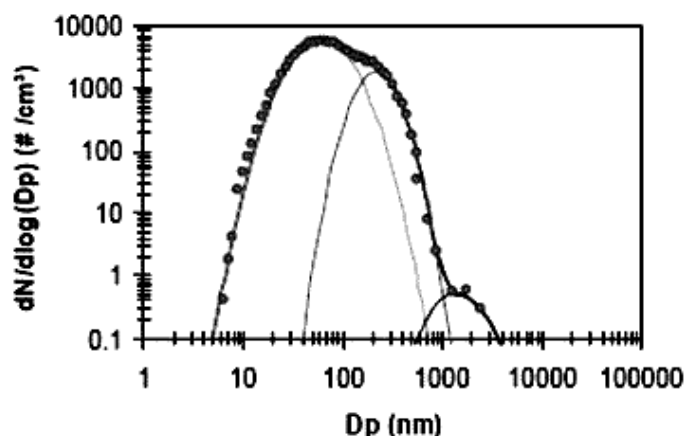
$$M(z) = M(0) \exp\left(-\frac{z}{H_p}\right) \quad (16)$$

Όπου $M(z)$ είναι η σωματιδιακή μάζα σε ύψος z , $M(0)$ η μάζα στην επιφάνεια και H_p η κλίμακα ύψους που κυμαίνεται από 730 m για ηπειρωτικές περιοχές έως 30000 m για πολικές περιοχές [Seinfeld and Pandis, 1998].



Εικόνα 3.1.4: Κατανομή μάζας σωματιδίων σε αστικό περιβάλλον στη Σουηδία. Διακρίνονται η συνολική μάζα TSP, η μάζα PM_{10} και η μάζα $PM_{2.5}$ [Van Dingenen et al, 2004].

Οποιαδήποτε κατανομή στην ατμόσφαιρα μπορεί να θεωρηθεί υπέρθεση επιμέρους θεωρητικών λογαριθμοκανονικών κατανομών. Στην Εικόνα 3.1.5 εμφανίζεται μια αριθμητική κατανομή που έχει καταγραφεί πειραματικά (κύκλοι) και διακρίνονται επίσης τρεις βασικές λογαριθμοκανονικές κατανομές που αντιπροσωπεύουν τα υπέρλεπτα σωματίδια, τα σωματίδια στην περιοχή συσσώρευσης και τα αδρά (συμπαγείς γραμμές) που ανασυνθέτουν τη μετρούμενη αριθμητική κατανομή. Με αυτό τον τρόπο οι αριθμητικές κατανομές στο περιβάλλον μπορούν να καταμηθούν αλλά και να ανασυντεθούν από στοιχειώδεις λογαριθμοκανονικές κατανομές.

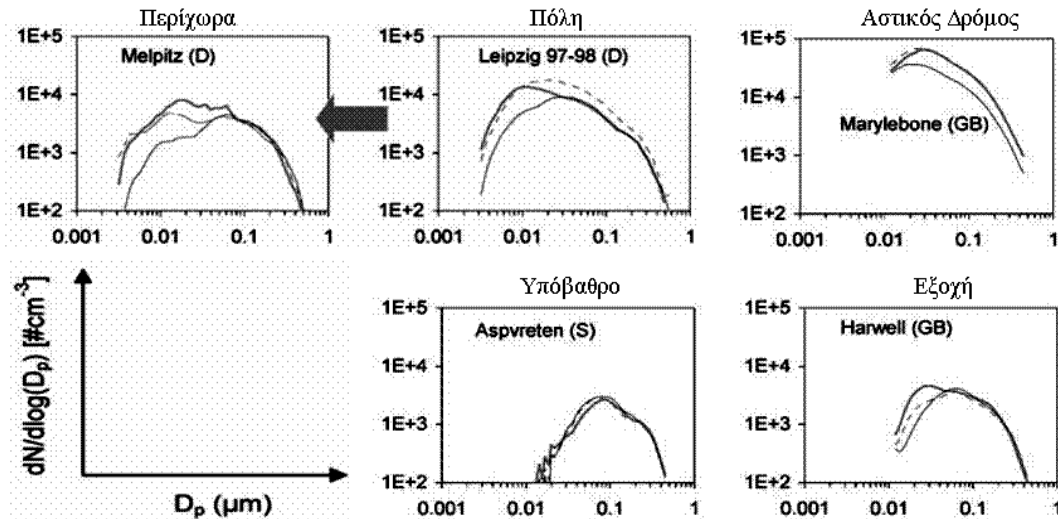


Εικόνα 3.1.5: Τυπική σωματιδιακή κατανομή στην ατμόσφαιρα που έχει μετρηθεί πειραματικά (μαύροι κύκλοι) μαζί με τρεις θεωρητικές λογαριθμοκανονικές κατανομές που ανασυνθέτουν την κατανομή (συμπαγείς γραμμές) [Van Dingenen et al, 2005].

3.2 Σωματιδιακές κατανομές στην ατμόσφαιρα

Οι σωματιδιακές κατανομές στο περιβάλλον παρουσιάζουν έντονη διαφοροποίηση ανάλογα με το που καταγράφονται. Στην Εικόνα 3.2.1 παρουσιάζονται σωματιδιακές κατανομές σε διάφορες ηπειρωτικές περιοχές. Σε αστικό περιβάλλον τα αιωρούμενα σωματίδια μπορεί να προέρχονται από βιομηχανικές δραστηριότητες, από μέσα μεταφοράς, από φυσικές πηγές ή μπορεί να είναι δευτερογενή σωματίδια. Οι αριθμητικές κατανομές κυριαρχούνται από αερολύματα μικρότερα από 0.1 μm , παρουσιάζοντας δύο κορυφές, η μία για διαμέτρους από 20 έως 30 nm και μία γύρω στα 100 nm (Εικόνα 3.2.1, Leipzig). Οι συγκεντρώσεις των υπέρλεπτων σωματιδίων αυξάνουν τις πρωινές ώρες αιχμής λόγω της κυκλοφορίας των οχημάτων (διακεκομμένη γραμμή), γεγονός που γίνεται εμφανές κυρίως κοντά στις οδικές αρτηρίες (Εικόνα 3.2.1, Marylebone), αλλά και το απόγευμα λόγω της έντονης φωτοχημείας (μαύρη γραμμή), ενώ λόγω των μειωμένων εκπομπών κατά τη διάρκεια της νύχτας οι κατανομές είναι αντιπροσωπευτικές του υποβάθρου της περιοχής (γκρι γραμμή). Το μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας αντιστοιχίζεται σε σωματίδια μεγέθους από 0.1 έως 0.5 μm ενώ οι κατανομές μάζας παρουσιάζουν δύο μέγιστα, ένα στην περιοχή συσσώρευσης και ένα στην περιοχή των αδρών σωματιδίων (Εικόνα 3.1.3). Η ποικιλία των πηγών των αστικών

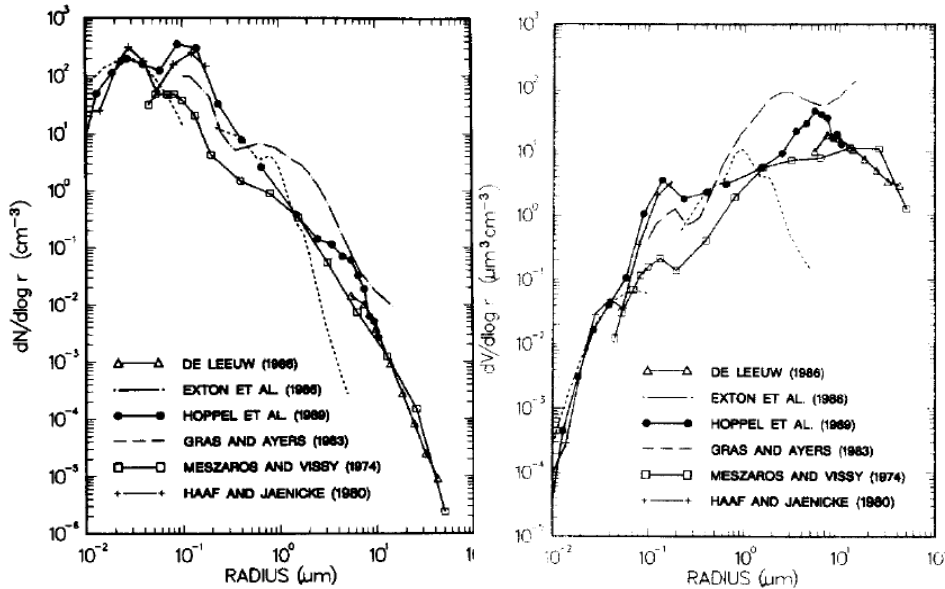
αερολυμάτων έχει ως αποτέλεσμα να υπάρχει διαφοροποίηση στις σωματιδιακές κατανομές ακόμα και μέσα στην ίδια την πόλη.



Εικόνα 3.2.1: Σωματιδιακές κατανομές από διάφορες ηπειρωτικές περιοχές στην Ευρώπη κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού. Με διακεκομμένη γραμμή παρουσιάζονται πρωινές κατανομές, με μαύρη γραμμή οι απογευματινές και με γκρι οι βραδινές [Van Dingenen et al, 2004].

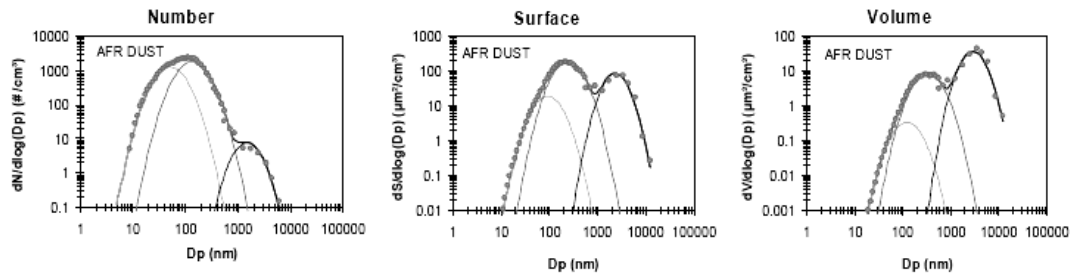
Κοντά σε πηγές σωματιδίων, όπως είναι οι κυκλοφοριακές αρτηρίες, οι συγκεντρώσεις των υπέρλεπτων σωματιδίων είναι εξαιρετικά υψηλές οι οποίες όμως φθίνουν ταχύτατα καθώς απομακρυνόμαστε από τις πηγές (Εικόνα 3.2.1, Marylebone). Υπολογίστηκε ότι ο χρόνος ζωής των υπέρλεπτων σωματιδίων που παράγονται από καύσεις ορυκτών καυσίμων δεν ξεπερνά τη μία ώρα λόγω διεργασιών διάχυσης, συσσωμάτωσης και συμπύκνωσης [Wehner and Wiedensohler, 2002]. Τυπικές αριθμητικές συγκεντρώσεις σε αστικό περιβάλλον κυμαίνονται από 10^3 έως 10^6 cm^{-3} [Seinfeld and Pandis, 1998]. Καθώς μετακινούμαστε από ένα αστικό κέντρο προς περιοχές της υπαίθρου παρατηρείται μείωση των συγκεντρώσεων των σωματιδίων και ιδίως στην περιοχή $D_p=10\text{-}30 \text{ nm}$. Αν και οι απομακρυσμένες περιοχές επηρεάζονται άμεσα από αστικούς και βιομηχανικούς ρύπους, διεργασίες διάχυσης και συσσωμάτωσης μειώνουν τις συγκεντρώσεις των σωματιδίων κατά τη μεταφορά. Το μέγιστο σε αυτή την περιοχή εξακολουθεί παρά ταύτα να είναι εμφανές ιδίως το καλοκαίρι και μπορεί να αποδοθεί σε σχηματισμό νέων σωματιδίων λόγω της φωτοχημικής δραστηριότητας. Το μέγιστο που παρατηρείται γύρω από τα

$\sim 0.1 \mu\text{m}$ σε όλες τις κατανομές αντιστοιχίζεται μερικώς στις κατανομές υποβάθρου ηπειρωτικών περιοχών. Τυπικές αριθμητικές συγκεντρώσεις εξοχικών περιοχών κυμαίνονται ανάμεσα σε 2000 και 10000 cm^{-3} ενώ σε απομακρυσμένες περιοχές (όπου μπορούν να καταγραφούν κατανομές ηπειρωτικού υποβάθρου) τυπικές συγκεντρώσεις είναι από 20 έως 10000 cm^{-3} [Seinfeld and Pandis, 1998].



Εικόνα 3.2.2: Σωματιδιακές αριθμητικές κατανομές και κατανομές όγκου από ωκεάνιες περιοχές [Fitzgerald, 1991]

Σε θαλάσσιο περιβάλλον, απουσία μεταφερόμενων σωματιδίων από ηπειρωτικές περιοχές, τα αερολύματα είναι κυρίως θαλάσσιας προέλευσης. Οι αριθμητικές κατανομές παρουσιάζουν δύο κορυφές στα λεπτά σωματίδια, η μία γύρω στα 20 με 30 nm και η άλλη μεταξύ 90 και 150 nm [Fitzgerald, 1991]. Οι αριθμητικές συγκεντρώσεις αερολυμάτων σε θαλάσσιο περιβάλλον τυπικά κυμαίνονται μεταξύ 100 και 400 cm^{-3} . Όπως μπορούμε να δούμε στην Εικόνα 3.2.2 οι κατανομές όγκου δείχνουν την ύπαρξη μεγάλων αερολυμάτων που αν και αναλογούν μόνο στο 5-10% περίπου του συνολικού αριθμού των αερολυμάτων εμπεριέχουν το 90-95% του όγκου [Fitzgerald, 1991]. Αυτά τα μεγάλα σωματίδια παράγονται με μηχανικές διεργασίες εξαρτώμενες από την ένταση του ανέμου και αποτελούνται κυρίως από θαλάσσιο αλάτι.



Εικόνα 3.2.3: Σωματιδιακές κατανομές αριθμού, επιφάνειας και όγκου κατά τη διάρκεια επεισοδίου σκόνης στο όρος Monte Cimone της Ιταλίας [Van Dingenen et al, 2005].

Στην Εικόνα 3.2.3 παρατίθενται κατανομές από μετρήσεις στο όρος Monte Cimone της Ιταλίας που καταγράφηκαν κατά τη διάρκεια ενός επεισοδίου μεταφερόμενης σκόνης από τη Β. Αφρική [Van Dingenen et al, 2004]. Η ύπαρξη ορυκτογενούς σκόνης έχει ως αποτέλεσμα υψηλές συγκεντρώσεις αδρών σωματιδίων και ως αναμενόμενο πολύ μεγάλες τιμές σωματιδιακού όγκου. Αν και κοντά στις πηγές των σωματιδίων σκόνης απαντώνται σωματίδια μεγέθους μέχρι και 100μm, μόνο σωματίδια μικρότερα από 10μm παρατηρούνται σε μεγάλες αποστάσεις από αυτές.

4. Οπτικές ιδιότητες και υγροσκοπικότητα των αιωρούμενων σωματιδίων

4.1 Οπτικές ιδιότητες

Η αλληλεπίδραση των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, μέσω σκέδασης και απορρόφησης, φαίνεται να διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο στον καθορισμό του ενεργειακού ισοζυγίου στην ατμόσφαιρα. Τα αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα, σε αντίθεση με τα αέρια που προκαλούν το φαινόμενο του θερμοκηπίου που αλληλεπιδρούν μόνο με την εξερχόμενη θερμική ακτινοβολία, αλληλεπιδρούν και με την εισερχόμενη ηλιακή ακτινοβολία. Και πάλι σε αντίθεση με τα θερμοκηπικά αέρια τα οποία σε μεγάλο βαθμό είναι ομοιογενώς κατανεμημένα ανά την υφήλιο, τα αιωρούμενα σωματίδια χαρακτηρίζονται από μεγάλη μεταβλητότητα σε χωρική και χρονική κλίμακα. Ο ποσοτικός προσδιορισμός της επίδρασης τους στο ενεργειακό ισοζύγιο του πλανήτη είναι ένα πολυσύνθετο μαθηματικό πρόβλημα. Το πρώτο βήμα για την επίλυση του είναι η κατανόηση του τρόπου με τον οποίο τα αιωρούμενα σωματίδια συμπεριφέρονται υπό την επίδραση ενός ηλεκτρομαγνητικού πεδίου. Η μαθηματική περιγραφή της αλληλεπίδρασης αυτής γίνεται μέσω του συντελεστή σκέδασης, του συντελεστή απορρόφησης, της αποσβεσιμότητας μάζας, του Single Scattering Albedo (SSA), της συνάρτησης φάσης, της παραμέτρου φάσης και του εκθέτη Άνγκστρομ.

4.1.1 Θεωρία Mie

Ένα αερόλυμα στην ατμόσφαιρα μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από πολλά ανεξάρτητα δίπολα. Μία προσπίπτουσα ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία θα προκαλέσει ταλαντώσεις των δίπολων στη συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Η αλληλεπίδραση ενός ατμοσφαιρικού αιωρήματος με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μπορεί να εκφραστεί σε δύο φάσεις. Το σωματίδιο διεγείρεται και στη συνέχεια επανεκπέμπει όλη ή μέρος της προσπίπτουσας ενέργειας προς όλες τις κατευθύνσεις. Η διεργασία της επανεκπομπής ονομάζεται σκέδαση, ενώ η διεργασία κατά την οποία μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας μετατρέπεται

σε κάποια άλλη μορφή ενέργειας, θερμική εν τω προκειμένω, καλείται απορρόφηση. Η αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με ένα σωματίδιο περιγράφεται μαθηματικά από τις εξισώσεις του Μάξγουελ. Η πολυπλοκότητα των υπολογισμών που απαιτούνται για την επίλυση αυτών των εξισώσεων έκαναν την εφαρμογή τους σε ένα τυχαίο σωματιδιακό πληθυσμό απαγορευτική. Ο Γουστάβος Μι (Gustav Mie) ανέπτυξε μια θεωρία για την απλοποίηση αυτών των υπολογισμών [Mie, 1908]. Η θεωρία Mie είναι μια ειδική περίπτωση των εξισώσεων του Μάξγουελ με συνοριακές συνθήκες που δίνονται από την εφαρμογή ακτινοβολίας συγκεκριμένου μήκους κύματος στην επιφάνεια ενός σφαιρικού σωματιδίου που χαρακτηρίζεται από συγκεκριμένο δείκτη διάθλασης ο οποίος διαφέρει από το δείκτη διάθλασης του μέσου μέσα στο οποίο είναι εμβαπτισμένο το αερόλυμα. Όπως γίνεται εύκολα αντιληπτό η θεωρία Mie είναι μια προσεγγιστική θεώρηση αφού τα αερόλυμα εκλαμβάνονται ως σφαιρικά σωματίδια και επιπλέον θεωρεί ότι και το μέσο στο οποίο βρίσκονται είναι ομογενές. Η λύση που προτάθηκε από το Mie περιγράφεται από δύο παραμέτρους, το λόγο του δείκτη διάθλασης του αερολύματος προς το δείκτη διάθλασης του μέσου και την παράμετρο μεγέθους.

Ο δείκτης διάθλασης $m(\lambda)$ ενός υλικού είναι ένας μιγαδικός αριθμός ο οποίος εξαρτάται από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και είναι αδιάστατο μέγεθος :

$$m(\lambda) = n(\lambda) + i k(\lambda) \quad (17)$$

Το πραγματικό του μέρος $n(\lambda)$ εκφράζει τη συνιστώσα της προσπίπτουσας ακτίνας που δεν απορροφάται από το σωματίδιο, αλλά απλώς διαθλάται. Το φανταστικό μέρος $k(\lambda)$ εκφράζει τη συνιστώσα εκείνη που απορροφάται. Τόσο το πραγματικό μέρος, όσο και το φανταστικό μέρος είναι επιμέρους συναρτήσεις του μήκους κύματος. Ο δείκτης διάθλασης έχει νόημα μόνο όταν αναφέρεται σε ομοιογενές υλικό. Αν αναφερόμαστε σε ανομοιογενές υλικό θα πρέπει να μιλάμε για τον ισοδύναμο ή ενεργό δείκτη διάθλασης. Η πιο διαδεδομένη μέθοδος για να τον υπολογίσουμε είναι να πάρουμε τη σταθμισμένη μέση τιμή του κάθε υλικού που αποτελεί το σωματίδιο για το πραγματικό και το φανταστικό μέρος (ως προς τον όγκο).

Στη θεωρία Mie η παράμετρος που χρησιμοποιείται είναι ο λόγος του δείκτη διάθλασης του αερολύματος προς το δείκτη διάθλασης του μέσου. Με καλή ακρίβεια μπορούμε να θεωρήσουμε ότι ο δείκτης διάθλασης του ατμοσφαιρικού αέρα, του μέσου μέσα στο οποίο βρίσκονται τα αερολύματα, είναι ίσος με αυτόν του κενού, δηλαδή ένα. Κατά συνέπεια ο λόγος των δεικτών διάθλασης τελικά θα ισούται με το δείκτη διάθλασης του αερολύματος.

Η δεύτερη παράμετρος από την οποία περιγράφεται η θεωρία Mie είναι η αδιάστατη παράμετρος μεγέθους α :

$$\alpha = 2\pi r_p / \lambda \quad (18)$$

Όπου r_p η ακτίνα του αιωρήματος και λ το μήκος κύματος της προσπίπτουσας σ' αυτό ακτινοβολίας. Ουσιαστικά εκφράζει την έκταση της αλληλεπίδρασης του σωματιδίου με την ακτινοβολία. Η τιμή του α καθορίζει το είδος της αλληλεπίδρασης. Όταν $\alpha \ll 1$ λέμε ότι έχουμε σκέδαση Rayleigh που αντιπροσωπεύει σκέδαση από μόρια και από πολύ μικρά σωματίδια, όταν $\alpha \sim 1$ σκέδαση Mie, αναφέρεται σε σφαιρικά σωματίδια και σταγονίδια νεφών, και όταν $\alpha \gg 1$ έχουμε γεωμετρική σκέδαση, όπως συμβαίνει με μεγάλα σταγονίδια μέσα στα νέφη. Στην παρούσα εργασία θα επικεντρωθούμε στη σκέδαση στην περιοχή Mie που αναφέρεται σε συνήθη τροποσφαιρικά σωματίδια.

4.1.2 Σκέδαση και απορρόφηση από αιωρήματα

Ορίζουμε F_0 την προσπίπτουσα ένταση μονοχρωματικής ακτινοβολίας (σε μονάδες Wm^{-2}) στην επιφάνεια ενός αιωρήματος. Τότε η ενέργεια F_{scat} που σκεδάζεται είναι ανάλογη του F_0 και ισούται με :

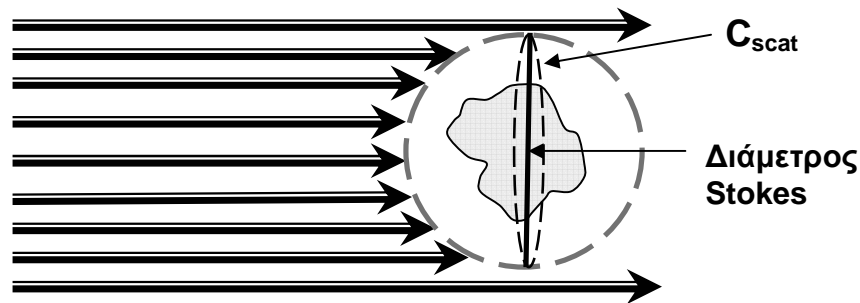
$$F_{scat} = C_{scat} F_0 \quad (19)$$

Όπου C_{scat} είναι η ενεργός διατομή σκέδασης (scattering cross section).

Η ενεργός διατομή σκέδασης είναι εν γένει διαφορετική από τη γεωμετρική ενεργό διατομή A που ορίζεται ως:

$$A = \pi r_p^2 \quad (20)$$

Όπου r_p είναι η ακτίνα του σωματιδίου. Στη θεωρία Mie τα αερολύματα θεωρούνται σφαιρικά για την απλούστευση των υπολογισμών, όμως στην ατμόσφαιρα τα αερολύματα κατά κύριο λόγο δεν είναι σφαιρικά. Για τον λόγο αυτό ορίζουμε τη διάμετρο Στόουκς. Ισοδύναμη διάμετρο ή διάμετρο Στόουκς ονομάζουμε τη διάμετρο ενός σφαιρικού σωματιδίου που έχει την ίδια γεωμετρική, οπτική, ηλεκτρική και αεροδυναμική συμπεριφορά με το μη σφαιρικό υπό μελέτη σωματίδιο (Εικόνα 4.1.2.1).



Εικόνα 4.1.2.1: Γραφική απεικόνιση της ενεργού διατομής σκέδασης και της ισοδύναμης διαμέτρου Stokes. Το σωματίδιο δεν είναι σφαιρικό.

Κατ' αναλογία, η ενέργεια που απορροφάται δίνεται από τη σχέση:

$$F_{\text{abs}} = C_{\text{abs}} F_0 \quad (21)$$

Όπου C_{abs} είναι η ενεργός διατομή απορρόφησης (absorbing cross section). Λόγω αρχής διατήρησης της ενέργειας η ενέργεια που θα αποσβεσθεί από την προσπίπτουσα ακτίνα θα πρέπει να ισούται με την ενέργεια που απορροφήθηκε συν την ενέργεια που σκεδάστηκε. Δηλαδή θα πρέπει :

$$C_{\text{ext}} = C_{\text{abs}} + C_{\text{scat}} \quad (22)$$

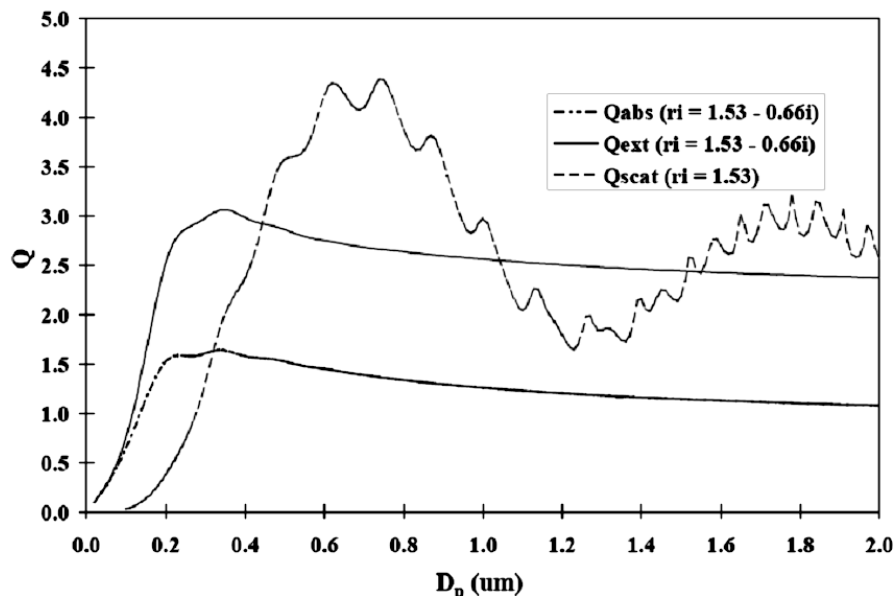
Συμβολίζουμε με C_{ext} την ενεργό διατομή απόσβεσης (extinction cross section). Όλες οι ενεργοί διατομές έχουν μονάδες m^2 .

Με την αδιάστατη ποσότητα Q_{scat} συμβολίζουμε τη σκεδασιμότητα (scattering efficiency), έτσι ώστε:

$$Q_{\text{scat}} = C_{\text{scat}} / A \quad (23).$$

Ομοίως ορίζουμε την απορροφητικότητα ως Q_{abs} (absorbing efficiency) και την αποσβεσιμότητα ως Q_{ext} (extinction efficiency) ούτως ώστε:

$$Q_{ext} = Q_{scat} + Q_{abs} \quad (24)$$



Εικόνα 4.1.2.2: Καμπύλη σκεδασιμότητας για σωματίδιο με δείκτη διάθλασης $r_i = 1.53$ και καμπύλες απορροφητικότητας και αποσβεσιμότητας για σωματίδιο με δείκτη διάθλασης $r_i = 1.53 - 0.66i$ [Bohren and Huffman, 1983].

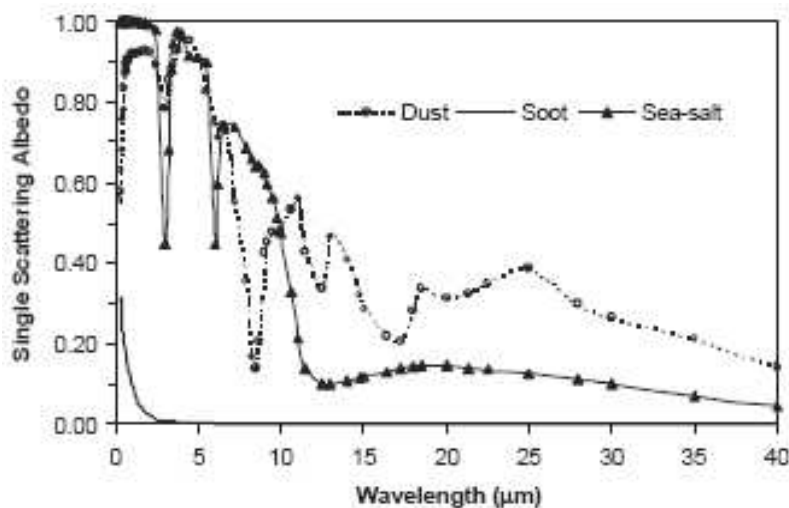
Στην Εικόνα 4.1.2.2 παρατίθενται οι Q_{ext} , Q_{scat} και Q_{abs} υπολογισμένες βάσει της θεωρίας Mie για ακτινοβολία μήκους κύματος 550 nm και για διάφορα μεγέθη σωματιδίων. Η σκεδασιμότητα έχει υπολογιστεί για ένα σωματίδιο που έχει δείκτη διάθλασης $r_i = 1.53$, δηλαδή σκεδάζει αμιγώς. Παρατηρούμε ότι η καμπύλη της σκεδασιμότητας παρουσιάζει ένα μέγιστο χονδρικά εκεί που η διάμετρος του σωματιδίου είναι εφάμιλλη με το μήκος κύματος, δηλαδή περίπου στο 0.5 μm . Για μικρότερα σωματίδια μειώνεται και πλησιάζει το μηδέν ενώ καθώς αυξάνει η διάμετρος τείνει να λάβει την οριακή τιμή 2. Η αποσβεσιμότητα και η απορροφητικότητα αναφέρονται σε σωματίδια με δείκτη διάθλασης $r_i = 1.53 - 0.66i$, δηλαδή για σωματίδια τα οποία και σκεδάζουν και απορροφούν ισχυρά. Εδώ η κορυφές στις καμπύλες εμφανίζονται σε πιο μικρή διάμετρο και τείνουν να

μηδενιστούν για μικρότερα μεγέθη ενώ συγκλίνουν προς οριακές τιμές για πολύ μεγάλα σωματίδια.

Με τον όρο Single-scattering albedo (SSA ή ω) εκφράζουμε το ποσοστό της ακτινοβολίας που αποσβένεται λόγω σκέδασης.

$$\omega = Q_{\text{scat}} / Q_{\text{ext}} = C_{\text{scat}} / C_{\text{ext}} \quad (25)$$

Το ποσοστό που αποσβένεται λόγω απορρόφησης εκφράζεται ως $1-\omega$. Λαμβάνει τιμές από 0 (πλήρης απορρόφηση) έως 1 (πλήρης σκέδαση) και είναι ενδεικτικό του αν ένα σωματίδιο έχει την τάση να απορροφά ή να σκεδάσει.



Εικόνα 4.1.2.3: SSA για ορυκτή σκόνη (κύκλοι), αιθάλη (συμπαγής γραμμή) και θαλάσσιου άλατος (τρίγωνα) για διάφορα μήκη κύματος [Hess et al. 1998]

Όπως παρατηρούμε στην Εικόνα 4.1.2.3 το SSA για τρία διαφορετικά είδη αερολυμάτων και για μικρά μήκη κύματος, σκόνη, αιθάλη και θαλάσσιο άλας, παρουσιάζει πολύ διαφορετική συμπεριφορά. Στην περιοχή του ορατού οι τιμές για την ορυκτή σκόνη και το αλάτι πλησιάζουν τη μονάδα ενώ η αιθάλη απορροφά ισχυρά σε αυτή την περιοχή και στα 500 nm έχει SSA γύρω στο 0.23. Για μεγαλύτερα μήκη κύματος το αλάτι και η σκόνη απορροφούν μερικώς ενώ η αιθάλη απορροφά πλήρως την προσπίπτουσα ακτινοβολία, το SSA για την αιθάλη για μεγάλα μήκη κύματος είναι μηδέν. Σε μικρότερα μήκη κύματος όμως, το SSA για τα σωματίδια σκόνης μπορεί να πάρει μικρότερες από το αναμενόμενο τιμές. Σε

υπολογισμούς που έχουν γίνει για ομογενή σωματίδια σκόνης [Alfaro et al.,2004] το SSA υπερεκτιμάται σε σχέση με μετρούμενες τιμές. Η περιεκτικότητα αυτών των σωματιδίων σε οξειδία του σιδήρου που απορροφούν ισχυρά σε μικρά μήκη κύματος φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο στον καθορισμό του SSA αφού λαμβάνοντας τα υπ' όψιν οι εκτιμώμενες τιμές προσεγγίζουν ικανοποιητικά τις μετρούμενες.

Θεωρώντας μη ομογενή σωματίδια οι οπτικές ιδιότητες φαίνεται να παρουσιάζουν έντονη διαφοροποίηση όπως για παράδειγμα σωματίδια σκόνης επικαλυμμένα με αιθάλη ή σωματίδια αιθάλης επικαλυμμένα με οργανικές ενώσεις. Στην πρώτη περίπτωση η εκτίμηση του SSA για τα σωματίδια σκόνης προσεγγίζει ακόμη περισσότερο τις πραγματικές τιμές για μικρά μήκη κύματος [Alfaro et al.,2004], ενώ στη δεύτερη περίπτωση το SSA μπορεί να αυξηθεί σημαντικά

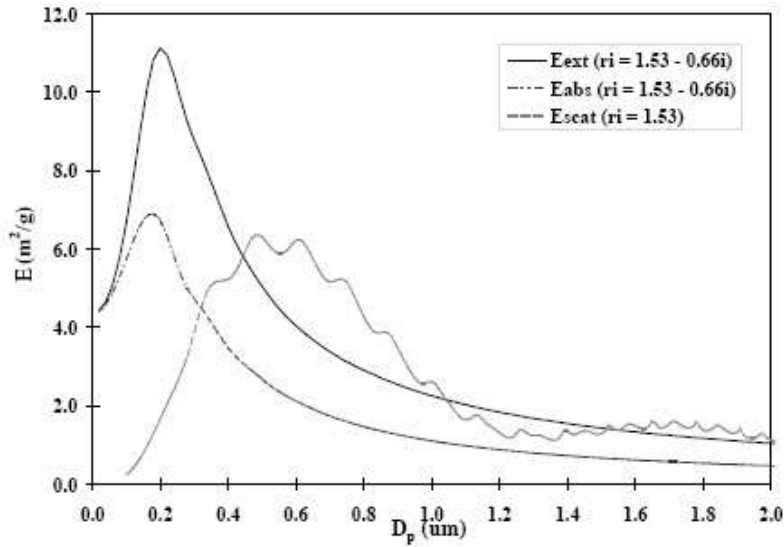
Ως αποσβεσιμότητα μάζας E_{ext} (mass extinction efficiency), που έχει μονάδες m^2g^{-1} , ορίζουμε την ποσότητα :

$$E_{ext}(D_p, \lambda, m) = 3 Q_{ext} / 2 \rho_p D_p \quad (26)$$

όπου D_p είναι η διάμετρος του σωματιδίου, m ο δείκτης διάθλασης και ρ_p η πυκνότητα αυτού. Κατ' αναλογία ορίζουμε τις ποσότητες E_{scat} (σκεδασιμότητα μάζας - mass scattering efficiency) και E_{abs} (απορροφητικότητα μάζας - mass absorption efficiency) σε μονάδες m^2g^{-1} . Και πάλι ισχύει ότι :

$$E_{ext} = E_{scat} + E_{abs} \quad (27)$$

Στην Εικόνα 4.1.2.4 παρουσιάζεται τα γραφήματα των E_{scat} , για σωματίδια με δείκτη διάθλασης $r_i = 1.53$, E_{ext} και E_{abs} για σωματίδια με δείκτη διάθλασης $r_i = 1.53 - 0.66i$ για μήκος κύματος ακτινοβολίας 550nm. Η καμπύλη της E_{scat} παρουσιάζει μέγιστο στην περιοχή όπου το μέγεθος του αιωρήματος είναι περίπου όσο το μήκος κύματος, ενώ για μικρότερα και μεγαλύτερα σωματίδια οι τιμές φθίνουν γρήγορα προς το μηδέν. Λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι η μέγιστη ένταση ηλιακής ακτινοβολίας είναι περίπου στα 550 nm γίνεται αντιληπτό ότι τα σωματίδια στην ατμόσφαιρα με μεγέθη ανάμεσα στα 500 και τα 600 nm σκεδάζουν το πλείστον αυτού του φωτός.



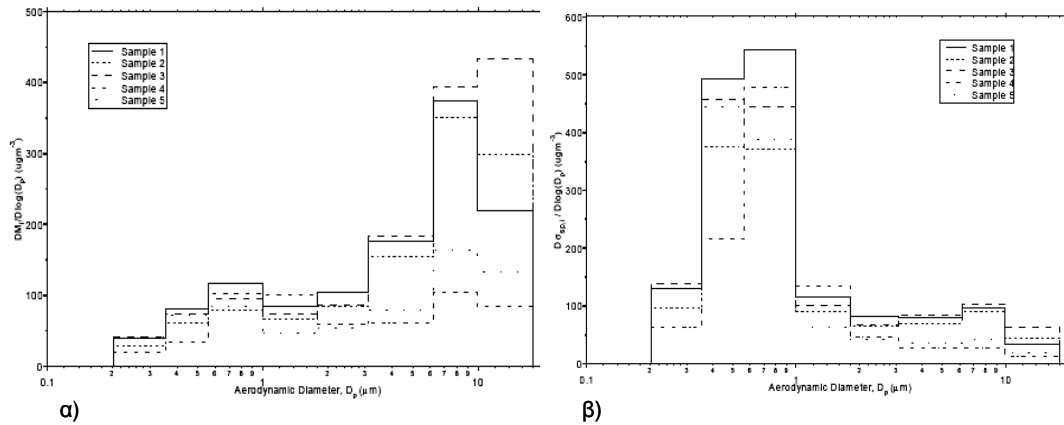
Εικόνα 4.1.2.4: Καμπύλη E_{scat} για σωματίδια με δείκτη διάθλασης $r_i = 1.53$, E_{ext} και E_{abs} για σωματίδια με δείκτη διάθλασης $r_i = 1.53 - 0.66i$ για μήκος κύματος ακτινοβολίας 550nm [Bohren and Huffman, 1983].

Στην περίπτωση που τα σωματίδια απορροφούν κιόλας παρατηρούμε ότι αν και οι καμπύλες E_{ext} και E_{abs} έχουν την ίδια μορφή με την E_{sca} , το μέγιστο παρουσιάζεται σε μικρότερα μεγέθη. Η σκεδασιμότητα μάζας είναι ιδιαίτερα χρήσιμη παράμετρος γιατί συνδέει απευθείας τη σωματιδιακή μάζα με τις οπτικές ιδιότητες της ατμόσφαιρας. Μια τέτοια απευθείας μετάβαση είναι ιδιαίτερης χρησιμότητας σε κλιματικά μοντέλα παγκόσμιας κλίμακας, αφού γνωρίζοντας τη συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα μπορούμε να εκτιμήσουμε και την εξασθένιση της ηλιακής ακτινοβολίας. Στις πολύ μικρές τιμές σκεδασιμότητας μάζας που έχουν τα αδρά σωματίδια αποδίδεται το γεγονός ότι αν και τα αδρά σωματίδια καταλαμβάνουν το μεγαλύτερο μέρος της σωματιδιακής μάζας, τα λεπτά σωματίδια είναι αυτά τα οποία σκεδάζουν περισσότερο το φως (Εικόνα 4.1.2.5).

Συντελεστή σκέδασης b_{scat} (scattering coefficient) με μονάδες m^{-1} ορίζουμε την ποσότητα:

$$b_{scat} = \frac{1}{4} \int_0^{D_p^{(max)}} \pi D_p^2 Q_{scat} n(D_p) dD_p \quad (28)$$

Όπου $n(D_p)$ η σωματιδιακή κατανομή.



α) β)
Εικόνα 4.1.2.5: Συμμετοχή σωματιδίων (α) στη συνολική σωματιδιακή μάζα και (β) στη συνολική σκέδαση ανάλογα με το μέγεθός τους για πέντε διαφορετικές αέρειες μάζες (Αναδημοσίευση από M. Bergin et al., WPGM, Tokyo, Japan, June, 2000).

Ομοίως ορίζονται οι συντελεστές απορρόφησης b_{abs} (absorption coefficient) και εξασθένισης b_{ext} (extinction coefficient) ούτως ώστε πάλι λόγω διατήρησης της ενέργειας θα πρέπει

$$b_{\text{ext}} = b_{\text{scat}} + b_{\text{abs}} \quad (29)$$

Οι παραπάνω ποσότητες έχουν μονάδες m^{-1} και συνήθως στη βιβλιογραφία χρησιμοποιούνται μονάδες Mm^{-1} . Τυπικές τιμές των συντελεστών σκέδασης και απορρόφησης για διάφορα είδη ατμοσφαιρικών αερολυμάτων καθώς και οι αντίστοιχες τιμές για το SSA παρατίθενται στον Πίνακα 4.1.2.1.

Για να μπορέσουμε να μελετήσουμε αναλυτικότερα τον τρόπο με τον οποίο σκεδάζει ένα σωματίδιο μια ακτίνα χρησιμοποιούμε τη συνάρτηση φάσης η οποία είναι αδιάστατο μέγεθος και ορίζεται από τη σχέση :

$$P(\theta, \alpha, m) = \frac{F(\theta, \alpha, m)}{\int_0^\pi F(\theta, \alpha, m) \sin \theta d\theta} \quad (30)$$

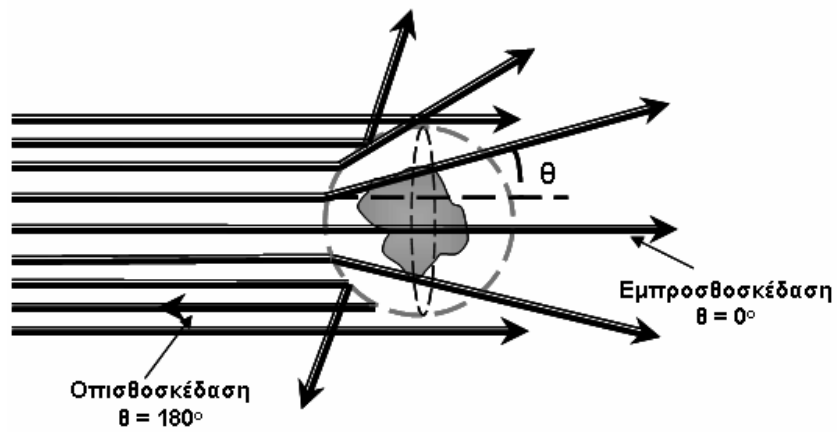
Όπου θ είναι η γωνία σκέδασης συναρτήσει της προσπίπτουσας ακτίνας, $F(\theta, \alpha, m)$ η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας στη γωνία αυτή, m ο δείκτης διάθλασης και α

η αδιάστατη μάζα του σωματιδίου. Ουσιαστικά μας δίνει το λόγο της έντασης της ακτινοβολίας που σκεδάζεται σε μία συγκεκριμένη γωνία θ προς το σύνολο της έντασης που σκεδάζεται σε γωνίες από 0 έως π (Εικόνα 4.1.2.6). Η συνάρτηση φάσης για δεδομένα σωματίδια, θεωρώντας τα τυχαίως προσανατολισμένα ή σφαιρικά, εξαρτάται μόνο από τη γωνία σκέδασης. Μπορούμε να πούμε ότι εξαρτάται και από την πόλωση που έχει η προσπίπτουσα ακτίνα, αλλά με καλή ακρίβεια αυτό στην ατμόσφαιρα μπορούμε να το αγνοήσουμε αφού το φως στην ατμόσφαιρα είναι τυχαίως πολωμένο.

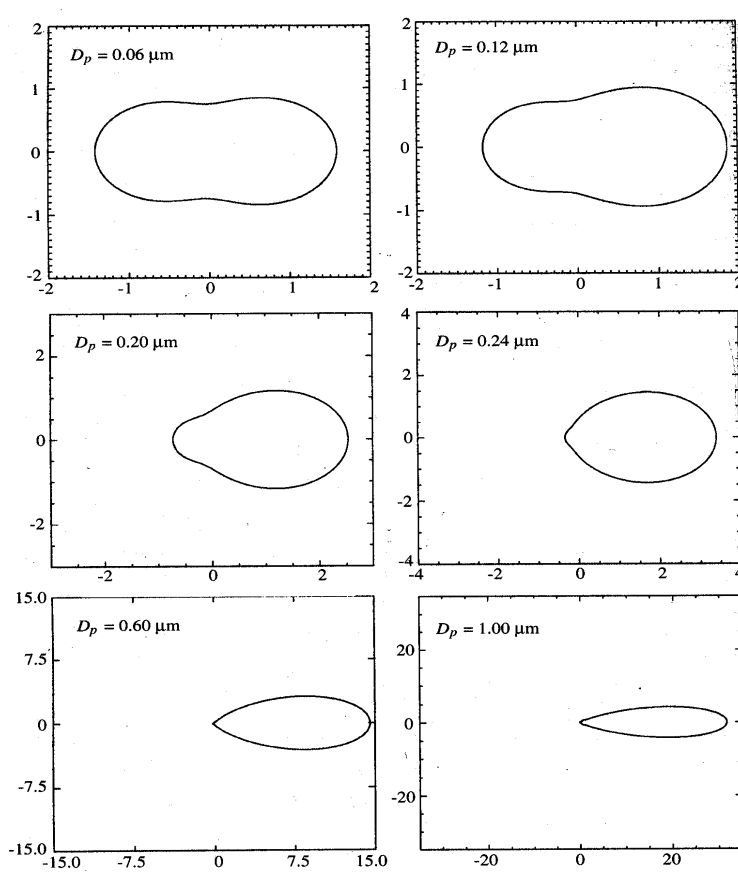
Τύπος αερολύματος	$b_{\text{scat}}(\text{Mm}^{-1})$	$b_{\text{abs}}(\text{Mm}^{-1})$	ω	Βιβλιογραφική Αναφορά
Αστικό	30 – 300	25 - 120	0.50 – 0.85	Waggoner et al. (1981)
Ηπειρωτικό	10 - 100	1 -10	0.80 – 0.95	Sheridan et al. (1998)
Θαλάσσιο	10 - 50	1 - 5	0.90 – 1.00	Sheridan et al. (1998)
Πολικό	0.2 – 2	0 0.1 – 2.0	0.90 – 1.00	Sheridan et al. (1998)

Πίνακας 4.1.2.1: Τυπικές τιμές συντελεστή σκέδασης και απορρόφησης για διάφορα είδη αερολυμάτων

Στην Εικόνα 4.1.2.7 παρουσιάζονται οι παράμετροι φάσεις για σωματίδια θειικού αμμωνίου, για μήκος κύματος ακτινοβολίας 550 nm και διάφορα μεγέθη σωματιδίων. Η προσπίπτουσα ακτίνα στο σωματίδιο εισέρχεται από τα αριστερά.



Εικόνα 4.1.2.6: Σκέδαση φωτός από σωματίδιο. Η γωνία σκέδασης υπολογίζεται ως προς τη διεύθυνση της προσπίπτουσας ακτίνας.



Εικόνα 4.1.2.7: Συνάρτηση φάσης για ακτινοβολία 550nm και για διάφορα μεγέθη σωματιδίων θεικού αμμωνίου.

Παρατηρούμε ότι όσο μικρότερο το σωματίδιο τόσο πιο έντονα σκεδάζεται το φως προς κάθε κατεύθυνση, ενώ για μεγάλα σωματίδια το φως σκεδάζεται περισσότερο προς τα μπροστά. Μέσω της συνάρτησης φάσης μπορούμε να ορίσουμε και άλλες ποσότητες που μας επιτρέπουν να περιγράψουμε την κατανομή της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας ένα αιώρημα. Η παράμετρος ασυμμετρίας g που είναι αδιάστατο μέγεθος και δίνεται από τη σχέση:

$$g = \frac{1}{2} \int_0^\pi P(\theta) \cos \theta \sin \theta d\theta \quad (31)$$

Η σχέση για το g είναι τέτοια ώστε $g=1$ όταν το φως σκεδάζεται πλήρως σε γωνία $\theta=0^\circ$, δηλαδή εμπρός, $g = -1$ όταν $\theta=180^\circ$, δηλαδή πίσω, ενώ $g = 0$ για ένα σωματίδιο το οποίο σκεδάζει το φως ισοτροπικά. Γενικότερα, θετική τιμή για το g υποδηλώνει ότι το σωματίδιο σκεδάζει το φως περισσότερο μπροστά, ενώ αρνητική τιμή για το g ότι σκεδάζει περισσότερο προς τα πίσω.

Είναι χρήσιμο κάποιες φορές να αναπαρίσταται ο συντελεστής απόσβεσης b_{ext} ως απευθείας συνάρτηση του μήκους κύματος ώστε να μπορεί να εκφραστεί απευθείας η εξάρτηση των οπτικών ιδιοτήτων από το μήκος κύματος:

$$b_{ext} \approx \lambda^{-\alpha} \quad (32)$$

Το α ονομάζεται εκθέτης ή παράμετρος Ångström (Ångström Exponent), είναι ένα μέτρο προσδιορισμού της κατανομής μεγέθους και ορίζεται ως:

$$\alpha = - \frac{d \log b_{ext}}{d \log \lambda} \quad (33)$$

Γενικά μεγάλες τιμές του α απαντώνται κυρίως για μικρά σωματίδια, τυπικές τιμές για υπέρλεπτα σωματίδια θεωρούνται ανάμεσα στο δύο και στο τέσσερα, ενώ για μεγάλα σωματίδια η παράμετρος Ångström κυμαίνεται ανάμεσα στο μηδέν και το ένα. Τα σωματίδια αιθάλης παρουσιάζουν τιμές περίπου στο 2 ενώ τιμές κοντά στο 0 είναι χαρακτηριστικές για σωματίδια σκόνης.

4.1.3 Σωματιδιακό Οπτικό Πάχος

Σύμφωνα με το νόμο των Beer – Lambert κατά τη διέλευση μιας ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολίας έντασης I_0 μέσα από ένα οπτικά ενεργό υλικό πάχους z , η ένταση της ακτινοβολίας θα εξασθενίσει εκθετικά ως προς το πάχος και το συντελεστή απόσβεσης:

$$I = I_0 \exp\left(- \int_0^z b_{ext} dz \right) \quad (34)$$

Ο νόμος αυτός βρίσκει εφαρμογή στην ατμόσφαιρα. Οπτικό πάχος στην ατμόσφαιρα τ , ορίζουμε το ολοκλήρωμα του συντελεστή απόσβεσης ως προς την κατακόρυφη απόσταση :

$$\tau = \int_0^z b_{ext} dz \quad (35)$$

Η απόσβεση στην ατμόσφαιρα μπορεί να αναλυθεί σε δύο συνιστώσες. Στην απόσβεση από μόρια και στην απόσβεση από σωματίδια:

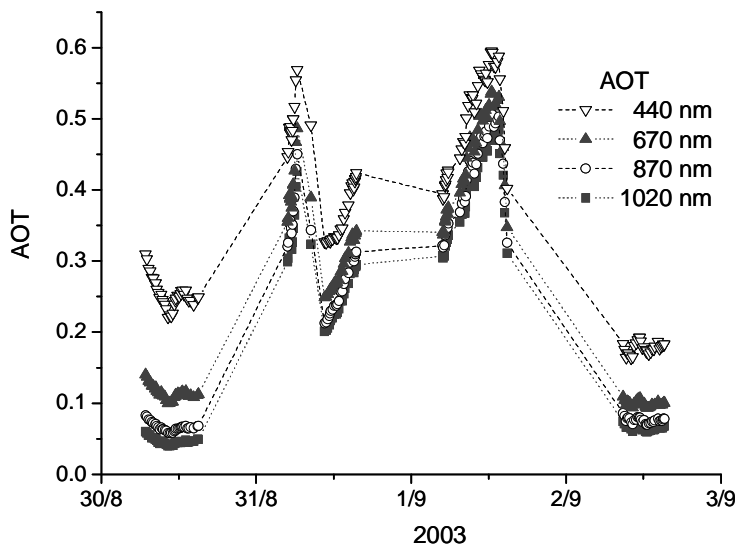
$$b_{ext} = b_{ext(g)} + b_{ext(p)} \quad (36)$$

Το οπτικό πάχος που αποδίδεται μόνο στα σωματίδια ονομάζεται σωματιδιακό οπτικό πάχος (Aerosol Optical Thickness - AOT) και υποδηλώνει την εξασθένιση της έντασης μια δέσμης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας καθώς διέρχεται διαμέσου ενός στρώματος πάχους z στην ατμόσφαιρα λόγω της αλληλεπίδρασης της με τα σωματίδια που περιέχονται στο στρώμα αυτό.

$$AOT = \int_0^z b_{ext(p)} dz \quad (37)$$

Το AOT εξαρτάται από το μήκος κύματος και έχει μεγαλύτερες τιμές για μικρά μήκη κύματος. Όπως έχουμε ήδη αναφέρει, τα σωματίδια μικρού μεγέθους αποσβένουν πιο έντονα την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (Εικόνα 4.1.2.5). Η απόσβεση της ακτινοβολίας δε, γίνεται εντονότερη για τιμές της παραμέτρου μεγέθους που

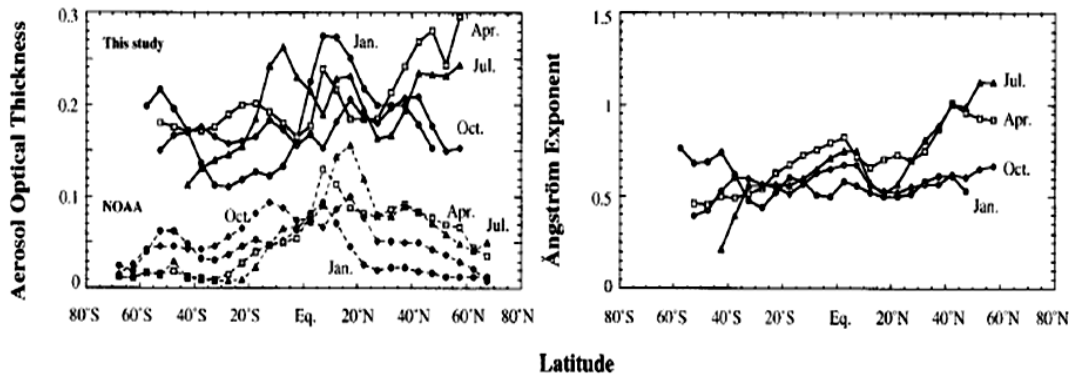
πλησιάζουν το ένα. Αυξανόμενου του μήκους κύματος λοιπόν, μειώνεται και η ικανότητα ενός σωματιδιακού πληθυσμού να αποσβένει την ακτινοβολία. Κατά συνέπεια στην περιοχή του υπέρυθρου η ατμόσφαιρα συμπεριφέρεται ως διαφανές μέσο και αλληλεπιδρά με την ηλιακή ακτινοβολία κατά κύριο λόγο στην περιοχή του ορατού. Στην περίπτωση όμως που υπάρχει έντονη παρουσία σωματιδίων ορυκτής σκόνης η εξάρτηση του AOT από το μήκος κύματος εξασθενεί και παρατηρούνται εφάμιλλες τιμές από το υπέρυθρο ως και το υπεριώδες, αφού παρά το μέγεθός τους τα εν λόγω σωματίδια έχουν την τάση να απορροφούν έντονα τα μικρά μήκη κύματος [Alfaro et al.,2004]. Στην Εικόνα (4.1.3.1) παρουσιάζεται η χρονική εξέλιξη του AOT για διάφορα μήκη κύματος στις Κάτω Γούβες της Κρήτης, πριν, κατά τη διάρκεια και μετά από ένα επεισόδιο σκόνης που έλαβε χώρα την 1/9/2003. Παρατηρούμε την απόκλιση που παρουσιάζεται στις τιμές του AOT για τα διάφορα μήκη κύματος πριν και μετά το επεισόδιο. Κατά τη διάρκεια του επεισοδίου όμως, παρουσία των σωματιδίων σκόνης οι διαφορές για τα διάφορα μήκη κύματος αμβλύνονται.



Εικόνα 4.1.3.1: AOT κατά τη διάρκεια ενός επεισοδίου σκόνης στην Κρήτη για τέσσερα μήκη κύματος, 440, 670, 870 και 1020 nm.

Η μελέτη του οπτικού πάχους σε συνάρτηση με την παράμετρο Ångström σε παγκόσμια κλίμακα παρέχει σημαντικές πληροφορίες για τη συνεισφορά των σωματιδίων ανθρωπογενούς προέλευσης στις οπτικές ιδιότητες της ατμόσφαιρας.

Εικάζεται ότι αν και αποτελούν ένα μικρό ποσοστό της συνολικής σωματιδιακής μάζας, συνεισφέρουν περί το μισό στο μέσο AOT [Seinfeld and Pandis, 1998].



Εικόνα 4.1.3.2: AOT και παράμετρος Ångström ανά γεωγραφικό πλάτος και για τέσσερις διαφορετικές περιόδους το χρόνο [[Higurashi and Nakajima, 1999].

Η ανάλυση δορυφορικών δεδομένων (Advanced Very High Resolution Radiometer - AVHRR) έδειξε ότι το μέσο AOT στο Βόρειο Ημισφαίριο είναι μεγαλύτερο από ότι στο Νότιο, ιδίως στα μικρά και μέσα πλάτη και για τις περιόδους του καλοκαιριού και της άνοιξης. Η διαφοροποίηση γίνεται εντονότερη για την παράμετρο Ångström (Εικόνα 4.1.3.2). Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην ύπαρξη έντονης βιομηχανικής δραστηριότητας στο Βόρειο Ημισφαίριο [[Higurashi and Nakajima, 1999].

4.2 Υγροσκοπικότητα αιωρούμενων σωματιδίων

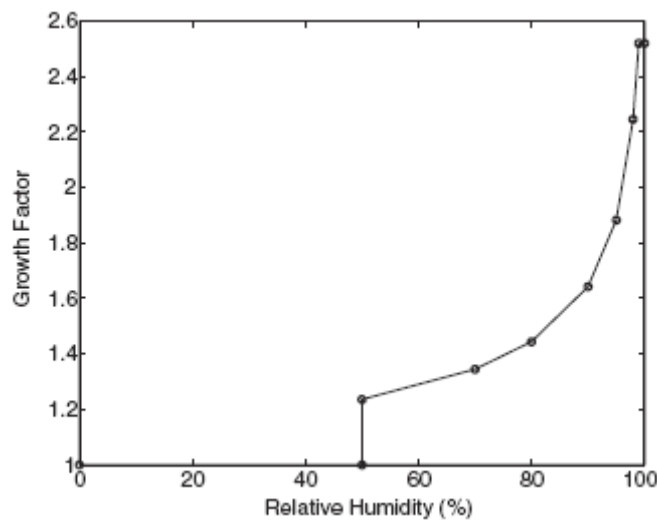
Οι οπτικές ιδιότητες των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα υπολογίζονται συνήθως θεωρώντας τα σφαιρικά και ομογενή χρησιμοποιώντας τη θεωρία Mie. Μια τέτοια υπόθεση όμως μπορεί να εμπεριέχει σημαντικά σφάλματα για τους υπολογισμούς μας. Καθώς ένα αιώρημα απορροφά νερό και μεγαλώνει, στην επιφάνειά του είναι πολύ πιθανό να εμφανιστούν ανωμαλίες που θα μεταβάλλουν τη θεωρούμενη σφαιρικότητα αλλά και την εσωτερική δομή (ομοιογένεια) του σωματιδίου. Επιπλέον, η απορρόφηση νερού επηρεάζει το δείκτη διάθλασης του σωματιδίου καθώς ο δείκτης διάθλασης για το νερό είναι μικρότερος από άλλες ενώσεις. Μια δεδομένη κατανομή μεγέθους δε για τα σωματίδια

μεταβάλλεται, αφού η προσ αύξηση λόγω απορρόφησης νερού διαταράσσει τη μέχρι στιγμή κατανομή. Αν και κάποιες μελέτες έχουν δείξει ότι η εξάρτηση των οπτικών ιδιοτήτων από τη μεταβολή της σχετικής υγρασίας είναι σχετικά ασθενής [π.χ. Boucher and Anderson, 1995] αυτό συμβαίνει κυρίως λόγω του ότι τα μέχρι στιγμής μελετώμενα σωματίδια στο πειραματικό πεδίο περιείχαν περίπου σταθερή ποσότητα νερού. Επιπροσθέτως, ο ρυθμός με τον οποίο απορροφά ένα αερόλυμα νερό καθορίζει σημαντικές ατμοσφαιρικές διεργασίες, όπως ο σχηματισμός νεφών και ομίχλης ενώ επηρεάζει και το ρυθμό των κατακρημνίσεων.

Τα αιωρήματα ανάλογα με τη συνάφειά τους προς το νερό κατανέμονται σε υδρόφοβα, ουδέτερα και υγροσκοπικά. Ανάλογα με τη χημική τους σύσταση αλλά και το μέγεθός τους τα σωματίδια στην ατμόσφαιρα μπορεί να έχουν εντελώς διαφορετική συμπεριφορά σε ένα περιβάλλον πλούσιο σε υδρατμούς. Η αύξηση του μεγέθους ενός αερολύματος ποσοτικοποιείται μέσω του συντελεστή υγροσκοπικής αύξησης (hygroscopic growth factor) G_f :

$$G_f = R_{p,w} / R_{p,d} \quad (38)$$

όπου $R_{p,w}$ η ακτίνα του υγρού σωματιδίου και $R_{p,d}$ η ακτίνα του άνυδρου.



Εικόνα 4.2.1: Τυπική μορφή της εξάρτησης του συντελεστή υγροσκοπικής αύξησης για αερολύματα θειικού αμμωνίου συναρτήσει της σχετικής υγρασίας [d' Almeida, 1991].

Η απορρόφηση νερού από ένα σωματίδιο εξαρτάται άμεσα από την ποσότητα του νερού που υπάρχει στον περιβάλλοντα αέρα που συνήθως εκφράζεται μέσω της σχετικής υγρασίας (Εικόνα 4.2.1). Με τον όρο σχετική υγρασία (h) ορίζουμε την ποσότητα:

$$h = 100 e/e_s \quad (39)$$

Όπου e η τάση των υδρατμών και e_s η τάση κόρου των υδρατμών. Ο λόγος :

$$S = e / e_s(\infty) \quad (40)$$

ονομάζεται αναλογία κόρου ενώ ως υπερκορεσμός ορίζεται η ποσότητα $100x(S-1)\%$.

Ένα νέο σταγονίδιο μπορεί να δημιουργηθεί από συνένωση μόνο μορίων νερού, οπότε λέμε ότι έχουμε ομογενή πυρηνοποίηση ή με τη συμπύκνωση υδρατμών πάνω σε προϋπάρχοντα σωματίδια, οπότε έχουμε ετερογενή πυρηνοποίηση.

Τα μόρια του νερού σε αναλογίες κόρου μικρότερες του ένα συνήθως υπάρχουν είτε μεμονωμένα είτε σε μικρά θραύσματα τα οποία αποτελούνται από δύο, τρία έως τέσσερα μόρια. Πάνω σε αυτά τα θραύσματα, τα οποία τα θεωρούμε πρόδρομα σταγονίδια, γίνεται η προσθήκη μορίων νερού προς το σχηματισμό της σταγόνας

Από θερμοδυναμικούς υπολογισμούς προκύπτει ότι η τάση κόρου υπεράνω μιας σταγόνας καθαρού νερού εξαρτάται από την ακτίνα της και δίνεται από τη σχέση:

$$e_s(r) = e_s(\infty) \exp(2 \sigma v_i / r R_v T) \quad (41)$$

Όπου $e_s(r)$ η τάση κόρου υπεράνω της σταγόνας, $e_s(\infty)$ η τάση κόρου υπεράνω επιπέδου επιφανείας ύδατος, σ η επιφανειακή τάση της σταγόνας, r η ακτίνα της, v_i ο μοριακός όγκος του νερού, T η θερμοκρασία και R_v η σταθερά αερίων για τους υδρατμούς ($R_v = R/18$). Η παραπάνω σχέση ονομάζεται και εξίσωση Kelvin και εκφράζει την αδράνεια που παρουσιάζει η σταγόνα λόγω της καμπυλότητας της. Η αντίστροφη εξάρτηση από την ακτίνα της σταγόνας μας δείχνει ότι όσο μεγαλύτερη η

σταγόνα τόσο πιο εύκολα απορροφά νερό. Ο καθαρός ρυθμός αύξησης μιας σταγόνας ακτίνας r είναι ανάλογος της διαφοράς $e - e_s(r)$, όπου e είναι η πραγματική τάση υδρατμών στον περιβάλλοντα αέρα. Κατά συνέπεια σταγόνες με ακτίνες τέτοιες ώστε $e - e_s(r) < 0$ φθίνουν λόγω εξάτμισης, ενώ εκείνες για τις οποίες $e - e_s(r) > 0$ αυξάνουν λόγω συμπύκνωσης. Η οριακή συνθήκη $e = e_s(r)$ μας δίνει την κρίσιμη τιμή για την ακτίνα του σταγονιδίου r_c , πέραν της οποίας η σταγόνα θα επιβιώσει και θα μεγαλώσει αυθόρμητα, ενώ σταγόνες με μικρότερη ακτίνα θα εξατμιστούν.

Για τη δημιουργία μιας νέας σταγόνας θα πρέπει κατά συνέπεια η αναλογία κόρου να υπερβεί την κρίσιμη τιμή ένα. Σε πραγματικές συνθήκες στην ατμόσφαιρα όμως έχει παρατηρηθεί ότι η δημιουργία σταγονιδίων πραγματοποιείται σε χαμηλότερες τιμές αναλογίας κόρου. Η ομογενής πυρηνοποίηση των υδρατμών στην πραγματικότητα δε συμβαίνει στην ατμόσφαιρα ή συμβαίνει εξαιρετικά σπάνια.

Η συμπύκνωση των υδρατμών για τη δημιουργία σταγονιδίων πάνω σε προϋπάρχοντες πυρήνες συμπύκνωσης (CN – Condensation Nuclei) είναι αυτό που συμβαίνει στην πραγματικότητα στην ατμόσφαιρα. Η ετερογενής πυρηνοποίηση μπορεί να λάβει χώρα πάνω σε ιόντα, σε αδιάλυτα σωματίδια αλλά και σε ευδιάλυτα σωματίδια.

Στην περίπτωση που θεωρήσουμε ότι η σταγόνα είναι ένα αραιό διάλυμα με καθαρό ανόργανο άλας, π.χ. NaCl, η εξίσωση (41) παίρνει τη μορφή :

$$e_s'(r) = e_s(\infty)(1 + a/r - b/r^3) \quad (42)$$

Όπου $e_s'(r)$ είναι η τάση κόρου υπεράνω του διαλύματος. Σ' αυτή την προσεγγιστική μορφή, υπάρχουν δύο ανταγωνιστικοί όροι. Ο όρος a/r είναι ο όρος καμπυλότητας και εκφράζει την αύξηση της τάσης κόρου υπεράνω μιας σταγόνας ακτίνας r σε σχέση με την τάση κόρου υπεράνω επιπέδου επιφανείας. Η σταθερά a , όπως εξάγεται από τη σχέση (43) ισούται με:

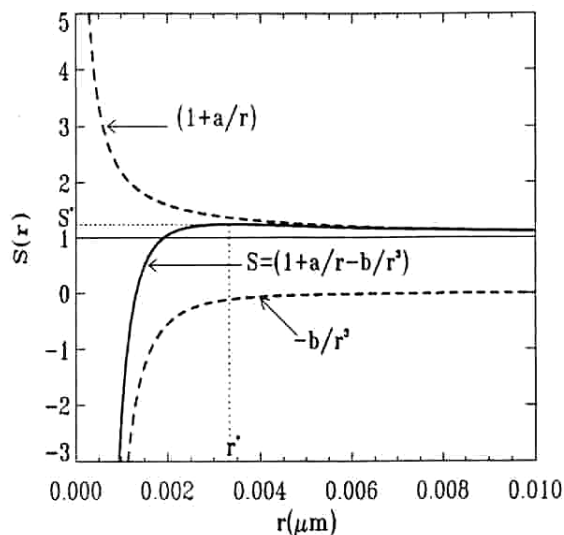
$$a = 2 \sigma M_w / R_v \rho_w T. \quad (43)$$

όπου M_w είναι το μοριακό βάρος του νερού και ρ_w η πυκνότητα του νερού. Ο όρος b/r^3 ονομάζεται όρος διαλύματος (όρος Raoult), έχει αντίθετο αποτέλεσμα και

αντιπροσωπεύει την επίδραση της διαλυμένης ουσίας επί της τάσης κόρου του διαλύτη και η σταθερά b ισούται με

$$b=3i \mu_v M / 4 \pi \rho \mu_s \quad (44)$$

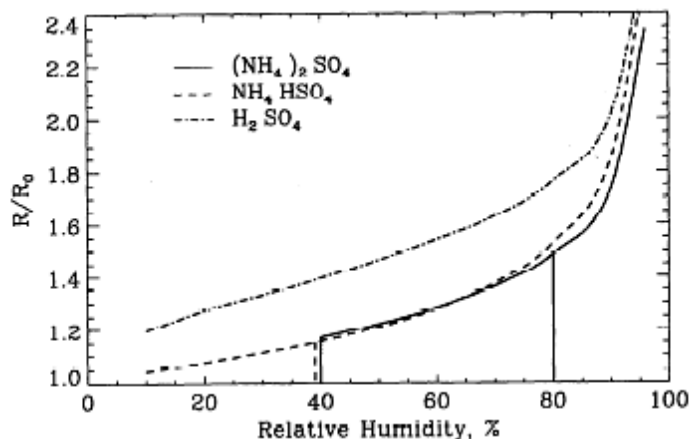
όπου i ο βαθμός ιοντικής διάσπασης, μ_v το μοριακό βάρος του νερού, μ_s το μοριακό βάρος της διαλυμένης ουσίας, M η μάζα της διαλυμένης ουσίας μέσα στο διάλυμα και ρ η πυκνότητα της σταγόνας. Για δεδομένες τιμές των T, M και μ_s η σχέση (43) περιγράφει την εξάρτηση της τάσης κόρου από το μέγεθος του σταγονιδίου [Köhler, 1936] και η καμπύλη που προκύπτει ονομάζεται καμπύλη Köhler. Αν συμβολίσουμε με e την τάση των υδρατμών στον περιβάλλοντα της σταγόνας αέρα, τότε όταν $e=e_s(\infty)$ λέμε ότι έχουμε κορεσμό ενώ όταν έχουμε $e>e_s(\infty)$ έχουμε υπερκορεσμό. Συνήθως η καμπύλη Köhler δίνεται είτε ως προς την αναλογία κόρου ή ως προς τον υπερκορεσμό. Μια τυπική μορφή αυτής της καμπύλης δίνεται στο Εικόνα 4.2.2, όπου παρουσιάζεται η ακτίνα ενός σταγονιδίου συναρτήσει της αναλογίας κόρου. Πέραν της καμπύλης Köhler αναπαρίστανται γραφικά και οι δύο ανταγωνιστικοί όροι, ο όρος Raoult και ο όρος Kelvin. Παρατηρούμε ότι για πολύ μικρά σωματίδια υπερισχύει ο όρος Kelvin, ενώ αυξανόμενου του μεγέθους υπερισχύει ο όρος Raoult.



Εικόνα 4.2.2 : Τυπική μορφή καμπύλης Köhler. Στο διάγραμμα παρουσιάζονται ενδεικτικά οι ανταγωνιστικοί όροι καμπυλότητας και διαλυτότητας.

Παρατηρούμε ότι για την αύξηση της ακτίνας της σταγόνας πρέπει να αυξηθεί η αναλογία κόρου (άρα και ο υπερκορεσμός), δηλαδή πρέπει να αυξηθεί η τάση των υδρατμών, τουλάχιστον μέχρι το μέγιστο της καμπύλης (r', S'). Από εκεί και πέρα, για να αυξηθεί το μέγεθος της σταγόνας δεν είναι αναγκαία περαιτέρω αύξηση του υπερκορεσμού. Εάν παραμείνει λίγο πάνω από την τιμή S' η σταγόνα θα συνεχίσει να μεγαλώνει, θεωρητικά επ' άοριστο, γιατί καθώς το μέγεθός της αυξάνει, η τάση κόρου στην επιφάνεια της συνεχώς ελαττώνεται. Αν μια σταγόνα περάσει το σημείο (r', S') στο διάγραμμα, τότε λέμε ότι έχει ενεργοποιηθεί και μπορεί να αυξάνει το μέγεθός της απορροφώντας νερό αυθόρμητα.

Σε χαμηλή σχετική υγρασία τα αιωρούμενα σωματίδια που περιέχουν ανόργανα άλατα είναι στη στερεή φάση και αυξανόμενης της σχετικής υγρασίας παραμένουν στερεά μέχρι μιας κρίσιμης τιμής που ονομάζεται σχετική υγρασία υγροποίησης (Deliquescence Relative Humidity –DRH) και εξαρτάται από τη χημική τους σύσταση. Σε αυτό το σημείο το σωματίδιο απορροφά αυθόρμητα νερό και μετετρέπεται σε κορεσμένο υδατικό διάλυμα ενώ η περαιτέρω απορρόφηση νερού περιγράφεται από την εξίσωση Köhler. Καθώς μειώνεται η σχετική υγρασία το σημείο στο οποίο το σωματίδιο ξαναγίνεται στερεό και ανακτά την κρυσταλλική του δομή ονομάζεται σημείο κρυσταλλοποίησης και βρίσκεται σε αρκετά χαμηλότερη σχετική υγρασία από το DRH. Στην Εικόνα 4.2.3 παρουσιάζονται τυπικές καμπύλες υγροσκοπικής αύξησης για τρεις ενώσεις ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4SO_4 και H_2SO_4) που απαντώνται ευρέως σε ατμοσφαιρικά αερολύματα [Tang and Munkelwitz, 1994]. Οι κάθετες γραμμές επισημαίνουν το σημείο υγροποίησης και κρυσταλλοποίησης για κάθε άλας, με το σημείο κρυσταλλοποίησης να εμφανίζεται σε μικρότερη RH. Υπάρχουν είδη αερολυμάτων που αποτελούνται από ενώσεις ιδιαίτερα υγροσκοπικές και δεν υπόκεινται στην παραπάνω συμπεριφορά, αλλά η απορρόφηση νερού γίνεται ομαλά αυξανόμενης της σχετικής υγρασίας, όπως για παράδειγμα το H_2SO_4 στην Εικόνα 4.2.3.



Εικόνα 4.2.3 : Παράγοντες υγροσκοπικής αύξησης συναρτήσει της σχετικής υγρασίας για αερολύματα που περιέχουν α) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, β) NH_4HSO_4 και γ) H_2SO_4 [Tang, I. N. and H. R. Munkelwitz, 1994].

Θεωρώντας την ύπαρξη οργανικών ενώσεων μέσα στο διάλυμα που αποτελεί το σταγονίδιο, πρέπει να τροποποιηθεί η εξίσωση Köhler ώστε να συμπεριλάβει την επίδραση αυτών στην αύξηση του μεγέθους του σταγονιδίου [Köhler, 1936; Shulman et al, 1996].

$$e_s'(r) = e_s(\infty)(1 + a/r - (b_{\text{org}} + b_{\text{anorg}})/r^3) \quad (44)$$

Όπως παρατηρούμε, η διαφοροποίηση της παραπάνω σχέσης με τη σχέση που περιγράφει την επίδραση μόνο ανόργανων ενώσεων είναι ο όρος b_{org}/r^3 , όπου b_{org} θα δίνεται από τη σχέση:

$$b_{\text{org}} = 3 I \mu_v M_{\text{org}} X_{\text{org}} / 4\pi \rho \mu_{\text{org}} \quad (45)$$

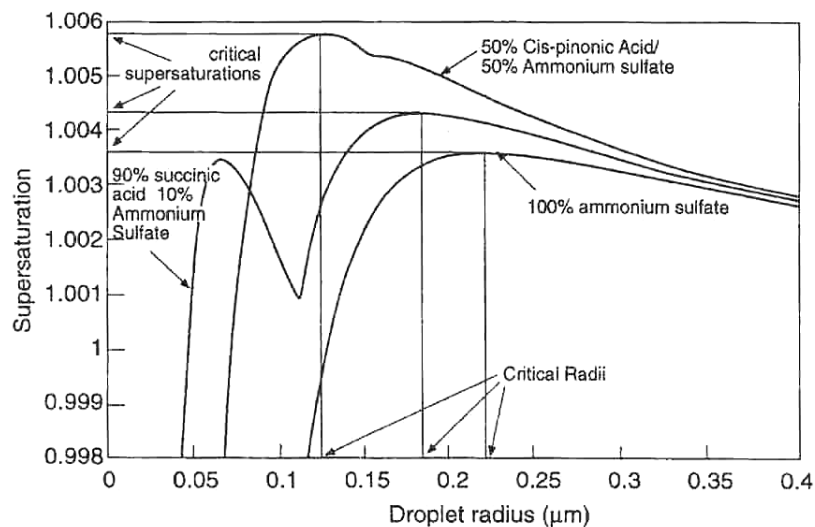
και X_{org} το ποσοστό των mole της οργανικής ύλης που διαλύεται.

Ένας πιθανός τρόπος με τον οποίο οι οργανικές ενώσεις επηρεάζουν την πυρηνοποίηση είναι με τη δημιουργία μιας λεπτής επίστρωσης (film) από οργανική ύλη γύρω από ένα σταγονίδιο ή ένα άνυδρο σωματίδιο. Ανάλογα με τη μοριακή δομή της οργανικής επικάλυψης αλλά και το είδος του σωματιδίου, το επίστρωμα μπορεί να μεταβάλλει τις υγροσκοπικές ιδιότητες προς κάθε κατεύθυνση. Έτσι, υγροσκοπικά σωματίδια, όπως το NaCl, παρουσιάζουν μειωμένη απορρόφηση νερού και κατά

συνέπεια μείωση στο ρυθμό αύξησής τους όταν επικαλυφθούν με οργανικές ενώσεις, αν και έχει σημειωθεί ότι για να παρατηρηθεί τέτοια συμπεριφορά πρέπει να υπάρχει επικάλυψη του NaCl με μεγάλες ποσότητες οργανικής ύλης ώστε να επηρεασθεί η απορρόφηση νερού [Hansson et al,1998]. Απ' την άλλη, σωματίδια που αποτελούνται από υδρόφοβες ενώσεις (π.χ. αιθάλη), μπορεί να παρουσιάσουν αυξημένη υγροσκοπικότητα όταν επικαλυφθούν με συγκεκριμένες οργανικές ενώσεις. Ενδείξεις για την ύπαρξη τέτοιων οργανικών επιστρώσεων έχουν δώσει ηλεκτρονικές μικρογραφίες [Husar and Shu,1975].

Ένας δεύτερος μηχανισμός που μπορούν οργανικές ενώσεις να επηρεάσουν τα χαρακτηριστικά αύξησης των σταγονιδίων είναι μέσω της ελάττωσης της επιφανειακής τάσης. Παρουσία μορίων με πολικές ομάδες στα άκρα μακριών οργανικών αλυσίδων στη διεπιφάνεια αιωρήματος – περιβάλλοντα αέρα, μπορεί να ελαττωθεί η επιφανειακή τάση των σταγονιδίων. Τα μόρια αυτά προσανατολίζονται έτσι ώστε τα πολικά (υγροσκοπικά) άκρα να βρίσκονται μέσα στο σταγονίδιο, ενώ τα μη πολικά (υγροφοβικά) άκρα να αιωρούνται μακριά από την επιφάνεια του αιωρήματος. Το ποσοστό που μειώνεται η επιφανειακή τάση εξαρτάται από τη μοριακή δομή των οργανικών μορίων, την ποσότητά τους και από το ποσοστό αυτών που παραμένει ενεργό στην επιφάνεια χωρίς να διαλυθεί. Σύμφωνα με μετρήσεις των Shulman et al [1996] για πέντε οργανικά διοξεία με ευθεία αλυσίδα, βρέθηκε μια γενική μείωση της τάσης αυξανόμενης της συγκέντρωσης των οργανικών και η μείωση αυτή γινόταν εντονότερη όσο μεγαλύτερο ήταν το μοριακό τους βάρος.

Σημαντικό ρόλο στην αύξηση του μεγέθους των αιωρημάτων φαίνεται να έχει και η διαλυτότητα που παρουσιάζουν οι οργανικές ενώσεις. Για να μπορέσουμε να δούμε την επίδραση της διαλυτότητας αλλά και της επιφανειακής τάσης στην εξέλιξη ενός σταγονιδίου, η καμπύλη Köhler είναι αρκετά διαφωτιστική. Στην Εικόνα 4.2.4 αντιπαρατίθενται οι καμπύλες για σωματίδια με διαφορετική σύνθεση: α) 100% θειικό αμμώνιο, β) 90% σουκινικό οξύ, 10% θειικό αμμώνιο και γ) 50% cis – πινονικό οξύ, 50% θειικό αμμώνιο.



Εικόνα 4.2.4 : Καμπύλες Köhler για σωματίδια αρχικής ακτίνας 0.03 μm με διαφορετική σύσταση α)100% θειικό αμμώνιο, β)90% σουκινικό οξύ, 10% θειικό αμμώνιο και γ) 50% cis – πινονικό οξύ, 50% θειικό αμμώνιο [Shulman, 1996].

Μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι για το καθαρό άλας η καμπύλη παρουσιάζει ένα μέγιστο, ενώ οι άλλες δύο καμπύλες παρουσιάζουν δύο τοπικά μέγιστα και κοιλά. Αυτή η διαφοροποίηση οφείλεται στη σταδιακή διάλυση της οργανικής ύλης καθώς το σταγονίδιο μεγαλώνει. Το μέγεθος αυτής της διαφοροποίησης εξαρτάται από τη διαλυτότητα αλλά και από την ποσότητα της οργανικής ύλης που εμπεριέχεται στο σταγονίδιο. Η κρίσιμη τιμή για τον υπερκορεσμό αυξάνεται καθώς μειώνεται η διαλυτότητα και καθώς αυξάνεται το ποσοστό του ανυδρου σωματιδίου που αποτελείται από οργανικές ενώσεις. Παρά ταύτα, αν η οργανική ύλη είναι επιφανειακά ενεργός, και όσο μικρότερη η διαλυτότητα της τόσο ενεργότερη είναι, μειώνει την επιφανειακή τάση, άρα και την κρίσιμη τιμή για τον υπερκορεσμό. Η προσθήκη πάντως οργανικών ενώσεων έχει γενικά ως αποτέλεσμα τη μείωση της κρίσιμης ακτίνας πέραν της οποίας ενεργοποιείται η σταγόνα.

5. Επίδραση των αερολυμάτων στο κλίμα

Στην ατμόσφαιρα της γης μπορούμε να θεωρήσουμε δύο βασικές ακτινικές ροές που αντιπροσωπεύουν την εισερχόμενη ροή ακτινοβολίας προς την επιφάνεια της Γης και την εξερχόμενη προς το διάστημα ακτινοβολία αντίστοιχα. Η εισερχόμενη ακτινοβολία αποτελείται από μήκη κύματος που κυμαίνονται από το υπέρυθρο μέχρι το υπεριώδες και προκαλεί θέρμανση της ατμόσφαιρας ενώ η εξερχόμενη είναι η επανεκπεμπόμενη από την επιφάνεια της γης θερμική (υπέρυθρη) ακτινοβολία και προκαλεί ψύξη.

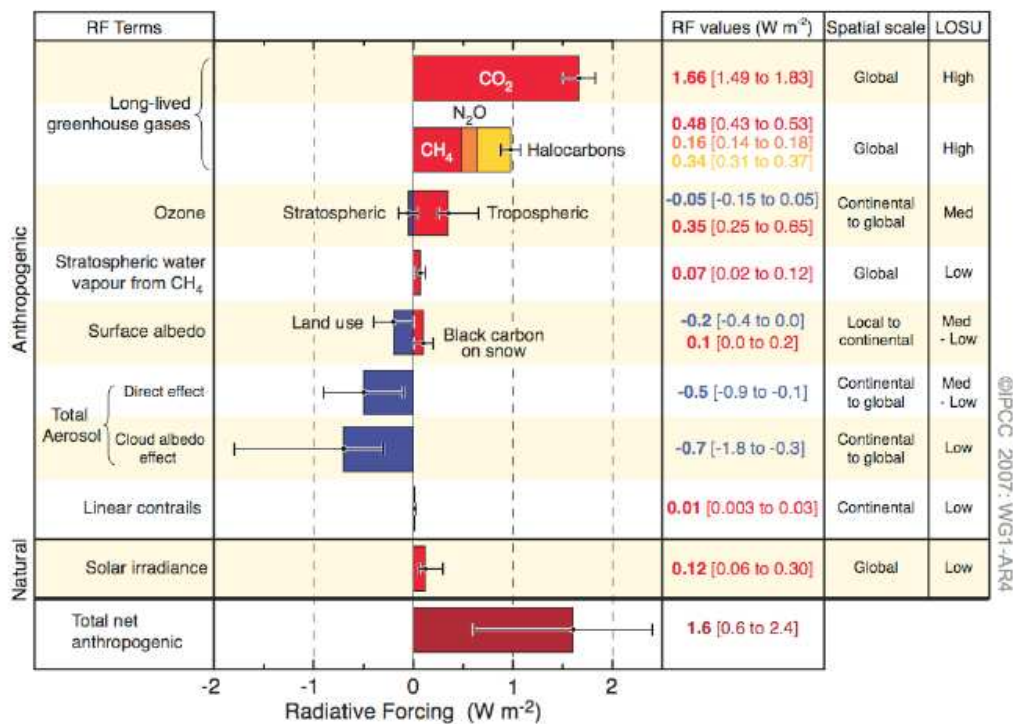
Ως ενεργειακή διαταραχή στην ατμόσφαιρα ορίζουμε τη μεταβολή στη συνολική ροή ακτινοβολίας στην τροπόπαυση λόγω μιας προκαθορισμένης διαταραχής σε μία συγκεκριμένη ατμοσφαιρική παράμετρο διατηρώντας όλες τις υπόλοιπες σταθερές και αφού οι στρατοσφαιρικές θερμοκρασίες έχουν μεταβληθεί ώστε να επέλθει ισορροπία. Η ενεργειακή διαταραχή μπορεί να προέρχεται από εξωγενείς παράγοντες, όπως η μεταβολή της ηλιακής δραστηριότητας, ή ενδογενείς παράγοντες, π.χ. η ηφαιστειακή δραστηριότητα. Οι αλλαγές στη σύσταση της ατμόσφαιρας αποτελούν το σημαντικότερο ενδογενή παράγοντα. Μεταβολές στη συγκέντρωση των θερμοκηπικών αερίων ή στη συνολική σωματιδιακή μάζα επηρεάζουν το ενεργειακό ισοζύγιο και κατά συνέπεια το κλίμα της Γης. Στην κορυφή της ατμόσφαιρας η εισερχόμενη ροή ακτινοβολίας υπολογίζεται ότι κυμαίνεται ανάμεσα στα 1365 Wm^{-2} και τα 1372 Wm^{-2} . Ελάττωση αυτής της ακτινοβολίας συνεπάγεται ψύξη ενώ αύξησή της θέρμανση του πλανήτη.

Τα αέρια του θερμοκηπίου αλληλεπιδρούν ελάχιστα με την εισερχόμενη ακτινοβολία στην τροπόσφαιρα αλλά μαζί με τα σύννεφα απορροφούν μεγάλο μέρος της υπέρυθρης ακτινοβολίας που εκπέμπεται από την επιφάνεια της Γης. Έτσι μέρος της εκπεμπόμενης θερμικής ενέργειας παγιδεύεται και προκαλείται το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Σε συνθήκες καθαρού ουρανού, όπου δεν υπάρχουν σύννεφα, περίπου το 60 – 70% του φαινομένου που αποδίδεται σε φυσικούς παράγοντες, αποδίδεται στους υδρατμούς. Το επόμενο σε σπουδαιότητα είναι το διοξείδιο του άνθρακα και ακολουθούν το μεθάνιο και το όζον. Οι ανθρώπινες δραστηριότητες είχαν ως αποτέλεσμα όμως την ανατροπή των ισορροπιών. Υπολογίζεται ότι τα τελευταία

εκατό χρόνια το διοξείδιο του άνθρακα στην ατμόσφαιρα έχει αυξηθεί περίπου 25% λόγω καύσεων βιομάζας ή ορυκτών καυσίμων [IPCC, 2007]. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της μέσης παγκόσμιας θερμοκρασίας στην επιφάνεια κατά ένα βαθμό Kelvin.

Σε αντίθεση με τα θερμοκηπικά αέρια, τα αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα αλληλεπιδρούν κυρίως με την εισερχόμενη ακτινοβολία και λιγότερο με την εξερχόμενη. Τα αερολύματα έχουν επίδραση στο ενεργειακό ισοζύγιο του συστήματος Γη – ατμόσφαιρα με δύο διαφορετικούς τρόπους. Ο πρώτος, που καλείται άμεση επίδραση (direct climate forcing), αναφέρεται στην απευθείας αλληλεπίδραση των σωματιδίων με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία σκεδάζοντας και απορροφώντας την και στην απευθείας μεταβολή του ενεργειακού ισοζυγίου στην ατμόσφαιρα. Ο δεύτερος είναι η έμμεση επίδραση των αερολυμάτων στο κλίμα (indirect climate forcing) και αναφέρεται στη μεταβολή των μικροφυσικών ιδιοτήτων των νεφών και κατά συνέπεια των οπτικών τους ιδιοτήτων και του χρόνου ζωής τους. Εικάζεται ότι η συνολική επίδραση των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα είναι σε θέση να εξισορροπήσει την ενεργειακή διαταραχή που προκαλείται από την αύξηση των συγκεντρώσεων των θερμοκηπικών αερίων.

Στην Εικόνα 5.1 παρουσιάζεται η παγκόσμια μεταβολή του ενεργειακού ισοζυγίου από την προβιομηχανική εποχή μέχρι σήμερα που έχει προκληθεί από διάφορες ανθρωπογενείς και φυσικές διεργασίες, ενώ με τις ράβδους σφάλματος αναπαρίσταται το επίπεδο εμπιστοσύνης σε αυτούς τους υπολογισμούς. Μπορούμε να παρατηρήσουμε ανάλογα με το τη συνεισφορά τους, τα αερολύματα χαρακτηρίζονται από πολύ μεγάλη αβεβαιότητα.



Εικόνα 5.1 Εκτιμήσεις παγκοσμίων μέσων ενεργειακών μεταβολών κατά την διάρκεια των τελευταίων 250 ετών (IPCC 2007). Οι ράβδοι αναπαριστούν τις καλύτερες εκτιμήσεις και οι κατακόρυφες γραμμές την κλίμακα αβεβαιότητας.

5.1 Άμεση επίδραση στο κλίμα

Τα αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα σκεδάζουν και απορροφούν την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία και η άμεση επίδρασή τους στο κλίμα εξαρτάται από τη συνεισφορά του κάθε μηχανισμού στη συνολική εξασθένιση της ακτινοβολίας δηλαδή από το SSA. Θεωρώντας σωματίδια για τα οποία το SSA είναι ένα, δηλαδή σωματίδια τα οποία δεν απορροφούν, το πρόσημο της ενεργειακής διαταραχής που προκαλούν έχει αρνητικό πρόσημο, δηλαδή μειώνουν την καθαρή ροή ακτινοβολίας και κατά συνέπεια προκαλούν ψύξη. Για σωματίδια όμως που επιπλέον της σκέδασης απορροφούν και το SSA είναι μικρότερο της μονάδας, το οποίο αποτελεί και τη ρεαλιστική θεώρηση, υπάρχει μία κρίσιμη τιμή του SSA ανάλογα με την ανακλαστικότητα της υποκείμενης των σωματιδίων επιφάνειας που η επίδρασή τους οδηγεί σε θέρμανση [Chung and Seinfeld, 2002]. Τέτοια περίπτωση εικάζεται ότι είναι οι περιοχές της ανατολικής Κίνας όπου οι ανθρωπογενείς εκπομπές μαύρου άνθρακα λόγω καύσης βιομάζας σε συνδυασμό με την υψηλή ανακλαστικότητα των

ερήμων μπορεί να έχουν ως αποτέλεσμα θετικό πρόσημο στην ενεργειακή τους διαταραχή.

Αν επιπλέον θεωρήσουμε ένα σωματιδιακό πληθυσμό που αποσβένει την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία ταυτόχρονα σκεδάζοντας και απορροφώντας, η επίδραση θα εξαρτάται από την κατάσταση ανάμιξης των υλικών που απορροφούν (π.χ. αιθάλη) και αυτών που σκεδάζουν (π.χ. θειικό αμμώνιο). Θεωρώντας ότι και τα δύο υλικά είναι αναμεμιγμένα σε όλα τα σωματίδια η συμπεριφορά του πληθυσμού είναι εν δυνάμει τελείως διαφορετική από ότι αν θεωρήσουμε ότι υπάρχουν διαχωρισμένα σωματίδια που αμιγώς σκεδάζουν και αμιγώς απορροφούν.

Η άμεση επίδραση εξαρτάται και από την παρουσία νεφών στην ατμόσφαιρα. Γενικά αερολύματα θα υπάρχουν πάνω, κάτω αλλά και μέσα στα σύννεφα. Θεωρώντας ένα τυχαίο σωματιδιακό πληθυσμό, η σχετική θέση του κύριου όγκου των σωματιδίων ως προς το νέφος αλλάζει εντελώς το μέγεθος της επίδρασης. Αν βρίσκονται κάτω από τα σύννεφα τότε ένα μεγάλο μέρος της ακτινοβολίας θα ανακλαστεί από την επιφάνεια των νεφών προτού αλληλεπιδράσει με τα σωματίδια. Στην αντίθετη περίπτωση, τα αερολύματα θα αλληλεπιδράσουν όχι μόνο με το σύνολο της απευθείας προσπίπτουσας ακτινοβολίας αλλά και με αυτή που έχει ανακλαστεί από τα σύννεφα που βρίσκονται από κάτω. Στην ατμόσφαιρα όπου τα σύννεφα βρίσκονται συνήθως σε ύψος ενός χιλιομέτρου ή και υψηλότερα τα αιωρούμενα σωματίδια βρίσκονται συνήθως κάτω από το στρώμα των νεφών. Η άμεση επίδραση εξαρτάται και από τη σχετική υγρασία στην ατμόσφαιρα. Αιωρούμενα σωματίδια που παρουσιάζουν υγροσκοπική συμπεριφορά απορροφούν νερό με αποτέλεσμα τη μεταβολή της χημικής τους σύστασης και του μεγέθους τους και κατά συνέπεια και των οπτικών τους ιδιοτήτων.

Για να εκτιμηθεί ποσοτικά η άμεση επίδραση των αιωρούμενων σωματιδίων σε υπολογιστικά μοντέλα προσομοιώσεων συνήθως χρησιμοποιούνται τρεις παράμετροι για να περιγραφούν οι οπτικές ιδιότητες: ο συντελεστής απόσβεσης που καθορίζει την έκταση της αλληλεπίδρασης με την ακτινοβολία, το SSA για τον προσδιορισμό της συμμετοχής της απορρόφησης στην απόσβεση και η παράμετρος φάσης. Η τελευταία παράμετρος καθορίζει και τη γωνιακή διασπορά του

σκεδαζόμενου φωτός και είναι ιδιαίτερα σημαντική αφού μόνο το φως που σκεδάζεται προς τα πίσω διαφεύγει από την ατμόσφαιρα. Απαραίτητη παράμετρος είναι επίσης και η υγροσκοπικότητα των σωματιδίων, αφού η απορρόφηση νερού από τα ξηρά σωματίδια μπορεί να μεταβάλλει δραστικά τις οπτικές τους ιδιότητες.

Στον Πίνακα 5.1.1 παρατίθενται εκτιμώμενες τιμές της άμεσης επίδρασης των βασικών ειδών αερολυμάτων (αλάτι, σκόνη, αιθάλη, θειικά) στο κλίμα σε μονάδες $W m^{-2}$. Παρατηρούμε ότι η επίδραση σωματιδίων που αποτελούνται από θαλάσσιο αλάτι και θειικά έχει αρνητικό πρόσημο ενώ η επίδραση της αιθάλης (του μαύρου άνθρακα γενικότερα) προκαλεί θέρμανση σε όλες τις μελέτες. Η ορυκτή σκόνη παραταύτα πέραν της μεγάλης αβεβαιότητας που έχει στην απόλυτη τιμή της άμεσης επίδρασης της στο κλίμα, εξακολουθεί να αποτελεί ακόμα αδιευκρίνιστο και το ίδιο το πρόσημο της επίδρασης αυτής. Αξιοσημείωτη είναι αβεβαιότητα που χαρακτηρίζει τους υπολογισμούς της ενεργειακής διαταραχής για όλα τα είδη αερολυμάτων, ενδεικτική της πολυπλοκότητας που χαρακτηρίζει τέτοιους υπολογισμούς.

5.2 Εμμεση επίδραση των αερολυμάτων στο κλίμα

Πέραν της άμεσης επίδρασης στο κλίμα του πλανήτη, τα αερολύματα επιδρούν στο κλίμα και εμμέσως, δρώντας ως υγροσκοπικοί πυρήνες ή πυρήνες συμπύκνωσης νεφών (CCN), συμπυκνώνοντας τους υδρατμούς σε σταγονίδια τα οποία σχηματίζουν τα νέφη. Σωματίδια που μπορούν να δράσουν ως CCN είναι υγροσκοπικά σωματίδια όπως το θαλασσινό άλας και τα θειικά σωματίδια. Παρά το γεγονός ότι οι CCN θεωρούνταν επί μακράν αποτελούμενοι κυρίως από ευδιάλυτα ανόργανα άλατα (υγροσκοπικές ενώσεις), υπάρχουν αρκετές ευδιάλυτες ή και μερικώς διαλυτές οργανικές ενώσεις που μπορεί να έχουν δραστική παρουσία μέσα στα νέφη [Kuulmala et al,1996]. Μπορούν για παράδειγμα να προκαλέσουν ελάττωση της επιφανειακής τάσης, να καθυστερήσουν την παραγωγή νεφοσταγονιδίων [Bigg,1986] και να επηρεάσουν τους ρυθμούς εξάτμισης αυτών [Gill et al,1983]. Πέραν της συμμετοχής τους στη συνολική μάζα των CCN, οργανικές ενώσεις

Comparison of direct radiative forcing (W m^{-2}) by various species

Location (regional/global)	Species	Radiative forcing (W m^{-2})	Reference
Global	Sea salt	-0.6 to 2.0 (low) -1.5 to 4.0 (high)	Winter and Chylek (1997)
Global	Sea salt	-1.51 (low) -5.03 (high)	Haywood et al. (1999)
Deserts	Dust	-2 to +2	Liao and Seinfeld (1998)
Indian Ocean	Sea salt	-1.36 ± 0.5	Podgorny et al. (2000)
Indian Ocean	Sea salt	-1.5 to -6.0	Satheesh and Lubin (2003)
Indian Ocean	Dust	-0.72 ± 0.3	Podgorny et al. (2000)
Indian Ocean	Soot (BC)	+0.64 ± 0.4	Podgorny et al. (2000)
Indian Ocean	Sulphate (natural and anthropogenic)	-6.4 ± 0.5	Podgorny et al. (2000)
Northern Hemisphere	Sulphate (anthropogenic)	-0.55 to -0.6	Haywood and Shine (1995) Haywood et al. (1997)
Southern Hemisphere	Sulphate (anthropogenic)	-0.13 to -0.15	Haywood and Shine (1995) Haywood et al. (1997)
Northern Hemisphere	Soot (BC)	+0.11	Haywood et al. (1997)
Southern Hemisphere	Soot (BC)	+0.02	Haywood et al. (1997)
Global	Sulphate (anthropogenic)	-0.72	Haywood et al. (1999)
Global	Soot (BC)	+0.17	Haywood et al. (1999)
Global	Sulphate (natural)	-0.58	Haywood et al. (1999)
Global	Dust	-0.93	Haywood et al. (1999)
Global	Sulphate (anthropogenic)	-0.72	Tekemura et al. (2002)
Global	Soot (BC)	+0.21	Tekemura et al. (2002)
Global	Dust	+0.14	Tegen et al. (1996)
Global	Sulphate (anthropogenic)	-0.26 to -0.82	IPCC (2001)
Global	BC (FFB)	+0.27	IPCC (2001)
Global	BC (BB)	+0.57	IPCC (2001)

Πίνακας 5.1.1 Σύγκριση διαφόρων δημοσιευμένων εργασιών των τιμών της άμεσης επίδρασης των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα [Satheesh and Krishna Moorthy, 2005].

προερχόμενες για παράδειγμα από καύση βιομάζας, μπορεί να αποτελέσουν από μόνες τους σημαντική πηγή CCN [Penner et al, 1996].

Η παρουσία νεφών στην ατμόσφαιρα επηρεάζει σημαντικά το παγκόσμιο ενεργειακό ισοζύγιο και εξαρτάται άμεσα από το είδος και τον πληθυσμό των αιωρούμενων σωματιδίων. Η έμμεση επίδραση των αερολυμάτων στο κλίμα μπορεί να διαχωριστεί σε δύο επιμέρους παραμέτρους, την πρώτη και τη δεύτερη έμμεση επίδραση. Η πρώτη αναφέρεται στην ανακλαστικότητα των νεφών. Αυξημένες συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων έχουν ως αποτέλεσμα το σχηματισμό περισσότερων νεφοσταγονιδίων αφού περισσότεροι πυρήνες συμπύκνωσης είναι διαθέσιμοι. Κατά συνέπεια αυξάνεται και η ανακλαστικότητα των νεφών και μειώνεται το ποσό της ηλιακής ακτινοβολίας που φτάνει στην επιφάνεια της Γης. Η δεύτερη έμμεση επίδραση αναφέρεται στο χρόνο ζωής των νεφών. Αν θεωρήσουμε ότι η ποσότητα των υδρατμών στην ατμόσφαιρα είναι σταθερή, μια αύξηση στη συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων, δηλαδή αύξηση του αριθμού των πυρήνων συμπύκνωσης, συνεπάγεται μείωση του διαθέσιμου νερού ανά σταγονίδιο.

Κατά συνέπεια τα σωματίδια θα είναι πιο μικρά κατά μέσο όρο. Όμως, όσο μικρότερο το νεφοσταγονίδιο τόσο μεγαλύτερο χρόνο ζωής έχει και ως αποτέλεσμα αυξάνεται ο χρόνος ζωής του νέφους, επηρεάζεται το ποσοστό των κατακρημνίσεων, αυξάνεται το περιεχόμενο σε νερό μέσα στο νέφος και το οπτικό του πάχος. Επιπλέον αυξάνεται το ποσοστό της νεφοκάλυψης επηρεάζοντας εν τέλει τόσο την ηλιακή εισερχόμενη ακτινοβολία όσο και την θερμική εξερχόμενη ακτινοβολία.

Ο συσχετισμός του αριθμού των σωματιδίων με τον αριθμό των νεφοσταγονιδίων δεν είναι αμφιμονοσήμαντος. Ο αριθμός των πυρήνων συμπύκνωσης διαθέσιμων προς σχηματισμό σταγόνων θα εξαρτάται από παραμέτρους όπως η χημική σύσταση των αιωρημάτων, τη σωματιδιακή τους κατανομή, τον υπερκορεσμό του αέρα κλπ. Δεν είναι όλα τα αερολύματα ικανά να δράσουν ως CCN. Για να μπορέσει ένα σωματίδιο να αποτελέσει πυρήνα συμπύκνωσης για υδρατμούς θα πρέπει να είναι μεγαλύτερο από ένα κρίσιμο σημείο ($\sim 1\mu\text{m}$) και να είναι υγροσκοπικό [Hoppel et al., 1990,1994]. Καθώς ο αριθμός των CCN αυξάνει, μειώνεται και ο υπερκορεσμός καθώς ελαττώνονται οι διαθέσιμοι υδρατμοί. Οι σταγόνες που θα ενεργοποιούνται θα γίνονται λιγότερες με την πάροδο του χρόνου, αφού θα ενεργοποιούνται όλο και πιο υγροσκοπικοί πυρήνες που απαιτούν σχετικά μικρότερο υπερκορεσμό. Σε μετρήσεις που διεξήχθησαν στον Ινδικό ωκεανό και σε μικρά γεωγραφικά πλάτη οι Ramanathan et al. [2001] παρατήρησαν ότι δεν ενεργοποιούνται όλοι οι διαθέσιμοι πυρήνες προς σχηματισμό σταγονιδίων. Όταν ο αριθμός των αερολυμάτων είναι μικρός σχεδόν όλοι οι CCN καταλήγουν σε σταγονίδια ενώ για μεγάλες αριθμητικές συγκεντρώσεις ενεργοποιείται περίπου το 80%.

Το μεγαλύτερο μέρος της έμμεσης επίδρασης των αερολυμάτων στο κλίμα μπορεί να αποδοθεί στα σωματίδια άλατος θαλάσσιας προέλευσης. Οι Vinoj και Satheesh [2004] υπολόγισαν άμεση και έμμεση επίδραση -2 ± 1 και $-7\pm 4 \text{ W m}^{-2}$ αντίστοιχα για την περιοχή του Ινδικού ωκεανού, τιμές αρκετά μεγάλες συγκρινόμενες με τη συνολική επίδραση των σωματιδίων ανθρωπογενούς προέλευσης που έχει υπολογιστεί $-5\pm 2.5 \text{ W m}^{-2}$ για την ίδια περιοχή [Ramanathan et al., 2001]. Είναι εντυπωσιακό ότι η έμμεση επίδραση των σωματιδίων άλατος είναι

περίπου τέσσερις φορές μεγαλύτερη από την άμεση. Για άλλους τύπους σωματιδίων η άμεση επίδραση είναι αρκετά μικρότερη. Στην έκθεση του IPCC [2001] η έμμεση επίδραση των θεικών αιωρημάτων ανθρωπογενούς προέλευσης υπολογίζεται ανάμεσα στα -0.3 και -1.8 W m^{-2} . Οι Chuang et al. [2002] υπολόγισαν άμεση επίδραση του συνολικού άνθρακα (οργανικού και ανόργανου) στη σωματιδιακή φάση -1.51 W m^{-2} ενώ για τον καπνό από καύσεις βιομάζας οι Kaufman και Nakajima [1993] υπολόγισαν -2 W m^{-2} από δορυφορικά δεδομένα πάνω από τη Βραζιλία. Για τα σωματίδια σκόνης που είναι υδρόφοβα δεν έχει αποσαφηνιστεί ο ρόλος τους, αλλά έχει παρατηρηθεί επικάλυψή τους από θειικά [Levin et al.,1996]. Στην περίπτωση που υδρόφοβα σωματίδια ορυκτής σκόνης επικαλυφθούν από υγροσκοπικές ενώσεις, ενδέχεται λόγω μεγέθους να αποτελούν δραστικούς πυρήνες συμπύκνωσης και να έχουν επίδραση στις μικροφυσικές ιδιότητες των νεφών.

6. Σκοπός της εργασίας

Η έντονη χωρική και χρονική μεταβλητότητα των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα καθιστά το σχηματισμό μιας ολοκληρωμένης εικόνας για την επίδρασή τους στο κλίμα εξαιρετικά δύσκολη. Για την ποσοτικοποίηση της επίδρασης τους στο κλίμα είναι αναγκαία η ύπαρξη δεδομένων των φυσικοχημικών τους χαρακτηριστικών τόσο σε παγκόσμια όσο και σε περιφερειακή κλίμακα. Έμφαση πρέπει να δοθεί στις περιοχές «κλειδιά» (hot spots) όπως εκείνη της Μεσογείου. Στην περιοχή της Φινοκαλιάς, Λασιθίου, όπου έλαβε χώρα και το μεγαλύτερο μέρος της παρούσας εργασίας, ένας σημαντικός αριθμός μελετών κατέδειξαν την αντιπροσωπευτικότητα του για την ευρύτερη περιοχή της ΝΑ Μεσογείου καθιστώντας τον έτσι ως σταθμό-αναφορά (anchor station) για πολλούς ερευνητές.

Η παρούσα εργασία επικεντρώθηκε στη μελέτη των φυσικών ιδιοτήτων των αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου. Έμφαση δόθηκε σε εκείνες τις ιδιότητες που είναι σημαντικές για την εκτίμηση της επίδρασης των αιωρούμενων σωματιδίων στο κλίμα. Οι σωματιδιακές κατανομές των αερολυμάτων καθορίζουν μαζί με τη χημική τους σύσταση το σύνολο των φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων. Επιπλέον, η καταγραφή των κατανομών παρέχει τη δυνατότητα παρατήρησης φαινομένων παραγωγής νέων σωματιδίων. Τα αερολύματα που αλληλεπιδρούν το μέγιστο με την εισερχόμενη ηλιακή ακτινοβολία στο ορατό μέρος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος βρίσκονται στην περιοχή συσσώρευσης. Όμως σωματίδια σε αυτή την περιοχή είτε εκπέμπονται απευθείας από καύσεις ή μεγαλώνουν μέσω συμπύκνωσης. Η κατανόηση του τρόπου παραγωγής και της μετέπειτα αύξησης του μεγέθους των αερολυμάτων είναι εξαιρετικής σημασίας. Έπειτα, οι οπτικές ιδιότητες των αερολυμάτων είναι αυτές που θα καθορίσουν τη συνολική άμεση επίδραση των αερολυμάτων στο κλίμα. Η μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων των αερολυμάτων σκόνης δε ιδίως για την περιοχή της Μεσογείου είναι εξαιρετικά σημαντική καθώς η παρουσία τους στην ατμόσφαιρα αλλάζει εντελώς τη συμπεριφορά της ως οπτικό μέσο. Οι επιμέρους αντικειμενικοί στόχοι της παρούσας εργασίας μπορούν λοιπόν να κατηγοριοποιηθούν ως εξής:

1) Μελέτη των σωματιδιακών κατανομών μεγέθους στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου

Οι δημοσιευμένες εργασίες για τις σωματιδιακές κατανομές των αερολυμάτων που αφορούσαν την περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου ήταν μέχρι την έναρξη της παρούσας εργασίας περιορισμένες σε αριθμό και αναφέρονταν σε μικρής χρονικής διάρκειας περιόδους της τάξεως των λίγων ημερών. Δεδομένου ότι τέτοιες μετρήσεις είναι απαραίτητες για την κατανόηση της επίδρασης των αερολυμάτων στο κλίμα, κρίθηκε αναγκαία η συλλογή δεδομένων για τις σωματιδιακές κατανομές, ώστε να σχηματίσουμε μια πιο σαφή εικόνα για το γίνεσθαι των αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή.

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε καταγραφή των σωματιδιακών κατανομών σε συνεχή βάση και για μεγάλη χρονική διάρκεια. Με αυτόν τον τρόπο μπορέσαμε να διακρίνουμε μεταβολές σε ημερήσια αλλά και εποχιακή βάση. Η παρατήρηση παραγωγής νέων σωματιδίων σε θαλάσσιο περιβάλλον ήταν στα προσδοκώμενα. Μέχρι στιγμής τέτοια φαινόμενα είχαν παρατηρηθεί μεμονωμένα κυρίως σε δασικές περιοχές. Πέραν των αριθμητικών κατανομών, υπολογίστηκαν οι επιφανειακές κατανομές και κατανομές όγκου ώστε να σχηματισθεί πλήρης εικόνα των σωματιδιακών κατανομών οι οποίες θα μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη συνέχεια ως δεδομένα εισόδου σε κλιματικά μοντέλα. Τα αποτελέσματα περιγράφονται στο Κεφάλαιο 9.

2) Μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα της Ανατολικής Μεσογείου

Ο προσδιορισμός των οπτικών ιδιοτήτων των αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα είναι νευραλγικής σημασίας για τον προσδιορισμό της επίδρασής τους στο κλίμα, καθώς μέσω αυτών μπορεί να ποσοτικοποιηθεί η αλληλεπίδρασή τους με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Στο σταθμό της Φινοκαλιάς για σειρά ετών έχουν χρησιμοποιηθεί διαφορετικές διατάξεις για την καταγραφή των οπτικών ιδιοτήτων. Εδώ παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και επιχειρείται η σύγκριση ανάμεσα στις διάφορες διατάξεις. Η εμπορική διάθεση διαφόρων οργάνων μέτρησης των οπτικών

ιδιοτήτων θέτει και ένα θεμελιώδες ερώτημα: κατά πόσο οι διάφορες τεχνικές που χρησιμοποιούνται είναι σε θέση να προσφέρουν μια ρεαλιστική εικόνα. Η συμμετοχή σε διεργαστηριακές συγκρίσεις που πραγματοποιήθηκαν σε Ευρωπαϊκό και παγκόσμιο επίπεδο μπορούν να διασφαλίσουν την ποιότητα των μετρήσεων. Επιπλέον, επιχειρείται η συσχέτιση των οπτικών ιδιοτήτων με τη χημική σύσταση των αερολυμάτων, καθώς πέραν των σωματιδιακών κατανομών, η χημική σύσταση είναι ο έτερος παράγοντας που θα καθορίσει τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες. Στο Κεφάλαιο 10 παρατίθενται τα αποτελέσματα που αφορούν τις οπτικές ιδιότητες των αιωρούμενων σωματιδίων.

3) Μελέτη της μεταφοράς σκόνης από τη Βόρεια Αφρική προς την Ανατολική Μεσόγειο και διερεύνηση της αντιπροσωπευτικότητας των επίγειων μετρήσεων για την συνολική ατμοσφαιρική στήλη.

Τα επεισόδια μεταφοράς σκόνης από τη Βόρειο Αφρική προς την Ανατολική Μεσόγειο είναι εξαιρετικά σημαντικά για την περιοχή καθώς κατά τη διάρκεια τέτοιων επεισοδίων η ατμόσφαιρα κατακλύζεται από σωματίδια ορυκτογενούς σκόνης. Οι οπτικές ιδιότητες αυτών των αερολυμάτων δεν έχουν αποσαφηνιστεί πλήρως και ούτε κατά συνέπεια η επίδρασή τους στο κλίμα. Αρχικά διερευνήθηκαν τα κατακόρυφα πρότυπα μεταφοράς των σωματιδίων σκόνης. Στη συνέχεια, με χρήση τηλεσκοπικών μεθόδων πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε όλη την ατμοσφαιρική στήλη καταγράφοντας τις επί συνόλου ιδιότητες της αλλά και τη διαστρωμάτωση που παρουσίαζε κατά τη διάρκεια τέτοιων φαινομένων. Η μετέπειτα σύγκριση των αποτελεσμάτων με δεδομένα από επιφανειακές και δορυφορικές μετρήσεις μας έδωσε χρήσιμα συμπεράσματα για την αντιπροσωπευτικότητα των επίγειων μετρήσεων για όλη την ατμοσφαιρική στήλη. Τα αποτελέσματα περιγράφονται στο Κεφάλαιο 11.

7. Αιωρούμενα σωματίδια στην Ανατολική Μεσόγειο

Η λεκάνη της Μεσογείου έχει προσελκύσει τις τελευταίες δεκαετίες το επιστημονικό ενδιαφέρον και ένας σημαντικός αριθμός μελετών έχει διεξαχθεί με αντικείμενο το φυσικοχημικό χαρακτηρισμό των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων στην περιοχή. Αέριες μάζες από έντονα ρυπασμένες περιοχές της Δυτικής, Κεντρικής και Ανατολικής Ευρώπης καθώς και από την Τουρκία, αέριες μάζες με μεγάλη περιεκτικότητα σε ορυκτογενή σκόνη και φυσικά σωματίδια θαλάσσιου άλατος μπορούν να παρατηρηθούν στην περιοχή. Ανάλογα με την περιοχή προέλευσής τους, τα αερολύματα διαφέρουν σημαντικά ως προς τη χημική τους σύσταση και τις φυσικές τους ιδιότητες. Επιπλέον, η Κεντρική και η Ανατολική Μεσόγειος βρίσκονται κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού στον καθοδικό κλάδο της αέριας κυκλοφορίας Hadley και αυτό έχει ως συνέπεια την απουσία νεφών δημιουργώντας έτσι ιδανικές συνθήκες για τη μελέτη της επίδρασης των αερολυμάτων στο κλίμα..

Οι συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων και σημαντικών ιχνοστοιχείων στην ατμόσφαιρα της Μεσογείου είναι 2 έως 10 φορές υψηλότερες από τις τυπικές τιμές υποβάθρου στο Βόρειο Ημισφαίριο [Lelieveld, 2002]. Πληροφορίες σχετικά με τις οπτικές ιδιότητες των αιωρούμενων σωματιδίων που συλλέχθηκαν με την βοήθεια του δορυφόρου AVHRR, δείχνουν ότι η Μεσόγειος συγκαταλέγεται μεταξύ των περιοχών με το μεγαλύτερο σωματιδιακό οπτικό πάχος [Higurashi and Nakajima, 1999]. Μαθηματικές προσομοιώσεις που αναπαράγουν τις παρατηρήσεις των δορυφόρων έδειξαν ότι τα θειικά ιόντα, ο στοιχειακός άνθρακας και τα ορυκτογενή συστατικά των αιωρούμενων σωματιδίων της Μεσογείου είναι οι καθοριστικές παράμετροι για τον ρόλο τους στη διαταραχή του συνολικού ενεργειακού ισοζυγίου της περιοχής, χωρίς όμως να έχει διευκρινιστεί η επιμέρους συνεισφορά τους. Για τα λεπτά σωματίδια, που γνωρίζουμε ότι έχουν και τη μεγαλύτερη συνεισφορά στην απόσβεση της ακτινοβολίας, οι Sciare et al [2005] μέτρησαν κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού σωματιδιακή μάζα $17.4 \pm 4.7 \mu\text{g m}^{-3}$ που είναι από τις υψηλότερες τιμές που έχουν καταγραφεί για απομακρυσμένες περιοχές. Η χημική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε αποκάλυψε ότι πάνω από το 90% της συνολικής μάζας των λεπτών σωματιδίων αποτελείται εξίσου από θειικό αμμώνιο και άνθρακα, στοιχειακό

και οργανικό. Κατά την ίδια περίοδο προσδιορίστηκε ότι 80 – 90% των λεπτών σωματιδίων είναι μη φυσικής προέλευσης σε αντίθεση με τα αδρά σωματίδια τα οποία κατά 60 – 80% είναι φυσικής προέλευσης [Lelieveld et al., 2002]. Πληροφορίες όμως για τις σωματιδιακές κατανομές, που χαρακτηρίζουν την ευρύτερη περιοχή, ιδίως μέσα στο επιφανειακό στρώμα ανάμιξης, είναι περιορισμένες. Οι Lazaridis et al. [2007] μέτρησαν τη μάζα των λεπτών σωματιδίων στη Φινοκαλιά $12.5 \pm 4.9 \mu\text{g m}^{-3}$ για το καλοκαίρι και $4.6 \pm 2.1 \mu\text{g m}^{-3}$ για το χειμώνα, ενώ η αντίστοιχες μάζες του αδρού κλάσματος ήταν $21.0 \pm 10.6 \mu\text{g m}^{-3}$ και $10.0 \pm 4.4 \mu\text{g m}^{-3}$. Κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού παρατηρήθηκε unimodal κατανομή στην περιοχή συσσώρευσης με την κατανομή να βρίσκεται κυρίως ανάμεσα στα 90 και τα 200 nm και συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 10^3cm^{-3} . Το χειμώνα οι κατανομές ήταν συνήθως bimodal, με το κλάσμα της περιοχής συσσώρευσης να βρίσκεται ανάμεσα στα 120 και τα 200 nm ενώ το κλάσμα της περιοχής Aitken ανάμεσα στα 40 και τα 100 nm. Οι συγκεντρώσεις υποβάθρου ήταν γενικά χαμηλότερες ($\sim 500 \text{cm}^{-3}$) αλλά παρατηρήθηκαν επεισόδια όπου οι συγκεντρώσεις μπορεί να φτάσουν μέχρι και 10^4cm^{-3} . Και στις δύο περιόδους παρατηρήθηκαν φαινόμενα σχηματισμού νέων σωματιδίων, αλλά οι παρατηρήσεις αυτές αφορούσαν μεμονωμένα γεγονότα. Οι Gerasopoulos et al. [2007] παρατήρησαν ότι στις σωματιδιακές κατανομές μάζας κυριαρχούν στα λεπτά αερολύματα τα σωματίδια στην περιοχή συσσώρευσης ($0.41 \pm 0.07 \mu\text{m}$) με τη μάζα τους να παρουσιάζει μέγιστο τους καλοκαιρινούς μήνες ($19 \mu\text{g m}^{-3}$) και ελάχιστο το χειμώνα. Τα αδρά αερολύματα παρουσιάζουν τις μέγιστες συγκεντρώσεις μάζας το χειμώνα, οπότε και είναι δυνατόν να καταλαμβάνουν το 70% της συνολικής σωματιδιακής μάζας και ελάχιστες τιμές το καλοκαίρι.

Κατά την διάρκεια των καλοκαιρινών μηνών στην περιοχή της ΝΑ. Μεσογείου (Κρήτη) τα αιωρούμενα σωματίδια μπορούν να επηρεάσουν το ενεργειακό ισοζύγιο της περιοχής κατά -6.6 W/m^2 στην κορυφή της ατμόσφαιρας, ποσότητα δηλαδή διπλάσια κατά απόλυτη τιμή αλλά με αντίθετο πρόσημο σε σχέση με τα αέρια του θερμοκηπίου (προκαλώντας δηλαδή ψύξη και όχι θέρμανση) [Lelieveld et al., 2002]. Από υπολογισμούς στην ίδια εργασία η ενεργειακή διαταραχή στην επιφάνεια της Γης υπολογίστηκε -17.8 W/m^2 , δηλαδή ο λόγος της

διαταραχής στην επιφάνεια προς τη διαταραχή στην κορυφή της ατμόσφαιρας ισούται με 2.7. Κατά συνέπεια προκύπτει θετικό πρόσημο για τη διαταραχή μέσα στην ατμόσφαιρα περίπου κατά 11 W/m^2 που οφείλεται σε σωματίδια που απορροφούν. Οι Markowicz et al.[2002] για την ίδια περίοδο και με χρήση αριθμητικών μοντέλων υπολόγισαν ότι ο λόγος της διαταραχής στην επιφάνεια προς τη διαταραχή στην κορυφή της ατμόσφαιρας για ατμόσφαιρα που περιέχει μόνο αλάτι και θειικά θα ήταν 1.5 ενώ όταν συμπεριέλαβαν στου υπολογισμούς τους αιθάλη ο λόγος αυτός αυξήθηκε στο 3.7. Συμπέραναν λοιπόν ότι κάποιο άλλο είδος αερολυμάτων, πιθανόν η ορυκτογενής σκόνη, απορροφά στην περιοχή αφού η πραγματική τιμή βρίσκεται κάπου στη μέση.

Η περιοχή της Μεσογείου βρίσκεται υπό την επίδραση έντονων επεισοδίων μεταφοράς ορυκτογενούς σκόνης από την Αφρική και τη Μέση Ανατολή. Η μεταφορά σκόνης κατέχει σημαντικό ρόλο στον καθορισμό του βιογεωχημικού κύκλου και στην ιζηματογένεση στη θάλασσα της Μεσογείου. Ταυτόχρονα, οι οπτικές ιδιότητες της ορυκτογενούς σκόνης δεν έχουν προσδιορισθεί και χαρακτηρίζονται από τη μεγαλύτερη αβεβαιότητα ανάμεσα στα ατμοσφαιρικά αιωρήματα. Η διαταραχή της σκόνης στο ενεργειακό ισοζύγιο θα μπορούσε να είναι μεταξύ -0.6 έως 0.4 W m^{-2} [IPCC, 2001] ανάλογα με τις εκάστοτε συνθήκες. Η γειννίαση των πηγών ρύπων από τις αστικές και βιομηχανικές περιοχές και σκόνης έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία αναμεμιγμένων αερίων μαζών που έχουν ξεχωριστές φυσικοχημικές ιδιότητες. Ο χρόνος ζωής των αερίων ρυπαντών στην ατμόσφαιρα καθώς και η ενεργειακή διαταραχή που προκαλούν τα σωματίδια ρύπανσης αναμένεται να μεταβληθούν ανάλογα με το βαθμό που είναι αναμεμιγμένα με σωματίδια σκόνης [Dentener et al., 1996].

Λόγω της θέσης της ανάμεσα σε τρεις ηπείρους και την εξ' ορισμού ύπαρξη υψηλής υγρασίας λόγω του μεγάλου υδάτινου όγκου που περιέχεται στη λεκάνη της Μεσογείου, η ευρύτερη περιοχή ενδείκνυται για μελέτη της υδροσκοπικής συμπεριφοράς των αιωρούμενων σωματιδίων. Οι Sciarre et al [2005] υπολόγισαν ότι περίπου το ένα τρίτο του συντελεστή σκέδασης στην περιοχή της Κρήτης κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού μπορεί να αποδοθεί στο περιεχόμενο ύδατος σε σωματίδια

θεικού αμμωνίου. Οι παραπάνω υπολογισμοί έγιναν ανακατασκευάζοντας το συντελεστή σκέδασης από δεδομένα σωματιδιακής μάζας και συγκρίνοντάς το με μετρούμενες τιμές. Για την ίδια περιοχή και την ίδια περίοδο οι Markowicz et al [2002] βρήκαν έντονη συσχέτιση ανάμεσα στο AOT και το συνολικό περιεχόμενο ύδατος για την κολώνα ($r^2 = 0.82$), γεγονός που υποδηλώνει την έντονη επίδραση της υγρασίας στις οπτικές ιδιότητες των αερολυμάτων στην περιοχή και επισημαίνει τις έντονα υδροσκοπικές ενώσεις ως σημαντικούς παράγοντες ρύπανσης στην περιοχή. Σε μετρήσεις στη Θεσσαλονίκη [Gerasopoulos et al, 2003] παρατηρήθηκε σημαντικός συσχετισμός στους ημερησίους κύκλους της σχετικής υγρασίας και των οπτικών ιδιοτήτων με ελάχιστες τιμές να παρουσιάζονται το μεσημέρι.

Αν και το περιεχόμενο ύδατος στην ατμόσφαιρα της Ανατολικής Μεσογείου είναι εξαιρετικά σημαντικό, σύμφωνα με την έκθεση του IPCC [2007], είναι πολύ πιθανόν να μειωθούν τα επόμενα 100 χρόνια οι βροχοπτώσεις στην περιοχή έως και πάνω από 20% σε σχέση με σήμερα, ενώ αναμένεται να αλλάξει και ο ρυθμός που θα παρατηρούνται οι βροχοπτώσεις, θα είναι σπανιότερες και σφοδρότερες, με αποτέλεσμα το έδαφος να μην είναι σε θέση να απορροφήσει το κατακρημιζόμενο νερό. Αυτό θα είναι κυρίως αποτέλεσμα της θέρμανσης της ατμόσφαιρας και της αύξησης των μη υδροσκοπικών σωματιδίων όπως ο μαύρος άνθρακας στην ατμόσφαιρα.

Ενώ οι δορυφόροι (πχ. SEAWIFS, POLDER) και τα επίγεια δίκτυα τηλεπισκόπισης (πχ. AERONET) παρέχουν εξαιρετικά χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με τις οπτικές ιδιότητες των αιωρούμενων σωματιδίων, ταυτόχρονα αδυνατούν να δώσουν πληροφορίες σχετικά με την χημική τους σύσταση και κατά συνέπεια με την προέλευση τους (ανθρωπογενή ή βιογενή). Η εκτίμηση της σημαντικής παραμέτρου της χημικής σύστασης μπορεί να πραγματοποιηθεί μέχρι σήμερα μόνο μέσω μετρήσεων από δειγματοληψίες που διεξάγονται σε επίγειους σταθμούς. Η ποσοτική εκτίμηση των οπτικών ιδιοτήτων των αιωρούμενων σωματιδίων μέσω της χρήσης των παραμέτρων από την χημική ταυτοποίηση είναι εφικτή μέσω υπολογισμών με χρήση της θεωρίας Mie. Κατά συνέπεια η σύγκριση των «επίγειων» μετρήσεων των οπτικών ιδιοτήτων των σωματιδίων με τις

αντίστοιχες τιμές που μας παρέχουν οι μετρήσεις μέσω δορυφόρων θα επιτρέψει στο εγγύς μέλλον την διακρίβωση των τελευταίων ως προς την αξιοπιστία τους. Άρα ο συνδυασμός δορυφορικών και επίγειων παρατηρήσεων είναι σε αυτή τη φάση υποχρεωτικός για την καλλίτερη κατανόηση του κλιματικού ρόλου των αιωρούμενων σωματιδίων στην Μεσόγειο και κυρίως όταν οι επίγειες μετρήσεις γίνονται από ένα αντιπροσωπευτικό για την περιοχή σταθμό.

8. Μετρήσεις των φυσικών ιδιοτήτων των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα της ανατολικής Μεσογείου

8.1 Περιγραφή πεδίων μετρήσεων στη Φινοκαλιά, στο Ηράκλειο και τις Γούβες.

Ο σταθμός δειγματοληψιών του ΕΠΕΧΗΔΙ βρίσκεται στη Φινοκαλιά Λασιθίου (35° 20' N, 25° 40' E) στη βορειοανατολική ακτή της Κρήτης. Απέχει περίπου 70 Km από το Ηράκλειο και η κοντινότερη πόλη είναι η Νεάπολη, 19Km. Στην ευρύτερη περιοχή δεν απαντώνται ανθρωπογενείς δραστηριότητες πλην αγροτικών εργασιών. Ο σταθμός είναι παραθαλάσσιος και βρίσκεται στην κορυφή ενός λόφου σε υψόμετρο 150m. Στη Φινοκαλιά πραγματοποιήθηκαν στην επιφάνεια μετρήσεις οπτικών ιδιοτήτων των αερολυμάτων και σωματιδιακής μάζας. Στο Ηράκλειο πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σωματιδιακής μάζας. Η συσκευή ήταν τοποθετημένη στην οροφή του οικήματος της Πυροσβεστικής Υπηρεσίας, έξω από το κέντρο της πόλης και σε απόσταση περίπου δύο χιλιομέτρων από τη θάλασσα. Οι μετρήσεις σωματιδιακής μάζας έγιναν με ταυτόσημες διατάξεις στις δύο περιοχές. Τα δεδομένα από το AERONET συλλέχθηκαν στις Γούβες Ηρακλείου (35°20'N, 25°17'E), επίσης στη βόρεια ακτή της Κρήτης ανάμεσα στο Ηράκλειο και τη Φινοκαλιά. Το ηλιοφωτόμετρο είναι εγκαταστημένο στο Ινστιτούτου Θαλάσσιας Βιολογίας Κρήτης που βρίσκεται περίπου 500 μέτρα από την ακτή.



Εικόνα 8.1.1: Πεδία μετρήσεων στην Κρήτη που πραγματοποιήθηκε η παρούσα εργασία.

8.2 Περιγραφή οργανολογίας

8.2.1 Ηλιοφωτόμετρο Cimel CE 318

Το ηλιοφωτόμετρο αυτόματης ανίχνευσης ηλίου CE 318 (Εικόνα 8.2.1.1) αποτελεί το βασικό όργανο μετρήσεων του δικτύου AERONET. Χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της απευθείας προσπίπτουσας στην επιφάνεια της Γης ηλιακής ακτινοβολίας αλλά και για τη μέτρηση της διαχεόμενης στα στρώματα της ατμόσφαιρας ακτινοβολίας. Η ανάλυση των δεδομένων με τη χρήση κατάλληλων αλγορίθμων μπορούν να υπολογιστούν το AOT, το SSA, η παράμετρος Ångström, οι σωματιδιακές κατανομές όγκου και άλλες παράμετροι. Με τη χρήση φασματικών φίλτρων και μεταβάλλοντας τη γωνία παρατήρησης μπορούν να εξαχθούν πληροφορίες για τις φυσικές ιδιότητες των αιωρούμενων σωματιδίων, για τη συγκέντρωση των υδρατμών και του όζοντος στην κολώνα της ατμόσφαιρας. Το ηλιοφωτόμετρο αποτελείται από μία οπτική κεφαλή, ένα κουτί ηλεκτρονικών διατάξεων και ένα ρομποτικό βραχίονα. Η οπτική κεφαλή αποτελείται από δύο κανάλια παραλληλοποίησης δέσμης με μήκος 33 cm το καθένα.



Εικόνα 8.2.1.1: Ηλιοφωτόμετρο Cimel CE 318.

Το πρώτο χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της απευθείας προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας και το δεύτερο με τη χρήση εστιακών φακών δημιουργεί παράλληλη δέσμη ακτινών του διαχεόμενου στην ατμόσφαιρα φωτός, έχοντας μεγαλύτερη διατομή από το πρώτο. Το φως αφού εξέλθει από τα κανάλια προσπίπτει σε ένα ανιχνευτή στερεάς κατάστασης (συνήθως μία φωτοδίοδο πυριτίου), όπου η ακτινοβολία μετατρέπεται σε διαφορά δυναμικού και με τη βοήθεια ενός ενισχυτή καταχωρείται ως σήμα. Ο προσδιορισμός της θέσης του ηλίου γίνεται μέσω ενός αισθητήρα τεσσάρων τεταρτημόριων (4 – quadrant detector). Στο κουτί όπου υπάρχουν τα ηλεκτρονικά μέρη του συστήματος εμπεριέχονται δύο μικροεπεξεργαστές που ελέγχουν τη συλλογή δεδομένων και την κίνηση του βραχίονα. Ο ρομποτικός βραχίονας κινείται κλιμακωδόν από δύο μικρούς ηλεκτροκινητήρες, ένα για το κατακόρυφο επίπεδο και ένα για το οριζόντιο επίπεδο.

Για τη μέτρηση της απευθείας προσπίπτουσας ακτινοβολίας το ηλιοφωτόμετρο στοχεύει τον ηλιακό δίσκο. Κατά τη μετάδοση της ηλιακής ακτινοβολίας μέσω ενός στρώματος της ατμόσφαιρας η διαφορά δυναμικού V που μετράται μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι ένα ποσοστό της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στη κορυφή της ατμοσφαιρας V_0 , που ονομάζεται και σταθερά βαθμονόμησης. Η απόσβεση κατά τη διέλευση του φωτός οφείλεται στη σκέδαση και στην απορρόφηση από μόρια και σωματίδια.

Για μονοχρωματική ακτινοβολία η απόσβεση δίνεται από το νόμο των Beer – Lambert:

$$V_{\lambda} = (V_{0\lambda} / R^2) \exp (-\tau_{\lambda} m) \quad (46)$$

όπου V_{λ} είναι η διαφορά δυναμικού που μετρήθηκε για το συγκεκριμένο μήκος κύματος, $V_{0\lambda}$ η σταθερά βαθμονόμησης, R η απόσταση Γης ηλίου σε αστρονομικές μονάδες, m το αντίστροφο συνημίτονο της γωνίας ζενίθ του ηλίου (βιβλιογραφικά αναφέρεται ως σχετική οπτική αέρια μάζα) και τ_{λ} το οπτικό πάχος. Από την παραπάνω σχέση μπορεί να υπολογιστεί το οπτικό πάχος, αφού όλες οι άλλες ποσότητες ή μετρούνται ή λαμβάνονται ως σταθερές:

$$\tau = - \ln V_{\lambda} / (V_{0\lambda} / R^2) / m \quad (47)$$

Οι μετρήσεις της απευθείας προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας πραγματοποιούνται στο φάσμα από τα 340 έως τα 1020 nm, χωρισμένο σε 8 μεσοδιαστήματα. Κάθε μέτρηση διαρκεί περίπου 10 δευτερόλεπτα και για μεγαλύτερη ακρίβεια πραγματοποιούνται επαναλαμβανόμενες μετρήσεις.

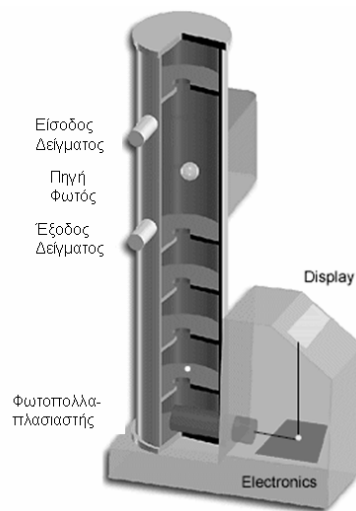
Οι μετρήσεις του διαχεόμενου στην ατμόσφαιρα φωτός πραγματοποιούνται μεταξύ 440 και 1020 nm. Η μέγιστη δυνατή ακρίβεια επιτυγχάνεται με μετρήσεις με διαφορετικό προσανατολισμό του ηλιοφωτομέτρου σε σχέση με τον ήλιο. Με αυτό τον τρόπο συλλέγονται δεδομένα για διαφορετικές γωνίες σκέδασης του φωτός και είναι δυνατός ο προσδιορισμός των οπτικών ιδιοτήτων της ατμόσφαιρας κατά τη διάρκεια της μέτρησης.

Το δίκτυο του AERONET (AErosol RObotic NETwork) είναι διεθνές δίκτυο επίγειων τηλεπισκοπικών διατάξεων. Σε αυτό συμμετέχουν υπηρεσίες, ινστιτούτα και πανεπιστήμια από όλο τον κόσμο. Το δίκτυο AERONET αποσκοπεί στη συλλογή δεδομένων για τις οπτικές ιδιότητες των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα και στην αξιολόγηση των δορυφορικών δεδομένων για τις οπτικές ιδιότητες των αερολυμάτων. Αφού συλλεχθούν τα δεδομένα, αποθηκεύονται αρχικά σε εσωτερική μνήμη των συστημάτων και στη συνέχεια μέσω προσωπικού υπολογιστή ή μέσω του αυτοματοποιημένου συστήματος συλλογής δεδομένων (Data Collection System – DCS) αποστέλλονται σε ένα από τους γεωστατικούς δορυφόρους GOES, METEOSAT ή GMS προτού ανακατευθυνθούν στον αρμόδιο επίγειο σταθμό για ανάλυση. Με αυτό τον τρόπο τα δεδομένα συλλέγονται σχεδόν σε πραγματικό χρόνο και είναι διαθέσιμα άμεσα για κάθε σταθμό μετρήσεων που βρίσκεται σε γεωγραφικό πλάτος μικρότερο των 80°.

8.2.2 Νεφελόμετρο Radiance Research M309

Το μοντέλο M 903 της εταιρίας Radiance Research (Εικόνα 8.2.2.1) είναι ένα φορητό, μικρού βάρους νεφελόμετρο. Χρησιμοποιείται για τη μέτρηση του συντελεστή σκέδασης των αιωρούμενων σωματιδίων (σ_{sp}) χρησιμοποιώντας την πρότυπη γεωμετρία λειτουργίας νεφελομέτρων ολοκλήρωσης. Το νεφελόμετρο εμπεριέχει ένα θάλαμο μέσα στον οποίο φωτοβολεί παλμικά μία πηγή λευκού φωτός. Το λευκό φως διαχέεται στο θάλαμο μέσα από ένα φίλτρο οπαλίου που επιτρέπει τη

διέλευση μόνο πράσινου φωτός (530 nm). Ο κώνος παρατήρησης ορίζεται από μια αλληλουχία δίσκων που βρίσκονται μέσα στο θάλαμο παρατήρησης κάθετα στη φωτεινή πηγή με μεταβλητή οπή στο κέντρο τους. Διαμέσου των οπών ορίζεται ένας κώνος παρατήρησης στον άξονα του οποίου βρίσκεται ένας φωτοανιχνευτής που μετατρέπει το σκεδαζόμενο φως σε διαφορά δυναμικού η οποία μετατρέπεται στη συνέχεια σε συντελεστή σκέδασης.



Εικόνα 8.2.2.1: Νεφελόμετρο Radiance Research M309.

8.2.3 Φασματοφωτόμετρο TOMS

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν δορυφορικά δεδομένα από τον αισθητήρα TOMS (Total Ozone Mapping Spectrometer) που βρίσκεται εγκατεστημένη στο δορυφόρο Earth Probe και βρίσκεται σε τροχιά σε ύψος 740 Km. Το περιεχόμενο μιας ατμόσφαιρας σε σωματίδια μπορεί να ποσοτικοποιηθεί μέσω του δείκτη AI (Aerosol Index) που εκφράζει τη διαφορά στην οπισθοσκεδαζόμενη ακτινοβολία ανάμεσα σε μία ατμόσφαιρα που περιέχει σωματίδια (οπότε λαμβάνουν χώρα σκέδαση Mie, σκέδαση Rayleigh και απορρόφηση) και σε μία ατμόσφαιρα που περιέχει αμιγώς μόρια (μόνο σκέδαση Rayleigh). Η παραπάνω έκφραση ποσοτικοποιείται με την παρακάτω σχέση :

$$AI = 100 \log_{10} (I_{360}^{\text{meas}} / I_{360}^{\text{calc}}) \quad (48)$$

Όπου I_{360}^{meas} η ένταση της ακτινοβολία που μετρήθηκε από το TOMS στα 360 nm και I_{360}^{calc} η ένταση της ακτινοβολίας που υπολογίστηκε για μια ατμόσφαιρα που δεν περιέχει αιωρούμενα σωματίδια. Κατά κύριο λόγο το AI είναι θετικό για σωματίδια που απορροφούν έντονα και αρνητικό για αυτά που σκεδάζουν ισχυρά. Πρέπει να σημειωθεί ότι το AI μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο ως δείκτης και όχι ως απόλυτο μέγεθος.

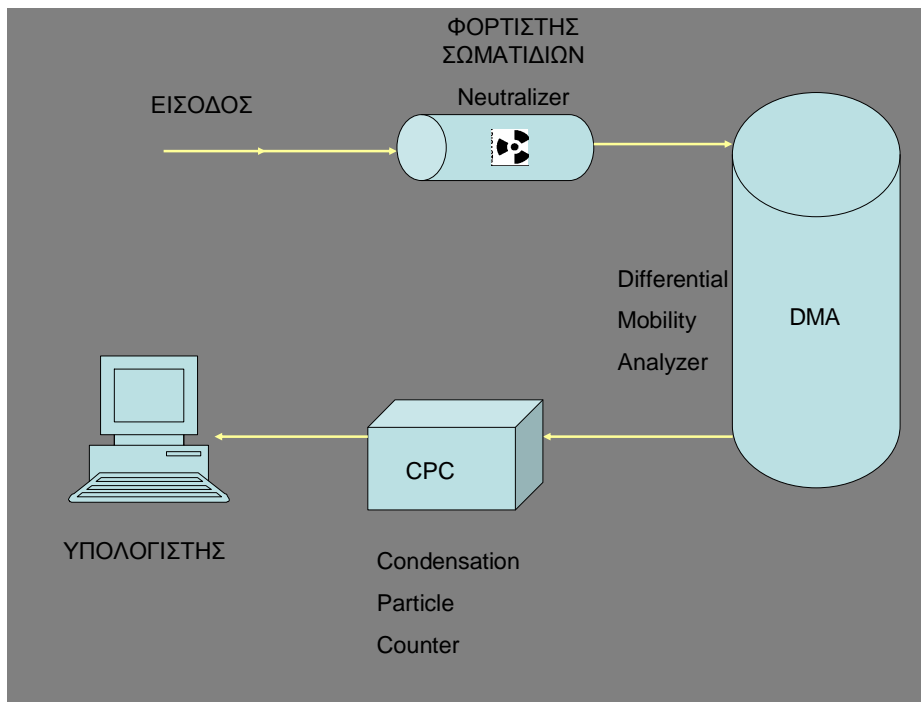
8.2.4 Όργανο καταγραφής σωματιδιακής μάζας Eberline FH 62 I-R (Eberline Instruments GmbH) Particulate Monitor

Η συγκέντρωση της σωματιδιακής μάζας τόσο στο Ηράκλειο όσο και στη Φινοκαλιά μετρήθηκε χρησιμοποιώντας Eberline FH 62 I-R (Eberline Instruments GmbH) Particulate Monitor. Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης της σωματιδιακής μάζας γίνεται μετρώντας την εξασθένιση ακτινοβολίας β που εκπέμπεται από μια ραδιενεργό πηγή κατά τη διέλευσή της μέσα από ένα φίλτρο εναπόθεσης αιωρούμενων σωματιδίων λόγω της αλληλεπίδρασης της ακτινοβολίας με τη σωματιδιακή ύλη και η καταγραφή των συγκεντρώσεων πραγματοποιείται σε συνεχή βάση. Η συλλογή του δείγματος γίνεται πάνω σε φίλτρο υαλοβάμβακα (τύπου GF10) και η μέτρηση γίνεται ταυτόχρονα χρησιμοποιώντας δύο κανάλια διοχέτευσης της ακτινοβολίας πάνω στο φίλτρο, το ένα διέρχεται μέσω της κηλίδας όπου συλλέγεται το δείγμα και το άλλο διέρχεται από καθαρό φίλτρο που αντιστοιχεί σε μηδενική συγκέντρωση. Το εύρος συγκεντρώσεων που μπορεί να καταγράψει η συσκευή κυμαίνεται από 0 έως 5000 $\mu\text{g m}^{-3}$ με διακριτική ικανότητα 1 $\mu\text{g m}^{-3}$. Δεδομένα καταγράφονται κάθε πέντε λεπτά και αυτή η χρονική ανάλυση επιτρέπει την παρατήρηση των διακυμάνσεων στη συγκέντρωση της σωματιδιακής μάζας σχεδόν σε πραγματικό χρόνο.

8.2.5 Αρχή λειτουργίας διατάξεων καταγραφής σωματιδιακών κατανομών στην ατμόσφαιρα (SMPS – DMPS – APS).

Για την καταγραφή των σωματιδιακών κατανομών των λεπτών αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα χρησιμοποιήθηκαν σε σύζευξη ένας φορτιστής σωματιδίων (Neutralizer), ένας διαφορικός αναλυτής κινητικότητας (Differential Mobility

Analyzer - DMA) και ένας συμπυκνωτικός καταμετρητής αερολυμάτων (Condensation Particle Counter - CPC) ενώ για την επέκταση της μέτρησης και στο εύρος των αδρών αερολυμάτων απαιτείται η προσθήκη ενός αεροδυναμικού ταξινομητή αερολυμάτων (Aerodynamic Particle Sizer - APS). Στην Εικόνα 8.2.5.1 αναπαριστάται σχηματικά μια τέτοια διάταξη. Στη συνέχεια ακολουθεί αναλυτική περιγραφή των λειτουργιών των επιμέρους στοιχείων της διάταξης .



Εικόνα 8.2.5.1: Σχηματική αναπαράσταση διάταξης καταγραφής σωματιδιακών αριθμητικών κατανομών τύπου SMPS-DMPS.

Στο πρώτο στάδιο της δειγματοληψίας η υπό μελέτη αέρια μάζα διέρχεται μέσα από μία ραδιενεργό πηγή η οποία καλείται Neutralizer. Η πηγή αυτή εκπέμπει ακτινοβολία α ή β με αποτέλεσμα να δημιουργούνται ιόντα μέσα στο χώρο της πηγής και καθώς τα αερολύματα διέρχονται μέσα από αυτή αποκτούν φορτίο, θετικό ή αρνητικό. Τα σωματίδια φορτίζονται και ουδετεροποιούνται διαδοχικά μέχρις ότου να επέλθει ισορροπία κατά την οποία ένα μόνο μέρος του σωματιδιακού πληθυσμού αποκτά φορτίο. Έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι στην κατάσταση ισορροπίας η πιθανότητα να φορτιστεί ένα αερόλυμα καθώς και το φορτίο που αποκτά εξαρτάται

από το μέγεθός του και ότι κατά μέσο όρο τα αρνητικά φορτισμένα σωματίδια είναι περισσότερα από τα θετικά.

Μετά τη διέλευση του δείγματος από τη ραδιενεργό πηγή τα φορτισμένα πλέον σωματίδια διέρχονται μέσα από ένα κυλινδρικό πυκνωτή ο οποίος καλείται DMA (Differential Mobility Analyzer). Πέραν της ροής του δείγματος (aerosol flow) υπάρχει επιπλέον και μια φέρουσα ροή (sheath flow) η οποία προσδίδει στα σωματίδια μια δεδομένη ταχύτητα κατά μήκος του πυκνωτή. Στη μία άκρη του πυκνωτή και κάθετα στο διαμήκη άξονά του υπάρχει μία μικρή οπή από όπου μπορούν να εξέρχονται τα σωματίδια. Για δεδομένη διαφορά δυναμικού ανάμεσα στα ηλεκτρόδια του πυκνωτή και σε συνθήκες σταθερής πίεσης και θερμοκρασίας, η διαδρομή των αερολυμάτων μέσα στο DMA εξαρτάται μόνο από το φορτίο τους και κατά συνέπεια του μεγέθους τους. Κατά συνέπεια, μεταβάλλοντας την τάση στα άκρα του πυκνωτή από την οπή θα εξέλθουν αερολύματα συγκεκριμένου μεγέθους. Με αυτό τον τρόπο είμαστε σε θέση να διαχωρίσουμε τα αερολύματα ανάλογα με το μέγεθός τους και μεταβάλλοντας την τάση στο DMA μπορούμε να σαρώσουμε όλο το φάσμα των λεπτών σωματιδίων. Εδώ θα πρέπει να σημειώσουμε ότι υπάρχουν διάφοροι τύποι DMA και ανάλογα με τη γεωμετρία τους ποικίλει και η διακριτική τους ικανότητα. Επιπλέον, θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα μεγαλύτερα σωματίδια είναι δυνατόν να αποκτήσουν πολλαπλά φορτία και αυτό είναι απαραίτητο να το λάβουμε υπ' όψιν στους υπολογισμούς μας (multiple charge effect).

Μετά την έξοδο των αερολυμάτων από το DMA για την καταγραφή του αριθμού τους εισέρχονται σε μία διάταξη CPC (Condensation Particle Counter). Τα αιωρούμενα σωματίδια αρχικά εισέρχονται σε ένα θάλαμο όπου βρίσκονται θερμοί ατμοί νερού ή βουτανόλης. Το μίγμα πλέον σωματιδίων και θερμών ατμών εισέρχεται στη συνέχεια σε ένα δεύτερο θάλαμο όπου η θερμοκρασία είναι αρκετά χαμηλότερη, με αποτέλεσμα οι ατμοί να συμπυκνώνονται πάνω στα αερολύματα. Τα σωματίδια με αυτό τον τρόπο μεγαλώνουν μέχρι και ως αρκετά μm σε διάμετρο. Στη συνέχεια εισέρχονται σε μία οπτική διάταξη που περιλαμβάνει ένα Laser και έναν ανιχνευτή φωτός. Καθώς τα σωματίδια διατρέχουν τον παλμό του Laser, προκαλούν μια διαταραχή στο σήμα που καταλήγει στον ανιχνευτή. Αυτή η διαταραχή μπορεί να

μεταφραστεί σε μετρήσιμο σήμα μέσω ενός φωτοπολλαπλασιαστή και έτσι μπορεί να προσδιορισθεί ο αριθμός των σωματιδίων. Για διάμετρο μεγαλύτερη από ένα όριο ανίχνευσης, που ποικίλει ανάλογα με τη διάταξη, μπορεί να ανιχνευθεί ένα ποσοστό του συνόλου των σωματιδίων. Το κατώτερο όριο σήμερα περιορίζεται στα 3 nm ενώ βάσει θεωρητικών υπολογισμών μπορεί να προσδιορισθεί το ποσοστό σωματιδίων που ανιχνεύονται ανάλογα με το μέγεθός τους. Γνωρίζοντας τη ροή του δείγματος μπορούμε στη συνέχεια να προσδιορίσουμε τη συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων.

Η σύζευξη των παραπάνω επιμέρους συστημάτων μπορεί να μας δώσει πλήρη περιγραφή της κατανομής μεγέθους ενός σωματιδιακού πληθυσμού. Σε ένα τερματικό ηλεκτρονικό υπολογιστή καταγράφονται τα επιμέρους δεδομένα από το κάθε στοιχείο της διάταξης αλλά επιπλέον γίνεται και ο έλεγχος λειτουργίας τους. Έτσι, γνωρίζοντας τη ροή του δείγματος, την τάση μέσα στο DMA και τον αριθμό των αερολυμάτων από το CPC μπορούμε να υπολογίσουμε τη συγκέντρωση των σωματιδίων συγκεκριμένου μεγέθους. Ανάλογα με τον αλγόριθμο που χρησιμοποιείται για τη μεταβολή της τάσης μέσα στο DMA διακρίνουμε αυτές τις διατάξεις σε Scanning Mobility Particle Sizers (SMPS) και σε Differential Mobility Particle Sizers (DMPS). Στην πρώτη περίπτωση η τάση μεταβάλλεται συνεχόμενα σαρώνοντας το εύρος μεγεθών των σωματιδίων ενώ στη δεύτερη η τάση μεταβάλλεται βαθμηδόν. Το πλεονέκτημα της πρώτης μεθόδου είναι η ευαισθησία της σε γρήγορες μεταβολές αερίων μαζών όπου είναι απαραίτητη η μεγάλη διακριτική ικανότητα. Ο δεύτερος αλγόριθμος διακρίνεται για τη μεγαλύτερη ακρίβειά του, αφού για κάθε τάση στα άκρα του πυκνωτή (δηλαδή για κάθε διάμετρο αερολυμάτων) η μέτρηση διαρκεί περισσότερο.

Για την καταγραφή των κατανομών μεγέθους σωματιδίων με διάμετρο μεγαλύτερη από 0.5 μm μπορούμε να εκμεταλλευτούμε το μεγάλο τους μέγεθος και τη μεγάλη τους μάζα και να παρακάμψουμε την παραπάνω περίπλοκη διαδικασία. Το APS είναι ένα φασματόμετρο χρόνου πτήσεως (time of flight) που μετράει την ταχύτητα των σωματιδίων μέσα σε μία επιταχυνόμενη ροή αέρα διαμέσου ενός ακροφυσίου. Τα αερολύματα εστιάζονται στο κέντρο της ροής του δείγματος μέσω

μιας επιταχυνόμενης φέρουσας ροής. Στη συνέχεια διέρχονται μπροστά από δύο πηγές Laser σκεδάζοντας διαδοχικά το φως που εκπέμπουν. Λόγω του μεγέθους τους τα μεγαλύτερα σωματίδια αλληλεπιδρούν απευθείας με το μονοχρωματικό φως παρακάμπτοντας το βήμα της αύξησης του μεγέθους μέσω συμπύκνωσης ατμών που αναφέρεται στην περιγραφή του CPC. Το σκεδαζόμενο φως συλλέγεται από ένα ελλειπτικό φωτοπολλαπλασιαστή που μετατρέπει το φως σε ηλεκτρικό παλμό. Μετρώντας το χρονικό διάστημα ανάμεσα στους δύο παλμούς που προκαλούνται από τη σκέδαση του φωτός από τα δύο Laser μπορεί να υπολογιστεί η ταχύτητα κάθε επιμέρους σωματιδίου και στη συνέχεια η αεροδυναμική διάμετρος του. Η διάταξη αυτή είναι σε θέση να καταγράφει κατανομές για σωματίδια με διάμετρο από 0.5 μm μέχρι 20 μm.

8.2.6 Φωτόμετρα απορρόφησης.

Τα εμπορικά διαθέσιμα φωτόμετρα απορρόφησης κάνουν χρήση του νόμου Beer – Lambert (Σχέση 34) για τον προσδιορισμό του συντελεστή απορρόφησης. Η μέθοδος βασίζεται στον προσδιορισμό της μεταβολής της διαπερατότητας μιας δέσμης ακτινοβολίας διαμέσου ενός φίλτρου εναπόθεσης λόγω της εναπόθεσης αιωρούμενων σωματιδίων πάνω στο φίλτρο. Η εξασθένιση της έντασης της ακτινοβολίας συνδέεται απευθείας με το συντελεστή απορρόφησης των αερολυμάτων. Οι συνήθεις περιγραφές των φωτόμετρων απορρόφησης θεωρούν ότι η ακτινοβολία διαδίδεται μέσω μιας ευθείας γραμμής και το δείγμα βρίσκεται όλο σε ένα επίπεδο κάθετο στη διεύθυνση διάδοσης. Η θεώρηση αυτή εισαγάγει σφάλματα στον υπολογισμό του συντελεστή απορρόφησης τα οποία θα πρέπει να λαμβάνονται υπ' όψιν.

Η απλούστερη εμπορική διάταξη φωτόμετρου απορρόφησης είναι το PSAP (Particle Soot Absorption Photometer) της εταιρίας Radiance Research. Στη διάταξη αυτή το φίλτρο εναπόθεσης πρέπει να αντικαθίσταται από το χρήστη του οργάνου όταν το φίλτρο υπερφορτωθεί από σωματίδια. Οι τιμές του συντελεστή απορρόφησης πρέπει να διορθωθούν λόγω των απλουστεύσεων και της γεωμετρίας του συστήματος, καθώς κατά τον υπολογισμό του συντελεστή απορρόφησης θεωρείται ότι η εξασθένιση της ακτινοβολίας κατά τη διέλευση μέσω του δείγματος οφείλεται

αποκλειστικά σε απορρόφηση. Έτσι, διορθώσεις πρέπει να γίνουν για τη σκέδαση από τα αερολύματα που λαμβάνει πάνω στο φίλτρο, για τη ροή του δείγματος, για την επιφάνεια που καλύπτουν τα σωματίδια πάνω στο φίλτρο και για άλλες παραμέτρους που περιγράφονται αναλυτικά από τους Bond et al. [1999]. Το Αιθαλόμετρο AE31 της Magee Scientific, είναι ένα φωτόμετρο απορρόφησης, το οποίο έχει το πλεονέκτημα ότι είναι σε θέση να καταγράψει το συντελεστή απορρόφησης σε πραγματικό χρόνο και χωρίς εποπτεία από κάποιο χειριστή αφού φέρει φιλτροταινία και η αλλαγή του φίλτρου εναπόθεσης γίνεται αυτόματα. Έχει το μειονέκτημα ότι η διόρθωση των δεδομένων είναι λιγότερο ακριβής από ότι για το PSAP. Τέλος, το φωτόμετρο απορρόφησης MAAP, (Multi Angle Absorption Photometer) πέραν ότι φέρει φιλτροταινία, έχει το πλεονέκτημα ότι εμπεριέχει πολλαπλούς αισθητήρες τόσο στη διεύθυνση διάδοσης της ακτινοβολίας, όσο και υπό γωνία ως προς τη διεύθυνση αυτή. Κατά τον υπολογισμό του συντελεστή απορρόφησης λαμβάνονται υπ' όψιν και η σκέδαση από τα σωματίδια και οι αποκλίσεις στον υπολογισμό λόγω μη γραμμικότητας στο σύστημα.

8.2.7 LIDAR

Η ανάπτυξη της τεχνολογίας των λέιζερ (Laser) βρήκε εφαρμογή στη μελέτη του περιβάλλοντος μέσω των διατάξεων τύπου LIDAR (Light Detection and Ranging). Έχει την ίδια αρχή λειτουργίας με το ραντάρ. Αποτελείται από ένα παλμικό λέιζερ που εκπέμπει μια ακτίνα στην ατμόσφαιρα, ένα τηλεσκόπιο για τη συλλογή του σκεδαζόμενου φωτός και μια ηλεκτρονική διάταξη που μετατρέπει το φως που συλλέγεται από το τηλεσκόπιο σε μετρούμενο ηλεκτρικό σήμα. Το μήκος κύματος ακτινοβολίας όταν πρόκειται για μελέτη των αιωρούμενων σωματιδίων επιλέγεται συνήθως στο ορατό τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος ώστε να λαμβάνει χώρα κυρίως σκέδαση Mie. Οι παλμοί φωτονίων που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα αλληλεπιδρούν με τα αερολύματα και στο τηλεσκόπιο συλλέγεται το φως που οπισθοσκεδάζεται. Η εκπεμπόμενη ενέργεια ανά παλμό πρέπει να είναι αρκετή ώστε να καλύπτει τυχόν απώλειες λόγω απορρόφησης ή διασποράς της ακτινοβολίας και να εξασφαλίζει ότι το επιστρεφόμενο σήμα είναι ικανό προς ανίχνευση. Τιμές ενέργειας της τάξης 0.1-1 Joule είναι συνήθως ικανοποιητικές για ένα LIDAR. Το

μήκος κύματος της εκπεμπόμενης δέσμης Laser κυμαίνεται από το υπέρυθρο μέχρι το υπεριώδες και είναι καθοριστικό για το είδος του στοιχείου που θέλουμε να ανιχνεύσουμε. Για την πραγματοποίηση μετρήσεων μεγάλου φάσματος (πολλών συστατικών) πρέπει να έχουμε την δυνατότητα μεταβολής του μήκους κύματος. Η υψηλή μονοχρωματικότητα σε κάθε περίπτωση εξασφαλίζει μεγάλη ακρίβεια στις μετρήσεις. Το δεύτερο στοιχείο της οργάνολογίας LIDAR είναι ο δέκτης (ανιχνευτής) της επιστρεφόμενης ακτινοβολίας. Ένας φασματικός αναλυτής θα αναλύσει την επιστρέφουσα ακτινοβολία, θα επιλέξει εκείνα τα μήκη κύματος που περιέχουν πληροφορίες και θα απορρίψει όλες τις υπόλοιπες ανεπιθύμητες ακτινοβολίες. Το επιλεγμένο οπτικό σήμα κατευθύνεται σε ένα φωτοανιχνευτή, μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα και με κατάλληλη επεξεργασία εξάγεται η πληροφορία που μεταφέρει.

9. Σωματιδιακές αριθμητικές κατανομές στην τροπόσφαιρα της Ανατολικής Μεσογείου

Οι σωματιδιακές κατανομές των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα είναι μαζί με τη χημική τους σύσταση οι σημαντικότερες πληροφορίες που απαιτούνται για τον προσδιορισμό της συμπεριφοράς ενός σωματιδιακού πληθυσμού στην ατμόσφαιρα [Penner et al., 1996]. Οι σωματιδιακές κατανομές είναι δυνατόν να καταγραφούν με μεγάλη χρονική ανάλυση και έτσι μπορεί να διερευνηθεί ο ρόλος της προέλευσης των αερίων μαζών στον καθορισμό του σωματιδιακού φορτίου σε μία περιοχή και επιπλέον μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ταυτοποίηση φαινομένων σχηματισμού νέων σωματιδίων καθώς και διεργασιών μετασχηματισμού και απομάκρυνσής των αερολυμάτων από την ατμόσφαιρα. Αν και η καταγραφή των σωματιδιακών κατανομών είναι απαραίτητη για την παρατήρηση τέτοιων φαινομένων, στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου τέτοιες εργασίες είναι σπάνιες, περιορίζονται κυρίως σε αστικά περιβάλλοντα και είναι περιορισμένης διάρκειας (π.χ. Petäjä et al., [2007]).

Στον σταθμό δειγματοληψιών του Πανεπιστημίου Κρήτης στη Φινοκαλιά, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις των αριθμητικών κατανομών των αιωρούμενων σωματιδίων σε δύο διαφορετικές περιόδους. Η πρώτη περίοδος διήρκεσε από τον Ιούλιο του 2004 έως τον Ιανουάριο του 2005 και οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με μία διάταξη SMPS. Η δεύτερη διήρκεσε από τον Αύγουστο του 2005 έως τον Οκτώβριο του 2005, οπότε και πραγματοποιήθηκε το πείραμα ARIADNE (AeRosol PhysIcal and ChemIcAl IDeNtification on CretE) και χρησιμοποιήθηκε μία διάταξη DMPS. Αρχικά θα μελετηθούν οι παρατηρήσεις του πειράματος ARIADNE κατά τη διάρκεια του οποίου υπήρχε συνεχής μελέτη της χημικής σύστασης των αιωρούμενων σωματιδίων οπότε και ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός τους είναι πληρέστερος και στη συνέχεια θα μελετηθεί η πρότερη περίοδος, οπότε και θα διερευνηθεί η εποχική διακύμανση των σωματιδιακών κατανομών.

9.1 Παρατηρήσεις κατά τη διάρκεια του πειράματος ARIADNE

9.1.1 Περιγραφή οργανολογίας

Οι σωματιδιακές αριθμητικές κατανομές κατά τη διάρκεια του πειράματος ARIADNE μετρήθηκαν για διαμέτρους σωματιδίων από 0.018 έως 10 μm . Για την καταγραφή αυτών των κατανομών χρησιμοποιήθηκαν σε σύζευξη ένα σύστημα DMPS (Differential Mobility Particle Sizer) για το εύρος από 0.018 έως 0.8 μm και ένα APS (Aerodynamic Particle Sizer) για διαμέτρους από 0.8 έως 10 μm .

Το σύστημα DMPS που χρησιμοποιήθηκε, αναπτύχθηκε και κατασκευάστηκε από το ινστιτούτο IfT στη Λειψία της Γερμανίας βασισμένο στην αρχή της κλειστής κυκλοφορίας (closed loop) όπως περιγράφεται από τους Birmili et al. [1999]. Αποτελείται από ένα DMA (Differential Mobility Analyzer) τύπου Vienna [Winklmayr et al., 1991] σε σειρά με ένα CPC (Condensation Particle Counter) της TSI (μοντέλο 3010, TSI Inc., St. Paul, USA). Η φέρουσα ροή καθορίστηκε στα 5 lpm η οποία ανακυκλούνταν σε ένα κλάδο κλειστής κυκλοφορίας με ελεγχόμενη σχετική υγρασία που κυμαινόταν από 10 έως 30 % ενώ η ροή του δείγματος ορίστηκε στα 0.5 lpm. Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν μέσω μίας κεφαλής δειγματοληψιών PM₁₀. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν μέσα σε ένα ειδικά τροποποιημένο κονταίνερ για τη μελέτη των φυσικών ιδιοτήτων των αιωρούμενων σωματιδίων ιδιοκτησίας IfT που ήταν εγκατεστημένο στη Φινοκαλιά και όπου η θερμοκρασία παρέμεινε ελεγχόμενη καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος στους 22° C. Λόγω της υψηλής θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας που παρατηρούνταν στην περιοχή, κατά τη διέλευση του δείγματος από το εξωτερικό περιβάλλον μέσα στο χώρο όπου πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις και η θερμοκρασία ήταν αισθητά χαμηλότερη, εγκυμονούσε ο κίνδυνος της συμπύκνωσης υδρατμών μέσα στη γραμμή δειγματοληψίας. Για αυτό το λόγο κρίθηκε απαραίτητη η εγκατάσταση μετά την κεφαλή δειγματοληψίας ενός ξηραντήρα διάχυσης βασισμένο στην τεχνολογία μεμβρανών Nafion™ (Perma Pure LLC Inc., Toms River, USA). Βάσει εργαστηριακών ελέγχων και βαθμονομήσεων αποδείχτηκε ότι οι απώλειες σωματιδίων κατά τη διέλευση του δείγματος από τον ξηραντήρα ήταν αμελητέες. Τέλος, οι αριθμητικές σωματιδιακές κατανομές των σωματιδίων με διαμέτρους από

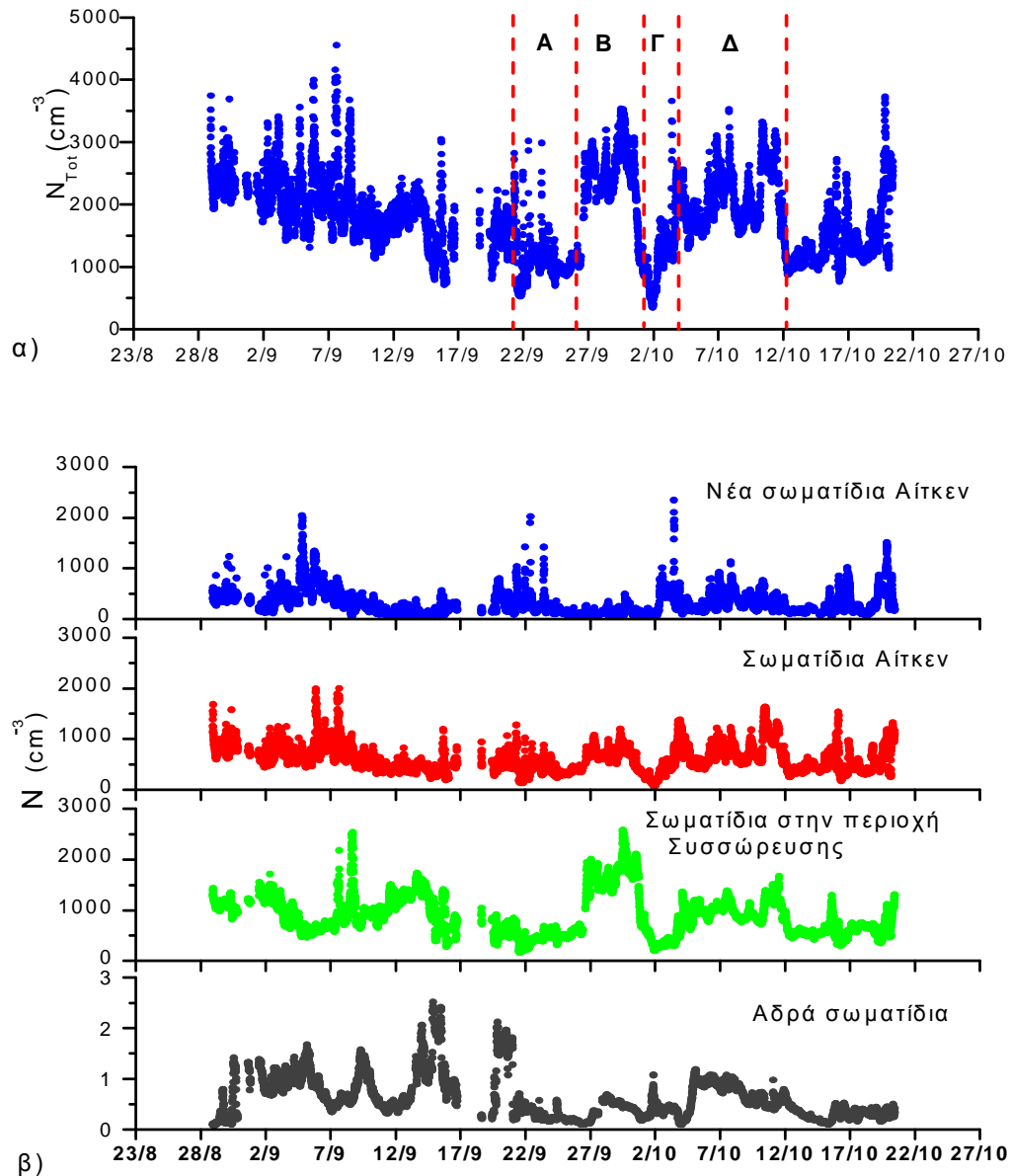
0.8 έως 10 μm μετρήθηκαν με τη χρήση μιας διάταξης APS (μοντέλο 3321, TSI Inc., St Paul, USA, Peters and Leith, [2003]).

9.1.2 Σωματιδιακές αριθμητικές συγκεντρώσεις

Η συνολική αριθμητική συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα της Φινοκαλιάς για την περίοδο 28 Αυγούστου έως 20 Οκτωβρίου 2005 παρουσιάζεται στην Εικόνα 9.1.2.1. Η μεταβλητότητα του αριθμού των σωματιδίων μπορεί να αναλυθεί σε τρεις τάσεις με περιοδική συμπεριφορά. Η πρώτη τάση έχει μικρή συχνότητα και αντιπροσωπεύει τη μείωση που παρατηρείται στην αριθμητική συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων μεταβαίνοντας από το καλοκαίρι προς το χειμώνα, γεγονός που αποδίδεται στην αλλαγή των συνοπτικών συνθηκών που μεταφέρουν σωματιδιακούς ρυπαντές από την ηπειρωτική Ευρώπη προς την ανατολική Μεσόγειο. Η δεύτερη τάση είναι μέσης συχνότητας της τάξεως των μερικών ημερών και εκφράζει τις διάφορες συνοπτικές συνθήκες που επικρατούν στην περιοχή και χαρακτηρίζει την προέλευση των αερίων μαζών. Η τρίτη τάση τέλος, εμφανίζει τη μεγαλύτερη συχνότητα και αποδίδεται σε τυχαίες κορυφές μικρής διάρκειας.

Η επίδραση των αερίων μαζών με διαφορετικά χαρακτηριστικά στις αριθμητικές συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων εξετάστηκε χρησιμοποιώντας το μοντέλο HYSPLIT για τον προσδιορισμό των οπισθοπορειών και άρα την προέλευση των αερίων μαζών. Κατά τη διάρκεια του πειράματος σε ποσοστό 83% οι άνεμοι είχαν βόρεια προέλευση προερχόμενοι από τον ευρύ τομέα ΒΔ-ΒΑ δηλαδή από την ηπειρωτική Ευρώπη. Τις υπόλοιπες μέρες είχαν δυτική ή νοτιοδυτική προέλευση. Η μέση σωματιδιακή αριθμητική συγκέντρωση ήταν 1800 cm^{-3} , η μέγιστη 4560 cm^{-3} και η ελάχιστη 360 cm^{-3} , συγκεντρώσεις οι οποίες θεωρούνται τυπικές για απομακρυσμένες παράκτιες περιοχές [Seinfeld and Pandis, 1998]. Κατά τη διάρκεια της πρώτης περιόδου του πειράματος (28 Αυγούστου – 8 Σεπτεμβρίου) αέριες μάζες προερχόμενες από τις βιομηχανικές περιοχές της Τουρκίας, της Δυτικής αλλά και της Ανατολικής Ευρώπης είχαν ως αποτέλεσμα αυξημένο σωματιδιακό φορτίο στην περιοχή της Φινοκαλιάς. Από τις 9 Σεπτεμβρίου όμως και έπειτα οι αριθμητικές συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων

άρχισαν σταδιακά να μειώνονται και στο εξής εδραιώθηκαν χαμηλότερα επίπεδα συγκεντρώσεων με αυξημένες τιμές να παρατηρούνται μόνο κατά τη διάρκεια συγκεκριμένων επεισοδίων.



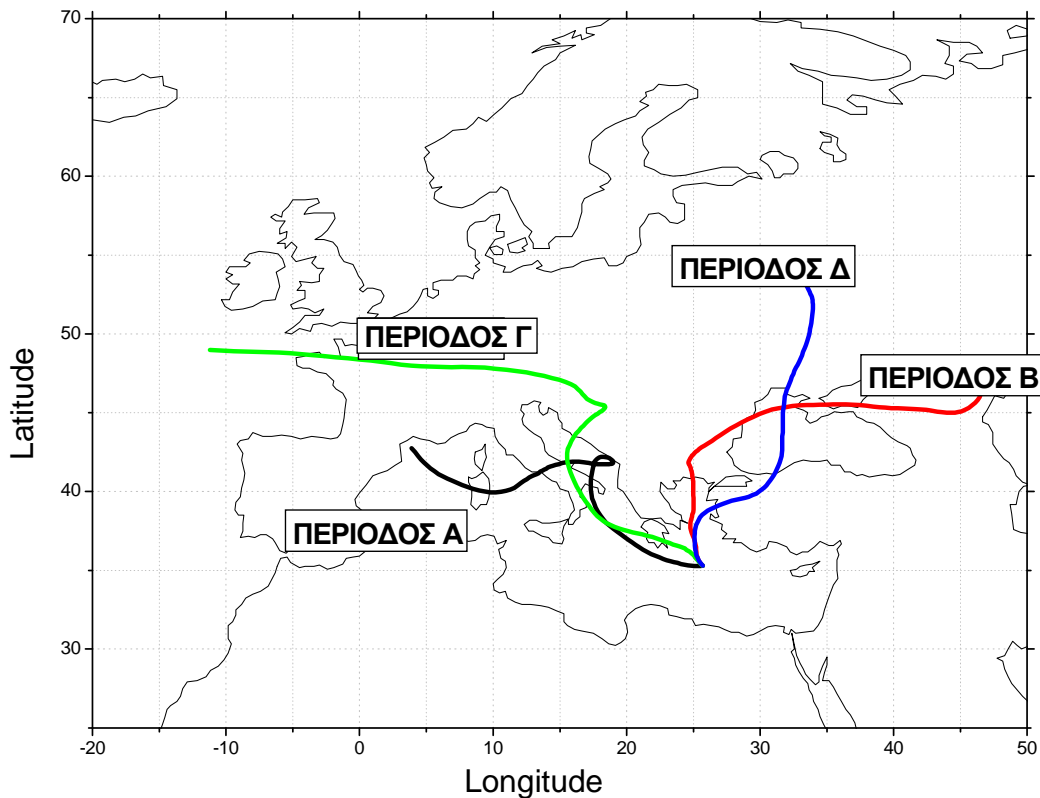
Εικόνα 9.1.2.1: Αριθμητικές συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα της Φινοκαλιάς για την περίοδο 28 Αυγούστου έως 20 Οκτωβρίου 2005: α) Συνολική αριθμητική συγκέντρωση (>18 nm), β) Νέα σωματίδια Αίτκεν (18–50 nm), Σωματίδια Αίτκεν (50–100 nm), Σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης (100–1000 nm) και Αδρά σωματίδια (1–10 μ m).

Περίοδος	Διάρκεια	Προέλευση αερίων μαζών	Αριθμητική συγκέντρωση (cm ⁻³)
A	21/09/2005 10:30 – 25/09/2005 00:00	Θαλάσσια (Δ – ΒΔ)	900 - 1200
B	27/09/2005 18:00 – 30/09/2005 18:00	Ανθρωπογενούς προέλευσης (B – ΒΑ)	2300 - 2900
Γ	01/10/2005 22:00 – 04/10/2005 10:00	Θαλάσσια αναμεμιγμένες με ρύπους (Δ – ΒΔ)	1200 – 2000
Δ	05/10/2005 00:00 – 12/10/2005 00:00	Ανθρωπογενούς προέλευσης (B – ΒΑ)	1800 - 2500

Πίνακας 9.1.2: Ταξινόμηση των τεσσάρων αερίων μαζών που διαχωρίστηκαν ανάλογα με τη συνολική αριθμητική συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα με διάμετρο μεγαλύτερη από 18 nm.

Για τη μελέτη της εξάρτησης της αριθμητικής συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων από την προέλευση των αερίων μαζών επιλέχθηκαν τέσσερις περίοδοι με διαφορετικά επίπεδα στις αριθμητικές συγκεντρώσεις που αντιστοιχήθηκαν και σε διαφορετικής προέλευσης αέριες μάζες και οι οποίες επισημαίνονται με τις διακεκομμένες γραμμές στην Εικόνα 9.1.2.1.α. Η περίοδος Α (21-25 Σεπτεμβρίου) είναι αντιπροσωπευτική για αέριες μάζες προερχόμενες από τη Δυτική Μεσόγειο. Η αριθμητικές συγκεντρώσεις κυμάνθηκαν από 900 έως 1200 cm⁻³ και κατά συνέπεια αυτή η περίοδος αντιστοιχίζεται με θαλάσσια σωματίδια. Κατά τη διάρκεια της περιόδου Β (27-30 Σεπτεμβρίου) επικρατούσαν βόρειοι άνεμοι επιβαρύνοντας την ατμόσφαιρα με σωματιδιακούς ρύπους από την Αθήνα και την Ανατολική Ευρώπη αυξάνοντας τις συγκεντρώσεις σε επίπεδα από 2300 έως 2900 cm⁻³. Κατά την περίοδο Γ (1-4 Οκτωβρίου) αέριες μάζες θαλάσσιας προέλευσης

εμπλουτισμένες όμως με ρύπους από τη Δυτική Ευρώπη είχαν ως αποτέλεσμα μέτριο σωματιδιακό φορτίο της τάξεως $1200-2000 \text{ cm}^{-3}$. Τέλος, οι αριθμητικές συγκεντρώσεις που καταγράφηκαν κατά την περίοδο Δ (5-12 Οκτωβρίου) κατά τη διάρκεια της οποίας οι αέριες μάζες προέρχονταν από περιοχές της Τουρκίας και της Μαύρης Θάλασσας ήταν της τάξεως $1800-2500 \text{ cm}^{-3}$. Οι παραπάνω διακριτές περιόδοι θα χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό μέσω αριθμητικών κατανομών που αντιστοιχούν σε διαφορετικού τύπου αέριες μάζες. Στην Εικόνα 9.1.2.2 παρατίθενται χαρακτηριστικές οπισθοπορείες 5 ημερών για κάθε μία από τις προαναφερθείσες περιόδους και στον Πίνακα 9.1.2 συνοψίζονται χαρακτηριστικές τιμές για τις αριθμητικές συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων κατά τη διάρκεια κάθε περιόδου.



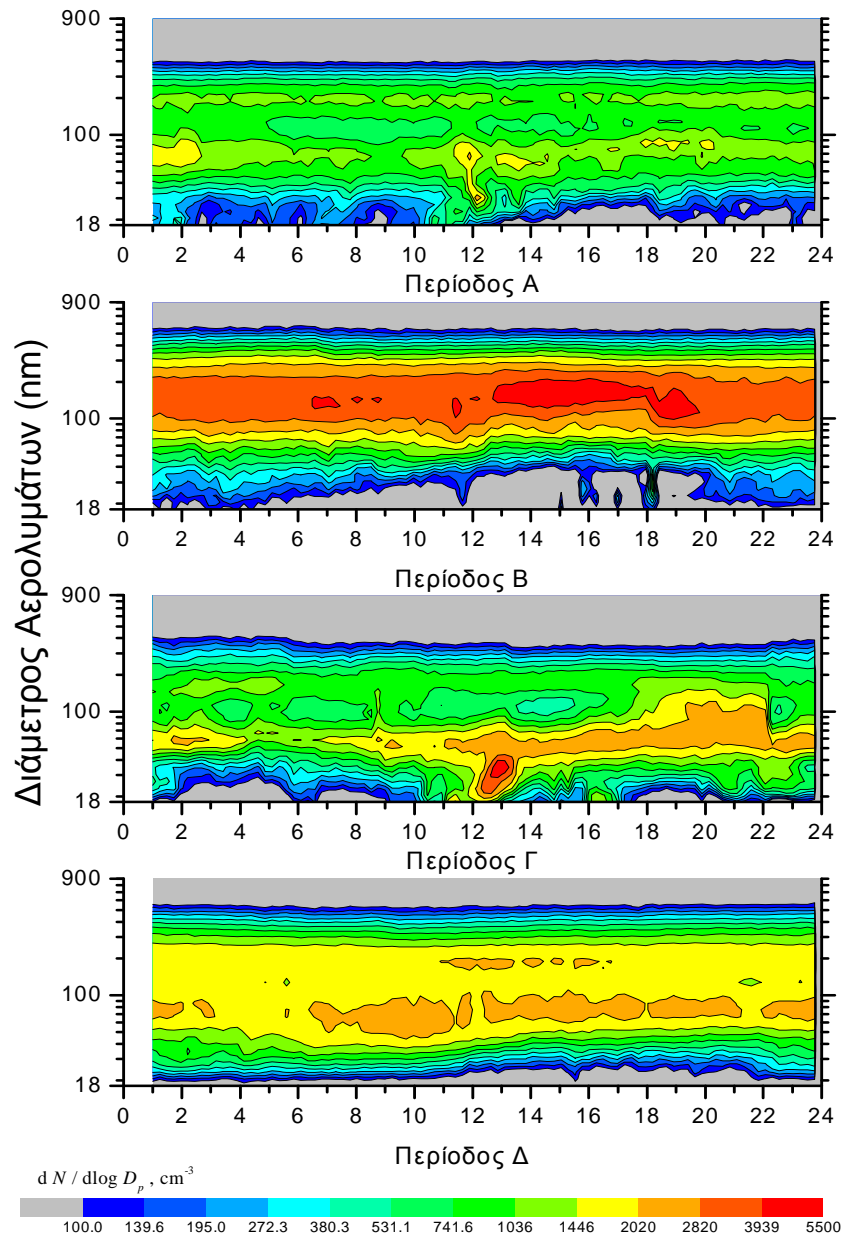
Εικόνα 9.1.2.2: Ταξινόμηση των τεσσάρων αερίων μαζών που διαχωρίστηκαν ανάλογα με τη συνολική αριθμητική συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα με διάμετρο μεγαλύτερη από 18 nm.

Για την καλύτερη κατανόηση της μεταβλητότητας των επιπέδων των αριθμητικών συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα της Φινοκαλιάς, απεικονίζονται γραφικά στην Εικόνα 9.1.2.1.β οι χρονοσειρές των αριθμητικών συγκεντρώσεων για διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων. Ανάλογα με το μέγεθος τους τα αιωρούμενα σωματίδια διαχωρίστηκαν στις εξής κατηγορίες: νέα σωματίδια Αίτκεν (18-50 nm), σωματίδια Αίτκεν (50-100 nm), σωματίδια συσσώρευσης (100-1000 nm) και αδρά σωματίδια (1-10 μm). Κατά μέσο όρο, τα μισά σωματίδια προέρχονταν από την περιοχή συσσώρευσης, περίπου το ένα τρίτο ήταν σωματίδια Αίτκεν και τα υπόλοιπα νέα σωματίδια Αίτκεν. Τα αδρά σωματίδια είχαν πολύ μικρές αριθμητικές συγκεντρώσεις, παρά ταύτα όταν παρουσίαζαν αυξημένες συγκεντρώσεις είχαν σημαντική συνεισφορά στο συνολικό όγκο και τη συνολική μάζα του σωματιδιακού πληθυσμού. Η μικρής συχνότητας μεταβλητότητα που παρατηρήθηκε, που αντιστοιχεί σε μεταβολές χρονικής κλίμακας της τάξεως των μηνών, καθορίζεται εξίσου από τα σωματίδια συσσώρευσης και τα σωματίδια Αίτκεν, ενδεικτικό της συγκρίσιμης σπουδαιότητας των τοπικών πηγών σωματιδίων και των διεργασιών μεταφοράς στον καθορισμό της συνολικής σωματιδιακής αριθμητικής συγκέντρωσης. Οι μεταφερόμενοι σωματιδιακοί ρύποι που αντιστοιχίζονται με τα σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης φαίνεται να καθορίζουν τη μέσης συχνότητας τάση, που αντιστοιχεί σε χρονική κλίμακα εβδομάδων, όπως μπορεί να παρατηρηθεί στην Εικόνα 9.1.2.1 για τις περιόδους 11-14 και 27-30 Σεπτεμβρίου 2005. Τέλος, ένας αριθμός κορυφών που παρατηρούνται στη συνολική αριθμητική συγκέντρωση συσχετίζονται με κορυφές της χρονοσειράς για τα νέα σωματίδια Αίτκεν και αποδίδονται κυρίως σε φαινόμενα δευτερογενούς σχηματισμού νέων σωματιδίων (Εικόνα 9.1.2.1.β). Αυτές οι κορυφές είναι εμφανείς όταν παρατηρούνται πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις σωματιδίων στην περιοχή συσσώρευσης και ιδίως όταν επικρατούν στην περιοχή αέριες μάζες θαλάσσιας προέλευσης, όπως οι περίοδοι Α και Γ της Εικόνας 9.1.2.1.α. Καθώς τα σωματίδια συσσώρευσης είναι περιορισμένα σε αριθμό, η συνολική επιφάνεια που είναι διαθέσιμη για τη συμπύκνωση των πρόδρομων ενώσεων που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα είναι περιορισμένη και έτσι είναι εφικτός ο σχηματισμός νέων σωματιδίων.

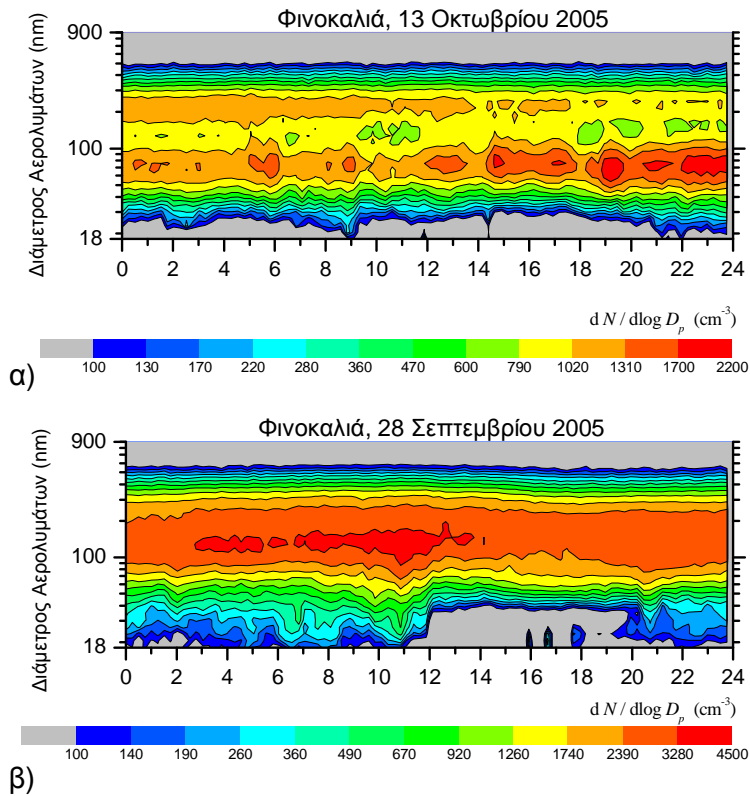
9.1.3 Αριθμητικές κατανομές μεγέθους αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα κατά τη διάρκεια του ARIADNE

Πέραν των αριθμητικών σωματιδιακών συγκεντρώσεων, εξετάστηκαν επιπλέον και οι αριθμητικές κατανομές μεγέθους των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Οι μέσες ημερήσιες διακυμάνσεις των αριθμητικών κατανομών για κάθε μία από τις διαχωρισμένες περιόδους Α, Β, Γ, Δ της Εικόνας 9.1.2.1.α παρουσιάζονται στην Εικόνα 9.1.3.1. Δύο τυπικές κατανομές είναι εμφανείς καθ' όλη την υπό μελέτη περίοδο, χαρακτηριστικές για ρυπασμένες και θαλάσσιας προέλευσης αέριες μάζες αντίστοιχα (Εικόνα 9.1.3.2). Όταν στην περιοχή επικρατούσαν θαλάσσιας προέλευσης αέριες μάζες οι οποίες αντιστοιχίζονται και σε συνθήκες υποβάθρου για την παράκτια απομακρυσμένη περιοχή της Φινοκαλιάς παρατηρήθηκαν κατανομές με δύο κορυφές, μία στην περιοχή των σωματιδίων Αίτκεν και μία στην περιοχή συσσώρευσης οι οποίες ήταν σαφώς διαχωρισμένες. Και στις δύο περιοχές το σωματιδιακό φορτίο ήταν σχετικά μικρό ενώ οι συγκεντρώσεις των νέων σωματιδίων Αίτκεν ήταν πολύ μικρές (Εικόνα 9.1.3.2.α). Όταν όμως αέριες μάζες βεβαρημένες από περιοχικές πηγές ρύπων ή όταν ρύποι μέσω διεργασιών μεταφοράς ευρείας κλίμακας εισέρχονταν στην ατμόσφαιρα της περιοχής, τότε η υπέρθεση των σωματιδιακών ρύπων στις προϋπάρχουσες κατανομές υποβάθρου είχε ως αποτέλεσμα μία κατανομή με μία μόνο κορυφή στην περιοχή συσσώρευσης (Εικόνα 9.1.3.2.β). Στην περίπτωση αυτή το σωματιδιακό φορτίο ήταν σαφώς μεγαλύτερο όπως φαίνεται και από τη διαφορετική χρωματική κλίμακα. Ένα πολύ ενδιαφέρον φαινόμενο παρουσιάζεται στην Εικόνα 9.1.3.2.β το οποίο παρατηρείται για πρώτη φορά συστηματικά στη διεθνή βιβλιογραφία. Κατά τη διάρκεια της ημέρας και πιο συγκεκριμένα ανάμεσα στις 12:00 και τις 20:00 τοπική ώρα, τα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των 40 nm εξαφανίζονται και στη συνέχεια επανεμφανίζονται. Μέχρι στιγμής στη βιβλιογραφία έχει παρατηρηθεί μόνο σε ακραίες περιπτώσεις όπου οι συγκεντρώσεις των σωματιδίων συσσώρευσης ήταν τεράστιες, όπως για παράδειγμα σε εκδηλώσεις με πυροτεχνήματα, με αποτέλεσμα τα μικρότερα σωματίδια να συσσωματώνονται πάνω τους πολύ γρήγορα (π.χ. Wehner et al., [2000], Moenkkoenen et al., [2004]). Το φαινόμενο παρατηρήθηκε πολλές φορές

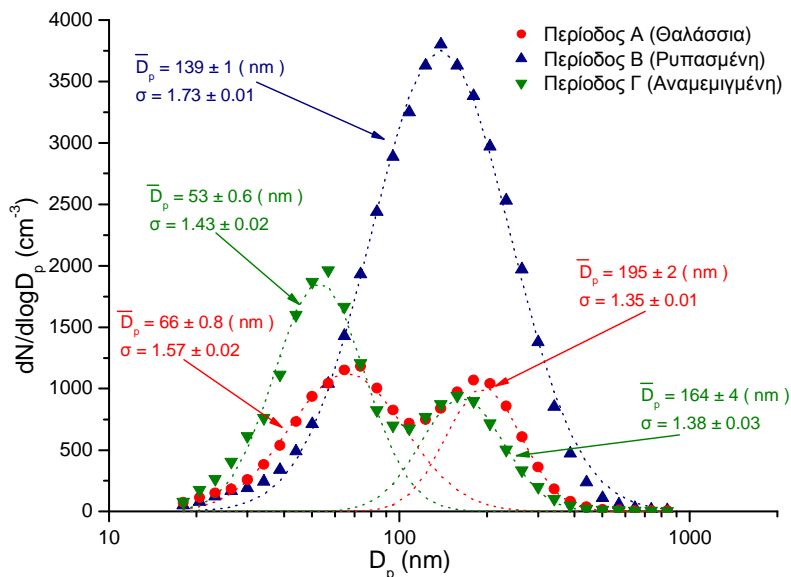
κατά τη διάρκεια των δύο μηνών που διήρκεσε το πείραμα και εξετάζεται λεπτομερώς στη συνέχεια.



Εικόνα 9.1.3.1: Μέσες ημερήσιες διακυμάνσεις των αριθμητικών σωματιδιακών κατανομών κατά τη διάρκεια των τεσσάρων περιόδων που ορίζονται στον Πίνακα 9.1.2.



Εικόνα 9.1.3.2: Χαρακτηριστικές σωματιδιακές αριθμητικές κατανομές που καταγράφηκαν στην περιοχή της Φινοκαλιάς όταν επικρατούσαν αέριες μάζες α) Θαλάσσιας προέλευσης β) Ηπειρωτικής προέλευσης.



Εικόνα 9.1.3.3: Μέσες σωματιδιακές αριθμητικές κατανομές που αντικατοπτρίζουν διαφορετικά επίπεδα σωματιδιακών ρύπων στην ατμόσφαιρα. Τα χαρακτηριστικά των αερίων μαζών Α, Β και Γ ορίζονται στον πίνακα 9.1.2.

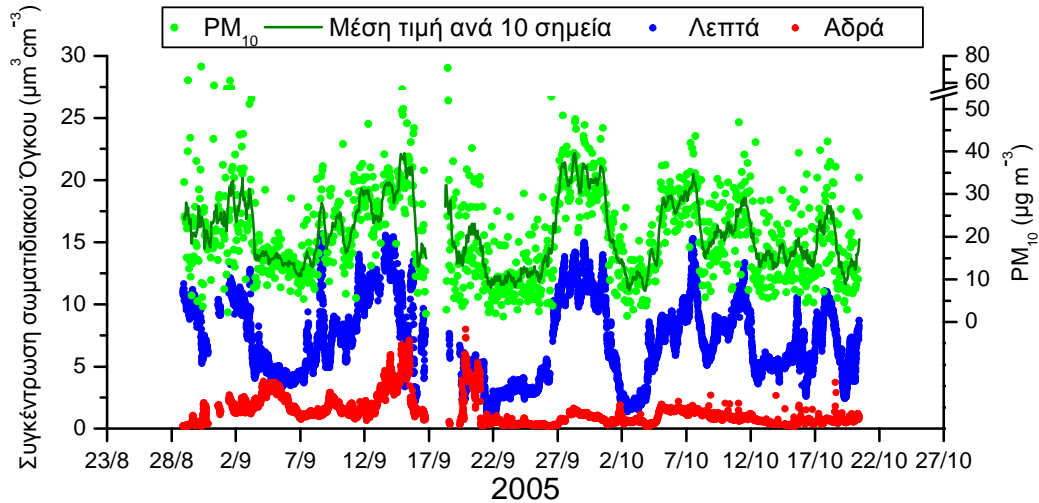
Για μια πιο ενδελεχή μελέτη των σωματιδιακών αριθμητικών κατανομών μεγέθους, μέσες κατανομές υπολογίστηκαν για τις περιόδους Α, Β και Γ, θεωρούμενες ως αντιπροσωπευτικές κατανομές για συνθήκες υποβάθρου, ρύπανσης και για μικτές συνθήκες αντίστοιχα (Εικόνα 9.1.3.3). Στη συνέχεια λογαριθμοκανονικές κατανομές προσαρμόστηκαν στις μέσες κατανομές και υπολογίστηκαν οι διάμεσοι γεωμετρικές διάμετροι και γεωμετρικές αποκλίσεις για κάθε περίοδο. Για την περίοδο Α οι κορυφές στην περιοχή των περιοχών Αίτκεν και συσσώρευσης εμφανίζονται στα 66 και 195 nm αντίστοιχα ενώ για την περίοδο Γ η επίδραση των ανθρωπογενούς προέλευσης ρύπων έχει ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση της κορυφής στην περιοχή Αίτκεν προς ακόμα λεπτότερα σωματίδια (53 nm). Τέλος για την περίοδο Β που χαρακτηρίζεται και ως η πιο έντονα ρυπασμένη η κορυφή στην περιοχή συσσώματωσης εντοπίζεται στα 139 nm.

9.1.4 Φαινόμενα πυκνότητα των αιωρούμενων σωματιδίων και κλείσιμο μάζας

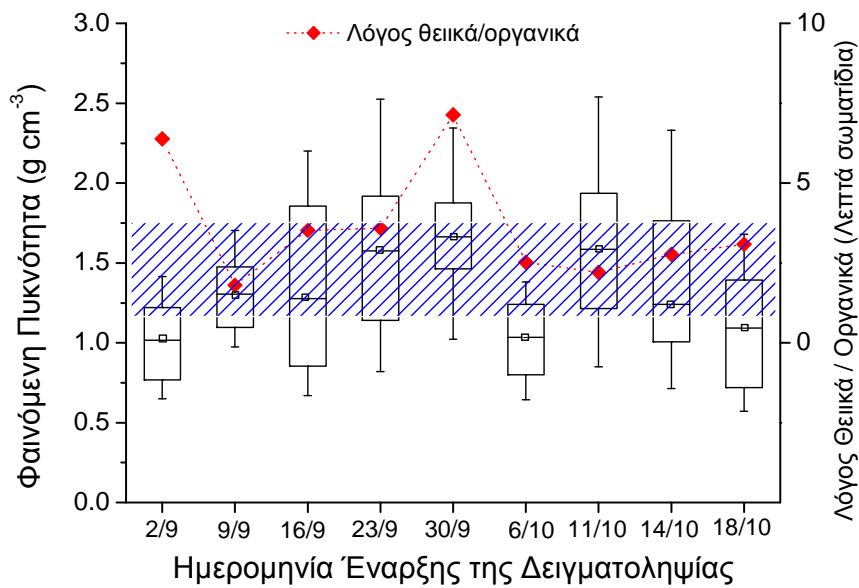
Οι σωματιδιακές αριθμητικές κατανομές που μετρούνται βάσει της ηλεκτροκινητικότητας των αιωρούμενων σωματιδίων, μετά την εξάλειψη του φαινομένου της πολλαπλής φόρτισης, περιγράφονται ως προς τη διάμετρο Στόουκς των σωματιδίων και η απευθείας σύγκρισή των αποτελεσμάτων με βαρομετρικές και αεροδυναμικές μεθόδους προϋποθέτει κάποιες παραδοχές για το σχήμα και την πυκνότητα των σωματιδίων.

Θεωρώντας ότι η σωματιδιακή μάζα PM_{10} που μετρήθηκε στη Φινοκαλιά κατά τη διάρκεια του πειράματος αντιστοιχεί σε ξηρή μάζα λόγω της χαμηλής υγρασίας μέσα στο σύστημα που χρησιμοποιήθηκε, και χρησιμοποιώντας το συσχετισμό μάζας PM_{10}/PM_1 για τις περιόδους όπου υπήρχαν δειγματοληψίες αερολυμάτων σε φίλτρα, αναπαραστήσαμε τη χρονοσειρά για τη σωματιδιακή μάζα PM_1 βάσει αυτής του PM_{10} θεωρώντας σταθερό λόγο PM_{10}/PM_1 για την περίοδο της κάθε δειγματοληψίας (βλέπε Gerasopoulos et al., [2007]). Στη συνέχεια διαιρώντας με τον ξηρό όγκο που είμαστε σε θέση να υπολογίσουμε από τα δεδομένα των αριθμητικών κατανομών εκτιμήσαμε το εύρος τιμών που θα μπορούσε να λάβει η πυκνότητα των σωματιδίων και το κατά πόσο είναι ρεαλιστικές αυτές οι τιμές

θεωρώντας ότι η ξηρή μάζα των λεπτών σωματιδίων αποτελείται εξίσου από οργανικό άνθρακα και θειικά [Sciare et al., 2005].



Εικόνα 9.1.4.1: Συγκέντρωση σωματιδιακού όγκου για Λεπτά ($< 1 \mu\text{m}$) και Αδρά αερολύματα ($> 1 \mu\text{m}$) καθώς και συγκέντρωση σωματιδιακής μάζας PM_{10} στη Φινοκαλιά.



Εικόνα 9.1.4.2: Φαινόμενη πυκνότητα των λεπτών αερολυμάτων στη Φινοκαλιά κατά το πείραμα ARIADNE. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν θεωρώντας σταθερό λόγο σωματιδιακών μαζών $\text{PM}_1/\text{PM}_{10}$ για κάθε περίοδο δειγματοληψίας.

Η παραπάνω προσέγγιση μπορεί να δώσει αξιόπιστα αποτελέσματα μόνο για τα λεπτά σωματίδια καθώς οι συγκεντρώσεις των αδρών σωματιδίων ήταν πολύ μικρές και ως αποτέλεσμα ο όγκος που υπολογίζαμε εμπεριείχε μεγάλη αβεβαιότητα και οι εξαγόμενες πυκνότητες με τη σειρά τους ήταν μη ρεαλιστικές. Εξάλλου, αναπαριστώντας γραφικά τον όγκο των λεπτών και των αδρών σωματιδίων και αντιπαραβάλλοντάς τους με τη σωματιδιακή μάζα PM_{10} για την ίδια περίοδο (Εικόνα 9.1.4.1) μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι τα λεπτά σωματίδια είναι αυτά που καθορίζουν τη μεταβλητότητα της συνολικής συγκέντρωσης της σωματιδιακής μάζας.

Κατά τη διάρκεια του πειράματος συλλέχθηκαν συνολικά εννέα δείγματα φίλτρων. Η φαινόμενη πυκνότητα των λεπτών σωματιδίων για την περίοδο αυτή παρουσιάζεται στην Εικόνα 9.1.4.2. Λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι στην περιοχή της Φινοκαλιάς τα λεπτά σωματίδια αποτελούνται κυρίως από θειικό αμμώνιο και οργανική ύλη [Sciare et al., 2005] και ότι οι πυκνότητες των δύο επιμέρους συστατικών είναι 1.75 g cm^{-3} [Lide, 1991] και 1.2 g cm^{-3} [Turpin and Lim, 2001] αντίστοιχα, παρατηρούμε ότι οι πυκνότητες που υπολογίσαμε είναι μέσα στα αποδεκτά όρια. Παρά το ότι είναι διαθέσιμη η ακριβής χημική σύσταση για όλα τα δείγματα η απευθείας σύγκριση με τα αποτελέσματα μας δεν είναι στα πλαίσια αυτής της εργασίας αφού σκοπός μας ήταν η εκτίμηση της πυκνότητας των αερολυμάτων από βαρομετρικές και ηλεκτροκινητικές μεθόδους.

9.1.5 Έκλειψη των σωματιδίων της περιοχής Αίτκεν – Μια νέα παρατήρηση

Όπως έχει ήδη επισημανθεί παρατηρήθηκε εξαφάνιση των αιωρούμενων σωματιδίων με διαμέτρους μικρότερες των 50 nm στην ατμόσφαιρα της Φινοκαλιάς ως συστηματικά επαναλαμβανόμενο φαινόμενο (Εικόνα 9.1.3.2.β). Παρατηρήθηκε δε σε πάνω από τις μισές μέρες που διήρκεσε το πείραμα ενώ τα χαρακτηριστικά αυτής της εξαφάνισης διέφεραν σημαντικά ανάλογα με την περίπτωση. Ορίζουμε ως Ρυθμό Εξαφάνισης J_D την ποσότητα:

$$J_D = \Delta N_{50} / \Delta t \quad (49)$$

Όπου N_{50} είναι ο αριθμός των σωματιδίων με διάμετρο μικρότερη των 50 nm και t είναι ο χρόνος.

Δύο πρότυπα εξαφάνισης των σωματιδίων Αίτκεν παρατηρήθηκαν. Το πρώτο (Εικόνα 9.1.7.1.α) χαρακτηρίζεται από σταδιακή εξαφάνιση με σχετικά μικρούς ρυθμούς εξαφάνισης της τάξεως του $1 \text{ cm}^{-3} \text{ sec}^{-1}$. Σε γενικές γραμμές αυτό το πρότυπο δε συσχετίζεται άμεσα με την ηλιακή ακτινοβολία καθώς η έναρξη του φαινομένου μπορεί να λάβει χώρα τις απογευματινές ώρες ή ακόμα και κατά τη διάρκεια της νύχτας. Το δεύτερο πρότυπο (Εικόνα 9.1.7.2.α) φαίνεται να συνδέεται άμεσα με την ηλιακή ακτινοβολία καθώς παρατηρείται μόνο κατά τη διάρκεια της ημέρας και το μέγιστο της έντασης του φαινομένου παρατηρείται κατά τις μεσημεριανές ή απογευματινές ώρες. Σε αυτή την περίπτωση, παρατηρείται σαφώς μεγαλύτερος ρυθμός εξαφάνισης που μπορεί να φτάνει και τα $30 \text{ cm}^{-3} \text{ sec}^{-1}$. Τόσο η ένταση του φαινομένου όσο και συχνότητα εμφάνισής του παρουσίασαν μείωση κατά τη μετάβαση από το καλοκαίρι προς το χειμώνα όπως θα δειχθεί αναλυτικά παρακάτω και έτσι συμπεραίνουμε ότι το φαινόμενο πρέπει να έχει ισχυρή συσχέτιση με τη μεταβολή της ηλιακής ακτινοβολίας που δέχεται η ατμόσφαιρα. Οι μηχανισμοί που θα μπορούσαν εν δυνάμει να ερμηνεύσουν αυτό το φαινόμενο εικάζεται ότι είναι η συμπύκνωση πτητικών αέριων ενώσεων πάνω στα σωματίδια και οι διεργασίες συσσωμάτωσης ή ο συνδυασμός και των δύο αυτών διεργασιών. Για τη μελέτη των δύο αυτών πιθανών ερμηνειών πραγματοποιήθηκαν αριθμητικές προσομοιώσεις εξετάζοντας την επίδραση που θα είχαν η συμπύκνωση ατμών θειικού οξέως αλλά και οι διεργασίες συσσωμάτωσης πάνω στις αριθμητικές κατανομές που έχουν μετρηθεί πειραματικά.

9.1.6 Περιγραφή μοντέλου αριθμητικής προσομοίωσης

Για να εξετάσουμε την επίδραση των διεργασιών συμπύκνωσης και συσσωμάτωσης στις αριθμητικές κατανομές των αιωρούμενων σωματιδίων εφαρμόσαμε ένα απλουστευμένο μοντέλο αριθμητικών προσομοιώσεων στις καταγεγραμμένες αριθμητικές κατανομές. Ο αντικειμενικός σκοπός δεν ήταν να επιτύχουμε μια πλήρη περιγραφή των μικροφυσικών ιδιοτήτων που διέπουν τη δυναμική ενός σωματιδιακού πληθυσμού, αυτό εξάλλου θα απαιτούσε την

παραμετροποίηση και εισαγωγή στο μοντέλο χημικών αντιδράσεων στην αέρια φάση, ετερογενών χημικών αντιδράσεων, αντιδράσεων στο εσωτερικό των σωματιδίων καθώς και διεργασιών μεταφοράς μάζας. Το ενδιαφέρον μας εστιάστηκε κυρίως στο να εξετάσουμε κατά πόσο οι διεργασίες συμπύκνωσης και εν συνεχεία συσσωμάτωσης είναι σε θέση να ερμηνεύσουν τις παρατηρούμενες διακυμάνσεις στις αριθμητικές συγκεντρώσεις των σωματιδίων της περιοχής Αίτκεν.

Ο σωματιδιακός πληθυσμός των λεπτών αερολυμάτων περιγράφηκε από ένα μοντέλο στο οποίο το εύρος των μεγεθών των σωματιδίων κατατμήθηκε σε μικρότερα διαστήματα. Οι αριθμητικές συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν πειραματικά πριν από την έναρξη του φαινομένου αποτέλεσαν τα δεδομένα εισαγωγής. Στη συνέχεια μόνο δύο διεργασίες διαφοροποίησαν τις κατανομές αυτές, η συμπύκνωση ατμών θειικού οξέως πάνω στα σωματίδια και η ομογενής τους συσσωμάτωση.

Η συμπύκνωση ατμών πάνω στα υπάρχοντα σωματίδια θα προκαλέσει αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων και θα μεταβάλει την αριθμητική κατανομή. Θεωρήσαμε ότι η συμπύκνωση ατμών πάνω σε ισομεγέθη σωματίδια θα προκαλέσει αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων κατά το ίδιο ποσό. Κατά συνέπεια θεωρήσαμε ότι η διεργασία αυτή έχει ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση της αριθμητικής κατανομής προς μεγαλύτερες διαμέτρους. Καθώς στους υπολογισμούς μας θεωρήσαμε ότι το μοναδικό πτητικό αέριο που υπάρχει στην ατμόσφαιρα είναι το θειικό οξύ, η αύξηση της διαμέτρου ενός σωματιδίου λόγω συμπύκνωσης θα εξαρτάται μόνο από τη διάχυση μορίων θειικού οξέως προς αυτό. Ο ρυθμός μεταφοράς μάζας προς το αερόλυμα υπολογίστηκε θεωρώντας σφαιρικά σωματίδια, συντελεστή παραμονής μάζας a ίσο με τη μονάδα και χρησιμοποιώντας τη συνάρτηση Dahneke για τη διάχυση των μορίων στη μεταβατική περιοχή [Seinfeld and Pandis, 1998]. Μετά τη μεταφορά στο σωματίδιο θεωρήθηκε άμεση ουδετεροποίηση του θειικού οξέως με αμμωνία και σχηματισμός θειικού αμμωνίου στη σωματιδιακή φάση.

Ελλείπει πειραματικών δεδομένων για την περίοδο του πειράματος χρησιμοποιήσαμε ένα μοντέλο χημικής ισορροπίας για να προσομοιώσουμε τις συγκεντρώσεις του θειικού οξέως στην ατμόσφαιρα. Θεωρήσαμε παραγωγή μέσω της αντίδρασης των ριζών OH με SO_2 και καταστροφή λόγω διάχυσης πάνω στα

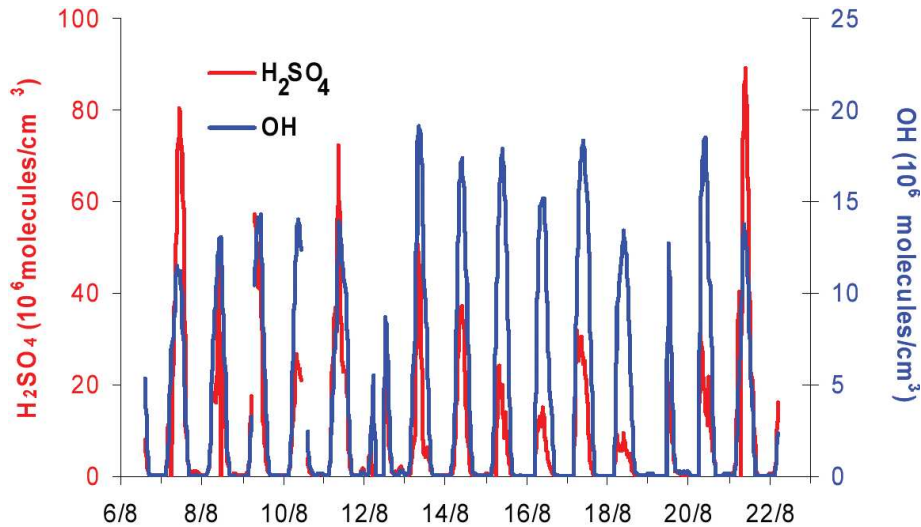
αιωρούμενα σωματίδια σε μία προσέγγιση ψευδό-σταθερής κατάστασης (βλέπε Weber et al., [1997]):

$$k \cdot [\text{SO}_2][\text{OH}] = [\text{H}_2\text{SO}_4] \cdot \text{CS} \quad (50)$$

όπου $k = 8.5 \times 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [DeMore et al., 1997] και CS ο όρος για το συντελεστή απομάκρυνσης. Η ημερήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων του OH θεωρήθηκε ότι ακολουθεί τη διακύμανση της ηλιακής ακτινοβολίας με μέγιστη τιμή τα $2 \cdot 10^7$ μόρια cm^{-3} (Εικόνα 9.1.6.1). Όπως έχει δειχθεί σε προηγούμενες μελέτες για την Ανατολική Μεσόγειο αυτό το μοντέλο χημικής ισορροπίας είναι σε θέση να προσομοιώσει τις συγκεντρώσεις του θειικού οξέως με αρκετά καλή ακρίβεια της τάξεως συντελεστή συσχέτισης $r^2=0.86$ (Bardouki et al., [2003], Mihalopoulos et al., [2007]). Οι απώλειες στις αριθμητικές συγκεντρώσεις των σωματιδίων Αίτκεν λόγω διεργασιών συσσωμάτωσης υπολογίστηκαν βάσει του πυρήνα Dahneke για τη διάχυση σωματιδίων στη μεταβατική περιοχή [Seinfeld and Pandis, 1998]. Λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι παρατηρήθηκαν απώλειες σωματιδίων μόνο για την περιοχή Αίτκεν, θεωρήσαμε ότι μόνο τα μικρά σωματίδια μπορούν να συσσωματωθούν πάνω στα μεγαλύτερα. Στην πραγματικότητα, υποθέσαμε ότι τα μεγαλύτερα σωματίδια δεν μεγαλώνουν περαιτέρω λόγω συσσωμάτωσης και με αυτό τον τρόπο αποφύγαμε την αύξηση της πολυπλοκότητας των υπολογισμών μας, παραδοχή η οποία είναι σύμφωνη με τις παρατηρήσεις μας.

Σε κάθε περίπτωση θα πρέπει κατά τη διάρκεια της ερμηνείας των αποτελεσμάτων των αριθμητικών προσομοιώσεων να λαμβάνονται υπ' όψιν οι προσεγγίσεις που κάναμε. Πλην του θειικού οξέως θεωρήσαμε ότι δεν υπάρχουν άλλες αέριες ενώσεις διαθέσιμες στην ατμόσφαιρα προς συμπύκνωση (αυτή η προσέγγιση μπορεί να διαφοροποιήσει κατά πολύ τα αποτελέσματά μας όταν η παρατηρούμενη τάση στην έκλειψη των σωματιδίων διαφέρει από τον ημερήσιο κύκλο της ηλιακής ακτινοβολίας). Η μοναδική αέρια ένωση που απαντάται στην ατμόσφαιρα της Φινοκαλιάς σε σημαντικές συγκεντρώσεις με ημερήσιο κύκλο όμοιο με αυτό του θειικού οξέως είναι το ισοπρένιο [Liakakou et al., 2006]. Το ισοπρένιο όμως έχει πολύ χαμηλή τιμή για το συντελεστή Henry και τα επίπεδα των συγκεντρώσεων στην αέρια φάση που έχουν παρατηρηθεί στη Φινοκαλιά (10^8 μόρια

cm^{-3}) δεν θα μπορούσαν να ερμηνεύσουν την εξαφάνιση των μικρών σωματιδίων. Επιπλέον, θεωρήσαμε ότι δεν πραγματοποιείται παραγωγή νέων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα και μόνο η αρχικά παρατηρούμενη σωματιδιακή κατανομή μπορεί να μεταβληθεί. Τέλος, τα αποτελέσματά μας θα πρέπει να θεωρούνται ημί-Λαγκραντζιανής φύσης καθώς δε συνυπολογίσαμε πιθανές μεταβολές στις αριθμητικές κατανομές λόγω αλλαγών στις αέριες μάζες που μελετήσαμε.

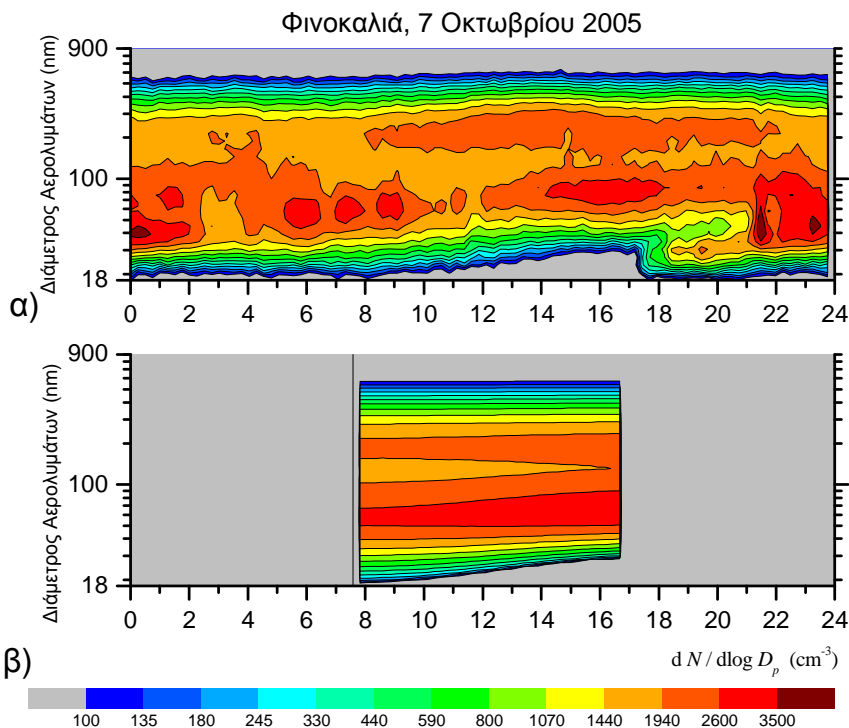


Εικόνα 9.1.6.1: Ημερήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων του θειικού οξέως και των ριζών υδροξυλίου στην ατμόσφαιρα της Φινοκαλιάς [Bardouki et al., 2003].

9.1.7 Σύγκριση μεταξύ αριθμητικών προσομοιώσεων και παρατηρήσεων

Για να συγκρίνουμε τα αποτελέσματα του μοντέλου με τις παρατηρήσεις μας επιλέχθηκαν δυο χαρακτηριστικές περιπτώσεις έκλειψης των μικρότερων αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή Αίτκεν. Πραγματοποιήθηκαν διαδοχικές προσομοιώσεις υποθέτοντας διαφορετικά επίπεδα στις συγκεντρώσεις του θειικού οξέως στην ατμόσφαιρα ώστε να προσδιορίσουμε την ποσότητα των αμών του οξέως που απαιτούνται για να περιγράψουμε το φαινόμενο. Και στις δύο περιπτώσεις καλύτερη συμφωνία επιτεύχθηκε χρησιμοποιώντας μέγιστες τιμές $1-2 \cdot 10^7$ μόρια cm^{-3} για τη συγκέντρωση του θειικού οξέως. Οι παραπάνω τιμές είναι αντιπροσωπευτικές για την περιοχή της Φινοκαλιάς [Bardouki et al., 2003]. Η πυκνότητα των ξηρών σωματιδίων ορίστηκε 1.6 g cm^{-3} σύμφωνα με τη χημική σύσταση που προσδιορίστηκε για τη συγκεκριμένη περίοδο και ο παράγοντας υγροσκοπικής

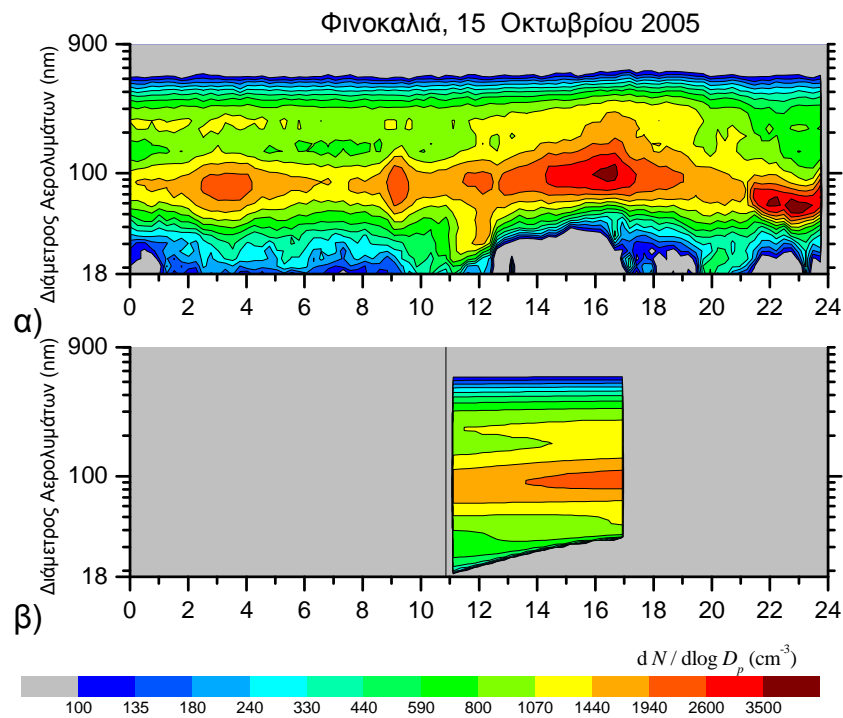
αύξησης θεωρήσαμε ότι είναι 1.15, σύμφωνα με παράλληλες μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια του πειράματος ARIADNE για την υγροσκοπικότητα των αερολυμάτων. Τέλος, δοκιμές επαναληψιμότητας δεν έδειξαν κάποια εξάρτηση του φαινομένου από την θερμοκρασία για το θερμοκρασιακό εύρος 283 K έως 313 K που είναι αντιπροσωπευτικό για την περίοδο που διήρκεσε το πείραμα.



Εικόνα 9.1.7.1: α) Μετρήσεις σωματιδιακών αριθμητικών κατανομών στη Φινοκαλιά στις 7 Οκτωβρίου 2005 οπότε και παρατηρήθηκε σταδιακή έκλειψη των σωματιδίων Αίτκεν β) Αριθμητική προσομοίωση του φαινομένου με έναρξη προσομοίωσης στις 08:00 π.μ., λαμβάνοντας υπόψιν μόνο διεργασίες συμπύκνωσης και συσσωμάτωσης.

Η πρώτη περίπτωση παρατηρήθηκε στις 7 Οκτωβρίου 2005 και είναι χαρακτηριστική του πρώτου τύπου, σταδιακής, έκλειψης των σωματιδίων στην περιοχή Αίτκεν. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 9.1.7.1.α το φαινόμενο ξεκίνησε γύρω στις 08:00 τοπική ώρα και διήρκεσε για περίπου δέκα ώρες. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης (Εικόνα 9.1.7.1.β) συμφωνούν αρκετά καλά με τα πειραματικά δεδομένα τόσο στο πρότυπο εμφάνισης του φαινομένου όσο και στην τερματική διάμετρο των 30 nm που παρατηρήθηκε η μείωση των αριθμητικών συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων. Καθ' όλη τη διάρκεια του φαινομένου

προσομοιώνονται ρεαλιστικά οι δύο κορυφές της αριθμητικής κατανομής όπως και η συγχώνευση των δύο κορυφών σε μία στο τέλος της προσομοιωμένης περιόδου. Οι παρατηρούμενη και η προσομοιωμένη αριθμητική συγκέντρωση των σωματιδίων μετά το τέλος της προσομοίωσης αποκλίνουν μόνο κατά 7%, γεγονός που υποδηλώνει ότι η αέρια μάζα που μελετήθηκε ήταν σταθερή και συνηγορεί στην αξιοπιστία των υπολογισμών μας.



Εικόνα 9.1.7.2: α) Μετρήσεις σωματιδιακών αριθμητικών κατανομών στη Φινοκαλιά στις 15 Οκτωβρίου 2005 οπότε και παρατηρήθηκε ραγδαία έκλειψη των σωματιδίων Αίτκεν β) Αριθμητική προσομοίωση του φαινομένου με έναρξη προσομοίωσης στις 11:00 π.μ., λαμβάνοντας υπ' όψιν μόνο διεργασίες συμπύκνωσης και συσσωμάτωσης.

Η περίπτωση στις 15 Οκτωβρίου 2005 είναι χαρακτηριστική του δεύτερου προτύπου εμφάνισης (Εικόνα 9.1.5.2.α). Πιο συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε μια απότομη μείωση των συγκεντρώσεων των πολύ μικρών αερολυμάτων μετά τις 11:00 τοπική ώρα και το φαινόμενο διήρκεσε περίπου έξι ώρες. Η τερματική διάμετρος των 40 nm προσομοιώθηκε με καλή ακρίβεια όπως και η αυξημένη σωματιδιακή μάζα που παρατηρήθηκε μετά τις 14:00 (Εικόνα 9.1.5.2.β). Γενικά μπορούμε να πούμε ότι

η εξέλιξη της αριθμητικής κατανομής των αιωρούμενων σωματιδίων προσομοιώθηκε ικανοποιητικά από το μοντέλο μας. Η απόκλιση της αριθμητικής συγκέντρωσης των αερολυμάτων μετά το πέρας των υπολογισμών ήταν περίπου 30%, πιθανόν λόγω της εισροής σωματιδίων συσσώρευσης στη περιοχή μέσω διεργασιών μεταφοράς.

Συμπερασματικά θα μπορούσαμε να πούμε ότι αν και η προσέγγιση που επιλέχθηκε για τη μελέτη του φαινομένου της έκλειψης των σωματιδίων της περιοχής Αίτκεν ήταν απλουστευμένη, καταφέραμε να προσομοιώσουμε αρκετά ικανοποιητικά το πρότυπο εμφάνισης και τη διάρκεια του φαινομένου αλλά και τις μεταβολές που παρατηρήθηκαν στις αριθμητικές κατανομές. Τα αποτελέσματα κρίνονται εξαιρετικά στην περίπτωση που η υπό μελέτη αέρια μάζα ήταν σταθερή και αρκετά ικανοποιητικά όταν παρατηρήθηκαν μεταβολές στην αέρια μάζα.

9.2 Εποχική διακύμανση των σωματιδιακών κατανομών των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα της Φινοκαλιάς.

9.2.1 Παρατηρήσεις κατά τη διάρκεια της περιόδου Ιούλιος 2004 έως Ιανουάριος 2005.

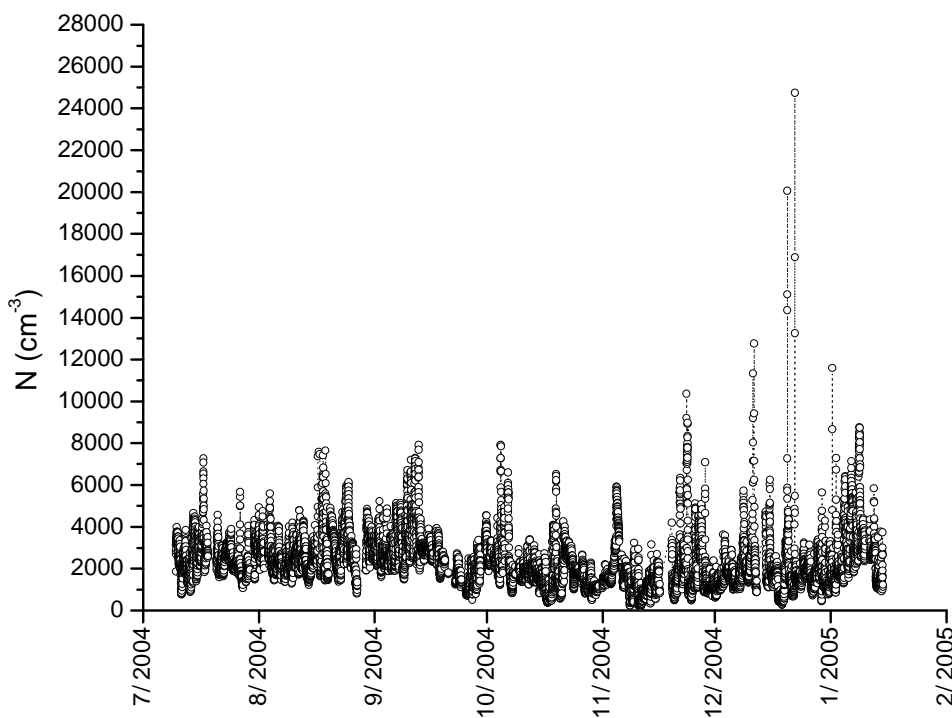
Στο σταθμό δειγματοληψιών του Πανεπιστημίου Κρήτης στη Φινοκαλιά πραγματοποιήθηκαν από τον Ιούλιο του 2004 έως τον Ιανουάριο του 2005 συνεχείς μετρήσεις των αριθμητικών κατανομών των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με μία διάταξη SMPS που αναπτύχθηκε και κατασκευάστηκε από κοινού στο ινστιτούτο IfT στη Λειψία της Γερμανίας. Η κατασκευή του συστήματος διήρκεσε δύο μήνες (Μάιος – Ιούνιος 2004) και πραγματοποιήθηκε μέσα στο πλαίσιο του προγράμματος ανταλλαγής φοιτητών Marie Curie υπό την εποπτεία και καθοδήγηση του επιστημονικού και τεχνικού προσωπικού του IfT. Στα πλαίσια αυτού του προγράμματος κατασκευάστηκαν δύο πανομοιότυπα συστήματα, το ένα από τα οποία μεταφέρθηκε και εγκαταστάθηκε στη συνέχεια στη Φινοκαλιά. Το σύστημα αποτελούταν από ένα εμπορικά διαθέσιμο φορτιστή σωματιδίων Κρυπτού – 85 (Kr^{85}) της TSI (TSI Inc., St. Paul, USA), ένα DMA τύπου Hauke μεσαίου μεγέθους και ένα CPC τύπου 3760A της TSI. Η διαφορά δυναμικού μέσα στο DMA ελεγχόταν ηλεκτρονικά από ένα

τροφοδοτικό υψηλής τάσης (12.5kV) και το σύστημα κατασκευάστηκε σύμφωνα με την αρχή της κλειστής κυκλοφορίας (closed loop) όπως περιγράφεται από τους Birmili et al. [1999]. Η φέρουσα ροή ήταν 5 lpm η οποία ανακυκλούνταν σε ένα κλάδο κλειστής κυκλοφορίας με ελεγχόμενη σχετική υγρασία που κυμαινόταν από 10 έως 30 % ενώ η ροή του δείγματος ορίστηκε στα 0.5 lpm. Μετά το πέρας της κατασκευής πραγματοποιήθηκαν όλοι οι απαραίτητοι έλεγχοι διασφάλισης ποιότητας και σταθερότητας τόσο των επιμέρους στοιχείων της διάταξης όσο και της διάταξης καθολής. Στη συνέχεια έγιναν δοκιμές με τον αλγόριθμο μεταβολής της τάσης στο DMA (διαφορική και συνεχής μεταβολή) για τη βελτιστοποίηση της λειτουργίας του οργάνου και τελικώς επιλέχθηκε η συνεχής μεταβολή της τάσης (Scanning Mobility Particle Sizer). Με την παραπάνω διάταξη και χρησιμοποιώντας το συγκεκριμένο αλγόριθμο κατέστη δυνατή η καταγραφή αριθμητικών κατανομών για αερολύματα με διαμέτρους από 8 nm έως 900 nm, δηλαδή στο εύρος των λεπτών σωματιδίων. Για τον έλεγχο των επιμέρους τμημάτων της διάταξης και τη συλλογή των δεδομένων χρησιμοποιήθηκαν υπολογιστικά προγράμματα που είτε προϋπήρχαν είτε αναπτύχθηκαν εκ νέου σε περιβάλλον του λογισμικού πακέτου LabView. Πριν τη μεταφορά στην Κρήτη η διάταξη βαθμονομήθηκε και πραγματοποιήθηκαν παράλληλες δειγματοληψίες με το σύστημα αναφοράς του IfT για τον ποιοτικό έλεγχο του συστήματος. Στη συνέχεια, το SMPS μεταφέρθηκε στη Φινοκαλιά όπου και εγκαταστάθηκε τον Ιούλιο του 2004.

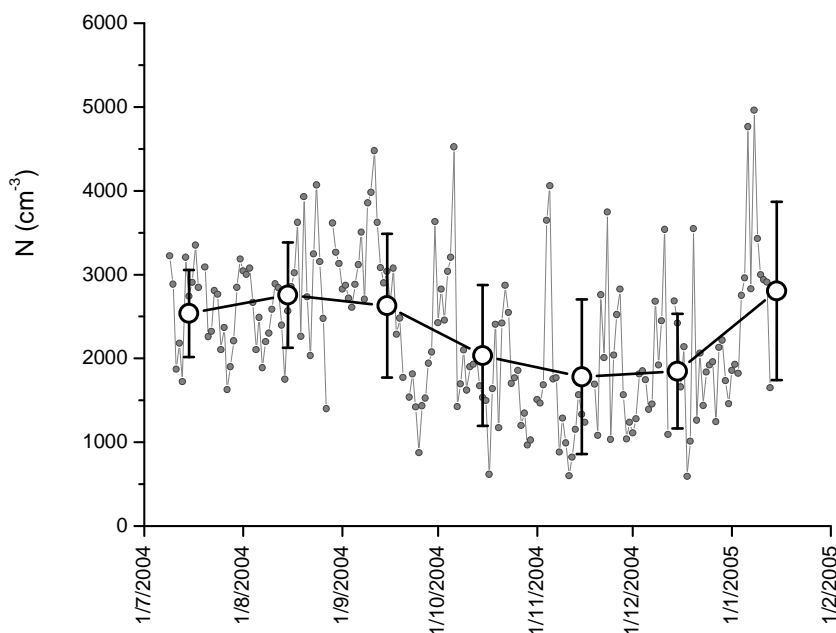
9.2.2 Αριθμητικές συγκεντρώσεις, συγκεντρώσεις επιφανείας και συγκεντρώσεις όγκου αιωρούμενων σωματιδίων στη Φινοκαλιά.

Στην Εικόνα 9.2.2.1 παρουσιάζεται η συνολική αριθμητική συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα για όλη την περίοδο των μετρήσεων. Ο αριθμός των λεπτών αερολυμάτων κυμάνθηκε ανάμεσα σε 134 cm^{-3} , τιμή που καταγράφηκε κατά τη διάρκεια βροχοπτώσεων οπότε και το μεγαλύτερο μέρος των αερολυμάτων είχε απομακρυνθεί από την ατμόσφαιρα, και σε 24747 cm^{-3} , οπότε και σημειώθηκε ένα επεισόδιο παραγωγής νέων σωματιδίων. Η μέση τιμή της αριθμητικής συγκέντρωσης των αερολυμάτων ήταν $2269 \pm 1202 \text{ cm}^{-3}$ και η διάμεσος τιμή 2066 cm^{-3} . Στην Εικόνα 9.2.2.2 παρουσιάζονται οι μέσες ημερήσιες τιμές της

αριθμητικής συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων καθώς και οι μέσες μηνιαίες τιμές. Παρατηρείται μείωση των τιμών το φθινόπωρο σε σχέση με το καλοκαίρι αλλά τον Ιανουάριο παρατηρούνται οι μέγιστες τιμές. Η τάση αυτή είναι λογική καθώς το καλοκαίρι έχουμε εισροή μεταφερόμενων σωματιδιακών ρύπων από την Ευρώπη [Lelieveld et al., 2002] και ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσής τους από την ατμόσφαιρα είναι η ξηρή εναπόθεση ενώ μετά τον Οκτώβριο που αρχίζει η περίοδος των βροχοπτώσεων η απομάκρυνση των σωματιδίων είναι πιο αποτελεσματική. Το καλοκαιρινό μέγιστο διαφέρει ως προς τη φύση των σωματιδίων σε σχέση με αυτό του Ιανουαρίου, αφού στην πρώτη περίπτωση οφείλεται σε μεταφορά ευρείας κλίμακας σωματιδίων της περιοχής συσσώρευσης από την ηπειρωτική Ευρώπη ενώ το μέγιστο τον Ιανουάριο οφείλεται σε μικρότερα σωματίδια που παράγονται τοπικά.

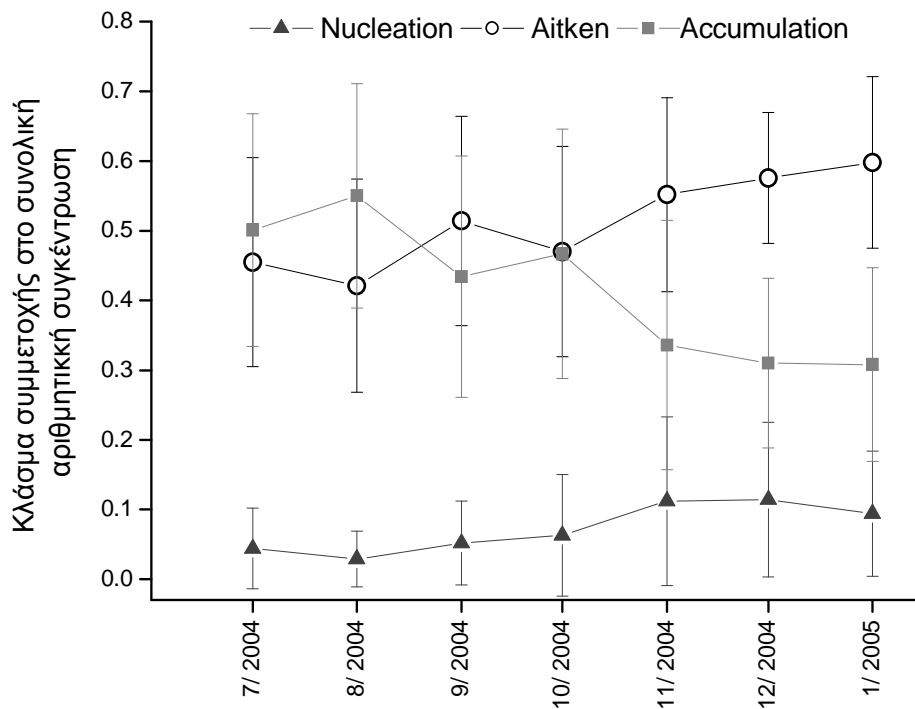


Εικόνα 9.2.2.1: Συνολική αριθμητική συγκέντρωση αιωρούμενων σωματιδίων με διάμετρο μεγαλύτερη από 8 nm στην ατμόσφαιρα της Φινοκαλίας για την περίοδο 10 Ιουλίου 2004 έως 14 Ιανουαρίου 2005.

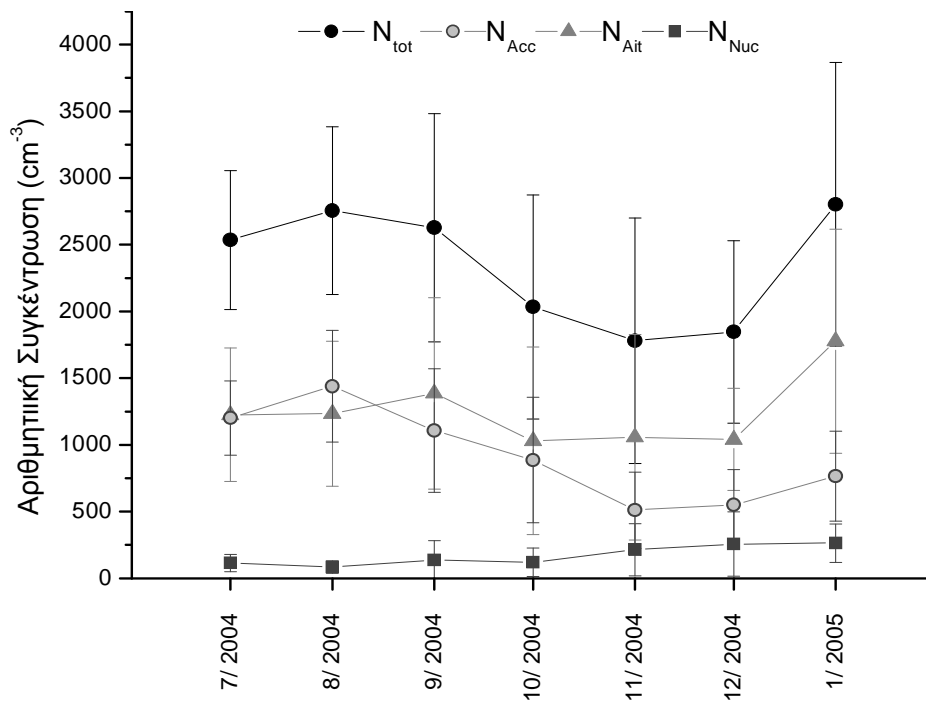


Εικόνα 9.2.2.2: Μέσες ημερήσιες και μέσες μηνιαίες τιμές για τη συνολική αριθμητική συγκέντρωση αιωρούμενων σωματιδίων με διάμετρο μεγαλύτερη από 8 nm στην ατμόσφαιρα της Φινοκαλιάς για την περίοδο 10 Ιουλίου 2004 έως 14 Ιανουαρίου 2005.

Για το λόγο αυτό, είναι επιβεβλημένο να ταξινομήσουμε τα αερολύματα ανάλογα με το μέγεθός τους και να εξετάσουμε ξεχωριστά την τάση για κάθε τάξη σωματιδίων. Διαχωρίζουμε τα αιωρούμενα σωματίδια στις εξής τάξεις ανάλογα με το μέγεθός τους: α) Σωματίδια στην περιοχή πυρηνοποίησης (Nucleation mode) με διάμετρο από 8 nm έως 20 nm, β) Σωματίδια στην περιοχή Aitken (Aitken mode) με διάμετρο από 20 nm έως 100 nm και γ) Σωματίδια στην περιοχή συσσώρευσης (Accumulation mode) με διάμετρο από 100 nm έως 900 nm. Στην Εικόνα 9.2.2.3 παρουσιάζεται το κλάσμα συμμετοχής της κάθε τάξης σωματιδίων στη συνολική αριθμητική συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων. Παρατηρούμε ότι κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού τα σωματίδια της περιοχής Αίτκεν και τα σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης συμμετέχουν εξίσου στον καθορισμό της συνολικής αριθμητικής συγκέντρωσης αλλά από το Νοέμβριο και μετά καθορίζεται σε ποσοστό έως και 60% από τα σωματίδια Αίτκεν, ενώ η συνεισφορά των αερολυμάτων συσσώρευσης μειώνεται στο 30%.



Εικόνα 9.2.2.3: Συνεισφορά στη συνολική αριθμητική συγκέντρωση των λεπτών σωματιδίων από τα σωματίδια της περιοχής πυρηνοποίησης (Nucleation mode, 8 – 20 nm), τα σωματίδια Αίτκεν (Aitken mode, 20 – 100 nm) και τα σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης (Accumulation mode, 100 – 900 nm).

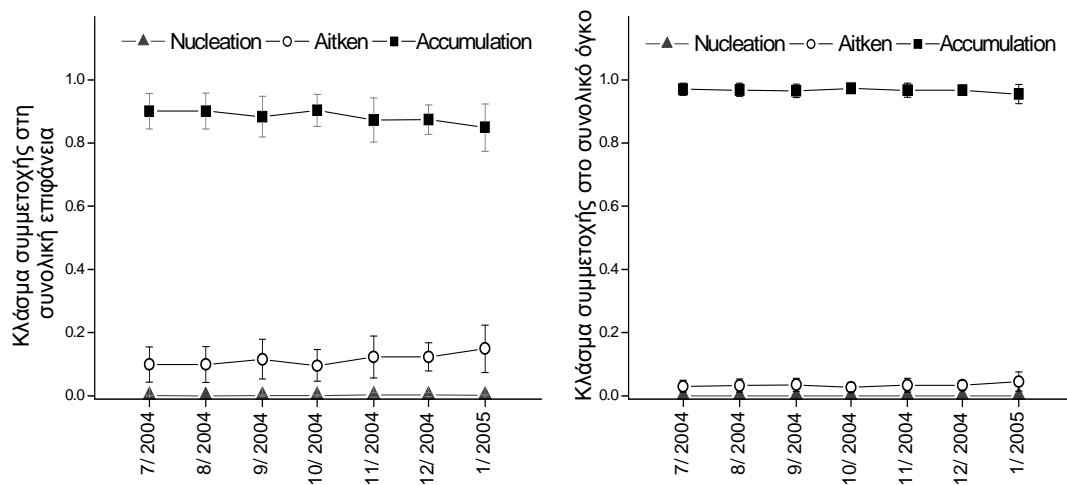


Εικόνα 9.2.2.4: Μέσες μηνιαίες τιμές για τη συνολική αριθμητική συγκέντρωση και για την αριθμητική συγκέντρωση των διαφορετικών τάξεων αιωρούμενων σωματιδίων.

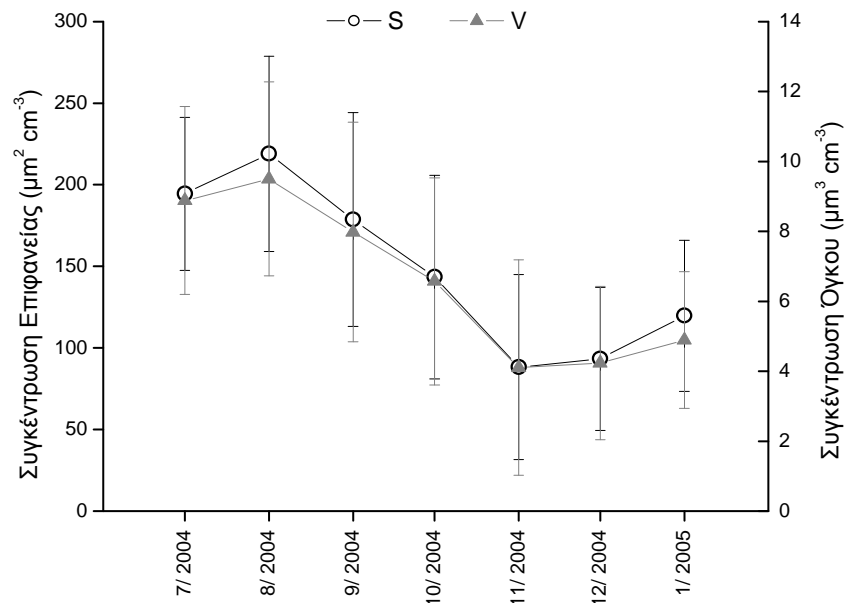
Τα αερολύματα της περιοχής πυρηνοποίησης έχουν αυξημένη συμμετοχή που αγγίζει το 10 % από το Νοέμβριο και μετά, ενώ πιο πριν η αριθμητική τους συγκέντρωση είναι περιορισμένη. Στην Εικόνα 9.2.2.4 παρουσιάζονται οι μέσες μηνιαίες αριθμητικές συγκεντρώσεις για κάθε τάξη σωματιδίων. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις των αερολυμάτων στην περιοχή συσσώρευσης εμφανίζονται τον Αύγουστο και στη συνέχεια μειώνονται δραστικά. Όπως προαναφέρθηκε, τα σωματίδια αυτής της τάξης συνδέονται άμεσα με διεργασίες μεταφοράς μεγάλων αποστάσεων και ουσιαστικά αντικατοπτρίζουν τη μεταφορά σωματιδιακών ρύπων από την κεντρική Ευρώπη προς την περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου που λαμβάνει χώρα ιδίως του καλοκαιρινούς μήνες. Οι συγκεντρώσεις τους κυμάνθηκαν από 12 cm^{-3} έως 4673 cm^{-3} με μέση τιμή $914 \pm 574 \text{ cm}^{-3}$. Τα αερολύματα στην περιοχή Αίτκεν αντικατοπτρίζουν περισσότερο διεργασίες τοπικής κλίμακας και για αυτό δεν παρουσίασαν μεγάλη μεταβλητότητα κατά τη διάρκεια της υπό μελέτη περιόδου. Οι αυξημένες τιμές της αριθμητικής τους συγκέντρωσης τον Ιανουάριο συνδυάζεται και με μεγάλη τυπική απόκλιση, γεγονός που υποδηλώνει ότι η υψηλή μέση τιμή οφείλεται σε μεμονωμένα γεγονότα, όπως για παράδειγμα σε επεισόδια παραγωγής νέων σωματιδίων. Η μέγιστη αριθμητική τους συγκέντρωση παρατηρήθηκε κατά τη διάρκεια ενός επεισοδίου σχηματισμού νέων σωματιδίων στις 20 Δεκεμβρίου 2004 και ήταν 13946 cm^{-3} , η ελάχιστη συγκέντρωση ήταν 83 cm^{-3} , ενώ η μέση $1187 \pm 874 \text{ cm}^{-3}$. Τα σωματίδια στην περιοχή πυρηνοποίησης τέλος είχαν πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις καθ' όλη τη διάρκεια των μετρήσεων ($167 \pm 357 \text{ cm}^{-3}$), σε αρκετές περιπτώσεις δε παρουσίασαν μηδενικές συγκεντρώσεις ιδίως το καλοκαίρι, αλλά κατά τη διάρκεια φαινομένων παραγωγής νέων σωματιδίων η συγκέντρωσή τους έφτασε μέχρι και 13947 cm^{-3} και έτσι εξηγείται και η πολύ μεγάλη τιμή της τυπικής απόκλισης.

Βάσει των Σχέσεων 11 και 14 υπολογίσαμε τη συνολική συγκέντρωση επιφάνειας και τη συνολική συγκέντρωση όγκου των αιωρούμενων σωματιδίων στη Φινοκαλιά. Στην Εικόνα 9.2.2.5 παρουσιάζεται το κλάσμα συμμετοχής της κάθε τάξης σωματιδίων στη συνολική επιφάνεια και στο συνολικό όγκο. Τα σωματίδια στην περιοχή πυρηνοποίησης συνεισέφεραν σε ποσοστό μικρότερο του 0.3 % στη συνολική επιφάνεια, ενώ στον όγκο δεν συνεισέφεραν καθόλου. Τα σωματίδια

Αίτεν παρέιχαν κατά μέσο όρο το 11 % της συνολικής επιφάνειας, με ελαφρώς μεγαλύτερη συνεισφορά τους χειμερινούς μήνες και το 3 % του συνολικού όγκου. Τα αερολύματα της περιοχής συσσώρευσης καταλαμβάνουν το μεγαλύτερο μέρος του όγκου των αιωρούμενων σωματιδίων, σε ποσοστό 96 %, και μεγαλύτερο μέρος της συνολικής επιφάνειας των αερολυμάτων, σε ποσοστό 88 %. Στην Εικόνα 9.2.2.6 παρουσιάζονται η μέση μηνιαία συγκέντρωση επιφάνειας και συγκέντρωση όγκου των αερολυμάτων. Προφανώς η μεταβλητότητά τους καθορίζεται αποκλειστικά από τη συγκέντρωση των σωματιδίων στην περιοχή συσσώρευσης όπως φαίνεται και σε αντιπαράβολή με την Εικόνα 9.2.2.4. Καθ' όλη τη διάρκεια των μετρήσεων η μέση τιμή της επιφάνειας των αερολυμάτων ήταν $147 \pm 85 \mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$ και η μέση τιμή του όγκού τους ήταν $6.6 \pm 4.1 \mu\text{m}^3 \text{cm}^{-3}$.



Εικόνα 9.2.2.5: Μέσες μηνιαίες τιμές για τη συνεισφορά των διαφορετικών τάξεων αερολυμάτων στη συνολική επιφάνεια και το συνολικό όγκο των λεπτών σωματιδίων στην περιοχή της Φινοκαλιάς.



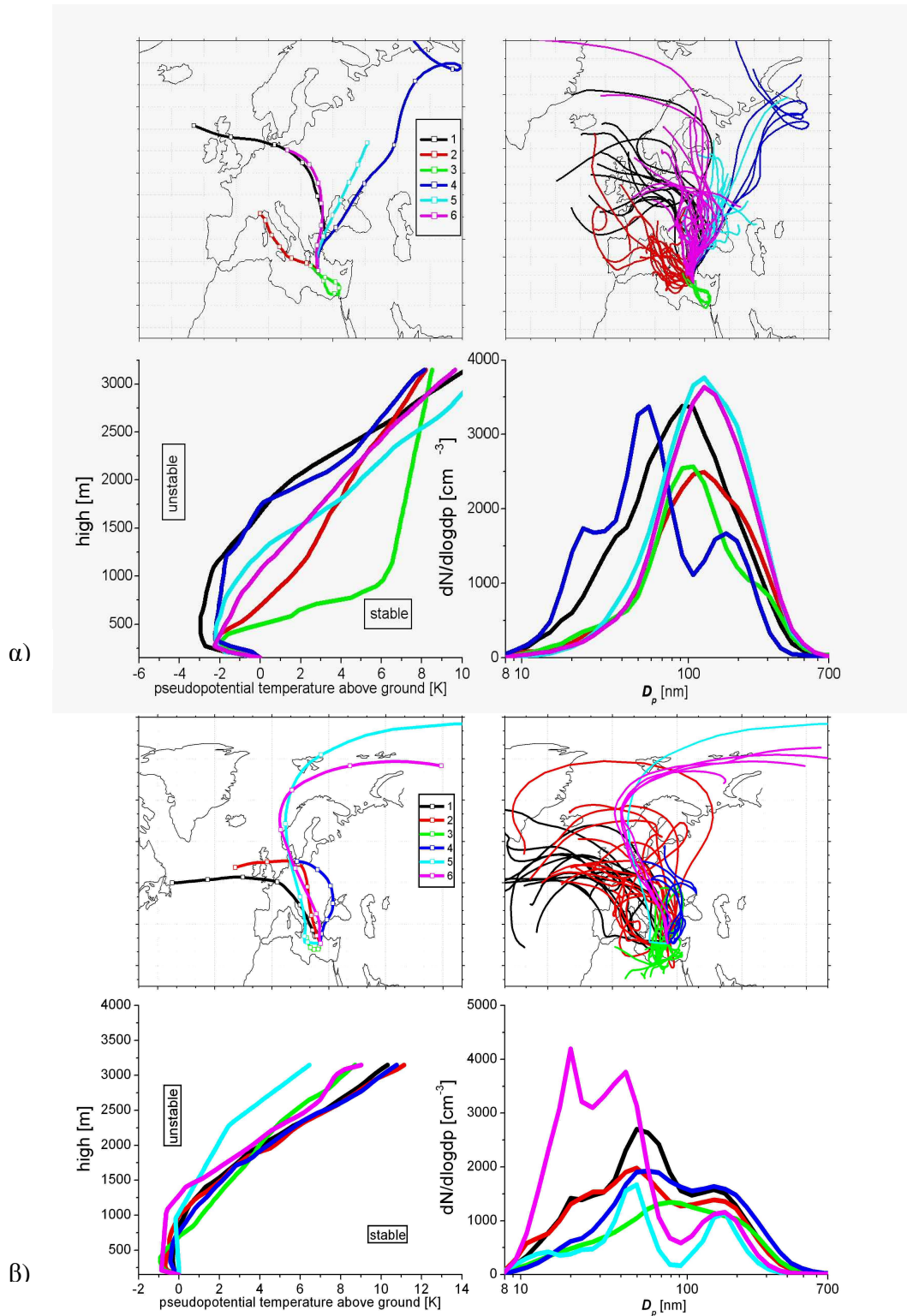
Εικόνα 9.2.2.6: Μέσες μηνιαίες τιμές της συνολικής επιφάνειας και του συνολικού όγκου των αιωρούμενων σωματιδίων για την περίοδο Ιούλιος 2004 έως Ιανουάριος 2005.

9.2.3 Αριθμητικές κατανομές μεγέθους των αιωρούμενων σωματιδίων στη Φινοκαλιά.

Για τη μελέτη των σωματιδιακών αριθμητικών κατανομών εξετάσαμε την εξάρτησή τους από την προέλευση των αερίων μαζών. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε κλασματική ανάλυση των οπισθοπορειών των αερίων μαζών που υπολογίστηκαν με το μοντέλο HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model; Draxler and Hess, [1998]). Κάθε μεμονωμένη οπισθοπορεία υπολογίστηκε για υψόμετρο 500 m και για χρονικό διάστημα 144 ώρες, με χρονικό βήμα τέσσερις ώρες, πριν να φτάσει στο τερματικό σημείο της Φινοκαλιάς. Στη συνέχεια ορίστηκαν διάφορες πρότυπες πορείες και οι επιμέρους οπισθοπορείες συγκρίθηκαν μαζί τους με κριτήριο τη σχετική τους απόσταση βάσει της Ευκλείδειας γεωμετρίας, χωρίς να ληφθεί υπ' όψιν η καμπυλότητα της γης και ορίστηκε ένας συντελεστής συσχέτισης [Abdalmogith and Harrison, 2005]. Η ομαδοποίηση πραγματοποιήθηκε ανάλογα με τη συσχέτιση των πρότυπων και των πραγματικών οπισθοπορειών. Στη συνέχεια μεταβλήθηκε τόσο ο αριθμός των προτύπων όσο και η κατεύθυνσή τους μέχρι να επιτευχθεί ικανοποιητική συνολική

συσχέτιση με το μικρότερο δυνατό αριθμό ομάδων. Αφού ομαδοποιήθηκαν οι οπισθοπορείες, υπολογίστηκαν οι μέσες αριθμητικές σωματιδιακές κατανομές για κάθε κλάσμα, οι οποίες θεωρούμε ότι είναι αντιπροσωπευτικές για κάθε τύπο αέριας μάζας. Για τον έλεγχο της κατακόρυφης θερμικής κυκλοφορίας συμπεριλάβαμε και δεδομένα ραδιοβολίσεων από το αεροδρόμιο του Ηρακλείου ως δείκτη της σταθερότητας της ατμόσφαιρας ώστε να εκτιμηθεί κατά πόσο υπάρχει κατακόρυφη ανάμιξη με αέριες μάζες από την ανώτερη τροπόσφαιρα. Επειδή με την παραπάνω προσέγγιση ενδέχεται να επηρεάσουν τα αποτελέσματά μας εποχικές διακυμάνσεις, η υπό μελέτη περίοδος χωρίστηκε σε δύο υποπεριόδους, από τον Ιούλιο μέχρι τον Οκτώβριο και από το Νοέμβριο μέχρι τον Ιανουάριο. Ο διαχωρισμός αυτό έγινε βάσει της αριθμητικής συγκέντρωσης των αερολυμάτων, τον Οκτώβριο παρατηρείται η μείωση των συγκεντρώσεών τους στην περιοχή συσσώρευσης και επιπλέον για να είναι δυνατή η σύγκριση με τα αποτελέσματα από το πείραμα ARIADNE. Στην Εικόνα 9.2.3.1.α παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της κλασματικής ανάλυσης για τους καλοκαιρινούς μήνες και στην Εικόνα 9.2.3.1.β για τους χειμερινούς.

Για την περίοδο Ιούλιος έως Οκτώβριος παρατηρούνται πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις για τα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από 50 nm. Στις δύο μόνο κατηγορίες που παρατηρούνται σημαντικές συγκεντρώσεις για αυτά τα αερολύματα οι οπισθοπορείες έδειξαν ότι πρόκειται για αέριες μάζες που έφτασαν στη Φινοκαλιά μέσω διεργασιών μεταφοράς ευρείας κλίμακας, δηλαδή περιπτώσεις μεταφοράς από μακρινές αποστάσεις μέσω της ελεύθερης τροπόσφαιρας. Στις περιπτώσεις αυτές παρατηρήθηκε επίσης ότι η ατμόσφαιρα ήταν πλέον ασταθής σε σχέση με τις υπόλοιπες περιπτώσεις, οπότε και συμπεραίνουμε ότι υπήρχε ανάμιξη στο επιφανειακό στρώμα ανάμιξης με αέριες μάζες προερχόμενες από τη ελεύθερη τροπόσφαιρα.



Εικόνα 9.2.3.1: Κλασματική ανάλυση οπισθοπορειών αερίων μαζών και αντιστοίχιση με μέσες σωματιδιακές αριθμητικές κατανομές και προφίλ ευστάθειας της ατμόσφαιρας α) Για την περίοδο Ιούλιος έως Οκτώβριος 2004 και β) για την περίοδο Νοέμβριος 2004 έως Ιανουάριος 2005.

Αυτό είχε ως αποτέλεσμα τον περιορισμό των συγκεντρώσεων των αερολυμάτων στην περιοχή συσσώρευσης, στα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας οι συγκεντρώσεις τους είναι μικρές, τα οποία αποτελούν και δείκτη της ύπαρξης σωματιδιακών ρύπων. Το μικρότερο σωματιδιακό φορτίο παρατηρήθηκε όταν οι αέριες μάζες είχαν θαλάσσια ή νότια προέλευση οπότε και οι σωματιδιακοί ρύποι ήταν περιορισμένοι. Η μορφή των λογαριθμοκανονικών κατανομών παρουσίασε κατά κύριο λόγο ένα μέγιστο στην περιοχή συσσώρευσης (σε διάμετρο περίπου 150 nm) πλην των περιπτώσεων που είχαμε μεταφορά ευρείας κλίμακας και νότιους ανέμους. Στην πρώτη περίπτωση οι μέση κατανομή εμφάνισε τρεις κορυφές, μία στην περιοχή πυρηνοποίησης, μία στην περιοχή Αίτκεν (σε διάμετρο 50 nm) και μια πιο ασθενή στην περιοχή συσσώρευσης (σε διάμετρο περίπου 200 nm). Στη δεύτερη περίπτωση παρουσιάστηκε μια κορυφή στην περιοχή συσσώρευσης γύρω από τα 100 nm και άλλη μία ενδεικτική της ύπαρξης μεγάλων σωματιδίων σκόνης στην ατμόσφαιρα (σε διάμετρο 300 nm). Τα παραπάνω βρίσκονται σε συμφωνία με τις παρατηρήσεις κατά τη διάρκεια του πειράματος ARIADNE [Kalivitis et al, 2008].

Για τους χειμερινούς μήνες παρατηρείται σαφώς μικρότερο σωματιδιακό φορτίο, όπως άλλωστε έχει επισημανθεί και κατά τη μελέτη των αριθμητικών συγκεντρώσεων των αερολυμάτων. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις για τα σωματίδια στην περιοχή συσσώρευσης παρατηρούνται όταν οι αέριες μάζες έχουν προέλευση από την ηπειρωτική Ευρώπη και οι οπισθοπορείες είναι σχετικά «αργές», δηλαδή οι αέριες μάζες περνούν αρκετό χρόνο πάνω από αστικές περιοχές ώστε να εμπλουτιστούν με σωματίδια. Όσον αφορά τα σωματίδια στην περιοχή πυρηνοποίησης, η συγκέντρωσή τους φαίνεται και πάλι ότι έχει άμεση συσχέτιση με τις διεργασίες μεταφοράς ευρείας κλίμακας και τη διείδυση αερίων μαζών στο επιφανειακό στρώμα ανάμιξης από τα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας. Η κλασματική ανάλυση έδειξε κατά τις περιόδους κατά τις οποίες έχουμε αυξημένες συγκεντρώσεις σωματιδίων στην περιοχή Αίτκεν, οι οπισθοπορείες ήταν πολύ «γρήγορες» και στην ατμόσφαιρα επικρατούσαν συνθήκες αστάθειας. Το χαμηλότερο σωματιδιακό φορτίο παρατηρήθηκε όταν επικρατούσαν νότιοι άνεμοι ή τοπικές αέριες μάζες. Η μορφή των λογαριθμοκανονικών κατανομών στη χειμερινή περίοδο παρουσίαζε διαφορετική τάση από ότι για τους καλοκαιρινούς μήνες. Πλέον

εμφανίζονται δύο ή και περισσότερες κορυφές, σίγουρα μία στην περιοχή Αίτκεν (γύρω στα 50 - 60 nm) και μία στην περιοχή συσσώρευσης (γύρω στα 200 nm). Η τάση αυτή είναι ενδεικτική της επικράτησης των συνθηκών υποβάθρου, τα αερολύματα στην περιοχή συσσώρευσης έχουν απομακρυνθεί από την ατμόσφαιρα μέσω υγρής εναπόθεσης και οι κατανομές πλέον είναι ενδεικτικές για θαλάσσιες αέριες μάζες. Η μόνη διαφοροποίηση στη γενική τάση παρατηρήθηκε στο κλάσμα που αναφέρεται σε τοπικές συνθήκες και σε νότιους ανέμους, οπότε και οι κορυφές εμφανίζονται μετατοπισμένες προς μεγαλύτερες διαμέτρους, η δεύτερη κορυφή εμφανίζεται στα 250 nm περίπου ενδεικτικό της ύπαρξης μεγαλύτερων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Τέλος, χρίζει αναφοράς το γεγονός ότι καταγράφηκε και μία αέρια μάζα πολικής προέλευσης, με εξαιρετικά χαμηλό σωματιδιακό φορτίο.

Από την ανάλυση που προηγήθηκε συμπεραίνουμε ότι τα σωματίδια στην περιοχή πυρηνοποίησης εμφανίζονται να έχουν σημαντική συνεισφορά στη συνολική αριθμητική συγκέντρωση μόνο όταν έχουμε διεργασίες μεταφοράς ευρείας κλίμακας. Τα σωματίδια αυτά λόγω του μεγέθους τους έχουν τοπική προέλευση και οι αυξημένες συγκεντρώσεις τους αποτελούν ένδειξη παραγωγής νέων σωματιδίων.

9.2.4 Σχηματισμός νέων σωματιδίων στη Φινοκαλιά

9.2.4.1 Σχηματισμός νέων σωματιδίων

Οι παρατηρήσεις που αφορούν γεγονότα δευτερογενούς σχηματισμού νέων σωματιδίων είναι πολύ σημαντικές καθώς η κατανόηση των διεργασιών μέσω των οποίων τα αιωρούμενα σωματίδια εμφανίζονται στην ατμόσφαιρα είναι θεμελιώδεις προκειμένου να κατανοηθούν πλήρως οι επιδράσεις που έχουν τα αερολύματα στο κλίμα του πλανήτη και στην ανθρώπινη υγεία. Σε αντίθεση με τα πρωτογενώς εκπεμπόμενα αερολύματα, ο τόπος και ο τρόπος σχηματισμού νέων σωματιδίων δεν είναι σαφώς καθορισμένοι. Επιπλέον, λόγω του μικρού τους μεγέθους από τη στιγμή σχηματισμού τους μέχρι την παρατήρησή τους έχουν μεσολαβήσει διεργασίες που αυξάνουν το μέγεθός τους, οπότε η παρατήρησή τους συνεπάγεται και μεγάλη αβεβαιότητα για αυτό καθαυτό το μηχανισμό παραγωγής. Έχουν προταθεί διάφοροι μηχανισμοί για την δευτερογενή παραγωγή νέων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Οι πλέον διαδεδομένοι είναι αυτοί της δευτερογενούς πυρηνοποίησης πάνω σε σύμπλοκο

νερού - θεικού οξέως [Kulmala and Laaksonen, 1990], της δευτερογενούς πυρηνοποίησης πάνω σε σύμπλοκο νερού - θεικού οξέως – αμμωνίας [Kulmala et al., 2000] και της δευτερογενούς πυρηνοποίησης πάνω σε ιόντα [Yu and Turco, 2000]. Οι αέριες οργανικές ενώσεις θα μπορούσαν εν δυνάμει να παίζουν σημαντικό ρόλο αλλά μηχανισμοί παραγωγής αμιγώς από οργανικές ενώσεις δεν έχουν ακόμη προσδιοριστεί. Παρά ταύτα, οι οργανικές ενώσεις είναι βέβαιο ότι παίζουν σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη των νέων αερολυμάτων σε μέγεθος που θα τα καταστήσει σημαντικά για τις διάφορες ατμοσφαιρικές διεργασίες [O' Dowd et al., 2002]. Η παραγωγή και η ανάπτυξη των νέων αερολυμάτων, αν και αλληλένδετες, είναι διεργασίες που θα πρέπει να μελετούνται χωριστά καθώς είναι πιθανόν διαφορετικές αέριες ενώσεις να διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο σε κάθε στάδιο της ζωής ενός αερολύματος. Η ομογενής πυρηνοποίηση δεν θεωρείται ότι παίζει σημαντικό ρόλο στην παραγωγή νέων σωματιδίων σε ατμοσφαιρικές συνθήκες.

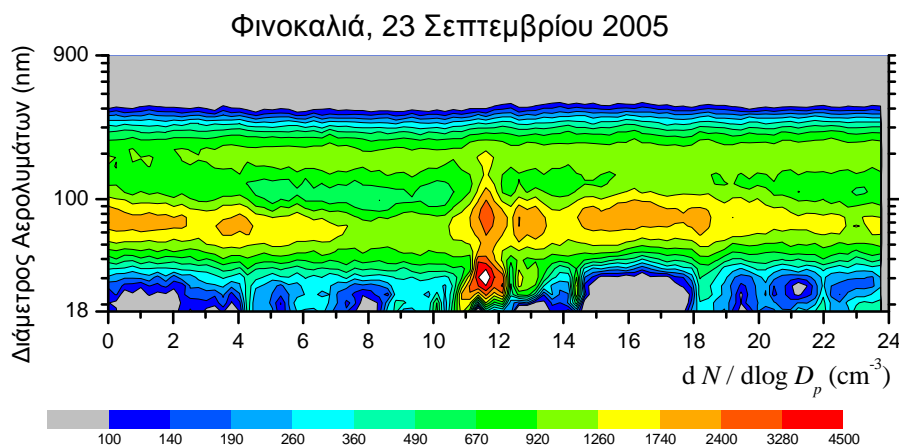
Γεγονότα παραγωγής νέων σωματιδίων έχουν παρατηρηθεί σε διάφορες τοποθεσίες σε παγκόσμιο επίπεδο και έχουν αναφερθεί σε πάνω από εκατό επιστημονικές εργασίες [Kulmala et al., 2004]. Διάφοροι τύποι ατμοσφαιρικών διεργασιών φαίνεται ότι οδηγούν σε σχηματισμό νέων σωματιδίων, δεν υπάρχει κάποιο στερεότυπο στις μέχρι στιγμής παρατηρήσεις που να βρίσκει εφαρμογή σε παγκόσμιο επίπεδο. Για τα περισσότερα γεγονότα που έχουν παρατηρηθεί μέχρι στιγμής μπορούμε μόνο να σημειώσουμε ότι οι σωματιδιακές κατανομές παρουσίασαν μέγιστο για διαμέτρους μικρότερες από 15 nm και ότι κατά συντριπτική πλειοψηφία παρατηρήθηκαν κατά τη διάρκεια της ημέρας, ενδεικτικό της σημαντικής συμμετοχής της ηλιακής ακτινοβολίας στους μηχανισμούς παραγωγής νέων σωματιδίων. Στη βιβλιογραφία αναφέρονται ως τυπικοί ρυθμοί παραγωγής από 0.01 έως $10 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ για το επιφανειακό στρώμα ανάμιξης, αλλά έχουν παρατηρηθεί σε αστικά περιβάλλοντα ρυθμοί παραγωγής της τάξεως των $100 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ και στους ωκεανούς μέχρι και $10^4 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, που όμως θεωρούνται ακραίες περιπτώσεις [Kulmala et al., 2004].

9.2.4.2 Παραγωγή νέων σωματιδίων κατά τη διάρκεια του πειράματος ARIADNE

Οι αριθμητικές κατανομές μεγέθους των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα της Φινοκαλιάς που καταγράφηκαν κατά τη διάρκεια του πειράματος ARIADNE εξετάστηκαν για τον προσδιορισμό φαινομένων δευτερογενούς παραγωγής νέων σωματιδίων. Ως μεμονωμένο γεγονός παραγωγής νέων σωματιδίων ορίστηκε μία περίοδος όπου η αριθμητική συγκέντρωση των μικρότερων σωματιδίων (με διαμέτρους 18 -25 nm) είχε τις υψηλότερες τιμές της.

Τρία τυπικά φαινόμενα παραγωγής νέων σωματιδίων προσδιορίστηκαν κατά την περίοδο του πειράματος. Αυτές οι περιπτώσεις ικανοποιούν τα κριτήρια που έθεσαν οι Birmili et al. [2003] προσαρμοσμένα στη διακριτική ικανότητα του συστήματος που χρησιμοποιήθηκε, για τον χαρακτηρισμό τους ως πραγματικά γεγονότα. Πιο συγκεκριμένα, ως πραγματικό γεγονός ορίζεται μία περίοδος όπου παρατηρείται τοπικό μέγιστο στις συγκεντρώσεις των νέων σωματιδίων Αίτκεν και ο χρόνος που απαιτείται για να φτάσουν οι συγκεντρώσεις στο μέγιστό τους από την τιμή $1/e$ του μεγίστου είναι της τάξεως από 0.5 έως 1 ώρα. Το ίδιο πρέπει να παρατηρείται και στον καθοδικό κλάδο μετά το μέγιστο. Ένα χαρακτηριστικό επεισόδιο παραγωγής νέων σωματιδίων παρουσιάζεται στην Εικόνα 9.2.4.2.1, αρχή γενομένης στις 11:00 τοπική ώρα. Οι μέγιστες τιμές της συγκέντρωσης των νέων σωματιδίων Αίτκεν κυμάνθηκαν κατά τη διάρκεια των φαινομένων δευτερογενούς παραγωγής αιωρούμενων σωματιδίων μεταξύ 1400 και 2400 cm^{-3} αντιστοιχώντας στο 40-55% της συνολικής αριθμητικής συγκέντρωσης των αερολυμάτων ενώ ο ρυθμός παραγωγής τους υπολογίστηκε ανάμεσα σε 1.1 και 1.7 $\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Όλα τα φαινόμενα παρατηρήθηκαν κατά τη διάρκεια του μεσημεριού γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι φωτοχημικές διεργασίες είναι αυτές που καθορίζουν το σχηματισμό νέων σωματιδίων. Κατά τη διάρκεια όλων των καταγεγραμμένων επεισοδίων, οι αριθμητικές συγκεντρώσεις των προϋπαρχόντων αιωρούμενων σωματιδίων δεν ξεπερνούσαν τα 1200 cm^{-3} . Η ανάλυση των οπισθοποιριών των αερίων μαζών έδειξε ότι κατά τη διάρκεια αυτών των φαινομένων επικρατούσαν δυτικοί άνεμοι και η προέλευσή τους ήταν από την ηπειρωτική Ευρώπη. Λόγω της περιορισμένης διακριτικής ικανότητας του οργάνου στην περιοχή πυρηνοποίησης, η

παραγωγή νέων σωματιδίων στην περιοχή της Φινοκαλιάς θα εξεταστεί διεξοδικά για τα δεδομένα της περιόδου Ιούλιος 2004 έως Ιανουάριος 2005, οπότε και η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε είχε καλύτερη διακριτική ικανότητα.

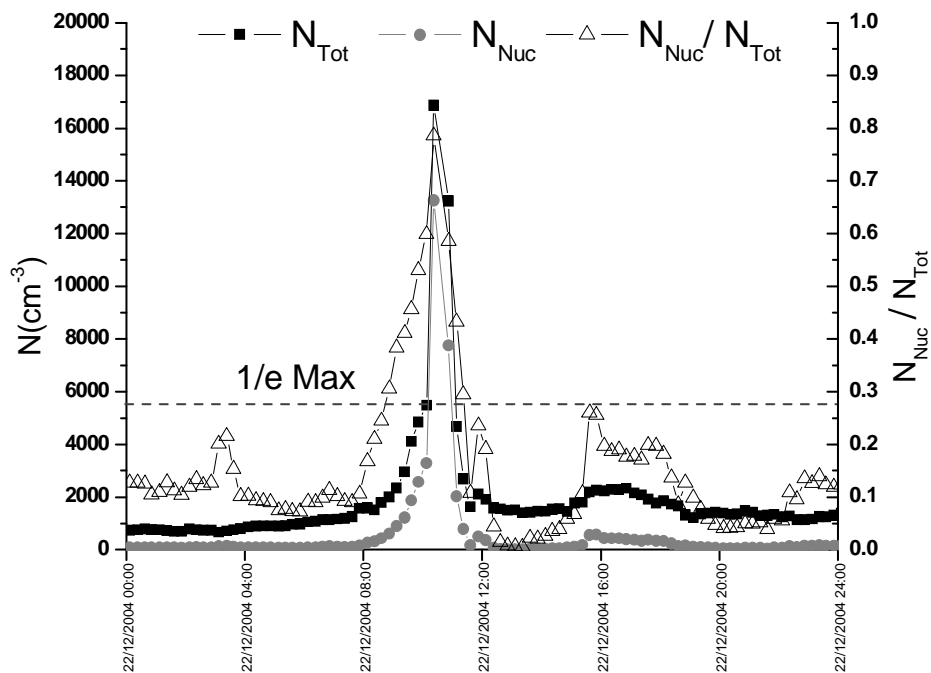
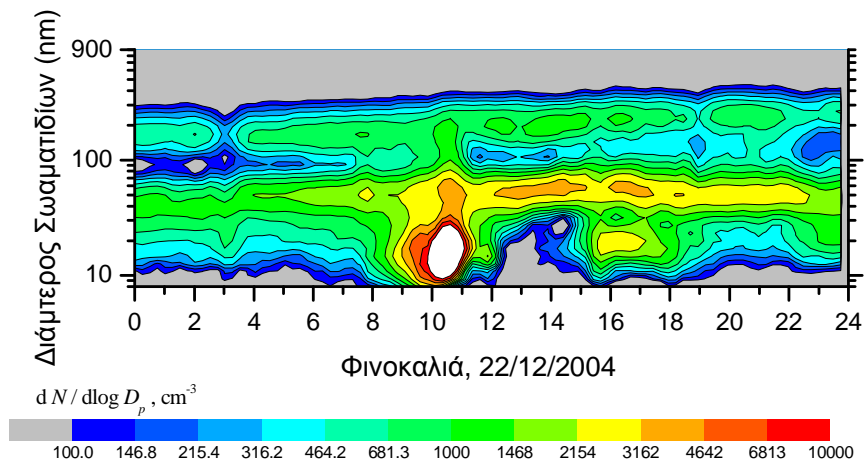


Εικόνα 9.2.4.2.1: Δευτερογενής παραγωγή σωματιδίων που καταγράφηκε στη Φινοκαλιά στις 23 Δεκεμβρίου 2005.

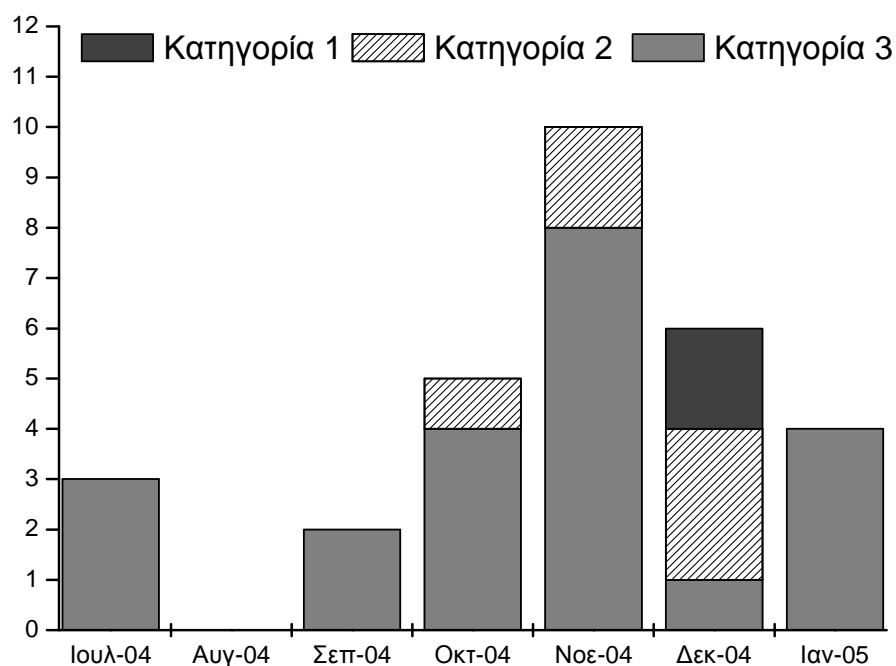
9.2.4.3: Παραγωγή νέων σωματιδίων στη Φινοκαλιά την περίοδο Ιούλιος 2004 έως Ιανουάριος 2005.

Με τη διάταξη SMPS που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διάρκεια της υπό μελέτη περιόδου ήταν δυνατή η καταγραφή σωματιδίων στην περιοχή πυρηνοποίησης, δηλαδή αερολυμάτων με διαμέτρους από 8 nm έως 20nm. Στην περιοχή αυτή τα αερολύματα έχουν δευτερογενή προέλευση, παράγονται από την οξείδωση πρόδρομων ενώσεων από τα οξειδωτικά μέσα της ατμόσφαιρας προς ημίπτητικές ή μη πτητικές ενώσεις που στη συνέχεια συμπυκνώνονται προς σχηματισμό νέων σωματιδίων. Ως σημαντικό γεγονός παραγωγής νέων σωματιδίων σύμφωνα με τους Birmili et al. [2003] ορίζουμε μια περίοδος όπου παρατηρείται μέγιστο στην αριθμητική συγκέντρωση των αερολυμάτων της περιοχής πυρηνοποίησης (N_{Nuc}) και ικανοποιούνται οι εξής συνθήκες: α) Η αριθμητική συγκέντρωση N_{Nuc} είναι μεγαλύτερη από 1000 cm^{-3} β) Ο χρόνος που απαιτείται για να φτάσουν οι συγκεντρώσεις στο μέγιστό τους από την τιμή $1/e$ του μεγίστου είναι μικρότερος από 4 ώρες. γ) Ο χρόνος που απαιτείται για τη μείωση των συγκεντρώσεων από το μέγιστό τους, στην τιμή $1/e$ του μεγίστου είναι μικρότερος από 7 ώρες. δ) Ο λόγος της αριθμητικής συγκέντρωσης N_{Nuc} προς τη συνολική αριθμητική συγκέντρωση των

αιωρούμενων σωματιδίων N_{Tot} είναι μεγαλύτερος από 0.15. Στην Εικόνα 9.2.4.3.1 παρουσιάζεται ένα ιδιαίτερης έντασης γεγονός παραγωγής νέων σωματιδίων που ικανοποιεί τις παραπάνω συνθήκες και καταγράφηκε στη Φινοκαλιά στις 22 Δεκεμβρίου 2004. Βάσει των παραπάνω κριτηρίων ταυτοποιήθηκαν για την περίοδο Ιούλιος 2004 έως Ιανουάριος 2005 τριάντα γεγονότα παραγωγής νέων σωματιδίων. Ανάλογα με τη μέγιστη αριθμητική συγκέντρωση των αερολυμάτων στην περιοχή πυρηνοποίησης ταξινομήθηκαν σε τρεις κατηγορίες που αντιπροσωπεύουν την ένταση του κάθε φαινομένου [Birmili et al. 2003]. Στην Κατηγορία I ταξινομήθηκαν τα γεγονότα με $N_{Nuc} > 7000 \text{ cm}^{-3}$, στην Κατηγορία II τα γεγονότα με $2500 \text{ cm}^{-3} < N_{Nuc} < 7000 \text{ cm}^{-3}$ και στην Κατηγορία III τα γεγονότα με $1000 \text{ cm}^{-3} < N_{Nuc} < 2500 \text{ cm}^{-3}$. Τα περισσότερα γεγονότα που καταγράφηκαν ήταν της Κατηγορίας III, σε ποσοστό 73 %, η Κατηγορία II εμφανίστηκε σε ποσοστό 20 %, ενώ μόνο 7 % των γεγονότων (2 καταγεγραμμένα γεγονότα) ήταν της Κατηγορίας II. Στην Εικόνα 9.2.4.3.2 παρουσιάζεται ένα ραβδόγραμμα όπου συνοψίζεται η συχνότητα παραγωγής νέων σωματιδίων ανάλογα με την Κατηγορία και το μήνα εμφάνισης. Μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι τόσο η συχνότητα εμφάνισης όσο και η ένταση της παραγωγής νέων σωματιδίων αυξάνεται από το καλοκαίρι στο χειμώνα. Μέχρι τον Οκτώβριο δεν υπάρχουν γεγονότα Κατηγορίας I ή II, ενώ τον Αύγουστο δεν καταγράφηκε κανένα γεγονός. Τα περισσότερα καταγράφηκαν το Νοέμβριο, συνολικά 10, ενώ τα δύο μόνο γεγονότα Κατηγορίας I εμφανίστηκαν το Δεκέμβριο. Πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι τα τέσσερα γεγονότα που παρατηρήθηκαν τον Ιανουάριο αναφέρονται μόνο στο μισό μήνα καθώς οι μετρήσεις τερματίστηκαν στις 14 Ιανουαρίου. Ο ρυθμός παραγωγής των νέων αερολυμάτων υπολογίστηκε $6.1 \pm 0.2 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ για την Κατηγορία I, $1.7 \pm 0.8 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ για την Κατηγορία II με μέγιστη τιμή $3.1 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ και ελάχιστη $1.1 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ενώ για την Κατηγορία III υπολογίστηκε $0.6 \pm 0.2 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ και κυμάνθηκε ανάμεσα σε 0.4 και $1.0 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Οι παραπάνω τιμές είναι τυπικές στη βιβλιογραφία, που αναφέρονται τιμές από $0.01 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ έως $100 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ [Kulmala et al., 2004]. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 9.2.4.3.



Εικόνα 9.2.4.3.1: Δευτερογενής παραγωγή νέων σωματιδίων όπως καταγράφηκε στη Φινοκαλιά στις 22 Δεκεμβρίου 2004. Για να χαρακτηριστεί ένα τέτοιο γεγονός ως σημαντικό θα πρέπει η αριθμητική συγκέντρωση N_{Nuc} είναι μεγαλύτερη από 1000 cm^{-3} , ο χρόνος που απαιτείται για να φτάσουν οι συγκεντρώσεις στο μέγιστό τους από την τιμή $1/e$ του μεγίστου να είναι μικρότερους από 4 ώρες, ο χρόνος που απαιτείται για να μειωθούν οι συγκεντρώσεις από το μέγιστό τους την τιμή $1/e$ του μεγίστου είναι μικρότερους από 7 ώρες και ο λόγος της αριθμητικής συγκέντρωσης N_{Nuc} προς τη συνολική αριθμητική συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων N_{Tot} είναι μεγαλύτερος από 0.15.

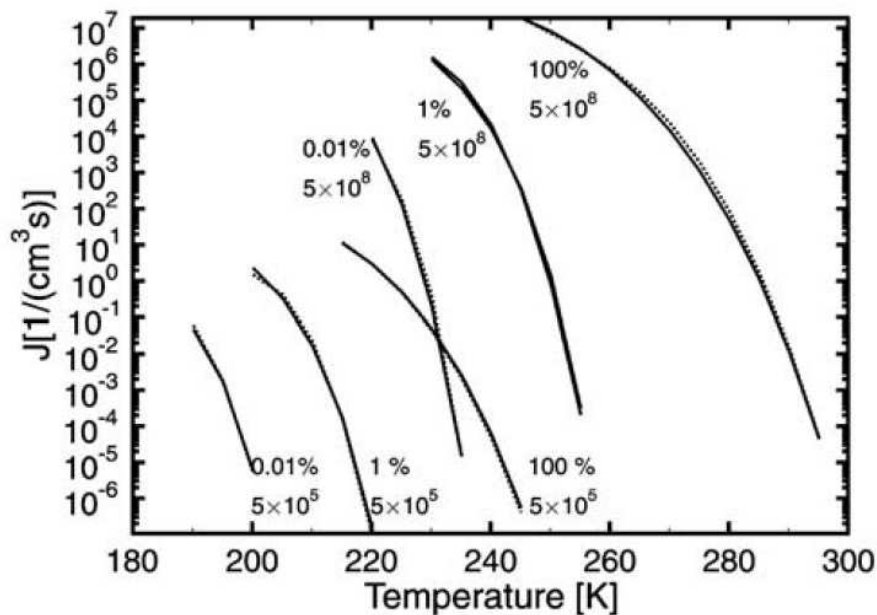


Εικόνα 9.2.4.3.2: Συχνότητα εμφάνισης γεγονότων παραγωγής νέων σωματιδίων σε μηνιαία βάση. Ως υποσύνολα της συνολικής συχνότητας παρουσιάζονται οι συχνότητες εμφάνισης των τριών κατηγοριών που περιγράφονται στον Πίνακα 9.2.4.3.

ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ	$N_{\text{Nuc}} (\text{cm}^{-3})$	Αριθμός Γεγονότων	Ρυθμός Παραγωγής ($\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$)
I	> 7500	2	6.1 ± 0.2
II	< 7500 και > 2500	6	1.7 ± 0.8
III	< 2500	22	0.6 ± 0.2

Πίνακας 9.2.4.3: Κατηγοριοποίηση των γεγονότων παραγωγής νέων σωματιδίων που παρατηρήθηκαν στη Φινοκαλιά κατά τη διάρκεια της περιόδου Ιούλιος 2004 έως Ιανουάριος 2005 ανάλογα με την έντασή τους .

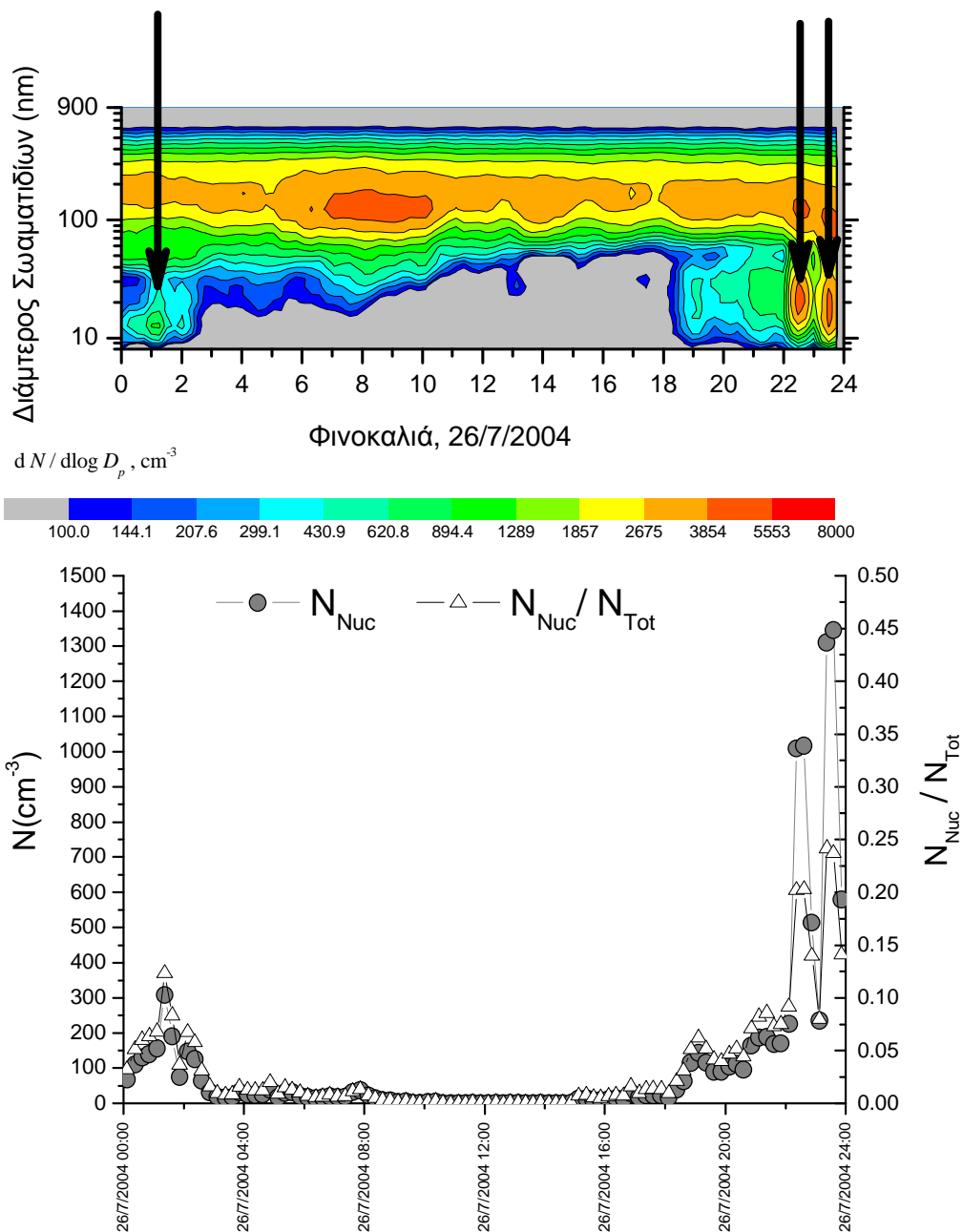
Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι το 90 % των περιπτώσεων παρατηρήθηκε κατά τη διάρκεια της ημέρας, ενώ το 75 % των γεγονότων Κατηγορίας I και II παρατηρήθηκαν ανάμεσα στις 10:00 και 12:00 το πρωί. Τα παραπάνω καταδεικνύουν τη σπουδαιότητα της ηλιακής δραστηριότητας στην παραγωγή νέων σωματιδίων και καθιστούν σαφές ότι η φωτοχημεία φαίνεται να είναι η κινητήριος δύναμη αυτών των διεργασιών. Θα ήταν αναμενόμενο λοιπόν να παρατηρούνται περισσότερα γεγονότα κατά τους θερινούς μήνες, οπότε έχουμε και το μέγιστο της ηλιακής ακτινοβολίας, κάτι τέτοιο όμως δεν προκύπτει από τα δεδομένα μας, τουναντίον, τα περισσότερα γεγονότα καταγράφηκαν το φθινόπωρο και το χειμώνα. Ένας βασικός λόγος για αυτή την τάση είναι η μείωση των συγκεντρώσεων των σωματιδίων στην περιοχή συσσώρευσης σε σχέση με το καλοκαίρι. Τα αερολύματα αυτά καθορίζουν ουσιαστικά τη συνολική επιφάνεια των λεπτών σωματιδίων και καθώς το καλοκαίρι υπάρχουν σε αφθονία στην ατμόσφαιρα, προσροφούν στην επιφάνειά τους πολύ γρήγορα και πολύ αποτελεσματικά τις ημιπτητικές ενώσεις που θα μπορούσαν συμπυκνωθούν προς παραγωγή νέων σωματιδίων. Η έκλειψη των σωματιδίων Αίτκεν που παρουσιάστηκε προηγουμένως είναι ένδειξη της πολύ γρήγορης συμπύκνωσης των ατμών θειικού οξέως στην επιφάνεια των αερολυμάτων. Επιπλέον, αν και το θειικό οξύ βρίσκεται σε αφθονία στην ατμόσφαιρα το καλοκαίρι, δεν ευνοείται κινητικά η συμπύκνωσή του για τη δημιουργία νέων σωματιδίων. Το σύμπλοκο θειικού οξέως νερού έχει προταθεί ως βασικός μηχανισμός για την παραγωγή νέων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα [Kulmala & Laaksonen, 1990]. Ακόμα και σε συγκέντρωση $5 \cdot 10^8$ μόρια cm^{-3} ο ρυθμός παραγωγής για τις θερμοκρασίες που επικρατούν στη περιοχή το καλοκαίρι ($\sim 30^\circ \text{C}$) δεν θα υπερέβαινε το $10^{-6} \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ (Εικόνα 9.2.4.3.3, Vehkemäki et al., [2002]). Κατά συνέπεια το θειικό οξύ στην ατμόσφαιρα προσροφάται στα μικρά σωματίδια τα οποία μεγαλώνουν ταχύτατα και έτσι παρατηρείται η έκλειψή τους το καλοκαίρι. Το χειμώνα όμως όπου επικρατούν αισθητά χαμηλότερες θερμοκρασίες ($\sim 15^\circ \text{C}$), ο ρυθμός παραγωγής μπορεί να ανέλθει σε $10 \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ οπότε και η πυρηνοποίηση από το σύμπλοκο θειικό οξύ – νερό είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί. Γι αυτό και τα γεγονότα παραγωγής νέων σωματιδίων παρατηρούνται κυρίως τους χειμερινούς μήνες και κατά τις μεσημεριανές ώρες.



Εικόνα 9.2.4.3.3: Ρυθμός παραγωγής νέων σωματιδίων μέσω του μηχανισμού σύμπλοκου θειικού οξέως νερού συναρτήσει της θερμοκρασίας, της σχετικής υγρασίας και της συγκέντρωσης των ατμών του θειικού οξέως, [Vehkemäki et al., 2002].

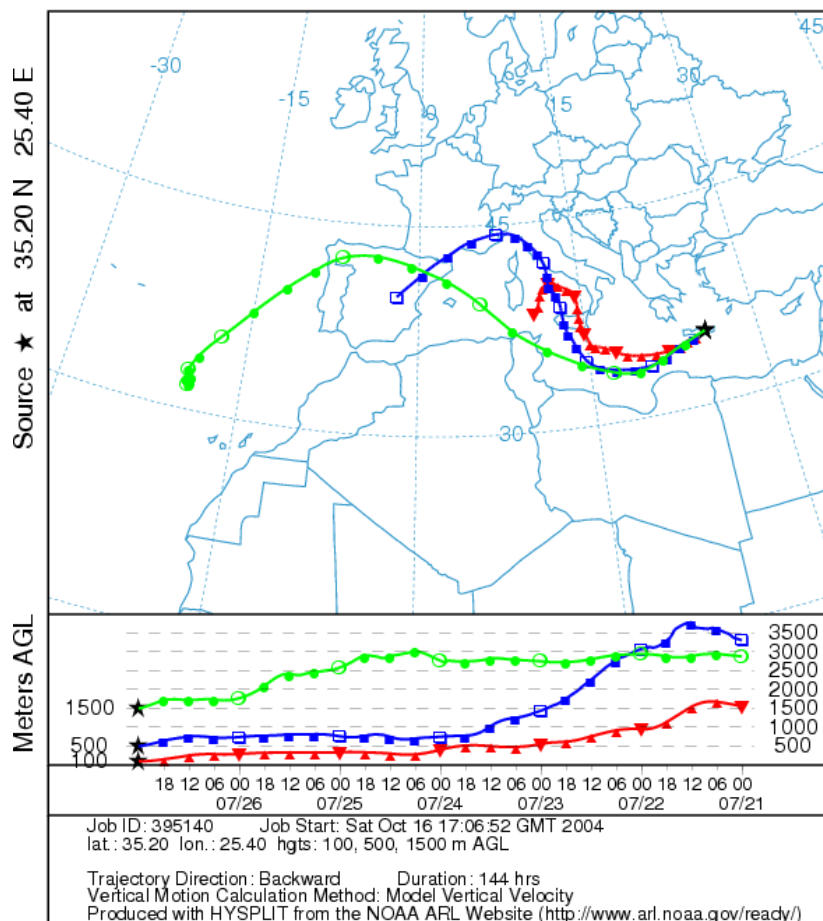
Ακόμα μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι καταγράφηκαν τρία γεγονότα παραγωγής νέων σωματιδίων κατά τη διάρκεια της νύχτας. Μέχρι την παρούσα εργασία μόλις δύο αναφορές στη βιβλιογραφία υπάρχουν για τέτοια γεγονότα (Wiedensohler et al., [1997], Lee et al., [2008]). Στη βιβλιογραφία η παραγωγή νέων σωματιδίων έχει συνδεθεί μέχρι στιγμής με τους οξειδωτικούς παράγοντες της ατμόσφαιρας που αποτελούν κυρίως προϊόντα φωτοδιάσπασης, όπως η ρίζα υδροξυλίου και το όζον, που στη συνέχεια οξειδώνουν πρόδρομες ενώσεις όπως το διοξείδιο του θείου και τα τερπένια. Στη Φινοκαλιά όμως παρατηρήθηκε και νυχτερινή δευτερογενής παραγωγή αερολυμάτων. Για να διερευνηθεί το κατά πόσο μπορεί να είναι σημαντική η δευτερογενής παραγωγή σωματιδίων κατά τη διάρκεια της νύχτας, διαχωρίστηκαν τα δεδομένα για τις νυχτερινές ώρες και εξετάστηκαν όλα τα γεγονότα που τηρούσαν τα κριτήρια για να χαρακτηριστούν ως γεγονός παραγωγής νέων σωματιδίων, αλλά με τη διαφορά ότι πλέον το όριο της συγκέντρωσης N_{Nuc} κατέλθε από 1000 cm^{-3} σε 300 cm^{-3} και με την προϋπόθεση ότι

οι προγενέστερες τιμές ήταν κάτω από 100 cm^{-3} , παραδεχόμενοι ότι η παραγωγή που θα λαμβάνει χώρα τη νύχτα θα πρέπει να είναι σαφώς ασθενέστερη από ότι τη μέρα και ότι λόγος της αριθμητικής συγκέντρωσης N_{Nuc} προς τη συνολική αριθμητική συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων N_{Tot} είναι μεγαλύτερος από 0.10. Οι τιμές αυτές αν και θεωρούνται χαμηλές, αναφέρονται σε αερολύματα πολύ μικρής διαμέτρου τα οποία δεν θα μπορούσε παρά να παράγονται δευτερογενώς τοπικά και άρα είναι ικανές να χαρακτηρίσουν την παραγωγή νέων σωματιδίων. Με τα καινούρια κριτήρια αποκαλύφθηκαν άλλα δεκατρία γεγονότα που θα μπορούσαν εν δυνάμει να είναι γεγονότα παραγωγής νέων σωματιδίων κατά τη διάρκεια της νύχτας. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα που καταγράφηκε στις 26 Ιουλίου 2004 στη Φινοκαλιά παρουσιάζεται στην Εικόνα 9.2.4.3.4, και περιλαμβάνει ουσιαστικά τρία γεγονότα. Η ανάλυση οπισθοπορείων έδειξε ότι το 68 % των γεγονότων που καταγράφηκαν έλαβαν χώρα όταν οι αέριες μάζες είχαν νότια ή νοτιοδυτική προέλευση και προέλευση από τα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας. Στην Εικόνα 9.2.4.3.5 παρουσιάζεται η οπισθοπορεία της αέριας μάζας κατά τη διάρκεια του γεγονότος. Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι οπισθοπορείες των αερίων μαζών υποδεικνύουν παρείσδυση αερίων μαζών από τα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας.



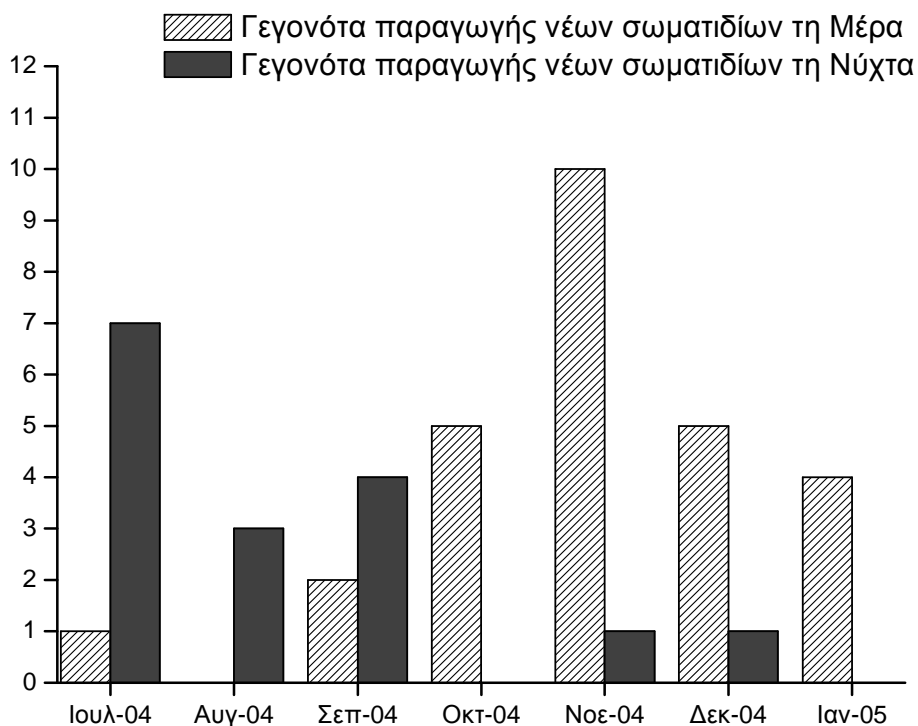
Εικόνα 9.2.4.3.4: Τρία γεγονότα δευτερογενούς παραγωγής νέων σωματιδίων κατά τη διάρκεια της νύχτας όπως καταγράφηκαν στη Φινοκαλιά στις 26 Ιουλίου 2004. Για να χαρακτηριστεί ένα γεγονός ως σημαντικό θα πρέπει η αριθμητική συγκέντρωση N_{Nuc} είναι μεγαλύτερη από 300 cm^{-3} , ο χρόνος που απαιτείται για να φτάσουν οι συγκεντρώσεις στο μέγιστό τους από την τιμή $1/e$ του μεγίστου να είναι μικρότερους από 4 ώρες, ο χρόνος που απαιτείται για να μειωθούν οι συγκεντρώσεις από το μέγιστό τους την τιμή $1/e$ του μεγίστου είναι μικρότερους από 7 ώρες και ο λόγος της αριθμητικής συγκέντρωσης N_{Nuc} προς τη συνολική αριθμητική συγκέντρωση N_{Tot} είναι μεγαλύτερος από 0.10.

NOAA HYSPLIT MODEL
 Backward trajectories ending at 00 UTC 27 Jul 04
 FNL Meteorological Data



Εικόνα 9.2.4.3.5: Οπισθοπορείες αερίων μαζών που καταλήγουν στη Φινοκαλιά στις 27/07/2004 00:00.

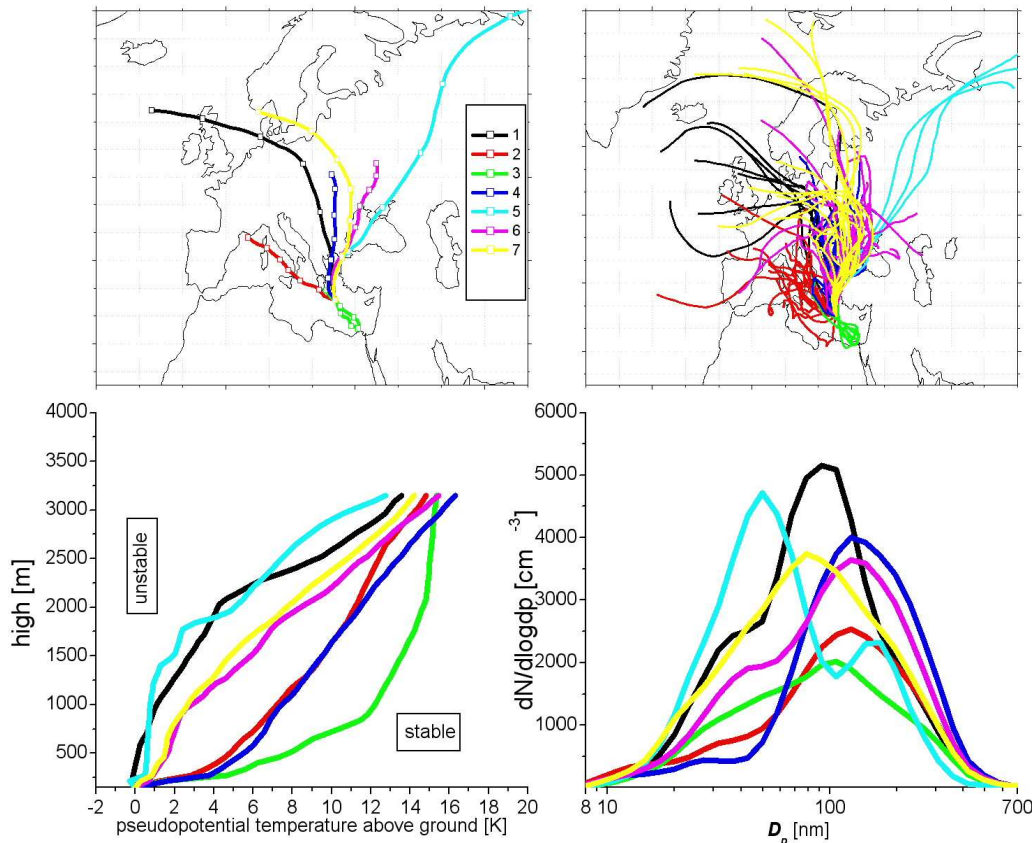
Στην Εικόνα 9.2.4.3.6 παρουσιάζεται ένα ραβδόγραμμα όπου συνοψίζεται η συχνότητα παραγωγής νέων σωματιδίων τη νύχτα και τη μέρα. Είναι προφανές ότι ο μηχανισμός παραγωγής νέων σωματιδίων κατά τη διάρκεια της νύχτας είναι πιο αποτελεσματικός κατά τους θερινούς μήνες ενώ ο μηχανισμός παραγωγής τη μέρα είναι αποτελεσματικότερος το φθινόπωρο και το χειμώνα. Ο ρυθμός παραγωγής για τα νυχτερινά γεγονότα υπολογίστηκε $0.32 \pm 0.38 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ και κυμάνθηκε ανάμεσα σε 0.07 και $1.38 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ που και πάλι είναι μέσα στα όρια που αναφέρονται στη βιβλιογραφία [Kulmala et al., 2004].



Εικόνα 9.2.4.3.6: Συχνότητα εμφάνισης γεγονότων παραγωγής νέων σωματιδίων τη μέρα και τη νύχτα σε μηνιαία βάση. Από τα γεγονότα που παρατηρήθηκαν νύχτα, μόνο 3 πληρούσαν τα αρχικά κριτήρια επιλογής [Birmili et al., 2003] και τα υπόλοιπα επιλέχθηκαν βάσει της δεύτερης διαλογής με λιγότερο αυστηρά κριτήρια.

Η παρατήρηση ότι η παραγωγή νέων σωματιδίων λαμβάνει χώρα όταν έχουμε παρείσδυση αερίων μαζών από ψηλά είναι πολύ σημαντική. Για να εξετάσουμε κατά πόσο μπορεί να επεκταθεί αυτό το συμπέρασμα και για τα γεγονότα παραγωγής νέων σωματιδίων κατά τη διάρκεια της νύχτας, επαναλήφθηκαν οι υπολογισμοί για την κλασματική ανάλυση των οπισθοπορείων για την καλοκαιρινή περίοδο και μόνο για δεδομένα κατά την περίοδο της νύχτας (Εικόνα 9.2.4.3.7). Κατά τη διάρκεια της νύχτας η αριθμητική συγκέντρωση των αερολυμάτων είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη ημερήσια, αφού τα μικρά σωματίδια πλέον δεν εξαφανίζονται λόγω συμπύκνωσης και συμμετέχουν σημαντικά στη συνολική αριθμητική συγκέντρωση. Και πάλι είναι προφανές ότι όσο πιο ασταθής η ατμόσφαιρα, τόσο μεγαλύτερη η συγκέντρωση των σωματιδίων με διάμετρο μικρότερη από 50 nm. Από την κλασματική ανάλυση συμπεραίνεται ότι για το μοναδικό κλάσμα για το οποίο παρατηρούνται υψηλές συγκεντρώσεις των σωματιδίων Αίτκεν, οι αντίστοιχες

οπισθοπορείες σε συνδυασμό με την ασταθή ατμόσφαιρα υποδηλώνουν μεταφορά ευρείας κλίμακας και παρείσδυση αερίων μαζών από την ελεύθερη τροπόσφαιρα. Αυτές οι αέριες μάζες είναι καθαρές από σωματίδια στην περιοχή συσσώρευσης τα οποία όπως έχει αναφερθεί καθορίζουν και τη συνολική επιφάνεια που καταλαμβάνουν τα αιωρούμενα σωματίδια.



Εικόνα 9.2.4.3.7: Κλασματική ανάλυση οπισθοπορειών αερίων μαζών μόνο για τις νυχτερινές ώρες και αντιστοίχιση με μέσες σωματιδιακές αριθμητικές κατανομές και προφίλ ευστάθειας της ατμόσφαιρας για την περίοδο Ιούλιος έως Οκτώβριος 2004.

Στις περιπτώσεις αυτές λοιπόν, δεν υπάρχει αρκετή διαθέσιμη επιφάνεια για να προσροφηθούν οι πρόδρομες ενώσεις οι οποίες επιζούν και μπορούν να σχηματίσουν νέα σωματίδια. Τους καλοκαιρινούς μήνες οπότε και παρατηρείται κατά κύριο λόγο η παραγωγή νέων σωματιδίων κατά τη διάρκεια της νύχτας, ο μηχανισμός παραγωγής φαίνεται να είναι πιο αποδοτικός από ότι το χειμώνα. Βιογενείς ενώσεις, όπως α-

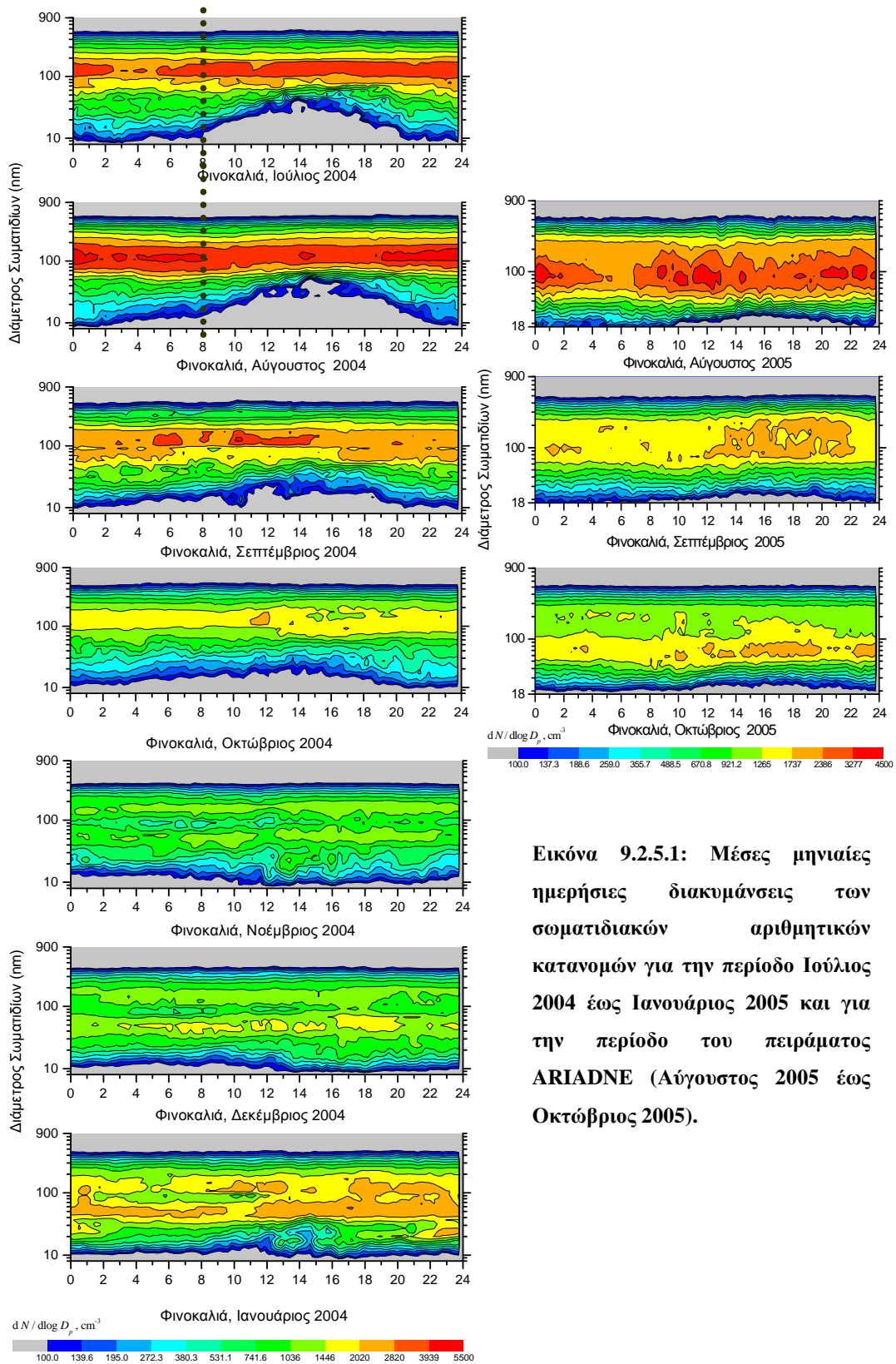
πινένιο και β-πινένιο, παραγόμενες από την τοπική βλάστηση θα μπορούσαν να είναι οι πρόδρομες ενώσεις για το σχηματισμό νέων σωματιδίων. Οι ενώσεις αυτές εκπέμπονται κυρίως το καλοκαίρι οπότε υπάρχει και έντονη βιολογική δραστηριότητα και εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα ανεξάρτητα από την ηλιακή ακτινοβολία. Στην περιοχή της Φινοκαλιάς έχουν μετρηθεί οξειδωτικά μέσα όπως οι νιτρικές ρίζες και το όζον σε σημαντικές ποσότητες τη νύχτα, της τάξεως 10 pptv και 50 ppbv αντίστοιχα. Τα οξειδωτικά μέσα αυτά θα μπορούσαν να οδηγήσουν στην οξείδωση των πρόδρομων οργανικών ενώσεων και να οδηγήσουν σε παραγωγή νέων σωματιδίων. Παρά ταύτα, περισσότερες μετρήσεις χρειάζονται για να διαλευκανθεί ο μηχανισμός παραγωγής νέων σωματιδίων κατά τη διάρκεια της νύχτας στην ατμόσφαιρα της Φινοκαλιάς.

9.2.5 Εποχιακή μεταβολή των αριθμητικών κατανομών των αιωρούμενων σωματιδίων την ατμόσφαιρα.

Για τη μελέτη της ημερήσιας μεταβολής των αριθμητικών κατανομών των αιωρούμενων σωματιδίων υπολογίστηκαν οι μέσες μηνιαίες αριθμητικές συγκεντρώσεις για κάθε ώρα της ημέρας και στη συνέχεια παραστήθηκαν γραφικά σε διαγράμματα τριών διαστάσεων και για την περίοδο Ιούλιος 2004 έως Ιανουάριος 2005 και για την περίοδο του πειράματος ARIADNE (Εικόνα 9.2.5.1). Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα για τις δύο περιόδους παρατηρούμε πως αν και έχουν πραγματοποιηθεί με διαφορετικές διατάξεις συμφωνούν και τα αποτελέσματα κατά την περίοδο του 2005 ουσιαστικά επιβεβαιώνουν τις τάσεις που είχαν παρατηρηθεί την προηγούμενη χρονιά. Αυτό το σημείο είναι θεμελιώδες στη συνέχιση της ανάλυσης των αποτελεσμάτων, καθώς η πρωτοτυπία των παρατηρήσεων κατά το 2004 (όπως η έκλειψη των σωματιδίων Αίτκεν) εμπειρίχαν την αμφιβολία του πειραματικού σφάλματος, η οποία όμως εξαλείφθηκε με την επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων την επόμενη χρονιά. Γενικά οι σωματιδιακές αριθμητικές συγκεντρώσεις το 2005 ήταν μικρότερες από ότι αυτές του 2004 οι οποίες συγκεκριμένα για το Σεπτέμβριο οφείλονται στις βροχοπτώσεις που δεν είχαν αντίστοιχο το 2004. Η φαινομενικά διαφορά που παρουσιάζεται για τον Αύγουστο είναι πλασματική αφού το 2005 πραγματοποιήθηκαν μόνο 10 μέρες μετρήσεις για

αυτό το μήνα και άρα πιθανές διακυμάνσεις από μέρα σε μέρα δεν έχουν εξαλειφθεί (το ίδιο ισχύει και για τον Ιανουάριο του 2005 που υπάρχουν μετρήσεις για 15 μέρες). Και στην περίπτωση αυτή όμως η μέση ημερήσια μεταβολή φαίνεται πως αναπαριστάται παρόμοια για τις δύο χρονιές.

Κατά τη μετάβαση από τους θερμούς καλοκαιρινούς μήνες προς το χειμώνα μπορούμε να παρατηρήσουμε την εξασθένηση που παρουσιάζει το φαινόμενο της έκλειψης των σωματιδίων της περιοχής Αίτκεν. Η μέγιστη ένταση του φαινομένου παρατηρείται τον Ιούλιο και τον Αύγουστο, στη συνέχεια εξασθενεί, ενώ από το Νοέμβριο και στο εξής δεν παρατηρείται. Τα παραπάνω είναι σε πλήρη συμφωνία με την εποχική μεταβολή της ηλιακής ακτινοβολίας που φτάνει στην επιφάνεια και κατά συνέπεια της φωτοχημικής δραστηριότητας στην οποία οφείλεται η παραγωγή θειικού οξέως. Υπολογίζοντας μέσες ημερήσιες διακυμάνσεις σε μηνιαία βάση εξαλείφουμε τις πιθανές διακυμάνσεις του φαινομένου από μέρα σε μέρα. Παρατηρούμε ότι η έκλειψη αυτή εμφανίζεται σε δύο στάδια. Το πρώτο έχει σαφή ημερήσιο κύκλο που ακολουθεί τον ημερήσιο κύκλο της ηλιακής ακτινοβολίας. Το δεύτερο εκκινεί τις νυχτερινές ακόμα ώρες και η ένταση του φαινομένου είναι σχετικά ασθενέστερη από ότι την ημέρα και πιθανόν οφείλεται σε πτητικές ενώσεις που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα και δε σχετίζονται άμεσα με την ηλιακή ακτινοβολία, όπως για παράδειγμα τα τερπένια. Η παρατήρηση αυτή είναι ενδεικτική της ύπαρξης ημιπτητικών ενώσεων τη νύχτα στην ατμόσφαιρα της Φινοκαλιάς κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, γεγονός που συνηγορεί στην υπόθεσή μας ότι υπάρχει αρκετή ποσότητα πρόδρομων ενώσεων για την παραγωγή νέων σωματιδίων τη νύχτα. Τα παραπάνω γίνονται σαφή παρατηρώντας τα δεδομένα για τον Αύγουστο του 2004 οπότε και στις 8 το πρωί παρατηρείται και αλλαγή του ρυθμού με τον οποίο μειώνεται η συγκέντρωση των υπέρλεπτων σωματιδίων. Από το Νοέμβριο και μετά η κατάσταση αντιστρέφεται. Ενώ το καλοκαίρι τα σωματίδια της περιοχής πυρηνοποίησης εξαφανίζονται τη μέρα, το χειμώνα ουσιαστικά εμφανίζονται μόνο την ημέρα.



Εικόνα 9.2.5.1: Μέσες μηνιαίες ημερήσιες διακυμάνσεις των σωματιδιακών αριθμητικών κατανομών για την περίοδο Ιούλιος 2004 έως Ιανουάριος 2005 και για την περίοδο του πειράματος ARIADNE (Αύγουστος 2005 έως Οκτώβριος 2005).

Η εξήγηση αυτής της παρατήρησης βρίσκεται στον τρόπο παραγωγής νέων σωματιδίων. Η παραγωγή νέων σωματιδίων το καλοκαίρι λαμβάνει χώρα κυρίως τη νύχτα, οπότε και η παραγωγή γίνεται ουσιαστικά μόνο το νύχτα, ενώ αυτό το φαινόμενο παρατηρείται σπάνια το χειμώνα. Το χειμώνα απ' την άλλη, η παραγωγή νέων σωματιδίων γίνεται κυρίως τη μέρα, εξ' ου και στις μέσες μηνιαίες κατανομές τα σωματίδια της περιοχής πυρηνοποίησης έχουν σημαντικές συγκεντρώσεις μόνο κατά τη διάρκεια της μέρας.

10 Οπτικές ιδιότητες αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα της ανατολικής Μεσογείου

10.1 Μελέτη του συντελεστή σκέδασης στην περιοχή της Φινοκαλιάς

Τα ανθρωπογενή αερολύματα που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα είναι σε θέση να επιβραδύνουν την παγκόσμια αύξηση της θερμοκρασίας λόγω του φαινομένου του θερμοκηπίου σκεδάζοντας την ηλιακή ακτινοβολία πίσω στο διάστημα (άμεση επίδραση στο κλίμα) και να προκαλέσουν ενεργειακή διαταραχή με αρνητικό πρόσημο σε παγκόσμιο επίπεδο. Η ενεργειακή αυτή διαταραχή είναι σε θέση να αντισταθμίσει μερικώς τη θέρμανση που συνδέεται με τα εκπεμπόμενα αέρια που συμμετέχουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου (Penner et al., [1992], IPCC, [2007]). Η σκέδαση της ηλιακής ακτινοβολίας στο ορατό τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος από ένα σωματιδιακό πληθυσμό προκαλείται κατά κύριο λόγο από τα λεπτά σωματίδια, αν και η συμμετοχή τους στη συνολική σωματιδιακή μάζα είναι περιορισμένη [Bergin et al., 2000].

Στην περιοχή της Φινοκαλιάς έχει δειχθεί ότι το σημαντικότερο μέρος της ιοντικής μάζας των λεπτών αερολυμάτων αποτελείται από θειικά ιόντα, αμμώνιο και οργανική ύλη, σε ποσοστό που αγγίζει το 80% (Lelieveld et al., [2002], Sciare et al., [2005]). Έχει δειχθεί σε προηγούμενες εργασίες ότι τα αμμωνιακά ιόντα στην περιοχή παρουσιάζουν σημαντική συσχέτιση με τα θειικά ιόντα [Bardouki et al., 2003] και ότι το θειικό αμμώνιο συσχετίζεται εξαιρετικά με το συντελεστή σκέδασης [Kouvarakis et al., 2002]. Οι Sciare et al. [2005] επιπλέον έδειξαν ότι για την πιστή αναπαράσταση του συντελεστή σκέδασης βάσει δεδομένων της χημικής σύστασης των αερολυμάτων είναι αναγκαία η θεώρηση και της οργανικής μάζας. Το θειικό αμμώνιο και η οργανική ύλη είναι λοιπόν τα συστατικά των αιωρούμενων σωματιδίων που καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό την άμεση επίδραση των αερολυμάτων στο κλίμα για την περιοχή της ανατολικής Μεσογείου. Τα παραπάνω ισχύουν πλην των περιπτώσεων όπου στην ατμόσφαιρα παρατηρείται μεγάλη συγκέντρωση σωματιδίων ορυκτής σκόνης. Κατά τη διάρκεια επεισοδίων μεταφοράς σκόνης, τα αδρά σωματίδια σκεδάζουν πολύ έντονα την ηλιακή ακτινοβολία (στην περίπτωση αυτή η σκέδαση μπορεί να θεωρηθεί γεωμετρική λόγω του μεγέθους των

σωματιδίων) με αποτέλεσμα να παρατηρούνται ασυνήθιστα υψηλές τιμές για το συντελεστή σκέδασης [Vrekoussis et al., 2005]. Τέλος, σημαντικό ρόλο τον καθορισμό του συντελεστή σκέδασης διαδραματίζει και το περιεχόμενο ύδατος στα ατμοσφαιρικά αερολύματα. Το θειικό αμμώνιο που αποτελεί πολύ σημαντικό μέρος της συνολική μάζας των λεπτών σωματιδίων είναι εξαιρετικά υγροσκοπικό. Ως αποτέλεσμα τα ατμοσφαιρικά αερολύματα εμπεριέχουν σημαντική ποσότητα νερού όταν η σχετική υγρασία στην ατμόσφαιρα υπερβαίνει το 40 %, οπότε και λαμβάνει χώρα η υγροποίηση των υδρατμών πάνω στα σωματίδια. Ο συντελεστής σκέδασης σε συνθήκες πολύ υψηλής υγρασίας (~ 85 %) σε σχέση με το συντελεστή σκέδασης σε μηδενική υγρασία μπορεί να είναι μέχρι και τέσσερις φορές μεγαλύτερος [Nessler et al., 2005]. Γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι για την περιοχή της Φινοκαλιάς όπου οι παρατηρούμενες τιμές της σχετικής υγρασίας είναι αρκετά υψηλές, η απορρόφηση νερού από τα αερολύματα συνεισφέρει σημαντικά στον καθορισμό του συντελεστή σκέδασης.

Βάσει των παραπάνω, εκτός περιόδων όπου παρατηρούνται επεισόδια μεταφοράς ορυκτής σκόνης, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι το θειικό αμμώνιο και η οργανική ύλη είναι τα μόνα δύο συστατικά των αερολυμάτων που συνεισφέρουν σημαντικά στη σκέδαση της ηλιακής ακτινοβολίας. Ο συντελεστής σκέδασης b_{scat} σε αυτή την περίπτωση μπορεί να συσχετιστεί άμεσα με τη συγκέντρωση τους μέσω της σκεδασιμότητας μάζας έτσι ώστε:

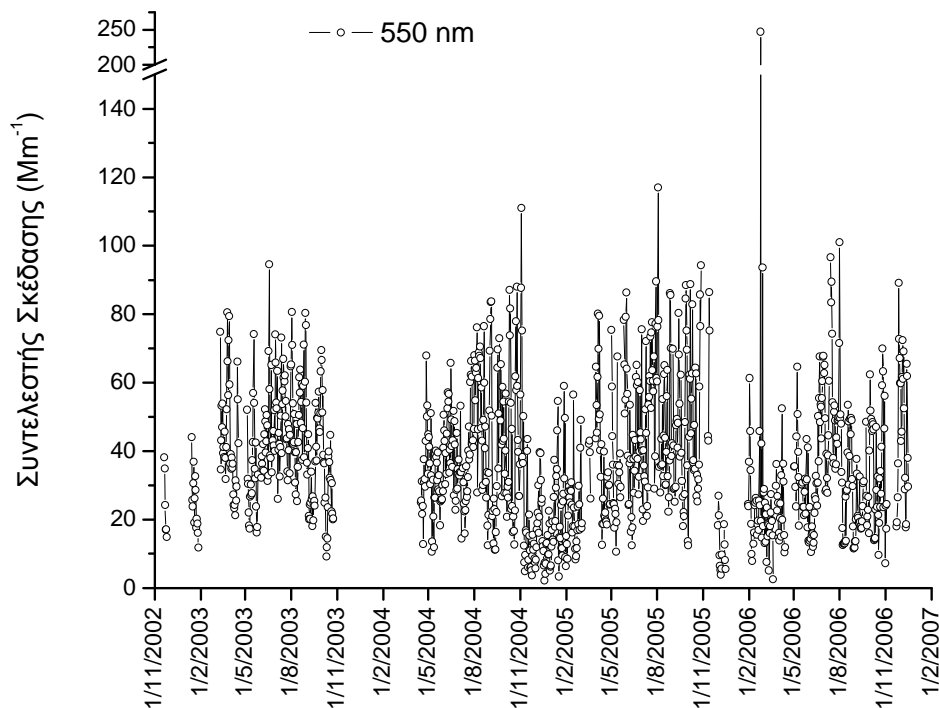
$$b_{\text{scat}} = E_{\text{scat(OM)}} * [\text{OM}] + E_{\text{scat(AS)}} * f(\text{RH}) * [\text{AS}] \quad (51)$$

όπου $E_{\text{scat(OM)}}$ η σκεδασιμότητα μάζας και $[\text{OM}]$ η συγκέντρωση της οργανικής ύλης, $E_{\text{scat(AS)}}$ και $[\text{AS}]$ η σκεδασιμότητα μάζας και η συγκέντρωση του θειικού αμμωνίου, ενώ ως $f(\text{RH})$ ορίζουμε μια εμπειρική σχέση ως προς τη σχετική υγρασία ώστε να συμπεριλάβουμε την επίδραση της απορρόφησης νερού από το θειικό αμμώνιο στον υπολογισμό του συντελεστή απορρόφησης. Θεωρούμε ότι η οργανική ύλη είναι μη υγροσκοπική, υπόθεση η οποία έχει ελεγχθεί και αξιολογηθεί στο παρελθόν με ικανοποιητικά αποτελέσματα [Malm et al., 2003].

Για την καταγραφή του συντελεστή σκέδασης στη Φινοκαλιά είναι εγκατεστημένο συνεχώς από το 2001 ένα εμπορικά διαθέσιμο νεφελόμετρο (Radiance Research, M903) το οποίο καταγράφει το συντελεστή σκέδασης σε μήκος κύματος 543 nm. Στη συνέχεια και χάριν ευκολίας θα αναφερόμαστε στο συντελεστή σκέδασης για μήκος κύματος 550nm, αφού ελάχιστα διαφοροποιείται η τιμή. Η αναγωγή στα 550 nm γίνεται γιατί σε αυτό το μήκος κύματος παρατηρείται το μέγιστο της έντασης της ηλιακής ακτινοβολίας, οπότε εκεί θα υπάρχει και η μέγιστη αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με ένα τυχαίο σωματιδιακό πληθυσμό. Το Νοέμβριο του 2003 πραγματοποιήθηκε στο ινστιτούτο IFT στη Λειψία της Γερμανίας, που τελεί κέντρο βαθμονομήσεων του Παγκόσμιου Μετεωρολογικού Οργανισμού και του Παρατηρητηρίου της Ατμόσφαιρας του Πλανήτη (WMO/GAW), εργαστήριο αξιολόγησης και βαθμονόμησης των διαφόρων εμπορικά διαθέσιμων νεφελόμετρων ολοκλήρωσης (Nephelometer Workshop, Leipzig Nov. 2003, Institute for Tropospheric Research, Heintzenberg et al., [2006]). Η βαθμονόμηση του νεφελόμετρου του Πανεπιστημίου Κρήτης αφού βαθμονομήθηκε, είχε εξαιρετική συσχέτιση με το σύστημα αναφοράς που χρησιμοποιήθηκε και σε μετρήσεις περιβάλλοντα αέρα υπερεκτιμούσε το συντελεστή σκέδασης κατά 3 %.

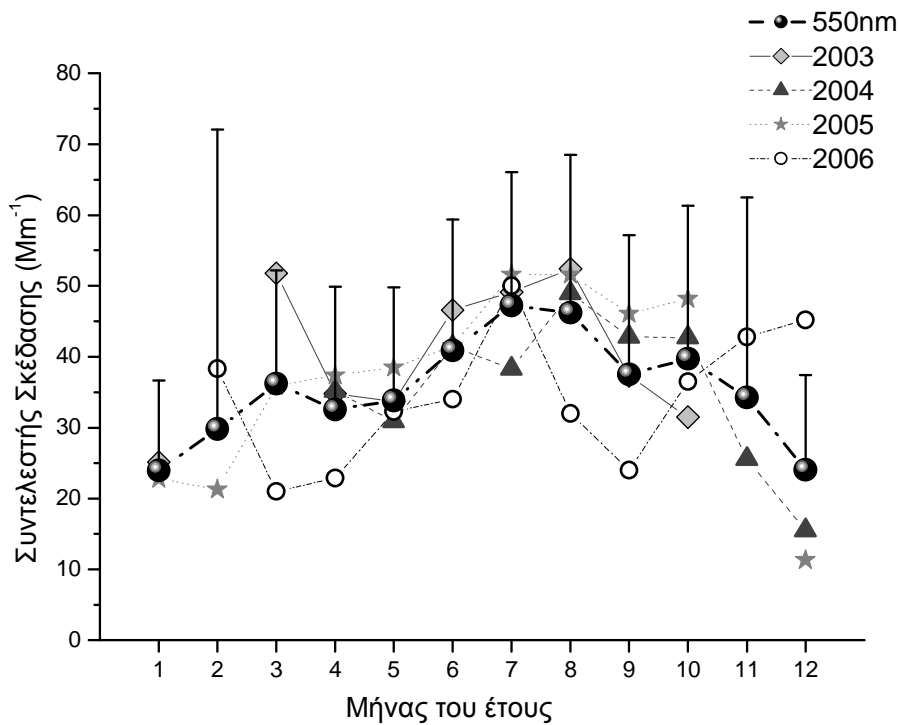
Στην Εικόνα 10.1.1 παρουσιάζεται το σύνολο των δεδομένων του συντελεστή σκέδασης για μήκος κύματος 550 nm και για την περίοδο Νοέμβριος 2002 έως Ιανουάριος 2007 από τον σταθμό δειγματοληψιών της Φινοκαλιάς, σε μορφή μέσων ημερήσιων τιμών. Το μέγιστο που παρουσιάζεται στη χρονοσειρά για το Φεβρουάριο του 2006 αποδίδεται σε ένα επεισόδιο μεταφοράς σκόνης. Η μέση τιμή του συντελεστή σκέδασης ήταν $b_{\text{scat}} = 37.6 \pm 24.8 \text{ Mm}^{-1}$ και οι τιμές καθ' όλη την περίοδο κυμάνθηκαν ανάμεσα σε 0.5 Mm^{-1} και 1250.0 Mm^{-1} . Η μέση τιμή που υπολογίσαμε είναι μικρότερη από αυτή που αναφέρεται για την περίοδο 2001 – 2002 από τους Vrekoussis et al. [2005] που υπολόγισαν μέση τιμή για το συντελεστή απορρόφησης $b_{\text{abs}} = 50 \pm 23 \text{ Mm}^{-1}$. Η τιμή όμως αυτή που αναφέρουν είναι πλασματική καθώς στους υπολογισμούς τους έχουν συμπεριλάβει δύο καλοκαιρινές και μία χειμερινή περίοδο. Οι τιμές του συντελεστή σκέδασης είναι σαφώς χαμηλότερες κατά τη διάρκεια του χειμώνα όπως φαίνεται και στην Εικόνα 10.1.1 για αυτό και η μέση τιμή που υπολόγισαν ήταν υψηλότερη. Στην Εικόνα 10.1.2 παρουσιάζονται οι μέσες

μηνιαίες τιμές του συντελεστή σκέδασης για κάθε έτος ξεχωριστά, αλλά και οι μέσες μηνιαίες τιμές που υπολογίστηκαν για όλη την περίοδο που πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις. Παρατηρούμε ότι οι μέγιστες τιμές παρατηρούνται το καλοκαίρι και ιδιαίτερα τους μήνες Ιούλιο και Αύγουστο.

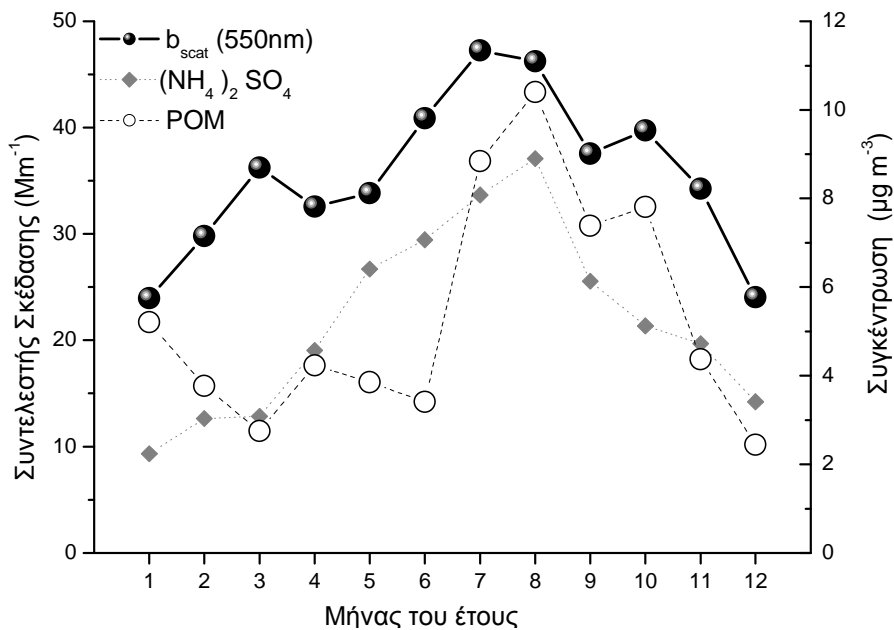


Εικόνα 10.1.1: Συντελεστής σκέδασης αιωρούμενων σωματιδίων για μήκος κύματος 550 nm από τον σταθμό δειγματοληψιών της Φινοκαλιάς για την περίοδο Νοέμβριος 2002 έως Ιανουάριος 2007 σε μορφή μέσων ημερήσιων τιμών.

Η παραπάνω διαπίστωση είναι πολύ λογική, αφού την καλοκαιρινή περίοδο παρατηρούνται οι μέγιστες τιμές τόσο στη συγκέντρωση των θεικών ιόντων όσο και του οργανικού άνθρακα στην ατμόσφαιρα της Φινοκαλιάς, όπως μπορούμε να διαπιστώσουμε και στην Εικόνα 10.1.3, όπου παρατίθενται ο συντελεστής σκέδασης σε μήκος κύματος 550 nm, η συγκέντρωση του θεικού αμμωνίου ((NH₄)₂SO₄) και η συγκέντρωση της συνολικής σωματιδιακής μάζας των οργανικών ενώσεων (Particulate Organic Mass – POM) η οποία θα εξηγηθεί στη συνέχεια πώς υπολογίζεται. Στον αντίποδα, οι χαμηλότερες τιμές για το συντελεστή σκέδασης των αερολυμάτων παρατηρούνται τη χειμερινή περίοδο, οπότε και το μεγαλύτερο μέρος των σωματιδίων απομακρύνεται από την ατμόσφαιρα μέσω υγρής εναπόθεσης.



Εικόνα 10.1.2: Μέσες μηνιαίες τιμές του συντελεστή σκέδασης για μήκος κύματος 550 nm από τον σταθμό δειγματοληψιών της Φινοκαλιάς. Οι μέγιστες τιμές παρατηρούνται το καλοκαίρι και ιδιαίτερα τους μήνες Ιούλιο και Αύγουστο.

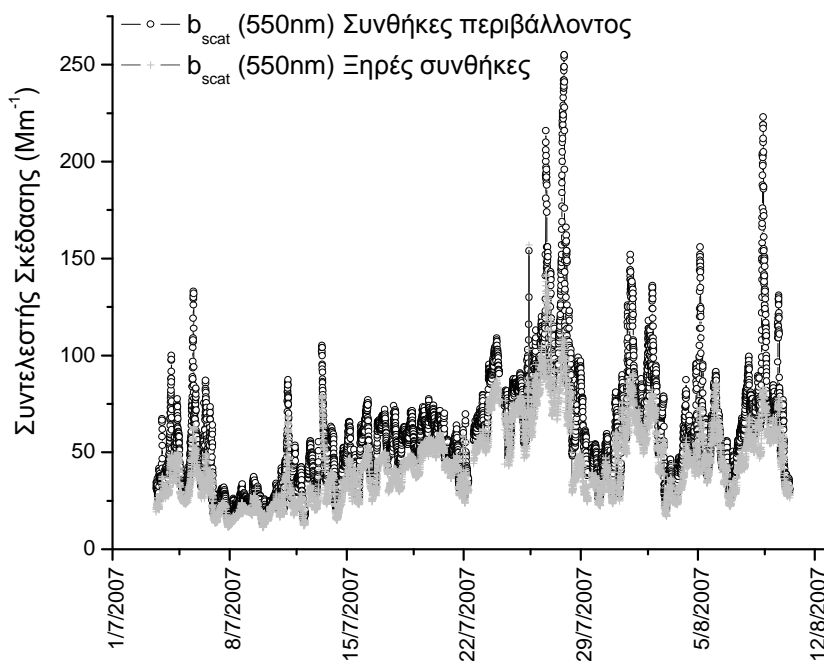


Εικόνα 10.1.3: Μέσες μηνιαίες τιμές για το συντελεστή σκέδασης σε μήκος κύματος 550 nm για την περίοδο 2002 – 2007 και συγκέντρωση θειικού αμμωνίου και συνολικής σωματιδιακής μάζας των οργανικών ενώσεων για την περίοδο 2004 – 2006 για το σταθμό της Φινοκαλιάς.

Οι δευτερεύουσες κορυφές που παρουσιάζονται τις μεταβατικές περιόδους αποδίδονται σε επεισόδια μεταφοράς ορυκτογενούς σκόνης όπως και οι υψηλές τιμές της τυπικής απόκλισης για τους μήνες Φεβρουάριο και Νοέμβριο, ενδεικτικό ότι οι σχετικά υψηλές τιμές για το συντελεστή σκέδασης που παρατηρούνται τότε είναι μάλλον αποτέλεσμα μεμονωμένων γεγονότων.

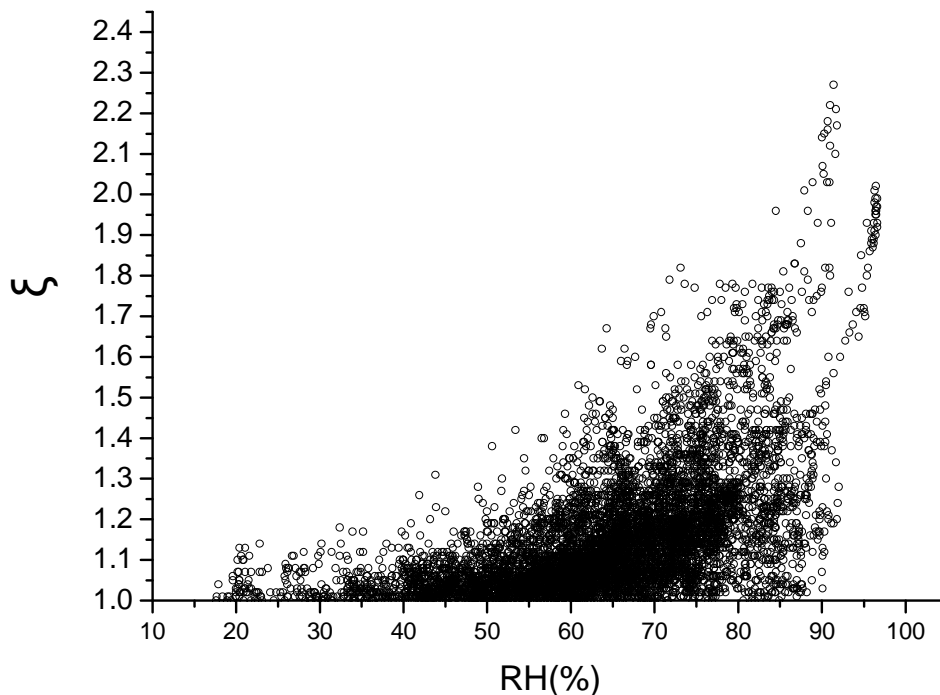
10.2 Μελέτη του συντελεστή σκέδασης στην περιοχή της Φινοκαλιάς κατά τη διάρκεια του πειράματος FAME.

Για την πιο ενδελεχή μελέτη του συντελεστή σκέδασης των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα και της εξάρτησής του από τη σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων αλλά και από τη σχετική υγρασία στην ατμόσφαιρα θα εστιάσουμε στην περίοδο Ιούλιος – Αύγουστος 2007 οπότε και πραγματοποιήθηκε στον σταθμό της Φινοκαλιάς το πείραμα FAME (Finokalia Aerosol Measurement Experiment).



Εικόνα 10.2.1: Συντελεστής σκέδασης σε μήκος κύματος 550 nm κατά τη διάρκεια του πειράματος FAME σε συνθήκες περιβάλλοντος και σε ξηρές συνθήκες.

Κατά τη διάρκεια του πειράματος πραγματοποιήθηκαν εντατικές δειγματοληψίες αερολυμάτων σε φίλτρα για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκε διάταξη για τον προσδιορισμό της επίδρασης της υγρασίας στο συντελεστή σκέδασης. Αποτελούνταν από δύο νεφελόμετρα Radiance Research σε σειρά με παρεμβολή ανάμεσά τους ενός ξηραντήρα τύπου silicagel. Με αυτό τον τρόπο διατηρήθηκε χαμηλά η σχετική υγρασία στο δεύτερο νεφελόμετρο και τα δεδομένα αντιστοιχούν σε ξηρά σωματίδια. Η δειγματοληψία πραγματοποιούνταν μέσω μίας κεφαλής δειγματοληψιών με διάμετρο αποκοπής 1 μm, ώστε να αποφύγουμε την κατακράτηση των αδρών σωματιδίων από τον ξηραντήρα.



Εικόνα 10.2.2: Παράγοντας υγροσκοπικής αύξησης του συντελεστή σκέδασης για ακτινοβολία μήκους κύματος 550 nm συναρτήσει της σχετικής υγρασίας της ατμόσφαιρας.

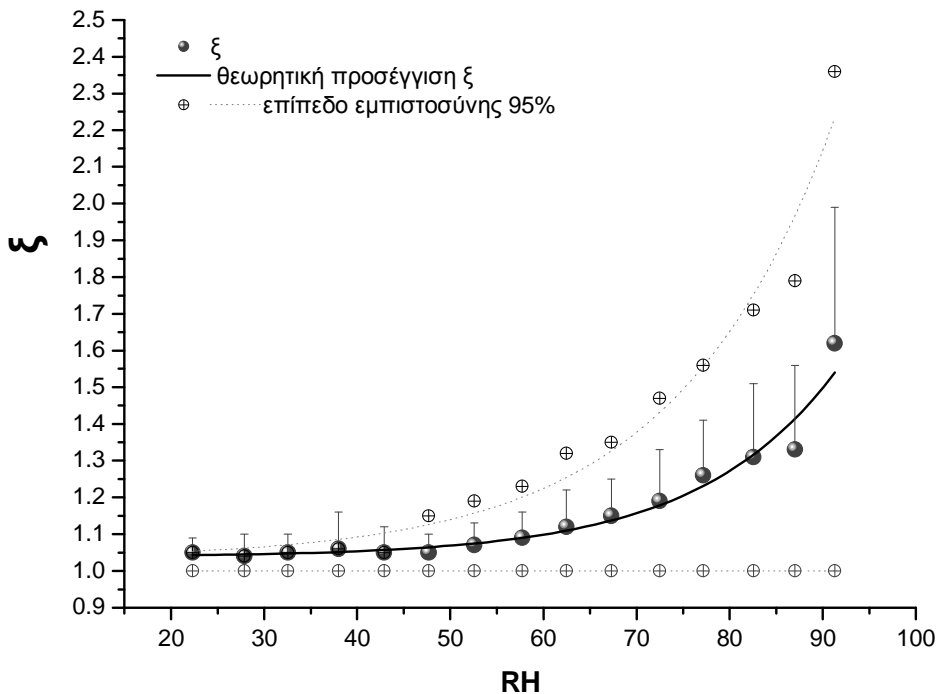
Στην Εικόνα 10.2.1 παρουσιάζονται τα δεδομένα για το συντελεστή σκέδασης των αερολυμάτων σε μήκος κύματος 550 nm, τόσο σε συνθήκες περιβάλλοντος (RH) όσο και σε ξηρό περιβάλλον (RH dry). Ορίζουμε ως αδιάστατο παράγοντα υγροσκοπικής αύξησης του συντελεστή σκέδασης την ποσότητα ξ :

$$\xi = b_{\text{scat}}(\text{RH}) / b_{\text{scat}}(\text{dry}) \quad (52)$$

όπου $b_{\text{scat}}(\text{RH})$ ο συντελεστής σκέδασης για μήκος κύματος 550 nm και σε σχετική υγρασία περιβάλλοντος και $b_{\text{scat}}(\text{dry})$ ο συντελεστής σκέδασης για ξηρά σωματίδια. Στην Εικόνα 10.2.2 παρουσιάζεται το διάγραμμα διασποράς του ξ για όλη την περίοδο του πειράματος FAME, ως συνάρτηση της σχετικής υγρασίας. Μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι το ξ αποκτά τιμές μεγαλύτερες από 1.1 όταν η σχετική υγρασία ξεπερνά το 40 %. Για την καλύτερη προσέγγιση των αποτελεσμάτων ομαδοποιήθηκαν τα δεδομένα ανά 5 % σχετική υγρασία (Εικόνα 10.2.3). Ο παράγοντας υγροσκοπικής αύξησης του συντελεστή σκέδασης αρχίζει να παρουσιάζει σημαντικές τιμές για σχετική υγρασία μεγαλύτερη από 60% ενώ στο εύρος σχετικής υγρασίας 90 % -95 % η μέση τιμή για το ξ ήταν 1.62. Η μέγιστη τιμή που παρατηρήθηκε ήταν 2.95. Για την θεωρητική προσαρμογή των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήσαμε μια εκθετική σχέση της μορφής:

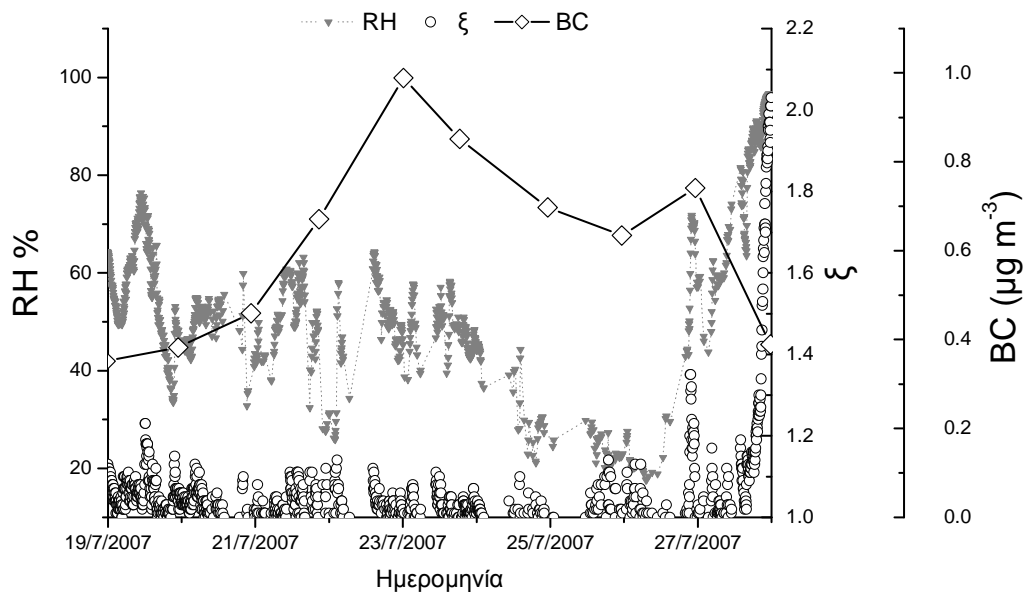
$$\xi = A + B \cdot \exp[\text{RH} / \Gamma] \quad (53)$$

με $A = 1.038 \pm 0.069$, $B = 0.001 \pm 0.006$ και $\Gamma = 14.794 \pm 16.043$ και ο συντελεστής συσχέτισης ήταν εξαιρετικός ($R^2 = 0.96$).

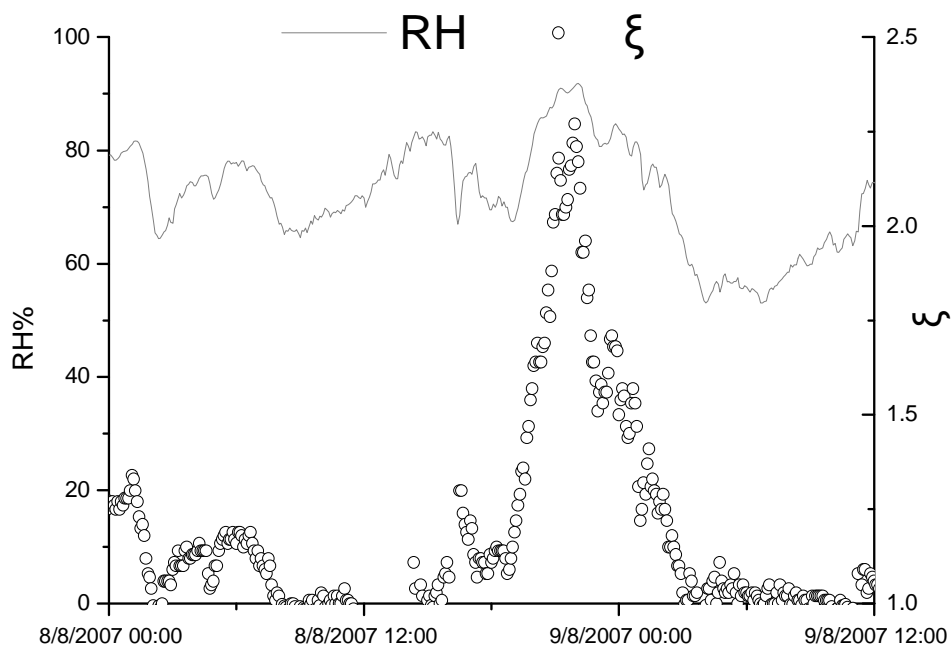


Εικόνα 10.2.3: Παράγοντας υγροσκοπικής αύξησης του συντελεστή σκέδασης για ακτινοβολία μήκους κύματος 550 nm ανά 5% σχετικής υγρασίας της ατμόσφαιρας κατά τη διάρκεια του πειράματος FAME.

Ο παράγοντας υγρασκοπικής αύξησης του συντελεστή σκέδασης όμως δεν εξαρτάται μόνο από τη σχετική υγρασία αλλά και από τη χημική σύσταση των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων. Μπορούμε να διακρίνουμε στην Εικόνα 10.2.2 ότι σε πολύ υψηλές τιμές της σχετικής υγρασίας μπορεί να παρατηρηθούν πολύ χαμηλές τιμές του ξ που υποδεικνύουν την ύπαρξη στην ατμόσφαιρα υδρόφοβων σωματιδίων. Διακρίνουμε δύο ακραίες περιπτώσεις ανάμεσα στις οποίες μπορούμε να θεωρήσουμε ότι εμπεριέχονται όλες οι υπόλοιπες περιπτώσεις. Την περίπτωση που το σύνολο του σωματιδιακού πληθυσμού είναι μη υγρασκοπικό, όπως σωματίδια μαύρου άνθρακα, οπότε και θεωρούμε ότι σε όλο το εύρος της σχετικής υγρασίας το ξ παραμένει σταθερό και ίσο με 1, δηλαδή θεωρούμε ότι δεν υπάρχει επίδραση της σχετικής υγρασίας στο συντελεστή σκέδασης. Έχει παρατηρηθεί για μη υγρασκοπικά σχεδόν υδρόφοβα αερολύματα σε σχετική υγρασία πάνω από 90% ο υγρασκοπικός παράγοντας αύξησης να μην υπερβαίνει το 1.09 [Massling et al., 2005] οπότε και η επίδραση της απορρόφησης νερού στο ξ θα είναι αμελητέα. Μπορούμε να παρατηρήσουμε στην Εικόνα 10.2.4 ότι για την περίοδο 19 έως 27 Ιουλίου του 2007 που ήταν σε έξαρση οι πυρκαγιές ανά την Ελλάδα και επικρατούσαν βόρειοι άνεμοι, η συγκέντρωση του μαύρου άνθρακα στην ατμόσφαιρα στα λεπτά αερολύματα έφτασε το $1 \mu\text{g m}^{-3}$ και το ξ δεν υπερέβαινε την τιμή 1.2, ανεξαρτήτου σχετικής υγρασίας. Η άλλη περίπτωση είναι ο σωματιδιακός πληθυσμός στην ατμόσφαιρα να είναι εξαιρετικά υγρασκοπικός οπότε και θεωρούμε ότι παρατηρούνται πολύ υψηλές τιμές για το ξ . Ως άνω όριο για το ξ ορίστηκε το επίπεδο εμπιστοσύνης 95 % της μέσης τιμής, που αντιστοιχεί στη μέση τιμή του ξ για κάθε εύρος σχετικής υγρασίας προσαυξημένη κατά 2σ, όπου σ η τυπική απόκλιση της μέσης τιμής. Χαρακτηριστική περίπτωση είναι η 8 Αυγούστου 2007 όταν η σχετική υγρασία κυμάνθηκε στο εύρος 65 έως 91 % οπότε και καταγράφηκαν οι μέγιστες τιμές (2.27) για τον παράγοντα υγρασκοπικής αύξησης του συντελεστή σκέδασης (Εικόνα 10.2.4).



Εικόνα 10.2.3: Παράγοντας υγροσκοπικής αύξησης του συντελεστή σκέδασης για ακτινοβολία μήκους κύματος 550 nm, σχετική υγρασία της ατμόσφαιρας και συγκέντρωση μαύρου άνθρακα στην ατμόσφαιρα για το διάστημα 19/7/2007 έως 27/7/2007 οπότε και στην ατμόσφαιρα της Φινοκαλιάς επικρατούσαν μη υγροσκοπικά αερολύματα.



Εικόνα 10.2.4: Παράγοντας υγροσκοπικής αύξησης του συντελεστή σκέδασης για ακτινοβολία μήκους κύματος 550 nm και σχετική υγρασία της ατμόσφαιρας στις 8 και 9 Αυγούστου 2007 οπότε και στην ατμόσφαιρα της Φινοκαλιάς επικρατούσαν εξαιρετικά υγροσκοπικά αερολύματα.

Βάσει της Σχέσης 51 υπολογίστηκε ο συντελεστής σκέδασης των αιωρούμενων σωματιδίων από τη χημική σύσταση που προσδιορίστηκε από τα φίλτρα που συλλέχθηκαν κατά τη διάρκεια του πειράματος για μήκος κύματος 550 nm. Για την πραγματοποίηση αυτών των υπολογισμών πρέπει να προσδιοριστούν οι σκεδασιμότητες μάζας για το θειικό αμμώνιο και την οργανική ύλη. Χρησιμοποιήθηκε πολυπαραγοντική ανάλυση (Multivariate Regression Analysis - MRA) για τον προσδιορισμό των $E_{\text{scat(OM)}}$ και $E_{\text{scat(AS)}}$. Για τον υπολογισμό της σωματιδιακής οργανικής ύλης, ο συνολικός οργανικός άνθρακας που μετρήθηκε πολλαπλασιάστηκε με τον παράγοντα 1.8, τιμή που αντιστοιχεί στο λόγο του μέσου μοριακού βάρους των οργανικών ενώσεων που εμπεριέχονται στα αερολύματα προς τη μέση μάζα του άνθρακα που εμπεριέχεται σε αυτές τις ενώσεις και είναι αντιπροσωπευτική για μη αστικές περιοχές [Turpin et al., 2001]. Για κάθε περίοδο δειγματοληψίας (η μέση διάρκεια δειγματοληψίας ήταν μία μέρα) υπολογίστηκε ο μέσος όρος του συντελεστή σκέδασης για ξηρά σωματίδια και αντιστοιχίστηκε με τις συγκεντρώσεις του θειικού αμμωνίου και της οργανικής ύλης. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε σύνολο 24 δειγμάτων και προέκυψαν οι τιμές, $E_{\text{scat(AS)}} = 3.10 \pm 0.95 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ και $E_{\text{scat(OM)}} = 5.66 \pm 0.97 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, ενώ ο συντελεστής συσχέτισης ήταν $R^2 = 0.78$ ενώ η σταθερά της συνάρτησης ήταν $y_0 = -2.02 \pm 6.50 \text{ Mm}^{-1}$, ώστε η Σχέση 51 να γράφεται πλέον ως :

$$b_{\text{scat}} = -2.02 + 5.66 *[\text{OM}] + 3.10 *f(\text{RH})*[\text{AS}] \quad (54)$$

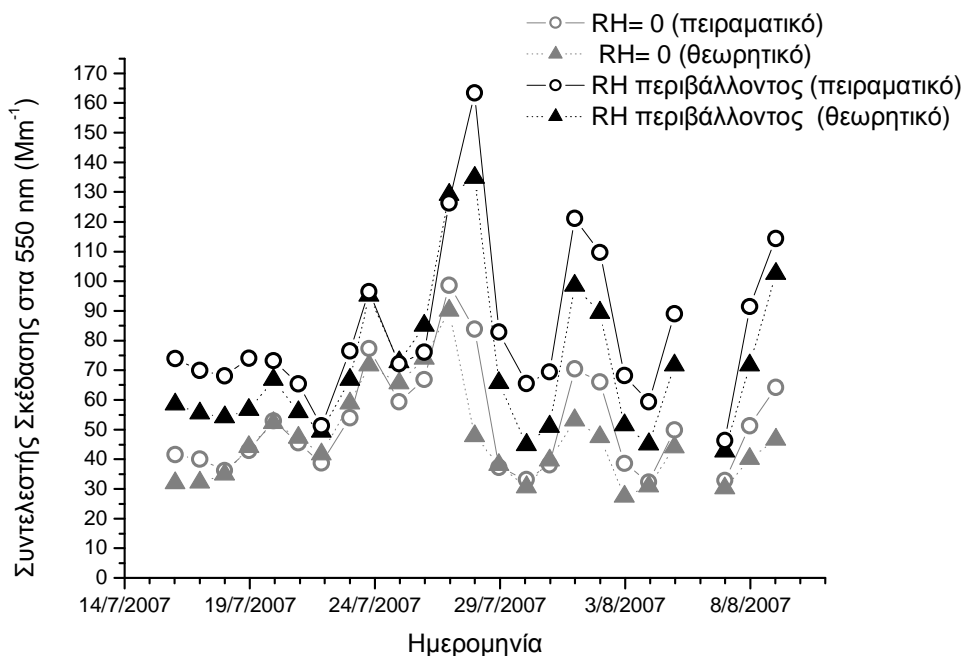
Η τιμή που υπολογίστηκε για το συντελεστή $E_{\text{scat(AS)}}$ βρίσκεται σε συμφωνία με την τιμή που έχει αναφερθεί στο παρελθόν για την περιοχή της Φινοκαλιάς, οπότε και υπολογίστηκε $E_{\text{scat(AS)}} = 2.66 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ για ξηρά σωματίδια ενώ υπερεκτιμάται ελαφρώς η σκεδασιμότητα μάζας για την οργανική ύλη που υπολογίστηκε $E_{\text{scat(OM)}} = 4.19 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [Sciare et al., 2005].

Βάσει της Σχέσης 54 ανακατασκευάστηκε ο συντελεστής σκέδασης για τα 550 nm τόσο για ξηρές συνθήκες ($f(\text{RH}) = 1$) όσο και σε συνθήκες περιβάλλοντος αέρα. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών παρουσιάζονται στην Εικόνα 10.2.5. Η γραμμική συσχέτιση για το συντελεστή σκέδασης σε ξηρές συνθήκες ήταν πολύ καλή ($R^2 = 0.80$) η κλίση της ευθείας 0.86 και η σταθερά της συνάρτησης 2.93, ενώ οι

αντίστοιχες τιμές για το συντελεστή σκέδασης σε συνθήκες περιβάλλοντος ήταν 0.88, 0.99 και 12.64 αντίστοιχα.

10.3 Μελέτη του συντελεστή απορρόφησης στην περιοχή της Φινοκαλιάς

Αν και η σκέδαση της ηλιακής ακτινοβολίας είναι η κυρίαρχη επίδραση των αερολυμάτων για μήκη κύματος μικρότερα από 4 μm η απορρόφηση της ακτινοβολίας από τα αερολύματα θεωρείται επίσης σημαντική [Liou et al., 1996]. Σε αυτά τα μήκη κύματος η ηλιακή ακτινοβολία απορροφάται κυρίως από το διοξείδιο του άνθρακα, το οξυγόνο, το όζον, το νερό και τα αερολύματα. Στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος όπου εστιάζεται και το μέγιστο της εκπομπής της ηλιακής ακτινοβολίας, η απορρόφηση από τις αέριες ενώσεις και το νερό στην ατμόσφαιρα είναι σχετικά ασθενής. Η απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας από τα αερολύματα όμως μπορεί να είναι σημαντική και προκαλείται κυρίως από το στοιχειακό άνθρακα, που συχνά καλείται και Μαύρος Άνθρακας (Black Carbon – BC) και από την ορυκτογενή σκόνη [Rosen et al., 1982].



Εικόνα 10.2.5: Ανακατασκευή του συντελεστή σκέδασης για μήκος κύματος 550 nm βάσει της χημικής σύστασης των αιωρούμενων σωματιδίων που προσδιορίστηκε από δειγματοληψίες φίλτρων για συνθήκες περιβάλλοντος και ξηρές συνθήκες.

Η έκθεση από τη διακυβερνητική επιτροπή για το κλίμα (IPCC) σχετικά με την αλλαγή του κλίματος [IPCC, 2001] αναφέρει ότι η απορρόφηση από τα αερολύματα μαύρου άνθρακα μπορεί να εξουδετερώσει μέρος της άμεσης επίδρασης των θεικών αερολυμάτων στο κλίμα καθώς η απορρόφηση της ακτινοβολίας προκαλεί ενεργειακή διαταραχή με θετικό πρόσημο και άρα θέρμανση. Η απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας μπορεί να είναι πολύ σημαντική σε περιοχές που υπάρχει αφθονία σε αιωρούμενα σωματίδια που μπορούν να απορροφούν, ιδιαίτερα όταν αυτά τα αερολύματα βρίσκονται πάνω από έντονα ανακλαστικές επιφάνειες όπως το χιόνι ή τα σύννεφα, σε σημείο που να αλλάξει σε τοπική κλίμακα το πρόσημο της ενεργειακής διαταραχής από ψύξη σε θέρμανση [Haywood et al., 1997]. Επιπροσθέτως τα αερολύματα που απορροφούν την ηλιακή ακτινοβολία μπορούν να έχουν συνεισφορά στη δεύτερη έμμεση επίδραση στο κλίμα, καθώς τα σύννεφα που τα εμπεριέχουν εξατμίζονται γρηγορότερα λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας που προκαλείται από την απορρόφηση της ακτινοβολίας [Ackerman et al., 2000]. Τέλος, τέτοια αερολύματα έχουν την τάση να μειώνουν την ανακλαστικότητα επιφανειών επικαλυμμένων με πάγο ή χιόνι και επιταχύνουν τους ρυθμούς τήξης τους. Σύμφωνα με τις πιο πρόσφατες παρατηρήσεις όμως, υπάρχουν και οργανικές ενώσεις στα αερολύματα στην ατμόσφαιρα τα οποία μπορούν να απορροφούν την ηλιακή ακτινοβολία, η απορρόφηση των οποίων εξαρτάται έντονα από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, παρουσιάζουν δηλαδή επιλεκτική απορροφητικότητα. Οι ενώσεις αυτές έχουν κατηγοριοποιηθεί ως «καφέ άνθρακας» -(Brown Carbon) και μπορούν να συνεισφέρουν σημαντικά στην απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας [Andreae and Gelencser, 2006].

Η επίδραση των σωματιδίων ορυκτογενούς σκόνης στο ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας σε παγκόσμια κλίμακα και η συνεισφορά τους στην άμεση επίδραση στο κλίμα δεν έχει αποσαφηνιστεί ακόμα γεγονός που εν μέρει οφείλεται στη μεγάλη αβεβαιότητα που χαρακτηρίζει την ικανότητα των σωματιδίων αυτών να απορροφούν την ηλιακή ακτινοβολία. Υπολογισμοί που έχουν πραγματοποιηθεί βάσει της θεωρίας Mie έδειξαν ότι η ικανότητα απορρόφησης της ακτινοβολίας είναι πιο ευαίσθητη στην παρουσία έντονα απορροφητικών οξειδίων του σιδήρου όπως ο αιματίτης από ότι σε άλλα μεταλλεύματα [Sokolik και Toon, 1999]. Σε περιοχές που

βρίσκονται κοντά στις πηγές εκπομπής σωματιδίων σκόνης, όπως είναι η Κρήτη, η απορρόφηση από τα οξειδία του σιδήρου μπορεί να συνεισφέρει σημαντικά στη συνολική απορρόφηση από τα αερολύματα. Επιπροσθέτως, η ανάμιξη σωματιδίων σκόνης με αερολύματα μαύρου άνθρακα μπορεί κάνει την απορρόφηση της ακτινοβολίας από την ατμόσφαιρα εντονότερη και να μειώσει την ορατότητα στο έδαφος [Ramanathan and Carmichael, 2008].

Για την απλούστευση των υπολογισμών μας θα θεωρήσουμε ότι ο μαύρος άνθρακας και η ορυκτή σκόνη είναι τα μόνα δύο είδη αερολυμάτων που απορροφούν την ηλιακή ακτινοβολία. Ο συντελεστής απορρόφησης b_{abs} μπορεί να συσχετιστεί άμεσα με τη συγκέντρωση τους μέσω της απορροφητικότητας μάζας έτσι ώστε:

$$b_{abs} = E_{abs(BC)} * [BC] + E_{abs(dust)} * [dust] \quad (55)$$

όπου $E_{abs(BC)}$ η απορροφητικότητα μάζας του μαύρου άνθρακα, $[BC]$ η συγκέντρωση του ενώ $E_{abs(dust)}$ και $[dust]$ η απορροφητικότητα μάζας και η συγκέντρωση της ορυκτογενούς σκόνης αντίστοιχα. Οι ποσότητες που αναφέρονται στη σκόνη μπορούν απευθείας να μετατραπούν σε αντίστοιχες για το σίδηρο που εμπεριέχεται στα αερολύματα ($E_{abs(Fe)}$ και $[Fe]$), αφού στην ύπαρξη οξειδίων του σιδήρου οφείλεται ουσιαστικά η απορρόφηση της ακτινοβολίας. Η απορροφητικότητα μάζας για το μαύρο άνθρακα εξαρτάται αντιστρόφως ανάλογα από την πρώτη δύναμη του μήκους κύματος της ακτινοβολίας. Μπορούμε να υπολογίσουμε θεωρητικά την απορροφητικότητα μάζας με μία εμπειρική σχέση της μορφής:

$$E_{abs(BC)} = K * \lambda^{-1} \quad (56)$$

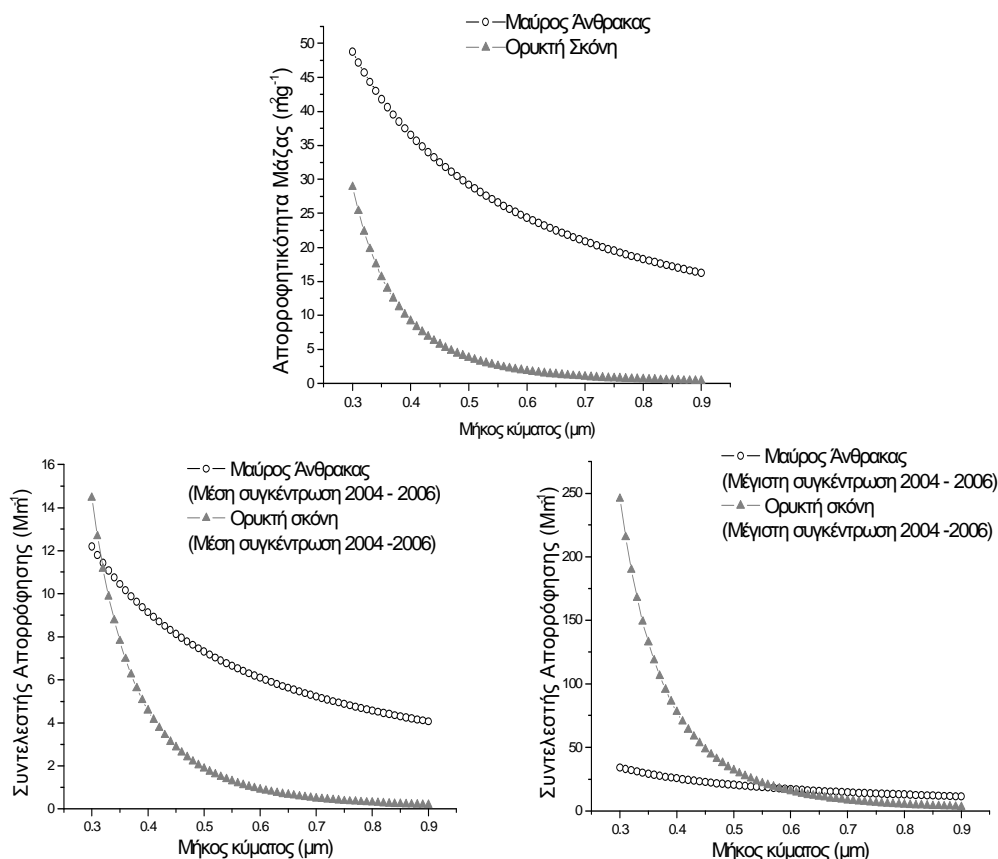
όπου K σταθερά [Fialho et al., 2005]. Η τιμή του K μπορεί να ποικίλει ανάλογα με το που και πότε απαντάται ο μαύρος άνθρακας, αφού η ανάμιξή του με άλλα υλικά αλλά και οι ποικίλες ατμοσφαιρικές διεργασίες μπορεί να έχουν ως αποτέλεσμα η τιμή της απορροφητικότητας μάζας να μην εξαρτάται αποκλειστικά από το μήκος κύματος. Ενδεικτικά αναφέρουμε ότι για το μαύρο άνθρακα οι τιμές για το E_{abs} στο ορατό φάσμα μπορούν να ποικίλουν από $2 - 25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [Liou et al. 1993].

Η απορρόφηση από το σίδηρο στα σωματίδια σκόνης έχει πολύ ισχυρή εξάρτηση από το μήκος κύματος, η απορροφητικότητα μάζας του σιδήρου είναι αντιστρόφως ανάλογο της τέταρτης δύναμης του μήκους κύματος. Σύμφωνα με τους Fialho et al., [2005] εμπειρικά μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση :

$$E_{\text{abs(Fe)}} = \lambda^{-4} * (0.234 \pm 0.022) \mu\text{m}^4 \text{m}^2 \text{g}^{-1} \quad (57)$$

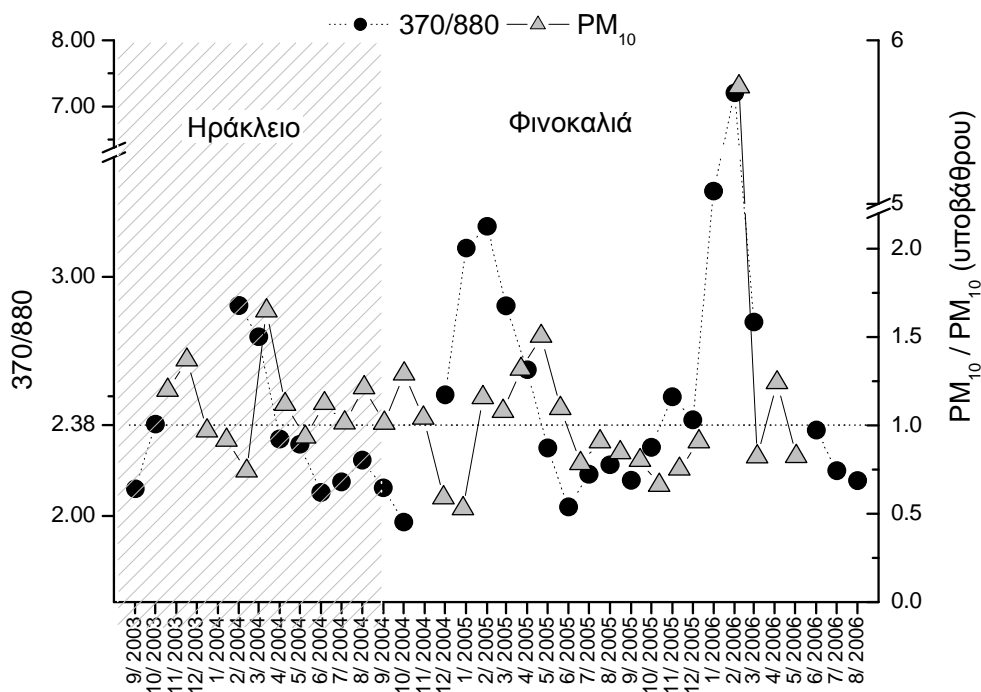
και κατά συνέπεια συνεισφέρει σημαντικά στην απορρόφηση της ακτινοβολίας μόνο στα μικρά μήκη κύματος. Στην Εικόνα 10.3.1 παρουσιάζεται η εξάρτηση της απορροφητικότητας μάζας του μαύρου άνθρακα και της ορυκτής σκόνης από το μήκος κύματος, για μήκη κύματος από 0.3 έως 0.9 μm . Για τον υπολογισμό του $E_{\text{abs(BC)}}$ χρησιμοποιήσαμε σταθερά $K=14.625 \mu\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, τιμή που προτείνεται από τον κατασκευαστή του αιθαλομέτρου. Στην ίδια εικόνα παρουσιάζεται και η εξάρτηση του συντελεστή απορρόφησης του μαύρου άνθρακα και της ορυκτογενούς σκόνης από το μήκος κύματος για τις μέσες συγκεντρώσεις (0.25 και 0.5 $\mu\text{g m}^{-3}$ αντίστοιχα) και τις μέγιστες συγκεντρώσεις τους (0.7 και 8.5 $\mu\text{g m}^{-3}$ αντίστοιχα) που μετρήθηκαν για την περίοδο 2004 έως 2006 στην περιοχή της Φινοκαλιάς. Παρατηρούμε ότι όσον αφορά τις μέσες συγκεντρώσεις, η απορρόφηση λόγω σκόνης έχει σημαντική συνεισφορά για μήκη κύματος μικρότερα από 0.4 μm , ενώ για μεγαλύτερα μήκη κύματος η απορρόφηση εξαρτάται αποκλειστικά από τη συγκέντρωση του μαύρου άνθρακα. Κοιτάζοντας όμως το αντίστοιχο διάγραμμα για τις μέγιστες συγκεντρώσεις, η συνεισφορά της σκόνης στον καθορισμό του συντελεστή απορρόφησης μπορεί να είναι εξίσου σημαντική με αυτή του μαύρου άνθρακα ακόμα και για μήκη κύματος μέχρι 0.6 μm , για μεγαλύτερα μήκη κύματος εξακολουθεί να μην έχει σημαντική συνεισφορά, ενώ σε μικρότερα μήκη κύματος, ιδίως στο υπεριώδες, καθορίζει εξ' ολοκλήρου το συντελεστή απορρόφησης.

Το αιθαλόμετρο υπολογίζει το συντελεστή απορρόφησης σε δύο μήκη κύματος, στα 370 nm και στα 880 nm. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η σύγκριση του συντελεστή απορρόφησης για μήκη κύματος στο υπεριώδες και στο υπέρυθρο. Όπως προαναφέρθηκε η απορροφητικότητα μάζας του σιδήρου είναι αμελητέα στο υπέρυθρο και συνεισφέρει στην απορρόφηση ουσιαστικά μόνο στο υπεριώδες.



Εικόνα 10.3.1: Απορροφητικότητα μάζας του μαύρου άνθρακα και της ορυκτής σκόνης για μήκη κύματος από 0.3 έως 0.9 μm καθώς και συντελεστής απορρόφησης για τις μέσες και μέγιστες συγκεντρώσεις τους στην ατμόσφαιρα της Φινοκαλιάς για την περίοδο 2004 – 2006.

Ο λόγος του συντελεστή απορρόφησης για τα δύο μήκη κύματος και για μία δεδομένη αέρια μάζα που εμπεριέχει αποκλειστικά καθαρό μαύρο άνθρακα θα πρέπει σύμφωνα με τη Σχέση 55 να ισούται με το λόγο της απορροφητικότητας μάζας του μαύρου άνθρακα για τα δύο μήκη κύματος. Σύμφωνα με τον κατασκευαστή η απορροφητικότητα μάζας είναι $39.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ και $16.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ για μήκος κύματος 370 και 880 nm αντίστοιχα και κατά συνέπεια θα έπρεπε για καθαρό μαύρο άνθρακα ο λόγος τους να είναι 2.38. Στην Εικόνα 10.3.2 παρουσιάζεται ο λόγος του συντελεστή απορρόφησης για τα δύο μήκη κύματος (370/880) για την περίοδο Σεπτέμβριος 2003 έως Αύγουστος 2006. Ο λόγος 370/880 παρουσιάζει τις υψηλότερες τιμές τους μήνες Ιανουάριο, Φεβρουάριο και Μάρτιο με μέση τιμή 3.49 ± 0.76 για αυτούς τους μήνες.



Εικόνα 10.3.2: Μέσες μηνιαίες τιμές του λόγου της απορρόφησης στα μήκη κύματος 370 nm και 880 nm (370/880) και σωματιδιακή μάζα PM₁₀ για την περίοδο Σεπτέμβριος 2003 έως Αύγουστος 2006. Οι μέγιστες τιμές του λόγου 370/880 συμπίπτουν με τοπικά μέγιστα του PM₁₀.

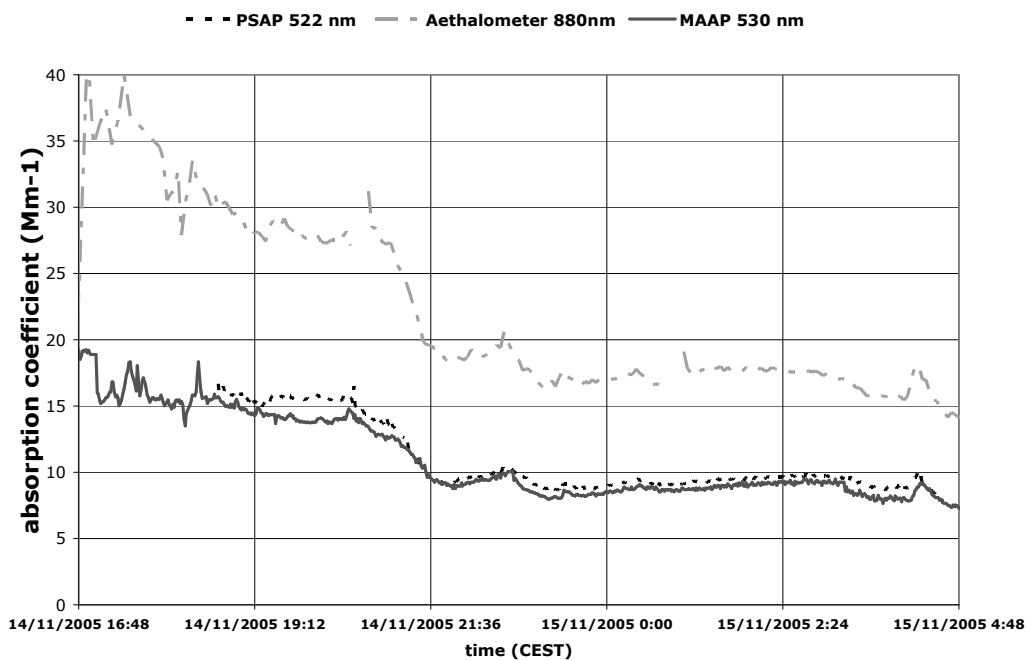
Η συγκέντρωση του μαύρου άνθρακα στην περιοχή της Φινοκαλιάς παρουσιάζει ελάχιστες τιμές κατά τη διάρκεια των χειμερινών μηνών [Sciare et al., 2008] με τιμές που πλησιάζουν το όριο ανίχνευσης του οργάνου και πιθανόν οι αυξημένες τιμές του λόγου 370/880 να οφείλονται στην αβεβαιότητα των μετρήσεων. Ενδεχομένως όμως να οφείλονται στην ύπαρξη σωματιδίων ορυκτογενούς σκόνης στην ατμόσφαιρα και την επικράτησή τους ως κύριο απορροφητικό μέσο στη σωματιδιακή φάση εκείνη την περίοδο. Τα επεισόδια μεταφοράς σκόνης είναι συχνότερα κατά τη διάρκεια της άνοιξης και του φθινοπώρου, λιγότερο συχνά το χειμώνα και σπάνια το καλοκαίρι [Kalivitis et al., 2007]. Στην Εικόνα 10.3.2 παρουσιάζεται επίσης ο λόγος της σωματιδιακής μάζας PM₁₀ προς τις τιμές υποβάθρου για τη σωματιδιακή μάζα PM₁₀ για την περίοδο Σεπτέμβριος 2003 – Αύγουστος 2004 από το Ηράκλειο, όπου η τιμή υποβάθρου είναι 58 μg m⁻³, και Σεπτέμβριος 2004 έως Σεπτέμβριος 2006 από τη Φινοκαλιά, όπου η τιμή υποβάθρου

είναι $28 \mu\text{g m}^{-3}$. Μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι τα μέγιστα του λόγου 370/880 συμπίπτουν με τοπικά μέγιστα στο λόγο του PM_{10} προς τις τιμές υποβάθρου τα οποία αποδίδονται σε επεισόδια μεταφερόμενης σκόνης [Gerasopoulos et al., 2006]. Οι αυξημένες τιμές του λόγου 370/880 τους χειμερινούς μήνες πρέπει να είναι αποτέλεσμα του συνδυασμού των χαμηλών συγκεντρώσεων του μαύρου άνθρακα και της ύπαρξης σωματιδίων ορυκτογενούς σκόνης στην ατμόσφαιρα. Ένα άλλο ενδιαφέρον στοιχείο είναι οι χαμηλές τιμές του λόγου 370/880 κατά τους θερινούς μήνες όπου η μέση τιμή είναι 2.18 ± 0.06 . Κατά την περίοδο του καλοκαιριού παρατηρούνται οι μέγιστες συγκεντρώσεις μαύρου άνθρακα στην περιοχή της Φινοκαλιάς και η μεταφορά σκόνης από τη Βόρειο Αφρική είναι σπανιότερη, άρα το κύριο απορροφητικό μέσο της ατμόσφαιρας είναι ο μαύρος άνθρακας. Ο λόγος 370/880 θα έπρεπε λοιπόν να κυμαίνεται στην οριακή τιμή 2.38. Το καλοκαίρι όμως οι τιμές είναι ακόμα χαμηλότερες. Μία πιθανή εξήγηση είναι ότι τα αερολύματα μαύρου άνθρακα εμπλουτίζονται με θειικά ιόντα τα οποία προσροφούνται στην επιφάνειά των σωματιδίων και είναι ιδιαίτερα υγροσκοπικά και κατά συνέπεια τα σωματίδια μαύρου άνθρακα μπορούν να προσροφήσουν νερό. Η ανάμιξη θεικών και μαύρου άνθρακα, είτε εσωτερικά ή εξωτερικά, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της απορροφητικότητας [Haywood et al., 1995] αλλά και η προσθήκη νερού που απορροφά έντονα στο υπέρυθρο έχουν ως αποτέλεσμα την ενίσχυση της απορρόφησης στα 880 nm.

Τα παραπάνω συμπεράσματα για την εξάρτηση του συντελεστή απορρόφησης από το μήκος κύματος καταδεικνύουν την πολυπλοκότητα της ερμηνείας των τιμών του συντελεστή απορρόφησης. Για τον προσδιορισμό του συντελεστή απορρόφησης των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα υπάρχουν διάφορες εμπορικά διαθέσιμες διατάξεις, ονομαστικά PSAP, Αιθαλόμετρο, MAAP κλπ. (βλέπε κεφάλαιο οργανολογίας για λεπτομέρειες). Αυτές οι διατάξεις έχει διαπιστωθεί ότι παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές ανάλογα με την αρχή λειτουργίας τους. Κατ' αρχάς αναφέρονται σε διαφορετικά μήκη κύματος, στην περίπτωση των διατάξεων που έχουν χρησιμοποιηθεί στη Φινοκαλιά, στα 565 nm από το PSAP, στα 370 και 880 nm από το αιθαλόμετρο και στα 530 και 630 nm από το MAAP. Να σημειωθεί εδώ, ότι χάριν ευκολίας θα θεωρήσουμε λόγω μικρών

αποκλίσεων τα μήκη κύματος 565 nm και 530 nm ταυτόσημα και ισοδύναμα με μήκος κύματος 550 nm. Κατά τη διάρκεια του εργαστηρίου αξιολόγησης και βαθμονόμησης των διαφόρων εμπορικά διαθέσιμων φωτόμετρων απορρόφησης που πραγματοποιήθηκε το Νοέμβριο του 2005 στο ινστιτούτο IFT στη Λειψία της Γερμανίας που τελεί κέντρο βαθμονομήσεων του Παγκόσμιου Μετεωρολογικού Οργανισμού και του Παρατηρητηρίου της Ατμόσφαιρας του Πλανήτη (WMO/GAW) διαπιστώθηκε ότι η πλέον ακριβής διάταξη καταγραφής του συντελεστή απορρόφησης είναι το MAAP (Aerosol Absorption Workshop, Leipzig 14-18 Nov. 2005, Institute for Tropospheric Research, μη δημοσιευμένα δεδομένα). Κατά τη διάρκεια του εργαστηρίου έγιναν δειγματοληψίες πρότυπων αερολυμάτων μαύρου άνθρακα για τα οποία μέσω αριθμητικών υπολογισμών βάσει της θεωρίας Mie υπολογίστηκε ο συντελεστής απορρόφησης και το MAAP αποδείχτηκε ότι είχε την καλύτερη συσχέτιση. Λιγότερο ακριβές αλλά αρκετά αξιόπιστο ήταν το PSAP που είχε ικανοποιητική συσχέτιση με το MAAP ενώ στα πρότυπα δείγματα το αιθαλόμετρο υπερεκτιμούσε το συντελεστή απορρόφησης. Η παραπάνω τάση παρατηρήθηκε και σε δειγματοληψίες περιβάλλοντος αέρα. Στην Εικόνα 10.3.3 παρουσιάζεται μια παράλληλη δειγματοληψία για τα τρία όργανα σε συνθήκες περιβάλλοντα αέρα κατά τη διάρκεια του εργαστηρίου όπου είναι εμφανής η υπερεκτίμηση του συντελεστή απορρόφησης από το αιθαλόμετρο και η συμφωνία των δύο άλλων διατάξεων. Η παρατήρηση αυτή όμως έχει άμεση συσχέτιση και με τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Για να μπορέσουμε να εκτιμήσουμε λοιπόν το συσχετισμό ανάμεσα στις διαφορετικές διατάξεις πρέπει να γίνουν παράλληλες μετρήσεις πεδίου.

Κατά τη διάρκεια του πειράματος ARIADNE (20 Αυγούστου – 20 Οκτωβρίου 2005) εγκαταστάθηκαν στο σταθμό της Φινοκαλιάς τρεις διαφορετικές διατάξεις για τον προσδιορισμό του συντελεστή απορρόφησης των αιωρούμενων σωματιδίων. Με ταυτόχρονη δειγματοληψία καταγράφηκε ο συντελεστής απορρόφησης από ένα PSAP, από ένα αιθαλόμετρο και από ένα MAAP. Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε στην Εικόνα 10.3.3 αν και το PSAP με το MAAP φαίνεται να βρίσκονται σε συμφωνία για τα 550 nm, το αιθαλόμετρο και σε αυτή την περίπτωση υπερεκτιμά τις τιμές για το συντελεστή απορρόφησης.



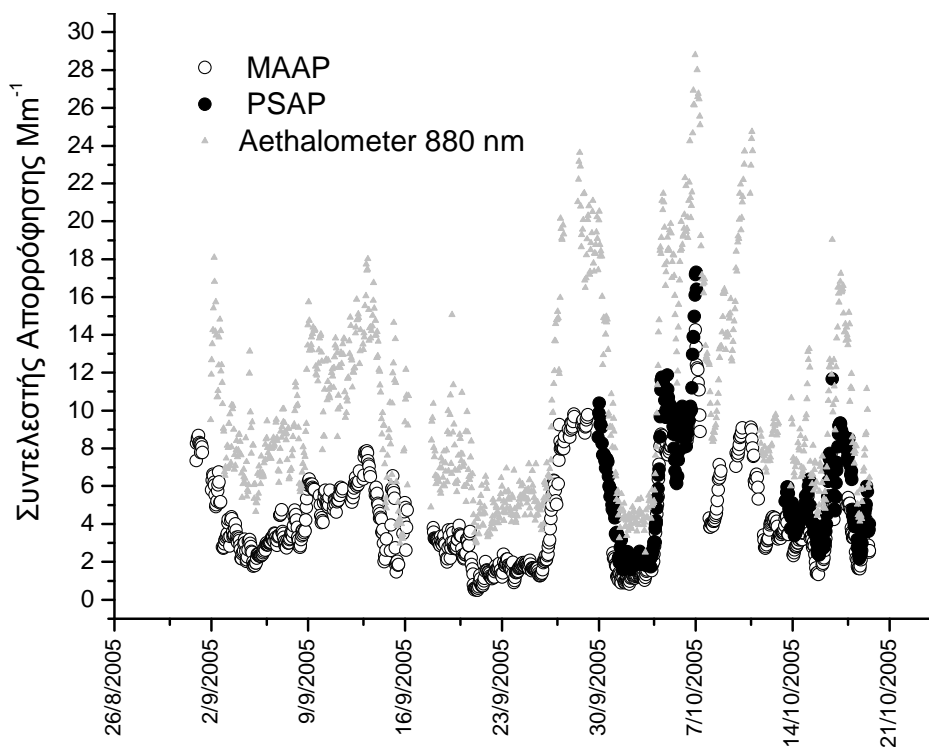
Εικόνα 10.3.3: Παράλληλη δειγματοληψία συστημάτων PSAP, Αιθαλομέτρου, MAAP σε συνθήκες περιβάλλοντος αέρα κατά τη διάρκεια του εργαστηρίου βαθμολόγησης φωτόμετρων απορρόφησης (Aerosol Absorption Workshop, Leipzig 14-18 Nov. 2005, Institute for Tropospheric Research). Το αιθαλόμετρο υπερεκτιμούσε συστηματικά το συντελεστή απορρόφησης και στα πρότυπα δείγματα και στις μετρήσεις περιβάλλοντος.

Θεωρητικά η απορρόφηση στα 880 nm πρέπει να είναι ασθενέστερη αυτής στα 550 nm, οι τιμές όμως που καταγράφονται από το αιθαλόμετρο είναι συστηματικά υψηλότερες. Θα πρέπει εδώ να σημειώσουμε ότι το αιθαλόμετρο υπερεκτιμά μεν τις τιμές για το συντελεστή απορρόφησης, είναι σε θέση όμως να αναπαραστήσει τη φυσική διακύμανση που παρουσιάζει και έχει πολύ καλή γραμμική συσχέτιση τόσο με το MAAP όσο και με το PSAP (Εικόνα 10.3.5). Η παραπάνω τάση έχει παρατηρηθεί από διάφορες ερευνητικές ομάδες σε μετρήσεις πεδίου (π.χ. Kanaya et al., [2008]). Κατά συνέπεια θα πρέπει να διορθωθούν οι τιμές του αιθαλομέτρου ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν.

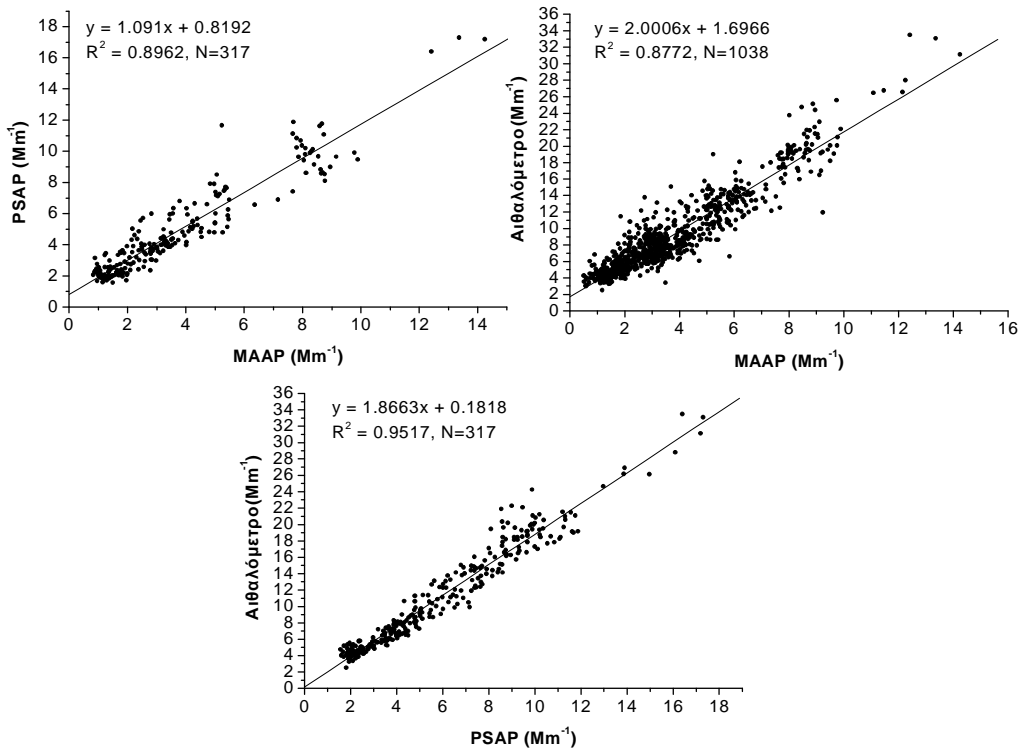
Στο σταθμό δειγματοληψιών της Φινοκαλιάς είναι εγκατεστημένο συνεχώς από το Σεπτέμβριο του 2003 ένα αιθαλόμετρο Magee και από το Σεπτέμβριο του 2004 ένα PSAP. Στην Εικόνα 10.3.6 παρουσιάζεται το σύνολο των δεδομένων για τα δύο συστήματα σε μορφή μέσω ημερήσιων τιμών. Αν και όπως αναφέραμε το PSAP παρέχει πιο αξιόπιστες μετρήσεις για το συντελεστή απορρόφησης έχει το

μειονέκτημα ότι το φίλτρο εναπόθεσης πρέπει να αντικαθίσταται από το χειριστή του οργάνου. Κατά συνέπεια, δεν μπορεί να παρέχει ποιοτικές μετρήσεις για μεγάλο χρονικό διάστημα χωρίς εποπτεία, αφού σε περίπτωση υπερφόρτωσης του φίλτρου τα δεδομένα είναι μη αξιόπιστα. Επιπλέον, απαιτούνται ταυτόχρονα δεδομένα του συντελεστή σκέδασης για τη διόρθωση των δεδομένων [Bond et al., 1999].

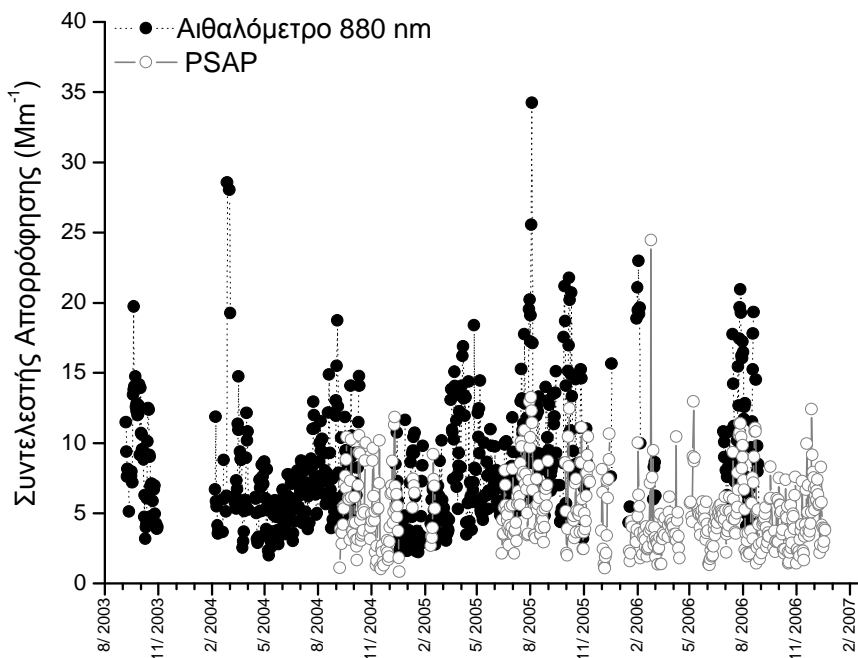
Το αιθαλόμετρο φέρει φιλτροταινία και η αλλαγή γίνεται αυτόματα από το μηχάνημα, όμως υπερεκτιμά συστηματικά το συντελεστή απορρόφησης. Κρίνεται λοιπόν απαραίτητη η αναγωγή των δεδομένων του αιθαλομέτρου σε αυτά του PSAP για την εξασφάλιση αξιόπιστων δεδομένων για μεγάλη χρονική διάρκεια.



Εικόνα 10.3.4: Συντελεστής απορρόφησης σε μήκος κύματος 550 nm από PSAP και MAAP και στα 880 nm από Αιθαλόμετρο κατά τη διάρκεια του πειράματος ARIADNE (20 Αυγούστου – 20 Οκτωβρίου 2005). Τι Αιθαλόμετρο υπερεκτιμά συστηματικά το συντελεστή απορρόφησης ενώ τα άλλα δύο συστήματα βρίσκονταν σε συμφωνία.

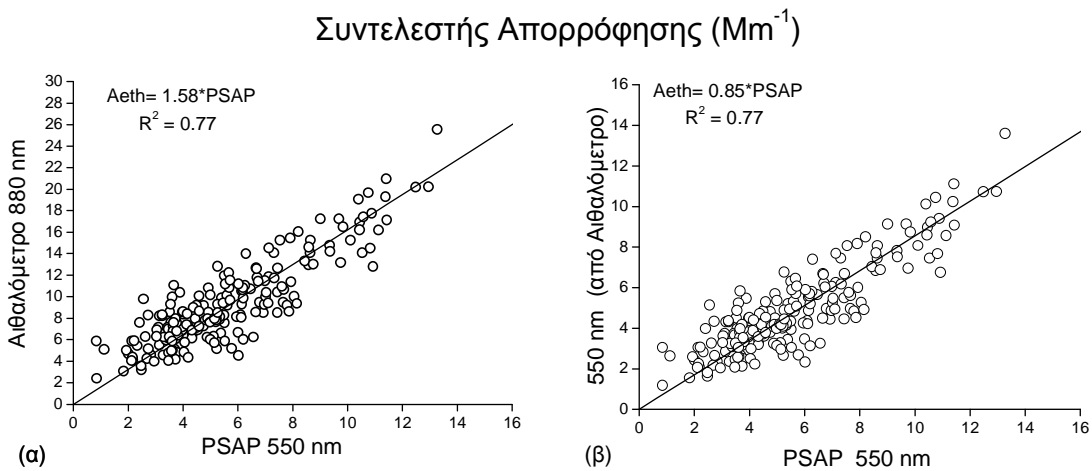


Εικόνα 10.3.5: Γραμμικές συσχετίσεις ανάμεσα στα εμπορικά διαθέσιμα φωτόμετρα απορρόφησης PSAP, MAAP και αιθαλομέτρου κατά τη διάρκεια του πειράματος ARIADNE.



Εικόνα 10.3.6: Συντελεστής απορρόφησης στο σταθμό δειγματοληψιών της Φινοκαλιάς από το 2003 έως και το 2006 σε μήκη κύματος 880 nm και 550 nm.

Η γραμμική συσχέτιση των δύο συστημάτων για όλη την περίοδο όπου υπήρχαν κοινές δειγματοληψίες ακόμα και για τις μέσες ημερήσιες τιμές τους (Εικόνα 10.3.7.α) είναι αρκετά καλή ($R^2=0.77$). Για την αναγωγή όμως των δεδομένων του αιθαλομέτρου σε αυτά του PSAP δεν θα χρησιμοποιήσουμε τη γραμμική τους συσχέτιση για όλη την περίοδο, αλλά τη συσχέτιση που παρουσίασαν κατά τη διάρκεια του πειράματος ARIADNE οπότε και μπορούμε να είμαστε βέβαιοι για την ποιότητα των δεδομένων αφού τα συστήματα εποπτεύονταν καθημερινώς κατά τη διάρκεια του πειράματος. Με αυτό τον τρόπο εξασφαλίζουμε την καλύτερη δυνατή συσχέτιση ανάμεσα στα δύο συστήματα ($R^2=0.95$, Εικόνα 10.3.5). Στο διάγραμμα διασποράς των δεδομένων του PSAP με τα διορθωμένα πλέον δεδομένα από το αιθαλόμετρο για όλη την περίοδο που υπάρχουν κοινές μετρήσεις και σε ημερήσια βάση μπορούμε να παρατηρήσουμε πλέον ότι πέραν της καλής γραμμικής συσχέτισης, η κλίση της ευθείας είναι στο 0.85, δηλαδή υποεκτιμάται ο συντελεστής απορρόφησης 15 % κατά μέσο όρο (Εικόνα 10.3.7.β).



Εικόνα 10.3.7: (α) Διάγραμμα διασποράς 386 ημερήσιων τιμών του συντελεστή απορρόφησης για το Αιθαλόμετρο και το PSAP για την περίοδο Σεπτέμβριος 2003 έως Σεπτέμβριος 2006. (β) Διάγραμμα διασποράς 386 ημερήσιων τιμών του συντελεστή απορρόφησης στα 550 nm όπως προκύπτει από τη διόρθωση των δεδομένων του Αιθαλομέτρου και το PSAP για την περίοδο Σεπτέμβριος 2003 έως Σεπτέμβριος 2006.

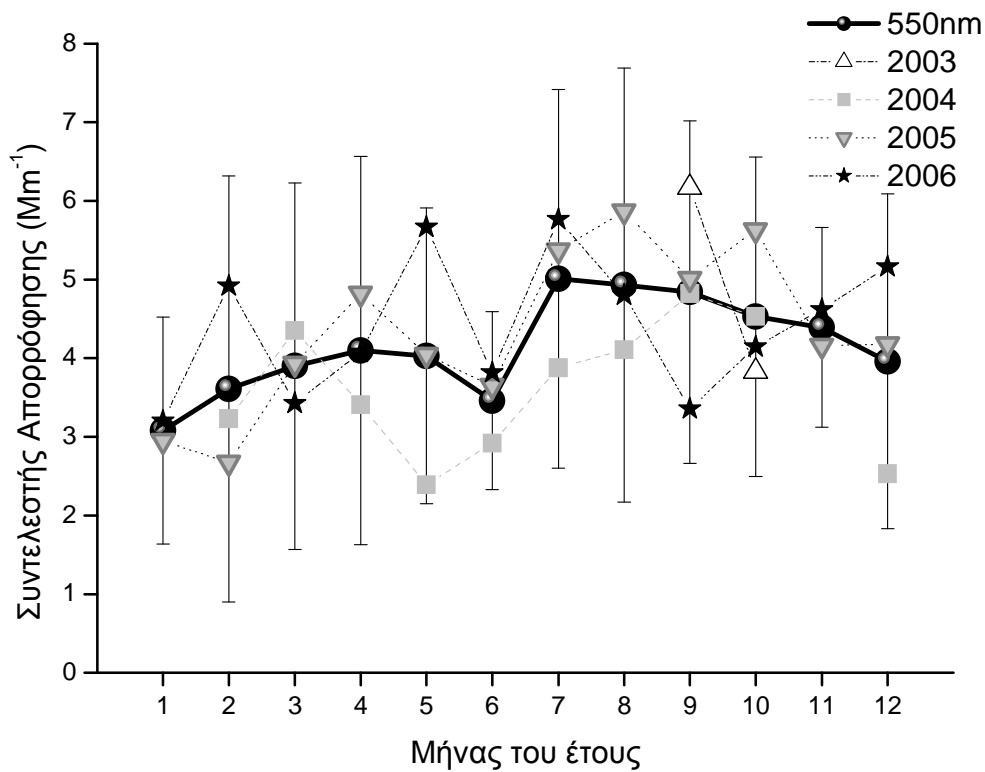
Χρησιμοποιώντας τα δεδομένα από το PSAP όπου υπήρχαν διαθέσιμα και συμπληρώνοντας την υπόλοιπη περίοδο με δεδομένα από το αιθαλόμετρο, κάνοντας χρήση της συσχέτισης των δύο συστημάτων κατά τη διάρκεια του πειράματος

ARIADNE, ανακατασκευάσαμε τη χρονοσειρά για το συντελεστή απορρόφησης για μήκος κύματος 550 nm για το διάστημα Σεπτέμβριος 2003 έως Αύγουστος 2006 (Εικόνα 10.3.8). Σε εποχική βάση οι υψηλότερες τιμές παρατηρούνται το καλοκαίρι με ένα δευτερεύον τοπικό μέγιστο να εμφανίζεται στις αρχές της άνοιξης, γεγονός το οποίο είναι σε συμφωνία με τις παρατηρήσεις της συγκεντρώσεως του μαύρου άνθρακα στην ατμόσφαιρα της Φινοκαλιάς [Sciare et al, 2008] ενώ οι ελάχιστες παρατηρούνται το χειμώνα, ενώ επιπλέον εμφανίζεται και ένα τοπικό ελάχιστο τον Ιούνιο και πάλι σε συμφωνία με τις παρατηρήσεις για το μαύρο άνθρακα. Η μέση τιμή του συντελεστή απορρόφησης ήταν $b_{\text{abs}} = 4.3 \pm 2.6 \text{ Mm}^{-1}$ και οι τιμές καθ' όλη την περίοδο κυμάνθηκαν ανάμεσα σε 0.8 Mm^{-1} και 49.5 Mm^{-1} (μέσες ωριαίες τιμές).

Στα παραπάνω αποτελέσματα θα πρέπει να αναφερθούμε και στη συμμετοχή της ορυκτογενούς σκόνης στον καθορισμό του συντελεστή απορρόφησης. Για μήκος κύματος 550 nm, η απορροφητικότητα μάζας του σιδήρου υπολογίζεται σύμφωνα με τη Σχέση 57 $E_{\text{abs(Fe)}} = 2.56 \pm 0.24 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Για την περίοδο Ιούλιος 2004 έως Ιούλιος 2007, η μέση συγκέντρωση του σιδήρου στα αιωρούμενα σωματίδια στη Φινοκαλιά μετρήθηκε $[\text{Fe}] = 0.509 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$. Η μέση συνεισφορά του σιδήρου για αυτή την περίοδο είναι 1.3 Mm^{-1} σύμφωνα με τη Σχέση 55, που αντιστοιχεί στο 30% της συνολικής απορρόφησης από τα αιωρούμενα σωματίδια. Στην πραγματικότητα, η τιμή αυτή είναι ακόμα χαμηλότερη, αφού η μέση τιμή της συγκέντρωσης του σιδήρου εκτός επεισοδίων μεταφοράς σκόνης είναι $[\text{Fe}] = 0.213 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ και η συνεισφορά του στην απορρόφηση είναι περίπου 0.5 Mm^{-1} , περίπου 12% της συνολικής απορρόφησης. Η συνεισφορά λοιπόν της ορυκτογενούς σκόνης στην απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας σε μήκος κύματος 550 nm περιορίζεται μόνο σε περιόδους που έχουμε μεταφορά σκόνης από τη Βόρειο Αφρική προς την περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου.

Η μέση τιμή που υπολογίσαμε για το συντελεστή απορρόφησης είναι μικρότερη από αυτή που αναφέρεται για την περίοδο 2000 – 2002 από τους Vrekoussis et al. [2005] που υπολόγισαν $b_{\text{abs}} = 5.6 \pm 3.6 \text{ Mm}^{-1}$. Λαμβάνοντας υπ' όψιν την υποεκτίμηση του συντελεστή απορρόφησης κατά τη διόρθωση των αποτελεσμάτων η μέση τιμή για το συντελεστή απορρόφησης που υπολογίσθηκε για

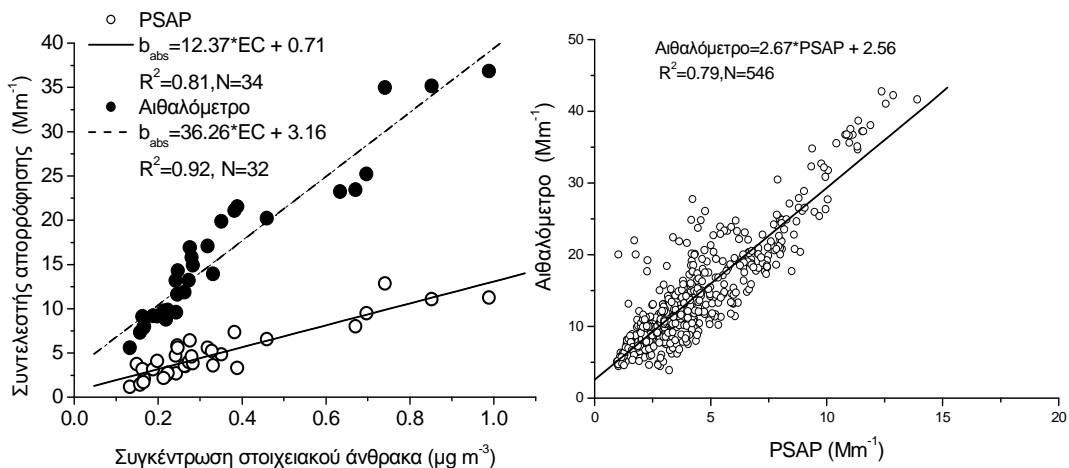
την υπό μελέτη περίοδο βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των Vrekoussis et al. [2005] μέσα στα όρια του στατιστικού σφάλματος.



Εικόνα 10.3.8: Εποχική διακύμανση του συντελεστή απορρόφησης στα 550 nm για την περιοχή της Φινοκαλιάς. Οι ελάχιστες τιμές παρατηρούνται για το μήνα Μάιο ενώ οι μέγιστες τους καλοκαιρινούς μήνες, με ένα δευτερεύον μέγιστο στην αρχή της άνοιξης.

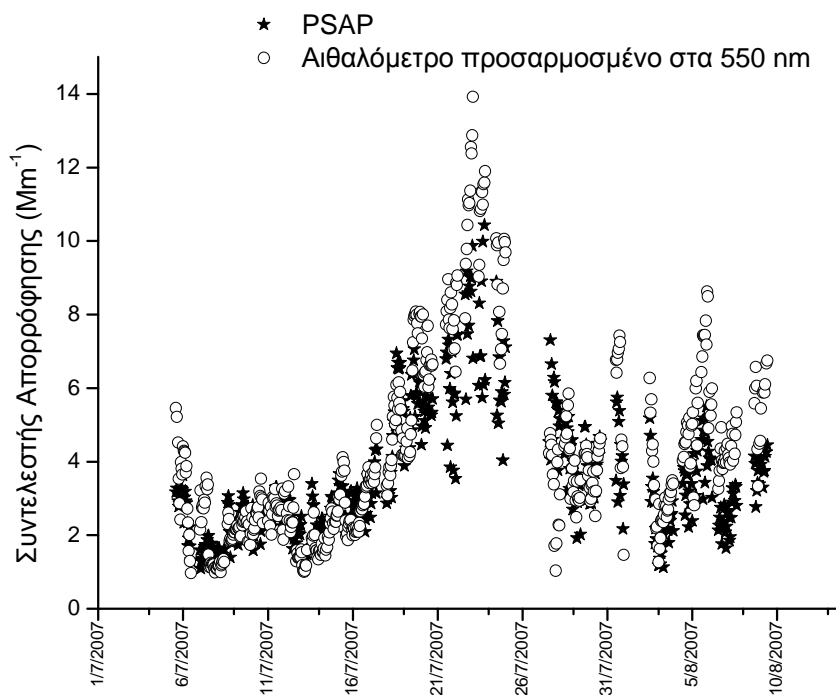
Από τον Ιούνιο του 2007 τα δύο διαθέσιμα συστήματα στο σταθμό της Φινοκαλιάς για τον προσδιορισμό του συντελεστή απορρόφησης έχουν αναβαθμιστεί και βαθμονομηθεί εκ νέου. Το PSAP πλέον μπορεί να καταγράφει το συντελεστή απορρόφησης σε 3 μήκη κύματος, στα 440 nm, στα 522 nm (ταυτόσημο με 550 nm) και στα 660 nm. Για την περίοδο 5 Ιουλίου έως 9 Αυγούστου του 2007 συγκρίναμε τα δεδομένα για το συντελεστή απορρόφησης με τη συγκέντρωση του μαύρου άνθρακα στη ατμόσφαιρα ώστε να καταλήξουμε σε μία φαινόμενη απορροφητικότητα μάζας για το κάθε σύστημα.

Στην Εικόνα 10.3.9 παρουσιάζεται η συσχέτιση του συντελεστή απορρόφησης από το PSAP συναρτήσει της συγκέντρωσης του στοιχειακού άνθρακα στην ατμόσφαιρα. Η γραμμική συσχέτιση είναι αρκετά καλή με $R^2= 0.81$ και η απορροφητικότητα μάζας δίνεται από την κλίση της ευθείας, δηλαδή $E_{\text{abs}} = 12.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Για μήκος κύματος ακτινοβολίας 550 nm και για σωματίδια στην περιοχή συσσώρευσης έχει υπολογιστεί βάσει της θεωρίας Mie ότι η απορροφητικότητα μάζας για σωματίδια μαύρου άνθρακα δεν θα πρέπει να υπερβαίνει τα $12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, αν και στην περίπτωση που τα σωματίδια αυτά αναμιχθούν με άλλου είδους αερολύματα η απορροφητικότητα μάζας μπορεί να ανέλθει στα $25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [Mertes et al., 2004]. Την περίοδο της δειγματοληψίας καθ' όλη την επικράτεια της Ελλάδας ήταν σε έξαρση πυρκαγιές και επικρατούσαν βόρειοι άνεμοι που είχαν ως αποτέλεσμα την εισροή στην περιοχή της Φινοκαλιάς σωματιδίων μαύρου άνθρακα που δεν είχαν υποστεί έντονες ατμοσφαιρικές διεργασίες που να μεταβάλουν τις φυσικές τους ιδιότητες αφού ο χρόνος που απαιτείται για τη μεταφορά των αερολυμάτων από την ηπειρωτική Ελλάδα προς την Κρήτη είναι της τάξεως της μίας ημέρας. Τα παραπάνω σε συνδυασμό με τις χαμηλές συγκεντρώσεις του σιδήρου στην ατμόσφαιρα για την ίδια περίοδο μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η απορροφητικότητα μάζας για το μαύρο άνθρακα που υπολογίσαμε ανταποκρίνεται στην πραγματικότητα.



Εικόνα 10.3.9: Συσχέτιση του συντελεστή απορρόφησης στα 550 nm (PSAP) και στα 880 nm (αιθαλόμετρο) και συσχέτισή τους με τη συγκέντρωση του στοιχειακού άνθρακα στην ατμόσφαιρα για την περίοδο 5 Ιουλίου έως 9 Αυγούστου 2007.

Επαναλαμβάνοντας την ίδια διαδικασία για το συντελεστή απορρόφησης για το αιθαλόμετρο στα 880 nm μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι η απορροφητικότητα μάζας που υπολογίζουμε είναι $E_{\text{abs}} = 36.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Εικόνα 10.3.9). Η τιμή αυτή είναι σαφώς μεγαλύτερη από οποιαδήποτε τιμή αναφέρεται στη βιβλιογραφία αλλά η γραμμική συσχέτιση του συντελεστή απορρόφησης στα 880 nm με τη συγκέντρωση του μαύρου άνθρακα είναι εξαιρετική ($R^2 = 0.92$). Ο λόγος της απορροφητικότητας μάζας που βρήκαμε για το αιθαλόμετρο προς αυτή για το PSAP είναι 2.93, τιμή πολύ κοντά στην κλίση της ευθείας που προκύπτει για τη γραμμική συσχέτιση των δεδομένων για τα δύο συστήματα που είναι 2.67 (Εικόνα 10.3.9). Η απόκλιση λοιπόν που παρουσιάζουν τα δύο συστήματα προκύπτει από την υπερεκτίμηση της απορροφητικότητας μάζας για το μαύρο άνθρακα από το αιθαλόμετρο.



Εικόνα 10.3.10: Συντελεστής απορρόφησης για μήκος κύματος 550 nm για την περίοδο 5 Ιουλίου έως 9 Αυγούστου 2007.

Ένας άλλος τρόπος για να αναγάγουμε τα δεδομένα του αιθαλομέτρου σε αυτά του PSAP είναι αρχικά διαιρώντας το συντελεστή απορρόφησης του αιθαλομέτρου με τη φαινόμενη απορροφητικότητα μάζας που βρήκαμε ($36.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ώστε να υπολογίσουμε τη συγκέντρωση του μαύρου άνθρακα και στη συνέχεια πολλαπλασιάζοντας με την απορροφητικότητα μάζας που βρήκαμε από το PSAP να υπολογίσουμε το συντελεστή απορρόφησης. Και πάλι θα πρέπει να επισημανθεί ότι αυτή η προσέγγιση μπορεί να δώσει αξιόπιστα αποτελέσματα μόνο όταν η συγκέντρωση της ορυκτής σκόνης στην ατμόσφαιρα είναι αμελητέα, καθώς η απορρόφηση σε μήκος κύματος 550 nm είναι ευαίσθητη στην παρουσία σιδήρου, η απορρόφηση στα 880 nm όμως όχι. Στην Εικόνα 10.3.10 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της διόρθωσης αυτής, όπου μπορούμε να δούμε ότι οι τιμές από το PSAP προσεγγίζονται ικανοποιητικά. Η διόρθωση αυτή είναι εφαρμόσιμη μόνο σε περιόδους όπου υπάρχουν παράλληλα διαθέσιμα δεδομένα για τη συγκέντρωση μαύρου άνθρακα στην ατμόσφαιρα.

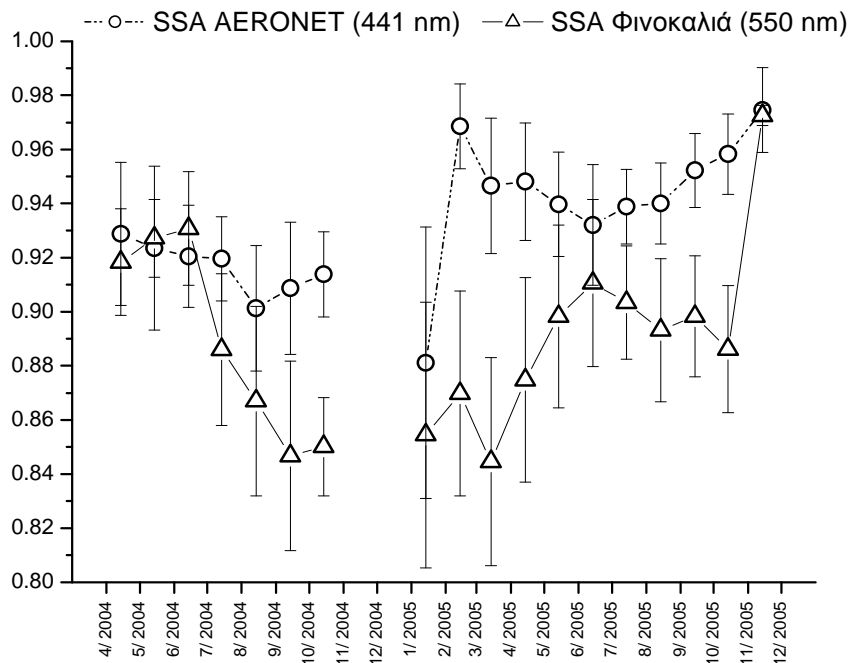
10.4 SSA στην περιοχή της Φινοκαλιάς

Για να εκτιμήσουμε τη συνολική επίδραση των αιωρούμενων σωματιδίων στο ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας υπολογίσαμε το SSA βάσει της σχέσης:

$$SSA = b_{\text{scat}} / (b_{\text{scat}} + b_{\text{abs}}) \quad (58)$$

Μεγάλες τιμές (μεγαλύτερες από 0.90) προκύπτουν όταν στην ατμόσφαιρα υπάρχουν σε αφθονία αερολύματα που σκεδάζουν έντονα την ηλιακή ακτινοβολία οπότε και έχουμε ψύξη της ατμόσφαιρας ενώ παρουσία σωματιδίων που απορροφούν ισχυρά την ακτινοβολία και προκαλούν θέρμανση της ατμόσφαιρας παρατηρούνται χαμηλότερες τιμές (μικρότερες από 0.90). Το SSA υπολογίστηκε για μήκος κύματος 550 nm για τα έτη 2004 - 2005 και έγινε σύγκριση με τα δεδομένα για το SSA στα 441 nm του δικτύου AERONET από το σταθμό FORTH, ελλείπει δεδομένων σε αντίστοιχο μήκος κύματος (Εικόνα 10.4.1). Για την ορθότερη ερμηνεία των αποτελεσμάτων θα πρέπει να έχουμε κατά νου τους περιορισμούς στην ακρίβεια των υπολογισμών μας, αφού για περιόδους που δεν υπήρχαν δεδομένα για το συντελεστή απορρόφησης στα 550 nm, ο υπολογισμός του SSA πραγματοποιήθηκε με αναγωγή μετρήσεων από τα 880 στα 550 nm. Επιπλέον, τα δεδομένα από το AERONET

αναφέρονται σε όλη τη στήλη της ατμόσφαιρας ενώ οι μετρήσεις έχουν πραγματοποιηθεί στην επιφάνεια της Γης και άρα μέσα στο επιφανειακό στρώμα ανάμιξης όπου λαμβάνουν χώρα περίπλοκες φυσικοχημικές διεργασίες. Επειδή οι υπολογισμοί μας αναφέρονται σε μήκος κύματος 550 nm θα περιμέναμε χαμηλότερες τιμές από ότι για τα 441 nm, τάση που παρατηρείται γενικά πλην του Μαΐου και του Ιουνίου του 2004. Γενικά δεν αναπαριστάται η τάση που παρατηρείται για το SSA από το AERONET, με ελαφρώς χαμηλότερες τιμές για το SSA τους καλοκαιρινούς μήνες, οπότε συμπεραίνουμε ότι η εποχική τάση στην επιφάνεια είναι διαφορετική από αυτή για όλη την ατμοσφαιρική στήλη.



Εικόνα 10.4.1: Εποχική διακύμανση του Single Scattering Albedo στα 550 nm για την περιοχή της Φινοκαλιάς και στα 441 nm από το δίκτυο AERONET. Οι ελάχιστες τιμές του SSA στη Φινοκαλιά παρατηρούνται το χειμώνα ενώ οι μέγιστες τους καλοκαιρινούς μήνες.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι από τις επίγειες μετρήσεις προκύπτει ένα μέγιστο στις τιμές του SSA κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού και πιο συγκεκριμένα τον Ιούνιο, κάτι που δεν προκύπτει από τις μετρήσεις του AERONET όπου παρατηρείται το ακριβώς αντίθετο, δηλαδή ένα τοπικό ελάχιστο για την ίδια περίοδο. Μέγιστο παρουσιάζεται τους καλοκαιρινούς μήνες στις επιφανειακές μετρήσεις

πιθανόν επειδή σωματιδιακοί ρύποι πλούσιοι σε θειικά που σκεδάζουν έντονα την ηλιακή ακτινοβολία διεισδύουν στην περιοχή από την ηπειρωτική Ευρώπη [Lelieveld et al., 2002]. Αν και την ίδια περίοδο εμφανίζεται το μέγιστο στη συγκέντρωση του μαύρου άνθρακα, ο συντελεστής σκέδασης παρουσιάζει επίσης μέγιστο την περίοδο του καλοκαιριού και φαίνεται ότι καθορίζει τις τιμές του SSA στην επιφάνεια.

11 Μελέτη της μεταφοράς σκόνης από τη Βόρεια Αφρική προς την Ανατολική Μεσόγειο με χρήση τηλεπισκοπικών μεθόδων και επίγειων μετρήσεων στην Κρήτη.

Ένα από τα είδη των αερολυμάτων που πιστεύεται ότι έχει πολύ σημαντικό ρόλο στο ενεργειακό ισοζύγιο της γήινης ατμόσφαιρας είναι η ορυκτογενής σκόνη. Η σπουδαιότητά της μπορεί να εστιαστεί στο γεγονός ότι αν και οι κύριες πηγές σκόνης είναι σαφώς εντοπισμένες γεωγραφικά, υπό ευνοϊκές μετεωρολογικές συνθήκες σωματίδια σκόνης είναι δυνατόν μέσω διεργασιών μεταφοράς ευρείας κλίμακας και εναπόθεσης να επηρεάσουν εκτεταμένες περιοχές χιλιάδες χιλιόμετρα μακριά. Επιπροσθέτως, ακόμα και αν δεν υπάρχει ενεργοποίηση των πηγών αυτών έχει παρατηρηθεί ότι σημαντικές ποσότητες σκόνης παραμένουν στη ατμόσφαιρα, ιδίως σε περιοχές πλησίον των πηγών [Israelevich et al., 2002]. Ορυκτή σκόνη μπορεί να εκπεμφθεί στην ατμόσφαιρα μέσω και ανθρωπογενών δραστηριοτήτων αν και η συμμετοχή τους στο παγκόσμιο ισοζύγιο μάζας είναι προς το παρών μη αποσαφηνισμένη [Haywood and Boucher, 2000]. Η άμεση επίδραση της σωματιδιακής σκόνης στο κλίμα θα μπορούσε να έχει θετικό ή αρνητικό πρόσημο ανάλογα με τις παραδοχές που γίνονται για το επιφανειακό αλμπίντο και το SSA των αερολυμάτων [Haywood and Boucher, 2000]. Σύμφωνα με την έκθεση του IPCC [2001] η επίδραση της σκόνης στο ενεργειακό ισοζύγιο θα μπορούσε να είναι μεταξύ -0.6 έως 0.4 W m^{-2} .

Η λεκάνη της Μεσογείου έχει προσελκύσει τα τελευταία χρόνια το επιστημονικό ενδιαφέρον στη μελέτη των αερολυμάτων. Σωματίδια προερχόμενα από ηπειρωτικές ρυπασμένες περιοχές, θαλάσσιας προέλευσης και σωματίδια σκόνης επηρεάζουν την ευρύτερη περιοχή. Τα αιωρήματα ορυκτής σκόνης αποκτούν εξέχουσα σημασία λόγω των εκτεταμένων άνυδρων περιοχών στη Βόρεια Αφρική και τη Μέση Ανατολή (π.χ. έρημοι Σαχάρα και Σαχέλ) που μπορούν να διοχετεύσουν τεράστιες ποσότητες σωματιδίων στην περιοχή. Η ανατολική Μεσόγειος και πιο συγκεκριμένα ο ελλαδικός χώρος επηρεάζεται κυρίως από τις πηγές στη Βόρεια Αφρική, όπου οι πιο σημαντικές από αυτές έχουν προσδιορισθεί σε προηγούμενες εργασίες μέσω μελέτης των οπισθοπορειών αερίων μαζών και ανάλυσης

δορυφορικών δεδομένων (TOMS) [Israelevich et al, 2002; 2003, Prospero et al, 2002]. Η δυναμική της μεταφοράς σκόνης προς τη Μεσόγειο σε εποχιακή βάση έχει περιγραφεί από τους Moulin et al., [1998]. Βασιζόμενοι σε δορυφορικές εικόνες στο ορατό και το υπέρυθρο κατέληξαν ότι η μεταφορά σκόνης προς την Ανατολική Μεσόγειο λαμβάνει χώρα κατά κύριο λόγο κατά τη διάρκεια της άνοιξης, υποκινούμενη από τα κυκλωνικά συστήματα Sharav.

Για την ποσοτικοποίηση της επίδρασης των σωματιδίων σκόνης στη συμπεριφορά της ατμόσφαιρας ως οπτικό μέσο είναι αναγκαία η ύπαρξη δεδομένων σε παγκόσμια κλίμακα με υψηλή χωρική και χρονική ανάλυση. Οι επίγειες μετρήσεις μπορούν να μας παρέχουν δεδομένα με υψηλή χρονική ανάλυση, όμως ο περιορισμένος αριθμός επίγειων σταθμών και η μη ομοιογενής κατανομή τους ανά την υφήλιο τις καθιστά ανεπαρκείς στο να παρέχουν παγκόσμια επισκόπηση της χωρικής κατανομής των σωματιδίων. Από την άλλη μεριά, η τηλεπισκόπηση αερολυμάτων, είτε από δορυφόρους ή μέσω επίγειων τεχνικών, παρέχει ολοκληρωμένη εικόνα σε παγκόσμια κλίμακα για τις ιδιότητες των σωματιδίων στην κολώνα. Παρά ταύτα, η χρονική τους ανάλυση περιορίζεται συνήθως σε μία τιμή ανά ημέρα για τους δορυφόρους και μόνο σε ορισμένες τιμές ανά ημέρα για τις επίγειες τεχνικές, αδυνατώντας έτσι να καταγράψουν ημερήσιες μεταβολές. Επιπροσθέτως, είναι απαραίτητη η σύγκρισή τους με επίγειες μετρήσεις για διασφάλιση της αξιοπιστίας των μετρήσεων. Γίνεται λοιπόν σαφές ότι είναι απαραίτητος ο συνδυασμός των διάφορων μεθοδολογιών ώστε να διασαφηνισθεί ο ρόλος που διαδραματίζουν τα σωματίδια σκόνης στο κλίμα.

Μέχρι στιγμής έχουν δημοσιευθεί διάφορες εργασίες που συνδυάζουν και συγκρίνουν επίγειες και δορυφορικές μετρήσεις [Moulin et al., 1998; Israelevich et al., 2003; Chiapello et al., 1999; 2005; Moulin and Chiapello, 2004; Torres et al., 1998; Kubilay et al., 2003, 2005]. Οι παραπάνω εργασίες επικεντρώθηκαν κυρίως στην ανάλυση δεδομένων μακράς χρονικής διάρκειας, αποσκοπώντας στη διαλεύκανση των χαρακτηριστικών δομών που καθορίζουν τη μεταφορά σκόνης. Η μελέτη μεμονωμένων επεισοδίων όμως, παράμετρος σημαντική για την εκτίμηση της επίδρασης στο κλίμα τέτοιων φαινομένων αφού όπως είδαμε στα προηγούμενα

κεφάλαια μπορούν να επηρεάζουν σημαντικά την εποχική μεταβολή των φυσικών ιδιοτήτων των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα, συνδυάζοντας επίγειες μετρήσεις και μετρήσεις για την ατμοσφαιρική στήλη παραμένει μέχρι στιγμής ελλιπής.

11.1 Μελέτη της δυνητικής μεταφοράς σκόνης μέσω ανάλυσης οπισθοπορειών αερίων μαζών

Για την ταυτοποίηση επεισοδίων μεταφοράς σκόνης έγινε ανάλυση και ομαδοποίηση των οπισθοπορειών αερίων μαζών, βάσει της δυνατότητας που παρουσίαζαν να μεταφέρουν σκόνη από τη Βόρειο Αφρική προς την Ανατολική Μεσόγειο. Αν και είναι πιθανό οπισθοπορείες που εκκινούν από τη Βόρειο Αφρική να μη μεταφέρουν σκόνη, ιδιαίτερα σε μεγαλύτερα ύψη, η ανάλυσή τους είναι χρήσιμο εργαλείο λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι στις τεχνικές τηλεπισκόπισης η επεξεργασία των δεδομένων συμπεριλαμβάνει και διορθώσεις για παρεμβολή νεφών στην κολώνα. Είναι πιθανόν λοιπόν σύννεφα σκόνης να εκλαμβάνονται ως συνήθη σύννεφα και να αγνοούνται τα αντίστοιχα γεγονότα.

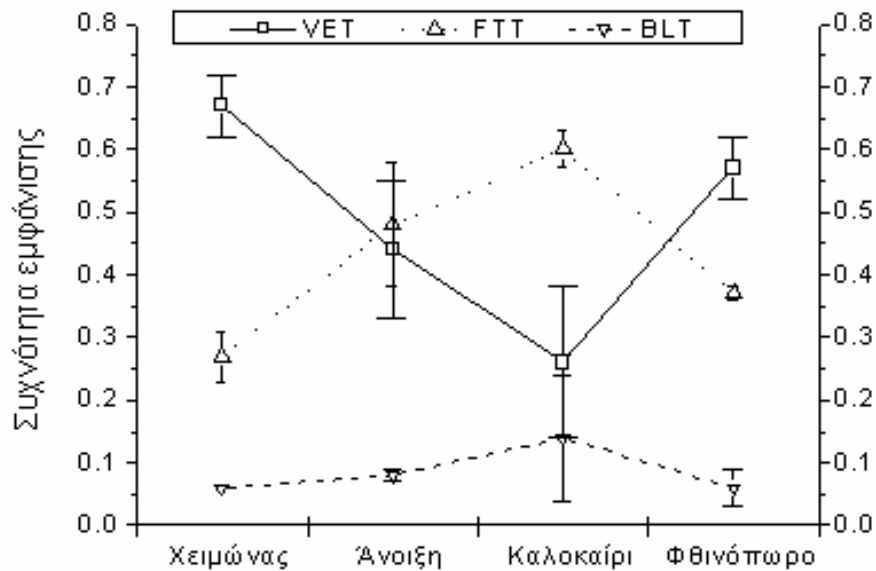
Οι οπισθοπορείες που θα αναφέρονται στο εξής χαρακτηρίζονται ως εν δυνάμει επηρεαζόμενες από σκόνη οπισθοπορείες. Έμφαση δίνεται κυρίως στα κατακόρυφα χαρακτηριστικά τους αφού οι μετεωρολογικές συνθήκες που οδηγούν σε συγκεκριμένα στερεότυπα μεταφοράς προς τη Μεσόγειο και η εποχικότητά τους έχουν εκτενώς μελετηθεί (π.χ. Moulin et al., [1998]). Για το σκοπό αυτό υπολογίστηκαν οπισθοπορείες αερίων μαζών πέντε ημερών για την περίοδο 2003 – 2005 με χρήση του υπολογιστικού μοντέλου HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model) [Draxler and Hess, 1998] σε δύο υψόμετρα, στα 1000 και στα 3000 μέτρα, θεωρώντας τα ως αντιπροσωπευτικά ύψη για διεργασίες μεταφοράς στο στρώμα ανάμιξης και μέσω ελεύθερης τροπόσφαιρας αντίστοιχα. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε οπισθοπορείες: i) με δυτική προέλευση (Δ), που αντιστοιχούν σε ευρείας κλίμακας μεταφορά σκόνης από τη Βορειοδυτική Αφρική υπό την επίδραση καλά εδραιωμένων αντικυκλωνικών συστημάτων (20 - 30% του συνόλου), ii) με νότια – νοτιοδυτική προέλευση (N/N Δ), αντιπροσωπευτικές

άμεσης μεταφοράς σκόνης από την Αφρική (70 – 80%) και iii) νοτιοανατολικής – ανατολικής (NA/A) προέλευσης που είναι και η πιο σπάνια περίπτωση.

Οι Gerasopoulos et al. [2005] παρουσίασαν μια κλιματολογία της περιοχής της Φινοκαλιάς μελετώντας οπισθοπορείες αερίων μαζών για την περίοδο 1997 – 2004. Έδειξαν ότι η συχνότητα εμφάνισης N/NA ανέμων στην περιοχή παρουσιάζει τρία σαφή μέγιστα, το χειμώνα, την άνοιξη και το φθινόπωρο. Για την περίοδο που μελετάμε στην παρούσα εργασία (2003 -2005) εξάχθηκαν τα ίδια συμπεράσματα. Η συχνότητα εμφάνισης επεισοδίων σκόνης, όπως καταγράφηκαν από μετρήσεις PM₁₀ στο Ηράκλειο και στη Φινοκαλιά φαίνεται να ακολουθεί το ίδιο μοτίβο, με τα περισσότερα επεισόδια να εμφανίζονται κατά τις μεταβατικές περιόδους – άνοιξη και φθινόπωρο – όπως παρουσιάζεται από τους Gerasopoulos et al. [2006].

Ο διαχωρισμός των επεισοδίων σκόνης έχει γίνει με κριτήριο την κατατομή μεταφοράς. Αν οι οπισθοπορείες και στα 1000 μέτρα και στα 3000 μέτρα υποδεικνύουν πιθανή μεταφορά σκόνης, τότε το επεισόδιο χαρακτηρίζεται ως Κατακόρυφα Εκτεταμένη Μεταφορά (Vertically Extended Transport – VET). Αν όμως φαινομενικά υπάρχει επίδραση της σκόνης μόνο στα 3000 ή στα 1000 μέτρα τότε το επεισόδιο χαρακτηρίζεται ως Μεταφορά μέσω Ελεύθερης Τροπόσφαιρας (Free Tropospheric Transport – FTT) ή Μεταφορά μέσω Επιφανειακού Στρώματος (Boundary Layer Transport – BLT) αντίστοιχα. Όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 11.1.1 την άνοιξη υπάρχει ισοκατανομή ανάμεσα σε επεισόδια VET και FTT. Το φθινόπωρο, το 57% των περιπτώσεων σχετίζονται με VET και το 34% με FTT, ενώ το χειμώνα παρατηρείται η ίδια συμπεριφορά με ακόμα μεγαλύτερη κυριαρχία όμως των περιπτώσεων VET. Το καλοκαίρι εν αντιθέσει παρατηρείται η αντίθετη τάση, με τις περιπτώσεις FTT να κυριαρχούν με 60% επί του συνόλου, έναντι 25% των VET και 15% των BLT. Η παραπάνω εικόνα είναι ενδεικτική της ατμοσφαιρικής σταθερότητας που επικρατεί το καλοκαίρι και παρεμποδίζει την κατακόρυφη διάχυση των στρωμάτων της σκόνης. Η συχνότητα εμφάνισης επεισοδίων σκόνης διαφέρει από εποχή σε εποχή και ιδίως το καλοκαίρι αυτά τα φαινόμενα παρατηρούνται λιγότερο συχνά. Η διακύμανση των παραπάνω ποσοστών ποσοτικοποιείται από τις ράβδους αβεβαιότητας στο διάγραμμα. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα επεισόδια BLT

εμφανίζονται μάλλον σπάνια και για αυτό η μελέτη μας θα επικεντρωθεί στα δύο άλλα είδη μεταφοράς.



Εικόνα 11.1.1: Εποχική μεταβλητότητα των στερεοτύπων μεταφοράς σκόνης VET, FTT και BLT βασισμένη σε ανάλυση οπισθοπορείων.

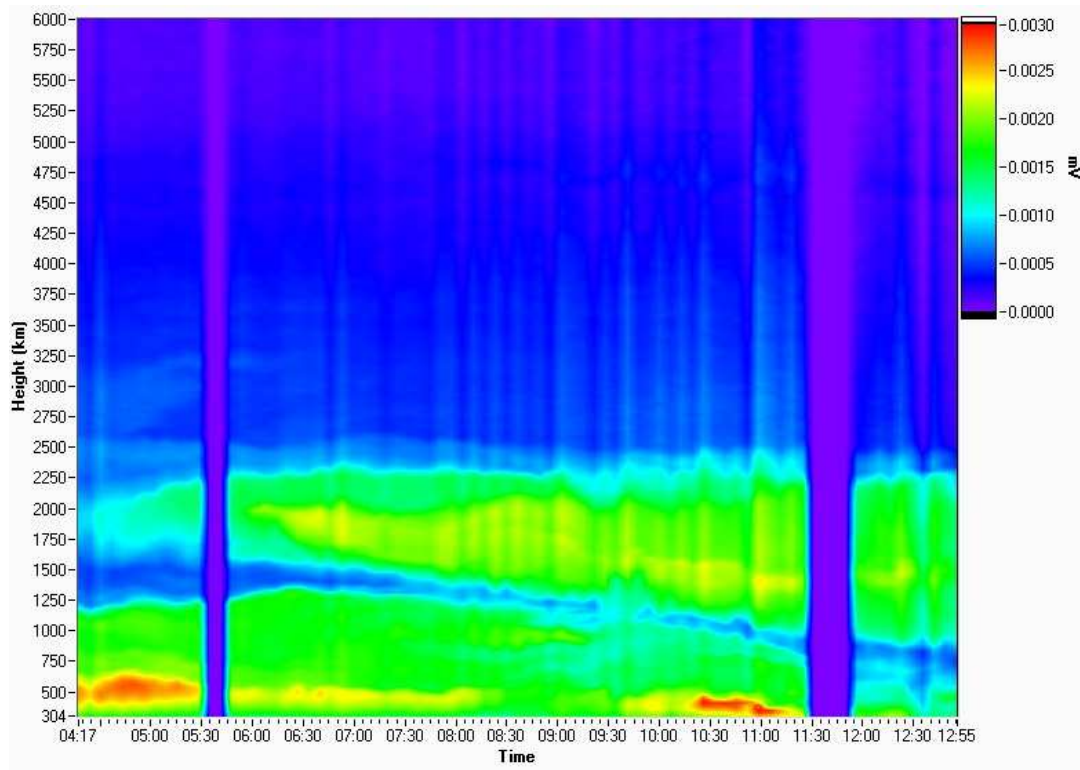
11.2 Παραδείγματα επεισοδίων μεταφοράς σκόνης τύπου FTT και VET όπως καταγράφηκαν από μετρήσεις LIDAR.

Το καλοκαίρι του 2003 πραγματοποιήθηκε στη Φινοκαλιά το πείραμα RALI (Radical and Lidar measurements), όπου έγιναν εντατικές τηλεσκοπικές μετρήσεις Lidar. Το πείραμα ήταν μέρος ενός ευρύτερου πειράματος που οργανώθηκε στο πλαίσιο της ΕΕ με χρηματοδότηση από το πρόγραμμα PHOENICS (Particles of Human Origin Extinguishing Natural solar radiation In Climate Systems) και πραγματοποιήθηκε κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, που αν και δεν είναι μια χαρακτηριστική περίοδος για μεταφορά σκόνης, μας έδωσε την ευκαιρία να καταγράψουμε επεισόδια τόσο τύπου FTT όσο και VET. Η μελέτη συνδυάζει τις παρατηρήσεις από τρεις σταθμούς, για να μελετήσει τα κατακόρυφα χαρακτηριστικά του σωματιδιακού φορτίου πάνω από την Ελλάδα. Το κατακόρυφο προφίλ των αιωρούμενων σωματιδίων καταγράφηκε από τρία όργανα Lidar που ήταν εγκατεστημένα στη Θεσσαλονίκη, την Αθήνα και τη Φινοκαλιά, αντίστοιχα. Η

διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στη Φινοκαλιά αποτελούταν από ένα μονοχρωματικό παλμικό λέιζερ τύπου Nd:Yag (Quantel CFR Series) που παρήγαγε δέσμη ακτινοβολίας μήκους κύματος 532 nm, με ενέργεια παλμού 115 mJ σε συχνότητα 10Hz και διάρκειας 8 ns. Το τηλεσκόπιο για την ανίχνευση της οπισθοσκεδαζόμενης ακτινοβολίας είχε διάμετρο 200 mm και γωνία ανίχνευσης 0.5-2 mrad και η διακριτική ικανότητα του οργάνου ήταν από 0.3 Km έως 9 Km (RAYMETRICS LIDAR 10A, Chourdakis et al., [2005]). Τα άλλα δύο συστήματα αποτελούταν από ίδιου τύπου πηγή λέιζερ, αλλά παρήγαγαν ακτινοβολία σε δύο μήκη κύματος, 532 και 355 nm.

Στις 24 Αυγούστου 2003 καταγράφηκε στη Φινοκαλιά ένα επεισόδιο μεταφοράς σκόνης τύπου FTT. Στην Εικόνα 11.2.1 παρουσιάζεται η χρονική εξέλιξη του κατακόρυφου προφίλ του συντελεστή οπισθοσκέδασης. Η οπισθοπορείες των αερίων μαζών για εκείνη τη μέρα υποδείκνυαν μεταφορά σκόνης από τη Αφρική από τα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας όπως φαίνεται στην Εικόνα 11.2.2. Πριν από την εισροή σκόνης στη ατμόσφαιρα το επιφανειακό στρώμα ανάμιξης ήταν σαφώς καθορισμένο και εκτεινόταν μέχρι περί τα 1000 m, ενώ πάνω από αυτό ο συντελεστής οπισθοσκέδασης δεν υπερέβαινε τα $0.5 \text{ Mm}^{-1} \text{ sr}^{-1}$. Το φαινόμενο ξεκίνησε στις 04:00 τοπική ώρα όταν και σταδιακά παρατηρήθηκε αύξηση του συντελεστή οπισθοσκέδασης σε ύψος 2 Km. Τελικά ,το στρώμα σκόνης καταγράφηκε ολόκληρο στις 7:00 τοπική ώρα. Το πάχος του ήταν περί το 1 Km, το άνω μέρος του έφτασε σε ύψος 2.5 Km, και ο συντελεστής οπισθοσκέδασης έφτασε τα $2.3 \text{ Mm}^{-1} \text{ sr}^{-1}$. Μέχρι τις 8:00 το πρωί, το επιφανειακό στρώμα ανάμιξης ήταν σαφώς περιορισμένο στο 1 Km και δεν υπήρχε κάποια ανάμιξη με το στρώμα της σκόνης. Μετά τις 8:00 όμως, εκκίνησαν οι κατακόρυφες θερμικές κινήσεις του αέρα οπότε και το στρώμα της σκόνης άρχισε να ταπεινώνει το στρώμα ανάμιξης ώσπου τελικά μετά τις 13:00 έπαψε να υπάρχει σαφής διαχωρισμός ανάμεσα στο στρώμα της ορυκτής σκόνης και στο επιφανειακό στρώμα ανάμιξης. Ο χρόνος που παρεμβλήθηκε από την εμφάνιση της σκόνης στα 2 Km μέχρι την εν δυνάμει ανίχνευσή της στο έδαφος ήταν της τάξης των οκτώ ωρών.

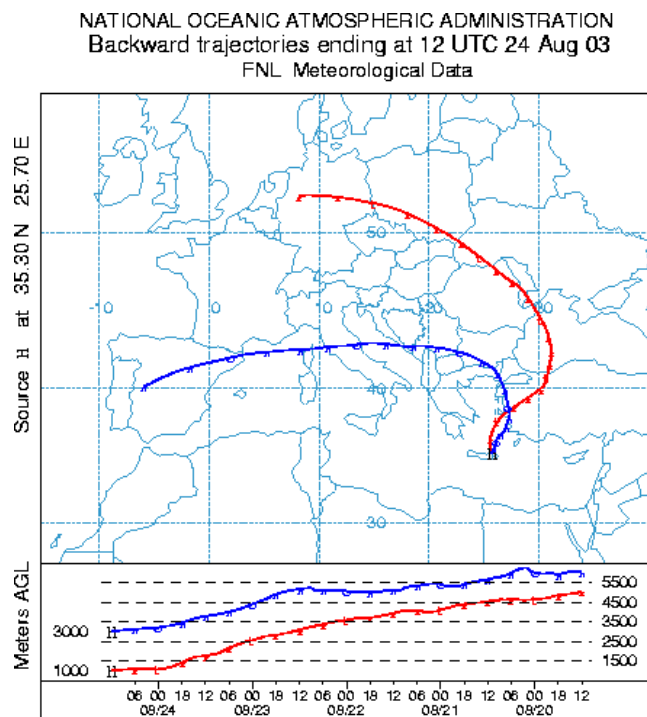
Ένα άλλο επεισόδιο μεταφερόμενης σκόνης τύπου FTT σημειώθηκε στις 30 Αυγούστου 2003. Το συγκεκριμένο επεισόδιο παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον γιατί καταγράφηκε και από τα τρία Lidar που λειτουργούσαν εκείνη την περίοδο και είναι χαρακτηριστικό για μεταφορά μέσω καλά εδραιωμένων αντικυκλωνικών συστημάτων από τα δυτικά [Balis et al., 2005].



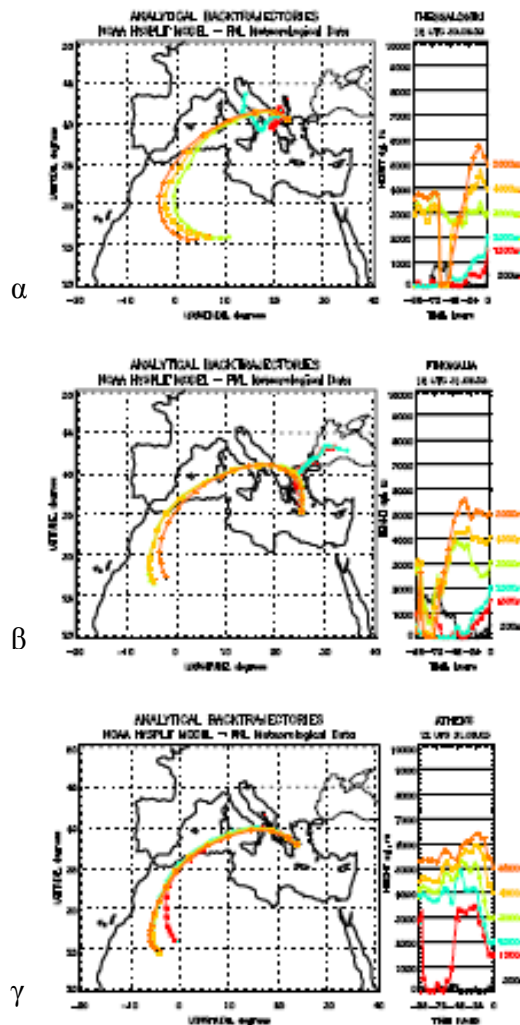
Εικόνα 11.2.1: Επεισόδιο μεταφοράς σκόνης τύπου FTT που καταγράφηκε στη Φινοκαλιά στις 24 Αυγούστου 2003.

Η ανάλυση των οπισθοπορειών των αέριων μαζών που κατέληξαν στη Θεσσαλονίκη στις 12:00 και σε ύψος ανάμεσα σε 3 και 5 Km έδειξε ότι είχαν προέλευση από τη Δυτική Αφρική. Την επόμενη ημέρα (31 Αυγούστου) και πάλι στις 12:00 οι οπισθοπορείες για τη Φινοκαλιά έδειξαν κοινή προέλευση των αέριων μαζών, οι οποίες πέρασαν από τη Θεσσαλονίκη μία μέρα νωρίτερα. Στην Αθήνα, αν και οι αέριες μάζες ακολούθησαν διαφορετική πορεία, είχαν κοινή προέλευση με αυτές που μετρήθηκαν στη Φινοκαλιά και τη Θεσσαλονίκη (Εικόνα 11.2.3).

Στην Εικόνα 11.2.4 παρουσιάζεται η εξέλιξη του συντελεστή οπισθοσκέδασης κατά τη διάρκεια του επεισοδίου στα τρία σημεία που πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις. Στη Θεσσαλονίκη όπου και ανιχνεύθηκαν πρώτα τα σωματίδια σκόνης, ο συντελεστής οπισθοσκέδασης μεταξύ 3000 και 4000 m έφτασε μέχρι $3\text{Mm}^{-1}\text{sr}^{-1}$. Το απόγευμα στις 31 Αυγούστου φαίνεται ότι η πραγματοποιήθηκε μίξη μεταξύ του στρώματος σκόνης και του επιφανειακού στρώματος, με αποτέλεσμα τη μείωση στο συντελεστή οπισθοσκέδασης με το ύψος.



Εικόνα 11.2.2: Οπισθοπορείες αερίων μαζών που καταλήγουν στη Φινοκαλιά στις 24 Αυγούστου 2003 12:00.



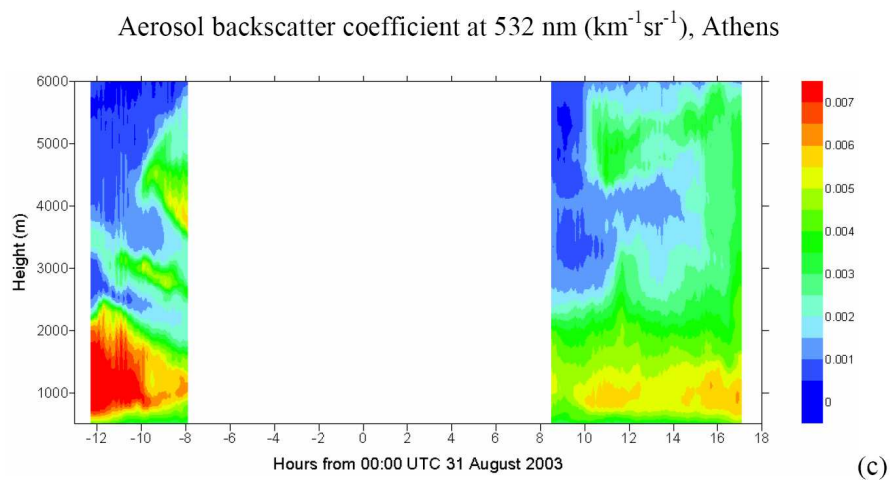
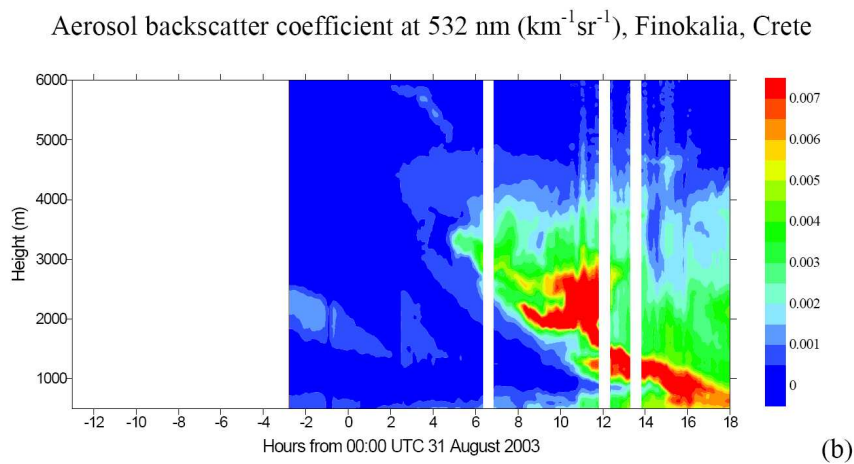
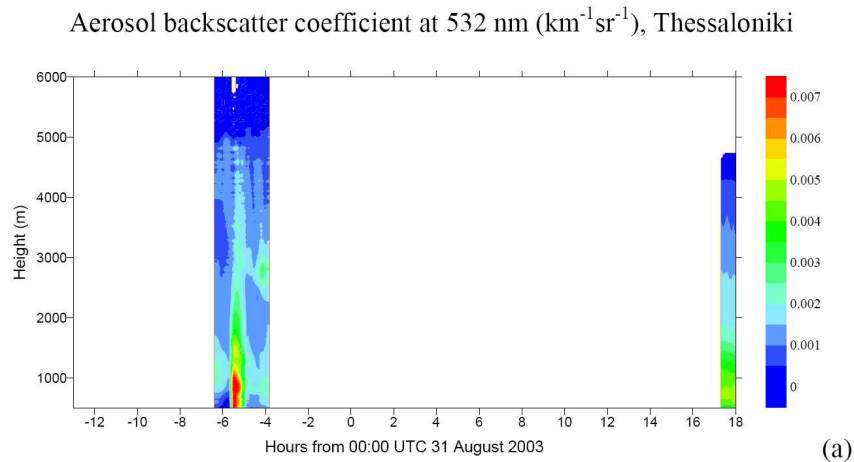
Εικόνα 11.2.3: Οπισθοπορείες αερίων μαζών που καταλήγουν α) στη Θεσσαλονίκη β) στη Φινοκαλιά και γ) στην Αθήνα στις 30 Αυγούστου 2003.

Η Εικόνα 11.2.4.b απεικονίζει παρόμοιες παρατηρήσεις από το Lidar στη Φινοκαλιά. Το βράδυ στις 30 Αυγούστου παρατηρείται ένα λεπτό στρώμα σωματιδίων σε ύψος 2 Km, το οποίο αντιστοιχεί πιθανότατα σε σωματίδια σκόνης που παρέμειναν στην ατμόσφαιρα από το επεισόδιο της 30ης Αυγούστου. Ένα ανυψωμένο στρώμα σκόνης που εκτείνεται από τα 3 έως τα 4 χλμ εμφανίζεται νωρίς το πρωί της 31ης Αυγούστου (γύρω στις 03:00 UTC), με τις τιμές του συντελεστή οπισθοσκέδασης να κυμαίνονται μεταξύ 1 και 2 $Mm^{-1}sr^{-1}$, οκτώ ώρες μετά από την παρατήρηση ενός παρόμοιου στρώματος πάνω από τη Θεσσαλονίκη. Αργότερα το πρωί της 31ης Αυγούστου, αυτό το στρώμα παρουσιάζει συντελεστή

οπισθοσκέδασης της τάξης 3 έως 4 $\text{Mm}^{-1}\text{sr}^{-1}$. Κατόπιν επικρατούν καθοδικές κινήσεις του στρώματος της σκόνης (που επιβεβαιώνονται επίσης από τις τροχιές των οπισθοπορειών στα 3 Km) και αναμειγνύονται με τις αέριες μάζες που προέρχονται από το επιφανειακό στρώμα. Αυτή η μίξη οδηγεί σε υψηλό σωματιδιακό φορτίο σε ύψος 2-3 Km με αποτέλεσμα ο συντελεστής οπισθοσκέδασης να φτάσει σε $7\text{Mm}^{-1}\text{sr}^{-1}$. Το απόγευμα το στρώμα της σκόνης εξασθενίζει μέσα στο στρώμα μίξης (κάτω από το 1 Km) και αναμειγνύεται περαιτέρω με τις τοπικές αέρας μάζες, εντούτοις σημαντικό σωματιδιακό φορτίο παραμένει στην ελεύθερη τροπόσφαιρα με τις τιμές του συντελεστή οπισθοσκέδασης να παραμένουν κοντά σε $2\text{Mm}^{-1}\text{sr}^{-1}$. Η παρατηρηθείσα μεταβλητότητα πάνω από την Αθήνα είναι διαφορετική από αυτή που παρατηρήθηκε πάνω από τη Θεσσαλονίκη και τη Φινοκαλιά. Κατά τη διάρκεια των δύο ημερών του επεισοδίου, τιμές του συντελεστή οπισθοσκέδασης περί τα $7\text{Mm}^{-1}\text{sr}^{-1}$ παρατηρήθηκαν σε ύψος κάτω από το 1Km, γεγονός που αποδίδεται στην τοπική ρύπανση από την ευρύτερη περιοχή της Αθήνας. Ένα ανυψωμένο στρώμα σε ύψος 4 Km εμφανίζεται πάνω από την Αθήνα στις 16:00 UTC στις 30 Αυγούστου, το οποίο δεν παρατηρήθηκε στη Θεσσαλονίκη. Την επόμενη ημέρα γύρω στο μεσημέρι ένα στρώμα μέτριου σωματιδιακού φορτίου ($3\text{Mm}^{-1}\text{sr}^{-1}$) παρουσιάζεται στα 5 Km, το οποίο διεισδύει στο επιφανειακό στρώμα ανάμιξης το απόγευμα. Και τα δύο ανυψωμένα στρώματα που παρατηρήθηκαν, σύμφωνα με τις τροχιές των οπισθοπορειών, προέρχονται από τη δυτική Σαχάρα, ακολουθώντας όμως διαφορετικές πορείες από ότι για τη Θεσσαλονίκη και τη Φινοκαλιά.

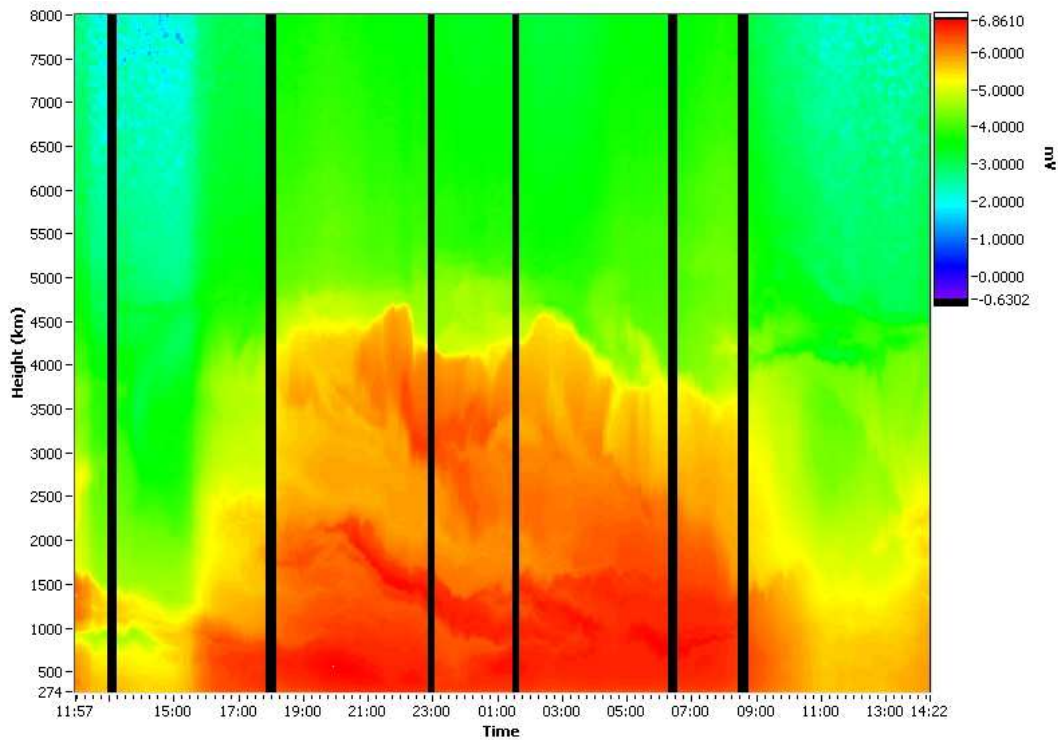
Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα VET μεταφοράς σκόνης καταγράφηκε στη Φινοκαλιά στις 31 Αυγούστου 2003, αμέσως μετά το πέρας του προηγούμενου επεισοδίου, και παρουσιάζεται στην Εικόνα 11.2.4. Πριν από τις 15:00 τοπική ώρα οπότε και εκκίνησε το φαινόμενο, μπορούμε να παρατηρήσουμε τα εναπομείναντα σημάδια από ένα επεισόδιο που σημειώθηκε την προηγούμενη ημέρα. Στις 15:00 άρχισε σταδιακά να αυξάνει ο συντελεστής οπισθοσκέδασης μέσα στο επιφανειακό στρώμα ενώ ταυτόχρονα σχεδόν άρχισε να αυξάνει και καθ' ύψος. Περίπου στις 18:00 είχε αποκατασταθεί το στρώμα της σκόνης σε όλη του την έκταση φτάνοντας μέχρι και τα 5 Km και παρέμεινε στατικό μέχρι το επόμενο πρωί στις 8:00, οπότε και

άρχισε να φθίνει. Κατά τη διάρκεια αυτού του επεισοδίου ο συντελεστής οπισθοσκέδασης έφτασε στα $6 \text{ Mm}^{-1} \text{ sr}^{-1}$ (Εικόνα 11.2.5).

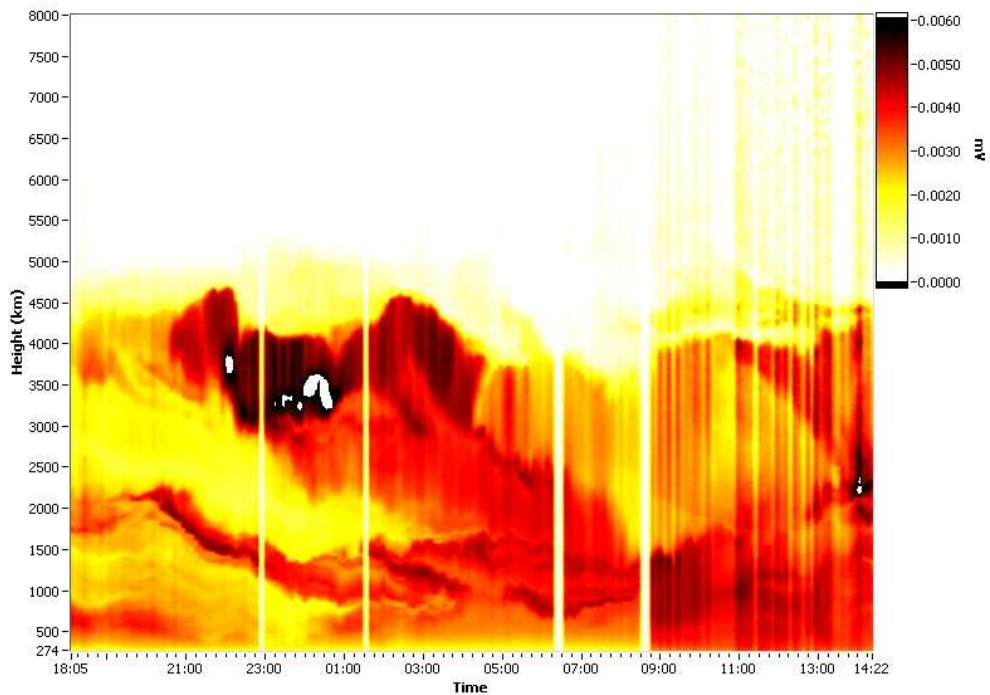


Εικόνα 11.2.3: Συντελεστής οπισθοσκέδασης κατά τη διάρκεια του FTT επεισοδίου σκόνης που καταγράφηκε a) στη Θεσσαλονίκη b) στη Φινοκαλιά και c) στην Αθήνα στις 30 Αυγούστου 2003.

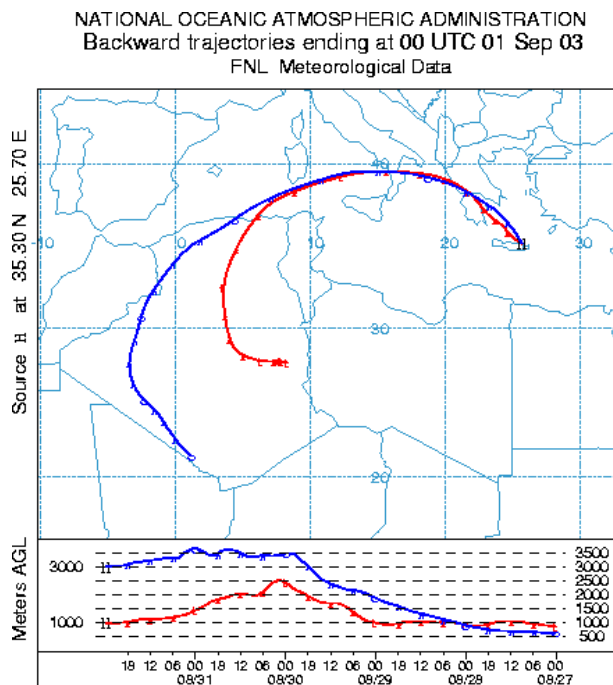
Η οπισθοπορείες των αερίων μαζών έδειξαν πιθανή μεταφορά σκόνης από την Αφρική και στα ανώτερα και στα χαμηλότερα στρώματα της ατμόσφαιρας όπως φαίνεται στην Εικόνα 11.2.6, οπότε μπορούμε να πούμε ότι είναι ένα κλασσικό παράδειγμα μεταφοράς σκόνης τύπου VET.



Εικόνα 11.2.4: Λογάριθμος του οπισθοσκεδαζόμενου σήματος κατά τη διάρκεια του VET επεισοδίου σκόνης που καταγράφηκε στη Φινοκαλιά στις 31 Αυγούστου 2003.



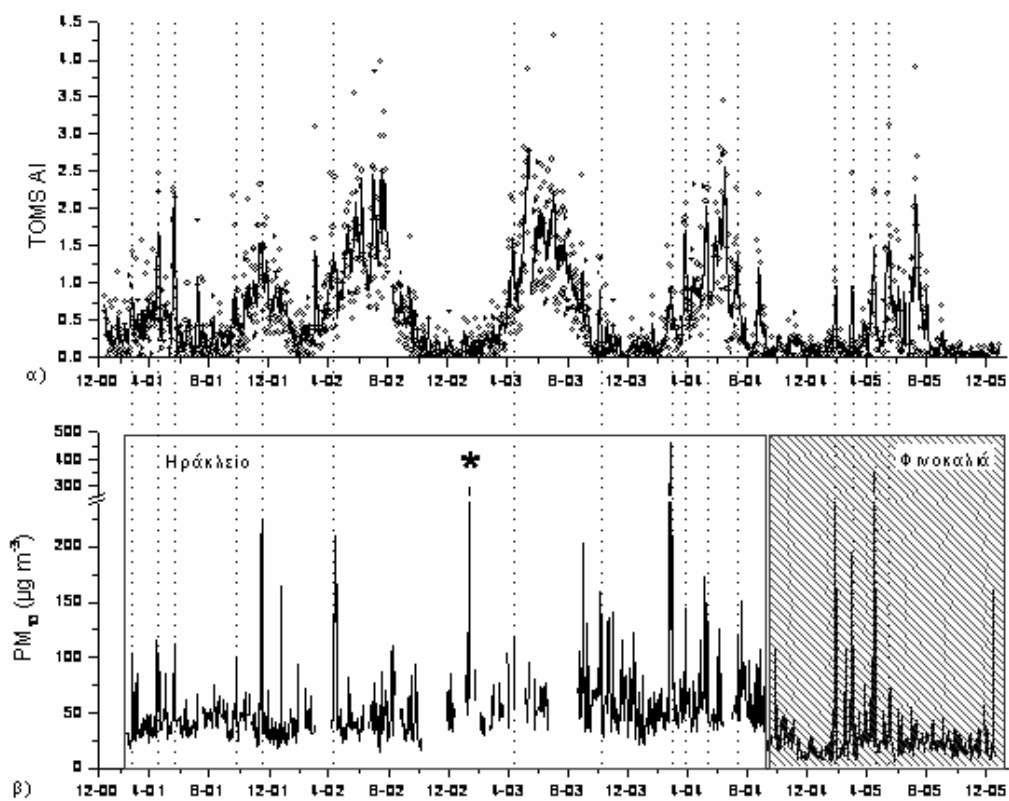
Εικόνα 11.2.5: Συντελεστής οπισθοσκέδασης κατά τη διάρκεια του επεισοδίου μεταφερόμενης σκόνης τύπου VET που καταγράφηκε στη Φινοκαλιά στις 31 Αυγούστου 2003.



Εικόνα 11.2.6: Οπισθοπορείες αερίων μαζών που καταλήγουν στη Φινοκαλιά την 1 Σεπτεμβρίου 2003 00:00.

11.3 Συσχετισμός δορυφορικών δεδομένων του TOMS με επιφανειακές μετρήσεις σωματιδιακής μάζας για την Ανατολική Μεσόγειο

Στην Εικόνα 11.3.1.α παρουσιάζονται δεδομένα ΑΙ από το φασματοφωτόμετρο TOMS για την περίοδο 2000 – 2005. Η διάμεσος του ΑΙ για το σύνολο των δεδομένων είναι 0.4 και το 50% των τιμών βρίσκονται ανάμεσα στο 0.1 και το 0.9. Οι τιμές του ΑΙ παρουσιάζονται αυξημένες κατά την άνοιξη και το καλοκαίρι για την περίοδο 2002 – 2005 και μόνο για το 2001 παρατηρείται διαφορετική τάση.



Εικόνα 11.3.1: α) ΑΙ από το φασματοφωτόμετρο TOMS για την περίοδο 2000-2005, β) συγκεντρώσεις PM₁₀ στο Ηράκλειο (2000-2004) και στη Φινοκαλιά (2004-2005). Οι διακεκομμένες γραμμές επισημαίνουν παραδείγματα κορυφών που παρατηρούνται και στις δύο χρονοσειρές ενώ η περίπτωση που επισημαίνεται με αστερίσκο αναφέρεται σε ένα γεγονός με υψηλές τιμές PM₁₀ που δεν αντιστοιχίζεται στο σήμα του ΑΙ.

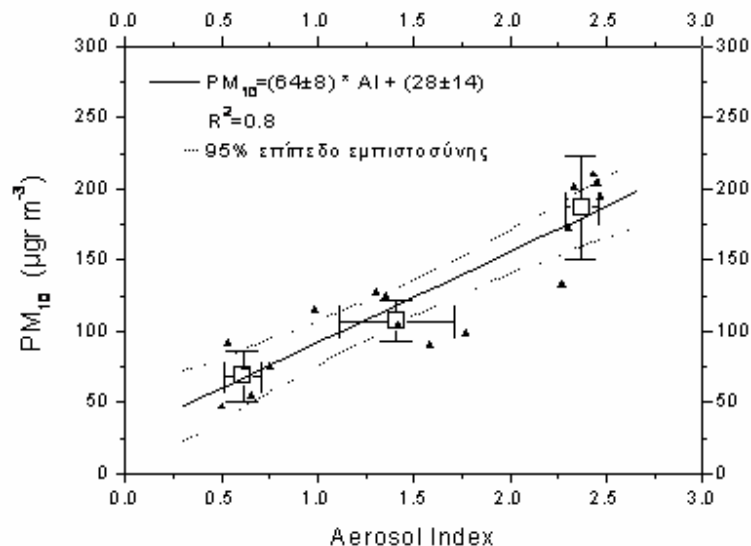
Η μέση τιμή του ΑΙ υπολογίστηκε 0.6 ± 0.7 , αισθητά μεγαλύτερη της διαμέσου, ενώ η μεγάλη τιμή της τυπικής απόκλισης είναι αποτέλεσμα των απότομων κορυφών με τιμές ακόμα και μέχρι 4.5 που αντιστοιχούν σε αυξημένες συγκεντρώσεις σωματιδίων. Στην Εικόνα 11.3.1.β παρατίθενται οι συγκεντρώσεις PM_{10} στο Ηράκλειο (2000 – 2004) και στη Φινοκαλιά (2005) και κοινές κορυφές στα δύο διαγράμματα επισημαίνονται με διακεκομμένες γραμμές.

Οι Gerasopoulos et al. [2006] έδειξαν ότι οι κύριοι παράγοντες που καθορίζουν τα επίπεδα των PM_{10} στην περιοχή είναι η μεταφορά σκόνης κατά την άνοιξη και είτε οι μεταφερόμενοι ή οι τοπικοί ρύποι το καλοκαίρι. Οι κορυφές στο ΑΙ, με κριτήριο την απόκλιση από τις εποχικές τιμές υποβάθρου και όχι τις απόλυτες μέγιστες τιμές, έχουν μεγαλύτερη συχνότητα εμφάνισης την άνοιξη και μικρότερη το χειμώνα, ενδεικτικό του ότι η παρουσία σκόνης στην ατμόσφαιρα μπορεί να ανιχνευθεί ως ένα βαθμό από το TOMS.

Η αντιστοιχία των κορυφών που εμφανίζονται στις τιμές του ΑΙ και στις τιμές των PM_{10} εξετάστηκε εκτενέστερα σε εποχική βάση αποσκοπώντας στην εξαγωγή συμπερασμάτων για τον τρόπο που πραγματοποιείται η εισροή σωματιδίων στην περιοχή. Παρατηρήθηκε ότι, το χειμώνα το 70% των μέγιστων του ΑΙ εμφανίζονται ταυτόχρονα με τις κορυφές στα PM_{10} και το άλλο 30% συμπεριλαμβάνει περιπτώσεις όπου τα PM έπονται των ΑΙ με καθυστέρηση περίπου μίας ημέρας. Το καλοκαίρι αυτή η τάση αντιστρέφεται και παρατηρείται καθυστέρηση στο 60% των περιπτώσεων, στο 30% δεν παρατηρούνται κορυφές στα PM και μόλις στο 10% έχουμε παράλληλη εμφάνιση κορυφών. Στις μεταβατικές περιόδους (άνοιξη – φθινόπωρο) 55 – 60% των περιπτώσεων έχουμε ταυτόχρονες κορυφές. Την άνοιξη, οι κορυφές στα PM_{10} που παρατηρούνται με καθυστέρηση σε σχέση με αυτές του ΑΙ κυριαρχούν των περιπτώσεων που δεν παρατηρείται καθόλου σήμα στα PM_{10} ενώ το φθινόπωρο η κατάσταση αντιστρέφεται.

Τα παραπάνω συμπεράσματα βρίσκονται σε αρμονία με αυτά που εξαγάγαμε από την κατηγοριοποίηση κατά VET, FTT και BLT τροχιών (Στην Εικόνα 11.1.1) και καταδεικνύουν τη χρησιμότητα του ΑΙ για τον κλιματολογικό χαρακτηρισμό του φορτίου σκόνης στην Ανατολική Μεσόγειο. Προχωρώντας ένα βήμα παραπέρα,

μελετήθηκε η απόκριση που παρουσιάζουν οι τιμές του AI στις διαφορετικές συγκεντρώσεις σκόνης στην ατμόσφαιρα, όπως αυτές καταγράφηκαν από τις μετρήσεις PM₁₀, διαχωρίζοντας τις VET από τις FTT περιπτώσεις. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 11.3.2. κατά τη διάρκεια VET επεισοδίων υπάρχει αρκετά καλή συσχέτιση μεταξύ των τιμών του AI και των PM₁₀ ($R^2=0.8$), με την τιμή AI = 1.2 να αντιστοιχεί στην οριακή τιμή των 100 $\mu\text{g m}^{-3}$ για τα PM₁₀ στην επιφάνεια. Επιπλέον τα επεισόδια VET ομαδοποιήθηκαν ώστε να εξαχθούν ακόμα γενικότερα συμπεράσματα. Έτσι, τιμές του AI στο εύρος 0.4 - 0.8 αντιστοιχούν σε τιμές PM₁₀ μεταξύ 30 και 100 $\mu\text{g m}^{-3}$ (95% επίπεδο εμπιστοσύνης), μεταξύ 0.8 και 2 σε συγκεντρώσεις σωματιδιακής μάζας στο έδαφος 70-130 $\mu\text{g m}^{-3}$ και τέλος AI από 2.2 έως 2.6 αντιστοιχίζονται με 120 – 250 $\mu\text{g m}^{-3}$. Για τις FTT περιπτώσεις, δεν εντοπίστηκε κάποια ακολουθία ανάμεσα στις μέγιστες τιμές του AI και στις μέγιστες τιμές του PM₁₀ που μετρήθηκαν μεν με καθυστέρηση αλλά αποδόθηκαν στο ίδιο επεισόδιο. Αυτό οφείλεται πιθανόν στους διαφορετικούς ρυθμούς διάχυσης στην ατμόσφαιρα και εναπόθεσης που υπήρχαν ανά επεισόδιο, λόγω των διαφορετικών μετεωρολογικών συνθηκών που εν δυνάμει επικρατούσαν σε κάθε ένα από αυτά.



Εικόνα 11.3.2: Τιμές Aerosol Index (AI) συναρτήσει μέσω ημερησίων τιμών PM₁₀ κατά τη διάρκεια περιπτώσεων που παρουσιάζονται ταυτόχρονες κορυφές. Τα τετράγωνα αντιστοιχούν στις μέσες τιμές των ομαδοποιημένων δεδομένων και το σφάλμα έχει οριστεί ως το διπλάσιο της τυπικής απόκλισης.

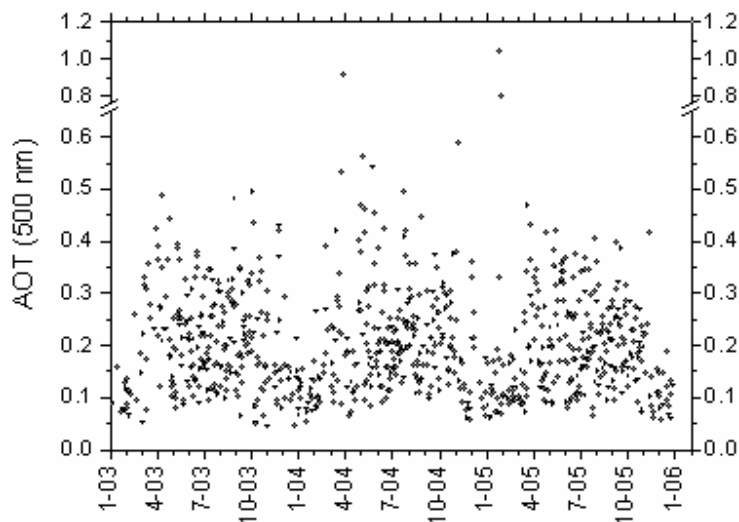
Η παραπάνω στατιστική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με επεισόδια τα οποία ταυτοποιήθηκαν βάσει τοπικών μέγιστων στη χρονοσειρά του ΑΙ. Εν τούτοις, υπάρχουν επεισόδια σκόνης ή ρύπανσης που καταγράφηκαν από επιφανειακές μετρήσεις αλλά δεν αντιστοιχίζονται στο σήμα του TOMS (π.χ. η περίπτωση που επισημαίνεται με αστερίσκο στην Εικόνα 11.3.1.β και δεν εμφανίζεται στη χρονοσειρά του ΑΙ την Εικόνα 11.3.1.α). Περίπου 40% του συνόλου των επεισοδίων που καταγράφηκαν στις επιφανειακές μετρήσεις σωματιδιακής μάζας δεν καταγράφηκαν από τις δορυφορικές μετρήσεις, γεγονός που γίνεται κατανοητό λαμβάνοντας υπ' όψιν την πολυπλοκότητα στην ερμηνεία του σήματος του TOMS λόγω υψηλών επιπέδων θορύβου κατά τις μετρήσεις και την εποχικότητα του ΑΙ. Είναι λοιπόν εμφανής η αδυναμία που παρουσιάζουν τα δορυφορικά δεδομένα στην απεικόνιση της ακριβούς κατάστασης των σωματιδίων στην κολώνα και περιορίζονται στη φωτογραφική εντύπωση που παρέχει μια μέτρηση ανά ημέρα. Μεγαλύτερη χρονική ανάλυση είναι απαραίτητη στις τηλεπισκοπικές μεθόδους και το δίκτυο AERONET παρέχει σημαντική βελτίωση .

11.4 Παρουσίαση των δεδομένων του δικτύου AERONET και της εποχικής μεταβλητότητάς τους

Το σωματιδιακό οπτικό πάχος (AOT) στην ατμόσφαιρα για την περίοδο Ιανουάριος 2003 – Δεκέμβριος 2005 στο ορατό τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, πιο συγκεκριμένα για μήκος κύματος 500 nm, όπως φαίνεται στην Εικόνα 11.4.1, λαμβάνει τυπικές τιμές που κυμαίνονται από 0.05 έως 0.4 και παρουσιάζει ανύψωση των ελάχιστων τιμών κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, ενώ σε μεμονωμένες περιπτώσεις μπορεί να λάβει και αρκετά μεγαλύτερες τιμές (>0.4).

Στην Εικόνα 11.4.2.α και στην Εικόνα 11.4.2.β παρατίθενται οι μέσες μηνιαίες τιμές για το AOT και την παράμετρο Angström αντίστοιχα όπου γίνεται εμφανής η εποχικότητα που εμφανίζουν και τα δύο μεγέθη. Για το AOT παρουσιάζονται οι τιμές για δύο μήκη κύματος, τα 870 nm όπου το AOT επηρεάζεται περισσότερο από αδρά σωματίδια και είναι πιο αντιπροσωπευτικό της εποχικότητας που παρουσιάζουν οι συγκεντρώσεις σωματιδίων σκόνης και θαλασσινού άλατος και τα 440 nm όπου μπορεί να φανεί η επίδραση στο AOT σωματιδίων ανθρωπογενούς

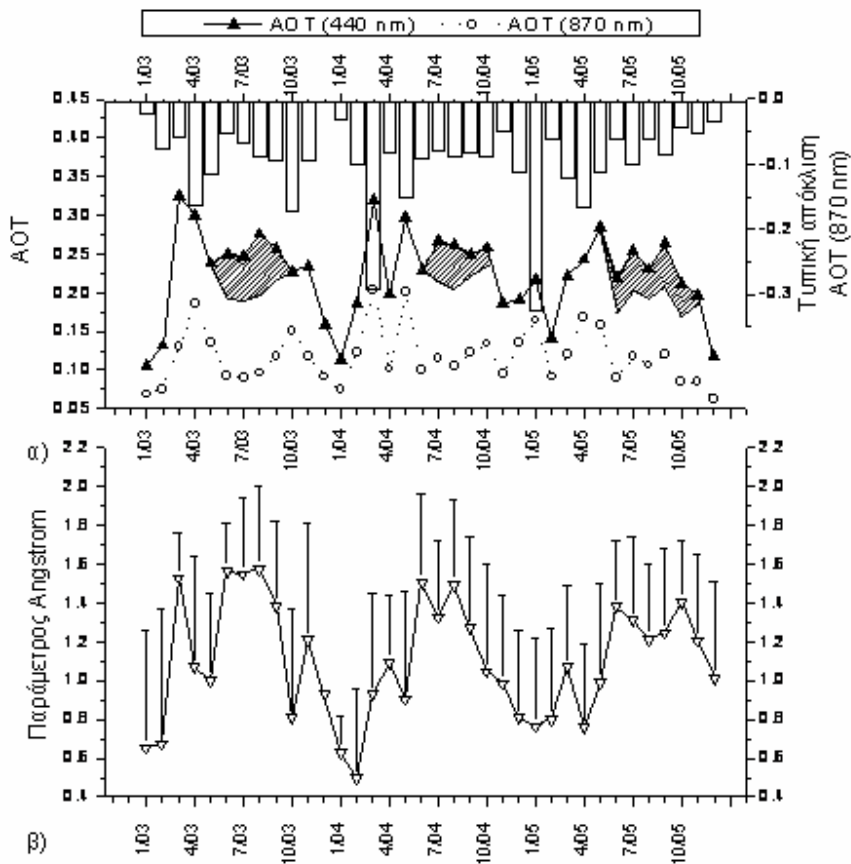
προέλευσης. Το AOT στα 870 nm παρουσιάζει ένα μέγιστο την άνοιξη και ένα λιγότερο έντονο το φθινόπωρο. Η αυξημένη τιμή του Ιανουαρίου του 2005 οφείλεται σε ένα και μόνο πολύ έντονο επεισόδιο σκόνης που έλαβε χώρα στις 27 Ιανουαρίου. Στα 440 nm παρατηρούμε την ίδια συμπεριφορά, αλλά επιπλέον μέγιστα κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία σωματιδίων προερχόμενα από ρυπασμένες περιοχές. Προβάλλοντας τη μία καμπύλη πάνω στην άλλη, η επιπλέον σχετική συνεισφορά στο AOT σωματιδιακών ρύπων επισημαίνεται με τις σκιασμένες περιοχές. Αυτές οι περιοχές περιορίζονται μόνο το καλοκαίρι, παρατήρηση που είναι σε συμφωνία με τα συμπεράσματα των Gerasopoulos et al. [2006] για τη συνεισφορά της ρύπανσης στα επίπεδα των PM_{10} στην περιοχή. Η τυπική απόκλιση του AOT στα 870 nm αναπαρίσταται επίσης γραφικά στο ίδιο διάγραμμα με τη μορφή ραβδογράμματος. Μεγάλες τιμές προέρχονται από μεγάλη ημερήσια μεταβλητότητα και οι μέγιστες τιμές παρουσιάζονται την άνοιξη και το φθινόπωρο υποδηλώνοντας την ύπαρξη επεισοδίων σκόνης.



Εικόνα 11.4.1: Σωματιδιακό Οπτικό Πάχος στα 500nm για την περίοδο Ιανουάριος 2003 – Δεκέμβριος 2005 στην περιοχή της Κρήτης.

Στην Εικόνα 11.4.2.β φαίνεται η εποχική μεταβλητότητα της παραμέτρου Angström ανάμεσα στα 440 nm και στα 870 nm. Το καλοκαίρι παρατηρούνται οι υψηλότερες τιμές (~ 1.5) και το χειμώνα οι χαμηλότερες (~ 0.7), ενδεικτικό στοιχείο

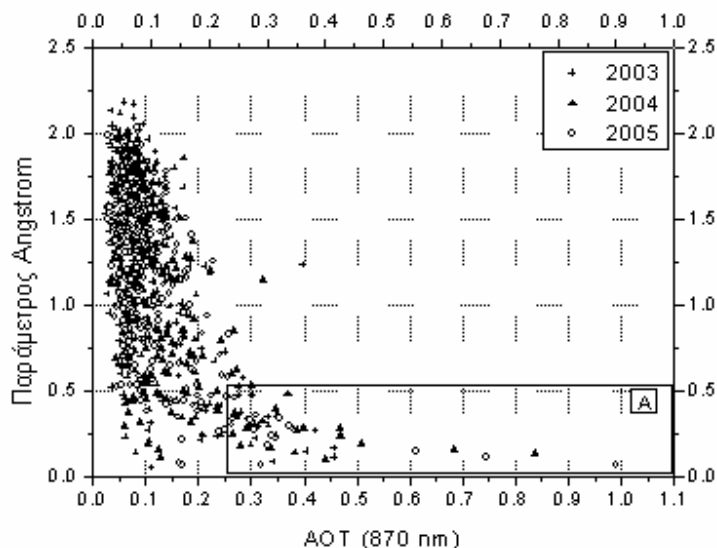
της ύπαρξης λεπτών σωματιδίων ανθρωπογενούς προέλευσης και αδρών σωματιδίων στην περιοχή αντίστοιχα. Την άνοιξη και το φθινόπωρο παρατηρείται μια χαρακτηριστική μείωση της παραμέτρου Angström, αντικατοπτρίζοντας την αυξημένη συχνότητα παρουσίας επεισοδίων σκόνης στην Ανατολική Μεσόγειο εκείνες τις περιόδους. Οι περίοδοι που έχουμε αυξημένες τιμές συμπίπτουν με τις γραμμοσκιασμένες στην Εικόνα 11.4.2.α επιβεβαιώνοντας έτσι την έντονη παρουσία λεπτών σωματιδίων ανθρωπογενούς προέλευσης στην περιοχή το καλοκαίρι.



Εικόνα 11.4.2: α) Μέσες μηνιαίες τιμές AOT για τα 440 και τα 870nm για την περίοδο 2003 – 2005. Οι κάθετες ράβδου παριστάνουν την τυπική απόκλιση των μέσων μηνιαίων τιμών. Οι σκιασμένες περιοχές αντιστοιχούν στη διαφορά της εποχικότητας του AOT για τα δύο μήκη κύματος β) Μέσες μηνιαίες τιμές και τυπική απόκλιση της παραμέτρου Angström για την ίδια περίοδο

11.5 Ταυτοποίηση επεισοδίων σκόνης στην περιοχή της Κρήτης όπως εκδηλώνονται στα δεδομένα του δικτύου AERONET

Για την κατανόηση με μεγαλύτερη λεπτομέρεια των κατακόρυφων χαρακτηριστικών που διέπουν τη μεταφορά σκόνης από τη Βόρειο Αφρική προς την Ανατολική Μεσόγειο, χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα του δικτύου AERONET από το σταθμό FORTH στην Κρήτη, συνεπικουρώντας τα συμπεράσματα που έχουν μέχρι στιγμής εξαχθεί από την ανάλυση των δορυφορικών μετρήσεων και τη μελέτη της κλιματολογίας των ανέμων. Μπορούμε να πάρουμε μια πρώτη ιδέα για την παρουσία σκόνης στην ατμόσφαιρα πάνω από την Κρήτη στην Εικόνα 11.5.1 όπου παρουσιάζεται ένα γράφημα διασποράς για το AOT στα 870 nm και την παράμετρο Angström ανάμεσα στα 440 nm και τα 870 nm για την περίοδο 2003 – 2005.



Εικόνα 11.5.1: Διάγραμμα διασποράς AOT στα 870 nm και παραμέτρου Angström για την περίοδο 2003-2005. Η περιοχή επισημασμένη ως “A” αντιστοιχίζεται σε περιπτώσεις με παράμετρο Angström μικρότερη από 0.5 και AOT μεγαλύτερο από 0.25.

Στο κάτω δεξιά μέρος του γραφήματος είναι διακριτή μια περιοχή όπου η παράμετρος Angström είναι μικρότερη από 0.5 και το AOT υπερβαίνει την τιμή 0.25. Στη συντριπτική πλειοψηφία αυτών των περιπτώσεων, η συνεισφορά των αδρών σωματιδίων στο συνολικό AOT υπερβαίνει το 65%, ενώ η ανάλυση των οπισθοπορειών έδειξε ότι οι αέριες μάζες έχουν νότια προέλευση. Συνυπολογίζοντας

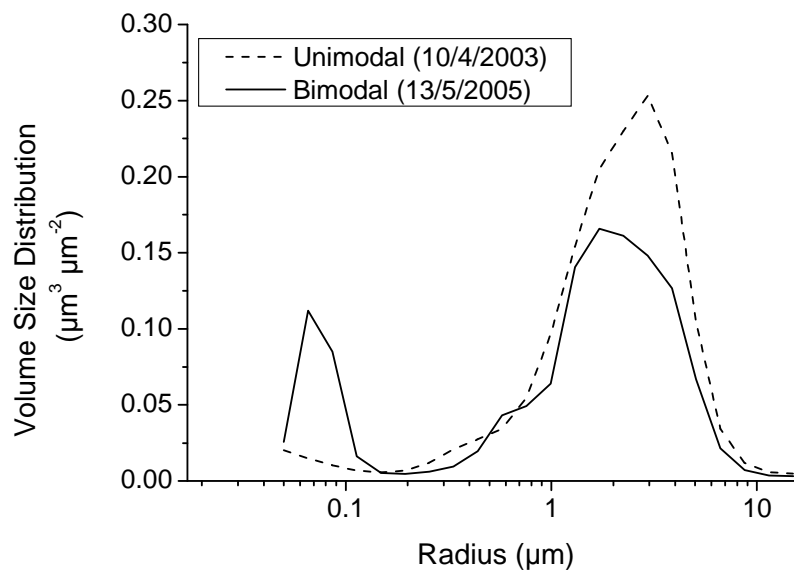
τα κριτήρια για το AOT και την παράμετρο Angström εκτιμήθηκε η εποχική εμφάνιση των επεισοδίων σκόνης όπως αυτά ανιχνεύθηκαν από το ηλιοφωτόμετρο του AERONET. Στο σύνολο των δεδομένων, τα παραπάνω κριτήρια ικανοποιούνται κατά κύριο λόγο την άνοιξη και το φθινόπωρο με συχνότητα 18% και 12% αντίστοιχα.

Από τη μελέτη των σωματιδιακών κατανομών όγκου (Volume Size Distribution) των αιωρούμενων σωματιδίων στην κολώνα έγινε δυνατή η εξαγωγή συμπληρωματικών πληροφοριών για την κατακόρυφη δομή των επεισοδίων σκόνης ανά εποχή. Για αυτό το σκοπό χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα όλων των επεισοδίων ενώ για επεισόδια με διάρκεια μεγαλύτερης της μίας ημέρας χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα που παρουσίαζαν το εντονότερο σήμα στο AOT και την παράμετρο Angström. Τα επεισόδια χαρακτηρίστηκαν ως “unimodal” όταν μόνο αδρά σωματίδια ήταν παρόντα στην κατανομή και ως “bimodal” όταν αδρά και λεπτά σωματίδια ήταν παρόντα, ανεξαρτήτως της σχετικής συμμετοχής που είχε κάθε είδος στην κατανομή. Παράδειγμα και των δύο περιπτώσεων παρατίθεται στην Εικόνα 11.5.2.

Η ανάλυση έδειξε ότι την άνοιξη και τα δύο είδη κατανομών παρατηρούνται εξίσου. Το φθινόπωρο περίπου το 60% των περιπτώσεων είναι unimodal ενώ το χειμώνα αυτό το ποσοστό είναι ακόμα μεγαλύτερο και φτάνει το 75%. Το καλοκαίρι τέλος, η τάση αντιστρέφεται και η παρουσία λεπτών σωματιδίων στην κολώνα ανέρχεται στο 75% των επεισοδίων σκόνης που παρατηρήθηκαν. Επιπλέον στατιστική ανάλυση διεξάχθηκε για να συσχετισθούν τα δύο είδη κατανομών με τα είδη μεταφοράς VET και FTT. Έτσι, το 86% των unimodal κατανομών αντιστοιχούν σε VET μεταφορά και μόνο το 14% συσχετίζεται με FTT περιπτώσεις. Από την άλλη μεριά, bimodal κατανομές απαντώνται κατά 32% ως FTT, ενώ από το υπόλοιπο 68% που αντιστοιχεί σε VET οι οπισθοπορείες έδειξαν ότι οι αέριες μάζες δεν είχαν αμιγώς νότια προέλευση.

Συνοψίζοντας, τα αποτελέσματά μας από την ανάλυση των σωματιδιακών κατανομών βρίσκονται σε συμφωνία με τα συμπεράσματα που εξαγάγαμε από την κλιματολογία των ανέμων και την ανάλυση των δορυφορικών δεδομένων για το ΑΙ. Την άνοιξη υπάρχει ισοκατανομή ανάμεσα στις FTT και VET διατάξεις μεταφοράς

σκόνης προς την Ανατολική Μεσόγειο. Το χειμώνα και το φθινόπωρο η κυριαρχία των unimodal κατανομών είναι ενδεικτική της υπεροχής των VET αλλά και της υγρής εναπόθεσης που λαμβάνει χώρα λόγω των κατακρημνίσεων. Τέλος, το καλοκαίρι η μεταφορά σκόνης γίνεται κυρίως μέσω της ελεύθερης τροπόσφαιρας (FTT) και στα κατώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας είναι εμφανής ρύπανση, τοπική ή μεταφερόμενη, κυρίως από τα βορειοδυτικά ή τα βορειοανατολικά.

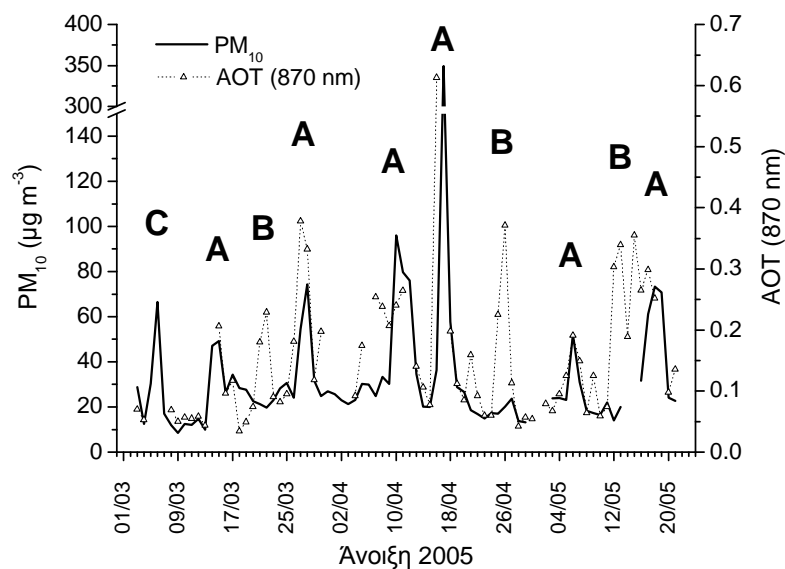


Εικόνα 11.5.2: Παραδείγματα κατανομών Unimodal και Bimodal από το δίκτυο AERONET

11.6 Σύγκριση με επιφανειακές μετρήσεις

Από τα επεισόδια σκόνης που σημειώθηκαν κατά την υπό μελέτη περίοδο, επιλέχθηκαν αντιπροσωπευτικές περιπτώσεις για κάθε εποχή για να ελεγχθεί σε ποιο βαθμό οι επιφανειακές μετρήσεις (PM_{10} , συντελεστής σκέδασης) μπορούν να είναι αντιπροσωπευτικές των μετρήσεων κολώνας. Μια αντιπροσωπευτική εικόνα των όσων αναφέρθηκαν στις παραπάνω παραγράφους παρουσιάζεται στην Εικόνα 11.6.1 όπου παρατίθενται δεδομένα του δικτύου AERONET και συγκεκριμένα το AOT στα 870 nm και μετρήσεις PM_{10} για την περίοδο Μάρτιος – Μάιος 2005, επιδεικνύοντας τους διαφορετικούς τρόπους εμφάνισης επεισοδίων σκόνης. Την άνοιξη του 2005 σημαντικός αριθμός κορυφών εμφανίζεται στις τιμές και των δύο χρονοσειρών, οι

οποίες έχουν χαρακτηριστεί ως: (A) κορυφές που έχουν εμφανισθεί τόσο στις επιφανειακές μετρήσεις όσο και στις μετρήσεις κολώνας, (B) κορυφές που αντιστοιχίζονται πιθανόν σε μεταφορά πάνω από το επιφανειακό στρώμα ανάμιξης και δεν έχουν ανιχνευθεί από τις επιφανειακές μετρήσεις (περιπτώσεις FTT) και (C) κορυφές που αντιστοιχίζονται μάλλον σε μεταφερόμενη ρύπανση μέσα στο στρώμα ανάμιξης. Επιπροσθέτως η κατηγορία (A) εμπεριέχει δύο υποκατηγορίες που αντιστοιχίζονται σε VET και FTT μεταφορά, ανάλογα με το αν το σήμα μεγιστοποιείται ταυτόχρονα στις μετρήσεις επιφανείας και κολώνας ή αν οι πρώτες έπονται με κάποια χρονική καθυστέρηση αντίστοιχα. Στη συνέχεια θα περιγραφούν δύο χαρακτηριστικές περιπτώσεις επεισοδίων σκόνης τύπου A, ένα VET και ένα FTT.



Εικόνα 11.6.1: AOT στα 870 nm και PM_{10} στη Φινοκαλιά κατά την άνοιξη του 2005. Οι περιπτώσεις (A) αντιστοιχίζονται σε γεγονότα με ταυτόχρονο σήμα και στις δύο χρονοσειρές, οι (B) σε περιπτώσεις που κορυφές στο AOT δεν εμφανίζονται στα PM_{10} και οι (C) σε περιπτώσεις όπου κορυφές των PM_{10} δεν εμφανίζονται στα δεδομένα του AERONET.

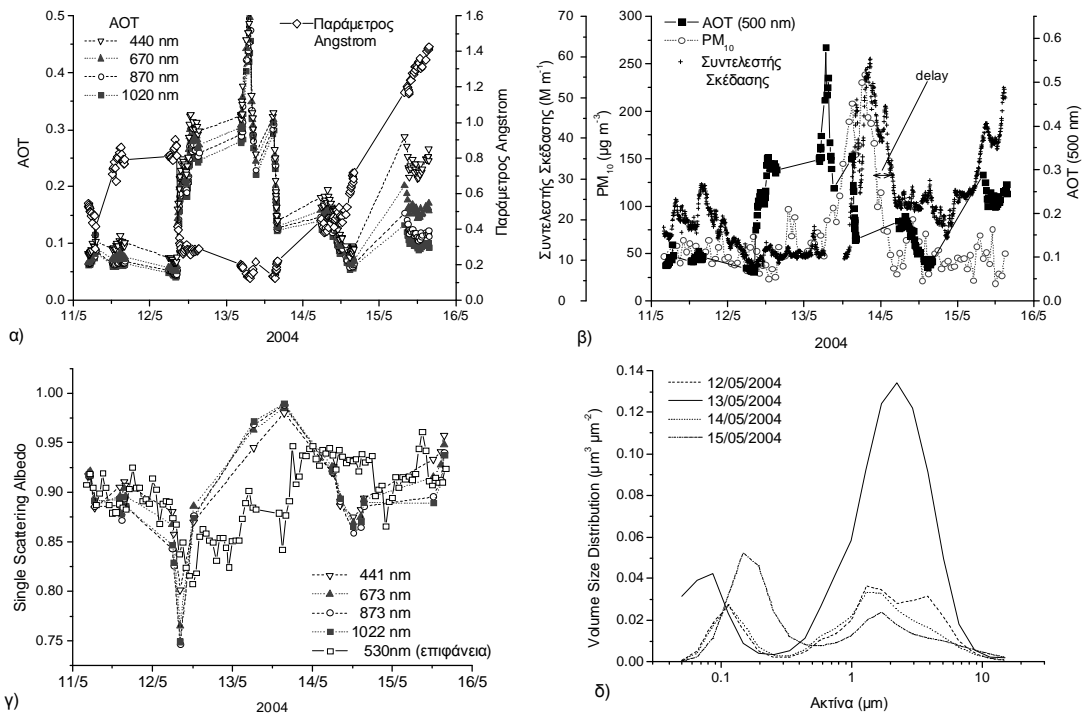
Περίπτωση (A) FTT: Στις 10 Μαΐου 2004 σχηματίστηκε ένα δίπολο αποτελούμενο από ένα χαμηλό και ένα υψηλό σύστημα πιέσεων πάνω από την Αλγερία και τη Λιβύη αντίστοιχα, το οποίο μετακινήθηκε σταδιακά προς τα βορειοδυτικά κατά τις επόμενες μέρες. Όπως συμπεραίνεται από την ανάλυση

οπισθοπορειών τεσσάρων ημερών, αέριες μάζες που διήλθαν πάνω από τη ΒΔ Αφρική στα 3000 μέτρα έφτασαν πάνω από την Κρήτη στις 12 Μαΐου, ενώ οι οπισθοπορειές για την επόμενη ημέρα στα 1000 και στα 3000 μέτρα υπέδειξαν τη νότια προέλευση των αερίων μαζών.

Το μεγάλο φορτίο σκόνης που εμπεριέχονταν σε αυτές τις αέριες μάζες αποτυπώθηκε στις μετρήσεις του ηλιοφωτόμετρου του AERONET που έδειξε τιμές στις 12 και 13 Μαΐου για το AOT στα 440nm (και στα 870 nm) 0.33 (0.29) και 0.58 (0.53) αντίστοιχα, ενώ μια μέρα αργότερα οι τιμές για τα AOT επανήλθαν στις συνηθισμένες τιμές υποβάθρου (Εικόνα 11.6.2.α). Την ίδια στιγμή οι τιμές της παραμέτρου Angström παρουσίασαν μια αξιοσημείωτη πτώση μέχρι το 0.12, υποδεικνύοντας την έντονη παρουσία αδρών σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Αν και η παρουσία σωματιδίων σκόνης επηρέασε τις μετρήσεις κολώνας ήδη από τις 12 Μαΐου, η παρουσία τους έγινε αισθητή στις μετρήσεις επιφανείας μόνο μία μέρα αργότερα, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από την ανάλυση των οπισθοπορειών. Στις 13 Μαΐου λοιπόν, η συγκέντρωση σωματιδιακής μάζας PM_{10} στην επιφάνεια έφτασε τα $245 \mu\text{g m}^{-3}$ στο Ηράκλειο και αυτή η έντονη παρουσία αδρών σωματιδίων που έχουν την τάση να σκεδάζουν ισχυρά την ηλιακή ακτινοβολία είχε ως αποτέλεσμα την καταγραφή συντελεστή σκέδασης 60 M m^{-1} στη Φινοκαλιά. Πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι η καταγραφή της μέγιστης τιμής στα όργανα στο Ηράκλειο και τη Φινοκαλιά έγινε με χρονική καθυστέρηση περίπου επτά ωρών (Εικόνα 11.6.2.β) Λαμβάνοντας υπ' όψιν την οριζόντια απόσταση που χωρίζει τις δύο περιοχές, που είναι περίπου 70 Km, η σκόνη θα έπρεπε να μετακινούταν με ταχύτητα $\sim 2.8 \text{ m s}^{-1}$ που βρίσκεται σε καλή συμφωνία με τη μέση τιμή της ταχύτητας του ανέμου $2.5 \pm 1.4 \text{ m s}^{-1}$ που επικρατούσε στην περιοχή την περίοδο 12 Μαΐου 7:00 – 13 Μαΐου 17:00.

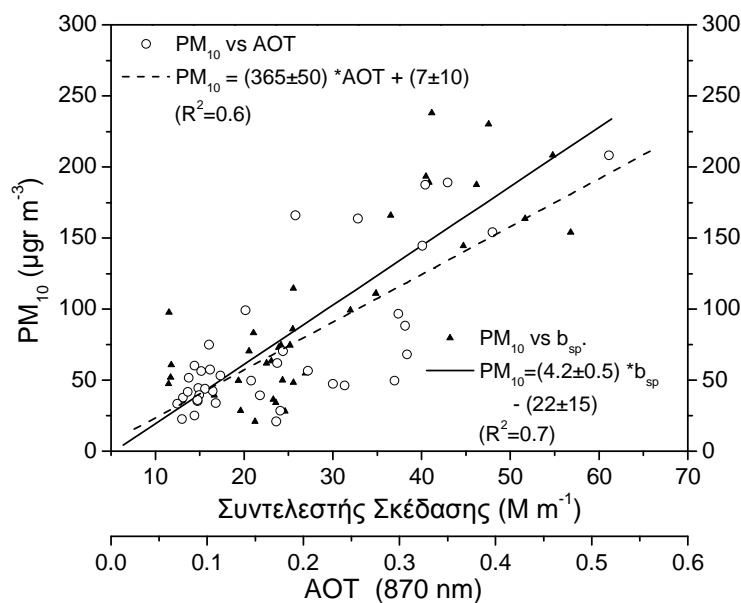
Το SSA από τα δεδομένα του AERONET αυξήθηκε και στην κορύφωση του επεισοδίου έφτασε τιμές περίπου στα 0.99 χωρίς να επιδεικνύει κάποια φασματική εξάρτηση για τα διάφορα μήκη κύματος όπως φαίνεται στην Εικόνα 11.6.2.γ. Όπως υπολογίστηκε το SSA από επιφανειακές μετρήσεις σκέδασης και απορρόφησης, βρίσκεται σε καλή συμφωνία με το SSA από το AERONET πριν και μετά την κορύφωση του επεισοδίου, αλλά κατά την κορύφωση αυτού είναι περίπου 10%

χαμηλότερο, πιθανόν λόγω ύπαρξης σωματιδιακού στοιχειακού άνθρακα μέσα στο επιφανειακό στρώμα, προϊόν καύσεων στην ευρύτερη περιοχή. Καθ' όλη τη διάρκεια του επεισοδίου στις κατανομές μεγέθους εμφανίζονται ταυτόχρονα αδρά και λεπτά σωματίδια όπως φαίνεται στην Εικόνα 11.6.2.δ, γεγονός που επιβεβαιώνει τα προηγούμενα συμπεράσματά μας για το συσχετισμό των κατανομών με τις κατατομές μεταφοράς σκόνης. Στις 12 Μαΐου παρατηρήθηκε διαπλάτυνση της κατανομής των αδρών σωματιδίων, που στην περίπτωση μας είναι σωματίδια σκόνης, ενώ στις 13 Μαΐου διαχωρίστηκαν ακόμα περισσότερο τα δύο είδη σωματιδίων. Οι κατανομές όγκου των λεπτών και των αδρών σωματιδίων ήταν επικεντρωμένες κατά την κορύφωση του επεισοδίου στα 0.08 και 1.81 μm αντίστοιχα και ο συνολικός όγκος τους έφτασε κατά αναλογία 0.05 $\mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$ και 0.21 $\mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$.



Εικόνα 11.6.2: Εξέλιξη διαφόρων παραμέτρων κατά τη διάρκεια ενός χαρακτηριστικού επεισοδίου FTT την άνοιξη του 2004. α) AOT σε τέσσερα μήκη κύματος (440, 670, 870 και 1020 nm) και η παράμετρος Angström ανάμεσα στα 440 και τα 870 nm. β) AOT στα 500 nm, PM_{10} στο Ηράκλειο και συντελεστή σκέδασης στη Φινοκαλιά. γ) SSA στα 440, 670, 870 και 1020 nm από το AERONET και στα 500 nm από την επιφάνεια δ) Σωματιδιακές κατανομές πριν, μετά και κατά τη διάρκεια του επεισοδίου.

Λαμβάνοντας υπ' όψιν τη χρονική καθυστέρηση ανάμεσα στις μετρήσεις PM_{10} στο Ηράκλειο και αυτές του συντελεστή σκέδασης στη Φινοκαλιά, κατασκευάστηκε το γράφημα διασποράς ανάμεσα στα δύο μεγέθη για το συγκεκριμένο επεισόδιο σκόνης, (Εικόνα 11.6.3). Η καλή συσχέτιση ($R^2=0.7$) που έχουν οι δύο παράμετροι είναι ενδεικτική της χρησιμότητας που μπορούν να έχουν οι μετρήσεις των οπτικών ιδιοτήτων των αιωρούμενων σωματιδίων στην εκτίμηση του φορτίου σκόνης που υπάρχει στην περιοχή. Στην Εικόνα 11.6.3 παρατίθεται επίσης το γράφημα διασποράς ανάμεσα στις τιμές του PM_{10} και του AOT, πάλι λαμβάνοντας υπ' όψιν τη χρονική καθυστέρηση ανάμεσα στις δύο μετρήσεις, και ο συντελεστής συσχέτισης ($R^2=0.6$) είναι αρκετά ικανοποιητικός ώστε να επιτρέπει την πρόβλεψη της χρονική εξέλιξης ενός επεισοδίου στα AOT από επιφανειακές μετρήσεις, ακόμα και σε περιπτώσεις επεισοδίων FTT.



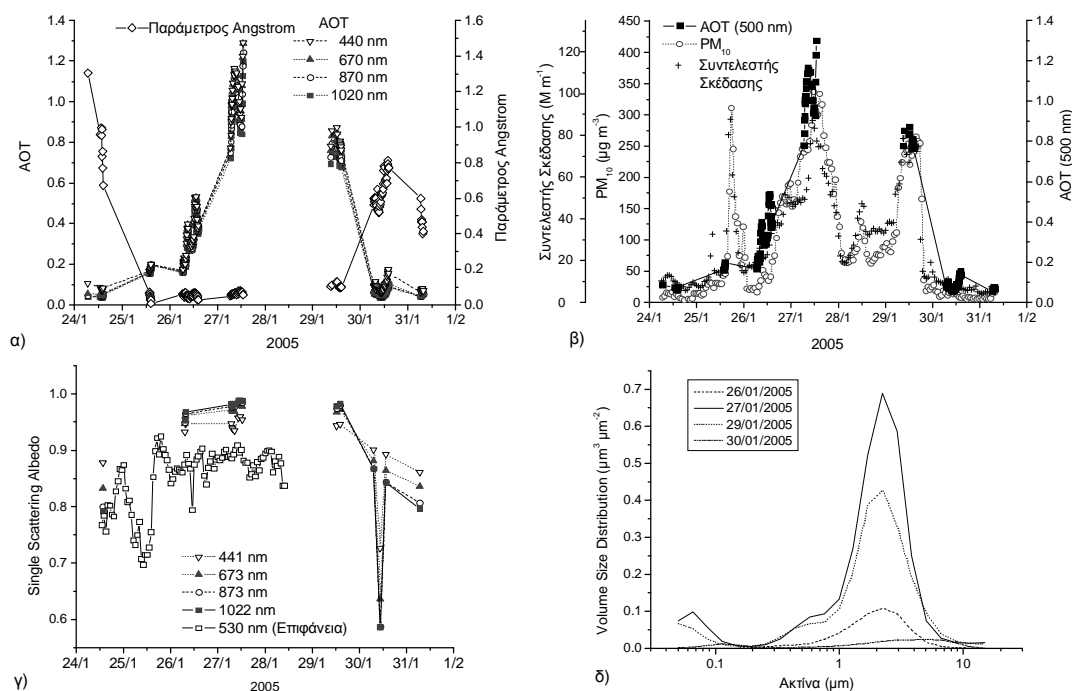
Εικόνα 11.6.3: Ωριαίες τιμές PM_{10} στο Ηράκλειο συναρτήσει του συντελεστή σκέδασης τη Φινοκαλιά και του AOT και οι αντίστοιχες γραμμικές συσχετίσεις. Οι τιμές για το PM_{10} και για το συντελεστή σκέδασης μετατέθηκαν χρονικά λόγω της διαφορετικής τοποθεσίας που έγιναν οι μετρήσεις ώστε να επιτευχθεί μέγιστη συσχέτιση.

Περίπτωση (Α) VET: Το επεισόδιο σκόνης που παρατηρήθηκε τον Ιανουάριο του 2005 είναι ένα από τα πιο έντονα επεισόδια που καταγράφηκαν σε όλη την περίοδο που μελετήθηκε. Η μεταφορά σκόνης υποκινήθηκε από τρία διαδοχικά βαρομετρικά χαμηλά πάνω από την Ιταλία, τη Βόρειο Αφρική και την έρημο Σαχάρα. Στις 25 Ιανουαρίου, το σύστημα χαμηλών πιέσεων πάνω από την Ιταλία δημιούργησε ευνοϊκές συνθήκες για τη μεταφορά σκόνης από τη Λιβύη και την Αλγερία προς την Ανατολική Μεσόγειο. Την επόμενη μέρα σχηματίστηκαν δύο ακόμα κυκλωνικά συστήματα πάνω από την Αλγερία και το Νίγηρα, δημιουργώντας έναν εκτεταμένο διάδρομο για τη μεταφορά σωματιδίων σκόνης από την έρημο Σαχάρα προς τη λεκάνη της Μεσογείου. Τα εν λόγω βαρομετρικά χαμηλά άρχισαν στη συνέχεια να κινούνται βορειοανατολικά και δύο μέρες αργότερα έφθισαν.

Κατά τη διάρκεια τα πρώτης φάσης του επεισοδίου (25 Ιανουαρίου) οι τιμές του ΑΟΤ άρχισαν σταδιακά να ανεβαίνουν και έφτασαν τη μέγιστη τιμή τους στις 27 Ιανουαρίου, 1.29 στα 440 nm και 1.19 στα 870 nm (Εικόνα 11.6.4.α). Οι οπισθοπορείες για αυτές τις ημέρες έδειξαν άμεση μεταφορά σκόνης από τη Λιβύη σε αυτή τη φάση του επεισοδίου που τερματίστηκε στις 27 του μήνα. Η κυριαρχία των αδρών σωματιδίων γίνεται έκδηλη στις τιμές της παραμέτρου Angström που παρέμειναν κοντά στο μηδέν για συνεχόμενες μέρες. Η εξέλιξη του φαινομένου όπως καταγράφηκε από τις επιφανειακές μετρήσεις ήταν σε απόλυτο συγχρονισμό με τις μετρήσεις κολώνας ως αποτέλεσμα της μεταφοράς VET που είναι τυπική για χειμωνιάτικα επεισόδια μεταφοράς σκόνης. Σε αυτή την πρώτη φάση οι συγκέντρωση σωματιδιακής μάζας έφτασε τα $333 \mu\text{g m}^{-3}$ ενώ η μέγιστη τιμή του συντελεστή σκέδασης ήταν 87 M m^{-1} (Εικόνα 11.6.4.β). Υπάρχουν κενά στα δεδομένα για το SSA στις επιφανειακές μετρήσεις και στις μετρήσεις κολώνας και έτσι η ερμηνεία των δεδομένων και η σύγκρισή τους δεν είναι δυνατή. Από τα δεδομένα που υπάρχουν όμως παρατηρούνται πολύ υψηλές τιμές, 0.98 στα 870 nm και 0.95 στα 440 nm, ενώ υπάρχει αντίστροφη εξάρτηση των τιμών με το μήκος κύματος, μεγαλύτερες τιμές για μεγαλύτερα μήκη κύματος, συμπεριφορά τυπική σε επεισόδια σκόνης (Εικόνα 11.6.4.γ). Το επιφανειακό SSA στις 24 Ιανουαρίου ήταν στα ίδια επίπεδα με αυτό της κολώνας και κατά τη διάρκεια του επεισοδίου παρατηρήθηκε μείωση κατά 17%. Παρά την αφθονία των αδρών σωματιδίων στην

ατμόσφαιρα κατά τη διάρκεια του επεισοδίου (ο συνολικός όγκος τους έφτασε τα $0.75 \mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$ με ενεργό ακτίνα της κατανομής όγκου $1.84 \mu\text{m}$), ανιχνεύθηκαν και λεπτά σωματίδια στην περιοχή με κατανομή επικεντρωμένη στα $0.09 \mu\text{m}$ και με όγκο $0.10 \mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$ (Εικόνα 11.6.4.δ).

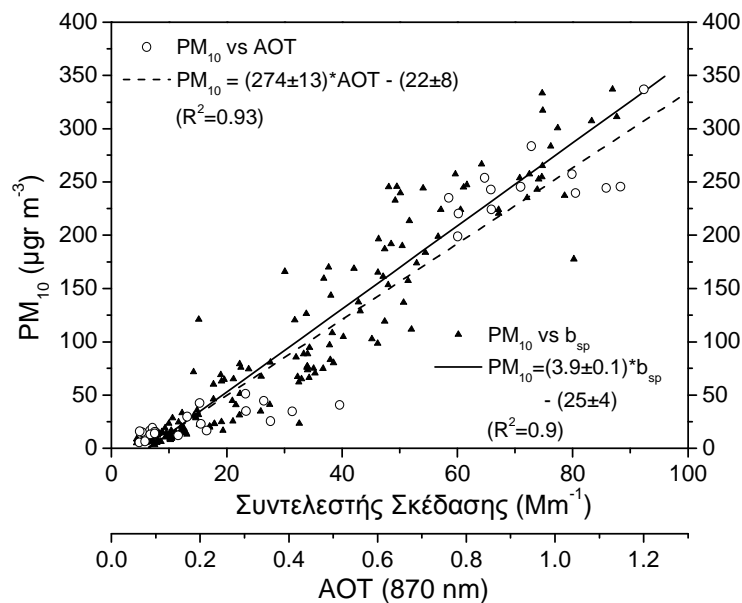
Ένα νέο κύμα μεταφερόμενης σκόνης, αυτή τη φορά μέσω μεταφοράς ευρείας κλίμακας απευθείας από την έρημο Σαχάρα, έφτασε πάνω από την Κρήτη στις 29 Ιανουαρίου συναθροιζόμενο στο ήδη υπάρχον φορτίο σκόνης που υπήρχε στην περιοχή. Τα AOT έφτασαν αυτή τη φορά 0.87 στα 440 nm και 0.80 στα 870 nm ενώ η παράμετρος Angstrom παρέμεινε χαμηλά, γύρω στο 0.10 (Εικόνα 11.6.4.α). Οι τιμές για το PM_{10} και το συντελεστή σκέδασης ήταν $265 \mu\text{g m}^{-3}$ και 78M m^{-1} αντίστοιχα και πάλι η εξέλιξη του φαινομένου ήταν σε συγχρονισμό με τα δεδομένα από το AERONET (Εικόνα 11.6.4.β). Οι κατανομές και στις δύο φάσεις του επεισοδίου ήταν παρόμοιες υποδηλώνοντας έτσι την κοινή προέλευση και το ίδιο είδος σωματιδίων.



Εικόνα 11.6.4: Εξέλιξη διαφόρων παραμέτρων κατά τη διάρκεια ενός χαρακτηριστικού επεισοδίου FTT το χειμώνα του 2005. α), β), γ) και δ) όπως στην Εικόνα 11.6.3

Ο όγκος των λεπτών σωματιδίων ήταν $0.10 \mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$ και η ενεργός ακτίνα της κατανομής τους $0.07 \mu\text{m}$ ενώ τα αδρά σωματίδια είχαν ενεργό ακτίνα $1.81 \mu\text{m}$ και συνολικό όγκο $0.53 \mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$ (Εικόνα 11.6.4.δ).

Το γράφημα διασποράς ανάμεσα στα δεδομένα PM_{10} και του συντελεστή σκέδασης των σωματιδίων (Εικόνα 11.6.5) δείχνει έντονη συσχέτιση ανάμεσα στα δύο μεγέθη ($R^2=0.9$), γεγονός που επιβεβαιώνει το συμπέρασμά μας ότι κατά τη διάρκεια επεισοδίων σκόνης ο συντελεστής σκέδασης των αερολυμάτων μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης της συγκέντρωσης της σωματιδιακής μάζας στην επιφάνεια. Το γράφημα διασποράς ανάμεσα στα PM_{10} και τα AOT με τη σειρά του, έχει συντελεστή συσχέτισης $R^2=0.9$, αποδεικνύοντας έτσι ότι κατά τη διάρκεια VET επεισοδίων τα επίπεδα του AOT του δικτύου AERONET μπορούν να αναπαρασταθούν αρκετά καλά από τις επιφανειακές μετρήσεις.



Εικόνα 11.6.5: Όπως στην Εικόνα 11.6.3 για επεισόδιο VET.

12 Συμπεράσματα και προοπτικές

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται δεδομένα για τις φυσικές ιδιότητες των αιωρούμενων σωματιδίων τα οποία καταγράφηκαν στον σταθμό δειγματοληψιών του Πανεπιστημίου Κρήτης, στη Φινοκαλιά Λασιθίου και θεωρούνται αντιπροσωπευτικά για την ατμόσφαιρα της Ανατολικής Μεσογείου. Η μελέτη επικεντρώθηκε στις σωματιδιακές κατανομές μεγέθους και στις οπτικές ιδιότητες των αερολυμάτων. Το μέγεθος των σωματιδίων καθορίζει σε μεγάλο βαθμό το χρόνο παραμονής τους στην ατμόσφαιρα, την ικανότητά τους να δρουν ως πυρήνες συμπύκνωσης, τις οπτικές τους ιδιότητες και τελικά το σύνολο των φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων. Με τη μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων των αερολυμάτων δε, γίνεται εφικτή η κατανόηση της αλληλεπίδρασής τους με την ηλιακή ακτινοβολία και κατά συνέπεια της άμεσης επίδρασής τους στο κλίμα

Για πρώτη φορά μελετήθηκαν οι σωματιδιακές κατανομές μεγέθους των αερολυμάτων σε συνεχή βάση και για χρονικό διάστημα αρκετά μεγάλο ώστε να είναι δυνατή η διερεύνηση των εποχικών τους διακυμάνσεων. Η μελέτη καλύπτει δύο ξεχωριστές περιόδους, η πρώτη διήρκεσε από τον Ιούλιο του 2004 έως τον Ιανουάριο του 2005 και η δεύτερη από τον Αύγουστο έως τον Ιούλιο του 2005. Οι τάσεις που παρατηρήθηκαν ήταν κοινές και για τις δύο περιόδους. Η σημαντικότερη παρατήρηση αφορούσε την εξαφάνιση των σωματιδίων με διάμετρο μικρότερη από 50 nm. Παρατηρήθηκαν δύο πρότυπα εξαφάνισης. Το πρώτο χαρακτηρίζεται από σταδιακή εξαφάνιση με σχετικά μικρούς ρυθμούς εξαφάνισης και δε συσχετίζεται άμεσα με την ηλιακή ακτινοβολία καθώς η έναρξη του φαινομένου μπορεί να λάβει χώρα τις απογευματινές ώρες ή ακόμα και κατά τη διάρκεια της νύχτας. Το δεύτερο πρότυπο συνδέεται άμεσα με την ηλιακή ακτινοβολία καθώς παρατηρείται μόνο κατά τη διάρκεια της ημέρας και το μέγιστο της έντασης του φαινομένου παρατηρείται κατά τις μεσημεριανές ή απογευματινές ώρες ο ρυθμός εξαφάνισης των μικρών αερολυμάτων είναι μεγαλύτερος. Το φαινόμενο παρατηρείται εντονότερα τους καλοκαιρινούς μήνες ενώ τους χειμερινούς δεν παρατηρείται. Με τη χρήση ενός αριθμητικού μοντέλου δείχθηκε ότι ο μηχανισμός που ευθύνεται για την εμφάνιση του δεύτερου προτύπου είναι η συμπύκνωση ατμών θεικού οξέως στην επιφάνεια

των μικρών σωματιδίων σε συνδυασμό με τη μεταξύ τους συσσωμάτωση ενώ το πρώτο πρότυπο, ελλείπει ικανών συγκεντρώσεων του θειικού οξέως κατά τη διάρκεια της νύχτας, αποδίδεται σε κάποια άλλη, αδιευκρίνιστη προς το παρόν, ημιπτητική ένωση. Για πρώτη φορά επίσης παρατηρήθηκαν φαινόμενα σχηματισμού νέων σωματιδίων στο θαλάσσιο στρώμα ανάμιξης στην περιοχή ως ένα επαναλαμβανόμενο φαινόμενο. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι αν και στη διεθνή βιβλιογραφία τέτοια φαινόμενα παρατηρούνται κατά τη διάρκεια της ημέρας (πλην δύο περιπτώσεων) στη Φινοκαλιά παρατηρήθηκαν και νυκτερινά επεισόδια. Και στις δύο περιπτώσεις πάντως, φαίνεται ότι τέτοια φαινόμενα λαμβάνουν χώρα όταν οι αέριες μάζες μεταφέρονται στην περιοχή μέσω διεργασιών μεγάλης κλίμακας και διεισδύουν στο στρώμα ανάμιξης από ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας. Τα ημερήσια φαινόμενα σχηματισμού νέων σωματιδίων είναι συχνότερα τους χειμερινούς μήνες ενώ τα νυκτερινά είναι συχνότερα τους καλοκαιρινούς.

Στο δεύτερο μέρος αυτής της εργασίας μελετήθηκαν οι οπτικές ιδιότητες των αιωρούμενων σωματιδίων και πιο συγκεκριμένα ο συντελεστής σκέδασης και ο συντελεστής απορρόφησης και παρουσιάστηκαν δεδομένα για την περίοδο 2003–2006. Οι μέγιστες τιμές του συντελεστή σκέδασης παρατηρούνται τους καλοκαιρινούς μήνες ενώ οι ελάχιστες κατά τη διάρκεια του χειμώνα σε συμφωνία με τον ετήσιο κύκλο που παρουσιάζουν οι συγκεντρώσεις του θειικού αμμωνίου και της οργανικής ύλης στη σωματιδιακή ύλη ενώ οι δευτερεύουσες κορυφές που παρουσιάζονται τις μεταβατικές περιόδους αποδίδονται σε επεισόδια μεταφοράς ορυκτογενούς σκόνη. Η υγροσκοπική αύξηση του μεγέθους των αερολυμάτων φαίνεται να παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στον καθορισμό των οπτικών τους ιδιοτήτων, καθώς για υγροσκοπικά σωματίδια και σε πολύ υψηλές υγρασίες ο συντελεστής σκέδασης υπερδιπλασιάζεται σε σχέση με τις ξηρές συνθήκες. Επικεντρώνοντας το ενδιαφέρον μας σε μια μεμονωμένη περίοδο καταφέραμε να ανακατασκευάσουμε το συντελεστή σκέδασης θεωρώντας ότι τα μόνα συστατικά που σκεδάζουν είναι η οργανική ύλη και το θειικό αμμώνιο τόσο για υγρές όσο και για ξηρές συνθήκες με ικανοποιητική ακρίβεια.

Ο συντελεστής απορρόφησης παρουσιάζει μέγιστες τιμές το καλοκαίρι με ένα δευτερεύον μέγιστο στην αρχή της άνοιξης και τις ελάχιστες το χειμώνα με ένα τοπικό ελάχιστο στις αρχές του καλοκαιριού σε συμφωνία με τον ετήσιο κύκλο του μαύρου άνθρακα στην ατμόσφαιρα. Στις περιόδους όμως όπου παρατηρούνται φαινόμενα μεταφοράς ορυκτής σκόνης από την Αφρική προς τη λεκάνη της Μεσογείου, τα σωματίδια σκόνης αν και δεν απορροφούν έντονα στα μεγάλα μήκη κύματος μπορούν να αυξήσουν κατακόρυφα την απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας σε μικρά μήκη κύματος.

Στο τρίτο μέρος αυτής της εργασίας μελετήθηκε η μεταφορά ορυκτογενούς σκόνης από την Β. Αφρική προς την Ανατολική Μεσόγειο καθώς κατά τη διάρκεια τέτοιων επεισοδίων αλλάζουν άρδην οι συνήθειες ιδιότητες της ατμόσφαιρας. Τα σωματίδια ορυκτογενούς σκόνης φτάνουν στην Κρήτη κυρίως όταν οι πνέοντες άνεμοι έχουν νότια προέλευση. Η ανάλυση των οπισθοπορειών των αερίων μαζών που έφταναν στην Κρήτη όταν έπνεαν νότιοι άνεμοι σε ύψος 1000 και 3000 m και για την περίοδο 2000- 2005 έδειξε ότι η σκόνη μπορεί να μεταφέρεται στην περιοχή είτε ταυτόχρονα μέσω της ελεύθερης τροπόσφαιρας και μέσα στο επιφανειακό στρώμα ανάμιξης (Κατακόρυφα Εκτεταμένη Μεταφορά (Vertically Extended Transport – VET)) ή αρχικά πάνω από το στρώμα ανάμιξης με τα βαρύτερα σωματίδια να φτάνουν στην επιφάνεια μετά από περίπου μία ημέρα. (Μεταφορά μέσω Ελεύθερης Τροπόσφαιρας (Free Tropospheric Transport – FTT)). Και οι δύο τρόποι μεταφοράς παρουσιάζουν εποχικές διακυμάνσεις στη συχνότητα εμφάνισής τους, το φθινόπωρο και το χειμώνα παρατηρείται συχνότερα η μεταφορά τύπου VET, το καλοκαίρι η μεταφορά τύπου FTT είναι συχνότερη και την άνοιξη παρατηρούνται εξίσου και οι δύο τύποι. Σε ετήσια βάση πάντως οι δύο τύποι μεταφοράς συνεισφέρουν το ίδιο στη μεταφορά σωματιδίων σκόνης προς την Ανατολική Μεσόγειο.

Κατά τη διάρκεια επεισοδίων τύπου VET παρατηρήθηκε σημαντική συσχέτιση των δορυφορικών μετρήσεων από τον αισθητήρα TOMS με τις επιφανειακές μετρήσεις και γενικά οι δορυφορικές μετρήσεις κρίνονται επαρκείς για το χαρακτηρισμό του σωματιδιακού φορτίου πάνω από την Ανατολική Μεσόγειο

κατά τη διάρκεια επεισοδίων μεταφοράς σκόνης. Σημαντική συσχέτιση παρατηρήθηκε επίσης ανάμεσα στο σωματιδιακό οπτικό πάχος και τη σωματιδιακή μάζα στην επιφάνεια και έτσι οι τιμές του AOT από το δίκτυο AERONET μπορούν να εκτιμηθούν από τα επίπεδα της σωματιδιακής μάζας στην επιφάνεια. Γενικά, οι επιφανειακές μετρήσεις κρίνονται απαραίτητες για την αξιολόγηση των τηλεσκοπικών μεθόδων παρατήρησης και αποτελούν ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για τη μελέτη της επίδρασης των αιωρούμενων σωματιδίων στο κλίμα.

Η κατανόηση των μηχανισμών παραγωγής και μεταφοράς των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα της ανατολικής Μεσογείου είναι θεμελιώδους σημασίας για την εκτίμηση της επίδρασής τους στο κλίμα και η συνέχιση της μελέτης των φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων στην περιοχή της Φινοκαλιάς είναι δυνατόν να μας παράσχει χρήσιμες πληροφορίες για την κλιματολογία της ευρύτερης περιοχής. Σημαντικές πρόοδοι μπορούν να επιτευχθούν:

- Με τη μελέτη των φαινομένων σχηματισμού νέων σωματιδίων χρησιμοποιώντας διατάξεις με μεγαλύτερη διακριτικότητα στην περιοχή πυρηνοποίησης και την ταυτόχρονη ανίχνευση πρόδρομων ημιπτητικών ενώσεων.
- Με τη διαρκή καταγραφή των σωματιδιακών κατανομών σε ετήσια βάση ώστε να σχηματιστεί πλήρης εικόνα της ετήσιας διακύμανσής τους.
- Με την ενδεδειγμένη μελέτη των σωματιδιακών κατανομών τους καλοκαιρινούς μήνες σε συνδυασμό με παράλληλες μετρήσεις θειικού οξέως και άλλων ημιπτητικών ενώσεων για την πλήρη κατανόηση του μηχανισμού έκλειψης των αιωρούμενων σωματιδίων
- Με τη μελέτη της υγροσκοπικότητας των αερολυμάτων και της επίδρασής της τόσο στις σωματιδιακές κατανομές όσο και στις οπτικές τους ιδιότητες

Βιβλιογραφία

- Abdalmogith, S. S., and R.M. Harrison, (2005), The Use of Trajectory Cluster Analysis to Examine the Long-Range Transport of Secondary Inorganic Aerosol in the UK, *Atmos. Environ.*, *39*, 6686-6695
- Ackerman, A. S., O. B. Toon, J. P. Taylor, D. W. Johnson, P. V. Hobbs, and R. J. Ferek, (2000), Effects of aerosols on cloud albedo: Evaluation of Twomey's parameterization of cloud susceptibility using measurements of ship tracks. *J. Atmos. Sci.*, *57*, 2684-2695, doi:10.1175/1520-0469
- Aitchison, J. and J. A. C. Brown, (1957), *The Log-normal Distribution*, Cambridge University Press.
- Alfaro, S. C., S. Lafon, J. L. Rajot, P. Formenti, A. Gaudichet, and M. Maillé, (2004), Iron oxides and light absorption by pure desert dust: An experimental study, *J. Geophys. Res.*, *109*, D08208, doi:10.1029/2003JD004374
- Andreae, M. O., and A. Gelencsér, (2006) Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, *6*, 3131-3148
- Balis, D., V. Amiridis, S. Kazadzis, A. Papayannis, G. Tsaknakis, S. Tzortzakis, N. Kalivitis, M. Vrekoussis, M. Kanakidou, N. Mihalopoulos, G. Chourdakis, C. Pérez, J. Baldasano and M. Drakakis, (2006), Optical characteristics of desert dust over the East Mediterranean during summer: a case study, *Annales Geophysicae*, *24*, 807-821
- Bardouki, H., H. Berresheim, M. Vrekoussis, J. Sciare, G. Kouvarakis, K. Oikonomou, J. Schneider and N. Mihalopoulos, (2003), Gaseous (DMS, MSA, SO₂, H₂SO₄ and DMSO) and particulate (sulfate and methanesulfonate) sulfur species over the northeastern coast of Crete, *Atmos. Chem. Phys.*, *3*, 1871-1886
- Bergin, M. H., S. E. Schwartz, R. N. Halthore, J. A. Ogren, D. L. Hlavka, (2000), Comparison of aerosol radiative properties measured at the surface with column properties determined by sun photometry for cloud-free conditions at a continental U.S. site, *J. Geophys. Res.*, *105*, 6807-6816
- Berresheim, H., C. Plass-Dülmer, T. Elste, N. Mihalopoulos, and F. Rohrer, (2003), OH in the coastal boundary layer of Crete during MINOS: Measurements and relationship with ozone photolysis, *Atmos. Chem. Phys.*, *3*, 639-649

- Bigg, E. K., (1986), Discrepancy between observation and prediction of cloud condensation nuclei, *Atmos. Res.* *20*, 81–86
- Birmili, W., H. Berresheim, C. Plass-Dülmer, T. Elste, S. Gilge, A. Wiedensohler, and U. Uhrner, (2003), The Hohenpeissenberg aerosol formation experiment (HAFEX): a long-term study including size-resolved aerosol, H₂SO₄, OH, and monoterpenes measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, *3*, 361–376
- Birmili, W., F. Stratmann, and A. Wiedensohler, (1999), Design of a DMA-Based Size Spectrometer for a Large Particle Size Range and Stable Operation, *J. Aerosol Sci.*, *30*, 549–553
- Bohren, C.F. and D.R. Huffman, (1983), Absorption and scattering of light by small particles, Wiley and sons, New York.
- Bond, T.C., T. L. Anderson, D. Campbell, (1999), Calibration and intercomparison of filter-based measurements of visible light absorption coefficient, *Aerosol Science and Technology*, *30*, 582–600
- Boucher, O., T.L. Anderson, (1995), General circulation model assessment of the sensitivity of direct climate forcing by anthropogenic sulfate aerosols to aerosol size and chemistry, *J. Geophys. Res.–Atmospheres*, *100*, (D12), 26,117–26,134
- Chiapello, I., C. Moulin and J. M. Prospero, (2005), Understanding the long-term variability of African dust transport across the Atlantic as recorded in both Barbados surface concentrations and large-scale Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) optical thickness, *J. Geophys. Res.*, *110*, D18S10, doi:10.1029/2004JD005132
- Chiapello, I., J. M. Prospero, J. Herman, and C. Hsu, (1999), Detection of mineral dust over the North Atlantic Ocean and Africa with the Nimbus 7 TOMS, *J. Geophys. Res.*, *104*, 9277– 9291
- Chourdakis, G., G. Georgoussis, K. Hondidiadis, and A. Ikonou, (2005), Monitoring Of Air Pollution Over An Urban Site Using A Mobile Backscatter Lidar System, Abstracts of the 5th International Conference on Urban Air Quality, Valencia, Spain, edited by: Sokhi, R., Milan, M., and Moussiopoulos, N., 81.
- Chuang, C.C., J.E. Penner, K. E. Grant, J. M. Prospero, G. H. Rau, and K. Kawamoto (2002), Cloud susceptibility and the first aerosol indirect forcing: sensitivity to black carbon and aerosol concentrations, *J. Geophys. Res.*, *107*, D21 (Art. No. 4564), doi:10.1029/2000JD000215

- Chung, S. H., and J. H. Seinfeld, (2002), Global distribution and climate forcing of carbonaceous aerosols, *J. Geophys. Res.*, *107*, D19, 4407, doi:10.1029/2001JD001397.
- d' Almeida, G. A., P. Koepke and E. P. Shettle, (1991), Atmospheric Aerosol: Global climatology and radiative characteristics, *A. Deepak, Hampton Va.* 561
- DeMore, W. B., S. P. Sander, D. M. Golden, R. F. Hampson, M. J. Kurylo, C. J. Howard, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb and M. J. Molina (1997), Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. *JPL Publ.* 97-4, Pasadena.
- Dentener, F. J., G. R. Carmichael, Y. Zhang, J. Lelieveld, and P. J. Crutzen, (1996), Role of mineral aerosol as a reactive surface in the global troposphere, *J. Geophys. Res.*, *101*, 22 869–22 889
- Draxler, R. R., and G. D. Hess, (1998), An overview of the HYSPLIT_4 modeling system for trajectories, dispersion and deposition, *Aust. Meteorol. Mag.*, *47*, 295– 308
- Fialho, P., A. D. A. Hansen, R. E. and Honrath, (2005), Absorption coefficients by aerosols in remote areas: A new approach to decouple dust and black carbon absorption coefficients using seven wavelength aethalometer data, *J. Aerosol Sci.*, *36*, 267–282
- Fitzgerald J. W., (1991), Marine aerosols: A review, *Atmos. Environ.*, *25*, 533-545
- Gerasopoulos E., E. Koulouri, N. Kalivitis, G. Kouvarakis, S. Saarikoski, T. Mäkelä, R. Hillamo, N. Mihalopoulos, (2007), Size-segregated mass distributions of aerosols over Eastern Mediterranean: seasonal variability and comparison with AERONET columnar size-distributions, *Atmos. Chem and Phys.*, *7*, 2551-2561
- Gerasopoulos, E., G. Kouvarakis, P. Babasakalis, M. Vrekoussis, J. P. Putaud, and N. Mihalopoulos, (2006), Origin and variability of particulate matter (PM₁₀) mass concentrations over the Eastern Mediterranean, *Atmos. Environ.*, *40*(25), 4679-4690
- Gerasopoulos, E., G. Kouvarakis, M. Vrekoussis, M. Kanakidou, N. Mihalopoulos, (2005), Ozone variability in the marine boundary layer of the Eastern Mediterranean based on 7-year observations, *Journal of Geophysical Research* *110*, D15309, doi:10.1029/2005JD005991
- Gerasopoulos., E., M. O. Andreae, C.S. Zerefos, T. W. Andreae, D. Balis, P. Formenti, P. Merlet, V. Amiridis, and C. Papastefanou, (2003), Climatological aspects of aerosol optical properties in Northern Greece, *Atmos. Chem. and Phys.*, *3*, 2025-2041

- Gill, P., T. Graedel and C. Weschler, (1983), Organic Films on Atmospheric Aerosol Particles, Fog Droplets, Cloud Droplets, Raindrops, and Snowflakes, *Reviews of Geophysics and Space Sciences*, 21, 903-920
- Hansson, H.-C., A. Wiedensohler, S. Koloutsou-Vakakis, K. Hameri and D. Orsini, (1998), NaCl Aerosol Particle Hygroscopicity Dependence on Mixing with Organic Compounds, *J. Atmos. Chem.*, 31, 321–346
- Haywood, J., and O. Boucher, (2000), Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols: A review, *Rev. Geophys.*, 38, 513–543
- Haywood, J. M., D. L. Roberts, A. Slingo, J. M. Edwards, and K. P. Shine, (1997), General circulation model calculations of the direct radiative forcing by anthropogenic sulphate and fossil-fuel soot aerosol, *J. Clim.*, 10, 1562–1577
- Haywood, J. M., and K. P. Shine, (1995), The effect of anthropogenic sulfate and soot on the clear-sky planetary radiation budget, *Geophys. Res. Lett.*, 22, 603–606
- Heintzenberg, J., A. Wiedensohler, T. M. Tuch, D. S. Covert, P. Sheridan, J. A. Ogren, J. Gras, R. Nessler, C. Kleefeld, N. Kalivitis, V. Aaltonen, R.T. Wilhelm, and M. Havlicek, (2006), Intercomparisons and Aerosol Calibrations of 12 Commercial Integrating Nephelometers of Three Manufacturers, *J. Atmos. Oceanic Technol.*, 23, 902–914
- Heintzenberg, J., (1989), Fine particles in the global atmosphere – a review, *Tellus*, 41B, 159-163
- Hess, M.,P. Koepke.,I. Schult, (1998), Optical properties of aerosols and clouds: the software package OPAC, *Bulletin of American Meteorological Society*, 79, 831–844
- Higurashi, A. and T. Nakajima, (1999), Development of a two-channel aerosol retrieval algorithm on global scale using NOAA/AVHRR, *J. Atmos. Sci.*, 56, 924–941
- Hoppel, W.A., G. M. Frick, R. E. Larson, and E. J. Mack (1990), Aerosol size distribution and optical properties found in the marine boundary layer over the Atlantic ocean, *J. Geophys. Res*, 95, 3659–3686
- Hoppel, W. A., G. M. Frick, J. W. Fitzgerald and R. E. Larson, (1994), Marine Boundary layer measurements of new particles formation and the effects non-precipitating clouds have on aerosol size distribution, *J. Geophys. Res*, 99, 14,443–14,459

- Husar, R. B. and W. R. Shu, (1975), Thermal analysis of the Los Angeles smog aerosol, *J. Appl. Meteorol.*, 14, 1558–1565
- IPCC (2007), Intergovernmental Panel on Climate Change, Climate Change 2007: Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge Univ. Press, Cambridge, United Kingdom.
- IPCC (2001), Intergovernmental Panel on Climate Change, Climate Change 2001: The Scientific Basis: Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge Univ. Press, Cambridge, United Kingdom.
- Israelevich, P. L., E. Ganor, Z. Levin and J. H. Joseph, (2003), Annual variations of physical properties of desert dust over Israel, *J. Geophys. Res.*, 108(D13), 4381, doi:10.1029/2002JD003163
- Israelevich, P. L., Z. Levin, J. H. Joseph, and E. Ganor, (2002), Desert aerosol transport in the Mediterranean region as inferred from the TOMS aerosol index, *J. Geophys. Res.*, 107(D21), 4572, doi:10.1029/2001JD002011
- Kalivitis, N., W. Birmili, M. Stock, B. Wehner, A. Massling, A. Wiedensohler, E. Gerasopoulos, and N. Mihalopoulos, (2008), Particle size distributions in the Eastern Mediterranean troposphere, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 8, 6571–6601
- Kalivitis, N., E. Gerasopoulos, M. Vrekoussis, G. Kouvarakis, N. Kubilay, N. Hatzianastassiou, I. Vardavas, and N. Mihalopoulos, (2007), Dust transport over the eastern Mediterranean derived from Total Ozone Mapping Spectrometer, Aerosol Robotic Network, and surface measurements, *J. Geophys. Res.*, 112, D03202, doi:10.1029/2006JD007510
- Kanaya Y., Y. Komazaki, P. Pochanart, Y. Liu, H. Akimoto, J. Gao, T. Wang, and Z. Wang, (2008), Mass concentrations of black carbon measured by four instruments in the middle of Central East China in June 2006, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 8, 14957–14990
- Kaufman, Y.J. and T. Nakajima, (1993), Effect of Amazon smoke on cloud microphysics and albedo—analysis from satellite imagery, *J. Appl. Meteorol.*, 32, (4), 729–744

- Köhler, H., (1936), The nucleus in the growth of hygroscopic droplets, *Trans. Faraday Soc*, 32, 1152-1161
- Kouvarakis G., Y. Doukelis, N. Mihalopoulos, S. Rapsomanikis, J. Sciare and M. Blumthaler, (2002), Chemical, physical, and optical characterization of aerosols during PAUR II experiment, *J. Geophys. Res.*, 107 (D18), 8141, doi:10.1029/2000JD000291
- Kubilay, N., T. Oguz, and M. Kocak, (2005), Ground-based assessment of Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) data for dust transport over the northeastern Mediterranean, *Global Biogeochem. Cycles*, 19, GB1022, doi:10.1029/2004GB002370
- Kubilay, N., T. Cokacar, and T. Oguz, (2003), Optical properties of mineral dust outbreaks over the northeastern Mediterranean., *J. Geophys. Res.* 108(D21), 4666, doi:10.1029/2003JD003798
- Kulmala, M., H. Vehkamäki, T. Petäjä, M. Dal Maso, A. Lauri, V.-M Kerminen, et al., (2004), Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: A review of observations, *J. Aerosol Sci.*, 35, 143–176
- Kulmala, M., L. Pirjola, and J. M. Mäkelä, (2000), Stable sulphate clusters as a source of new atmospheric particles, *Nature*, 404, 66–69
- Kulmala, M., P. Korhonen, T. Vesala, H.-C. Hansson, K. J. Noone, and B. Svenningsson, (1996), The effect of hygroscopicity on cloud droplet formation, *Tellus*, 48B, 347–360
- Kulmala, M., and A. Laaksonen, (1990), Binary nucleation of water-sulfuric acid system: Comparison of classical theories with different H₂SO₄ saturation vapor pressures, *J. Chem. Phys.*, 93, 696-701
- Lazaridis M., K. Eleftheriadis, J. Smolik, I. Colbeck, G. Kallos, Y. Drossinos, V. Zdimas, Z. Vecse M. ra, N. Mihalopoulos and P. Mikuska, (2006), Dynamics of fine particles and photo-oxidants in the Eastern Mediterranean (SUB-AERO), *Atmosph. Environ.*, 40 (32), 6214-6228
- Lee, S.-H., L. -H. Young, D. R. Benson, T. Suni, M. Kulmala, H. Junninen, T. L. Campos, D. C. Rogers, and J. Jensen, (2008), Observations of Nighttime NPF in the Troposphere, *J. Geophys. Res.*, 113, D10210, doi:10.1029/2007JD009351

- Lelieveld, J., H. Berresheim, S. Borrmann, P. J. Crutzen, F. J. Dentener, H. Fischer, J. Feichter, P. J. Flatau, J. Heland, R. Holzinger, R. Korrman, M. G. Lawrence, Z. Levin, K. M. Markowicz, N. Mihalopoulos, A. Minikin, V. Ramanathan, M. de Reus, G. J. Roelofs, H. A. Scheeren, J. Sciare, H. Schlager, M. Schultz, P. Siegmund, B. Steil, E. G. Stephanou, P. Stier, M. Traub, C. Warneke, J. Williams, H. Ziereis, (2002), Global air pollution crossroads over the Mediterranean, *Science*, 298, 794–799
- Levin, Z., E. Ganor and V. Gladstein, (1996), The effects of desert particles coated with sulfate on rain formation in the eastern Mediterranean, *J. Appl. Meteorol.*, 35 (9), 1511–1523
- Liakakou, E., M. Vrekoussis, B. Bonsang, Ch. Donousis, M. Kanakidou and N. Mihalopoulos, (2007), Isoprene above the Eastern Mediterranean: seasonal variation and contribution to the oxidation capacity of the atmosphere, *Atmos. Envi.*, 41, 1002–1010
- Lide, D. R., (1991) CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc, USA
- Liou C., I.E. Penne, C. Chuan, J. J. Walton, H. Edelman, H. Cachier, (1996) A global three dimensional model study of carbonaceous aerosol, *Journal of Geophysical Research*, 101
- Liou C., H. Cachier and S.G. Jennings, (1993), Optical and thermal measurements of black carbon aerosol content in different environments: variation of the specific attenuation cross-section, σ , *Atmos. Envi.*, 27A, 1203–1211
- Malm, W. C., D. E. Day, S. M. Kreidenweis, J. L. Collett, and T. Lee, (2003), Humidity-dependent optical properties of fine particles during the Big Bend Regional Aerosol and Visibility Observational Study, *J. Geophys. Res.*, 108 (D29), 4279, doi:10.1029/2002JD002998
- Markowicz, K. M., P. J. Flatau, M. V. Ramana, P. J. Crutzen, and V. Ramanathan, (2002), Absorbing Mediterranean aerosols lead to a large reduction in the solar radiation at the surface, *Geophys. Res. Lett.*, 29, doi:10.1029/2002GL015767
- Massling A., M. Stock, A. Wiedensohler, (2005), Diurnal, weekly, and seasonal variation of hygroscopic properties of submicrometer urban aerosol particles, *Atmos. Envi.*, 39, 3911 – 3922

- Mertes, S., D. Bernd, A. Schwarzenboeck, (2004), Quantification of graphitic carbon in atmospheric aerosol particles by Raman spectroscopy and first application for the determination of mass absorption efficiencies, *Journal of Aerosol Science*, 35, 347 – 361
- Mie, G., (1908), Optics of Turbid Media, *Ann.Physik*, [4] 25, 377
- Mihalopoulos, N., V.M., Kerminen, M., Kanakidou, H., Berresheim, J., Sciare, (2007), Formation of particulate sulfur species (sulfate and methanesulfonate) during summer over the Eastern Mediterranean: A modeling approach, *Atmos. Envi.*, 41, 6860 – 6871
- Moenkkoenen, P., I. K. Koponen, K. E. J. Lehtinen, R. Uma, D. Srinivasan, K. Hämeri, and M. Kulmala, (2004), Death of nucleation and Aitken mode particles: Observations at extreme atmospheric conditions and their theoretical explanation, *J. Aeros. Sci.*, 35 (6), 781-787
- Moulin, C., and I. Chiapello, (2004), Evidence of the control of summer atmospheric transport of African dust over the Atlantic by Sahel sources from TOMS satellites (1979–2000), *Geophys. Res. Lett.*, 31, L02107, doi:10.1029/2003GL018931
- Moulin, C., C. E. Lambert, U. Dayan, V. Masson, M. Ramonet, P. Bousquet, M. Legrand, Y. J. Balkanski, W. Guelle, B. Marticorena, G. Bergametti, and F. Dulac, (1998), Satellite climatology of African dust transport in Mediterranean atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 103, 13,137– 13,144
- Nessler R., E. Weingartner, U. Baltensperger, (2005), Effect of humidity on aerosol light absorption and its implications for extinction and the single scattering albedo illustrated for a site in the lower free troposphere, *Journal of Aerosol Science*, 36, 8, 958-972
- O’ Dowd, C. D., P. Aalto, K. Hämeri, M. Kulmala and T. Hoffmann, (2002), Atmospheric particles from organic vapors, *Nature*, 416, 497–498
- Penner, J. E., C. C. Chuang, and C. Liousse, (1996), The contribution of carbonaceous aerosols to climate change, *Nucleation and Atmospheric Aerosols*, 759-769
- Penner, J. E., R. Dickinson, and C. O’Neill, (1992), Effects of aerosol from biomass burning on the global radiation budget, *Science*, 256, 1432-1434
- Petäjä, T., V.-M. Kerminen, M. Dal Maso, H. Junninen, I. K. Koponen, T. Hussein, P. P. Aalto, S. Andronopoulos, D. Robin, K. Hämeri, J. G. Bartzis, and M. Kulmala, (2007) Sub-micron atmospheric aerosols in the surroundings of Marseille and Athens:

- physical characterization and new particle formation, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 2705-2720
- Peters, T. M. and D. Leith, (2003), Concentration measurement and counting efficiency of the aerodynamic particle sizer 3321, *J. Aerosol Sci.*, 34, 627–634
- Prospero, J. M., P. Ginoux, O. Torres, S. Nicholson, and T. Gill, (2002), Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the Nimbus 7 Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) absorbing aerosol product, *Rev. Geophys.*, 40 (1), 1002, doi:10.1029/2000RG000095
- Putaud, J., P., F. Raes, R. Van Dingenen, U. Baltensperger, E. Brüggemann, M.-C. Facchini, S. Decesari, S. Fuzzi, R. Gehrig, C. Hüglin, P. Laj, G. Lorbeer, W. Maenhaut, N. Mihalopoulos, K. Müller, X. Querol, S. Rodriguez, J. Schneider, G. Spindler, H. ten Brink, K. Tørseth and A. Wiedensohler, (2005), A European aerosol phenomenology-2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, *Atmosph. Environ.*, 38, 2579 – 2595
- Ramanathan, V. and G. Carmichael, (2008), Global and regional climate changes due to black carbon, *Nature Geoscience*, 1, 221-227
- Ramanathan, V., et al., (2001), The Indian Ocean experiment: an integrated assessment of the climate forcing and effects of the great Indo-Asian haze, *J. Geophys. Res.*, 106(D22),28371 -28398
- Rosen H., A. D. A. Hansen, R. L. Dod, L. A. Gundel and T. Novakov, (1982), Graphitic carbon in urban environments and the arctic. In: G.T. Wolff and R.L. Klimisch, Editors, *Particulate Carbon*, Plenum Press, New York.
- Sciare, J., K. Oikonomou, O. Favez, E. Liakakou, Z. Markaki, H. Cachier, and N. Mihalopoulos, (2008), Long-term measurements of carbonaceous aerosols in the Eastern Mediterranean: evidence of long-range transport of biomass burning, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 5551-5563
- Sciare, J., K. Oikonomou, H. Cachier, N. Mihalopoulos, M. O. Andreae, W. Maenhaut, and R. Sarda-Estève, (2005), Aerosol mass closure and reconstruction of the light scattering coefficient over the Eastern Mediterranean Sea during the MINOS campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2253-2265
- Seinfeld J. H and S. P. Pandis, (1998), *Atmospheric Chemistry and Physics : From air pollution to climate change*, John Wiley and sons, inc.

- Shulman, M.L., M.C. Jacobson, R.J. Charlson, R.E. Synovec and T.E. Young, (1996), Dissolution behavior and surface tension effects of organic compounds in nucleating cloud droplets, *Geophys. Res. Letters*, *23*, 277-280
- Sokolik, I. N., and O. B. Toon (1999), Incorporation of mineralogical composition in two models of the radiative properties of mineral aerosol from UV to IR wavelengths, *J. Geophys. Res.*, *104*, 9423-9444
- Tang, I. N. and H. R. Munkelwitz, (1994), Water activities, densities and refractive indices of aqueous sulfates and sodium nitrate droplets of atmospheric importance, *J. Geophys. Res.*, *99*, 18801 – 18808
- Torres, O., P. K. Bhartia, J. R. Herman, Z. Ahmad, and J. Gleason, (1998), Derivation of aerosol properties from satellite measurements of backscattered ultraviolet radiation: Theoretical basis, *J. Geophys. Res.*, *103*, 17,099–17,110
- Turpin, B. J., and H.-J. Lim, (2001) Species Contributions to PM_{2.5} Mass Concentrations: Revisiting Common Assumptions for Estimating Organic Mass, *Aerosol Sci. Technol.*, *35*, 602–610
- Vehkamäki, H, M. Kulmala, I. Napari, K. E. J. Lehtinen, C. Timmreck, M. Noppel and A. Laaksonen, (2002), An improved parameterization for sulfuric acid–water nucleation rates for tropospheric and stratospheric conditions, *J. Geophys. Res.*, *107*, 4622, doi:10.1029/2002JD002184
- Van Dingenen, R. et al.,(2004), A European aerosol phenomenology-1: physical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, *Atmosp. Environ.*, *38*, 2561 – 2577
- Van Dingenen, R., J.-P. Putaud, S. Martins-Dos Santos, and F. Raes, (2005), Physical aerosol properties and their relation to air mass origin at Monte Cimone (Italy) during the first MINATROC campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, *5*, 2203-2226
- Vinoj, V., S.K. Satheesh, (2004), Direct and indirect radiative effects of sea-salt aerosols over Arabian Sea, *Current Science* *86* (10), 1381–1390
- Vrekoussis, M., E. Liakakou, M. Kocak, N. Kubilay, K. Oikonomou, J. Sciare, and N. Mihalopoulos, (2005), Seasonal variability of optical properties of aerosols in the Eastern Mediterranean, *Atmosp. Environ.*, *39*, 7083-7094

- Weber, R. J., J. Marti, P. H. McMurry, F. L. Eisele, D. J. Tanner, A. Jefferson (1997), Measurement of new particle formation and ultrafine particle growth rates at a clean continental site, *J. Geophys. Res.* *102*, 4375–4385
- Wehner, B. and A. Wiedensohler, (2002), Long term measurements of submicrometer urban aerosols: statistical analysis for correlations with meteorological conditions and trace gases, *Atmos. Chem. Phys. Discussions* *2*, 1699–1733
- Wiedensohler, A., H.-C. Hansson, D. Orsini, M. Wendisch, F. Wagner, K. N. Bower, T. W. Choularton, M. Wells, M. Parkin, A. Acker, W. Wieprecht, M. C. Fachini, J. A. Lind, S. Fuzzi, B. G. Arends and M. Kulmala, (1997), Night-time formation and occurrence of new particles associated with orographic clouds, *Atmos. Environ.*, *31*, 2545-2559
- Winklmayr, W., G. P. Reischl, A. O. Linde, and A. Berner, (1991), A New Electromobility Spectrometer For the Measurement of Aerosol Size Distributions in the Size Range from 1 to 1000 nm., *J. Aerosol Sci.*, *22*, 289-296
- Whitby K.T., (1978), The physical characteristics of sulfur aerosols. *Atmosph. Environ.*, *12*, 135-159
- Yu, F., and R. P. Turco, (2000), Ultrafine aerosol formation via ion-mediated nucleation, *Geophys. Res. Lett.*, *27*, 883 886