

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

*ΣΥΝΕΙΣΦΟΡΑ ΤΩΝ ΝΙΤΡΙΚΩΝ ΡΙΖΩΝ ΣΤΗΝ  
ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ  
ΤΗΣ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗΣ ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ*

ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ  
ΒΡΕΚΟΥΣΗΣ ΜΙΧΑΛΗΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ – ΙΟΥΝΙΟΣ 2002



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

THE CONTRIBUTION OF NITRATE RADICALS  
TO THE OXIDIZING CAPACITY OF THE  
EASTERN MEDITERRANEAN ATMOSPHERE

MASTER THESIS  
VREKOUSSIS MIHALIS

HERAKLION – JUNE 2002



## Τα μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής

Πανεπιστήμιο Κρήτης

**Κανακίδου Μαρία**

Επίκουρη Καθηγήτρια Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης  
Επιβλέπουσα Καθηγήτρια

**Μιχαλόπουλος Νικόλαος**

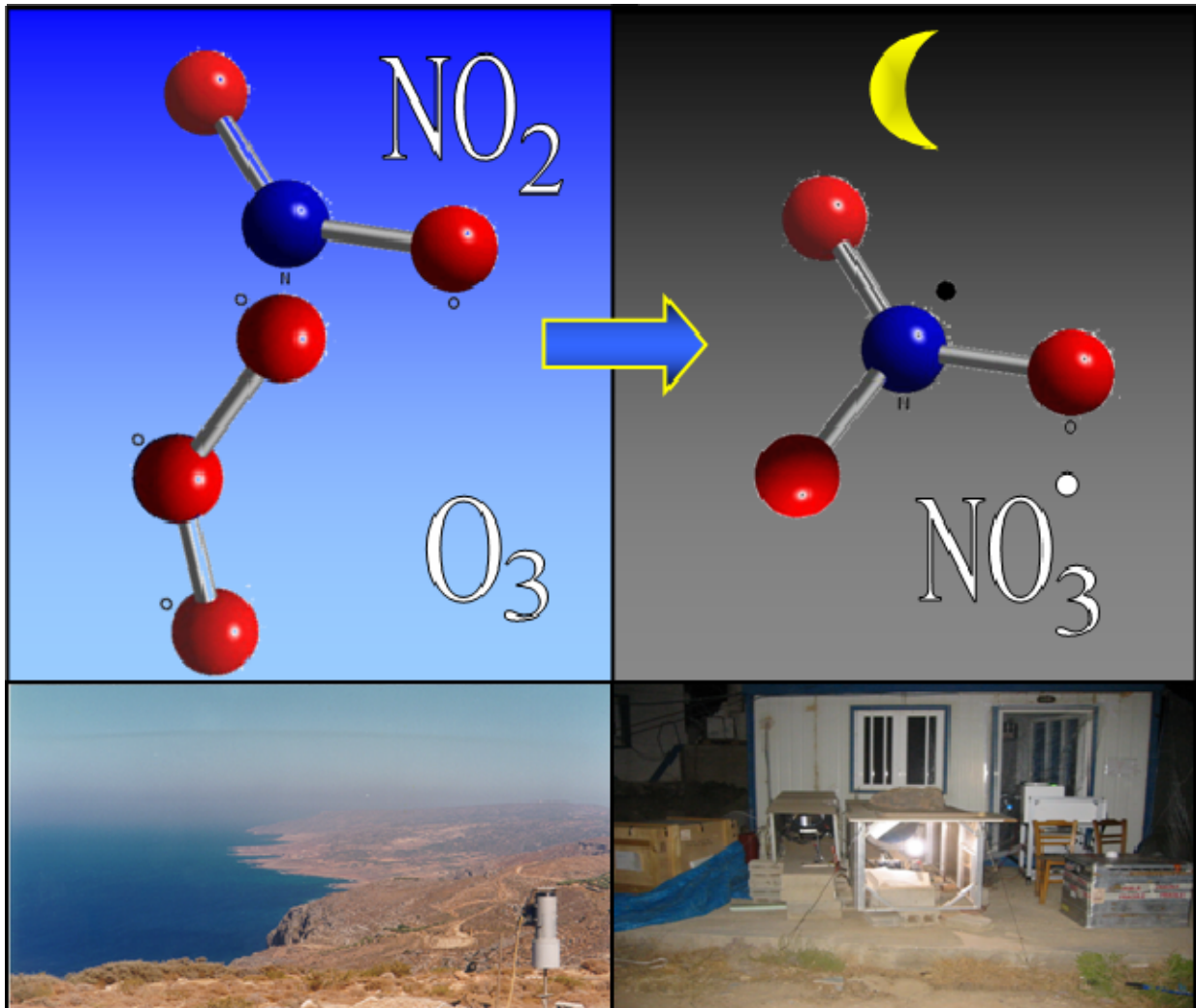
Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

**Στεφάνου Ευριπίδης**

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης



ΣΥΝΕΙΣΦΟΡΑ ΤΩΝ ΝΙΤΡΙΚΩΝ ΡΙΖΩΝ  
ΣΤΗΝ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ  
ΤΗΣ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗΣ ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ







<b>1<sup>ο</sup> Κεφάλαιο</b> .....	1
<i>Σκοπός της διατριβής - Περιληψη</i> .....	1
<b>Abstract</b> .....	3
<b>2<sup>ο</sup> Κεφάλαιο</b> .....	5
<b>Θεωρητικό εδάφιο</b> .....	5
2.1 Χημεία της τροπόσφαιρας – συνοπτική περιγραφή.....	7
2.2 Ελεύθερες ρίζες – Υδροξύλιο (OH).....	8
2.3 Νιτρικές ρίζες (NO <sub>3</sub> ). .....	11
2.3.1 Ομογενείς αντιδράσεις των ριζών NO <sub>3</sub> .....	12
-Αντίδραση με μονοξειδίο του αζώτου.....	12
-Αντιδράσεις με υδρογονάνθρακες.....	13
-Αντίδραση με διοξειδίο του αζώτου - σχηματισμός πεντοξειδίου του αζώτου .....	14
2.3.2 Ετερογενείς αντιδράσεις των νιτρικών ριζών .....	15
2.3.3 Ξηρή και υγρή εναπόθεση.....	16
2.4 Όζον (O <sub>3</sub> ).....	18
<b>3<sup>ο</sup> Κεφάλαιο</b> .....	19
<b>Πειραματικό εδάφιο -Αναλυτικές τεχνικές</b> .....	19
Εισαγωγή.....	19
3.1 Κριτήρια επιλογής τεχνικών ατμοσφαιρικών μετρήσεων.....	19
3.2 Φασματοσκοπία απορρόφησης.....	20
3.3 Φασματοσκοπία διαφορικής οπτικής απορρόφησης (DOAS).....	22
3.4 DOAS – οργανολογία.....	26
3.4.1 Πηγές φωτός .....	26
3.4.2 Οπτικά μέρη του DOAS.....	27
3.4.3 Μηχανικά και ηλεκτρονικά μέρη του DOAS .....	28
Ρότορες.....	28
Φασματοφωτόμετρο.....	29
Ανιχνευτής.....	30
Σύστημα ψύξης.....	31
Αντλία κενού.....	31
Υπολογιστής.....	31
3.5 Διαδικασία ανάλυσης αποτελεσμάτων- DOAS .....	32
3.5.1 Βαθμονόμηση UV-VIS.....	32
3.5.2 Ηλεκτρονικός θόρυβος, φάσμα Fraunhofer, φάσμα λάμπας Xe.....	34
3.5.3 Πρότυπα φάσματα και ανάλυση φασμάτων.....	35
3.5.4 Ανάλυση των φασμάτων για τον προσδιορισμό των νιτρικών ριζών.....	36
3.6 Βοηθητικές μετρήσεις.....	38
3.6.1 Αζωτοϋδρες ενώσεις (NO, NO <sub>y</sub> , NO <sub>2</sub> , NO <sub>3</sub> , HNO <sub>3</sub> ) .....	38
3.6.2 Όζον (O <sub>3</sub> ) .....	40
3.6.3 Μετεωρολογία.....	41
3.6.3 Σταθερές φωτόλυσης διοξειδίου του αζώτου (JNO <sub>2</sub> ) και όζοντος (JO <sup>1</sup> D).....	41
3.6.4 Ραδόνιο-222 ( <sup>222</sup> Rn).....	42

3.7 Περιγραφή φυσικοχημικού υπολογιστικού μοντέλου 0 διαστάσεων (0D).....	42
<b>4<sup>ο</sup> Κεφάλαιο</b> .....	45
<i>Ο ρόλος των νιτρικών ριζών στην οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας της ανατολικής Μεσογείου</i> .....	45
Εισαγωγή.....	45
4.1 Περιγραφή πειράματος.....	48
4.2 Αποτελέσματα και συζήτηση.....	49
4.2.1 Χρονοσειρές των NO <sub>3</sub> , OH και O <sub>3</sub> καθώς και άλλων ενώσεων κατά τη διάρκεια του προγράμματος μετρήσεων MINOS.....	49
4.2.2 Ημερήσια διακύμανση των NO <sub>3</sub> , OH και O <sub>3</sub> κατά τη διάρκεια του MINOS.....	53
4.3 Οξείδωση DMS και άλλων VOC από τις νιτρικές ρίζες.....	54
4.4 Αποτελέσματα μοντέλου.....	58
4.4.1 Εκτίμηση των επιπέδων των OH μέσω του φυσικοχημικού μοντέλου 0 διαστάσεων.....	59
4.5 Οξειδωτική ικανότητα των OH, NO <sub>3</sub> και O <sub>3</sub> και χρόνοι αποικοδόμησης των VOC.....	60
4.6 Σύντομη σύνοψη.....	68
<b>Βιβλιογραφία</b> .....	67
<i>Παράρτημα 1</i> .....	81
Σταθερές αντιδράσεων των νιτρικών ριζών και του νιτρικού οξέος στην ατμόσφαιρα.....	81
<i>Παράρτημα 2</i> .....	83
Περιγραφή κώδικα Facsimile του 0-D μοντέλου.....	83

---

# 1<sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟ

## Σκοπός της εργασίας - Περίληψη

Είναι γνωστό πως οι νιτρικές ρίζες ( $\text{NO}_3$ ) διαδραματίζουν ένα σημαντικό ρόλο στην ατμοσφαιρική χημεία. Βρέθηκε πως στις περισσότερες περιπτώσεις, δύο ρίζες, οι ρίζες υδροξυλίου (OH) κατά τη διάρκεια της ημέρας και οι νιτρικές ρίζες κατά τη διάρκεια της νύκτας, ρυθμίζουν την οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας, αντιδρώντας με ένα πλήθος πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC). Παρόλα αυτά οι μετρήσεις των ριζών αυτών αποδείχτηκε πολύ δύσκολη εξαιτίας της αυξημένης δραστηριότητάς τους αλλά και της χαμηλής συγκέντρωσής τους. Οι λόγοι αυτοί συντελούν στο να αποτελούν οι ενώσεις αυτές ένα ανοικτό ερωτηματικό για την σχετική συνεισφορά τους στην οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας.

Παράλληλες μετρήσεις και των δύο ριζών έγιναν, για πρώτη φορά, σε παραθαλάσσιες περιοχές της Νοτίου Ευρώπης. Οι μετρήσεις αυτές έγιναν κατά τη διάρκεια του προγράμματος MINOS (25 Ιουλίου 2001 – 18 Αυγούστου 2001). Η νιτρικές ρίζες μετρήθηκαν με Φασματοσκοπία Διαφορικής Οπτικής Απορρόφησης (DOAS) συνολικής απόστασης 10.4 km. Οι ρίζες υδροξυλίου μετρήθηκαν με φασματογραφία μάζας χημικού ιονισμού. Κυμάνθηκαν από λιγότερο του  $10^5 \text{ molecules}\cdot\text{cm}^{-3}$  κατά τη διάρκεια της νύκτας μέχρι και  $2.9\cdot 10^7 \text{ molecules}\cdot\text{cm}^{-3}$  με μέση τιμή που προσδιορίστηκε στα  $4.6\cdot 10^6 \text{ molecules}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Οι νιτρικές ρίζες κυμάνθηκαν από  $3\cdot 10^7 \text{ molecules}\cdot\text{cm}^{-3}$  έως και  $90\cdot 10^7 \text{ molecules}\cdot\text{cm}^{-3}$  (την 12 Αυγούστου) με μέση τιμή ίση με  $11\cdot 10^7 \text{ molecules}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Στην εργασία αυτή παρουσιάζονται λεπτομερώς οι μετρήσεις των ριζών  $\text{NO}_3$ . Ακόμα παρουσιάζεται η συσχέτιση τους με μετεωρολογικά δεδομένα (σχετική υγρασία, θερμοκρασία, ταχύτητα και διεύθυνση ανέμου) καθώς επίσης και η σχετική συνεισφορά τους στην αποικοδόμηση ενώσεων όπως το διμέθυλοσουλφίδιο.

Η έρευνα εμπεριείχε προσομοιώσεις με ένα υπολογιστικό φυσικοχημικό μοντέλο 0 διαστάσεων το οποίο αφού αξιολογήθηκε για την ορθή προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων, χρησιμοποιήθηκε για την απάντηση ερωτημάτων τα οποία δεν ήταν δυνατόν να διαφωτιστούν πειραματικά. Για παράδειγμα το

μοντέλο χρησιμοποιήθηκε για την πρόγνωση σε 24ωρη και μηνιαία βάση των ριζών υδροξυλίου, ένωση που είναι απαραίτητη για την εκτίμηση της σχετικής συνεισφοράς των νιτρικών ριζών στην οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας.

---

---

## Abstract

---

---

Free radicals are known to play an important role in atmospheric chemistry. It has been found that in most cases two radicals, the hydroxyl (OH) radical during daytime and the nitrate ( $\text{NO}_3$ ) during nighttime, by reacting with an important number of Volatile Organic Compounds (VOC) regulate the oxidation capacity of the atmosphere. However, measurements of OH and  $\text{NO}_3$  have been proven difficult due to the high reactivity and the low concentration of these radicals. Consequently the relative contribution of these two radicals to the oxidation capacity of the atmosphere is still an open question.

Simultaneous measurements of both radicals have been performed, for the first time to our knowledge, in a marine location in the southern Europe during the MINOS campaign (28 July - 18 August 2001). Nitrate radical was measured using the Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS) operating with a light path totaling 10.4 km. Hydroxyl radical was measured by Chemical Ionization Mass-Spectrometer. OH radical ranges from less than  $10^5$  molecules $\cdot\text{cm}^{-3}$  during night up to  $2.9 \cdot 10^7$  molecules $\cdot\text{cm}^{-3}$  with a mean value of  $5.6 \cdot 10^6$  molecules $\cdot\text{cm}^{-3}$ .  $\text{NO}_3$  radical ranges from less than  $3 \cdot 10^7$  molecules $\cdot\text{cm}^{-3}$  up to  $90.1 \cdot 10^7$  molecules $\cdot\text{cm}^{-3}$  (on 12th of August) with an average value of  $11.3 \cdot 10^7$  molecules $\cdot\text{cm}^{-3}$ .

The observed  $\text{NO}_3$  mixing ratios are presented in details. Their correlation with meteorological data obtained at the Finokalia station is investigated. The relative contribution of  $\text{NO}_3$  to the degradation process of dimethylsulfide (DMS), which is a very important marine biological source of Sulphur, is also presented.

The current study was supported by an arithmetic box model which was firstly evaluated for its consistency with the experimental data. Afterwards it has been used to calculate parameters such as the OH radicals, a key species with a major contribution to the oxidizing capacity of the atmosphere, which is difficult to be monitored continuously,.

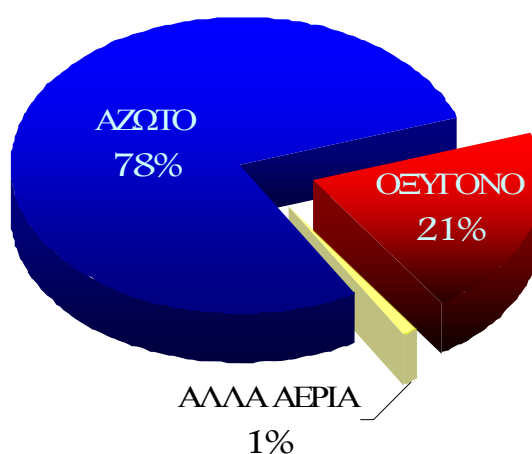


## 2<sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟ

### Θεωρητικό εδάφιο

Η μελέτη της ατμοσφαιρικής χημείας ως επιστημονικός κλάδος της χημείας έχει τις ρίζες της στις αρχές του 18<sup>ου</sup> αιώνα. Ενώσεις όπως το οξυγόνο, το άζωτο, το νερό, το διοξείδιο του άνθρακα και τα ευγενή αέρια αποτελούσαν το πρωταρχικό αντικείμενο μελέτης της εποχής αυτής (MEGIE, 1989).

Αργότερα, στα τέλη του 19<sup>ου</sup>-αρχές του 20<sup>ου</sup> αιώνα η προσοχή των επιστημόνων στράφηκε προς τα αέρια εξαιρετικά χαμηλών συγκεντρώσεων τα αποκαλούμενα ιχνοστοιχεία, που αποτελούν λιγότερο του 1% της χημικής σύστασης της ατμόσφαιρας (εικόνα 2.1). Ο λόγος ανάμειξης των αερίων αυτών στην ατμόσφαιρα κυμαίνεται σε επίπεδα κατώτερα του 1 ppm (ένα μέρος ανά εκατομμύριο μέρη αέρα ή αλλιώς 1μmol ανά mol). Παρά τη μικρή συμμετοχή τους στην ατμοσφαιρική σύσταση η περιβαντολογική σημασία τους είναι μεγάλη. Σημαντικά φαινόμενα που είναι ικανά να επιφέρουν ακόμα και



**Εικόνα 2.1:** Χημική σύσταση των αερίων της ατμόσφαιρας



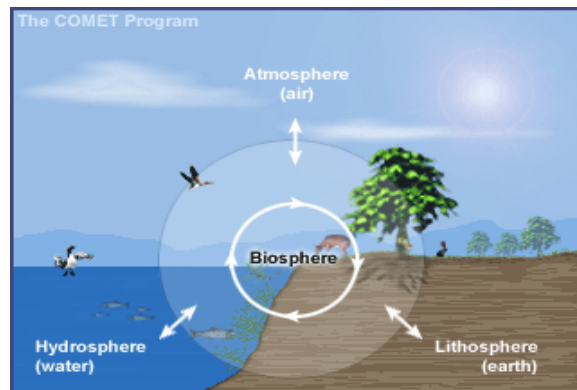
**Εικόνα 2.2:** Τροπόσφαιρα – Στρατόσφαιρα – Μεσόσφαιρα (μικρή ένθετη εικόνα) και μεταβολή του ύψους της τροπόπauσης (μεγάλη εικόνα).

θερμοκηπίου, η όξινη βροχή, η φωτοχημική ομίχλη και η τρύπα του όζοντος σχετίζονται ή ακόμα και οφείλονται στα παραπάνω αέρια. Είναι λοιπόν προφανές πως η μελέτη των αερίων ιχνοενώσεων είναι απαραίτητη για την πληρέστερη κατανόηση της χημείας που λαμβάνει χώρα τόσο στο κατώτερο στρώμα της ατμόσφαιρας την τροπόσφαιρα όσο και στην στρατόσφαιρα που

βρίσκεται πάνω από την τροπόσφαιρα και διαχωρίζεται από αυτή μέσω της τροπόπαυσης. (SEINFELD AND PANDIS, 1998), (Εικόνα 2.2).

Η τροπόσφαιρα αποτελεί το λεπτότερο τμήμα της ατμόσφαιρας που εκτείνεται ως τα 7km τον χειμώνα στις πολικές περιοχές, ως τα 17km στον ισημερινό και σε ενδιάμεσα ύψη ανάλογα με το γεωγραφικό πλάτος και την εποχή. Παρά το σχετικά μικρό όγκο της, η τροπόσφαιρα περιέχει το 90% της συνολικής μάζας της ατμόσφαιρας.

Η συγκέντρωση των ιχνοενώσεων στην ατμόσφαιρα ρυθμίζεται από ποικίλες διεργασίες: Αρχικά επιδρούν οι επιμέρους εκπομπές από την λιθόσφαιρα και τη βιόσφαιρα αλλά και τις ανθρώπινες δραστηριότητες προς την ατμόσφαιρα με μεταφορά των ενώσεων σε αυτήν. Η μεταφορά αυτή συνοδεύεται από ένα πλήθος χημικών μετατροπών αλλά και αποθήκευσης σε σταθερότερες χημικά ενώσεις (με μεγαλύτερο χρόνο παραμονής) στην ατμόσφαιρα. Οι σταθερές αυτές ενώσεις καλούνται δεξαμενές. Τέλος οι ενώσεις αυτές απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα με την υγρή και την ξηρή εναπόθεση. Είναι λοιπόν φανερό πως τα χημικά στοιχεία μετατρέπονται στις διάφορες μορφές τους, διερχόμενα από



**Εικόνα 2.3:** Βιογεωχημικοί κύκλοι

διάφορα μέσα (λιθόσφαιρα, βιόσφαιρα, ατμόσφαιρα)(εικόνα 2.3) ακολουθώντας πολλές φορές κυκλική πορεία. Το σύνολο αυτό των μεταφορών και χημικών μετατροπών περιγράφεται από τον όρο βιογεωχημικοί κύκλοι.

Οι χημικές μετατροπές που γίνονται σε κάθε κύκλο οφείλονται είτε σε *οξειδωτικές* είτε σε *αναγωγικές αντιδράσεις*. Οι χημικές αντιδράσεις αποτελούν επίσης τον σύνδεσμο μεταξύ κύκλων διαφορετικών στοιχείων και τον θεμέλιο λίθο για την κατανόηση της χημικής σύστασης τόσο της βιόσφαιρας όσο και της ατμόσφαιρας.

Η συγκεκριμένη διατριβή εστιάζει στον ατμοσφαιρικό κύκλο του αζώτου και ειδικότερα στις ενώσεις που εμπλέκονται σε αυτόν στην τροπόσφαιρα με κύρια έμφαση στη νιτρική ρίζα ( $\text{NO}_3^-$ ). Η επιλογή του κύκλου αυτού οφείλεται στην ιδιαίτερη σημασία του. Το δραστικό άζωτο είναι πολύ σημαντικό για τη χημεία της τροπόσφαιρας αφού καταλύει τις αντιδράσεις παραγωγής του όζοντος (CRUTZEN, 1970, 1974, SEINFELD AND PANDIS, 1998). Τα επίπεδα του

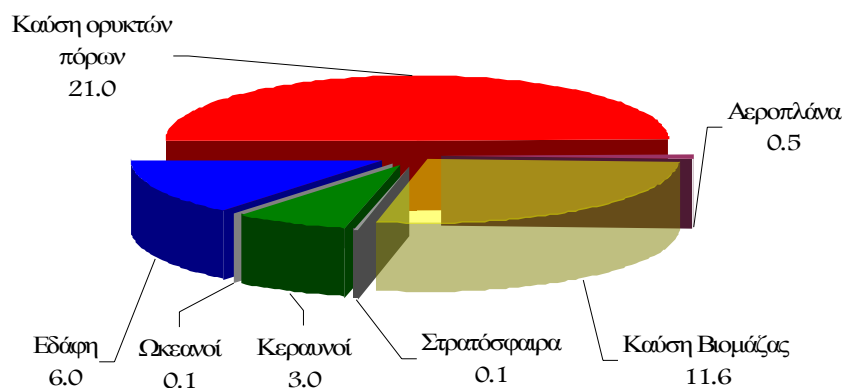


μονοξειδίου (NO) αλλά και του διοξειδίου του αζώτου (NO<sub>2</sub>) ρυθμίζουν την παραγωγή ή κατανάλωση του O<sub>3</sub> στην τροπόσφαιρα. Επιπλέον το άζωτο αποτελεί σημαντικό θρεπτικό συστατικό στο νερό της θάλασσας (KROM ET AL., 1995, ΚΟΥΒΑΡΑΚΙΣ ET AL., 2001).

### 2.1 Χημεία της τροπόσφαιρας – συνοπτική περιγραφή.

Το πλανητικό στρώμα ανάμειξης (Planetary Boundary Layer, PBL), είναι η περιοχή της ατμόσφαιρας στην οποία ζούμε και στην οποία χημικές ενώσεις όπως οξείδια του αζώτου (μονοξείδιο και διοξείδιο του αζώτου), καθώς και πτητικές οργανικές ενώσεις (Volatile Organic Compounds, VOCs) ελευθερώνονται τόσο από ανθρωπογενείς δραστηριότητες όσο και από φυσικές διεργασίες. Οι εκπομπές των ενώσεων αυτών στην ατμόσφαιρα όπως προαναφέρθηκε οδηγούν στην δημιουργία ενός πολύπλοκου συστήματος φυσικών και χημικών μετασχηματισμών οι οποίοι, με τη σειρά τους, έχουν σαν αποτέλεσμα την δημιουργία του όζοντος ή και άλλων ενώσεων ρυπαντών (LIU ET AL., 1987, CARSEY ET AL., 1997). Οι μετασχηματισμοί αυτοί συνδέονται επίσης με φαινόμενα όπως η όξινη βροχή (SCHWARTZ, 1989) και η παραγωγή δευτερογενών οργανικών σωματιδίων που επιδρούν στο ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας και επηρεάζουν το κλίμα, την ορατότητα και την ανθρώπινη υγεία (PANDIS ET AL., 1992).

Τα οξείδια του αζώτου (NO<sub>x</sub> = NO + NO<sub>2</sub>) εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα είτε μέσω φυσικών διεργασιών (έδαφος, καύσεις βιομάζας, κεραυνοί) είτε μέσω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων (καύσεις οχημάτων, καύση ορυκτών πόρων, βιομηχανικές δραστηριότητες) (εικόνα 2.4).



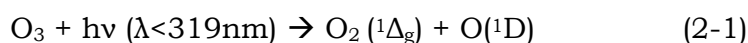
**Εικόνα 2.4:** Πηγές των NO<sub>x</sub> σε Tg/y [Wang et al., 1998] (1Tg=1012g)

Ομοίως οι οργανικές ενώσεις έχουν βιογενή και ανθρωπογενή προέλευση. Για παράδειγμα μερικές από τις ενώσεις που εκπέμπονται από τη βλάστηση είναι το ισοπρένιο, τα μονοτερπένια, τα σεσκιτερπένια, οι οξυγονωμένοι υδρογονάνθρακες όπως η μεθανόλη (GUENTHER ET AL., 1995, 1996, 2000) ενώ από τους ωκεανούς χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το διμέθυλοσουλφίδιο (ΚΟΥΒΑΡΑΚΙΣ ET AL., 2002). Οι ανθρωπογενώς εκλυόμενοι υδρογονάνθρακες μπορεί να προέρχονται από καύσεις ορυκτών πόρων, βιομηχανικές εκπομπές, χρήση διαλυτών (PLACET ET AL., 2000).

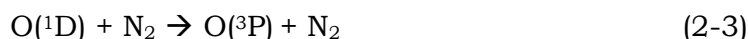
Η απομάκρυνση τόσο των NO<sub>x</sub> όσο και των VOC στο πλανητικό στρώμα ανάμειξης πραγματοποιείται είτε με φυσικές διεργασίες (όπως είναι η υγρή και η ξηρή εναπόθεση, WESLEY AND HICKS, 2000, JACOB, 2000) είτε με χημικές διεργασίες βασική κατηγορία των οποίων αποτελεί η οξειδωση τους από ελεύθερες ρίζες όπως είναι οι ρίζες υδροξυλίου (OH) και οι νιτρικές ρίζες (NO<sub>3</sub>) ή από μόρια όζοντος (O<sub>3</sub>) (GEYER ET AL., 2001). Στο εδάφιο που ακολουθεί παρουσιάζονται οι χημικές αντιδράσεις που σχετίζονται με την δημιουργία και καταστροφή των ριζών OH και NO<sub>3</sub> στην ατμόσφαιρα.

## 2.2 Ελεύθερες ρίζες – Υδροξύλιο (OH).

Η χημεία των ριζών υδροξυλίου στην ατμόσφαιρα σχετίζεται άμεσα με αυτή του όζοντος (LEVY, 1971, LOGAN ET AL., 1981). Η φωτόλυση του όζοντος από την UV ακτινοβολία υπό την παρουσία υδρατμών αποτελεί την κύρια αντίδραση παραγωγής ριζών υδροξυλίου στην τροπόσφαιρα. Συγκεκριμένα:

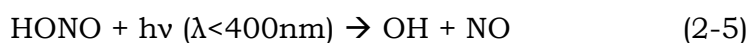


όπου O(<sup>1</sup>D) και O<sub>2</sub> (<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) είναι το ατομικό και μοριακό οξυγόνο, στη διηγερμένη του κατάσταση. Το μεγαλύτερο όμως μέρος του διηγερμένου ατομικού οξυγόνου που παράγεται μέσω της αντίδρασης (2-1) οδηγείται στην βασική ατομική κατάσταση του μέσω των συγκρούσεων του με μόρια αέρα (μοριακό άζωτο και μοριακό οξυγόνο).



Το κλάσμα των ατόμων O(<sup>1</sup>D) που συμμετέχει στην δημιουργία OH, εξαρτάται από την συγκέντρωση των υδρατμών. Έτσι για παράδειγμα στο θαλάσσιο στρώμα ανάμειξης, περίπου 10% των O(<sup>1</sup>D) παράγουν OH (SEINFELD AND PANDIS, 1998).

Παρόλο που οι αντιδράσεις (2-1) και (2-2) αποτελούν την πρωταρχική πηγή OH στην τροπόσφαιρα, εντούτοις ένα άλλο πλήθος χημικών και φωτολυτικών αντιδράσεων είναι ικανό να οδηγήσει στην παραγωγή ριζών υδροξυλίου τόσο άμεσα όσο και έμμεσα. Για παράδειγμα η φωτόλυση του νιτρώδους οξέος (HONO)(COX, 1976, STOCKWELL AND CALVERT, 1979, PLATT ET AL., 1980, BONGARTZ ET AL., 1991) δίνει OH σύμφωνα με την αντίδραση:



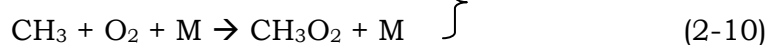
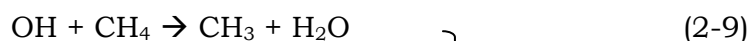
Η αντίδραση αυτή είναι σημαντική κυρίως σε ρυπασμένες περιοχές αφού το νιτρώδες οξύ περιέχεται στα καυσαέρια των οχημάτων. Επιπλέον παράγεται από ένα πλήθος ομογενών και ετερογενών αντιδράσεων και μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα στην τροπόσφαιρα (LAMMEL AND CAPE, 1996).

Μια άλλη αντίδραση παραγωγής των OH είναι αυτή με τις υδροπερόξυ ρίζες (HO<sub>2</sub>) σε περιβάλλοντον πλούσιο σε μονοξείδιο του αζώτου (NO) (WINER AND BIERMANN, 1994).



Βέβαια οι ρίζες υδροξυλίου δεν πρέπει να μελετώνται μεμονωμένα αφού αποτελούν μέρος ενός συζευγμένου συστήματος ενώσεων, των HO<sub>x</sub> (OH και HO<sub>2</sub>), των NO<sub>x</sub> (NO, NO<sub>2</sub>) και του όζοντος. Τα επίπεδα των NO<sub>x</sub> καθορίζουν και την πορεία δράσης των OH.

Συγκεκριμένα, σε περιβάλλον φτωχό σε NO<sub>x</sub> επικρατούν οι αντιδράσεις (SEINFELD AND PANDIS, 1998):

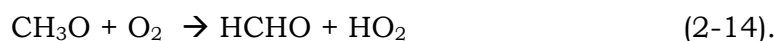
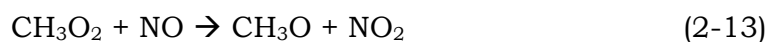


Το παραγόμενο HO<sub>2</sub> συμμετέχει στην καταστροφή του όζοντος (SEINFELD AND PANDIS, 1998) σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

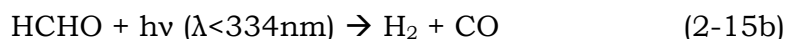


Εναλλακτικά το HO<sub>2</sub> μπορεί να αντιδράσει με επιπλέον HO<sub>2</sub> (δίνοντας υπεροξειδίο του υδρογόνου) ή με οργανικές περόξυ ρίζες (δίνοντας οργανικά υδροπεροξειδία). Η φωτόλυση του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) αποτελεί μια επιπλέον πηγή OH στην τροπόσφαιρα.

Σε περιβάλλον πλούσιο σε NO<sub>x</sub> η υδροπερόξυ ρίζα συμμετέχει στην αντίδραση (2-6) οπότε οι παραχθείσες ρίζες υδροξυλίου ανατροφοδοτούν τις αντιδράσεις (2-7) και (2-9) παράγοντας επιπλέον ρίζες HO<sub>2</sub> και CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Οι μέθυλο-περόξυ ρίζες με τη σειρά τους αντιδρούν με NO δίνοντας φορμαλδεΐδη (HCHO) (SEINFELD AND PANDIS, 1998):



Η φωτόλυση της φορμαλδεΐδης αποτελεί συμπληρωματική αλλά σημαντική πηγή παραγωγής των ελεύθερων ριζών HO<sub>x</sub> στην αρχή της ημέρας σε ρυπασμένες περιοχές.

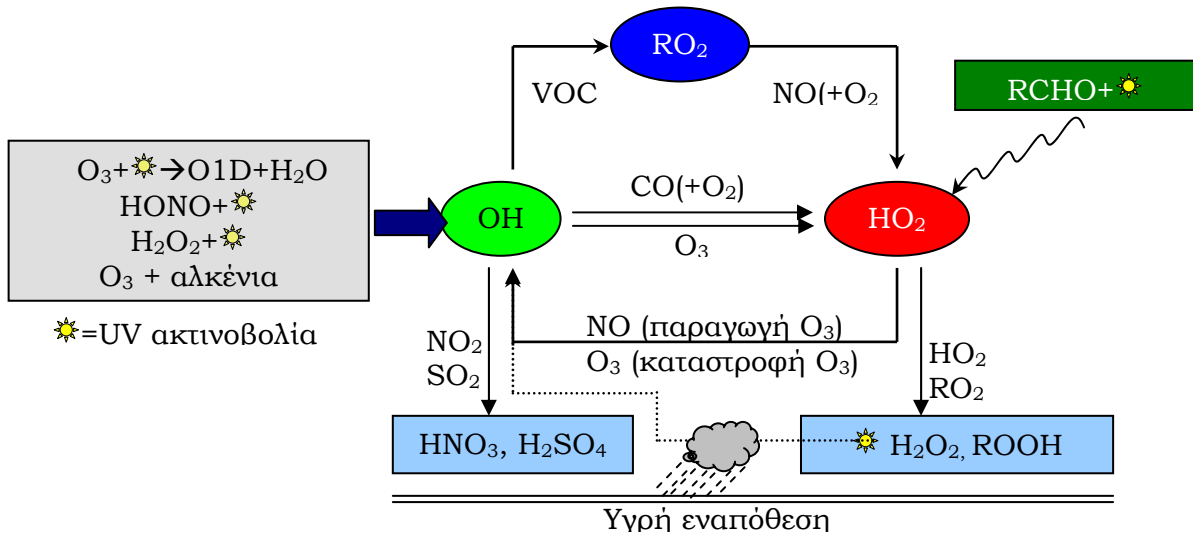


Στην τροπόσφαιρα ρίζες OH παράγονται επίσης κατά την οζονόλυση των αλκενίων (PAULSON ET AL., 1999) και την αντίδραση των νιτρικών ριζών με ακόρεστους υδρογονάνθρακες (PLATT ET AL., 1990., GEYGER ET AL., 2001B)

Οι ρίζες υδροξυλίου αποτελούν ένα από τα κύρια μέσα αυτοκαθαρισμού της ατμόσφαιρας, καθόσον ρυθμίζουν την απομάκρυνση και κατά συνέπεια τον λόγο ανάμειξης πολλών ικνοενώσεων στην ατμόσφαιρα. Πιο συγκεκριμένα οι ρίζες υδροξυλίου μπορούν να αντιδράσουν με ένα πλήθος οργανικών ενώσεων εκκινώντας την αποικοδόμηση τους (ATKINSON, 1989, 1994, 1997, 2000, ATKINSON ET AL., 1997) στην ατμόσφαιρα.

Τέλος η αντίδραση τους με διοξείδιο του αζώτου και με διοξείδιο του θείου (και ένα πλήθος οργανικών ενώσεων) οδηγεί στην δημιουργία ενώσεων

καμψής πιηκότηης όπως το νιτρικό οξύ (ATKINSON, 2000) και το θειικό οξύ (αλλά και οργανικά οξέα) που με τη σειρά τους συμμετέχουν στο σχηματισμό σωματιδίων στην ατμόσφαιρα τα οποία και απομακρύνονται μέσω ξηρής και υγρής εναπόθεσης. Στην παρακάτω εικόνα (2.5) παρουσιάζονται απλοποιημένα οι διαδικασίες που προαναφέρθηκαν.

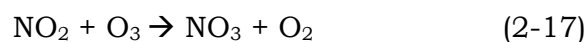


**Εικόνα 2.5:** Απλοποιημένη απεικόνιση της παραγωγής και καταστροφής των ριζών υδροξυλίου στην τροπόσφαιρα

### 2.3 Νιτρικές ρίζες (NO<sub>3</sub>).

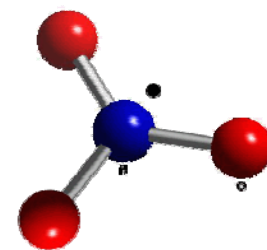
Ενώ η παραγωγή των ριζών OH γίνεται κυρίως μέσω φωτολυτικών διεργασιών με αποτέλεσμα οι λόγοι ανάμειξης τους την κατά τη διάρκεια της νύχτας να είναι αμελητέοι, τη νύχτα τη σκυτάλη του κύριου οξειδωτικού την λαμβάνουν οι νιτρικές ρίζες (σχήμα 2.6).

Η κύρια αντίδραση παραγωγής τους στην ατμόσφαιρα γίνεται από την ταυτόχρονη παρουσία διοξειδίου του αζώτου και του όζοντος:



και επομένως ο ρυθμός παραγωγής τους δίνεται από την σχέση:

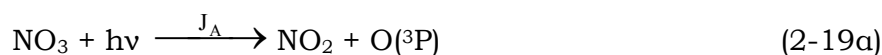
$$P_{\text{NO}_3} = k_{\text{NO}_2+\text{O}_3} \cdot [\text{NO}_2] \cdot [\text{O}_3] \quad [2-18]$$



**Εικόνα 2.6:** Δομή των νιτρικών ριζών

Οι τιμές των σταθερών αντίδρασης που χρησιμοποιούνται στους υπολογισμούς της παρούσας διατριβής παρουσιάζονται στο παράρτημα 1. Σε ατμοσφαιρικές συνθήκες χαρακτηριστικές της Ανατολικής Μεσογείου ( $O_3=50\text{ppbv}$  και  $NO_2=0.5\text{ppbv}$ ) και θερμοκρασία 298K υπολογίζεται με βάση την εξίσωση [2-18] ότι παράγονται 72 pptv  $NO_3$  ανά ώρα.

Υπό το φως της ημέρας, οι νιτρικές ρίζες έχουν ιδιαίτερα μικρό χρόνο ζωής ίσο με περίπου 5s (ORLANDO ET AL., 1993) επειδή απορροφούν στο ορατό του ηλιακού φάσματος (με μέγιστη απορρόφηση στα 662nm) και φωτοδιασπώνται σε  $NO_2$  και σε μικρότερο βαθμό, περίπου 10 φορές πιο αργά, σε NO.



Σε μέσα γεωγραφικά πλάτη κοντά στην επιφάνεια το καλοκαίρι ο ρυθμός φωτόλυσης των ριζών  $NO_3$  (2-19a και 2-19β) είναι  $0.2s^{-1}$ . Υποθέτοντας δυναμική ισορροπία του  $NO_3$  (στην οποία ο ρυθμός παραγωγής των  $NO_3$  από την αντίδραση [2-17] θα ισούται με την καταστροφή μέσω φωτοδιάσπασης), η ημερήσια συγκέντρωση των ριζών  $NO_3$  υπολογίζεται να είναι μόλις  $\frac{72 \cdot h^{-1}}{0.2s^{-1}} \text{pptv} = 0.1\text{pptv}$ .

Πέρα από την φωτόλυση τους, οι νιτρικές ρίζες συμμετέχουν σε ένα πλήθος ομογενών (αέρια φάση) και ετερογενών (υγρή φάση/επιφάνεια σωματιδίων) αντιδράσεων.

### 2.3.1 Ομογενείς αντιδράσεις των ριζών $NO_3$

#### -Αντίδραση με μονοξείδιο του αζώτου

Οι νιτρικές ρίζες αντιδρούν γρήγορα με το μονοξείδιο του αζώτου προς σχηματισμό διοξειδίου του αζώτου:



Τη νύχτα τα επίπεδα NO είναι χαμηλά, ειδικά στις απομακρυσμένες περιοχές μακριά από πρωτογενείς εκπομπές  $NO_x$  γιατί το εκπεμπόμενο NO αντιδρά γρήγορα με  $O_3$  προς  $NO_2$ , το οποίο δεν φωτοδιασπάται για να ξαναδώσει NO λόγω έλλειψης φωτός. Αυτό, σε συνδυασμό με την απουσία

φωτός για να διασπάσει τις νιτρικές ρίζες κατά τη νύχτα οδηγεί στην παρουσία νιτρικών ριζών με σχετικά μεγάλους λόγους ανάμειξης στην τροπόσφαιρα.

#### -Αντιδράσεις με υδρογονάνθρακες

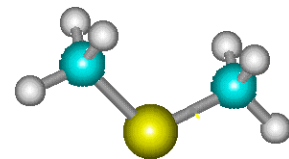
Παρόλο που σε γενικές γραμμές, οι σταθερές αντιδράσεων των νιτρικών ριζών με υδρογονάνθρακες υποδηλώνουν πιο αργές αντιδράσεις σε σχέση με τις αντίστοιχες των υδροξυλικών ριζών, υπάρχουν αρκετοί υδρογονάνθρακες για τους οποίους ισχύει το ανάποδο. Μερικοί από αυτούς είναι τα μονοτερπένια, το ισοπρένιο, το διμέθυλοσουλφίδιο. Εκτενής ανάλυση της οξειδωτικής ικανότητας των ριζών NO<sub>3</sub> σε σχέση με αυτή των ριζών OH, παρουσιάζεται στο κεφάλαιο 6.

Σε γενικές γραμμές, οι ρίζες NO<sub>3</sub> αντιδρούν με τους υδρογονάνθρακες με τον μηχανισμό απόσπασης υδρογόνου με ταυτόχρονη παραγωγή νιτρικού οξέος.



όπου το R αντιπροσωπεύει ένα αλκύλιο. Οι βασικές οργανικές ενώσεις που δίνουν την (2-21) είναι τα αλκάνια και οι αλδεΐδες. Οι αντιδράσεις αυτές είναι κατά κανόνα αργές (ATKINSON, 2000, βλ. παράρτημα 1) αλλά τα προϊόντα τους έχουν μεγάλη περιβαλλοντική σημασία. Η αλκυλική ρίζα αντιδρά με O<sub>2</sub> για να δώσει άλκυλοπερόξυ ρίζες (RO<sub>2</sub>) που αποτελούν ενδιάμεσες ενώσεις κλειδιά στην οξειδωτική ικανότητα της τροπόσφαιρας ενώ σε περιβάλλον πλούσιο σε NO<sub>x</sub> παράγουν όζον (PENKETT ET AL., 1997, MONKS ET AL., 1998).

Μία άλλη πτητική οργανική ένωση που ακολουθεί το μηχανισμό απόσπασης υδρογόνου όταν αντιδρά με τις νιτρικές ρίζες είναι το διμέθυλοσουλφίδιο (DMS). Το DMS παράγεται από το φυτοπλαγκτόν σε επιφανειακά νερά. Η σημασία του έγκειται στην εμπλοκή του στη χημική παραγωγή



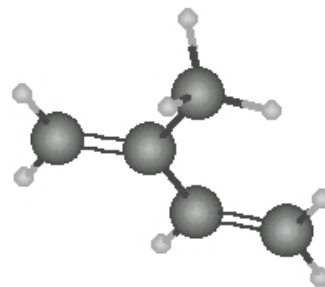
**Εικόνα 2.7:** Δομή του DMS

θεικών σωματιδίων στη θαλάσσια ατμόσφαιρα. Οι οδοί αποικοδόμησης του DMS είναι οι οξειδώσεις του από ρίζες υδροξυλίου, νιτρικές ρίζες και πιθανότατα οξυαλογονούχες ρίζες (FALBE AT AL, 2000). Η οξείδωση του DMS από τις ρίζες NO<sub>3</sub> συμβαίνει ως ακολούθως:



Με ακόρεστους υδρογονάνθρακες οι νιτρικές ρίζες δίνουν αντιδράσεις προσθήκης στον διπλό δεσμό. Κύριοι εκπρόσωποι των ενώσεων αυτών στο

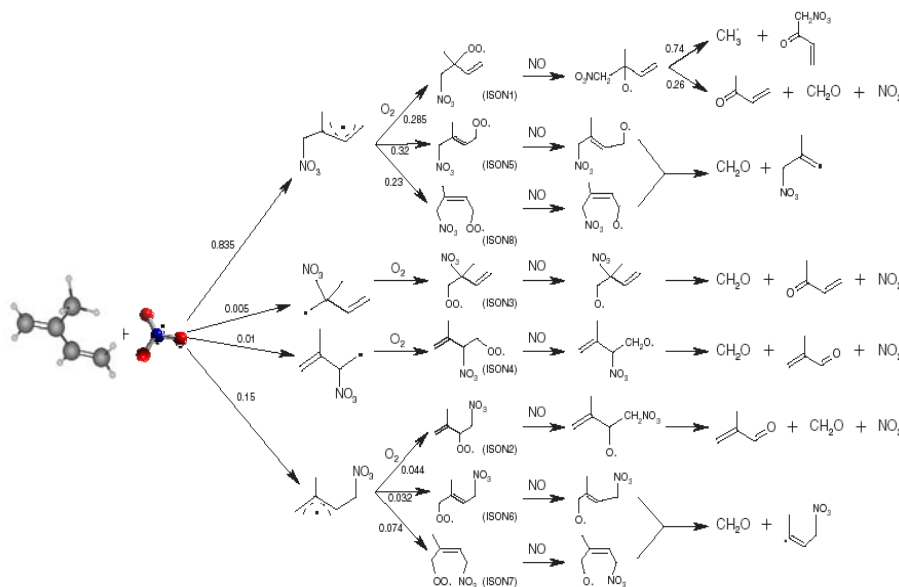
περιβάλλον είναι το ισοπρένιο (εικόνα 2.8), τα μονοτερπένια και μερικά βουτένια. Οι βιογενείς αυτές ενώσεις εκπέμπονται σε μεγάλες ποσότητες στην ατμόσφαιρα, 3.7 έως και 6.1 (Mt) ανά έτος, σε σύγκριση με τις ανθρωπογενείς εκπομπές οργανικών πιητικών ενώσεων που εκτιμώνται στα 0.2 Mt/έτος (GUENTHER ET AL., 1995, SIMPSON ET AL., 1999).



**Εικόνα 2.8:** Δομή του ισοπρενίου

Τα προϊόντα των συγκεκριμένων αντιδράσεων είναι άλκυλο νιτρικές ρίζες (-C(ONO<sub>2</sub>)=) που αντιδρούν με οξυγόνο σχηματίζοντας νίτρο-άλκυλο-περόξυ ρίζες και στη συνέχεια παράγωγα αζωτούχων ενώσεων.

Απουσία μονοξειδίου του αζώτου, οι νίτρο περόξυ ρίζες αντιδρούν με άλλες περόξυ ρίζες για να σχηματίσουν ένα πλήθος νίτρο-ενώσεων. Παρακάτω παρουσιάζεται ενδεικτικά η οξειδωτική πορεία του ισοπρενίου την νύχτα (εικόνα 2.9).



**Εικόνα 2.9:** Εναλλακτικά μονοπάτια της οξείδωσης του ισοπρενίου από τις νιτρικές ρίζες.

#### -Αντίδραση με διοξείδιο του αζώτου - σχηματισμός πεντοξειδίου του αζώτου

Το διοξείδιο του αζώτου έχει διττή υπόσταση στην χημεία των νιτρικών ριζών. Από την μία αποτελεί το θεμέλιο λίθο στην δημιουργία τους, σύμφωνα με

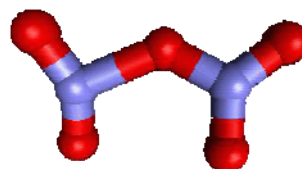


την αντίδραση (2-17). Από την άλλη το καταναλώνει δεσμεύοντας το ως πεντοξείδιο του αζώτου (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>):



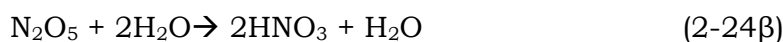
Αυτή η αντίδραση είναι αμφίδρομη εξαιτίας της θερμικής αποσύνθεσης του N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> σε NO<sub>3</sub> και NO<sub>2</sub> (WANGEBERG ET AL., 1997).

Το πεντοξείδιο του αζώτου αποτελεί βασικό συστατικό των συνολικών οξειδίων αζώτου (NO<sub>y</sub>) στην ατμόσφαιρα. Βασική του ιδιότητα είναι ότι λειτουργεί σαν πηγή και δεξαμενή των ενώσεων αυτών αφού η δημιουργία του στην ατμόσφαιρα δεσμεύει τόσο τις νιτρικές ρίζες όσο και το διοξείδιο του αζώτου. Η απομάκρυνση του N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> γίνεται μέσω



**Εικόνα 2.10:** Δομή του πεντοξειδίου του αζώτου

του μετασχηματισμού του σε νιτρικό οξύ. Αυτός συμβαίνει είτε ομογενώς είτε ετερογενώς. Στην αέρια φάση οι αντιδράσεις πρώτης και δεύτερης τάξης με υδρατμούς (WAHNER ET AL., 1998) που μπορεί να συμβούν είναι οι παρακάτω:



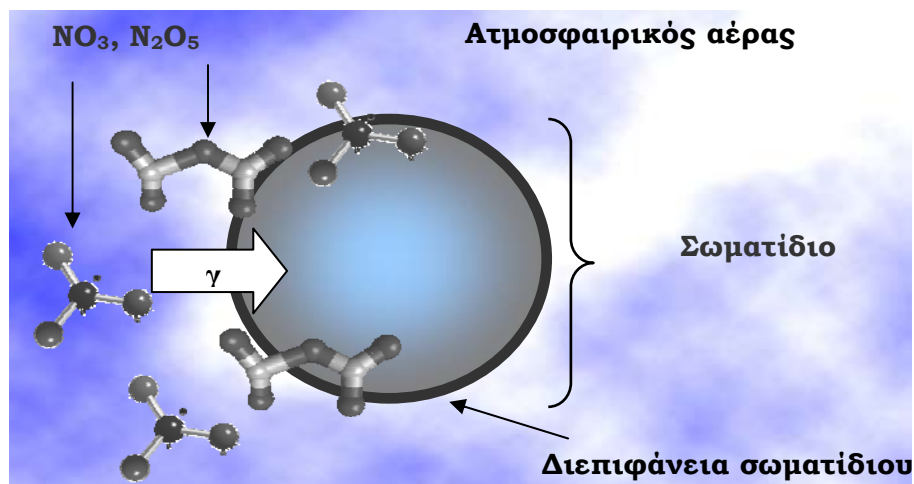
Για τις αντιδράσεις αυτές υπάρχει μεγάλη αβεβαιότητα τόσο όσον αφορά την θερμοκρασιακά εξαρτώμενη ταχύτητα τους όσο και με το κατά πόσο είναι ομογενείς ή ετερογενείς. Αντιθέτως υπάρχει βεβαιότητα ότι η αντίδραση 2-24α μπορεί να συμβεί ετερογενώς σε υδατική/σωματιδιακή φάση.

### 2.3.2 Ετερογενείς αντιδράσεις των νιτρικών ριζών

Οι ετερογενείς αντιδράσεις, οι αντιδράσεις δηλαδή που αφορούν την χημεία διαφορετικών φάσεων (εικόνα 2.11), χαρακτηρίζονται από τον συντελεστή κατακράτησης  $\gamma$  (*uptake coefficient*). Ο συντελεστής αυτός είναι αδιάστατος και εξαρτάται:

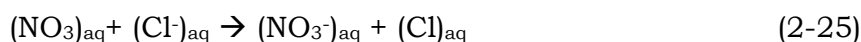
- α) Από τις φυσικοχημικές παραμέτρους των σωματιδίων.
- β) Από την θερμοκρασία.

Εκφράζει το λόγο του αριθμού των αέριων μορίων που απομακρύνονται από την μία φάση (πχ. αέρας) προς τον αριθμό των αέριων μορίων που κολλάνε στο ενδιάμεσο υπόστρωμα (πχ. υπόστρωμα σωματιδίων).



**Εικόνα 2.11:** Ετερογενείς αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα

Η υδρόλυση των νιτρικών ριζών είναι αργή και ο συντελεστής  $\gamma$  είναι ίσος με  $4.4 \cdot 10^{-4}$  στους 273K (RUDICH ET AL., 1995). Όταν όμως ακολουθεί χημική αντίδραση όπως αυτή με τα ιόντα χλωρίου:



τότε συντελεστής  $\gamma$  είναι μεγαλύτερος, στη συγκεκριμένη περίπτωση κατά μία τάξη μεγέθους ( $\gamma \geq 2 \cdot 10^{-3}$  στους 293K για  $[\text{NaCl}] = 0.1\text{M}$ , THOMAS ET AL., 1998).

Όμοια με τις νιτρικές ρίζες, και το πεντοξείδιο του αζώτου εμπλέκεται σε ετερογενείς διεργασίες. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την τελική απομάκρυνση των  $\text{NO}_3$  καθώς τερματίζει την αντιστρεπτή πορεία της αντίδρασης 2-23. Η σημασία της ετερογενούς απομάκρυνσης του  $\text{N}_2\text{O}_5$  οδήγησε στο να γίνουν αρκετές έρευνες για την προσκόλληση του σε διάφορα μέσα. Βρέθηκε ότι το  $\gamma$  κυμαίνεται από 0.009 στους 293K για επιφάνεια νερού (STÜTZE AND HERRMANN, 2002) σε 0.03 στους 298K σε επιφάνειες θαλάσσιων σωματιδίων (για  $\text{NaCl}$ , ZETSCH ET AL., 1992) και ως 0.1 σε επιφάνεια  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (MOZURKEWICH AND CALVERT ET AL., 1988) και πάντα εξαρτάται και από τη σχετική υγρασία (HU AND ABBATT, 1997).

### 2.3.3 Ξηρή και υγρή εναπόθεση

#### Ξηρή εναπόθεση

Σχετιζόμενη με ετερογενείς αντιδράσεις οδός καταστροφής των νιτρικών ριζών και του πεντοξειδίου του αζώτου είναι η ξηρή εναπόθεση. Η επίδραση

αυτής μπορεί να προσεγγιστεί μέσω της ταχύτητας εναπόθεσης ( $v_d$ ) της ένωσης σε μία επιφάνεια:

$$v_d = \frac{1}{R_a + R_b + R_s} \quad [2-26]$$

όπου  $R_a$  είναι η αεροδυναμική αντίσταση του κατώτερου ατμοσφαιρικού στρώματος στο μεταφερόμενο ρυπαντή,  $R_b$  είναι η αντίσταση και του υποστρώματος της επιφάνειας επαφής και του αέρα στον ρυπαντή και  $R_s$  είναι η αντίσταση της επιφάνειας επαφής στον ρυπαντή.

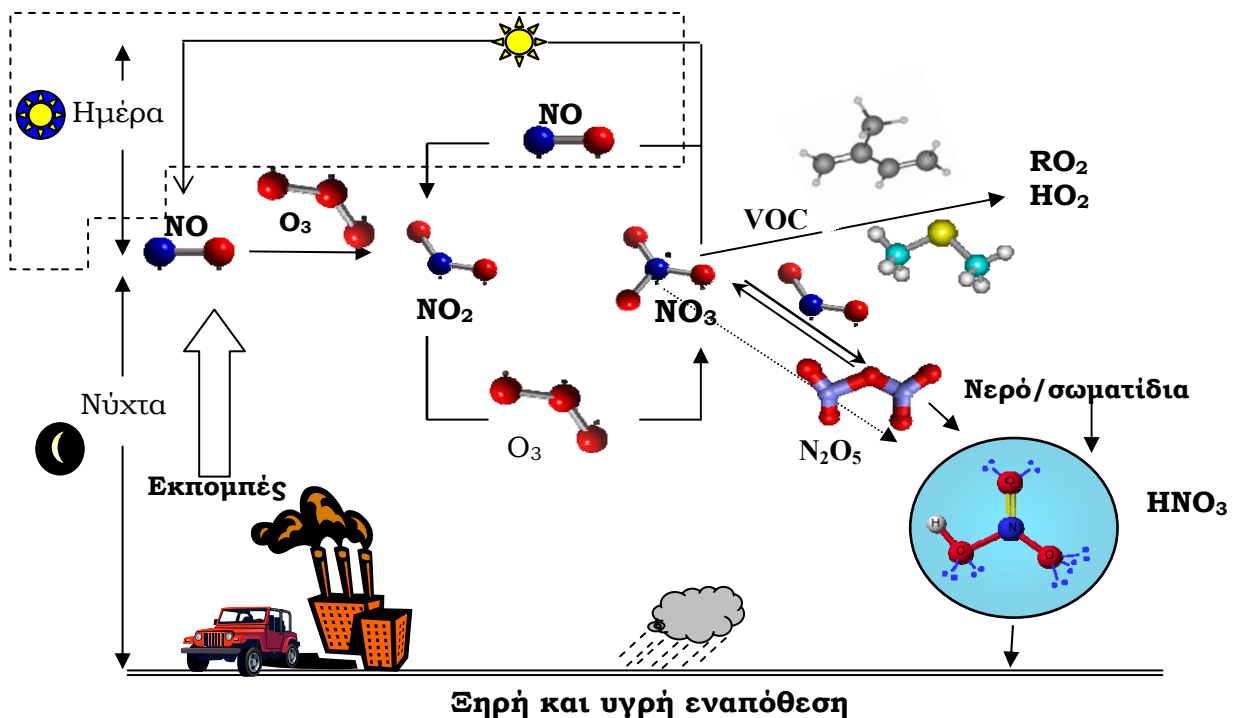
Περισσότερες πληροφορίες για την ξηρή εναπόθεση στην ατμόσφαιρα δίνονται από τους WESLEY AND HICKS (2000).

### Υγρή εναπόθεση

Ως υγρή εναπόθεση χαρακτηρίζεται η απομάκρυνση μιας ένωσης από τις βροχοπτώσεις και διακρίνεται στη σάρωση μέσα στα σύννεφα και στη σάρωση κάτω από τα σύννεφα.

Η πρώτη αφορά τη δέσμευση της ένωσης λόγω διάλυσης της στο νερό και τη μετέπειτα απομάκρυνση της κατά τη βροχόπτωση. Η δεύτερη αφορά τη φυσική διαδικασία σάρωσης/κατακρήμνισης κατά τη βροχόπτωση.

Η σύνοψη της χημείας των νιτρικών ριζών παρουσιάζεται στο σχήμα (2.12).



☀=UV ακτινοβολία

**Εικόνα 2.12:** Χημεία των νιτρικών ριζών στην τροπόσφαιρα

## 2.4 Όζον (O<sub>3</sub>)

Το όζον παράγεται από φωτοδιάσπαση μοριακού οξυγόνου και κατόπιν αντίδραση του ατομικού οξυγόνου -O(<sup>3</sup>P)- με μοριακό οξυγόνο.



Απορροφάει στο IR (9.6μm) και επομένως δρα ως θερμοκηπικό αέριο. Απορροφάει επίσης έντονα στο UV. Η παρουσία του όζοντος στη στρατόσφαιρα τη θερμαίνει λόγω απορρόφησης της UV ακτινοβολίας και ταυτόχρονα δημιουργεί ένα είδος προστασίας που αποτρέπει την επικίνδυνη, για καρκίνους του δέρματος, UVB ακτινοβολίας. Το συνολικό ποσό όζοντος στη στρατόσφαιρα σε αυτή αντιστοιχεί σε λιγότερο από 1 ppmv αν θεωρηθεί ομογενοποιημένο ή μια κολώνα πάχους μόλις 3 mm αν συμπιεστεί στο επίπεδο της θάλασσας.

Αντίθετα με την στρατόσφαιρα, στην τροπόσφαιρα όπου και διενεργούνται οι μελέτες της διατριβής αυτής το όζον έχει τον ρόλο του ρυπαντή. Μεγάλες συγκεντρώσεις O<sub>3</sub> στη τροπόσφαιρα μπορούν να οδηγήσουν σε αναπνευστικά προβλήματα και είναι ικανές να καταστρέψουν αρκετά φυτά. Το O<sub>3</sub> συμμετέχει σε ένα πλήθος αντιδράσεων με ανόργανες και οργανικές ενώσεις αποτελώντας ένα εκ των τριών κύριων οξειδωτικών της ενώ είναι και η πρωταρχική πηγή δημιουργίας τόσο των ριζών OH όσο και των νιτρικών ριζών που αποτελούν τα άλλα δύο κυριότερα οξειδωτικά μέσα στην ατμόσφαιρα. Όλα αυτά καθιστούν απαραίτητη την μελέτη και του όζοντος ειδικά σε μια περιοχή όπως είναι η Ανατολική Μεσόγειος με υψηλή φωτοχημική ταυτότητα. (ΚΟΥΒΑΡΑΚΙΣ ET AL., 2002).

# 3<sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟ

## Πειραματικό εδάφιο -Αναλυτικές τεχνικές

### Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό δίνεται έμφαση στις μετρήσεις των νιτρικών ριζών που γίνονται με τη βοήθεια της διαφορικής οπτικής φασματοσκοπίας απορρόφησης μεγάλου μήκους. Η σύντμηση DOAS που θα χρησιμοποιείται από εδώ και πέρα για την φασματοσκοπία αυτή προέρχεται από τα αρχικά των λέξεων *Differential Optical Absorption Spectroscopy* (Φασματοσκοπία Διαφορικής Οπτικής Απορρόφησης). Η περιγραφή της τεχνικής που θα ακολουθήσει είναι εκτενής τόσο επειδή η τεχνική αυτή δεν είναι διαδεδομένη αλλά και για να τεκμηριωθεί η ακρίβεια και αξιοπιστία των πειραματικών αποτελεσμάτων που αποτελούν τον κορμό της παρούσας διατριβής.

### 3.1 Κριτήρια επιλογής τεχνικών ατμοσφαιρικών μετρήσεων

Οι τεχνικές μετρήσεων για τις ατμοσφαιρικές ενώσεις πρέπει να πληρούν βασικές προϋποθέσεις έτσι ώστε να είναι και αποτελεσματικές.

#### Όριο ανίχνευσης

- Πρέπει να είναι ικανοποιητικά ευαίσθητες έτσι ώστε να ανιχνεύουν ενώσεις σε συγκεντρώσεις ή καλύτερα σε λόγους ανάμειξης που συναντώνται στο περιβάλλον. Η απαίτηση αυτή είναι πολύ σημαντική επειδή ιχνοενώσεις σε λόγους ανάμειξης της τάξεως του 1 μέρους στο τρισεκατομμύριο (1 pptv) ή και ακόμα χαμηλότερους είναι ικανές να επηρεάσουν σε μεγάλο βαθμό τις χημικές διαδικασίες της ατμόσφαιρας. Κατά συνέπεια η ανάγκη επίτευξης όσο το δυνατόν χαμηλότερων ορίων ανίχνευσης ήταν, είναι και θα είναι πάντοτε από τα φλέγοντα ζητήματα στην αναλυτική χημεία.

## Εξειδίκευση

- Δεύτερη συνθήκη είναι οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται να είναι εξειδικευμένες. Πιο απλά οι μετρήσεις των ενώσεων πρέπει να μην επηρεάζονται ούτε θετικά ούτε αρνητικά από την παρουσία άλλων ενώσεων του περιβάλλοντος για να αποφευχθεί λανθασμένος προσδιορισμός των προς μέτρηση συγκεντρώσεων. Κάτι τέτοιο δεν είναι πάντα εύκολο αν αναλογιστεί κανείς το πλήθος των ικνοενώσεων που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα ακόμα και στον μη ρυπασμένο αέρα.

Επιθυμητές (πολλές φορές και επιτακτικές) είναι και οι παρακάτω παράμετροι:

- Ο απλουστευμένος σχεδιασμός και χρήση των οργάνων.
- Η δυνατότητα συνεχόμενων επιτόπου μετρήσεων έναντι των διαδικασιών συλλογής δειγμάτων για μετέπειτα ανάλυση.
- Η δυνατότητα αυτοματοποίησης της τεχνικής ώστε να μειωθούν οι απαιτήσεις σε ανθρώπινη επίβλεψη.
- Τέλος στοιχεία όπως το μικρό βάρος, ο όγκος και γενικά η δυνατότητα εύκολης μεταφοράς του/των οργάνων σίγουρα προσμετρούνται στα θετικά της αναλυτικής τεχνικής και επιτρέπουν τη χρήση της σε μετρήσεις πεδίου (ακόμα και σε αεροπλάνα)(SIGRIST, 1994).

### 3.2 Φασματοσκοπία απορρόφησης

Η τεχνική της φασματοσκοπίας απορρόφησης στηρίζεται στην απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από την ύλη, που εκφράζεται με τον νόμο Beer-Lambert.

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot e^{-L\sigma(\lambda)C} \quad [3-1]$$

Στον τύπο αυτό οι επιμέρους παράμετροι είναι οι:

- $I_0(\lambda)$ , η εκπεμπόμενη ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας από μια πηγή,
- $I(\lambda)$ , η ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας μετά την προσπέλαση ενός στρώματος πάχους  $L$  (πχ μια κυψελίδα) όπου,
- $L$ , η απόσταση που διανύει η ακτινοβολία ανάμεσα στην πηγή και το δέκτη (οπτική διαδρομή),
- $\sigma(\lambda)$ , η ενεργός διατομή της ένωσης στο μήκος κύματος  $\lambda$ ,

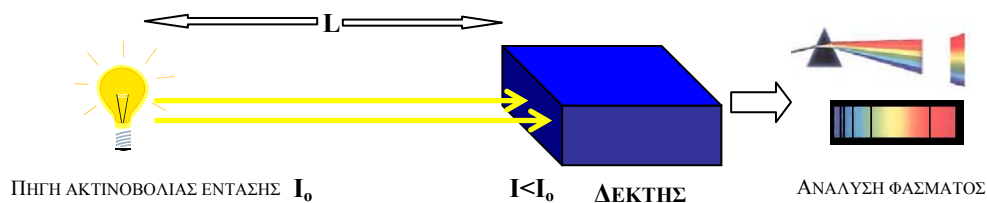
- ο C, η συγκέντρωση της ενώσης

Η συγκέντρωση με βάση τον παραπάνω τύπο υπολογίζεται από τον λόγο

$$C = -\frac{\ln\left(\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}\right)}{L \cdot \sigma(\lambda)} \quad [3-2]$$

Ο αριθμητής από εδώ και στο εξής θα ονομάζεται οπτική πυκνότητα D.

Συνοπτικά η αρχή λειτουργίας της φασματοσκοπίας απορρόφησης αντικατοπτρίζεται στο σχήμα (3.1) που ακολουθεί:



Εικόνα 3.1: Αρχή φασματοσκοπίας απορρόφησης

Η εξίσωση [3-1] αποτελεί την απλουστευμένη μορφή μιας πιο πολύπλοκης εξίσωσης καθώς σε αυτή δεν λαμβάνονται υπόψη παράμετροι, που οδηγούν σε μείωση της έντασης του φωτός. Οι παράγοντες αυτοί είναι οι παρακάτω τρεις:

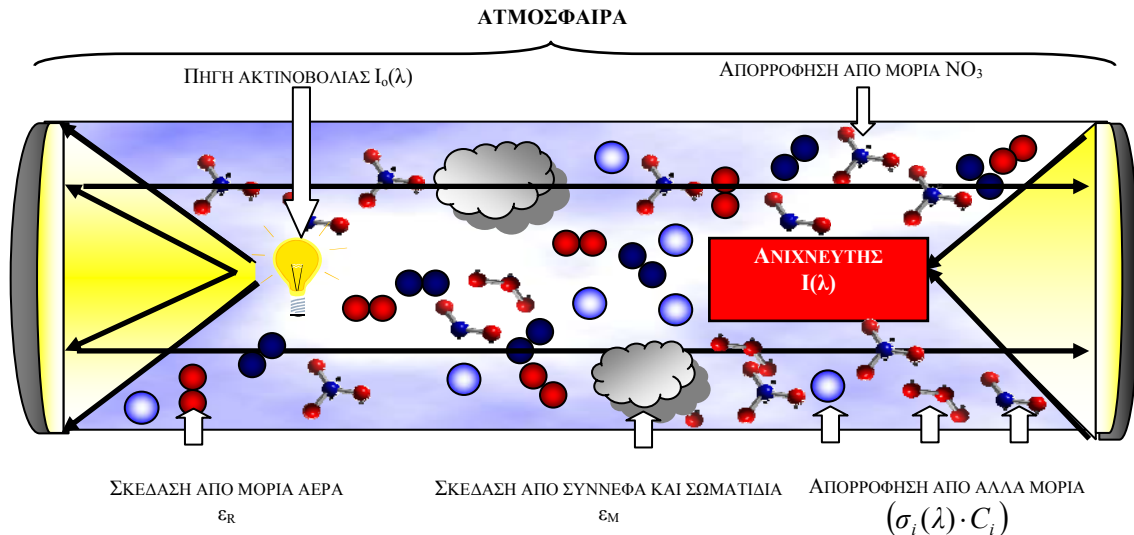
- ✓ Αποκλίσεις που οφείλονται στη σκέδαση από τα μόρια αέρα (*Σκέδαση Rayleigh*). Αποτέλεσμα της σκεδάσεως αυτής είναι η διαφοροποίηση της έντασεως ακτινοβολίας με την προσθήκη ενός επιπλέον παράγοντα εξασθένησης  $\epsilon_R(\lambda) = \sigma_R(\lambda) \cdot C_{AIR}$  όπου ο όρος  $C_{AIR}$  είναι η συγκέντρωση μορίων του αέρα η οποία ισούται με  $2.4 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$  ( $20^\circ\text{C}$ ,  $1 \text{atm}$ ).

- ✓ Αποκλίσεις που οφείλονται στη σκέδαση από ατμοσφαιρικά σωματίδια/σύννεφα (*Σκέδαση Mie*). Είναι μια διαδικασία που προκαλεί μερικώς απορρόφηση. Αντίστοιχα με τη σκέδαση Rayleigh, έχει σαν αποτέλεσμα να μεταβάλλει τον συντελεστή απορρόφησης κατά  $\epsilon_M(\lambda) = \epsilon_{M0} \cdot \lambda^{-n}$  με το n να ισούται με 1 έως 4.

- ✓ Αποκλίσεις που οφείλονται στην απορρόφηση άλλων μορίων παρόντων στην ατμόσφαιρα. Όπως είναι προφανές στην ατμόσφαιρα, πολλά διαφορετικά μόρια είναι σε θέση να απορροφήσουν φως. Η εξίσωση [3-1] λοιπόν μετατρέπεται στην:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot e^{-L[\sum(\sigma_i(\lambda) \cdot C_i) + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda)]} \quad [3-3]$$

Στον τύπο αυτό  $\sigma_i$  και  $C_i$  είναι οι σταθερές απορρόφησης και οι συγκεντρώσεις των  $i$  ενώσεων αντίστοιχα (PLATT, 1994). Οι επιδράσεις αυτές παρουσιάζονται στην εικόνα (3.2) που ακολουθεί:



**Εικόνα 3.2:** Ατμοσφαιρικές επιδράσεις που λαμβάνονται υπόψη στην εφαρμογή του νόμου Beer-Labert

### 3.3 Φασματοσκοπία διαφορικής οπτικής απορρόφησης (DOAS).

Οι επιδράσεις αυτές μπορούν να μειωθούν δραστικά ή ακόμα και να εξαλειφθούν με την μέθοδο της διαφορικής οπτικής απορρόφησης. Πιο συγκεκριμένα, η μέθοδος DOAS στηρίζεται στην απορρόφηση πολυχρωματικής ακτινοβολίας αντί μονοχρωματικής. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να μπορούν να διαχωριστούν οι κορυφές απορρόφησης των προς μέτρηση ατμοσφαιρικών ενώσεων από κορυφές απορρόφησης άλλων ενώσεων και από τις παρεμποδίσεις που προέρχονται από την σκέδαση μόρια αέρα και σωματίδια. Η βασική όμως αρχή λειτουργίας του DOAS εξακολουθεί να είναι η φασματοσκοπία απορρόφησης. Αυτό εκ πρώτης εισάγει κάποια πρακτικά προβλήματα στον υπολογισμό της οπτικής πυκνότητας των προς μέτρηση κορυφών.

Ο λόγος είναι η ανάγκη εξάλειψης των 3 επιδράσεων που αναπτύχθηκαν προηγουμένως πριν τον υπολογισμό της οπτικής πυκνότητας των κορυφών των υπό μελέτη ενώσεων. Οι επιδράσεις αυτές μεταβάλλουν την αρχική ένταση



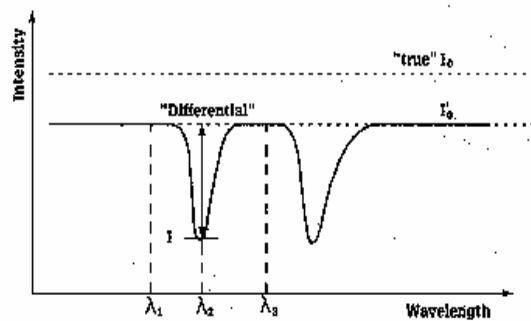
ακτινοβολίας  $I_0$  ανεξαρτήτως της ύπαρξης ή όχι των επιθυμητών κορυφών απορρόφησης.

Η λύση του προβλήματος αυτού αντιμετωπίστηκε με την ανάπτυξη της διαφορικής απορρόφησης (εξ ου και ο όρος *differential* που δόθηκε στην φασματοσκοπία αυτή). Με βάση τη διαδικασία αυτή εισάγεται μία νέα ένταση ακτινοβολίας, η  $I_0'$  που ορίζεται σε μήκη κύματος  $\lambda_1$  και  $\lambda_3$  εκατέρωθεν μιας *σεικής* κορυφής απορρόφησης σε μήκος κύματος  $\lambda_2$ . Η ένταση λοιπόν  $I_0'$  δίνεται από τον τύπο:

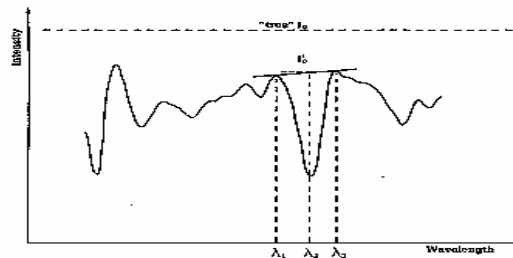
$$I_0' = I(\lambda_1) + [I(\lambda_3) - I(\lambda_1)] \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_3 - \lambda_1} \quad [3-4]$$

Με την διαφορική απορρόφηση τροποποιείται και η ενεργός διατομή  $\sigma(\lambda)$ . Η καινούργια ενεργός διατομή  $\sigma(\lambda)$  μετράται εργαστηριακά. Με την εφαρμογή των καινούργιων παραμέτρων  $I_0'$  και  $\sigma(\lambda)$  προκύπτει και κατά αναλογία η οπτική πυκνότητα  $D'$ . Θα μπορούσε κανείς να πει παρατηρώντας το γράφημα 3.3 πως η μέτρηση του  $I_0'$ , όπως φαίνεται από την παραλληλία των γραμμών με το  $I_0$ , δεν έχει καμία πρακτική σημασία καθώς φαίνεται πως είναι ευκολότερο να μετρηθεί η αληθινή αρχική ένταση ακτινοβολίας.

Στην πραγματικότητα όμως οι κορυφές που απορροφούν στην ατμόσφαιρα δεν βγαίνουν με την ιδεατή μορφή του σχήματος αυτού αφού όπως ήδη προαναφέρθηκε η επίδραση του αέρα μεταβάλλει την αρχική ένταση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας και μάλιστα κατά τρόπο μη γραμμικό. Πιο κοντά στην πραγματικότητα είναι το γράφημα 3.4. Όπως φαίνεται οι εντάσεις ακτινοβολίας εκατέρωθεν του μήκους κύματος  $\lambda_2$  δεν βρίσκονται σε ευθεία παράλληλη της  $I_0$ . Αυτό που είναι απαραίτητο να τονιστεί είναι πως η τεχνική της φασματοσκοπίας διαφορικής οπτικής απορρόφησης χρησιμοποιείται σε κορυφές οι οποίες είναι αρκετά οξείες σε



**Γράφημα 3.3:** Διαφορά της ακτινοβολίας  $I_0'$  σε σχέση με την αρχική  $I_0$  (Θεωρητική προσέγγιση)



**Γράφημα 3.4:** Διαφορά της ακτινοβολίας  $I_0'$  σε σχέση με την αρχική  $I_0$  (Πειραματική προσέγγιση)

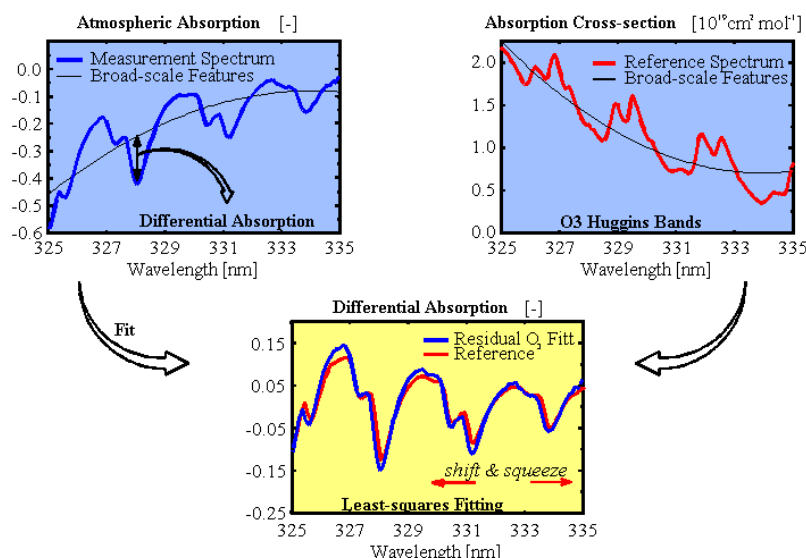
περιοχές φάσματος που εναλλάσσονται μήκη κύματος έντονης απορρόφησης από την υπό μελέτη ένωση με μήκη κύματος με ελάχιστη απορρόφηση. Σε αυτό στηρίζεται και η αρχή λειτουργία του DOAS επιτυγχάνοντας τον διαχωρισμό των φασμάτων που λαμβάνονται σε ευρείες κορυφές (κυρίως λόγω του φάσματος της πηγής φωτός και της σκέδασης), σε οξείες κορυφές (κυρίως λόγω απορρόφησης) και σε κορυφές θορύβου (πχ. ηλεκτρονικός θόρυβος)(PLATT AND PERNER,1983, PLATT 1994).

Επί του πρακτέου, ο διαχωρισμός αυτός επιτυγχάνεται με την προσαρμογή μίας πολυωνυμικής συνάρτησης  $f$  (STUTZ AND PLATT, 1996) στον λογάριθμο της έντασης ακτινοβολίας (εικόνα 3.5) μετασχηματίζοντας έτσι την ενεργό διατομή μιας ένωσης σε ένα τμήμα που εμφανίζει αργή μεταβολή σε σχέση με το μήκος κύματος  $\lambda$  και σε ένα άλλο που μεταβάλλεται γρήγορα σχετικά με το  $\lambda$ .

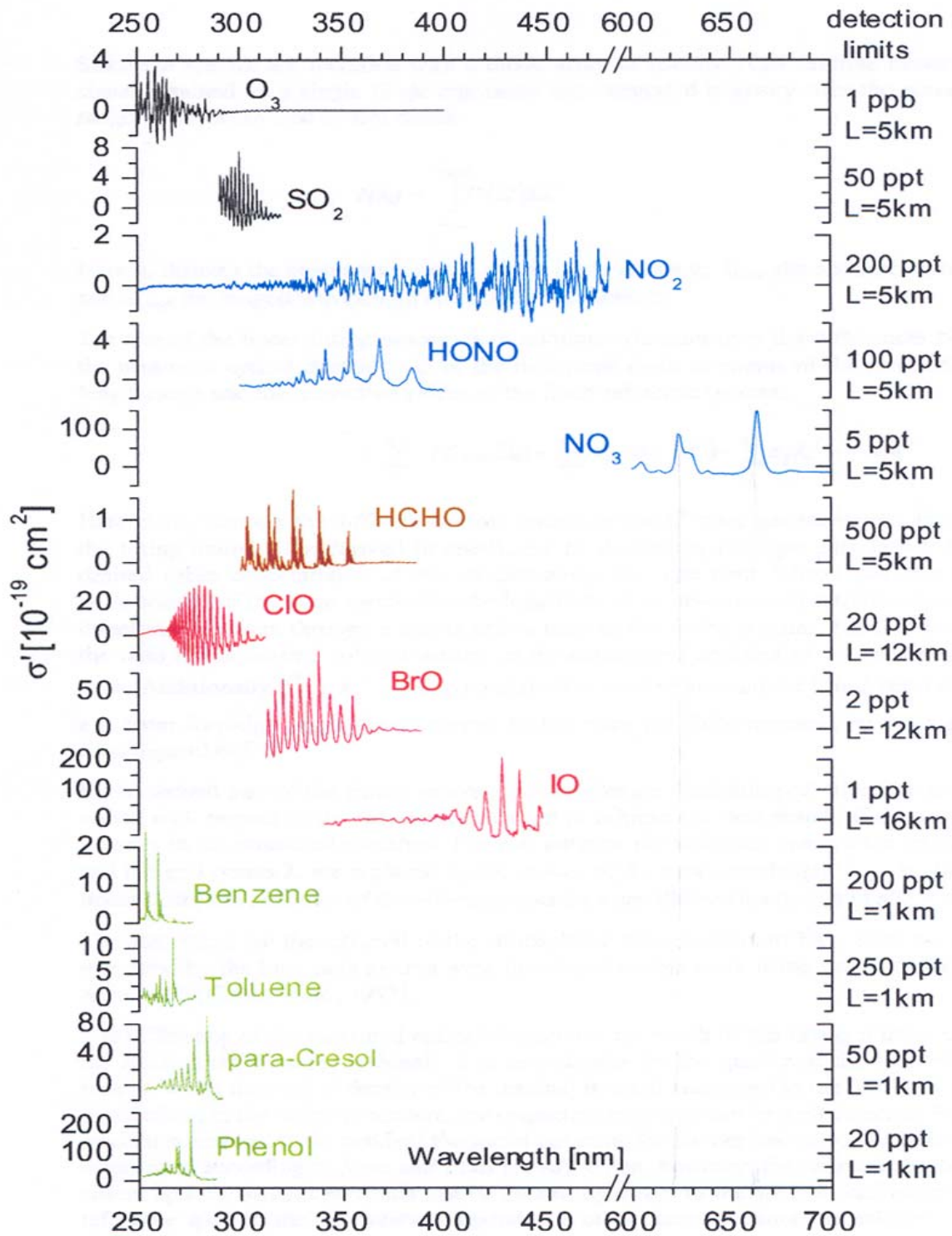
Η ενεργός διατομή που παράγεται μέσω της διαδικασίας που προαναφέρθηκε (διαχωρισμός των κορυφών με ανάλυση τους σε οξείες και ευρείες) καλείται διαφορική ενεργός διατομή. Παραδείγματα διαφορικών ενεργών διατομών εργαστηριακώς μετρημένων παρουσιάζονται στην εικόνα 3.6.

Από εδώ και πέρα η αναφερόμενη ένταση ακτινοβολίας, η οπτική πυκνότητα και οι ενεργές διατομές θα παραπέμπουν στην διαφορική μορφή τους (εξαλείφοντας έτσι μεγάλο μέρος των πιθανών παρεμποδίσεων της εξίσωσης 3-3). Έτσι και η συγκέντρωση των ικνοενώσεων που μελετώνται θα είναι ίση με τον λόγο:

$$C = \frac{\ln\left(\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}\right)'}{-L \cdot \sigma(\lambda)'} \quad [3-5]$$



**Εικόνα 3.5:** Διαχωρισμός του αρχικού φάσματος σε ευρείες και οξείες κορυφές  
<http://earth.esa.int/workshops/ers97/papers/loyola/>



**Εικόνα 3.6:** Διαφορικές ενεργές διατομές των  $\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HONO}$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{HCHO}$ ,  $\text{ClO}$ ,  $\text{BrO}$ ,  $\text{IO}$  και μερικών οργανικών ενώσεων (<http://www.atmos.ucla.edu/~jochen/research/doas/DOAS.html>).

### 3.4 DOAS – οργανολογία

Για την καλύτερη κατανόηση της ανάλυσης των αποτελεσμάτων είναι χρήσιμο να παρουσιαστεί η οργανολογία του DOAS. Έτσι στο εδάφιο αυτό της διατριβής αναλύονται επιγραμματικά τα επιμέρους μηχανικά μέρη του DOAS ενώ επιπλέον τονίζονται τα χαρακτηριστικά του συγκεκριμένου οργάνου που χρησιμοποιήθηκε.

#### 3.4.1 Πηγές φωτός

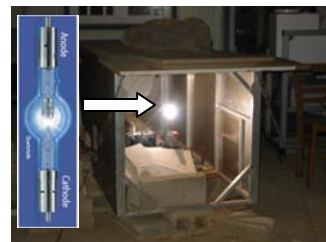
Οι πηγές φωτός στην φασματοσκοπία διαφορικής οπτικής απορρόφησης είναι 3 τύπων:

1. *Θερμικές πηγές φωτός όπως είναι οι λευκοκυρωμένοι λάμπηρες ή λυχνίες φωτοβολταϊκού τόξου.* Οι λαμπτήρες αυτοί (κυρίως Xe) συνήθως δίδουν ένα φάσμα, χαρακτηριστικό του οποίου είναι η εξαιρετικά εξομαλυμένη μορφή του-χωρίς δηλαδή να εμφανίζει κορυφές που οφείλονται στο λαμπτήρα-με εξαίρεση την περιοχή από 400-450nm στην οποία και εμφανίζονται οι γραμμές αυτές.



**Εικόνα 3.7:** Λαμπτήρες Xe

Στην περιοχή αυτή οι ανίχνευση των αερίων καθίσταται δύσκολη επειδή η κορυφές τους επικαλύπτονται από τις γραμμές του λαμπτήρα. Ο λαμπτήρας Xe χρησιμοποιείται στο συγκεκριμένο μηχάνημα (εικόνα 3.7&3.8). Η λειτουργία του στηρίζεται στην δημιουργία ενός φωτοβολταϊκού τόξου (μήκους μικρότερο του 1mm) ανάμεσα στην άνοδο και την κάθοδο μέσω ενός εκκινητή υψηλής τάσης ο οποίος ιονίζει το αέριο Ξένο. Όσο μικρότερη είναι η απόσταση της ανόδου από την κάθοδο, τόσο μικρότερη η διασπορά της ακτίνας (εικόνα 3.8). Η μελέτη της συμπεριφοράς των



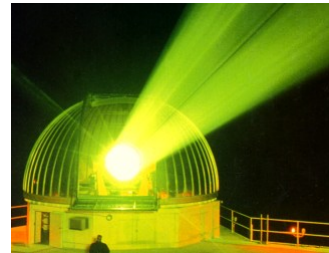
**Εικόνα 3.8:** Λάμπα Xe-πειραματική διάταξη



**Εικόνα 3.9:** Δέση φωτός του DOAS

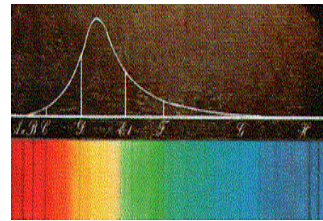
συγκεκριμένων λαμπτήρων (Hanovia, 500W) που χρησιμοποιήθηκαν (PERNER D, προσωπική ενημέρωση) έδειξε ότι εμφανίζουν φασματικές γραμμές μέχρι και την περιοχή του ορατού. Η ένταση και η επέκταση των γραμμών αυτών μεταβάλλεται χρονικά καθιστώντας δύσκολη την απομάκρυνση τους κατά την ανάλυση των φασμάτων. Οι άλλες 2 πηγές φωτός που ακολουθούν περιγράφονται επιγραμματικά καθώς στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε λυχνία με Ξένο.

2. *Lasers*. Τα laser είναι περισσότερο πολύπλοκες συσκευές σε σχέση με τους λαμπτήρες. Εμφανίζουν μικρότερη εκτροπή στην ακτίνα φωτός (εικόνα 3.10) και μεγαλύτερη ένταση. Μειονεκτήματα είναι το κόστος τους τόσο σε ενεργειακό όσο και σε οικονομικό επίπεδο.



**Εικόνα 3.10:** Δέσμη ακτίνας laser

3. *Φυσικές πηγές φωτός-Ήλιος, σελήνη*. Πέρα από μια σταθερή τεχνητή πηγή φωτός μπορούν να χρησιμοποιηθούν και φυσικές πηγές όπως είναι ο ήλιος και η σελήνη (von Friedeburg et al., 2002). Το μεγαλύτερο πρόβλημα που προκαλείται από τις πηγές αυτές είναι ότι τα φάσματα που λαμβάνονται εμφανίζουν πολλές γραμμές Fraunhofer, που είναι χαρακτηριστικές του φάσματος του ήλιου, οι οποίες δεν είναι απομακρυνθούν.



**Εικόνα 3.11:** Φασματικές γραμμές Fraunhofer

πάντοτε εύκολο να

### 3.4.2 Οπτικά μέρη του DOAS

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα παρακάτω μέρη:

1. Ο καθρέπτης ο οποίος ανακλά το φως που εκπέμπεται από το λαμπτήρα Xe. Στην ουσία πρόκειται για ένα τηλεσκοπικό παραβολικό καθρέπτη στον οποίο η πηγή φωτός βρίσκεται στο εστιακό του σημείο δημιουργώντας έτσι μια



**Εικόνα 3.12:** Κύριος παραβολικός καθρέπτης

παράλληλη δέσμη φωτός (εικόνα 3.12).

2. Οι ανακλαστικοί καθρέπτες (κάτοπτρα) που τοποθετούνται σε απόσταση μερικών μέτρων (απλή τεχνική DOAS) έως πολλών χιλιομέτρων (μεγάλης οπτικής διαδρομής – long path DOAS) ανάλογα με τις ενώσεις που αναλύονται (εικόνα 3.13). Οι καθρέπτες αυτοί χρησιμοποιούνται για να ανακλάσουν την αρχική δέσμη φωτός πίσω στο αρχικό σημείο εκπομπής της. Στο συγκεκριμένο πείραμα οι ανακλαστικοί καθρέπτες βρισκόταν σε απόσταση 5.2 km από την πηγή φωτός.



**Εικόνα 3.13:**  
Ανακλαστικοί καθρέπτες  
(απόσταση 5.2km)

3. Ο συλλεκτικός καθρέπτης (εικόνα 3.14) ο οποίος λαμβάνει το επιστρέφον φως, το οποίο έχει διανύσει συνολικά 10.4 km. Ο καθρέπτης αυτός συλλέγει το 50% του επιστρέφοντος φωτός αφού είναι τοποθετημένος από την αριστερή πλευρά του κύριου τηλεσκοπικού καθρέπτη, ενώ η ανακλώμενη επιστρέφουσα δέσμη φωτός κατευθύνεται και στις δύο πλευρές. Ένα σύστημα συλλογής με πολλαπλούς καθρέπτες θα μπορούσε να αυξήσει την ένταση φωτός που λαμβάνεται αλλά παράλληλα θα αύξανε και το κόστος οργανολογίας.



**Εικόνα 3.14:**  
Συλλεκτικός καθρέπτης  
και οπτική ίνα

4. Η οπτική ίνα (3.14) που μεταφέρει το συλλεχθέν φως προς ανάλυση και το στέλνει στον φασματογράφο. Πρέπει να τονιστεί πως το εστιασμένο φως, που μετά την ανάκλαση του στον συλλεκτικό καθρέπτη εισχωρεί στο οπτικό παράθυρο της ίνας, είναι μια μικρή κουκίδα διαμέτρου 0.25 mm.

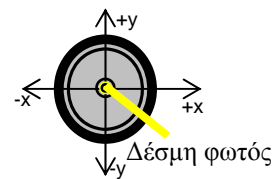
### 3.4.3 Μηχανικά και ηλεκτρονικά μέρη του DOAS

#### Ρότορες

Έγινε λόγος για την εκπομπή φωτός από το λαμπτήρα Xe και για την αρχική ανάκλαση στον κύριο τηλεσκοπικό καθρέπτη με αποτέλεσμα την δημιουργία παράλληλης δέσμης που κατευθύνεται στα κάτοπτρα. Στην

συνέχεια οι ανακλαστικοί καθρέπτες οδηγούν την δέσμη αυτή πίσω σε ένα συλλεκτικό καθρέπτη και έπειτα στην οπτική ίνα. Σε κάθε μέτρηση όμως με τη βοήθεια μιας υπορουτίνας μιας υπολογιστικής ρουτίνας (MFC) ο συλλεκτικός καθρέπτης ρυθμίζεται ώστε το φως να λάβει την βέλτιστη θέση του σε σχέση με το κέντρο της οπτικής ίνας, μια θέση που μεταβάλλεται ανάλογα της υπάρχουσες ατμοσφαιρικές συνθήκες (πχ. δυνατός αέρας ο οποίος μπορεί να μετακινεί κατά μερικά χιλιοστά τη θέση των κατόπτρων). Το πρόγραμμα αυτό ελέγχει εκτός άλλων τους 3 βασικούς ρότορες του DOAS.

1. Οι δύο σχετίζονται με την κίνηση του συλλεκτικού καθρέπτη στο x και y επίπεδο έτσι ώστε το εστιασμένο φως να καθοδηγείται στο κέντρο της οπτικής ίνας (εικόνα 3.15). Μόνο ένα μικρό τμήμα της οπτικής ίνας της τάξης των 0.25 mm αφήνει το εστιασμένο φως να περάσει. Το υπόλοιπο τμήμα είναι καλυμμένο με ένα μαύρο προστατευτικό περίβλημα έτσι ώστε να περνάει όσο το δυνατόν λιγότερο φως που προέρχεται από εξωτερικές πηγές όπως είναι για παράδειγμα ο ήλιος και η σελήνη.

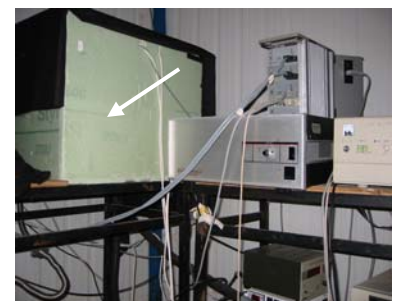


**Εικόνα 3.15:**  
Διατομή οπτικής ίνας

2. Το τρίτο μοτέρ βρίσκεται στο εσωτερικό του φασματογράφου και είναι υπεύθυνο για την κίνηση του φράγματος περίθλασης που βρίσκεται μετά την οπτική ίνα στο εσωτερικό του φασματοφωτόμετρου (αναφέρεται παρακάτω). Η κίνηση του μετατοπίζει φάσμα φωτός από την περιοχή του UV στο ορατό και αντίστροφα έτσι ώστε να καθιστά ικανή την ανίχνευση ενώσεων που απορροφούν και στις δύο αυτές περιοχές.

### Φασματοφωτόμετρο

Ο ανιχνευτής του DOAS είναι ένα φασματοφωτόμετρο. Το χρησιμοποιηθέν φασματοφωτόμετρο είναι μια εργαστηριακή παραλλαγή του φασματογράφου Czerny and Turner του οποίου τα χαρακτηριστικά συνοψίζονται παρακάτω:



**Εικόνα 3.16:** Φασματοφωτόμετρο

1. Είναι φασματοφωτόμετρο ολογραφικού πλέγματος από την Fa. America Holographic. Η φασματική περιοχή που αναλύει εντοπίζεται στα 240-800 nm.
2. Η απόληξη της οπτικής ίνας, που μεταδίδει το φως από το σύστημα των καθρεπτών εστιάζει σε ένα κυρτό καθρέπτη. Η διάμετρος σχισμής εισόδου (από όπου περνάει το φως) είναι 212 mm.
3. Η δέσμη του φωτός γίνεται στη συνέχεια παράλληλη με τη βοήθεια ενός σφαιρικού καθρέπτη και καταλήγει σε ένα φράγμα περίθλασης. Ο αριθμός των σχισμών του φράγματος περίθλασης είναι  $550\text{-mm}^{-1}$ .
4. Με την βοήθεια του ρότορα 3 επιλέγεται το προς ανάλυση τμήμα του φάσματος, ανάλογα με το μήκος κύματος απορρόφησης της ένωσης που αναλύεται. Το διασκορπισμένο από το φάσμα περίθλασης φως εστιάζεται σε ένα δεύτερο συγκεντρωτικό καθρέπτη που βρίσκεται μέσα στον φασματογράφο και δίνει το σήμα στον ανιχνευτή.
5. Το όλο σύστημα διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία στους  $25\pm 0.2^\circ\text{C}$  σε ένα θερμοστατούμενο κουτί για να μειωθούν πιθανές απορυθμίσεις των οπτικών συστημάτων.

#### Ανιχνευτής

Ο *ανιχνευτής* είναι τύπου φωτοδιόδου-PDA (Photo Diode Array). Αποτελείται από 1024 φωτοδιόδους (εικόνα 3.17). Η κάθε φωτοδίοδος έχει πλάτος 25μm (η γραμμική διασπορά είναι 7nm/mm) αναλύοντας έτσι 150 nm φάσματος ανά μέτρηση. Η λειτουργία του ανιχνευτή αυτού στηρίζεται στο ότι ένας αριθμός ηλεκτρονίων ανάλογος της έντασης φωτός διεγείρεται από το εισερχόμενο φως. Η διέγερση αυτή των ηλεκτρονίων μεταβάλλει την τάση κάθε φωτοδιόδου και η μεταβολή αυτή μεταφέρεται σαν ηλεκτρονικό σήμα στον υπολογιστή. Πέρα όμως από το αυτούσιο σήμα, στον υπολογιστή μεταφέρεται και ο ηλεκτρονικός θόρυβος (dark current) των φωτοδιόδων. Για την εξάλειψη του θορύβου αυτού το σύστημα των φωτοδιόδων είναι απομονωμένο σε ένα κουτί που συνδέεται με σύστημα ψύξης.

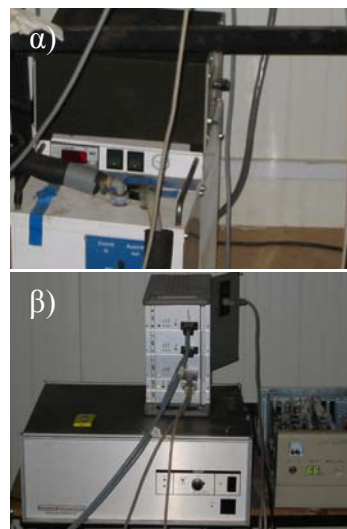




**Εικόνα 3.17:** Φωτοδιοδοί - PDAs

### Σύστημα ψύξης

Το σύστημα ψύξης (*cryo-cool*)(εικόνα 3.18α), σε συνάρτηση με τον ελεγκτή (*controller*)(εικόνα 3.18β) του ανιχνευτή παγώνει τις φωτοδιόδους με σκοπό την μείωση του ηλεκτρονικού θορύβου των λυχνιών αφού είναι γνωστό, σύμφωνα με τον νόμο Stefan Boltzmann, πως ο θόρυβος αυτός μειώνεται εκθετικά με την μείωση της θερμοκρασίας. Η μείωση όμως της θερμοκρασίας μπορεί να οδηγήσει σε σχηματισμό στρώματος πάγου στο παράθυρο από χαλαζία (*quartz*) που προστατεύει τις λυχνίες εκφράζοντας στο με δημιουργώντας έτσι Fabry - Perot etalon δομές στο φάσμα. Η λύση στο πρόβλημα αυτό δίνεται με τη χρήση αντλίας χαμηλού κενού που απομακρύνει τους υδρατμούς.



**Εικόνα 3.18:** Ψύξη των φωτοδιόδων

### Αντλία κενού

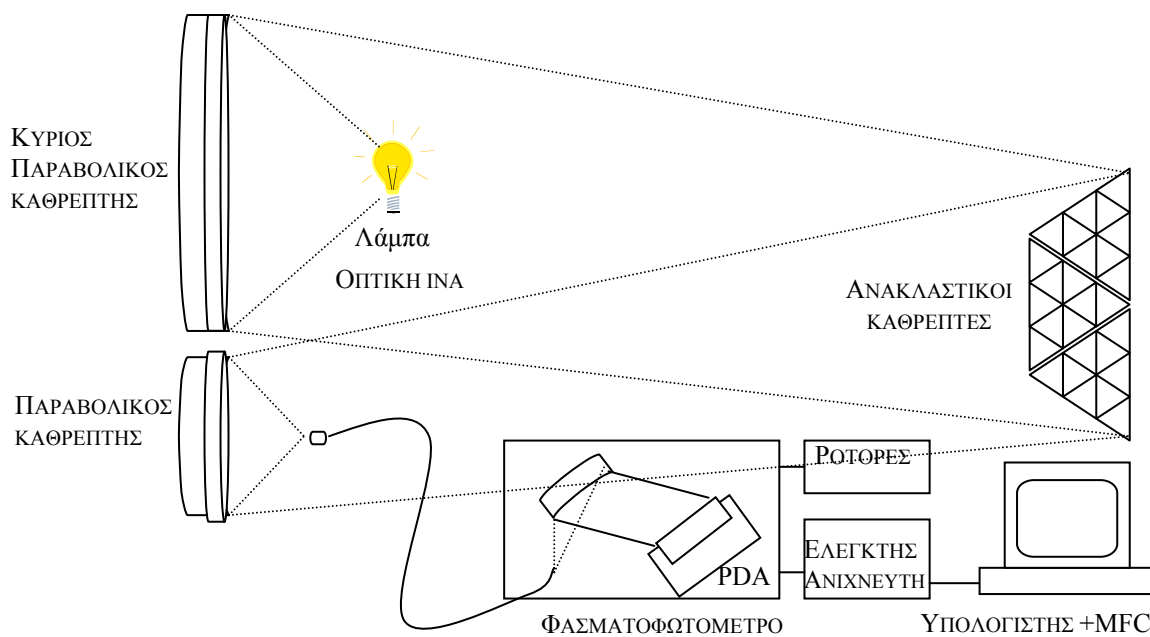
Η *αντλία χαμηλού κενού* δημιουργεί πίεση πολύ χαμηλή ( $4 \cdot 10^{-5}$  mbar) μέσα στο κουτί του ανιχνευτή με αποτέλεσμα να μην μπορεί να δημιουργηθεί ο πάγος που προαναφέρθηκε.

### Υπολογιστής

Ο ηλεκτρονικός υπολογιστής είναι το τελευταίο τμήμα της διάταξης του συστήματος. Χρησιμοποιεί στον έλεγχο της καθοδήγησης του μηχανήματος μέσω του λογισμικού προγράμματος (MFC) αλλά και στην αποθήκευση των δεδομένων τα οποία και αναλύονται. Το λογισμικό επιτρέπει την τροποποίηση

όλων των παραμέτρων που είναι πρωταρχικού ενδιαφέροντος για τις μετρήσεις όπως για παράδειγμα ο χρόνος που θα αρχίζει η μέτρηση σε μία συγκεκριμένη περιοχή του φάσματος, η κίνηση του κάθε ρότορα και πολλές άλλοι παράμετροι.

Η πειραματική διάταξη του DOAS παρουσιάζεται σχηματικά στην εικόνα (3.19) που ακολουθεί.



**Εικόνα 3.19:** Σχηματική αναπαράσταση (2D και 3D) της πειραματικής διάταξης του DOAS

### 3.5 Διαδικασία ανάλυσης αποτελεσμάτων- DOAS

#### 3.5.1 Βαθμονόμηση UV-VIS

Ο άξονας x στο λογισμικό απεικόνισης των φασμάτων που λαμβάνονται μέσω του DOAS αντιπροσωπεύει κανάλια (και όχι μήκη κύματος) που προκύπτουν από την διάχυση του φάσματος στις 1024 φωτολυχνίες του ανιχνευτή. Το αρχικό στάδιο για την ανάλυση των αποτελεσμάτων είναι η βαθμονόμηση των καναλιών που παρουσιάζονται στον υπολογιστή ώστε να βρεθεί η πραγματική θέση του τμήματος του φάσματος που αναλύεται. Απλούστερα η διαδικασία αυτή έγκειται στην ταύτιση συγκεκριμένων καναλιών

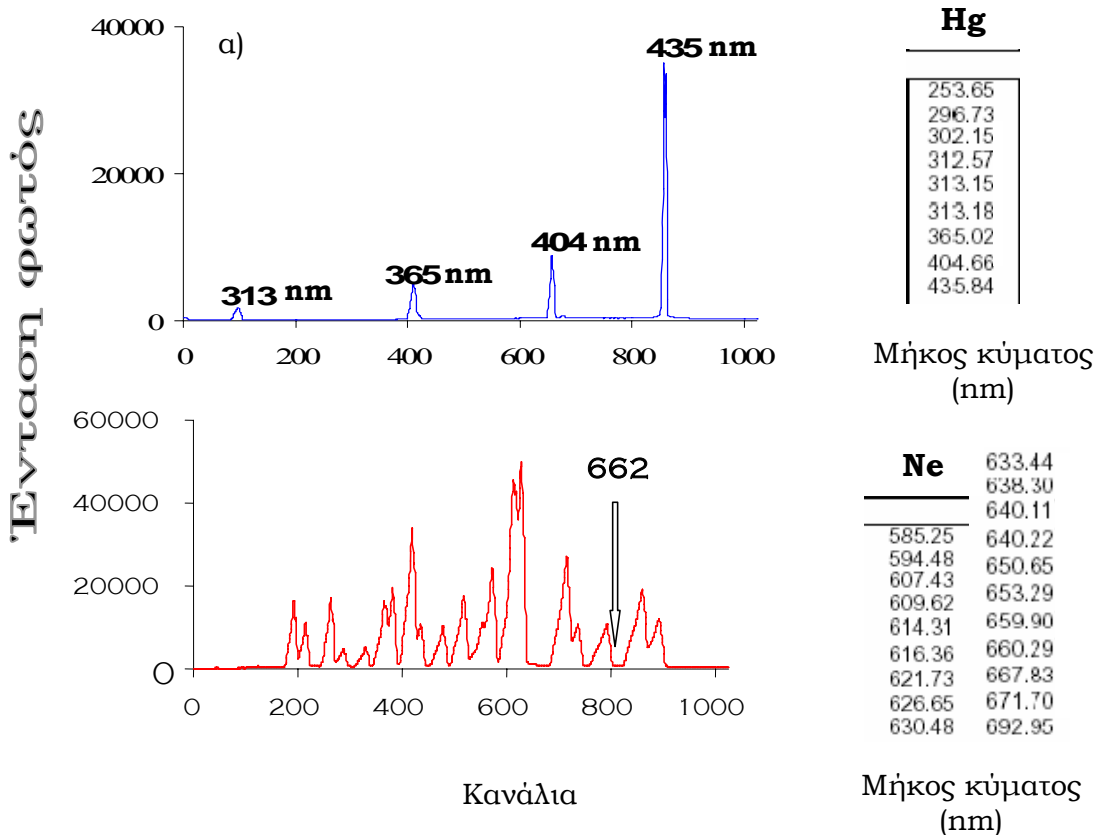
του υπολογιστή με συγκεκριμένα μήκη κύματος τόσο στην περιοχή του υπεριώδους (UV) όσο και στην περιοχή του ορατού (VIS).

Δεδομένου ότι κάθε μία από τις 1024 φωτοδιόδους καλύπτει 0.17 nm από το φάσμα, στην οθόνη του υπολογιστή παρουσιάζονται περίπου 150 nm. Η αναγκαιότητα ορισμού της αντιστοιχίας καναλιών με μήκη κύματος ενισχύεται και από το ότι η μετάβαση από μία φασματική περιοχή σε άλλη μέσω της μετακίνησης του φράγματος περίθλασης δεν είναι πάντα ακριβής λόγω μηχανικών ή άλλων προβλημάτων (πχ διακοπή ρεύματος).

Η διαδικασία βαθμονόμησης γίνεται με δύο λάμπες που τοποθετούνται μπροστά από την οπτική ίνα. Για την περιοχή του UV χρησιμοποιείται μια λάμπα υδραργύρου (Hg) ενώ για την περιοχή του ορατού μια λάμπα νέου (Ne) (εικόνα 3.20). Τυπικά φάσματα βαθμονόμησης που ελήφθησαν κατά την διάρκεια των πειραμάτων παρουσιάζονται παρακάτω (γράφημα 3.21):



**Εικόνα 3.20:** Λάμπες Hg και Ne

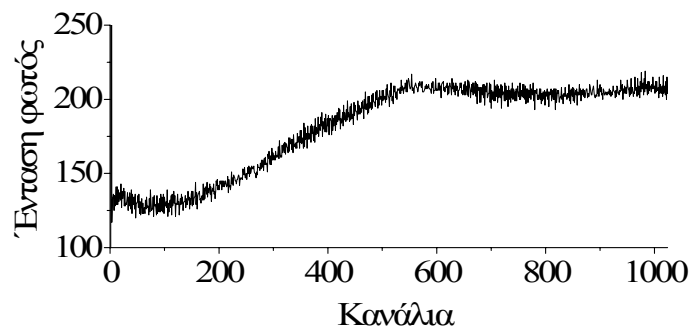


**Εικόνα 3.21:** Φασματικές γραμμές λαμπών Hg (**α**) και Ne (**β**). Δεξιά τους παρουσιάζονται οι κορυφές εκπομπής τους

### 3.5.2 Ηλεκτρονικός θόρυβος, φάσμα Fraunhofer, φάσμα λάμπας Xe.

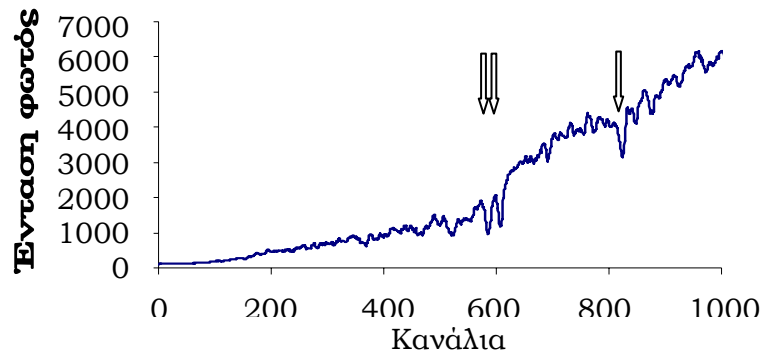
Μετά την βαθμονόμηση των καναλιών λαμβάνεται το *φάσμα του ηλεκτρονικού θορύβου (offset)* που προέρχεται από το σύνολο των μηχανημάτων. Αφού πρώτα καλυφθεί η οπτική ίνα με ένα μαύρο προστατευτικό περίβλημα, αρχίζει η διαδικασία σάρωσης για διάφορους χρόνους από ένα έως 5000s (1s, 2s, 3s, 5s, 25s, 100s, 1000s, 5000s). Η χρονική επιλογή της σάρωσης είχε βασικό γνώμονα την λήψη offset φασμάτων για όλες τις πιθανές πειραματικές ανάγκες που σχετίζονται με τη μέτρηση της έντασης ακτινοβολίας.

Ανάλογα με την ένταση του φωτός που διέρχεται μέσω της οπτικής ίνας, το μηχάνημα μέσω του λογισμικού του προγράμματος, επιλέγει να εκτελέσει ένα πλήθος σαρώσεων. Χαμηλή ένταση φωτός έχει σαν συνέπεια να γίνουν σαρώσεις μεγαλύτερης χρονικής διάρκειας και αντίστροφα. Ο ηλεκτρονικός θόρυβος όμως μεταβάλλεται με το πλήθος των σαρώσεων. Για το λόγο αυτό λαμβάνονται φάσματα διαφορετικής χρονικής διάρκειας τα οποία και στη συνέχεια αφαιρούνται από το φάσμα της κάθε μέτρησης. Χαρακτηριστικό φάσμα offset για χρόνο σάρωσης 5s παρουσιάζεται στην εικόνα 3.22:



**Εικόνα 3.22:** Φάσμα ηλεκτρονικού θορύβου που αντιστοιχεί σε σάρωση 5s

Μετά την λήψη του φάσματος αυτού λαμβάνεται το φάσμα Fraunhofer, των γραμμών δηλαδή που προέρχονται από το φάσμα του ηλίου. Η εστίαση του φωτός εκτρέπεται από το κέντρο της οπτικής ίνας με αποτέλεσμα το κέντρο πια της ίνας να λαμβάνει μόνο την ηλιακή ακτινοβολία άρα και το φάσμα που δημιουργεί αυτή (Εικόνα 3.23).



**Εικόνα 3.23:** Φάσμα ηλιακής ακτινοβολίας που λαμβάνεται όταν η δέσμη φωτός εκτρέπεται από το κέντρο εστίασης της οπτικής ίνας

### 3.5.3 Πρότυπα φάσματα και ανάλυση φασμάτων

Πριν αρχίσουν οι μετρήσεις λαμβάνονται πρότυπα φάσματα, φάσματα δηλαδή που περιέχουν κορυφές που οφείλονται πέρα από τους διάφορους επιμέρους θορύβους σε μια μόνο ένωση (πχ νιτρικές ρίζες). Για αυτό χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνικές. Η πιο διαδεδομένη (και αυτή που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη) είναι η λήψη πρότυπου φάσματος  $\text{NO}_2$ . Κυψελίδα που περιέχει  $\text{NO}_2$  (εικόνα 3.24) τοποθετείται μεταξύ του λαμπτήρα και της οπτικής ίνας. Η οπτική ίνα ανατοποθετείται με μία σύνδεση κάθετα σε σχέση με το λαμπτήρα αντί παράλληλα όπως είναι η διάταξη της σε σχέση με τον συγκεντρωτικό καθρέπτη επιστροφής. Κατόπιν γίνεται σάρωση στον χρόνο που δίνει την βέλτιστη ένταση ακτινοβολίας. Στη συνέχεια τα πρότυπα φάσματα των ενώσεων  $\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCHO}$ ,  $\text{HONO}$ ,  $\text{OClO}$ ,  $\text{IO}$ ,  $\text{BrO}$  λαμβάνονται από μία βάση δεδομένων και μετατοπίζονται με βάση το πρότυπο φάσμα του διοξειδίου του αζώτου. Τα 4 πρώτα μπορεί να δημιουργηθούν εναλλακτικά και σε κυψελίδες ώστε να προσδιοριστούν. Τα πρότυπα φάσματα των ενώσεων έχουν την μορφή των ενεργών διατομών τους που παρουσιάστηκαν στην εικόνα 3.6.



**Εικόνα 3.24:** Κυψελίδες πρότυπων αερίων – πχ  $\text{NO}_2$

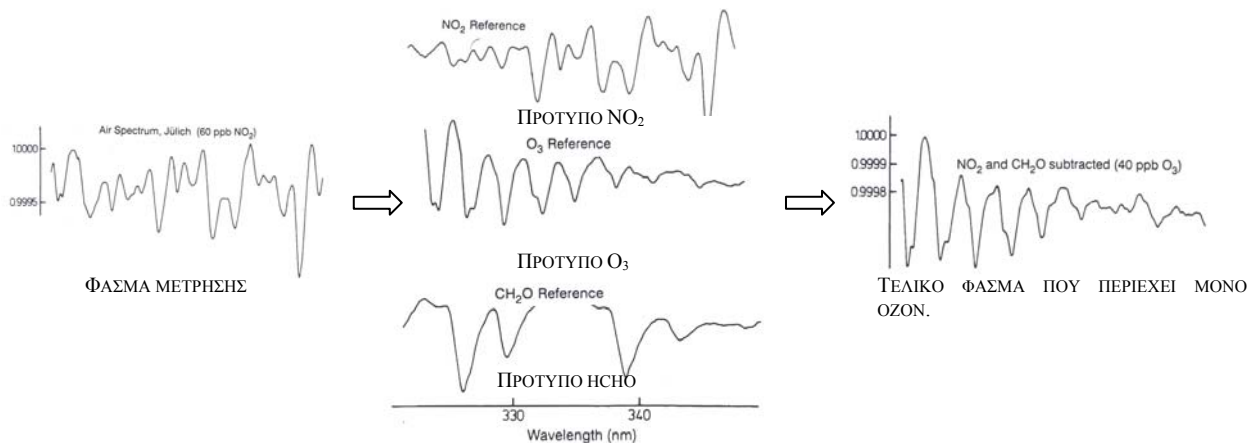
Για την εύρεση της οπτικής πυκνότητας και κατά συνέπεια της συγκέντρωσης που αντιστοιχεί στην κορυφή της προς μέτρηση ένωσης (πχ  $\text{O}_3$ ), από το φάσμα που λαμβάνεται (μέτρηση) αφαιρούνται:

1. Ο ηλεκτρονικός θόρυβος
2. Οι φασματικές γραμμές της λάμπας Xe
3. Οι φασματικές γραμμές Fraunhofer

4. Προσαρμόζονται (ταυτόχρονα) με πολυωνυμική προσέγγιση τα πρότυπα φάσματα των ενώσεων εκείνων που απορροφούν στην περιοχική απορρόφησης της μετρούμενης ένωσης.

5. Το υπολειπόμενο φάσμα θα περιέχει μόνο την απορρόφηση που οφείλεται στην μετρούμενη ένωση (πχ O<sub>3</sub>) του οποίου η οπτική πυκνότητα προσδιορίζεται με την βοήθεια της διαφορικής οπτικής ενεργού διατομής του [σ' (λ)].

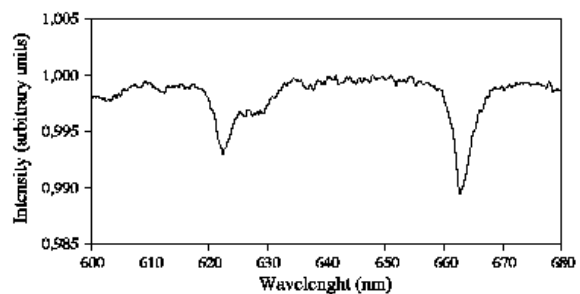
Ακολουθεί μια σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας αυτής για τον υπολογισμό του όζοντος (εικόνα 3.25)



**Εικόνα 3.25:** Αριστερά παρουσιάζεται τμήμα φάσματος περιβαλλοντικού αέρα που περιέχει ικνοενώσεις (O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, HCHO). Αφού πρώτα αφαιρεθούν ο ηλεκτρονικός θόρυβος, οι γραμμές της λάμπας και του ηλίου, προσαρμόζονται τα πρότυπα φάσματα των ενώσεων αυτών εκτός από την ένωση που μας ενδιαφέρει (O<sub>3</sub>). Το τελικό φάσμα θα περιέχει μόνο την ένωση αυτή της οποίας η συγκεντρωση (40 ppbv) υπολογίζεται από την οπτική πυκνότητα των κορυφών σε σύγκριση με το πρότυπο φάσμα της.

### 3.5.4 Ανάλυση των φασμάτων για τον προσδιορισμό των νιτρικών ριζών.

Το φάσμα της απορρόφησης των νιτρικών ριζών συναρτήσει του μήκους κύματος εμφανίζει δύο έντονες κορυφές απορρόφησης στην κόκκινη φασματική περιοχή του ορατού στα 623 και 662 nm (εικόνα 3.26) με την τελευταία να αποτελεί και τη χαρακτηριστική κορυφή ανίχνευσης των ριζών αυτών.



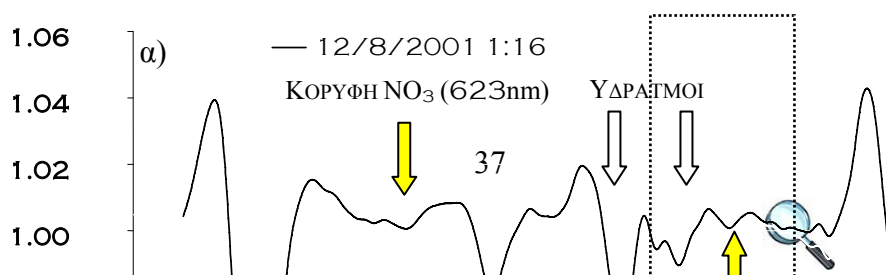
**Εικόνα 3.26:** Χαρακτηριστικό φάσμα απορρόφησης των νιτρικών ριζών στην περιοχή του ορατού

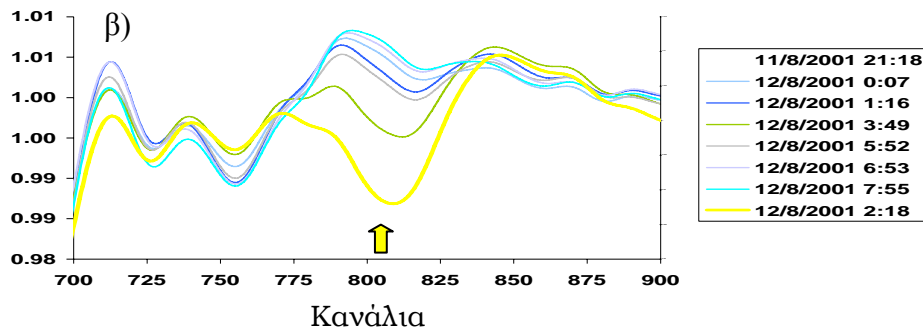
Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει αρκετές μελέτες σχετικά με την εξάρτηση της ενεργού διατομής των νιτρικών ριζών από την θερμοκρασία και το

μήκος κύματος με τα αποτελέσματα τους να διαφέρουν σημαντικά τόσο στις απόλυτες τιμές τους στους 298K όσο και στην εξάρτησή τους από τη θερμοκρασία (MITCHELL ET AL., 1980, MAGNOTTA AND JOHNSON, 1980, RAVISHANKARA AND WINE, 1983, SANDER, 1986, RAVISHANKARA AND MAULDIN, 1986, CANDRELL ET AL., 1987, CANOSA-MAS ET AL., 1987, WAYNE ET AL., 1991). Στην παρούσα έρευνα χρησιμοποιήθηκε η σχετικά νεότερη βιβλιογραφική αναφορά (YOKELSON ET AL., 1994) σύμφωνα με την οποία η ενεργός διατομή των νιτρικών ριζών είναι ίση με  $(2.23 \pm 0.22) \cdot 10^{-17} \text{cm}^2$  στους 298K και εξαρτάται από τη θερμοκρασία σύμφωνα με την εξίσωση  $\sigma_{\text{NO}_3} = (4.56 - 0.00788T) 10^{-17} \text{cm}^2$ .

Στην περιοχή μηκών κύματος από 600-680 nm, εκτός από τις κορυφές των νιτρικών ριζών, κορυφές απορρόφησης εμφανίζουν και το NO<sub>2</sub>, οι υδρατμοί, και η λάμπα Xe. Οι ισχυρότερες κορυφές που αλληλοεπικαλύπτονται με αυτές της NO<sub>3</sub> ρίζας στην κόκκινη περιοχή του ορατού οφείλονται στους υδρατμούς. Το φάσμα της υγρασίας λαμβάνεται κατά τη διάρκεια της ημέρας δεδομένου του γεγονότος καθόσον (όπως και θα δειχθεί στην παρούσα διατριβή) οι συγκεντρώσεις της νιτρικής ρίζας την ημέρα βρίσκονται να είναι κάτω του ορίου ανίχνευσης ( $3\sigma = 1.2 \text{ pptv}$ ).

Για την ανάκτηση των συγκεντρώσεων της νιτρικής ρίζας ακολουθείται ακριβώς η ίδια διαδικασία που αναλύθηκε στο παράδειγμα ευρέσεως της οπτικής πυκνότητας του όζοντος στην ατμόσφαιρα. Τα πρότυπα φάσματα που χρησιμοποιούνται είναι αυτά της υγρασίας, των νιτρικών ριζών και της πηγής φωτός. Επιλέγεται να γίνει η προσαρμογή των προτύπων μόνο για την περιοχή των 600-680nm που εμπεριέχει τις δύο χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης της ρίζας NO<sub>3</sub>. Το φάσμα στην περιοχή 600 έως 680nm και η μεγέθυνση στην περιοχή γύρω από τα 662nm φαίνονται στο σχήμα 3.27.





**Εικόνα 3.27:** Τυπικό φάσμα απορρόφησης στην περιοχή του ορατού στην περιοχή (α) 600-680nm και (β) στην περιοχή γύρω από τα 662nm (810 κανάλι) για τα οποία υπολογίζεται η μέγιστη απορρόφηση των νιτρικών ριζών. Στο παράδειγμα αυτό η μέγιστη τιμή των  $\text{NO}_3^-$  για τις 12/8/2001 βρέθηκε ότι ήταν 37 ppt στις 2:18 πμ.

### 3.6 Βοηθητικές μετρήσεις

Παράλληλα με τις νιτρικές ρίζες διεξήχθησαν μια σειρά βοηθητικών μετρήσεων για την κατανόηση των αποτελεσμάτων. Οι μετρήσεις αυτές αφορούν τόσο χημικές ενώσεις όσο και μετεωρολογικές παραμέτρους που είναι απαραίτητες για την εις βάθος διερεύνηση της χημείας και της ατμοσφαιρικής δυναμικής των νιτρικών ριζών στην ευρύτερη περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου. Οι χρησιμοποιηθείσες τεχνικές των μετρήσεων συνοψίζονται παρακάτω:

#### 3.6.1 Αζωτούχες ενώσεις ( $\text{NO}$ , $\text{NO}_y$ , $\text{NO}_2$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{HNO}_3$ )

Πέραν των νιτρικών ριζών μετρήθηκαν: Το μονοξείδιο και διοξείδιο του αζώτου ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ), οι ενώσεις του δραστικού αζώτου ( $\text{NO}_y$ ) τα νιτρικά ιόντα ( $\text{NO}_3^-$ ) που βρίσκονται σε σωματιδιακή φάση και το νιτρικό οξύ ( $\text{HNO}_3$ ). Οι αζωτούχες αυτές ενώσεις είναι πολύ σημαντικές καθόσον αποτελούν τις κύριες ενώσεις που εμπλέκονται στον ατμοσφαιρικό κύκλο του αζώτου που ρυθμίζει



τόσο την παραγωγή του  $O_3$  στην τροπόσφαιρα ( $NO/NO_2$ ) όσο και την οξειδωτική της ικανότητα ( $NO_3$ ) και την εναπόθεση θρεπτικών συστατικών ( $HNO_3/NO_3^-$ ) στα οικοσυστήματα. Το διοξείδιο του αζώτου (μαζί με το όζον) αποτελεί ένωση κλειδί στον σχηματισμό των νιτρικών ριζών.

### *NO, NO<sub>y</sub>*

Οι μετρήσεις του μονοξειδίου του αζώτου και του δραστικού αζώτου,  $NO_y$  ( $NO$ ,  $NO_2$ ,  $HNO_3$ ,  $NO_3$ ,  $N_2O_5$ , PAN) γίνονται με τη βοήθεια ενός ανιχνευτή χημειοφωταύγειας (TEI 42 TrS, εικόνα 3.28). Η λειτουργία του στηρίζεται στην αντίδραση του μονοξειδίου του αζώτου ( $NO$ ) με το όζον προς παραγωγή διεγερμένου  $NO_2$  το οποίο κατόπιν εκπέμπει ένα φωτόνιο και επιστρέφει στη βασική του κατάσταση.



**Εικόνα 3.28:** Ανιχνευτής  $NO/NO_y$

Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων αντλείται αέρας, εισέρχεται στον θάλαμο ανάμειξης του οργάνου όπου και αναμειγνύεται με όζον υψηλής συγκέντρωσης. Έτσι για κάθε  $NO$  που υπάρχει στον αέρα παράγεται ένα  $NO_2$  σε διεγερμένη κατάσταση που κατά την αποδιέγερση του παράγει φως. Η ένταση φωτός μετράται με έναν φωτοπολλαπλασιαστή και μετατρέπεται σε ηλεκτρονικό σήμα ανάλογο της συγκέντρωσης του  $NO$ .

Η μέτρηση των  $NO_y$  γίνεται αφού πρώτα όλες οι επιμέρους ενώσεις αναχθούν καταλυτικά με θερμαινόμενο Μολυβδένιο ( $450^\circ C$ ) σε  $NO$ . Το παραγόμενο μονοξείδιο του αζώτου προστίθεται στο ήδη υπάρχον στον αέρα  $NO$ , δίνει την αντίδραση με το όζον οπότε και μετράται με τον παραπάνω τρόπο. Το όριο ανίχνευσης του οργάνου αυτό τόσο για το  $NO$  όσο και για το  $NO_2$  είναι της τάξης των 50 pptv. Παρά το μικρό αυτό όριο ανίχνευσης σε απομακρυσμένες περιοχές (όπως είναι η Φινοκαλιά) η συγκέντρωση του μονοξειδίου του αζώτου είναι μη ανιχνεύσιμη.

### *NO<sub>2</sub>*

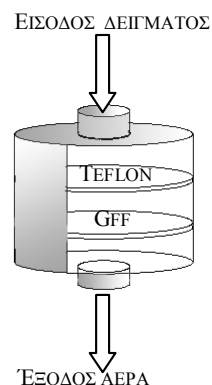
Το διοξείδιο του αζώτου μετράται με δύο τρόπους. Ο πρώτος τρόπος στηρίζεται στην διαφορική οπτική απορρόφηση (DOAS), μια διαδικασία που ήδη αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 3.5.3 με επιπλέον πρόσφατες αναφορές στην

βιβλιογραφία (VREKOUSSIS ET AL., 2004, VREKOUSSIS ET AL., IN PREPARATION). Επιγραμματικά το NO<sub>2</sub> ανιχνεύεται στην περιοχή του υπεριώδους και η ενεργός διατομή που χρησιμοποιήθηκε για τον ποσοτικό προσδιορισμό του στα 405nm ήταν ίση με  $6.38 \cdot 10^{-19} \text{cm}^2$  στους 298K (YOSHINO ET AL., 1997). Το όριο ανίχνευσης του NO<sub>2</sub> υπολογίστηκε στα 200 pptv. Πρέπει να τονιστεί εδώ πως λόγω δυσλειτουργίας των φωτοδιόδων, ένα πλήθος αποτελεσμάτων απορρίφτηκε ως χαμηλής αξιοπιστίας εξαιτίας του αυξημένου θορύβου προς σήμα (N/S) λόγου.

Εκτός της μεθόδου DOAS η μέτρηση του NO<sub>2</sub> στη Φινοκαλιά γίνεται (από 6/2005) μέσω του ανιχνευτή NO/NO<sub>y</sub> με την προσαρμογή ενός φωτολυτικού μετατροπέα (Blue light Converter) καθόσον το NO<sub>2</sub> απορροφάει μπλε φως και για αυτό η παρουσία του NO<sub>2</sub> στον αέρα σχετίζεται με το κοκκινοπώ-καφέ χρώμα της ρύπανσης. Τα επίπεδα του μελετήθηκαν (NO<sub>2</sub>-BLC) βρίσκονται σε συμφωνία με αυτά του DOAS (NO<sub>2</sub>-DOAS) για τις αντίστοιχες περιόδους (VREKOUSSIS ET AL., IN PREPARATION).

### NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HNO<sub>3</sub>

Η μέτρηση του νιτρικού οξέος και των νιτρικών ανιόντων γίνεται με την μέθοδο της ιοντικής χρωματογραφία. Ο αέριος δειγματολήπτης (εικόνα 3.29) αποτελείται από 2 σειρές φίλτρων. Ο αντλούμενος αέρας διαχέει φίλτρα Teflon (για την δέσμευση των NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) και Glass Fiber Filters-GFF (εμποτισμένα με Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> για την δέσμευση του HNO<sub>3</sub>). Τα φίλτρα αυτά στη συνέχεια αναλύονται στο εργαστήριο.



**Εικόνα 3.29:** Αέριος δειγματολήπτης δέσμευσης NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/HNO<sub>3</sub>

### 3.6.2 Όζον (O<sub>3</sub>)

Το όζον μετράται φωτομετρικά στην περιοχή του UV (254nm). Το όριο ανίχνευσης του είναι το 1 ppbv.

Για την παρούσα μελέτη, η γνώση του λόγου ανάμειξης του όζοντος είναι απαραίτητη αφού συμμετέχει στην αντίδραση παραγωγής των νιτρικών ριζών καθορίζοντας το χρόνο ζωής των νιτρικών ριζών  $\tau_{NO_3}$  (GEYER ET AL., 2002B) που

$$\text{είναι ίσος με } \frac{1}{\tau(NO_3^{\cdot-})} = \frac{[NO_2] \cdot [O_3] \cdot k_{NO_2 \cdot O_3}}{[NO_3^{\cdot-}]} \quad [32]$$

### 3.6.3 Μετεωρολογία

Απαραίτητα επίσης για την κατανόηση της φυσικοχημικής συμπεριφοράς των νιτρικών ριζών είναι τα μετεωρολογικά δεδομένα καθόσον:

- 1) Αυτά μας δίνουν ενδείξεις για την προέλευση των μελετούμενων αερίων μαζών
- 2) Είδαμε στο κεφάλαιο 2 ότι οι  $NO_3$  ρίζες αναμένεται να εξαρτώνται τόσο από τη θερμοκρασία όσο και από τη σχετική υγρασία της ατμόσφαιρας. Σε τι βαθμό αυτές οι επιδράσεις συμβαίνουν και στο πεδίο θα μελετηθεί στην παρούσα διατριβή.

Τα μετεωρολογικά δεδομένα που συλλέχθηκαν απαρτίζονται από την θερμοκρασία (T), την σχετική υγρασία (RH), την ταχύτητα (Ws) και τη διεύθυνση του ανέμου (WD).

### 3.6.3 Σταθερές φωτόλυσης διοξειδίου του αζώτου ( $J(NO_2)$ ) και όζοντος ( $J(O^1D)$ )

Οι δύο αυτές σταθερές φωτοδιάσπασης αποτελούν την κινητήρια δύναμη της τροποσφαιρικής φωτοχημείας και μετρώνται με ακτινικά ραδιόμετρα. Σχετική για την παρούσα διατριβή με τις ενώσεις του αζώτου που μελετώνται στην αέρια φάση είναι η σταθερά  $J(NO_2)$ , η σταθερά δηλαδή φωτόλυσης της αντίδρασης  $NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$ . Όπως φαίνεται η αντίδραση αυτή επηρεάζεται αποκλειστικά από την ύπαρξη του φωτός και είναι υπεύθυνη για τον σχηματισμό του  $O_3$  (αντίδραση 2-27). Το  $J(NO_2)$  ακολουθεί πιστά τη διακύμανση της φωτεινότητας από την ανατολή μέχρι την δύση του ηλίου (άρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πιστοποίηση των ωρών κατά τις οποίες λαμβάνουν χώρα που λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις των νιτρικών ριζών).

Αντίστοιχα, σχετική τόσο με το όζον όσο και με τις ρίζες υδροξυλίου είναι η σταθερά φωτόλυσης του όζοντος,  $J(O^1D)$ , όπως αναφέρθηκε και στις αντιδράσεις του 2<sup>ου</sup> κεφαλαίου. Η γνώση της είναι απαραίτητη τόσο για την κατανόηση της χημείας των ατμοσφαιρικών αντιδράσεων όσο και για την ορθή εκτίμηση των ριζών υδροξυλίου από τις υπολογιστικές προσομοιώσεις με το μοντέλο (βλ. κεφάλαιο 6).

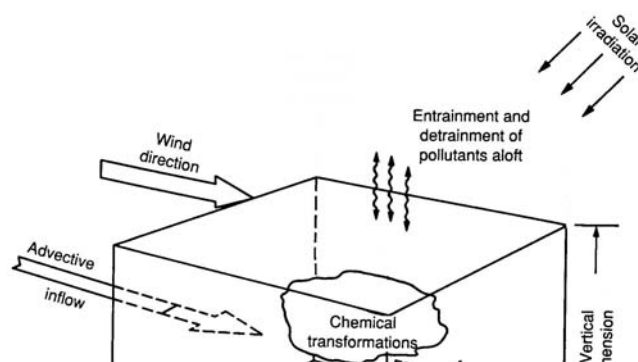
### 3.6.4 Ραδόνιο-222 ( $^{222}\text{Rn}$ )

Το ραδόνιο ( $^{222}\text{Rn}$ ) είναι ένα αδρανές ραδιενεργό αέριο που παράγεται από την αποσύνθεση του Ραδίου και του Ουρανίου. Δημιουργείται και εκπέμπεται από τα εδάφη και για αυτό αποτελεί δείκτη μεταφοράς αερίων μαζών ηπειρωτικής προέλευσης με χρόνο ζωής 3.8 ημέρες. Η μέτρηση του γίνεται με τη βοήθεια ενός ανιχνευτή α-σωματιδίων.

### 3.7 Περιγραφή φυσικοχημικού υπολογιστικού μοντέλου 0 διαστάσεων (0D).

Τα αριθμητικά περιβαλλοντικά μοντέλα αποτελούν χρήσιμα εργαλεία για την περιγραφή και προσομοίωση περιβαλλοντικών συστημάτων. Ανάλογα με την έκταση της επιφάνειας Γης που καλύπτονται χωρίζονται σε μέσης κλίμακας και παγκόσμια. Ξεχωριστή κατηγορία αποτελούν τα τοπικά μοντέλα στα οποία εναντιθέσει με τα προηγούμενα μελετούν βραχείες αλλαγές χημικών και φυσικών διεργασιών.

Ανάλογα με την ανάλυση τους χωρίζονται σε μοντέλα μηδενικών διαστάσεων -0D- (όπως και το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε στην περιοχή μας) ή σε μοντέλα μίας δύο και τριών διαστάσεων. Τα μοντέλα 0-D θεωρούν ότι το προς μελέτη σύστημα είναι ένα απομονωμένο κουτί μέσα στο οποίο οι αέριες μάζες είναι καλά αναμεμειγμένες (εικόνα 3.29).



**Εικόνα 3.29:** Μοντέλο 0 διαστάσεων

Στο μοντέλο 0 διαστάσεων που χρησιμοποιήσαμε για την παρούσα μελέτη, η επίλυση των διαφορικών εξισώσεων που περιγράφουν τις χημικές αντιδράσεις γίνεται με τη χρήση ενός υπολογιστικού πακέτου Facsimile (Harwell and Didcot, 1994). Το μοντέλο είναι ικανό να περιγράψει τη χημεία της ατμόσφαιρας λαμβάνοντας υπόψη την ανόργανη χημεία και την αποικοδόμηση των C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> οργανικών ενώσεων βάσει 400 περίπου αντιδράσεων που εμπλέκουν 200 ενώσεις.

Για τις προσομοιώσεις εισάγονται οι αρχικές συνθήκες και οι μετεωρολογικές παράμετροι, υπολογίζονται οι σταθερές αντιδράσεων, υπολογίζονται παράμετροι όπως για παράδειγμα οι ταχύτητες εναπόθεσης και το στρώμα ανάμειξης της ατμόσφαιρας και τέλος επιλύονται οι διαφορικές εξισώσεις.

Πρέπει να σημειωθεί πως οι συγκεντρώσεις που χρησιμοποιεί το μοντέλο προέρχονται από πειραματικά δεδομένα. Οι ενώσεις των οποίων οι μετρήσεις εισήχθησαν στο μοντέλο ήταν οι: NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, CO, JO<sup>1</sup>D, JNO<sub>2</sub>, και οι φυσικοί και μετεωρολογικοί παράμετροι, θερμοκρασία, RH, και η ταχύτητα ανέμου. Τα αποτελέσματα του μοντέλου για αυτές τις μεταβλητές και παραμέτρους εξομοιώθηκαν ανά ώρα με τις παρατηρηθείσες τιμές. Για την παρούσα μελέτη οι τιμές των VOC εισήχθησαν στο μοντέλο ως μέσες ημερήσιες και νυχτερινές τιμές. Στα συνολικά αποτελέσματα συμπεριλαμβάνονται ενώσεις η μέτρηση των οποίων είναι πειραματικώς δύσκολη (πχ, NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, HO<sub>2</sub>, OH, RO<sub>x</sub>). Περισσότερες πληροφορίες για το

μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε (αναλυτική περιγραφή του χημικού σχήματος) βρίσκονται στις εργασίες (POISSON ET AL., 2001, TSIGARIDIS AND ΚΑΝΑΚΙΔΟΥ, 2002, VREKOUSSIS ET AL., 2004).

Εστιάζοντας στη διατριβή αυτή, το μοντέλο χρησιμοποιήθηκε τόσο για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων των νιτρικών ριζών και του πεντοξειδίου του αζώτου όσο και για την εκτίμηση άλλων παραγόντων όπως για παράδειγμα η αποικοδόμηση των νιτρικών ριζών στο στρώμα ανάμειξης της τροπόσφαιρας, η συμμετοχή τους στην οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας και στην συνολική παραγωγή του νιτρικού οξέος και των νιτρικών ανιόντων.

Επιπλέον στοιχεία για τον κώδικα Facsimile που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζονται στο παράρτημα 2.

---

## 4<sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟ

### Ο ρόλος των νιτρικών ριζών στην οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας της ανατολικής Μεσογείου

#### *Εισαγωγή*

Παρά τη μεγάλη περιβαλλοντική τους σημασία, οι μετρήσεις των 2 εκ των 3 κύριων οξειδωτικών της ατμόσφαιρας (πλέον του όζοντος) είναι βιβλιογραφικά περιορισμένες εξαιτίας της ιδιαίτερας μεγάλης τους χημικής δραστικότητας, που έχει ως αποτέλεσμα τη χαμηλή τους συγκέντρωση στην ατμόσφαιρα και τη μεγάλη τους μεταβολή τόσο χωρικά όσο και χρονικά. Συνεπώς η ταυτόχρονη μέτρηση και των τριών οξειδωτικών πέρα από την σπανιότητα της συνεισφέρει σημαντικά στην κατανόηση και στην εκτίμηση της ανταγωνιστικής τους οξειδωτικής δράσης.

Οι ενώσεις αυτές όπως έχει αναφερθεί στο κεφάλαιο 2 και πειραματικώς αποδειχθεί για την περιοχή των μετρήσεων (BERRESHEIM H., ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΣΥΖΗΤΗΣΗ), δρύνε συγκεκριμένα χρονικά διάστημα του 24ώρου. Αυτά είναι οι ώρες ηλιοφάνειας για τη ρίζα υδροξυλίου, οι νυχτερινές ώρες για τις νιτρικές ρίζες και το σύνολο του 24ώρου για το όζον. Παρόλα αυτά υπό καθεστώς ιδιαίτερας ευνοϊκών συνθηκών ικανών να επηρεάσουν το ρυθμό παραγωγής τους έχουν αναφερθεί τιμές μεγαλύτερες των ορίων μέτρησης τους τόσο για τις ρίζες OH κατά τη διάρκεια της νύχτας όσο για τις νιτρικές ρίζες τη διάρκεια της ημέρας (PLATT ET AL., 1990, GEYER ET AL., 2003).

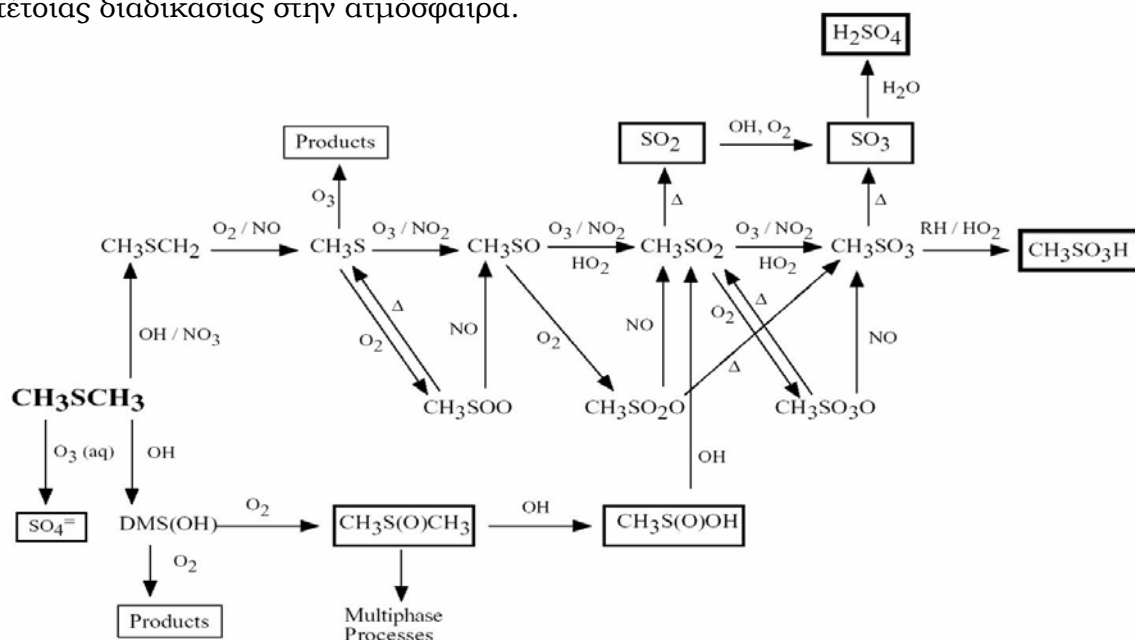
Πώς όμως οι ενώσεις αυτές συνδέονται με την ικανότητα της ατμόσφαιρας να αυτοκαθαρίζεται από διάφορους ρυπαντές και σε ποιο βαθμό γίνεται αυτό; Οι απαντήσεις σε αυτά τα ερωτήματα δίνονται στο παρόν κεφάλαιο, κυρίως από τη σκοπιά της νιτρικής ρίζας η οποία και αποτελεί το άμεσο αντικείμενο μελέτης της διδακτορικής αυτής διατριβής. Παρόλα αυτά ειδική μνεία γίνεται στη σύγκριση της τόσο με τη ρίζα υδροξυλίου όσο και με το όζον σε σχέση με τον οξειδωτικό τους ρόλο από ποσοτικής κυρίως πλευράς.

Το έναυσμα για την πραγματοποίηση της έρευνας αυτής δόθηκε μέσω της υλοποίησης του προγράμματος Mediterranean Intensive Oxidant Study (MINOS) το οποίο έλαβε χώρα στον περιβαλλοντικό σταθμό της Φινοκαλίας για

το διάστημα 28 Ιουλίου – 18 Αυγούστου 2001. Ένας από τους κύριους στόχους του προγράμματος ήταν να διασαφηνίσει την συνεισφορά τόσο των OH όσο και των NO<sub>3</sub> στη χημεία της τροπόσφαιρας σε μία περιοχή, η οποία βρίσκεται στο σταυροδρόμι αερίων μαζών διαφορετικής προέλευσης άρα και χημικής σύστασης, και της οποίας το ενεργειακό ατμοσφαιρικό ισοζύγιο έχει σημαντικά διαταραχθεί από τις ανθρώπινες δραστηριότητες όπως έδειξαν θεωρητικοί υπολογισμοί (LELIEVELD ET AL., 2002).

Ένα πλήθος ατμοσφαιρικών μετρήσεων έλαβε χώρα την περίοδο αυτή. Μερικές από αυτές αφορούσαν την διαπίστωση των επιπέδων υδρογονανθράκων τόσο ανθρωπογενούς όσο και βιογενούς προέλευσης. Αυτό έδωσε την δυνατότητα της συνεκτίμησης, όπου ήταν δυνατό, της επίδρασης των OH, NO<sub>3</sub> και O<sub>3</sub> στα επίπεδα των VOC όπως αυτά καθορίστηκαν πειραματικά, γνώσης αναγκαίας για την εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων των διαφόρων οργανικών ρύπων. Η ποσοστιαία αυτή συνεισφορά είναι χρήσιμη επίσης για την κατανόηση των πολύπλοκων μηχανισμών οξείδωσης διάφορων VOC σε ατμοσφαιρικές συνθήκες.

Αν και δεν αποτελεί μέλημα της παρούσας εργασίας η εύρεση των μηχανισμών αντίδρασης ανάμεσα στα οξειδωτικά και τα VOC, ενδεικτικά αναφέρονται στην παρακάτω εικόνα (4.1) τα μονοπάτια οξείδωσης του διμέθυλοσουλφιδίου (CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>: DMS) για να τονιστεί η πολυπλοκότητα μιας τέτοιας διαδικασίας στην ατμόσφαιρα.



**Εικόνα 4.1:** Μονοπάτια αποικοδόμησης του διμέθυλοσουλφιδίου στην ατμόσφαιρα μέσω των μηχανισμών απόσπασης και προσθήκης.



Το διμέθυλοσουλφίδιο αποτελεί χαρακτηριστικό υδρογονάνθρακα σε θαλάσσιο περιβάλλον όπως αυτό της παρούσας μελέτης. Το DMS είναι η κυρίαρχη βιογενής ένωση θείου η οποία εκλύεται στην ατμόσφαιρα. Σχηματίζεται από βιολογικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στη θάλασσα. Η περιβαλλοντική του σημασία είναι διπλή αφού συμμετέχει στην παραγωγή αιωρούμενων σωματιδίων που εξελίσσονται σε πυρήνες συμπίκνωσης συννέφων (CCN) κατά συνέπεια στη μεταβολή της οξύτητας του βρόχινου νερού. Το DMS μελετήθηκε εκτενώς ύστερα από τη διατύπωση της υπόθεσης CLAW σχετικά με την επίδραση των προϊόντων οξείδωσης του στο κλίμα (CHARLSON ET AL., 1987). Οι PLATT & LE BRAS (1997) πρότειναν ότι το DMS (σε θαλάσσιες περιοχές) στον ειδοχαρακτηρισμό των συνολικών οξειδίων του αζώτου ( $\text{NO}_y$ ). Οι CANTRELL ET AL., (1996) έδειξαν ότι η οξείδωση του DMS από τις ρίζες  $\text{NO}_3$  συνδέεται με την δημιουργία  $\text{RO}_2$  ενώ οι ALLAN ET AL., (1999,2000) βρήκαν ότι τα επίπεδα του DMS καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό το ποσοστό απομάκρυνσης των νιτρικών ριζών από το περιβάλλον.

Εξαιτίας λοιπόν της σημασίας του, το DMS μετρήθηκε καθ' όλη τη διάρκεια του προγράμματος MINOS.

Σύμφωνα με τα παραπάνω οριοθετήθηκαν οι σκοποί της συγκεκριμένης έρευνας. Αυτοί συνοψίζονται στην:

1. Ταυτόχρονη μέτρηση και των 3 κύριων οξειδωτικών στην τροπόσφαιρα.
2. Δημιουργία μιας μεγάλου μήκους χρονοσειράς μετρήσεων και των 3 οξειδωτικών.
3. Εκτίμηση της οξειδωτικής τους ικανότητας κατά την περίοδο αυτή.
4. Βελτιστοποίηση του φυσικοχημικού μοντέλου 0 διαστάσεων για την ορθή εκτίμηση των τιμών των OH κατά την περίοδο που δεν θα ήταν εφικτή η πραγματοποίηση μετρήσεων.
5. Αξιοποίηση του μοντέλου για την προσομοίωση των OH σε εποχιακή βάση.
6. Εκτίμηση της δράσης των 3 οξειδωτικών σε ένα πλήθος οργανικών ενώσεων συμπεριλαμβανομένου και του DMS.

#### 4.1 Περιγραφή πειράματος

Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διεξαγωγή του πειράματος ήταν επιγραμματικά οι ακόλουθες (περισσότερες λεπτομέρειες δίνονται στο κεφάλαιο 3):

Οι νιτρικές ρίζες μετρήθηκαν καθ' όλη τη διάρκεια του προγράμματος MINOS με φασματοσκοπία διαφορικής απορρόφησης μεγάλου μήκους-DOAS (10.4km) και ανιχνεύτηκαν στα 662nm της περιοχής του ορατού.

Οι ρίζες υδροξυλίου μετρήθηκαν με επιλεκτική φασματοσκοπία μάζας ιοντικού/χημικού ιονισμού (SI/CIMS-Chemical Ionization Mass Spectrometry) από τους συνεργάτες στο πρόγραμμα MINOS, Berresheim H, Plass-Dümler C και Elste T. Η τεχνική μέτρησης τους περιγράφεται αναλυτικά στην εργασία των Berresheim et al. (in preparation) και στις αναφορές που υπάρχουν σε αυτήν. Οι μετρήσεις των ριζών υδροξυλίου πραγματοποιήθηκαν το διάστημα 2-22 Αυγούστου 2001.

Η δειγματοληψία του DMS έγινε σε 6λιτρα ανοξειδωτα μεταλλικά κυλινδρικά δοχεία (με πίεση 5bar) και η ανάλυση τους με ένα σύστημα αέριου χρωματογράφου συζευγμένο με ανιχνευτή FPD (NGUYEN ET AL., 1990, SCIARE ET AL., 2001, ΚΟΥΒΑΡΑΚΙΣ AND ΜΙΧΑΛΟΠΟΥΛΟΣ, 2002B). Η επιλογή των δοχείων αυτών έγινε με σκοπό να εξαλειφθούν οι απώλειες του DMS από οξειδώσεις. Ο χρόνος κατακράτησης του DMS στην κολώνα του αέριου χρωματογράφου επέτρεπε την ανάλυση ενός δείγματος την ώρα (συνολικά έγιναν 490 ατμοσφαιρικές μετρήσεις) με όριο ανίχνευσης το 1 pptv.

Το νιτρικό οξύ δεν μετρήθηκε με συλλογή σε φίλτρα όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 3 με (εικόνα 3.29), αλλά με την τεχνική της εκνέφωσης/αναρροής όπως αυτή εφευρέθηκε από τους Cofer et al. (1985) και περιγράφεται από τους SCIARE AND ΜΙΧΑΛΟΠΟΥΛΟΣ, (2000). Η διαδικασία απλά στηρίζεται στην άντληση αέρα και τον κορεσμό του με υδρατμούς (εκνέφωση) με αποτέλεσμα το αέριο νιτρικό οξύ (με την μορφή νιτρικών ανιόντων) να παγιδεύεται σε ένα φίλτρο από τεφλόν (PTFE-0.5μm), το οποίο τοποθετούταν στο πάνω μέρος του δειγματολήπτη (αναρροή και προσκόλληση). Η κάθε δειγματοληψία διαρκούσε 3 ώρες. Τα συλλεχθέντα φίλτρα επεξεργάστηκαν και αναλύθηκαν με ιοντική χρωματογραφία.

Το σύνολο των μετρήσεων της παρούσας μελέτης, οι τεχνικές μέτρησης και τα όρια ανίχνευσης τους δίνονται στον πίνακα 4π-1.

<i>Μετρήσεις</i>	<i>Τεχνική</i>	<i>Όριο ανίχνευσης / βήμα δειγματοληψίας</i>
NO, NO <sub>y</sub>	Ανιχνευτής Χημειοφωταύγειας	50pptv/5min
NO <sub>2</sub>	DOAS	250pptv/15min
NO <sub>3</sub>	DOAS	1.5pptv/30min
HNO <sub>3</sub>	Εκνέφωση/αναρροή (Cofer mist)	20pptv/3h
O <sub>3</sub>	Φωτόμετρο UV	1 ppbv/5min
DMS	GC-FPD	1pptv/60min
OH	SI/CIMS	2.4·10 <sup>4</sup> molecules·cm <sup>-3</sup>
T, RH, WS, WD,W	Μετεωρολογικός σταθμός	5min
J(NO <sub>2</sub> ), J(O <sup>1</sup> D)	2π - ραδιόμετρα	5min

**Πίνακας 4π-1:** Μετρήσεις χημικών ενώσεων και μετεωρολογικών παραμέτρων σχετικές με την παρούσα μελέτη.

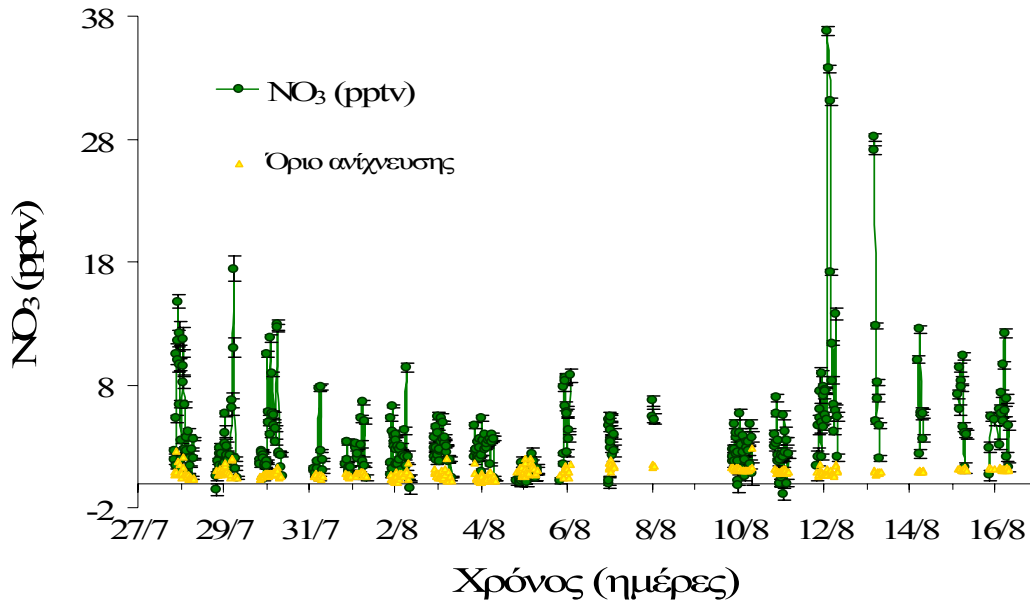
Εκτός από τις μετρήσεις αυτές μία πολύ σημαντική παράμετρος που μετρήθηκε ήταν η επιφάνεια των σωματιδίων (BARDOUKI H., ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΣΥΖΗΤΗΣΗ, SCHNEIDER J., ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΣΥΖΗΤΗΣΗ) τα αποτελέσματα της οποίας αναφέρονται στο αντίστοιχο υποκεφάλαιο που ακολουθεί. Η επιφάνεια των σωματιδίων είναι απαραίτητη για την περιγραφή των ετερογενών αντιδράσεων από το φυσικοχημικό μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε για την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων (βλ. παράρτημα 1).

## 4.2 Αποτελέσματα και συζήτηση

### 4.2.1 Χρονοσειρές των NO<sub>3</sub>, OH και O<sub>3</sub> καθώς και άλλων ενώσεων κατά τη διάρκεια του προγράμματος μετρήσεων MINOS

#### Νιτρικές ρίζες

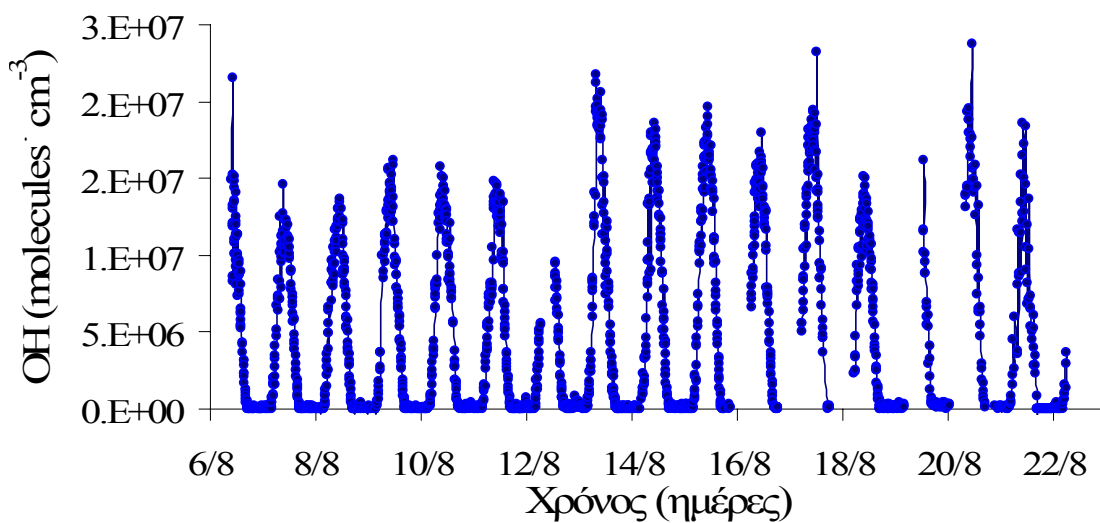
Οι μετρήσεις των νιτρικών ριζών για το διάστημα αυτό κυμάνθηκαν από τιμές κάτω του ορίου ανίχνευσης τους (το οποίο κατά την περίοδο αυτή ήταν κατά μέσο όρο 1.5 pptv) μέχρι τα 37 pptv (εικόνα 4.2). Το μέγιστο τους παρατηρήθηκε τη νύχτα 11-12 Αυγούστου 2001, ενώ η μέση τιμή τους κατά τη διάρκεια της νύχτας ήταν ίση με  $4.5 \pm 0.5$  pptv.



**Εικόνα 4.2:** Χρονοσειρά των νιτρικών ριζών (σε pptv) στη Φινοκαλιά κατά τη διάρκεια του προγράμματος MINOS το καλοκαίρι του 2001 και το αντίστοιχο όριο ανίχνευσης τους.

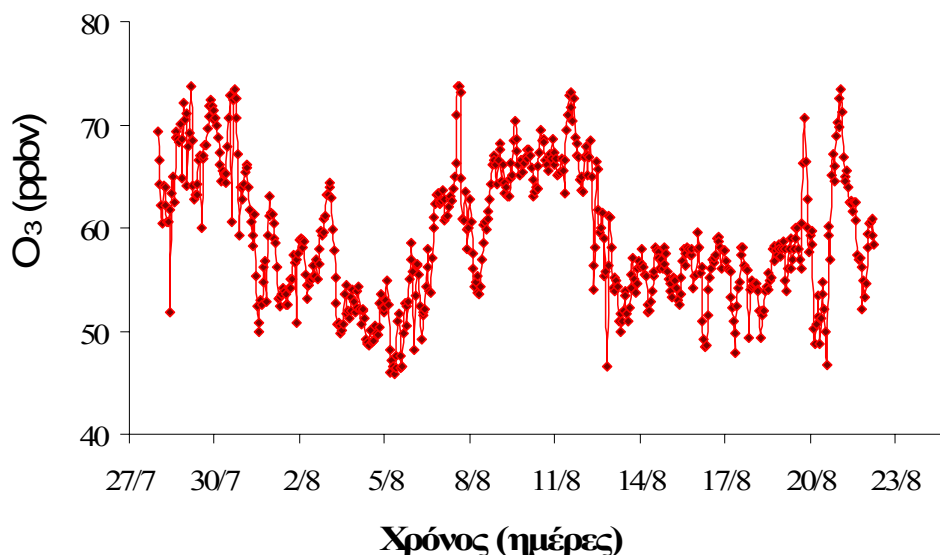
#### Ρίζες υδροξυλίου

Οι ρίζες υδροξυλίου για το διάστημα 2-22/8/2001 κυμάνθηκαν από το όριο ανίχνευσης τους ( $2.5 \cdot 10^5$  molecules·cm<sup>-3</sup>) κατά τη διάρκεια της νύχτας μέχρι τα  $2.5 \cdot 10^7$  molecules·cm<sup>-3</sup> το μεσημέρι (εικόνα 4.3). Η μέση τιμή τους σε 24ωρη βάση ήταν ίση με  $4.5 \pm 1.1 \cdot 10^6$  molecules·cm<sup>-3</sup> ενώ λαμβάνοντας υπόψη μόνο τις ημερήσιες ώρες ήταν σχεδόν διπλάσια ( $9.3 \pm 1.0 \cdot 10^6$  molecules·cm<sup>-3</sup>).



**Εικόνα 4.3:** Χρονοσειρά των ριζών υδροξυλίου (σε molecules·cm<sup>-3</sup>) στη Φινοκαλιά κατά τη διάρκεια του προγράμματος MINOS

Τέλος το όζον είχε μέση τιμή  $59.3 \pm 6.4$  ppbv με μέγιστη και ελάχιστη ωριαία τιμή ίση με 74 και 45 ppbv αντίστοιχα. Όπως φαίνεται στην εικόνα 4.4 κατά την περίοδο του προγράμματος MINOS το  $O_3$  παρουσίασε μεγάλη διακύμανση που αποδόθηκε στη διέλευση από το σταθμό μαζών αέρα διαφορετικής προέλευσης και σύστασης (LELIEVELD ET AL., 2002)).



**Εικόνα 4.4:** Χρονοσειρά του όζοντος (σε ppbv) στη Φινοκαλιά κατά τη διάρκεια του προγράμματος MINOS το καλοκαίρι του 2001.

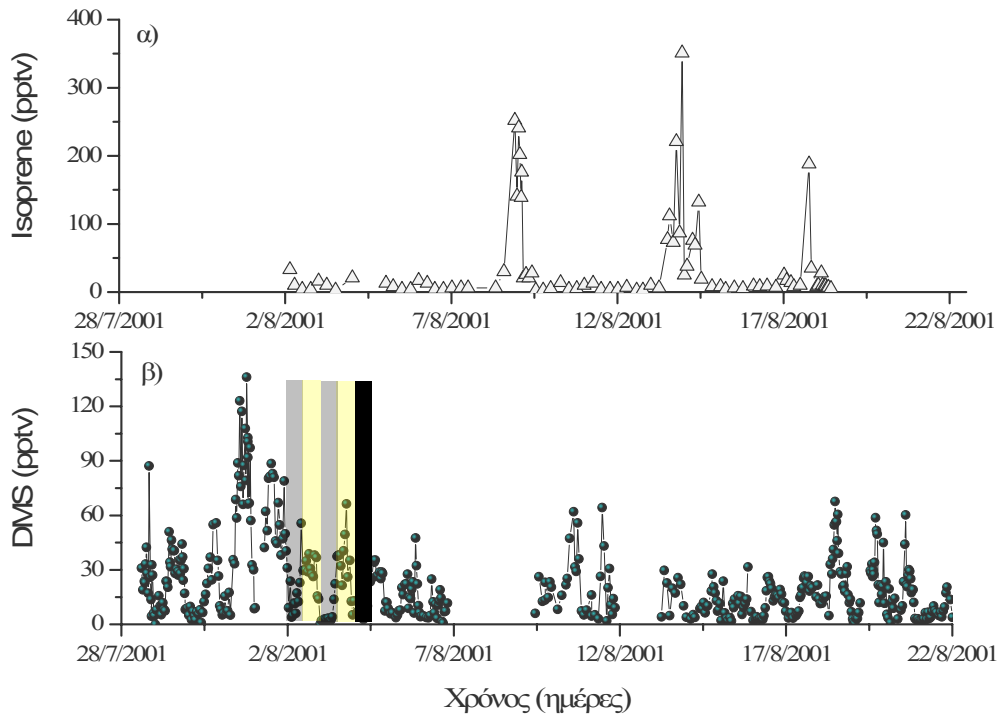
Στον πίνακα 4π-2 παρουσιάζονται συγκριτικά τα επίπεδα και των τριών οξειδωτικών σε ημερήσια, νυχτερινή και 24ωρη βάση όπως αυτά καταγράφηκαν από τις μετρήσεις κατά τη διάρκεια του προγράμματος MINOS.

Ένωση (molecules·cm <sup>-3</sup> )	Ημέρα	Νύχτα	24ωρο
	molecules·cm <sup>-3</sup>		
OH	$9.5 \cdot 10^6$	<DL	$4.5 \cdot 10^6$
NO <sub>3</sub>	<DL	$1.1 \cdot 10^8$	$5.0 \cdot 10^7$
O <sub>3</sub>	$1.4 \cdot 10^{12}$	$1.5 \cdot 10^{12}$	$1.5 \cdot 10^{12}$

**Πίνακας 4π-2:** Σύγκριση των επιπέδων των OH, NO<sub>3</sub> και O<sub>3</sub> στην Ανατολική Μεσόγειο (DL=όριο ανίχνευσης).

*Μετρήσεις DMS, ισοπρενίου, επιφάνειας σωματιδίων και νιτρικού οξέος*

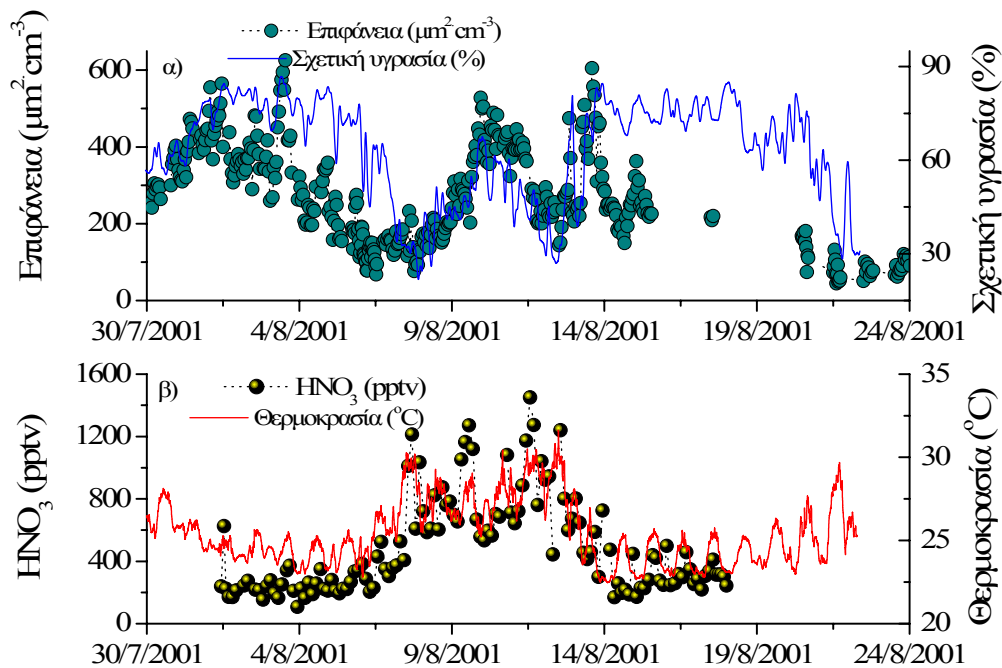
Ακολουθεί η παρουσίαση των αποτελεσμάτων των δύο κυριότερων υδρογονανθράκων της περιοχής (ΚΟΥΒΑΡΑΚΙΣ ΕΤ ΑΛ., 2002B,C), του διμεθύλοσουλφιδίου και του ισοπρενίου (Gros V, προσωπική συζήτηση) (εικόνα 4.5).



**Εικόνα 4.5:** Χρονοσειρά του ισοπρενίου (σε pptv) **(α)** και του DMS (σε pptv) **(β)** στη Φινοκαλιά κατά τη διάρκεια του προγράμματος MINOS. Οι ανοικτό γκρι και σκούρο γκρι κολώνες δείχνουν (ευδεικτικά για τις 2-4/8/2001) τη διαφοροποίηση στα επίπεδα του DMS τις νυχτερινές και ημερήσιες ώρες αντίστοιχα.

Η μέση τιμή του DMS για την περίοδο αυτή ήταν  $30.7 \pm 21.0$  pptv. Η τιμή αυτή βρίσκεται κοντά στις τιμές που έχουν μετρηθεί για την περιοχή (GANOR ET AL., 2000, ΚΟΥΒΑΡΑΚΙΣ AND ΜΙΧΑΛΟΠΟΥΛΟΣ, 2002B) ενώ αυτή του διακύμανση των επιπέδων των μετρήσεων. Παρόλα αυτά η τιμή αυτή είναι συνεπής με τη μέση ετήσια τιμή των 60 pptv για την περιοχή (ΛΙΑΚΑΚΟΥ ΕΤ ΑΛ., ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΣΥΖΗΤΗΣΗ).

Ακολουθεί η γραφική αναπαράσταση της επιφάνειας των σωματιδίων και της συγκέντρωσης του νιτρικού οξέος, δύο παραγόντων ιδιαίτερως σημαντικών για την βελτιστοποίηση των υπολογιστικών προσομοιώσεων του μοντέλου 0 διαστάσεων, καθώς επίσης και της μετεωρολογίας της περιοχής εξεφρασμένης από την θερμοκρασία και τη σχετική υγρασία της περιοχής.



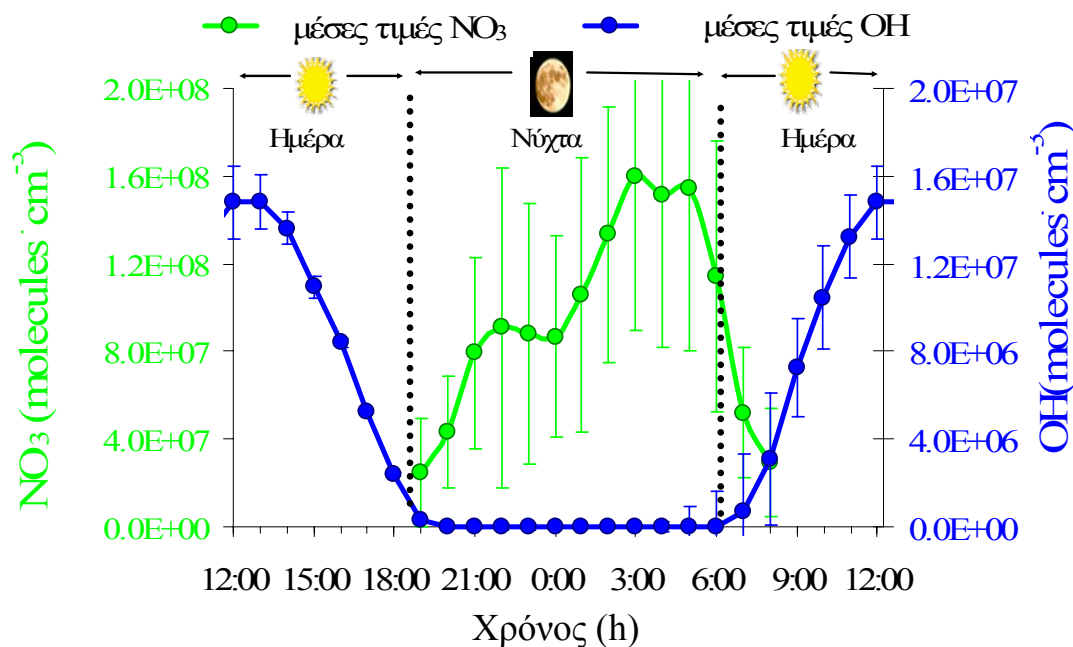
**Εικόνα 4.6:** Χρονοσειρά της μεταβολής (α) της επιφάνειας σωματιδίων (σε  $\mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$ ) (αριστερός άξονας) και της σχετικής υγρασίας (%) (δεξιός άξονας) και (β) της συγκέντρωσης του νιτρικού οξέος (pptv) (αριστερός άξονας) και της θερμοκρασίας ( $^{\circ}\text{C}$ ) (δεξιός άξονας) την περίοδο του MINOS.

Το διάγραμμα 4.6α εμφανίζει τη σχετική υγρασία (συνεχής γραμμή) να καθορίζει τη διακύμανση της επιφάνειας των σωματιδίων (κύκλοι). Αυτή με την σειρά της συσχετίζεται αρνητικά με την συγκέντρωση του νιτρικού οξέος (εικόνα 4.6β) αποδεικνύοντας ότι όσο μεγαλύτερες τιμές λαμβάνει η σχετική υγρασία τόσο λιγότερο νιτρικό οξύ παραμένει στην αέρια φάση αφού μετατρέπεται σε νιτρικά ανιόντα.

#### 4.2.2 Ημερήσια διακύμανση των $\text{NO}_3$ , $\text{OH}$ και $\text{O}_3$ κατά τη διάρκεια του MINOS.

Υστερα από την παρουσίαση των μετρηθέντων χρονοσειρών των παραπάνω ενώσεων (των οποίων οι μέσες ωριαίες τιμές τους θα χρησιμοποιηθούν στο μοντέλο 0-διαστάσεων) ακολουθεί η ανάλυση τους σε 24ωρη βάση με σκοπό την εκτίμηση της συμμετοχής των νιτρικών ριζών (και

των άλλων οξειδωτικών) στην οξείδωση των υδρογονανθράκων. Έτσι υπολογίστηκαν τα μέσα 24ωρα επίπεδα των  $\text{NO}_3$  και των  $\text{OH}$  (εικόνα 4.7).



**Εικόνα 4.7:** Μέση 24 διακύμανση των νιτρικών ριζών (πράσινη γραμμή) και των ριζών υδροξυλίου (μπλε γραμμή) σε  $\text{molecules}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

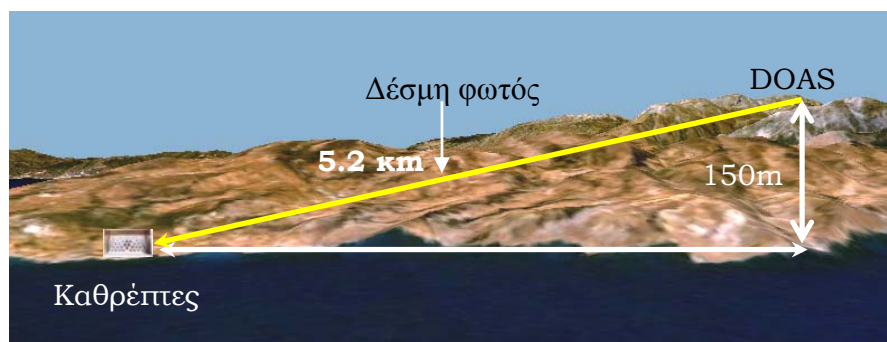
Και οι δύο ελεύθερες ρίζες έδειξαν ότι εμφανίζουν σαφή ημερήσια διακύμανση με τα επίπεδα των  $\text{OH}$  να έχουν μέση μέγιστη τιμή στις 13:00 ίση με  $1.5 \cdot 10^7 \text{ molecules}\cdot\text{cm}^{-3}$  ενώ η αντίστοιχη των  $\text{NO}_3$  παρατηρήθηκε στις 03:00 και ήταν ίση με  $1.7 \cdot 10^8 \text{ molecules}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Η διαφορά αυτή στα επίπεδα τους είναι σημαντική αν λάβει κανείς υπόψη ότι οι περισσότερες αντιδράσεις των VOC με τις νιτρικές ρίζες είναι 5 με 1000 φορές πιο αργές σε σχέση με τις ρίζες  $\text{OH}$  (ενώ περίπου 3-4 τάξεις μεγέθους γρηγορότερες από αυτές με το όζον) στηριζόμενοι στη σύνοψη κινητικών δεδομένων από την ιστοσελίδα IUPAC (βλ. βιβλιογραφία). Επομένως διαφορά μιας τάξης μεγέθους στα παρατηρούμενα επίπεδα  $\text{NO}_3$  και  $\text{OH}$  είναι καταλυτική για την αποικοδόμηση μέσω οξείδωσης αρκετών πτητικών οργανικών ενώσεων.

### 4.3 Οξείδωση DMS και άλλων VOC από τις νιτρικές ρίζες.

Πριν προχωρήσουμε στη συσχέτιση μεταξύ των μετρήσεων οργανικών πτητικών ενώσεων και νιτρικών ριζών που παρουσιάζουν μεγάλη γεωγραφική και χρονική διακύμανση πρέπει να δούμε πού ακριβώς πραγματοποιήθηκαν αυτές οι μετρήσεις. Οι οργανικές πτητικές ενώσεις μετρήθηκαν στα 150m πάνω



από την επιφάνεια της θάλασσας, όπου βρίσκεται ο περιβαλλοντικός σταθμός μετρήσεων της Φινοκαλιάς (εικόνα 4.8). Από την άλλη για τις μετρήσεις των νιτρικών ριζών η οπτική διαδρομή του φωτός του DOAS ξεκινούσε από το σταθμό μετρήσεων, 150m πάνω από τη θάλασσα, και έφτανε στους ανακλαστικούς καθρέπτες τοποθετημένους περίπου 5m πάνω από το επίπεδο της θάλασσας. Συνεπώς για να μπορέσουμε να συσχετίσουμε τις δύο σειρές μετρήσεων πρέπει τουλάχιστον τα πρώτα 150m της ατμόσφαιρας να είναι καλά αναμεμειγμένα.

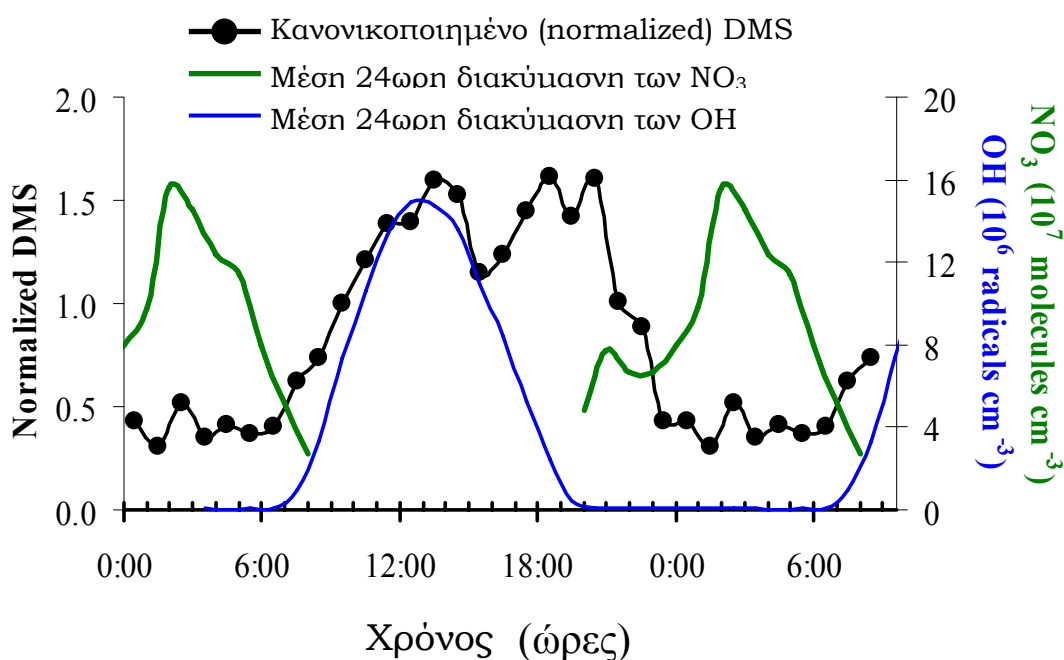


**Εικόνα 4.8:** Υψομετρική απόσταση των καθρεπτών (επίπεδο θάλασσας) και του DOAS (150m).

Πράγματι κατά τη διάρκεια του MINOS ο άνεμος είχε ένταση μεγαλύτερη των  $5\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ , που είχε σαν αποτέλεσμα να υπάρχει ένα αρκετά καλά αναμεμειγμένο θαλάσσιο στρώμα ανάμειξης μέχρι και τα 1000-1500 μέτρα (σύμφωνα με ραδιοβολήσεις οι οποίες έγιναν στο αεροδρόμιο του Ηρακλείου για το σύνολο των νυκτών της εντατικής δειγματοληψίας). Τέτοιες συνθήκες οδηγούν στην καλή ανάμειξη του DMS (DAVIS ET AL., 1999) στην ακτίνα δράσης του DOAS δίνοντας έτσι τη δυνατότητα της παράλληλης μελέτης των δύο αυτών ενώσεων.

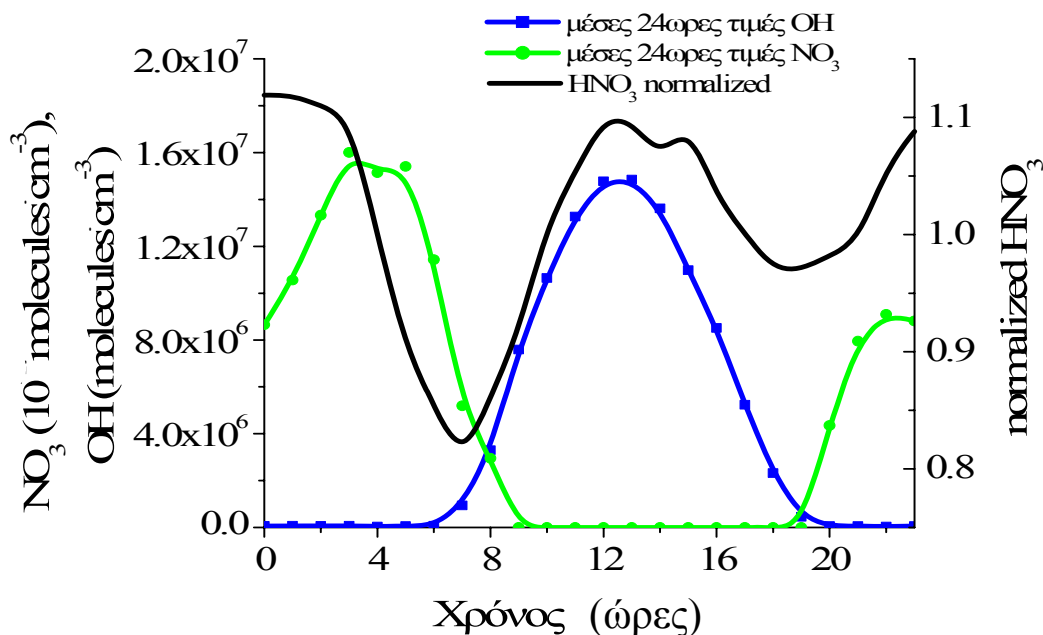
Η ημερήσια διακύμανση του DMS σε σχέση με τις ρίζες OH και  $\text{NO}_3$  παρουσιάζεται στην εικόνα 4.9. Στην εικόνα αυτή δίνονται οι κανονικοποιημένες (normalized) τιμές του DMS που προκύπτουν από την διαίρεση της μέσης τιμής κάθε ώρας με την μέση ημερήσια τιμή εξαλείφοντας έτσι διακυμάνσεις της ένωσης που οφείλονται σε μεταβολές της ανά μέρα. Περίπου 3 ώρες μετά τη δύση του ηλίου, το DMS μειώνεται περίπου 6 φορές γεγονός που συμβαίνει ταυτόχρονα με την έναρξη σχηματισμού των  $\text{NO}_3$ . Η μεταβολή αυτή λοιπόν οφείλεται τόσο στην οξείδωση του από τις νιτρικές ρίζες (που δίνει νιτρικό οξύ με μηχανισμό απόσπασης υδρογόνου) όσο και στην αραίωση του (DMS) από ηπειρωτικό αέρα ο οποίος έχει σαν αποτέλεσμα την

μείωση της ροής του κατά 30%. Η εξαφάνιση των νιτρικών ριζών λόγω φωτοδιάσπασης τους και αντίδρασης τους με το ατμοσφαιρικό μονοξειδίο του αζώτου συνοδεύεται από αύξηση των επιπέδων του DMS. Οι χαμηλές συγκεντρώσεις DMS που παρατηρούνται στις 15:00 αποδίδονται στην αντίδραση του DMS με τις ρίζες OH ενώ η αύξηση που λαμβάνει χώρα μετά σχετίζεται πιθανότητα με την απουσία επαρκών επιπέδων και των δύο ριζών για να το οξειδώσουν.



**Εικόνα 4.9:** 24ωρη διακύμανση των νιτρικών ριζών (πυκνή γραμμή – άξονας στα δεξιά) και των ριζών υδροξυλίου (λεπτή γραμμή – άξονας στα δεξιά) (σε  $\text{molecules cm}^{-3}$ ) και του κανονικοποιημένου DMS (άξονας στα αριστερά – μαύρες κύκλοι).

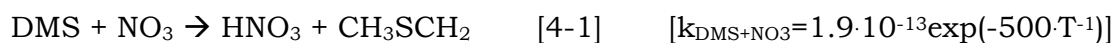
Η διακύμανση αυτή του DMS παρατηρήθηκε για το σύνολο των μετρήσεων που έλαβαν χώρα κατά τη διάρκεια του MINOS. Με βάση τα παρατηρούμενα μέσα επίπεδα των  $\text{NO}_3$  και OH υπολογίζεται πως η οξείδωση που λαμβάνει χώρα τη νύχτα είναι κατά 75% σημαντικότερη για την απομάκρυνση του DMS σε σχέση με την ημερήσια (§4.5). Ενδεικτικό γράφημα που υποστηρίζει την παραπάνω διαδικασία παραγωγής νιτρικού οξέος τη νύχτα από τις  $\text{NO}_3$  ρίζες με μηχανισμό απόσπασης H από μια οργανική ένωση είναι αυτό της εικόνας 4.10.



**Εικόνα 4.10:** 24ωρη διακύμανση των νιτρικών ριζών (γραμμή-κύκλοι – άξονας στα αριστερά σε  $10^6 \text{ molecules cm}^{-3}$ ), των ριζών υδροξυλίου (γραμμή –τετράγωνα- άξονας στα αριστερά σε  $\text{molecules cm}^{-3}$ ) και του κανονικοποιημένου  $\text{HNO}_3$  (άξονας στα δεξιά – μαύρη γραμμή).

Σε αυτή παρουσιάζονται η 24ωρη διακύμανση των επίπεδων των νιτρικών ριζών και των υδροξυλικών ριζών και της κανονικοποιημένης τιμής του νιτρικού οξέος. Η αύξηση της τιμής του νιτρικού οξέος τη νύχτα είναι ένδειξη χημικής παραγωγής του. Αν δεν υπήρχε αυτή τότε η μοναδική αντίδραση παραγωγής του (αντίδραση των OH με διοξείδιο του αζώτου) θα οδηγούσε στην προοδευτική μείωση του  $\text{HNO}_3$  τη νύχτα (λόγω των ετερογενών διαδικασιών μετατροπής του σε  $\text{NO}_3^-$ ). Βέβαια το ποσοστό του αέριου νιτρικού οξέος που παράγεται δεν προέρχεται αποκλειστικά από την αντίδραση του DMS με τις ρίζες  $\text{NO}_3$  αλλά και από ένα πλήθος συμπληρωματικών διεργασιών (βλ. κεφάλαιο 5).

Λαμβάνοντας υπόψη τη μέση συγκέντρωση του DMS (30pptv) καθώς και τη σταθερά της αντίδρασης:



υπολογίζεται ο μέσος χρόνος ζωής των νιτρικών ριζών που είναι ίσος με 22min.

Ο χρόνος αυτός υπερβαίνει κατά 450% τον συνολικό χρόνο ζωής που

υπολογίστηκε πειραματικά στο κεφάλαιο (§4.10). Αυτό δηλώνει πως η αντίδραση με το DMS δεν αποτελεί τη μοναδική πορεία απώλειας των NO<sub>3</sub> (όπως έδειξε και η προσομοίωση του κεφαλαίου 5.3.2). Έτσι οι NO<sub>3</sub> ρίζες αναμένεται να απομακρυνθούν από την περιοχή και μέσω αντιδράσεων με το ισοπρένιο, τα τερπένια και τις αλδεΐδες καθώς και μέσω ετερογενών αντιδράσεων για τις οποίες ήδη αναφέρθηκε ο ρόλος τους (Κεφάλαιο 5). Κατά τη διάρκεια των δειγματοληψιών δεν μετρήθηκαν τερπένια αν και ο ρόλος τους αναμένεται να είναι μικρός αφού η χλωρίδα του σταθμού είναι μικρή (χαμηλοί θάμνοι).

Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι οι αντιδράσεις στην αέρια φάση παίζουν μικρό ρόλο στο συνολικό ισοζύγιο των νιτρικών ριζών καθιστώντας για μία ακόμα φορά πρωταγωνιστικές τις ετερογενείς αντιδράσεις του N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> σε επιφάνειες σωματιδίων.

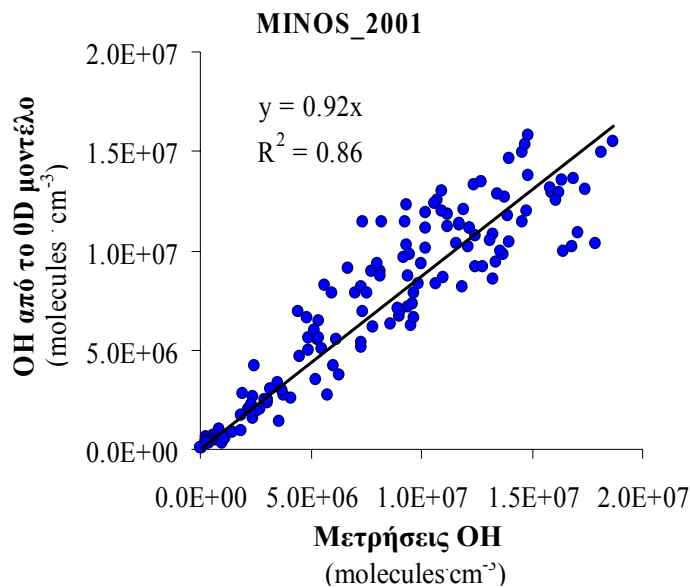
#### 4.4 Αποτελέσματα μοντέλου

Τα αποτελέσματα του μοντέλου και η πιστότητα στην προσομοίωση των εποχιακών τιμών των NO<sub>3</sub> και των N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> έχουν ήδη αναφερθεί στο κεφάλαιο 5. Είναι λογικό ότι όσο πιο βραχύ είναι το διάστημα για το οποίο γίνεται η προσομοίωση (πχ αντί εποχιακό βήμα να υπολογιστεί το ωριαίο) τόσο δυσκολότερη είναι αυτή ειδικά όταν πρόκειται για ενώσεις οι οποίες μεταβάλλονται πολύ γρήγορα. Ο λόγος είναι ότι το μοντέλο δεν είναι ευαίσθητο σε μεταβολές που σχετίζονται με μεταφορά αερίων μαζών εξ ορισμού ενώ αντίθετα σε εποχιακή βάση μεγαλύτερο ρόλο παίζει η χημεία, η θερμοκρασία και η υγρασία. Κατά συνέπεια η εκτίμηση μιας ένωσης όπως είναι οι ρίζες υδροξυλίου σε ωριαία βάση αποτέλεσε μια πραγματική πρόκληση της οποίας η αναγκαιότητα διεκπεραίωσης προέκυψε από την οριοθέτηση του επόμενου στόχου της διατριβής.

Αυτός δεν ήταν άλλος από τη δημιουργία μιας βάσης δεδομένων που θα περιείχε τα μηνιαία επίπεδα των OH, NO<sub>3</sub> και όζοντος έτσι ώστε μπορεί να εκτιμηθεί η σχετική συνεισφορά τους στην οξείδωση ενός πλήθους πτητικών οργανικών ενώσεων κυρίως για την περίοδο των μετρήσεων της παρούσας εργασίας 2001-2003.

#### 4.4.1 Εκτίμηση των επιπέδων των OH μέσω του φυσικοχημικού μοντέλου O διαστάσεων.

Με τη χρήση του υπολογιστικού μοντέλου βρέθηκε πως οι παράγοντες που καθορίζουν δραστικά τη μεταβολή των συγκεντρώσεων των OH είναι η σχετική υγρασία, η σταθερά φωτόλυσης του όζοντος, το μονοξείδιο και διοξείδιο του αζώτου και το μονοξείδιο του άνθρακα χωρίς ωστόσο να κρίνονται ως μη απαραίτητες άλλες μετρήσεις όπως για παράδειγμα τα επίπεδα των VOC, η θερμοκρασία και η ταχύτητα ανέμου. Η προσομοίωση για τις πειραματικές συνθήκες του MINOS όπως αυτές παρουσιάστηκαν στο παρόν κεφάλαιο, έδωσε ικανοποιητικότερα αποτελέσματα αναπαράγοντας όχι μόνο τα συνολικά επίπεδα των ριζών OH (όπως άλλωστε και των νιτρικών ριζών) αλλά και την 24ωρη μεταβολή τους. Η συσχέτιση των πειραματικών και των υπολογισμένων από το μοντέλο τιμών που προέκυψαν από την προσομοίωση παρουσιάζεται στην εικόνα 4.11.



**Εικόνα 4.11:** Συσχέτιση ανάμεσα στις πειραματικές τιμές των OH και σε αυτές που εξήχθησαν από την προσομοίωση μέσω του O-D υπολογιστικού μοντέλου.

Όπως φαίνεται το μοντέλο υποεκτιμά τις παρατηρήσεις κατά 8% ποσοστό που κυμαίνεται μέσα στα όρια της αβεβαιότητας των μετρήσεων (20%), (BERRESHEIM ET AL., ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΣΥΖΗΤΗΣΗ).

#### 4.5 Οξειδωτική ικανότητα των OH, NO<sub>3</sub> και O<sub>3</sub> και χρόνοι αποικοδόμησης των VOC.

Με βάση τις παραπάνω τιμές μπορεί να υπολογιστεί η οξειδωτική ικανότητα (OxiCap) των τριών κύριων οξειδωτικών της ατμόσφαιρας σε σχέση με τα μετρούμενα επίπεδα οποιασδήποτε ένωσης ενδιαφέροντος. Η οξειδωτική ικανότητα ορίζεται ως η ικανότητα της ένωσης X να οξειδώνει μία άλλη ένωση (VOC) γνωστής συγκέντρωσης και δίνεται από τη σχέση:

$$\text{OxiCap} = d \frac{[\text{VOC}]}{dt} = k_{\text{VOC-X}} [\text{VOC}] \cdot [\text{X}] \quad [4-2]$$

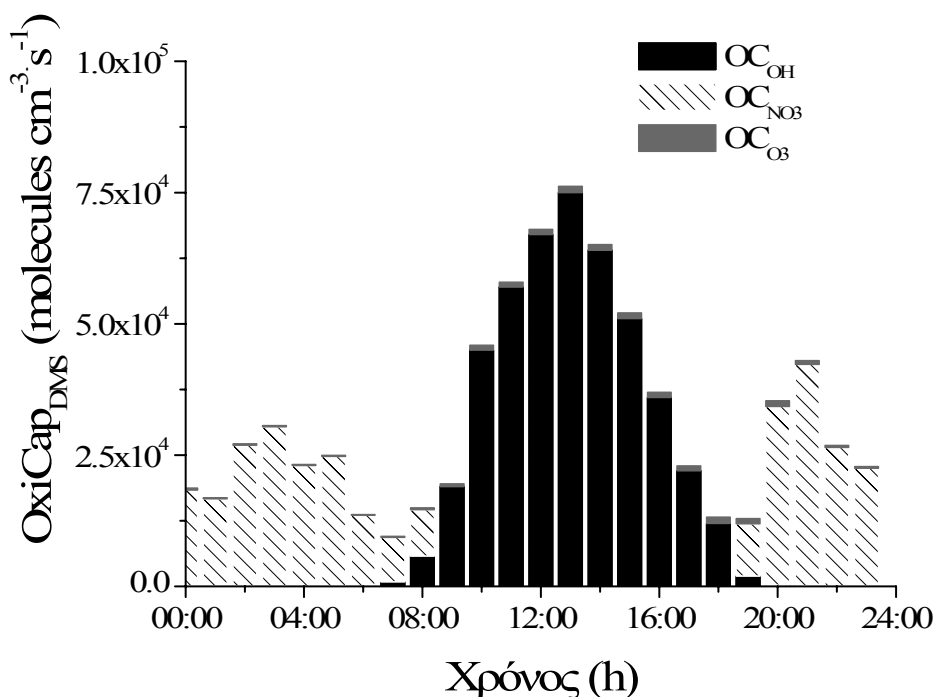
όπου,

X=[O<sub>3</sub>], [OH], [NO<sub>3</sub>].

Γίνεται κατανοητό πως για την εκτίμηση της συνολικής οξειδωτικής ικανότητας των X σε σχέση με κάποιο υδρογονάνθρακα θα πρέπει να είναι γνωστοί οι λόγοι ανάμειξης όλων των επιμέρους οξειδωτικών X, η συγκέντρωση του υδρογονάνθρακα και να είναι γνωστή η μεταξύ τους σταθερά ταχύτητας αντίδρασης. Για αυτούς τους υπολογισμούς δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι μέσες μηνιαίες τιμές των παραπάνω παραγόντων με σποραδικές (μη συνεχόμενες) μετρήσεις VOC εξαιτίας της πιθανής εξομάλυνσης της μεταβλητότητας των νυκτερινών και των ημερήσιων επιπέδων του υδρογονάνθρακα. Αντίθετα η [4-2] μπορεί να εφαρμοστεί σε μηνιαίο ή και εποχιακό επίπεδο όταν υπάρχουν ή προσομοιώνονται υπολογιστικά οι μέσες 24ωρες τιμές των ενώσεων του άμεσου ενδιαφέροντος.

Η σχέση αυτή εφαρμόστηκε ενδεικτικά για την εύρεση της οξειδωτικής ικανότητας της ατμόσφαιρας σε σχέση με το DMS λόγω της μεγάλης περιβαλλοντικής του σημασίας και τα αποτελέσματα της παρουσιάζονται στο γράφημα 4.13.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα αυτό η οξειδωτική ικανότητα του όζοντος σε σχέση με το DMS είναι πολύ μικρή (<2%) ενώ η αντίστοιχη των νιτρικών ριζών συνεισφέρει στο 40% της οξείδωσης των μετρούμενων επιπέδων του διμεθύλοσουλφιδίου με το υπόλοιπο ποσοστό να προέρχεται από τις ρίζες υδροξυλίου.



**Εικόνα 4.12:** Οξειδωτική ικανότητα ( $\text{molecules}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ ) των νιτρικών ριζών (γραμμοσκιασμένες κολώνες), των ριζών υδροξυλίου (μαύρες κολώνες) και του όζοντος (γκρί κολώνες) σε σχέση με το DMS κατά την περίοδο του MINOS.

Τα αποτελέσματα αυτά αφορούν μια συγκεκριμένη χρονική περίοδο (28 Ιουλίου – 18 Αυγούστου). Ποια είναι όμως η εποχιακή μεταβολή της οξειδωτικής ικανότητας της ατμόσφαιρας σε σχέση με το DMS;

Η απάντηση στο ερώτημα αυτό δίνεται με τη βοήθεια του 0-D μοντέλου το οποίο και χρησιμοποιήθηκε για την πρόβλεψη της μεταβολής του εποχιακού λόγου ανάμειξης του DMS. Αυτός υπολογίζεται από τη ροή του DMS από το θαλάσσιο νερό προς την ατμόσφαιρα όπως αυτή περιγράφηκε στην εισαγωγή.

Κατόπιν η παράμετρος OxiCap προσδιορίζεται ανά εποχή από τις μέσες εποχιακές 24ωρες τιμές του DMS, των νιτρικών ριζών και των ριζών υδροξυλίου και τα αποτελέσματα της παρουσιάζονται στο γράφημα της εικόνας 4.14. Το όζον απαλείφθηκε από το γράφημα επειδή η συνεισφορά του στην οξείδωση του DMS (εικόνα 4.12) ήταν μηδαμινή.

Ανάλογη ανάλυση για άλλες πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC) δεν ήταν εφικτή λόγω έλλειψης 24ωρων πειραματικών εποχιακών τιμών τους. Αντίθετα εκτιμήθηκε η σχετική οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας όπως αυτή εκφράζεται από το ρυθμό αποικοδόμησης ( $f_{\text{VOC-X}}$ ) μιας ένωσης VOC. Ο  $f_{\text{VOC-X}}$  είναι ανεξάρτητος των επιπέδων της ένωσης VOC ενώ εξαρτάται από τη συγκέντρωση του οξειδωτικού X και δίνεται από τη σχέση

$$f_{\text{VOC-X}} = [\text{X}] \cdot k_{\text{VOC-X}} \quad [4-3]$$

Η σχέση αυτή δίνει το ρυθμό με τον οποίο μια ένωση οξειδώνεται από μια άλλη και όχι την ποσότητα που οξειδώνεται όπως αυτή προσδιορίζεται από την οξειδωτική ικανότητα (OxiCap). Η εφαρμογή της σχέσεως [4-3] έγινε για ένα πλήθος οργανικών ενώσεων διαφόρων κατηγοριών όπως αλκάνια, αλκένια, αλκίνια και αρωματικοί υδρογονάνθρακες σε ετήσια βάση και τα αποτελέσματα της παρουσιάζονται στον πίνακα 4π.3.

Τα αποτελέσματα αυτού του πίνακα έχουν και ποσοτικό και ποιοτικό χαρακτήρα καθώς αναγράφεται η απόλυτη τιμή του ρυθμού αποικοδόμησης των επιμέρους ενώσεων  $-f_{\text{VOC-X}}$  καθώς και η σχετική συνεισφορά των οξειδωτικών (%) στο συνολικό ρυθμό αποικοδόμησης τους. Πρέπει να τονιστεί πως η ανάλυση αυτή διεξήχθη ενδεικτικά σε ετήσια βάση λαμβάνοντας υπόψη για τους υπολογισμούς τις μέσες ετήσιες 24ωρες τιμές των  $\text{NO}_3$ , OH, και  $\text{O}_3$  και τις σταθερές αντιδράσεων τους με τους αντίστοιχους υδρογονάνθρακες. Η θερμοκρασία που χρησιμοποιήθηκε αντιστοιχεί στους 298K θερμοκρασία στην οποία είναι διαθέσιμα τα περισσότερα κινητικά δεδομένα. Τονίζεται ότι η ίδια ανάλυση θα μπορούσε να γίνει και με μικρότερο χρονικό βήμα χωρίς ωστόσο να παρέχει σημαντικές πρόσθετες πληροφορίες για την παρούσα διατριβή.



Ένωση (VOC)	$f_{(VOC-OH)}$ (s <sup>-1</sup> )	$f_{(VOC-NO_3)}$ (s <sup>-1</sup> )	$f_{(VOC-O_3)}$ (s <sup>-1</sup> )	%OH	%NO <sub>3</sub>	%O <sub>3</sub>
<i>Αλκάνια</i>						
<i>Αιθάνιο</i>	3.0·10 <sup>-7</sup>	7.7·10 <sup>-11</sup>	<1.2·10 <sup>-11</sup>	100	0	0
<i>Προπάνιο</i>	1.3·10 <sup>-6</sup>	9.4·10 <sup>-10</sup>	<1.2·10 <sup>-11</sup>	100	0	0
<i>2 μέθυλο προπάνιο</i>	2.6·10 <sup>-6</sup>	5.8·10 <sup>-9</sup>	<1.2·10 <sup>-11</sup>	100	0	0
<i>n-βουτάνιο</i>	2.9·10 <sup>-6</sup>	2.5·10 <sup>-9</sup>	<1.2·10 <sup>-11</sup>	100	0	0
<i>2-μέθυλο βουτάνιο</i>	4.4·10 <sup>-6</sup>	8.9·10 <sup>-9</sup>	<1.2·10 <sup>-11</sup>	100	0	0
<i>2,2 διμέθυλο βουτάνιο</i>	2.8·10 <sup>-6</sup>	-	<1.2·10 <sup>-11</sup>	100	-	0
<i>2,3 διμέθυλοβουτάνιο</i>	6.9·10 <sup>-6</sup>	2.2·10 <sup>-8</sup>	<1.2·10 <sup>-11</sup>	100	0	0
<i>n-πεντάνιο</i>	4.8·10 <sup>-6</sup>	4.8·10 <sup>-9</sup>	<1.2·10 <sup>-11</sup>	100	0	0
<i>Κυκλοπεντάνιο</i>	6.0·10 <sup>-6</sup>	-	<1.2·10 <sup>-11</sup>	100	-	0
<i>2-μέθυλο πεντάνιο</i>	6.4·10 <sup>-6</sup>	9.9·10 <sup>-9</sup>	<1.2·10 <sup>-11</sup>	100	0	0
<i>3-μέθυλο πεντάνιο</i>	6.5·10 <sup>-6</sup>	1.2·10 <sup>-8</sup>	<1.2·10 <sup>-11</sup>	100	0	0
<i>2,4 διμέθυλο πεντάνιο</i>	6.0·10 <sup>-6</sup>	8.3·10 <sup>-9</sup>	<1.2·10 <sup>-11</sup>	100	0	0
<i>2,2,4 τριμέθυλο πεντάνιο</i>	4.3·10 <sup>-6</sup>	5.0·10 <sup>-9</sup>	<1.2·10 <sup>-11</sup>	100	0	0
<i>n-εξάνιο</i>	6.5·10 <sup>-6</sup>	6.1·10 <sup>-9</sup>	<1.2·10 <sup>-11</sup>	100	0	0
<i>κυκλοεξάνιο</i>	8.7·10 <sup>-6</sup>	7.7·10 <sup>-9</sup>	<1.2·10 <sup>-11</sup>	100	0	0
<i>n-επτάνιο</i>	8.4·10 <sup>-6</sup>	8.3·10 <sup>-9</sup>	<1.2·10 <sup>-11</sup>	100	0	0
<i>n-οκτάνιο</i>	1.0·10 <sup>-5</sup>	1.0·10 <sup>-8</sup>	<1.2·10 <sup>-11</sup>	100	0	0
<i>n-εννιάνιο</i>	1.2·10 <sup>-5</sup>	1.3·10 <sup>-8</sup>	<1.2·10 <sup>-11</sup>	100	0	0
<i>n-δεκάνιο</i>	1.3·10 <sup>-5</sup>	1.5·10 <sup>-8</sup>	<1.2·10 <sup>-11</sup>	100	0	0
<i>Αλκένια</i>						
<i>Αιθένιο</i>	1.0·10 <sup>-5</sup>	1.1·10 <sup>-8</sup>	1.9·10 <sup>-6</sup>	84	0	16
<i>Προπένιο</i>	3.2·10 <sup>-5</sup>	5.2·10 <sup>-7</sup>	1.2·10 <sup>-5</sup>	71	1	27
<i>1-βουτένιο</i>	3.8·10 <sup>-5</sup>	7.4·10 <sup>-7</sup>	1.2·10 <sup>-5</sup>	75	1	23
<i>cis-2-βουτένιο</i>	6.8·10 <sup>-5</sup>	1.9·10 <sup>-5</sup>	1.5·10 <sup>-4</sup>	29	8	63
<i>2 μέθυλ - 1 βουτένιο</i>	7.3·10 <sup>-5</sup>	1.8·10 <sup>-5</sup>	1.9·10 <sup>-5</sup>	66	16	17
<i>2 μέθυλ - 2 βουτένιο</i>	1.0·10 <sup>-4</sup>	5.2·10 <sup>-4</sup>	4.8·10 <sup>-4</sup>	9	47	44
<i>1-πεντένιο</i>	3.8·10 <sup>-5</sup>	1.0·10 <sup>-5</sup>	1.2·10 <sup>-5</sup>	63	17	20
<i>trans-2-πεντένιο</i>	8.0·10 <sup>-5</sup>	2.0·10 <sup>-5</sup>	1.9·10 <sup>-4</sup>	27	7	66
<i>1-εξένιο</i>	4.4·10 <sup>-5</sup>	6.6·10 <sup>-7</sup>	1.3·10 <sup>-5</sup>	76	1	23
<i>cis-3-εξένιο</i>	7.2·10 <sup>-5</sup>	2.0·10 <sup>-5</sup>	1.8·10 <sup>-4</sup>	26	7	66
<i>trans-2-εξένιο</i>	7.2·10 <sup>-5</sup>	2.0·10 <sup>-5</sup>	1.9·10 <sup>-4</sup>	25	7	68
<i>1,3 βουταδιένιο</i>	8.0·10 <sup>-5</sup>	5.5·10 <sup>-6</sup>	7.6·10 <sup>-6</sup>	86	6	8
<i>Ισοπρένιο</i>	1.2·10 <sup>-4</sup>	3.7·10 <sup>-5</sup>	1.5·10 <sup>-5</sup>	70	21	9
<i>Αλκίνια</i>						
<i>Αιθίνιο (ακετυλένιο)</i>	9.8·10 <sup>-7</sup>	2.8·10 <sup>-9</sup>	9.4·10 <sup>-9</sup>	99	0	1
<i>Τερπένια</i>						
<i>α-πινένιο</i>	6.4·10 <sup>-5</sup>	3.4·10 <sup>-4</sup>	1.0·10 <sup>-4</sup>	13	67	20
<i>β-πινένιο</i>	9.5·10 <sup>-5</sup>	1.4·10 <sup>-4</sup>	1.8·10 <sup>-5</sup>	38	55	7
<i>Λεμονένιο</i>	2.1·10 <sup>-4</sup>	6.7·10 <sup>-4</sup>	2.4·10 <sup>-4</sup>	18	60	22
<i>γ-τερπινένιο</i>	2.1·10 <sup>-4</sup>	1.6·10 <sup>-3</sup>	1.7·10 <sup>-4</sup>	11	81	9
<i>Ενώσεις θείου</i>						
<i>DMS</i>	6.0·10 <sup>-6</sup>	5.5·10 <sup>-5</sup>	1.2·10 <sup>-6</sup>	10	88	2
<i>Αρωματικοί VOC</i>						
<i>Βενζόλιο</i>	1.5·10 <sup>-6</sup>	1.7·10 <sup>-9</sup>	<1.2·10 <sup>-8</sup>	99	0	1
<i>Τολουόλιο</i>	7.2·10 <sup>-6</sup>	3.7·10 <sup>-9</sup>	<1.2·10 <sup>-8</sup>	100	0	0
<i>m-ξυλόλιο</i>	2.3·10 <sup>-5</sup>	2.2·10 <sup>-8</sup>	<1.2·10 <sup>-8</sup>	100	0	0
<i>ο-ξυλόλιο</i>	1.6·10 <sup>-5</sup>	2.0·10 <sup>-8</sup>	<1.2·10 <sup>-8</sup>	100	0	0
<i>1,2,4 τριμέθυλο βενζόλιο</i>	3.9·10 <sup>-5</sup>	9.9·10 <sup>-8</sup>	<1.2·10 <sup>-8</sup>	100	0	0

**Πίνακας 4π-3:** Ρυθμός 24ωρης αποικοδόμησης (s<sup>-1</sup>) από τις ρίζες υδροξυλίου, τις νιτρικές ρίζες και το όζον για έξι βασικές κατηγορίες οργανικών ενώσεων. Με ανοικτό γκρι χρώμα σημειώνονται οι ενώσεις για τις οποίες οι νιτρικές ρίζες συμμετέχουν πάνω από 10% στην οξείδωση τους και με σκούρα γράμματα το κυρίαρχο οξειδωτικό ανά ένωση.

Όπως φαίνεται οι περισσότερες πτητικές οργανικές ενώσεις που αναφέρονται οξειδώνονται σε μεγαλύτερο βαθμό (αν όχι σχεδόν αποκλειστικά όπως η περίπτωση των αλκανίων και των αρωματικών ενώσεων) από τα ΟΗ. Ωστόσο υπάρχουν αρκετές ενώσεις για τις οποίες οι νιτρικές ρίζες έχουν μεγάλο μερίδιο στην οξείδωση τους με αποκορύφωμα το DMS και τα τερπενία. Υπενθυμίζεται ότι αυτές οι ενώσεις μαζί με το ισοπρένιο αποτελούν τους σημαντικότερους βιογενείς υδρογονάνθρακες στο περιβάλλον.

Από τους παραπάνω υπολογισμούς μπορούμε να εξάγουμε και το χρόνος ζωής ( $\tau$ ) μίας ένωσης (Y) όταν αυτή αποικοδομείται αποκλειστικά μέσω της ομογενούς οξείδωσης της. Ο χρόνος ζωής ( $\tau_{Y-X}$ ) υπολογίζεται ως ο αντίστροφος λόγος του ρυθμού αποικοδόμησης ( $f_{VOC-X}$ ). Οι χρόνοι ζωής των παραπάνω πτητικών ενώσεων υπολογίστηκαν για τις μέσες ημερήσιες και 24ωρες τιμές των ριζών υδροξυλίου, για τις μέσες νυχτερινές και 24ωρες τιμές των νιτρικών ριζών και για τις μέσες ολόήμερες τιμές του όζοντος και τα αποτελέσματα τους συνοψίζονται στον πίνακα 4π-4. Οι τιμές τους κυμαίνονται αναλόγως του οξειδωτικού και της ένωσης από μερικά λεπτά μέχρι χιλιάδες χρόνια.

Ένωση ( Y )	Υ( Y-OH)		Υ( Y-NO <sub>3</sub> )		Υ( Y-O <sub>3</sub> )
	12-h	24-h	12-h	24-h	24-h
<i>Αλκάνια</i>					
<i>Αιθάνιο</i>	20.1 ημέρες	1.3 μήνες	208.8 χρόνια	417.5 χρόνια	>2679 χρόνια
<i>Προπάνιο</i>	4.5 ημέρες	8.6 ημέρες	17.2 χρόνια	34.4 χρόνια	>2679 χρόνια
<i>2 μέθυλο προπάνιο</i>	2.3 ημέρες	4.4 ημέρες	2.8 χρόνια	5.5 χρόνια	>2679 χρόνια
<i>n-βουτάνιο</i>	2.1 ημέρες	4.0 ημέρες	6.4 χρόνια	12.7 χρόνια	>2679 χρόνια
<i>2-μέθυλο βουτάνιο</i>	1.4 ημέρες	2.6 ημέρες	1.8 χρόνια	3.6 χρόνια	>2679 χρόνια
<i>2,2 διμέθυλο βουτάνιο</i>	2.2 ημέρες	4.1 ημέρες	-	-	>2679 χρόνια
<i>2,3 διμέθυλοβουτάνιο</i>	20.9 ώρες	1.7 ημέρες	8.6 μήνες	1.4 χρόνια	>2679 χρόνια
<i>n-πεντάνιο</i>	1.3 ημέρες	2.4 ημέρες	3.4 χρόνια	6.7 χρόνια	>2679 χρόνια
<i>Κυκλοπεντάνιο</i>	1.0 ημέρα	1.9 ημέρες	-	-	>2679 χρόνια
<i>2-μέθυλο πεντάνιο</i>	22.8 ώρες	1.8 ημέρες	1.6 χρόνια	3.2 χρόνια	>2679 χρόνια
<i>3-μέθυλο πεντάνιο</i>	22.4 ώρες	1.8 ημέρες	1.3 χρόνια	2.7 χρόνια	>2679 χρόνια
<i>2,4 διμέθυλο πεντάνιο</i>	1.0 ημέρα	1.9 ημέρες	1.9 χρόνια	3.9 χρόνια	>2679 χρόνια
<i>2,2,4 τριμέθυλο πεντάνιο</i>	1.4 ημέρες	2.7 ημέρες	3.2 χρόνια	6.5 χρόνια	>2679 χρόνια
<i>n-εξάνιο</i>	22.2 ώρες	1.8 ημέρες	2.7 χρόνια	5.3 χρόνια	>2679 χρόνια
<i>κυκλοεξάνιο</i>	16.8 ώρες	1.3 ημέρες	2.1 χρόνια	4.2 χρόνια	>2679 χρόνια
<i>n-επτάνιο</i>	17.2 ώρες	1.4 ημέρες	1.9 χρόνια	3.9 χρόνια	>2679 χρόνια
<i>n-οκτάνιο</i>	13.9 ώρες	1.1 ημέρες	1.5 χρόνια	3.1 χρόνια	>2679 χρόνια
<i>n-εννιάνιο</i>	12.1 ώρες	23.1 ώρες	1.3 χρόνια	2.5 χρόνια	>2679 χρόνια
<i>n-δεκάνιο</i>	10.8 ώρες	20.7 ώρες	1.0 χρόνος	2.1 χρόνια	>2679 χρόνια
<i>Αλκένια</i>					
<i>Αιθένιο</i>	14.2 ώρες	1.1 ημέρες	1.4 χρόνια	2.9 χρόνια	6.1 ημέρες
<i>Προπένιο</i>	4.6 ώρες	8.8 ώρες	11.1 ημέρες	22.2 ημέρες	22.9 ώρες
<i>1-βουτένιο</i>	3.8 ώρες	7.4 ώρες	7.8 ημέρες	15.6 ημέρες	1 ημέρες
<i>cis-2-βουτένιο</i>	2.1 ώρες	4.1 ώρες	7.2 ώρες	14.4 ώρες	1.9 ώρες
<i>2 μέθυλ - 1 βουτένιο</i>	2.0 ώρες	3.8 ώρες	7.7 ώρες	15.3 ώρες	14.5 ώρες
<i>2 μέθυλ - 2 βουτένιο</i>	1.4 ώρες	2.7 ώρες	16.2 λεπτά	32.3 λεπτά	34.5 λεπτά
<i>1-πεντένιο</i>	3.8 ώρες	7.4 ώρες	13.3 ώρες	1.1 ημέρες	23.1 ώρες
<i>trans-2-πεντένιο</i>	1.8 ώρες	3.5 ώρες	6.8 ώρες	13.7 ώρες	1.4 ώρες
<i>1-εξένιο</i>	3.3 ώρες	6.3 ώρες	8.8 ημέρες	17.5 ημέρες	21 ώρες
<i>cis-3-εξένιο</i>	2.0 ώρες	3.9 ώρες	6.8 ώρες	13.7 ώρες	1.5 ώρες
<i>trans-2-εξένιο</i>	2.0 ώρες	3.9 ώρες	6.8 ώρες	13.7 ώρες	1.4 ώρες
<i>1,3 βουταδιένιο</i>	1.8 ώρες	3.5 ώρες	1.1 ημέρες	2.1 ημέρες	1.5 ημέρες
<i>Ισοπρένιο</i>	1.2 ώρες	2.3 ώρες	3.7 ώρες	7.4 ώρες	18.1 ώρες
<i>Αλκίνια</i>					
<i>Αιθίνιο (ακετυλένιο)</i>	6.1 ημέρες	11.8 ημέρες	5.7 χρόνια	11.5 χρόνια	3.4 χρόνια
<i>Τερπένια</i>					
<i>α-πινένιο</i>	2.2 ώρες	4.3 ώρες	24.6 λεπτά	49.2 λεπτά	2.7 ώρες
<i>β-πινένιο</i>	1.5 ώρες	2.9 ώρες	1.1 ώρες	2.1 ώρες	15.4 ώρες
<i>Λεμονένιο</i>	42.4 λεπτά	1.4 ώρες	12.4 λεπτά	24.8 λεπτά	1.2 ώρες
<i>γ-τερπινένιο</i>	40.9 λεπτά	1.3 ώρες	5.2 λεπτά	10.4 λεπτά	1.7 ώρες
<i>Ενώσεις θείου</i>					
<i>ΗΜΕΡΕΣMS</i>	1.0 ημέρα	1.9 ημέρες	2.5 ώρες	5.1 ώρες	9.6 ημέρες
<i>Αρωματικοί VOC</i>					
<i>Βευζόλιο</i>	4.1 ημέρες	7.8 ημέρες	9.7 χρόνια	19.5 χρόνια	>2.7 χρόνια
<i>Τολουόλιο</i>	20.3 ώρες	1.6 ημέρες	4.3 χρόνια	8.6 χρόνια	>2.7 χρόνια
<i>m-ξυλόλιο</i>	6.4 ώρες	12.3 ώρες	8.8 μήνες	1.5 χρόνια	>2.7 χρόνια
<i>ο-ξυλόλιο</i>	8.8 ώρες	16.9 ώρες	9.5 μήνες	1.6 χρόνια	>2.7 χρόνια
<i>1,2,4 τριμέθυλο βευζόλιο</i>	3.7 ώρες	7.1 ώρες	1.9 μήνες	3.9 μήνες	>2.7 χρόνια

**Πίνακας 4π-4:** Χρόνος ζωής 43 πητικών οργανικών ενώσεων όπως αυτός καθορίζεται από την οξείδωση τους αποκλειστικά από τις ρίζες υδροξυλίου, τις νιτρικές ρίζες και το όζον με βάση τις 24ωρες μέσες τιμές των οξειδωτικών (πρώτος αριθμός) και με βάση τις μέσες ημερήσιες (για τα OH), νυκτερινές (για τα NO<sub>3</sub>) τιμές (δεύτερος αριθμός). Η μέση τιμή του όζοντος παρέμεινε σταθερή καθόλη τη διάρκεια του 24ώρου.

#### 4.6 Σύνοψη - συμπεράσματα

Κατά τη διάρκεια του προγράμματος MINOS το καλοκαίρι του 2001, οι παράλληλες μετρήσεις νιτρικών ριζών, ριζών υδροξυλίου και όζοντος, που πραγματοποιήθηκαν σε συνδυασμό με συμπληρωματικές χημικές και μετεωρολογικές παραμέτρους, έδειξαν ότι τα μέσα νυχτερινά επίπεδα των νιτρικών ριζών ( $1.10 \cdot 10^8 \pm 1.3 \cdot 10^7 \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) είναι 12 φορές μεγαλύτερα από τα αντίστοιχα ημερήσια των ριζών υδροξυλίου ( $9.3 \pm 1.0 \cdot 10^6 \cdot \text{molecules} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) και πολύ μικρότερα από αυτά του όζοντος ( $1.5 \cdot 10^{12} \cdot \text{molecules} \cdot \text{cm}^{-3}$ ). Με βάση τα παρατηρηθέντα μέσα επίπεδα των  $\text{NO}_3$  και  $\text{OH}$ , η οξείδωση του DMS που λαμβάνει χώρα τη νύχτα από τις ρίζες  $\text{NO}_3$  είναι κατά 75% σημαντικότερη από αυτή από τις ρίζες  $\text{OH}$ .

Το μοντέλο 0-D διαστάσεων αποδείχτηκε ικανό να προσομοιώνει ικανοποιητικά τόσο τις παρατηρηθείσες τιμές  $\text{OH}$  όσο και την 24ωρη διακύμανση τους. Κρίσιμοι παράμετροι για αξιόπιστες προσομοιώσεις αναδείχθηκαν η σχετική υγρασία, η σταθερά φωτόλυσης του όζοντος, το μονοξειδίο και διοξειδίο του αζώτου και το μονοξειδίο του άνθρακα. Η επιτυχημένη προσομοίωση των μετρήσεων του καλοκαιριού του 2001, επέτρεψε τον υπολογισμό των 24ωρων μηνιαίων επιπέδων των  $\text{OH}$ , τα οποία σε συνδυασμό με τα αντίστοιχα επίπεδα

Με βάση αυτές τις προσομοιώσεις και σε συνδυασμό με την μηνιαία 24ωρη διακύμανση του DMS υπολογίστηκε η εποχιακή οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας για το DMS. Ο υπολογισμός του ρυθμού αποικοδόμησης για 43 πτητικές οργανικές ενώσεις διαφόρων κατηγοριών έδειξε πως τα αλκάνια, τα αλκίνια και οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες για τις οξειδωτικές συνθήκες της ατμόσφαιρας της περιοχής οξειδώνονται αποκλειστικά από τις υδροξυλικές ρίζες. Τα αλκένια, αναλόγως την ένωση οξειδώνονται σε μεγάλο ποσοστό και από τα τρία προαναφερθέντα οξειδωτικά. Τέλος για τα τερπένια και το διμέθυλοσουλφίδιο η αποικοδόμηση τους γίνεται κυρίως από τις νιτρικές ρίζες. Ο χρόνος ζωής των 43 αυτών ενώσεων κυμαίνεται από 5 λεπτά για την οξείδωση του γ-τερπενίου από τις νιτρικές ρίζες μέχρι και πάνω από 2679 χρόνια για την περίπτωση της οξείδωσης αλκανίων από όζον.

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- Allan, B.J., N. Carslaw, H. Coe, R. Burgess, and J.M.C. Plane (**1999**). *Observations of the Nitrate Radical in the marine boundary layer*. J. Atmos. Chem. 33, 129-154.
- Allan, B. J., Mc Figgans, G., Plane, J. M. C., Coe, H. and McFadyen, G. G.: (**2000**). *The nitrate radical in the remote marine boundary layer*, J. Geophys. Res., 105, D19, 24 191–24, 204.
- Atkinson R., (**1989**). *Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds*. J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 1, 1-246.
- Atkinson R., (**1994**). *Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds*, J. Phys. Chem Ref. Data, Monograph 2, 1-216.
- Atkinson, R., (**1997**). *Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds. 1. Alkanes and alkenes*, J. Phys. Chem. Ref. Data, 26, 215-290.
- Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson, J. A. Kerr Jr., M. J. Rossi and J. Troe, (**1997**). *Evaluated kinetic, photochemical and heterogeneous data for atmospheric chemistry: Supplement V*, J. Phys. Chem. Ref. Data, 26, 521-1011.
- Atkinson, R., (**2000**). *Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>*, Atmos. Environ., 34, 2063-2101.
- Bey, I., B. Aumont, and G. Toupance, (**2001**). *A modelling study of the nighttime radical chemistry in the lower continental troposphere, 2, Origin and evolution of HO<sub>x</sub>*, J. Geophys. Res., 106, 9991 – 10001.

- Bongartz, A., J. Kames, F. Welter, and U. Schurath, (1991). *Near-UV Absorption Cross Sections and Trans/Cis Equilibrium of Nitrous Acid*, J. Phys. Chem., 95, 1076 - 1082.
- Canosa-Mas, C.E., M. Fowles, P.J. Houghton, and R.P. Wayne, (1987). *Absolute absorption cross section measurements on NO<sub>3</sub>*, J. Chem. Soc. Faraday II, 83, 1465-1474.
- Canosa-Mas, C.E., P.S. Monks, and R.P. Wayne, (1992). *Temperature dependence of the reaction of the nitrate radical with but-1-ene*, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 88, 11- 14.
- Cantrell, C. A., D. Stedman, and G. Wendel, (1984). *Measurements of atmospheric peroxy radicals by chemical amplification*, Anal. Chem., 56, 1496-1502.
- Cantrell, C.A., J.A. Davidson, R.E. Shetter, B.A. Anderson, and J.G. Calvert, (1987). *The temperature invariance of the NO<sub>3</sub> absorption cross-section in the 662 nm region*, J. Phys. Chem., 91, 5858-5863.
- Cantrell, C.A., R.E. Shetter, J.A. Lind, A.H. McDaniel, J.G. Calvert, D.D. Parrish, F.C. Fehsenfeld, and M.P. Buhr, (1993). *An improved chemical amplifier technique for peroxy radical measurements*, J. Geophys. Res., 98, 2897-2909.
- Cantrell C. A., R. Shetter, J. Calvert, F. Eisele, and D. Tanner, (1996). *Some consideration of the origin of nighttime peroxy radicals observed in MLOPEX 2c*, J. Geophys. Res., 102, D13, 15899-15913, July 20.
- Carsey, T. P., D.D. Churchill, M.L. Farmer, C.J. Fischer, A.A. Pszenny, V.B. Ross, E.S. Saltzman, M. Springer-Young, and B. Bonsang, (1997). *Nitrogen oxides and ozone production in the North Atlantic marine boundary layer*, J. Geophys. Res., 102, 10653-10665.

- Carslaw, N., J.M.C Plane, H. Coe, and E. Cuevas, **(1997a)**. *Observation of the nitrate radical in the free troposphere*, J. Geophys. Res., 102, D9, 10613-10622, May 20.
- Carslaw, N., L.J. Carpenter, J.M.C. Plane, B.J. Allan, R.A. Burgess, K.C. Clemitshaw, H. Coe, S.A. Penkett, **(1997b)**. *Simultaneous observations of nitrate and peroxy radicals in the marine boundary layer* J. Geophys. Res., 102, D15, 18917 (97JD00399).
- Charlson, R.J., J.E. Lovelock, M.O. Andreae, and S.G. Warren, **(1987)**. *Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate*, Nature, 326, 655-661.
- Clemitshaw, K.C., L.J. Carpenter, S.A. Penkett, and M.E. Jenkin, **(1997)**. *A calibrated radical chemical amplifier for ground-based tropospheric measurements*, J. Geophys. Res., 102, 25405- 25416.
- Cofer, W. R., V.G. Collins, and R. Talbot **(1985)**. *Improved aqueous scrubber for collection of soluble atmospheric trace gases*, Environ. Sci. Technol., 19, 557-560.
- Cox, R.A., R.G. Derwent, **(1976)**. *The ultra-violet absorption spectrum of gaseous nitrous acid*, J. Photochem., 6, 23-34.
- Crutzen, P.J., **(1970)**. *The influence of nitrogen oxide on the atmospheric ozone content*, Quart. J. R. Met. Soc., 96, 320-325.
- Crutzen, P.J., **(1974)**. *Photochemical reaction initiated by and influencing ozone in unpolluted tropospheric air*, Tellus-B, 26, 45 - 55.
- Davis, D., G. Chen, A. Bandy, D. Thornton, F. Eisele, L. Mauldin, D. Tanner, D. Lenschow, H. Fuelberg, B. Huebert, J. Heath, A. Clarke, and D. Blake **(1999)**. *Dimethyl sulfide oxidation in the equatorial Pacific: Comparison of model simulations with field observations for DMS, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(g), MSA(g), and MS, and NSS*, J. Geophys. Res., 104, 5765-5784.

- DeMore, W. B., S.P. Sander, C.J. Howard, A.R. Ravishankara, D.M. Golden, C.E. Kolb, R.F. Hampson, M.J. Kurylo, M.J. Molina, (1997). *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling*, Evaluation Number 12, JPL Publication 97-4, NASA.
- Dimitroulopoulou, C. and A.R.W. Marsh (1997). *Modelling studies of NO<sub>3</sub> nighttime chemistry and its effects on subsequent ozone formation*, Atmos. Environ., 31, 3041–3057.
- Duce, R. A., P.S. Liss, J.T. Merrill, E.L. Atlas, P. Buat-Menard, B.B. Hicks, J.M. Miller, J.M. Prospero, R. Arimoto, T.M. Church, W. Ellis, J.N. Galloway, L. Hansen, T.D. Jickells, A.H. Knap, K.H. Reinhardt, B. Schneider, A. Soudine, J.J. Tokos, S. Tsunogai, R. Wollast, M. Zhou, (1991). *The atmospheric input of trace species to the world ocean*, Global Biogeochemical Cycles, 5, 193-259.
- Falbe-Hansen H., S. Sorensen, N. Jensen, T. Pedersen, J. Hjorth, (2000). *Atmospheric gas-phase reaction of dimethylsulphoxide and dimethylsulphone with OH and NO<sub>3</sub> radicals, Cl atoms and ozone*. Atmos. Environ. 34, 1543-1551.
- Ganor, E., H.A. Foner, H.G. Bingemer, R. Udisti, and I. Setter (2000). *Biogenic sulphate generation in the Mediterranean Sea and its contribution to the sulphate anomaly in the aerosol over Israel and in the Eastern Mediterranean*, Atmos. Environ., 34, 3453– 3462.
- Geyer A, R. Ackermann, R. Dubois, B. Lohrmann, T. Muller, U. Platt, (2001a). *Long term observation of nitrate radical in the continental boundary layer near Berlin*. Atmos. Environ. 35, 3619-3613.
- Geyer, A., B. Alicke, S. Konrad, T. Schmitz, J. Stutz, and U. Platt, (2001b). *Chemistry and oxidation capacity of the nitrate radical in the continental boundary layer near Berlin*. J. Geophys. Res., 106, D8, 8013-8025.



- Guenther, A., C. Geron, T. Pierce, B. Lamb, P. Harley, and R. Fall, (2000). *Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America*, Atmos. Environ., 34, 2205-2230.
- Guenther, A., C.N. Hewitt, D. Erickson, R. Fall, C. Geron, T. Graedel, P. Harley, L. Klinger, M. Lerdau, W.A. McKay, T. Pierce, R. Scholes, R. Steinbrecher, R. Tallamraju, J. Taylor and P. Zimmermann, (1995). *A global model of natural volatile organic compound emissions*, J. Geophys. Res., 100, 8873 - 8892.
- Guenther, A., P. Zimmermann, L. Klinger, J. Greenberg, C. Ennis, K. Davis, W. Pollock, H. Westberg, G. Allwine, and C. Geron, (1996). *Estimates of regional natural volatile organic compound fluxes from enclosure and ambient measurements*, J. Geophys. Res., 101, 1345-1360.
- Harwell and Didcot (1994). *FACSIMILE - Process and chemical reaction modeller, Technical reference*, AEA Technology, Oxfordshire, United Kingdom.
- Heintz, F., U. Platt, H. Flentje, and R. Dubois, (1996). *Long term observation of Nitrate radicals at the Tor Stations, Kap Arkona (Rügen )*, J. Geophys. Res., 101, D17, 22891-22910, Oct. 20.
- Hu, J.H. and J.P.D. Abbatt, (1997). *Reaction Probabilities for N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hydrolysis on sulfuric acid and ammonium sulphate aerosols at room temperatures*, J. Phys. Chem., 101, 871.
- International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)  
<http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/>
- Jacob, D.J., (2000). *Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone*, Atmos. Environ., 34, 2131-2159.

- Jickells, T.D., (1998). *Nutrient biogeochemistry of the coastal zone*, Science, 284, 217-222.
- Kanaya, Y., Y. Sadanaga, J. Matsumoto, U. K. Sharma, J. Hirokawa, Y. Kajii, and H. Akimoto, (1999). *Nighttime observation of the HO<sub>2</sub> radical byan LIF instrument at Oki island, Japan, and its possible origin*, Geophys. Res. Lett., 26, 2179– 2182.
- Kouvarakis, G., K. Tsigaridis, M. Kanakidou, and N. Mihalopoulos, (2000). *Temporal variations of surface regional background ozone over Crete Island in the southeast Mediterranean*. J. Geophys. Res., 105, D4, 4399–4408, JD900984.
- Kouvarakis, G., N. Mihalopoulos, A. Tselepidis, S. Stavrakaki, (2001). *On the importance of atmospheric inputs of inorganic nitrogen species on the productivity of the eastern Mediterranean Sea*, Global Biogeochemical Cycles 15 (4): 805-817, Dec.
- Kouvarakis, G., M. Vrekoussis, N. Mihalopoulos, K. Kourtidis, B. Rappengluck, E. Gerasopoulos and C. Zerefos, (2002a). *Spatial and temporal variability of tropospheric ozone (O<sub>3</sub>) in the boundary layer above the Aegean Sea (Eastern Mediterranean)*. J. Geophys. Res., 107, D18, 8137.
- Kouvarakis, G., and N. Mihalopoulos, (2002b). *Seasonal variation of dimethylsulfide in the gas phase and of methanesulfonate and non-sea-salt sulfate in the aerosol phase measured in the Eastern Mediterranean atmosphere*, Atmos. Environ., 36, 929-938.
- Kouvarakis, G., H. Bardouki, N. Mihalopoulos, (2002c). *Sulfur budget above the Eastern Mediterranean: relative contribution of anthropogenic and biogenic sources*, Tellus - B, 54 (3), 201-212 Jul.
- Krom, Md., S. Ellner, J. Vanrijn, A. Neori, (1995). *Nitrogen And Phosphorus cycling and Transformations In a prototype non polluting integrated*

- mariculture System*, Eilat, Israel, Marine Ecology-Progress Series, 118 (1-3), 25-36 Mar.
- Lammel G, J.N. Cape, (1996). *Nitrous acid and nitrite in the atmosphere*, Chemical Society Reviews 25 (5), 361.
- Lelieveld, J., H. Berresheim, S. Borrmann, P.J. Crutzen, F.J. Dentener, H. Fischer, J. Feichter, P.J. Flatau, J. Heland, R. Holzinger, R. Kormann, 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, and H. Ziereis, (2002). *Global Air Pollution Crossroads over the Mediterranean*. Science 298 (5594), 794–799.
- Levy II, H., (1971). *Normal atmosphere: large radical and formaldehyde concentrations predicted*, Science, 173, 141–143.
- Liss, P. S. and Slater, P. G. (1974). Flux of gases across the air–sea interface. Nature (Lond.) 247, 181-184.
- Liu, S.C., M. Trainer, F.C. Fehsenfeld, D.D. Parrish, E.J. Williams, D.W. Fahey, G. Hübler, and P.C. Murphy, (1987). *Ozone production in the rural troposphere and the implications for regional and global ozone distributions*, J. Geophys. Res., 92, 4191-4207.
- Logan, J. A., Prather, M. J., Wofsy, S. C., and McElroy, M. B. (1981). *Tropospheric chemistry: A global perspective*, J. Geophys. Res., 86, 7210–7354.
- Loye-Pilot, M.D., J.M. Martin, and J. Morelli, (1990). *Atmospheric input of inorganic nitrogen to the Western Mediterranean*, Biogeochemistry, 9, 117-134.
- Magnotta, F. and H. S. Johnston, (1980). *Photodissociation quantum yields for the NO<sub>3</sub> free radical*, Geophys. Res. Lett., 7, 769-772.

- Martinez, M., Perner, D., Hackenthal, E., Kultzer, S., and Schultz, L., (2000). *NO<sub>3</sub> at Helgoland during the NORDEX campaign in October 1996*, J. Geophys. Res., 105, D18, 22,685-22,695, Sept. 27.
- Mihalopoulos, N., E. Stephanou, M. Kanakidou, S. Pilitsidis, and P. Bousquet, (1997). *Tropospheric aerosol ionic composition in the Eastern Mediterranean region*, Tellus-B 49 (3), 314–326.
- Mihelcic, D., D. Klemp, P. Müsgen, H. W. Pätz, and A. Volz-Thomas, (1993). *Simultaneous measurements of peroxy and nitrate radicals at Schauinsland*, J. Atmos. Chem., 16, 313–335.
- Mihele, C.M., and D.R. Hastie, (1998). *The sensitivity of the radical amplifier to ambient water vapour*, Geophys. Res. Lett., 25, 1911–1913.
- Mitchell, D. N., R. P. Wayne, P.J. Allan, R. P. Harrison, and R. J. Twin, (1980). *Kinetics and photochemistry of NO<sub>3</sub>, 1. Absolute cross-section*, J. Chem. Soc. Faraday II, 76, 785-793.
- Monks, P. S., Carpenter, L. J., Penkett, S. A., Ayers, G. P., Gillett, R. W., Galbally, I. E., and Meyer, C. P (1998). *Fundamental ozone photochemistry in the remote marine boundary layer: The SOAPEX experiment, measurement and theory*, Atmos. Environ. 32, 3647–3664.
- Nguyen, B. C., Mihalopoulos, N., and Belviso, S. (1990). *Seasonal variation of atmospheric dimethylsulfide at Amsterdam island in the Southern Indian Ocean*, J. Atmos. Chem., 11, 123–143.
- Monks, P. S., (2005). *Gas-phase radical chemistry in the troposphere*, Chem. Soc. Rev., 34, 376–395.
- Mozurkewich, M. and J. G. Calvert, (1988). *Reaction probability of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on Aqueous Aerosols*, J. Geophys. Res., 93, 15.889-15.896.

- Orlando J.J., Tyndall G.S., Moortgat G.K., Calvert J.G., (1993). *Quantum Yields For NO<sub>3</sub> Photolysis Between 570 And 635 nm*, Journal Of Physical Chemistry 97 (42): 10996-11000 Oct 21.
- Pandis, S. N., R. A. Harley, G. R. Cass, and J. H. Seinfeld, (1992). *Secondary Organic Aerosol Formation and Transport*, Atmos. Environ., 26, 2.269-2.282.
- Paulson, S. E., M. Y. Chung and A. S. Hasson, (1999). *OH radical formation from the gas-phase reaction of ozone with terminal alkenes and the relationship between structure and mechanism*, J. Phys. Chem, A, 103, 41, 8.125-8.138.
- Penkett, S. A., Monks, P. S., Carpenter, L. J., Clemitshaw, K. C., Ayers, G. P., Gillet, R.W., Galbally, I. E., and Meyer, C. P (1997). *Relationships between ozone photolysis rates and peroxy radical concentrations in clean marine air over the southern ocean*, J. Geophys. Res. 102 (D11), 12,805–12,817.
- Placet, M., C. Mann, R. Gilbert, and M. Niefer, (2000). *Emissions from stationary sources*, Atmos. Environ., 34, 2183-2204.
- Plass-Dülmer, C., M. Ratte, R. Koppmann, and J. Rudolph, (1992). *C2-C9 Hydrocarbons in the Marine atmosphere during NATAC 91*, paper presented at the NATAC 91 workshop, Odessa, Ukraine.
- Platt, U., D. Perner, G.W. Harris, A.M. Winer, J.N. Pitts, (1980). *Observations of nitrous acid in an urban atmosphere by differential optical absorption*, Nature, 285, 312-314.
- Platt, U., D. Perner, (1983). *Measurements of atmospheric trace gases by long path differential UV/VIS absorption spectroscopy*. Springer Series Optical Science, 39, 95-105.

- Platt, U., G. Le Bras, G. Poulet, J.P. Burrows and G.K. Moortgat, (1990). *Peroxy radicals from night-time reaction of NO<sub>3</sub> with organic compounds*, Nature, 348, 147-149.
- Platt U., (1994). *Differential Optical Absorption Spectroscopy. Air monitoring by spectroscopic techniques*. Chemical analysis series, 127, Wiley & sons.
- Platt, U., and G. Le Bras, (1997). *Influence of DMS on the NO<sub>x</sub>-NO<sub>y</sub> partitioning and the NO<sub>x</sub> distribution in the marine background atmosphere*, Geophys. Res. Letters, 24, 1935–1938.
- Poisson, N., Kanakidou, M., Bonsang, B., Behmann, T., Burrows, J.P., Fischer, H., Golz, C., Harder, H., Lewis, A., Moortgat, G. K., Nunes, T., Pio, C. A., Platt, U., Sauer, F., Schuster, G., Seakins, P., Senzig, J., Seuwen, R., Trapp, D., Volz-Thomas, A., Zenker, T., and Zitzelberger, R. (2001). *The impact of natural non-methane hydrocarbon oxidation on the free radical and ozone budgets above a eucalyptus forest*, Chemosphere: Global Change Science, Elsevier Science, 3, 353–366.
- Ravishankara, A. R. and P. H. Wine, (1983). *Absorption cross section of NO<sub>3</sub> between 565 and 673 nm*, Chem. Phys. Lett., 101, 73-78.
- Ravishankara, A. R., and R. L. Mauldin III., *Temperature dependence of the NO<sub>3</sub> cross section in the 662 nm region*, J. Geophys. Res., 91, 8709-8712 (1986).
- Rudich Y, Talukdar R, Ravishankara A, Fox R. (1986). *Reactive uptake of NO<sub>3</sub> on pure water and ionic solutions*. Journal of Geophysical Research, 101, No D15, September, 21023-21031.
- Salisbury, G., Rickard, AR., Monks, PS., Allan, BJ., Bauguitte, S., Penkett, SA., Carslaw, N., Lewis, AC., Creasey, DJ., Heard, DE., Jacobs, PJ., Lee, JD., (2001). *Production of peroxy radicals at night via reactions of ozone and the nitrate radical in the marine boundary layer*, Journal Of Geophys. Res.-Atmos. 106 (D12): 12669-12687 Jun 27.

- Salisbury, G., Williams, J., Holzinger, R., Gros, V., Mihalopoulos, N., Vrekoussis, M., Sarda-Estève, R., Berresheim, H., vonKuhlmann, R., Lawrence, M., and Lelieveld, J., (2003). *Ground-based PTR-MS measurements of reactive organic compounds during the MINOS campaign in Crete, July–August 2001*, Atmos. Chem. Phys., 3, 925–940.
- Sander, S. P., (1986). *Temperature dependence of the NO<sub>3</sub> absorption spectrum*, J. Phys. Chem., 90, 4.135-4.142.
- Schwartz S. E., (1989). *Acid deposition: Unravelling a regional phenomenon*, Science, 243, 753-763.
- Sciare, J. and Mihalopoulos, N. (2000). *A new technique for sampling and analysis of atmospheric dimethylsulfoxide (DMSO)*, Atmos. Environ., 34, 151–156,.
- Sciare, J., Baboukas, E., and Mihalopoulos, N. (2001). *Short-term variability of atmospheric DMS and its oxidation products at Amsterdam Island during summer time*, J. Atmos. Chem., 39, 281–302.
- Seinfeld J. and Pandis S., (1998). *Atmospheric Chemistry And Physics-From air pollution to climate change*. Wiley-Interscience publication.
- Sigrist M, (1994). *Introduction to environmental Sensing. Air monitoring by spectroscopic techniques. Chemical analysis series*, Vol 127, Wiley & sons.
- Simpson D, Winiwarter W, Borjesson G, Cinderby S, Ferreiro A, Guenther A, Hewitt CN, Janson R, Khalil MAK, Owen S, Pierce TE, Puxbaum H, Shearer M, Skiba U, Steinbrecher R, Tarrason L, Oquist MG., (1999). *Inventorying emissions from nature in Europe*, Geophys. Res. Atmos.104 (D7): 8113-8152 Apr 20.

- Stockwell, W.R., J. Calvert, (1983). *The mechanism of NO<sub>3</sub> and HONO formation in the nighttime chemistry of the urban atmosphere*, J. Geophys. Res., 88, 6673-6682.
- Stutz, J., and U. Platt, (1996). *Numerical analysis and error estimation of differential optical absorption measurements with least-squares methods*, Appl. Opt., 35, 6041-6053.
- Thomas, K., Volz-Thomas A., Mihelcic D., Smit H., Kley D. (1998). *On the exchange of NO<sub>3</sub> Radicals with aqueous solutions: Solubility and Sticking Coefficient*. Journal of Atmos. Chem 29, 17-43.
- Trainer, M., Williams E.J., Parrish D.D., Buhr M.P., Allwine E.J., Westberg H.H., Fehsenfeld F., Liu S.C., (1987). *Models and observations of The impact of natural hydrocarbons on rural ozone*, Nature 329 (6141): 705-707 Oct 22.
- Trainer, M., Parrish D., Buhr M., Norton R., Fehsenfeld F., Anlauf K., Bottenheim J., Tang Y., Wiebe H., Roberts J., Tanner R., Newman L., Bowersox V., Meagher J., Olszyna K., Rodgers M., Wang T., Berresheim H., Demerjian K., Roychowdhury U., (1993). *Correlation of ozone with NO<sub>y</sub> in photochemically aged air*, J. Geophys. Res.-Atmos., 98 (D2): 2917-2925, Feb 20.
- Tsigaridis, K., and M. Kanakidou, (2002). *Importance of Volatile Organic Compounds Photochemistry Over a Forested Area in Central Greece*, Atmos. Environ., 36, 19, 3137-3146.
- Waengberg, I., T. Eitzkorn, I. Barnes, U. Platt, and K. Becker, (1997). *Absolute determination of the temperature behavior of the NO<sub>2</sub> + NO<sub>3</sub> + (M) → N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + (M) equilibrium.*, J. Phys. Chem. A, 101, 9694-9698.
- Wahner, A., T.F. Mentel, and M. Sohn, Gas-phase reaction of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with water vapour, (1998). *Importance of heterogeneous hydrolysis of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and surface desorption of HNO<sub>3</sub> in a large teflon chamber*, Geophys. Res. Lett., 25, 2.169-2.172.



- Wang, Y.H., D.J. Jacob, and J.A Logan, (1998). *Global simulation of tropospheric O<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub>-hydrocarbon chemistry, 1. Model formulation*. J. Geophys. Res., 103, 10713-10725.
- Wayne, R.P., et al., (1991). *The nitrate radical: Physics, chemistry, and the atmosphere*, Atmos. Environ., 25A, 1-203.
- Wesely, M.L., B.B. Hicks, (2000). *A review of the current status of knowledge on dry deposition*, Atmos. Environ. 34, 2261-2282.
- Winer, A. M. and H. W. Biermann, (1994). *Long path differential optical absorption spectroscopy (DOAS) measurements of gaseous nitrous acid, NO<sub>2</sub>, and HCHO in the California South Coast air basin*, Res. Chem. Intermed., 20, 423-445.
- Yokelson, R. J., J. B. Burkholder, R. W. Fox, R. K. Talukdar, and A. R. Ravishankara, (1994). *Temperature dependence of the NO<sub>3</sub> radical*, J. Phys. Chem. 98, 13 144–13 150.
- Zetsch, C. and W. Behnke, (1992). *Heterogeneous photochemical sources of atomic Cl in the atmosphere*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 96, 488-493.



# Παράρτημα 1

Σταθερές αντιδράσεων των νιτρικών ριζών και του νιτρικού οξέος στην ατμόσφαιρα

Πηγή : IUPAC

**Πίνακας Π1-1:** Σταθερές των σημαντικότερων αντιδράσεων παραγωγής και καταστροφής των νιτρικών ριζών και του νιτρικού οξέος στην τροπόσφαιρα

Αντίδραση	Σταθερά αντίδρασης (k)	k <sub>(298K)</sub>
Παραγωγή νιτρικών ριζών		
$\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	$1.4 \times 10^{-13} \exp(-2470/T)$	$3.55 \times 10^{-17}$
Παραγωγή νιτρικών ριζών από νιτρικό οξύ		
$\text{HNO}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$R_1 = 2.4 \times 10^{-14} \exp(460/T)$ $R_2 = 2.7 \times 10^{-17} \exp(2199/T)$ $R_3 = 6.5 \times 10^{-34} \exp(1335/T)$ AIR $R = R_1 + R_3 / (1 + R_3/R_2)$	$1.54 \times 10^{-13}$
Παραγωγή νιτρικών ριζών από την θερμική διάσπαση του $\text{N}_2\text{O}_5$		
$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{M} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3^b$	$R_1 = 10^{-3} (T/300)^{-3.5} \exp(-11000/T)$ AIR $R_2 = 9.7 \times 10^{14} (T/300)^{0.1} \exp(-11080/T)$ $F_c = 0.35$	$5.02 \times 10^{-2}$
$\text{N}_2\text{O}_5 (h\nu) \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3$		
Απώλειες των $\text{NO}_3$		
$\text{NO}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5^b$	$R_1 = 3.6 \times 10^{-30} (T/300)^{-4.1}$ AIR $R_2 = 1.9 \times 10^{-12} (T/300)^{0.2}$ $F_c = 0.35$	$1.41 \times 10^{-12}$
$\text{NO}_3 + \text{NO} \rightarrow 2 \text{NO}_2$	$1.8 \times 10^{-11} \exp(110/T)$	$2.6 \times 10^{-11}$
$\text{NO}_3 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$8.5 \times 10^{-13} \exp(-2450/T)$	$2.3 \times 10^{-16}$
$\text{NO}_3 (h\nu) \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}$		
$\text{NO}_3 (h\nu) \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$		
$\text{NO}_3 + \text{O} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$1.7 \times 10^{-11}$	$1.7 \times 10^{-11}$
$\text{NO}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$1.4 \times 10^{-4}$	$1.4 \times 10^{-14}$
Αντιδράσεις με $\text{HO}_2$ και $\text{RO}_2$		
$\text{NO}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH} + \text{O}_2$	$4. \times 10^{-12}$	$4.0 \times 10^{-12}$
$\text{NO}_3 + \text{RO}_2^c \rightarrow \text{NO}_2 + \text{HO}_2 + \text{προϊόντα}$	$2.3 \times 10^{-12}$	$2.3 \times 10^{-12}$
Αντιδράσεις με ακόρεστες πηητικές οργανικές ενώσεις		
$\text{NO}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{Προϊόντα προσθήκης NO}_3$	$3.3 \times 10^{-12} \exp(-2880/T)$	$2.12 \times 10^{-16}$
$\text{NO}_3 + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{Προϊόντα προσθήκης NO}_3$	$4.6 \times 10^{-13} \exp(-1155/T)$	$9.58 \times 10^{-15}$
$\text{NO}_3 + \text{ισοπρένιο} \rightarrow \text{Προϊόντα προσθήκης}$	$3.03 \times 10^{-12} \exp(-446/T)$	$6.79 \times 10^{-13}$
$\text{NO}_3 + \text{MVK} \rightarrow \text{Προϊόντα προσθήκης}$	$4.7 \times 10^{-16}$	$4.7 \times 10^{-16}$
Παραγωγή νιτρικού οξέος μέσω νιτρικών ριζών		
Αντίδραση με αλδεϋδες		
$\text{NO}_3 + \text{HCHO} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{CO} + \text{HO}_2$	$5.8 \times 10^{-16}$	$5.8 \times 10^{-16}$
$\text{NO}_3 + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{RO}_2$	$1.4 \times 10^{-12} \exp(-1900/T)$	$2.4 \times 10^{-15}$

NO <sub>3</sub> + MACR → HNO <sub>3</sub> + προϊόντα	3.7x10 <sup>-15</sup>	3.7x10 <sup>-15</sup>
Αντίδραση με DMS		
NO <sub>3</sub> + DMS → HNO <sub>3</sub> + ρίζες	1.9x10 <sup>-13</sup> exp(500/T)	1.02x10 <sup>-12</sup>
Αντίδραση του DMS με OH (παρουσιάζεται για λόγους σύγκρισης)		
OH + DMS → Προϊόντα προσθήκης	1.7x10 <sup>-42</sup> exp(7810/T) [O <sub>2</sub> ]/(1+5.5 10 <sup>-31</sup> exp(7460/T) [O <sub>2</sub> ])	1.8x10 <sup>-12</sup>
OH + DMS → Προϊόντα απόσπασης H	1.13x10 <sup>-11</sup> exp(-253/T)	4.8x10 <sup>-12</sup>
Μετασηματισμός N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> σε νιτρικό οξύ		
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + H <sub>2</sub> O → 2 HNO <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + H <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> O → 2 HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	3.6exp(-14570/T) <sup>b</sup>	2.21x10 <sup>-21</sup>
Άλλες αντιδράσεις παραγωγής νιτρικού οξέος		
NO <sub>2</sub> + OH → HNO <sub>3</sub> <sup>a</sup>	R <sub>1</sub> =2.6x10 <sup>-30</sup> (T/300) <sup>-2.9</sup> AIR R <sub>2</sub> =4.1x10 <sup>-11</sup> F <sub>c</sub> =0.4	1.05x10 <sup>-11</sup>
Άλλες αντιδράσεις απώλειας νιτρικού οξέος		
HNO <sub>3</sub> (hν) → NO <sub>2</sub> + OH		

a:  $K=R_1/(1+R_1/R_2)$  F<sub>c</sub><sup>A</sup> όπου  $A=(1/(1+\log(R_1/R_2))^2)$

b: Αντίδραση ψευδο-πρώτου βαθμού σε σχέση με το ανώτερο όριο της συγκέντρωσης των (H<sub>2</sub>O)<sub>g</sub>

c: R= CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub> to C<sub>5</sub>, 18 διαφορετικές ρίζες RO<sub>2</sub>

d: T θερμοκρασία σε Kelvin

**Πίνακας Π1-2:** Ετερογενείς αντιδράσεις που λαμβάνονται υπόψη στο μοντέλο προσομοίωσης και οι σχετικές σταθερές γ (T σε K).

$K_{het} = \gamma (RT/2\pi M)^{0.5} A$ , όπου M είναι η μοριακή μάζα της ένωσης, A η επιφάνεια των σωματιδίων και R η παγκόσμια σταθερά των αερίων.

γ (IUPAC-web version 2005)

\* κοντά στο ανώτερο αποδεκτό όριο.

	Αντίδραση	γ
$K_{het}NO_3$	NO <sub>3</sub> (g) → NO <sub>3</sub> (part)	0.006
$K_{het}2NO_3$	NO <sub>3</sub> (g) → HNO <sub>3</sub> (g)	2.x10 <sup>-4</sup>
$K_{het}N_2O_5$	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (g) → NO <sub>3</sub> (part)	0.1 *
$K_{het}HNO_3$	HNO <sub>3</sub> (g) → NO <sub>3</sub> (part)	0.0014
$K_{het}HO_2$	HO <sub>2</sub> (g) → loss	5.66x10 <sup>-5</sup> exp(1560/T)

# Παράρτημα 2

## Περιγραφή κώδικα Facsimile του 0-D μοντέλου

Ακολουθεί συνοπτική περιγραφή των χαρακτηριστικών του κώδικα που χρησιμοποιήθηκε ενώ ο ίδιος ο κώδικας είναι διαθέσιμος σε όποιον ζητήσει πληροφορίες.

Το μοντέλο είναι γραμμένο με τη χρήση του λογισμικού πακέτου Facsimile, που επιτρέπει την ταυτόχρονη επίλυση των διαφορικών εξισώσεων που περιγράφουν το χημικό σχήμα, με τη χρήση μεταβλητού βήματος, ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη ακρίβεια.

ΜΕΤΑΒΛΗΤΕΣ: 203 Ενώσεις

ΣΤΑΘΕΡΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΚΑΙ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΥ ΤΙΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΖΟΥΝ: 595

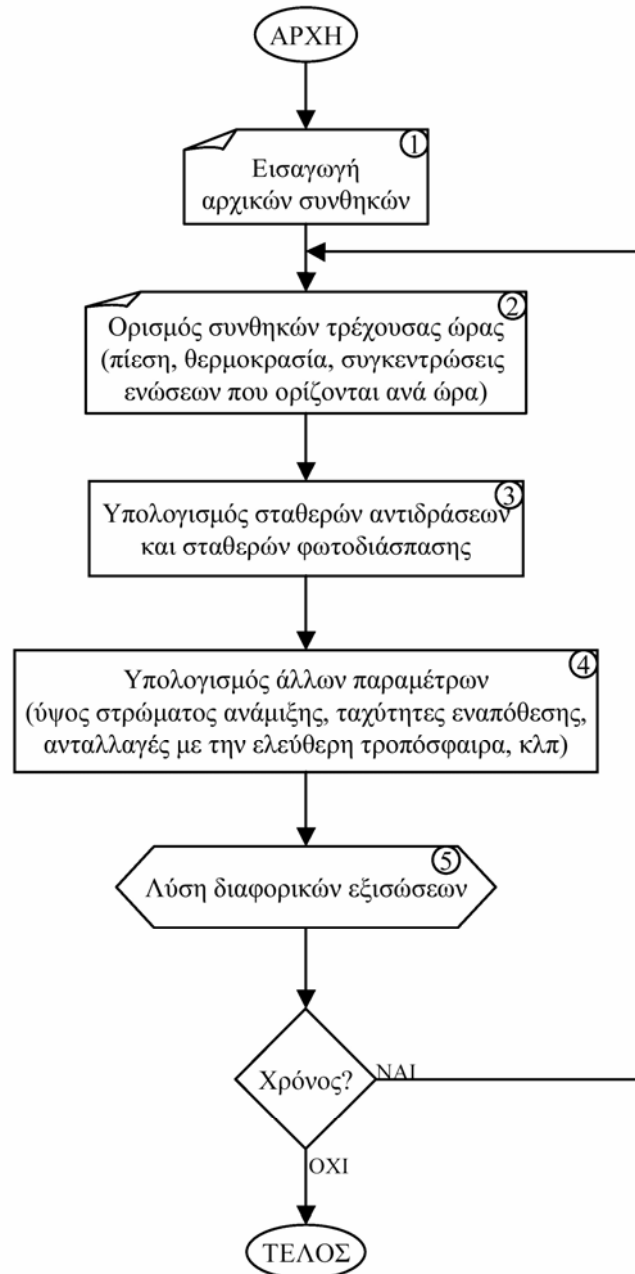
ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ:

- Ανόργανη χημεία (Ομογενείς και ετερογενείς αντιδράσεις).
- Χημεία του μεθανίου και των προϊόντων του
- Χημεία του αιθανίου και των προϊόντων του
- Χημεία του προπανίου και των προϊόντων του
- Χημεία του αιθυλενίου και των προϊόντων του
- Χημεία του προπυλενίου και των προϊόντων του
- Αντιδράσεις του ενδιάμεσων Criegee-  $\text{CH}_2\text{OO}$  και  $\text{CH}_3\text{CHOO}$  και των προϊόντων τους
- Χημεία του βουτανίου και των προϊόντων του
- Χημεία του ισοπρενίου και των προϊόντων του
- Χημεία του DMS και των προϊόντων του

ΛΟΓΙΚΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΜΟΝΤΕΛΟΥ (ΣΧΗΜΑ Π3-1) (Πηγή: Δίπλωμα ειδίκευσης του Τσίγαριδη Κώστα, Δεκέμβρης 2000)

Στη θέση 1 εισάγονται όλες οι αρχικές συνθήκες, ενώ στη θέση 2 διορθώνονται ανά ώρα με βάση τις παρατηρήσεις. Στις θέσεις 3 και 4 γίνονται οι υπολογισμοί των παραμέτρων που είναι απαραίτητες για την προσομοίωση των εκάστοτε περιβαλλοντικών συνθηκών, και στη θέση 5 γίνεται το μεγαλύτερο μέρος των υπολογισμών (εκπομπές, χημικές αντιδράσεις, κατανομές μεταξύ φάσεων, εναπόθεση). Κάθε μία ώρα, εξετάζεται αν το μοντέλο πρέπει να

συνεχίσει τους υπολογισμούς για μία ακόμα ώρα (θέση 'Χρόνος'). Αν ναι επιστρέφει στη θέση 2, αλλιώς οι υπολογισμοί τελειώνουν. Αξίζει να σημειωθεί, ότι για κάθε μία ώρα πραγματοποιούνται περίπου 2000 κύκλοι υπολογισμών των διαφορικών εξισώσεων (θέση 5)



**Εικόνα Π3-1:** Λογικό διάγραμμα του 0-D μοντέλου που χρησιμοποιήθηκε.



