



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ
ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ – Ε.ΠΕ.ΧΗ.ΔΙ.



Διατριβή Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης
του προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών
«Επιστήμες και Μηχανική Περιβάλλοντος»
Ειρήνη Ι. Σφακιανάκη

**«Αξιολόγηση τρισδιάστατων προσομοιώσεων
του ατμοσφαιρικού κύκλου του Θείου»**

Επιβλέπουσα: Μαρία Κανακίδου

Ηράκλειο, Δεκέμβριος 2005



University of Crete
School of Sciences and Engineering
Department of Chemistry -
Environmental Chemical Processes
Laboratory (ECPL)



Master of Science
Thesis in 'Sciences and Mechanical Engineering'
Eirini I. Sfakianaki

**"Evaluation of 3D simulations of
sulphur atmospheric cycle"**

Supervisor: Maria Kanakidou

Heraklion, December 2005

Περίληψη

Η εργασία αυτή έχει σκοπό να αξιολογήσει την ικανότητα του τρισδιάστατου μη συζευγμένου παγκόσμιας κλίμακας μοντέλου μεταφοράς και χημείας *TM3* να προσομοιώνει τον ατμοσφαιρικό κύκλο του θείου. Επίσης εξετάζεται κατά πόσο οι αλλαγές της περιγραφής της χημείας του θείου, που εξέλιξαν το μοντέλο από *TM3* σε *TM3'*, βελτίωσαν τις προσομοιώσεις. Για το σκοπό αυτό (ή γι' αυτό) συγκρίθηκαν τα αποτελέσματα του μοντέλου με ατμοσφαιρικές μετρήσεις των θειούχων ενώσεων: SO_4^{2-} , SO_2 , MSA και DMS σε διάφορους σταθμούς (σαράντα έξι) τόσο στο βόρειο όσο και στο νότιο ημισφαίριο.

Abstract

The aim of this study is the evaluation of the 3-D chemistry-transport model of the 1global troposphere, *TM3*, which is capable to simulate the sulphur atmospheric cycle. Additionally, it is examined whether the changes in the description of sulphur chemistry, which upgraded the model *TM3* to *TM3'*, have improved the simulations. For this purpose the model's results are compared with the measurements of the levels of atmospheric compounds such as SO_4^{2-} , SO_2 , MSA and DMS, taken from various stations (46 in total) located in the north as well as in the south hemisphere.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΑ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Η ατμόσφαιρα είναι το στρώμα αέρα που περιλαμβάνει τη γη και συγκρατείται από αυτή λόγω της βαρύτητας. Αποτελεί μείγμα ενός μεγάλου αριθμού χημικών ενώσεων, που προέρχονται από διαφορετικές πηγές. Σε μεγαλύτερη αφθονία βρίσκονται το άζωτο (78%) και το οξυγόνο (21%).

Η ατμόσφαιρα δεν αποτελείται μόνο από ένα μίγμα αερίων. Κάθε κυβικό μέτρο αέρα περιέχει χιλιάδες *αιωρούμενα σωματίδια* τα περισσότερα από τα οποία έχουν διάμετρο μικρότερη του ενός μικρόμετρου. Η σωματιδιακή ύλη στην ατμόσφαιρα αναφέρεται κοινά ως "*αερόλυμα*", αν και ο όρος αυτός αντιστοιχεί πιο σωστά στο πολλαπλής φάσης μίγμα στερεών σωματιδίων ή σταγονιδίων που διασπείρονται μέσα σε ένα αέριο. Επομένως τα αερολύματα περιλαμβάνουν τόσο τα σωματίδια όσο και το αέριο στο οποίο τα σωματίδια αυτά αιωρούνται.

Τα ατμοσφαιρικά αερολύματα μπορεί να αποτελούνται από μια μεγάλη ποικιλία χημικών και βιολογικών ειδών, που προέρχονται από φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές. Η σύσταση των σωματιδίων της ατμόσφαιρας ποικίλλει όχι μόνο από τη μία τοποθεσία στην άλλη αλλά και μεταξύ των διαφόρων ειδών των σωματιδίων και αποτελεί ένα πρωταρχικό παράγοντα κατά τον προσδιορισμό της αλληλεπίδρασης των σωματιδίων με την αέρια φάση.

Τα ατμοσφαιρικά σωματίδια είναι πολύ σημαντικά στις διεργασίες της βιόσφαιρας για πολλούς λόγους. Πρώτον, χρησιμεύουν στη *μεταφορά μη πτητικού υλικού σε μεγάλες αποστάσεις*, όπως για παράδειγμα στη μεταφορά μεταλλικών στοιχείων από το φλοιό της

γης στους ωκεανούς, όπου χρησιμοποιούνται ως πηγές θρεπτικών συστατικών από τους θαλάσσιους οργανισμούς. Δεύτερον, επηρεάζουν τη μεταφορά στην ατμόσφαιρα των ενώσεων που μπορούν να εμφανιστούν τόσο στην αέρια όσο και στη σωματιδιακή φάση επειδή τα αέρια εναποτίθενται στη γη με διαφορετικές ταχύτητες από τα σωματίδια. Τρίτον, απορροφούν ή και σκεδάζουν την ακτινοβολία που διαπερνά την ατμόσφαιρα της γης, με αποτέλεσμα να επηρεάζουν το κλίμα της γης μεταβάλλοντας την ποσότητα της ηλιακής ακτινοβολίας που διεισδύει στην ατμόσφαιρα. Τέταρτον, μπορούν να δράσουν ως πυρήνες γύρω από τους οποίους σχηματίζονται σταγόνες σύννεφων ή ομίχλης. Πέμπτον, τα σωματίδια δρουν ως υποστρώματα έχοντας σημαντική επίδραση στις ετερογενείς χημικές αντιδράσεις που εκδηλώνονται στην ατμόσφαιρα. Τέλος, η μελέτη των αιωρούμενων σωματιδίων παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω της συσχέτισης τους με την υγεία μας.

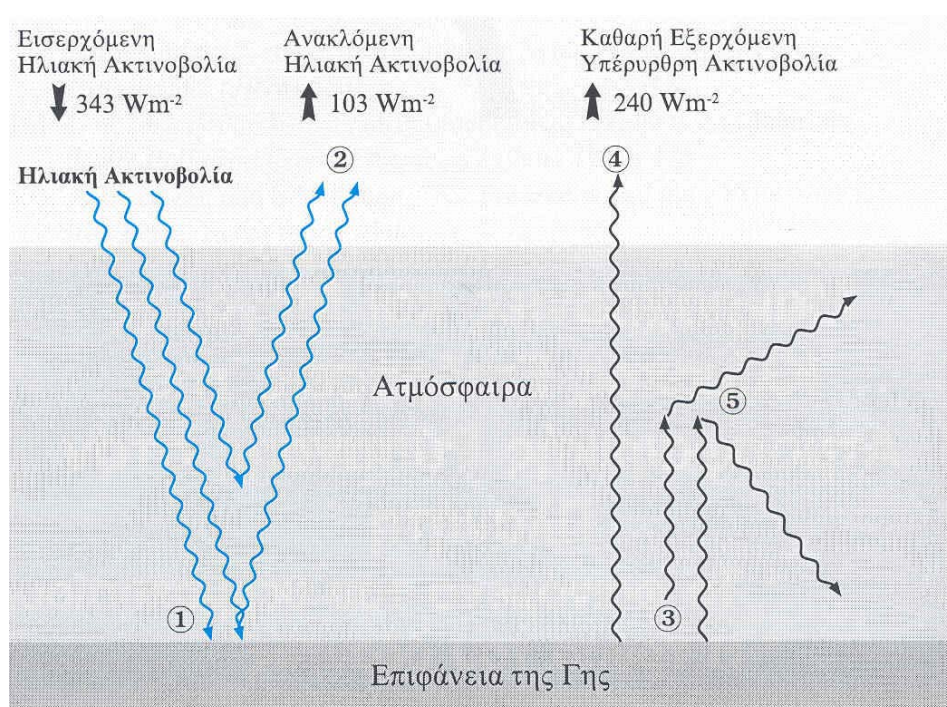
Αναλυτικότερα, η επίδραση της σωματιδιακής ύλης, που βρίσκεται στην ατμόσφαιρα, στον ανθρώπινο οργανισμό οφείλεται σε αιωρούμενα σωματίδια που εισπνέονται και κατακρατούνται από το ανθρώπινο αναπνευστικό σύστημα. Η τοξικολογία των σωματιδίων απαιτεί τη γνώση τόσο του μεγέθους των σωματιδίων όσο και της χημικής τους σύνθεσης. Σωματίδια διαμέτρου έως περίπου 0.5 μm κατακρατούνται από τη μύτη, ενώ αυτά κάτω των 0.5 μm συνήθως εναποθέτονται στην τραχεία των πνευμόνων. Μέταλλα, ιδιαίτερα Pb και Ni, υπό τη μορφή σκόνης ή σύνθετων μορίων χαρακτηρίζονται ως υψηλής τοξικότητας. Η εισπνοή των λεπτών σωματιδίων που προέρχονται από την καύση της βενζίνης των αυτοκινήτων εμπλουτισμένης σε μόλυβδο έχει κατηγορηθεί για τα υψηλά επίπεδα μόλυβδου στον ανθρώπινο οργανισμό με διάφορες συνέπειες στην υγεία.

Η ραδιενεργός τέφρα είναι μια άλλη μορφή ρύπου υψηλού κινδύνου για την ανθρωπότητα που μπορεί όμως να προσληφθεί και από την τροφική αλυσίδα. Τοξικά σωματίδια οργανικής ύλης, όπως πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs), περιλαμβάνονται κυρίως σε φυτοφάρμακα (εντομοκτόνα) ή προέρχονται από αποτεφρώσεις βιομάζας.

Αναφορικά με την επίδραση των αιωρούμενων σωματιδίων στο κλίμα της γης αυτή οφείλεται στη διαταραχή που προκαλεί η ύπαρξη τους στο ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας της γης.

Σύμφωνα με το ενεργειακό ισοζύγιο της γης, η καθαρή εισερχόμενη στην ατμόσφαιρα

της γης ηλιακή ακτινοβολία είναι ίση με την εξερχόμενη που είναι το άθροισμα της ανακλώμενης από την ατμόσφαιρα ακτινοβολίας και της υπέρυθρης ακτινοβολίας που μέρος της διαφεύγει στο διάστημα. Κάθε απόκλιση απ' αυτήν την ισορροπία, στην εισερχόμενη ή την εξερχόμενη ακτινοβολία, οδηγεί το κλίμα της γης σε μια θερμότερη ή ψυχρότερη κατάσταση ισορροπίας, έτσι ώστε να ικανοποιείται και πάλι το ενεργειακό της ισοζύγιο. Τα θερμοκηπικά αέρια, απορροφούν κάποιο ποσοστό της υπέρυθρης ακτινοβολίας της γης και το δεσμεύουν στην ατμόσφαιρα θερμαίνοντας την (Σχήμα 1.1). Με τον τρόπο αυτό προκαλούν αύξηση της θερμοκρασίας της επιφάνειας της γης και της τροπόσφαιρας (την κατώτερη στοιβάδα της ατμόσφαιρας).

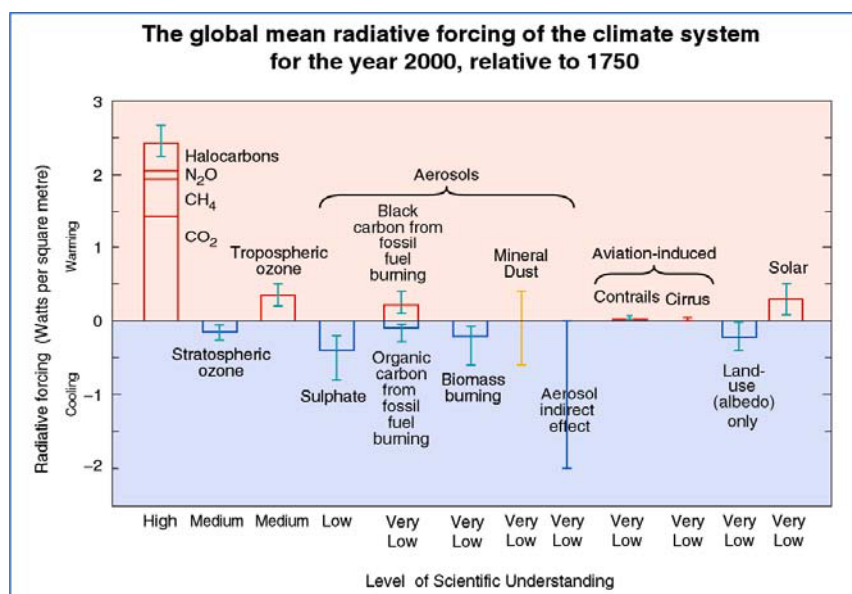


Σχήμα 1.1 - «Απλοποιημένη αναπαράσταση της προσπίπτουσας και επανεκπεμπόμενης ακτινοβολίας στη γη. (1) Μεγάλο ποσοστό της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας απορροφάται από τη γήινη επιφάνεια, θερμαίνοντας την, (2) Κάποια ποσότητα της ηλιακής ακτινοβολίας (103 Wm^{-2}) ανακλάται από την επιφάνεια της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

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

Τα αιωρούμενα σωματίδια ανάλογα με τη χημική τους σύσταση μπορούν να θερμάνουν (π.χ. μαύρος άνθρακας) ή να ψύξουν την ατμόσφαιρα (π.χ. θειικά), επιδρώντας κύρια στην εισερχόμενη ηλιακή ακτινοβολία (μικρά μήκη κύματος), Σχήμα 1.2.

Η σχετική συνεισφορά των σωματιδίων στη διαταραχή του ενεργειακού ισοζυγίου της ατμόσφαιρας είναι ιδιαίτερα αβέβαιη. Η προκαλούμενη θέρμανση από τα θερμοκηπικά αέρια (απορρόφηση, παγίδευση της εκπεμπόμενης IR ακτινοβολίας από τη γη) αντισταθμίζεται μερικά από τη ψύξη της ατμόσφαιρας που προκαλείται από τα αερολύματα όταν το φαινόμενο μελετάται σε μεγάλη γεωγραφική κλίμακα. Η αβεβαιότητα όμως των διεργασιών αυτών είναι αρκετά μεγάλη λόγω της μεγάλης γεωγραφικής και φυσικοχημικής ανομοιογένειας των αερολυμάτων, ιδιαίτερα όσον αφορά την έμμεση επίδρασή τους στο κλίμα, που σχετίζεται με την ικανότητα των αερολυμάτων να δρουν ως πυρήνες συμπύκνωσης νεφών.

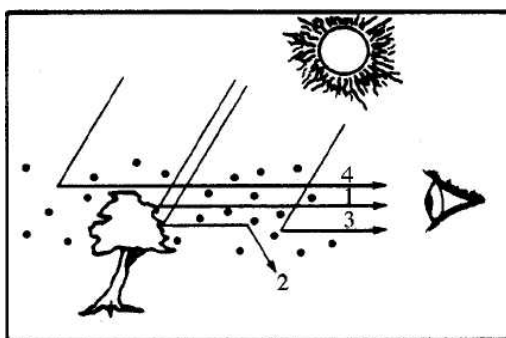


Σχήμα 1.2 - «Επίδραση των θερμοκηπικών αερίων και των σωματιδίων στο ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας σαν συνάρτηση και της επιστημονικής αβεβαιότητας στην κατανόησή της (IPCC, 2001).»

Τα αιωρούμενα σωματίδια επηρεάζουν τις ιδιότητες των νεφών, αφού μπορούν να δράσουν ως πυρήνες συμπύκνωσης (CN) οι οποίοι μεγαλώνοντας μπορούν να μετατραπούν σε πυρήνες συμπύκνωσης συννέφων (CCN) και να συμβάλλουν στη δημιουργία νεφών ή στην αλλαγή της πυκνότητας και επομένως των ιδιοτήτων των προϋπαρχόντων συννέφων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη διαφοροποίηση i) στην

αντανάκλαση από τα σύννεφα της ηλιακής ακτινοβολίας στο διάστημα και ii) στη βροχόπτωση, επηρεάζοντας τόσο τον κύκλο του νερού στην ατμόσφαιρα όσο και τη μεταφορά θερμότητας.

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



Σχήμα 1.3: Στην ατμοσφαιρική ορατότητα συνεισφέρουν τα: (1) εναπομένον φως του αντικείμενου που φτάνει τον παρατηρητή, (2) φως από το αντικείμενο(δέντρο) που σκεδάζεται (από τα σωματίδια) εκτός της οπτικής ευθείας του παρατηρητή, (3) ηλιακό φως που φτάνει στον παρατηρητή αφού σκεδαστεί από σωματίδια της ατμόσφαιρας που παρεμβάλλονται, και (4) ηλιακό φως ορίζοντα, (Seinfeld and Pandis, 1997).'

Τέλος, τα αιωρούμενα σωματίδια παρέχουν ενεργές επιφάνειες για την πραγματοποίηση ετερογενών αντιδράσεων που επηρεάζουν το όζον, τις διεργασίες οξείδωσης και τους βιοχημικούς κύκλους (π.χ. του C, του N και του S). Για παράδειγμα, η τρύπα του όζοντος στην Ανταρκτική δε θα είχε δημιουργηθεί αν τα σωματίδια πάγου ($\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) δεν παρείχαν τις επιφάνειες πάνω στις οποίες λαμβάνουν χώρα οι ετερογενείς αντιδράσεις. Τελευταία, μεγάλη έμφαση έχει δοθεί στη μελέτη του ρόλου των ανθρωπογενών αλλά και θαλάσσιων σωματιδίων στην ενεργοποίηση των αλογόνων, που μπορούν να καταστρέφουν το όζον στο θαλάσσιο στρώμα ανάμιξης (Sander and Crutzen, 1996; Vogt et al., 1996).

1.2 ΠΗΓΕΣ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Τα σωματίδια διακρίνονται ανάλογα με τον τρόπο που δημιουργούνται σε δύο ομάδες, τα πρωτογενή και τα δευτερογενή σωματίδια. Τα πρωτογενή είναι εκείνα που εκπέμπονται απ' ευθείας στην ατμόσφαιρα (π.χ. καπνιά από καύσεις, σκόνη από το έδαφος, θαλάσσια σωματίδια, σωματίδια που δημιουργούνται με αποκόλληση τμημάτων από τα φυτά). Ενώ δευτερογενή είναι τα σωματίδια αυτά που σχηματίζονται μέσω χημικών μετατροπών των χημικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα και μετάβαση των προϊόντων των αντιδράσεων από αέρια σε σωματιδιακή φάση (φωτοχημική ρύπανση).

Τα χαρακτηριστικά ενός πληθυσμού σωματιδίων είναι: ο αριθμός, η μάζα, η διάμετρος, η επιφάνεια, οι αεροδυναμικές και οπτικές ιδιότητες.

$$Da = Dg \cdot K \cdot \sqrt{\frac{\rho_p}{\rho_o}}$$

Όπου D_a : αεροδυναμική διάμετρος, D_g : γεωμετρική διάμετρος, K : συντελεστής σχήματος (για σφαίρα $K=1$), ρ_p : πυκνότητα ουσίας σωματιδίου, ρ_o : πυκνότητα αναφοράς ($\rho_o=1\text{gr/cm}^3$).

Ο αριθμός των σωματιδίων μπορεί να μεταβληθεί από $\approx 10^3$ σε απομακρυσμένες περιοχές ως 10^8 σε βιομηχανικές ζώνες (ανά cm^3).

Η διάμετρος των αιωρούμενων σωματιδίων ποικίλει από μερικά νανόμετρα έως εκατό περίπου μικρόμετρα και με βάση αυτή τα σωματίδια διακρίνονται σε λεπτά και χονδρά. Η διαφορά στο μέγεθος τους σχετίζεται και με διαφορετικές πηγές προέλευσης, διαφορετικούς μηχανισμούς σχηματισμού και απομάκρυνσης, διαφορετική χημική σύσταση και οπτικές ιδιότητες, διαφορετικό χρόνο ζωής καθώς και διαφορετική κλίμακα επικινδυνότητας για τον ανθρώπινο οργανισμό (Πίνακας 1.1, Σχήμα 1.4).

Τα λεπτά σωματίδια (ή μικρά ή fine, διάμετρος $< 2.5 \mu\text{m}$) διαχωρίζονται σε δύο κατηγορίες:

- 1) $0,1 \mu\text{m} > D$ πυρήνες Aitken και
- 2) $0,1 \mu\text{m} < D < 1 \mu\text{m}$ περιοχή συσσώρευσης (accumulation).

Τα σωματίδια στην τάξη συσσώρευσης προκύπτουν είτε από συμπύκνωση ατμών με χαμηλή τάση ατμών, είτε από συσσωμάτωση σωματιδίων Aitken μεταξύ τους ή με σωματίδια της τάξης συσσώρευσης.

Τα σωματίδια της τάξης του Aitken ($D < 0,1 \mu\text{m}$) προέρχονται από μετατροπή αερίου

σε σωματίδιο και από καύσεις όπου ζεστοί υπερσυμπυκνωμένοι ατμοί ψύχονται και συμπυκνώνονται. Τα σωματίδια αυτά είτε δρουν ως πυρήνες για τη συμπύκνωση των αερίων με χαμηλή τάση ατμών, είτε μεγαλώνουν λόγω συσσωμάτωσης. Αποτελούν το 95% ή και περισσότερο του συνολικού αριθμού σωματιδίων αλλά μόνο ένα μικρό ποσοστό της συνολικής μάζας. Τέλος χαρακτηρίζονται (συγκριτικά με τα χονδρά) από μεγαλύτερη διάρκεια ζωής και *είναι τα πιο επικίνδυνα για τον ανθρώπινο οργανισμό* γιατί διεισδύουν μέσω του αναπνευστικού συστήματος στον οργανισμό.

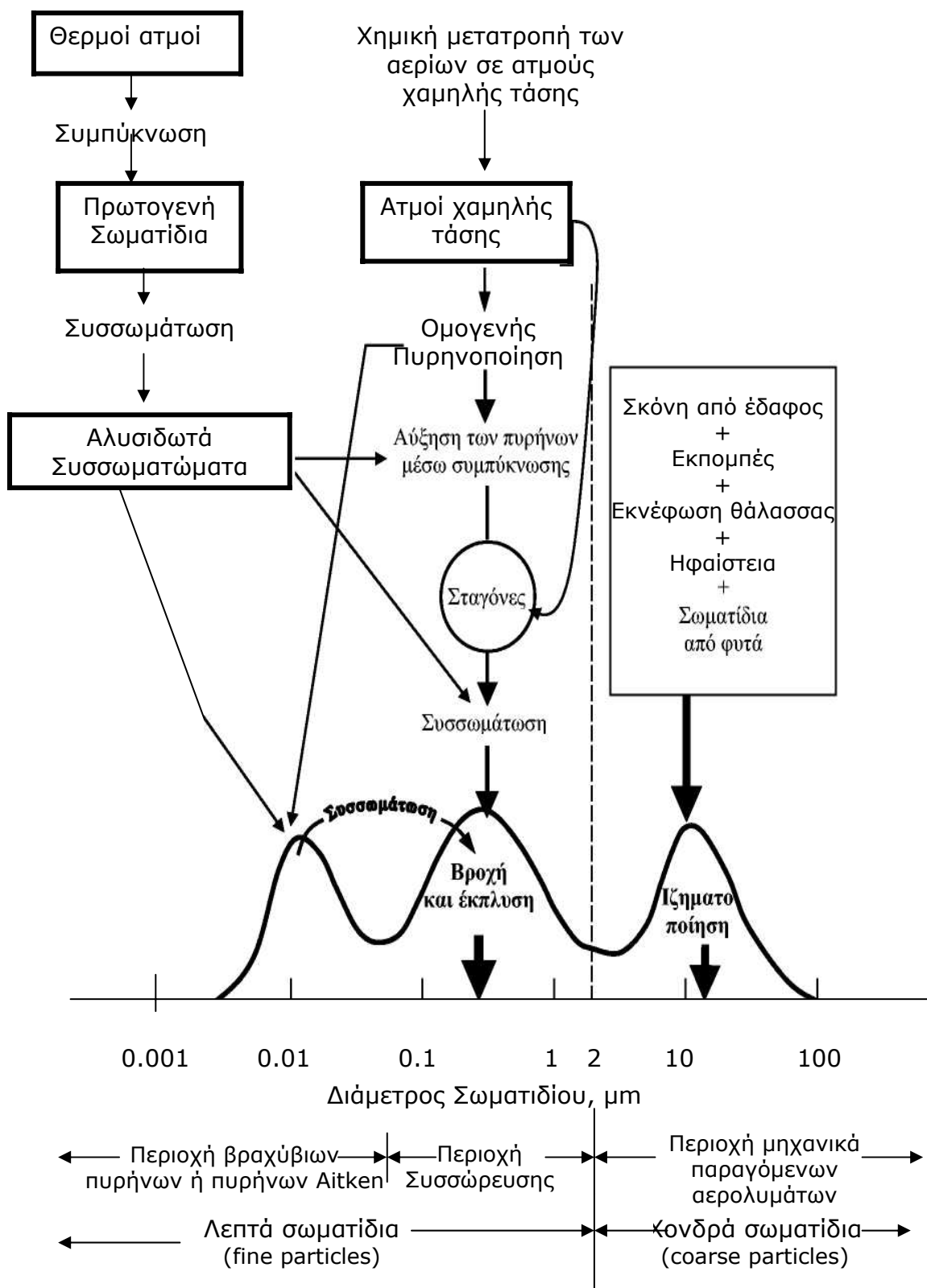
Τα *χονδρά* σωματίδια (ή μεγάλα ή coarse, διάμετρος > 2.5 μm), προέρχονται κυρίως από μηχανικές διεργασίες. Λόγω μεγέθους καθιζάνουν (κυρίως) ή ξεπλένονται από τη βροχή. Χημικά η σύσταση τους αντανάκλα την πηγή προέλευσης τους (πλειοψηφία σωματιδίων βιογενούς προέλευσης) *Πίνακας 1.1.*

Πίνακας 1.1 - (Μπάμπουκας 2000) Σύγκριση λεπτών και αδρών σωματιδίων της ατμόσφαιρας

	Λεπτά Σωματίδια	Χονδρά Σωματίδια
<u>Οδοί σχηματισμού</u>	Χημικές Αντιδράσεις, Πυρηνοποίηση, Συμπύκνωση, Συσσωμάτωση, Διεργασίες στα σύννεφα	Μηχανική διάσπαση, Αιώρηση σκόνης
<u>Σύσταση</u> σκόνη,	Νιτρικά, Αμμωνία Ιόν υδρογόνου, Στοιχειακός άνθρακας, Οργανικές ενώσεις, Νερό, Μέταλλα (Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe, κλπ)	Θειικά, Επαναιωρούμενη Τέφρα λιγνίτη, πετρελαίου, Οξείδια από το γήινο φλοιό (Si, Al, Ti, Fe) CaCO ₃ , NaCl, Γύρη Φερτά υλικά από φυτά, ζώα
<u>Διαλυτότητα</u>	Εξαιρετικά διαλυτά, υγροσκοπικά	Εξαιρετικά αδιάλυτα, μη υγροσκοπικά
<u>Πηγές</u>	Καύση (γαιάνθρακα, πετρελαίου βενζίνης, ξύλου), Μετατροπή αέριο-σε-σωματίδιο των NO _x , SO ₃ και VOC _s	Επαναίωση βιομηχανικής σκόνης και εδάφους, Ανατάραξη του εδάφους (από αγροτικές ασχολίες, ορυχεία, δρόμους), Βιολογικές πηγές, Οικοδομικές κατασκευές, Εκνέφωση από τη θάλασσα
<u>Χρόνος ζωής στην</u> <u>Ατμόσφαιρα</u>	Μέρες έως εβδομάδες	Λεπτά έως μέρες
<u>Διανύμενη απόσταση-</u>	100 έως 1000 km	< από 10 km

Πηγές: Wilson και Shub (1997) και U.S. EPA (1996).

Όπως φαίνεται και στον πίνακα αυτό υπάρχουν πολλές διαφορές μεταξύ των δύο ομάδων σωματιδίων που αναφέρονται τόσο στον τρόπο σχηματισμού τους, στη σύσταση τους, στη διαλυτότητα τους, στις πηγές από τις οποίες προέρχονται, όσο και στο χρόνο ζωής τους στην ατμόσφαιρα και την απόσταση που μπορούν να διανύσουν. Έτσι, ενώ τα μεγάλα ή χονδρά σωματίδια έχουν μικρούς χρόνους ζωής και εναποτίθενται στην περιοχή που δημιουργούνται, τα μικρά ή λεπτά σωματίδια, με μεγάλο χρόνο ζωής, μπορούν να μεταφερθούν σε μακρινές αποστάσεις και με την εναπόθεσή τους να επιδράσουν στο περιβάλλον (π.χ. στα επίπεδα των θρεπτικών συστατικών).



Σχήμα 1.4 - Εξιδανικευμένη κατανομή της επιφάνειας των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων (Whitby και Cantrell, 1976). Παρουσιάζονται επίσης οι κυριότερες κατηγορίες, οι πηγές και οι μηχανισμοί σχηματισμού και αποδιάκονσης.

Τέλος, αναφορικά με την πηγή των σωματιδιακών ενώσεων αυτή μπορεί να είναι φυσική ή και ανθρωπογενής. Το έδαφος, η σκόνη από το χώμα, γύρη, σπόροι, η δράση των ηφαιστειών, η καύση βιομάζας, τα θαλάσσια σωματίδια και οι αντιδράσεις μεταξύ φυσικών εκπομπών, αποτελούν σημαντικές πηγές. (Σχήμα 1.5). Ο Πίνακας που ακολουθεί (1.2) παρουσιάζει ένα φάσμα υπολογιζόμενων εκπομπών σωματιδίων από φυσικές αλλά και ανθρωπογενείς πηγές, σε παγκόσμια βάση.



Σχήμα 1.5 - Σφακιανάκη Μ. 2004, «Ανθρωπογενείς και φυσικές πηγές αιωρούμενων σωματιδίων»

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2 - Εκτιμήσεις για την εκπομπή των βασικών συστατικών των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων σε παγκόσμια κλίμακα, κατά τη δεκαετία του '80, (Seinfeld and Pandis, 1998).

ΠΗΓΕΣ	Εκτιμώμενη Εκπομπή			ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ*
	Χαμηλή	Υψηλή	Βέλτιστη	
ΦΥΣΙΚΗΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ				
<i>Πρωτογενή</i>				
Σκόνη από χώμα	1000	3000	1500	Κυρίως μεγάλα
Θαλάσσια σωματίδια	1000	100010	1300	Μεγάλα
Ηφαιστειακή σκόνη	4	10000	30	Μεγάλα
Βιολογικές ίνες	26	80	50	Μεγάλα
<i>Δευτερογενή</i>				
Θειικά από βιογενή αέρια	80	150	130	Μικρά
Θειικά από ηφαιστειακό SO ₂	5	60	20	Μικρά
Οργανικά σωματίδια από βιογενή	40	200	60	Μικρά
Νιτρικά από NO _x	15	50	30	Μικρά και μεγάλα
ΣΥΝΟΛΟ ΒΙΟΓΕΝΩΝ ΠΗΓΩΝ	2200	23500	3100	
ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΕΙΣ				
<i>Πρωτογενή</i>				
Σκόνη από βιομηχανία (εκτός αιθάλης)	40	130	100	Μικρά και μεγάλα
Στοιχειακός άνθρακας	5	20	10	Κυρίως μικρά
<i>Δευτερογενή</i>				
Θειικά από SO ₂	170	250	190	Μικρά
Καύση βιομάζας	60	150	90	Μικρά
Νιτρικά από NO _x	25	65	50	Κυρίως μεγάλα
Οργανικές ενώσεις από ανθρωπογενή VOC	5	25	10	Μικρά
ΣΥΝΟΛΟ ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΩΝ ΠΗΓΩΝ	300	650	450	
ΓΕΝΙΚΟ ΣΥΝΟΛΟ	2500	24000	3600	

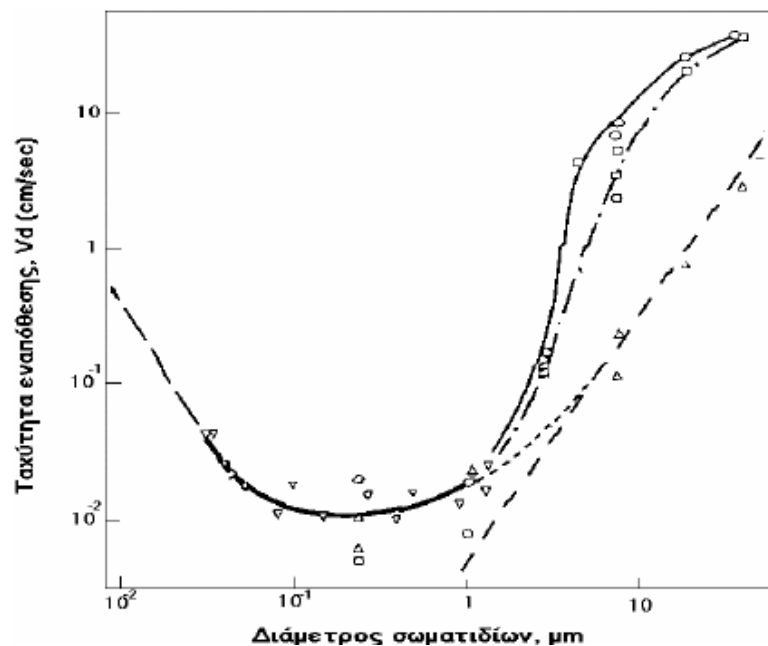
* Το μεγάλο και μικρό μέγεθος των σωματιδίων αναφέρεται σε μέση διάμετρο σωματιδίων μεγαλύτερη και μικρότερη του 1 μm αντίστοιχα.

** VOC= Volatile Organic Compounds – οργανικές πτητικές ενώσεις

Όσον αφορά την κίνηση των σωματιδίων στον αέρα, αυτή γίνεται είτε με καθίζηση λόγω βαρύτητας, είτε με διάχυση Brown. Ποια από τις δύο κατηγορίες κίνησης είναι η πιο σημαντική, εξαρτάται από τη διάμετρο των σωματιδίων όπως φαίνονται στον Πίνακα 1.3 και στο Σχήμα 1.6.

Πίνακας 1.3 - Μιχαλόπουλος Ν., (2005), *Συσχέτιση μεγέθους (διαμέτρου) σωματιδίων και κίνηση τους.*

Διάμετρος (μm)	Λόγος καθίζησης / διάχυση
10^{-3}	$2,6 \cdot 10^{-5}$
10^{-2}	$2,6 \cdot 10^{-3}$
10^{-1}	0,3
10^0	60
10	$2 \cdot 10^4$
10^2	$4,5 \cdot 10^6$

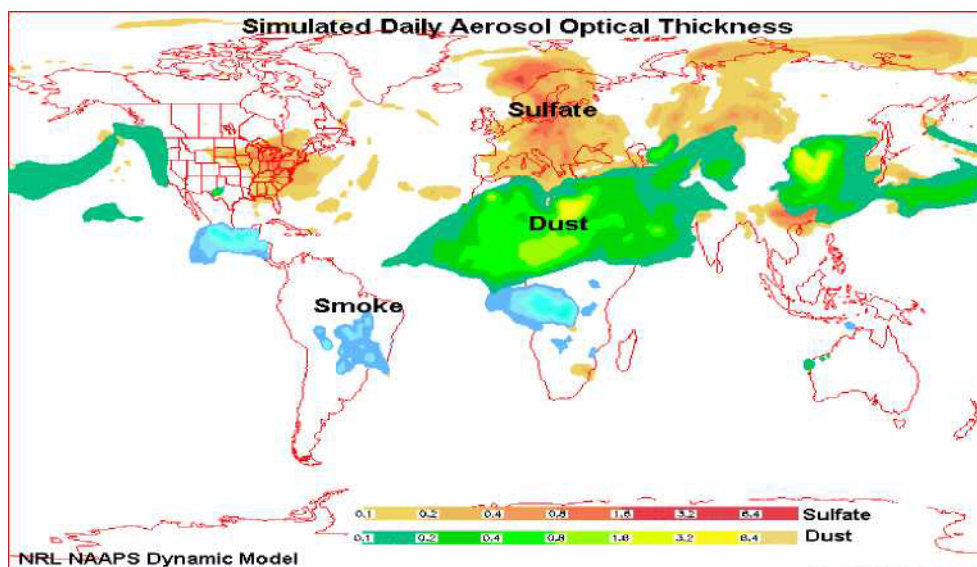


Σχήμα 1.6 - Ξηρή εναπόθεση σωματιδίων συναρτήσει του μεγέθους τους, (Seinfeld and Pandis, 1998).

Όπως φαίνεται και από τα παραπάνω (πίνακα και σχήμα) ο πιο σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την ταχύτητα ξηρής εναπόθεσης των σωματιδίων είναι το μέγεθος τους. Τα μικρά σωματίδια έχουν τη συμπεριφορά των αερίων και μεταφέρονται λόγω της κίνησης Brown. Η κίνηση αυτή παύει να αποτελεί μηχανισμό μεταφοράς για σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη των 0.05 μm. Η εναπόθεση των σωματιδίων με διαμέτρους μεταξύ 2 και 20 μm πραγματοποιείται μέσω αδρανών προσκρούσεων με τις επιφάνειες (inertial impaction), ενώ η αντίστοιχη των ακόμη

μεγαλύτερων σωματιδίων ($D_p > 20 \mu\text{m}$) πραγματοποιείται λόγω βαρύτητας, καθώς η ταχύτητα καθίζησης αυξάνεται με το τετράγωνο της διαμέτρου του σωματιδίου. Για τα σωματίδια με διάμετρο από 0.05 έως 2 μm οι μηχανισμοί μεταφοράς δεν είναι και τόσο ξεκάθαροι. Σωματίδια αυτού του μεγέθους μπορούν να έχουν χρόνο ζωής πολλών ημερών, εκτός αν παρασυρθούν από την ομίχλη ή τη χημική κατακρήμνιση.

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



Σχήμα 1.7 - «Προσομοίωση οπτικού πάχους τροποσφαιρικών αερολυμάτων (θειικά, σωματίδια σκόνης και καπνός από καύση βιομάζας) σε παγκόσμια κλίμακα με δυναμικό μοντέλο ανάπτυξης, NRL (Naval Research Laboratory), NAAPS (Navy Aerosol Analysis and Prediction System)»

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα ανθρωπογενή αερολύματα αποτελούν περίπου το 10% του συνόλου των σωματιδίων, παρόλα αυτά παράγουν το 50% του συνολικού οπτικού πάχους των αερολυμάτων. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στους μικρούς χρόνους ζωής και τη χαμηλότερη οπτική απόσβεση της σκόνης των εδαφών και των θαλάσσιων

σωματιδίων σε σχέση με τα ανθρωπογενή (θειικά και καπνός από την καύση βιομάζας). Επιπλέον, η μέτρηση του οπτικού πάχους των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων πάνω από τους ωκεανούς σε απομακρυσμένες από ρύπανση περιοχές αποτελεί σημείο αναφοράς για τον καθορισμό της επίδρασης των αερολυμάτων στο κλίμα.

Τα αιωρούμενα σωματίδια στην τροπόσφαιρα έχουν κυρίως φυσικές πηγές (Πίνακας 1.2), ενώ περιλαμβάνουν ενώσεις όπως τα θειικά, το αμμώνιο, το νάτριο, τα χλωριούχα, το νερό, κάποια μέταλλα, κάποια κρυσταλλικά υλικά και κάποιες ανθρακίχες ενώσεις (Πίνακας 1.4). Το ανθρακικό μέρος των αερολυμάτων αποτελείται από τον οργανικό (OC) και το στοιχειακό άνθρακα (BC: black carbon). Ο στοιχειακός άνθρακας εκπέμπεται απευθείας στην ατμόσφαιρα κυρίως από διεργασίες καύσης. Ο οργανικός σωματιδιακός άνθρακας (OC) εκτός από την άμεση εκπομπή του στην ατμόσφαιρα, μπορεί να προέλθει και από τη συμπύκνωση των ημιπτητικών και χαμηλής πτητικότητας οργανικών αερίων.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.4 - Ενδεικτική σχετική συνεισφορά κυρίων συστατικών των σωματιδίων στην ολική σωματιδιακή μάζα 1989, τροποποιημένος από Seinfeld and Pandis, 1998)

Περιοχή (αριθ. δειγμάτων)	Μάζα ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Σχετική Συνεισφορά (%)				
		BC	OC ^a	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Απομακρυσμένη (11)	4.8	0.3	11	7	3	22
Ηπειρωτική μη αστική (14)	15	5	24	11	4	37
Αστική (19)	32	9	31	8	6	28

α : Οργανικός άνθρακας

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2.1 Ο ΚΥΚΛΟΣ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ

Μια γενική εποπτεία των πιο σημαντικών διαδικασιών που εμπλέκονται με τον ατμοσφαιρικό κύκλο του θείου δίνεται στο σχήμα 2.1 στο οποίο σκιαγραφούνται οι κυριότερες εκπομπές, οι χημικές διεργασίες μετατροπής και μηχανισμοί απομάκρυνσης θειούχων ενώσεων από την ατμόσφαιρα.

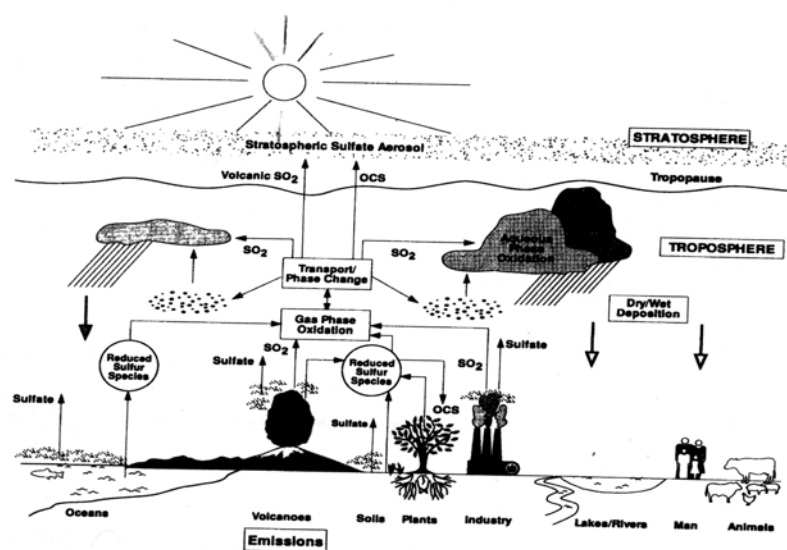


FIGURE 8.1. Major processes involved in the atmospheric sulfur cycle.

Σχήμα 2.1 - Οι κύριες διαδικασίες που περιλαμβάνονται στον ατμοσφαιρικό κύκλο του θείου (H. Berresheim, P.H. Wine and D.D. Davis – 1995)

Φαινόμενα μεγάλης χρονικής διάρκειας επιδρούν σημαντικά τόσο σε τοπική όσο και σε παγκόσμια κλίμακα. Στις διεργασίες αυτές οι συγκεντρώσεις των θειούχων ενώσεων επηρεάζονται από την αέρια κυκλοφορία, την ταχύτερη κάθετη ανάμειξη του αέρα στη συνάρθρωση με τους μελανοσωρείτες (σύννεφα) ή μεγάλα συστήματα ανέμων όπως οι τυφώνες.

Οι ανθρωπογενείς πηγές (καύση άνθρακα, πετρελαιοειδών, ξύλου, κ.α.) εκπέμπουν στην ατμόσφαιρα κυρίως SO₂. Τα κύρια θειικά αέρια που απελευθερώνονται από φυσικές πηγές είναι το διμεθυλοσουλφίδιο (CH₃SCH₃ - DMS), το υδρόθειο (H₂S), το καρβονυλοσουλφίδιο (O=C=S, OCS) και ο διθειάνθρακας (CS₂).

Επίσης το διοξείδιο του άνθρακα είναι από τα θειικά αέρια που απελευθερώνεται από φυσικές πηγές. Όπως απεικονίζεται και σε σχήμα επόμενου κεφαλαίου (σχήμα 3.4. όπου φαίνονται οι θέσεις των ενεργών ηφαιστειών με συνεχείς εκπομπές σε SO₂), διαπιστώνεται ότι τα ηφαίστεια αποτελούν πάντα μία σημαντική εν δυνάμει πηγή διοχέτευσης SO₂ στην ατμόσφαιρα (ουσιαστικά είναι η μόνη πηγή που εκλύει στην ατμόσφαιρα σημαντικές ποσότητες φυσικού SO₂).

Τα θειικά σωματίδια παίζουν ένα σημαντικό ρόλο στο ισοζύγιο της ακτινοβολίας στην ατμόσφαιρα της γης μέσω μερικής διασποράς, απορρόφησης και αντανάκλασης της ηλιακής και γήινης ακτινοβολίας. Επιπλέον μπορούν να χρησιμεύσουν σαν θέσεις πυρήνων για το σχηματισμό των σταγόνων στα σύννεφα τα οποία με τη σειρά τους παίζουν ένα σημαντικό ρόλο στο κλίμα της γης.

Η μεγαλύτερη μάζα των θειικών εγχέεται στην ατμόσφαιρα μέσω των θαλάσσιων σταγονιδίων.

Πίνακας 2.1 - Παγκόσμιες εκπομπές **θειού** (Tg/έτος^a)

Πηγή	H ₂ S	DMS	CS ₂	OCS	SO ₂	SO ₄ ²⁻	Σύνολο ^α
Καύσιμα και βιομηχανία	-	-	-	-	70	2.2	74 (68/6)
Καύση βιομάζας	<0.01	-	<0.01	0.08	2.8	0.1	3.0 (1.6/1.4)
Ωκεανοί	<0.3	20	0.08	0.08	-	180*	20 (8.4/11.6) ^β
Λίμνες, ποταμοί	0.55	0.34	0.03	0.06	-	-	1.0 (0.8/0.2)
Φυτά και έδαφος	0.35	0.11	0.04	0.02	-	3	0.52 ^γ (0.3/0.2) ^γ
Ηφαιίστεια	1.0	-	-	0.01	7.5	3	11.5 (8.5/3.0)
Ανθρωπογενείς							77
Φυσικές							33
ΣΥΝΟΛΟ							110

Πηγές: Bates et al (1992), Berresheim et al. (1995), Andreae and Crutzen (1997).

Tg= 10¹² g

^a Οι τιμές σε παρένθεση αναφέρονται σε εκπομπές βορείου / νοτίου ημισφαιρίου

^β Δε συμπεριλαμβάνεται η θαλάσσια συνεισφορά.

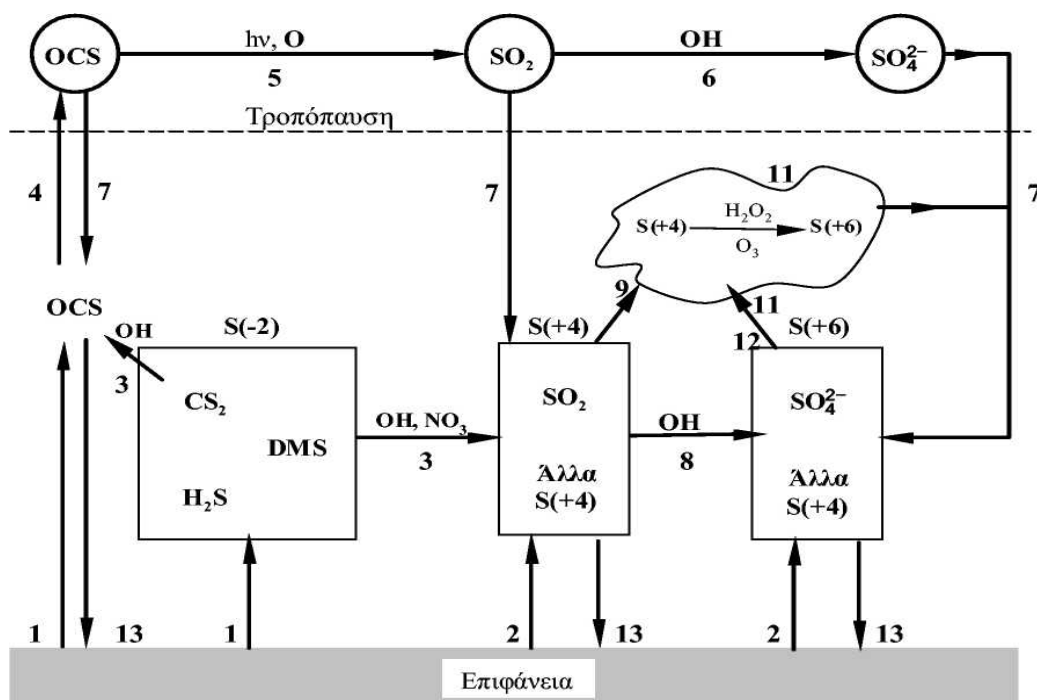
^γ Δε συμπεριλαμβάνεται η σκόνη από το έδαφος.

* εμπεριέχονται τα (see salt) SO₄²⁻ θαλάσσιας προέλευσης

Οι αποτιμήσεις των ανθρωπογενών εκπομπών του θείου είναι αρκετά ακριβείς και εμφανίζουν μικρή μόνο αβεβαιότητα. Σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα 2.1 οι *ανθρωπογενείς* πηγές συνεισφέρουν κατά 95% περίπου στις συνολικές εκπομπές στο βόρειο ημισφαίριο και κατά 5% στο νότιο ημισφαίριο.

Οι φυσικές πηγές (εξαιρούμενων των εκπομπών των SO_4^{2-} από τη θάλασσα και από τη σκόνη των εδαφών) αντιπροσωπεύουν σχεδόν 30% των συνολικών εκπομπών. Οι *θαλάσσιες εκπομπές των SO_4^{2-}* εξαιρούνται επειδή το μεγαλύτερο μέρος των θειικών που προέρχεται από αυτές τις πηγές, συγκεντρώνεται σε *σχετικά μεγάλα σωματίδια διαμέτρου* πάνω από 1 μικρόμετρο. Τα σωματίδια αυτά συνήθως εναποτίθενται γρήγορα εξαιτίας του βάρους τους μετά από μερικά μόνο εκατοντάδες χιλιόμετρα διαδρομής, εκτός εάν μεταφερθούν στην ελεύθερη τροπόσφαιρα ή σε μεγαλύτερα υψόμετρα υπό την επίδραση ανεμοστρόβιλων. Αντίθετα τα λεπτά θειικά σωματίδια μεγέθους κάτω από 1 μm , έχουν πολύ μεγαλύτερους χρόνους ζωής, που ξεκινούν από μερικές μέρες στην τροπόσφαιρα και φτάνουν μέχρι μερικά χρόνια στην στρατόσφαιρα. Η οξείδωση των θειούχων αερίων που λαμβάνει χώρα στην αέρια φάση και του SO_2 που οξειδώνεται τόσο στην αέρια όσο και υδατική φάση στην ατμόσφαιρα, αντιπροσωπεύουν τις κύριες δευτερογενείς πηγές (σχηματισμού) των λεπτών θειικών σωματιδίων. Πράγματι τα θειικά σωματίδια μεγέθους κάτω από 1 μm σχηματίζονται από *οξείδωση* του S(+4) [SO_2] σε S(+6) [H_2SO_4] ακολουθούμενη από ομογενή ή ετερογενή πυρηνοποίηση του θειικού οξέος. Τα σωματίδια αυτά είναι ιδιαίτερα υγροσκοπικά και θεωρείται ότι αποτελούν σημαντική πηγή των πυρήνων συμπύκνωσης σύννεφων (cloud condensation CCN) στην ατμόσφαιρα (Kreidebweis και Seinfeld 1988).

Οι κυρίαρχοι οδοί χημικών μετατροπών των θειούχων ενώσεων στην ατμόσφαιρα παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα (2.2) και περιλαμβάνουν τις εκπομπές, την ατμοσφαιρική μεταφορά, την αέρια και υδάτινη χημεία και την εναπόθεση των θειούχων ενώσεων:



Σχήμα 2.2 - Οι βασικοί οδοί των θειούχων ενώσεων στην ατμόσφαιρα (Berresheim et al, 1995).

Οι διεργασίες που υφίστανται οι θειούχες ενώσεις είναι οι εξής:

- (1) εκπομπή των DMS, H_2S , CS_2 και OCS,
- (2) εκπομπή των $S(+4) \rightarrow (SO_2)$ και $S(+6) \rightarrow (SO_4^{2-})$,
- (3) οξείδωση των DMS, H_2S και CS_2 από τις ρίζες υδροξυλίου και του DMS από το NO_3 στην τροπόσφαιρα,
- (4) μεταφορά του OCS στη στρατόσφαιρα,
- (5) φωτόλυση του OCS ή αντίδραση με άτομα O προς σχηματισμό SO_2 στη στρατόσφαιρα,
- (6) οξείδωση του SO_2 στη στρατόσφαιρα από τις ρίζες υδροξυλίου,
- (7) μεταφορά των: OCS, SO_2 και θεικών από τη στρατόσφαιρα στην τροπόσφαιρα,
- (8) οξείδωση του SO_2 και άλλων προϊόντων $S(+4)$ από τις ρίζες OH στην τροπόσφαιρα,
- (9) προσρόφηση των $S(+4)$, κυρίως του SO_2 , στα υδρολύματα (νέφη, ομίχλη, σταγόνες βροχής, υδατικά αερολύματα),
- (10) οξείδωση στην υγρή φάση των $S(+4)$ από το $H_2O_2(aq)$ στα υδρολύματα (και από το O_3 σε περίπτωση παρουσίας αυξημένων επιπέδων καταλυτικών μεταλλικών ιόντων),
- (11) προσρόφηση / αύξηση των αερολυμάτων $S(+6)$, κυρίως θεικών, μέσα στα υδρολύματα,
- (12) εξάτμιση του νερού - σύννεφου αφήροντας υπολειμματικό αερόλυμα $S(+6)$ και
- (13) εναπόθεση των OCS, $S(+4)$ και $S(+6)$.

Το θείο στην ατμόσφαιρα (Σχήμα 2.2) εμφανίζεται σε διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις με κυρίαρχες τις: $S(-2)$, $S(+4)$, και $S(+6)$.

Οι ενώσεις στην υψηλότερη οξειδωτική κατάσταση, $S(+6)$ [όπως το H_2SO_4 και τα SO_4^{2-}] είναι σχετικά σταθερές στις ατμοσφαιρικές συνθήκες. Για τα υπόλοιπα είδη, $S(-2)$ [π.χ. H_2S , CS_2] και $S(+4)$ [OCS και SO_2], η ατμόσφαιρα λειτουργεί ως οξειδωτικό μέσο όπου λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις με οξειδωτικούς παράγοντες όπως: OH, H_2O_2 και O_3 . Η κατανομή και ο χρόνος παραμονής των ειδών αυτών στην ατμόσφαιρα επηρεάζεται από χημικές και φυσικές διεργασίες.

Πίνακας 2.2 - Δραστηριότητα των θειούχων ενώσεων

Reaction	k (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)	k ₂₉₈ *	[OH] _{max} *	[NO ₃] _{max} *	τ _{θειουχ.ένωσης} (hours) minimum
DMS + OH → 0.995CH ₃ O ₂ + HCHO + 0.995SO ₂ + 0.005MSAg (διμοριακή)	1.13 x 10 ⁻¹¹ exp(-253/T)	4.80E-12	1.60E+07	1.30E+08	3.6
DMS + OH (+O ₂) → DMSO	1.0 x 10 ⁻³⁹ [O ₂] exp(5820/T) / {1 + 5.0E-30[O ₂] exp(6280/T)}	1.70E-12	1.60E+07	1.30E+08	10.2
DMS + NO ₃ → CH ₃ O ₂ + HNO ₃ + HCHO + SO ₂	1.9 x 10 ⁻¹³ exp(520/T)	1.10E-12	1.60E+07	1.30E+08	1.9
DMSO + OH → MSIA	8.70 x 10 ⁻¹¹	8.70E-11	1.60E+07	1.30E+08	0.2
MSIA + OH → CH ₃ O ₂ + SO ₂ (MSIA=CH ₃ SO ₂ H)	1.00 x 10 ⁻¹⁰	1.00E-10	1.60E+07	1.30E+08	0.2
SO ₂ + OH (+N ₂) → HO ₂ + SO ₄ + 2ACID (διμοριακή)	k ₁ =4.5-31(T/300)-3.9[N ₂] k ₂ =1.3E-12 (T/300)-0.7	8.20E-13	1.60E+07	1.30E+08	21.2

* (Μονάδες για k₂₉₈: cm³ molecule⁻¹ s⁻¹, [OH]: molecule/cm³, [NO₃]: molecule/cm³)

Ο χρόνος ζωής μιας ένωσης, είναι χρόνος που απαιτείται προκειμένου να μειωθεί η συγκέντρωση της στο $1/e$ της αρχικής της τιμής.

Ο χρόνος ζωής (τ) υπολογίζεται ως εξής:

$$\tau_X = \frac{1}{K_X * [Y]} \quad (\text{όπου } X \text{ η ένωση, } Y \text{ η συγκέντρωση του οξειδωτικού}),$$

ενώ στην περίπτωση πολλών οξειδωτικών ο τύπος γίνεται:

$$\tau_X = \frac{1}{\sum_Y K_{X,Y} * [Y]}.$$

Η σταθερά της ταχύτητας της αντίδρασης είναι σε μονάδες $\text{cm}^3 \times \text{molecules}^{-1} \times \text{sec}^{-1}$, οι συγκεντρώσεις των οξειδωτικών υπολογίζονται σε $\text{molecules} \times \text{cm}^{-3}$, άρα ο χρόνος ζωής υπολογίζεται σε δευτερόλεπτα (*sec*). Όσον αφορά το k , η τιμή που χρησιμοποιείται στον υπολογισμό του χρόνου ζωής είναι το k_{298} , δηλαδή το αποτέλεσμα της σταθεράς για θερμοκρασία ίση με 298°K . Οι συγκεντρώσεις των οξειδωτικών (OH και NO_3) που χρησιμοποιούνται στο παραπάνω πίνακα είναι οι μέσες μέγιστες συγκεντρώσεις του 24ώρου (για τα NO_3 είναι η μέση μέγιστη τιμή κατά τη διάρκεια της νύχτας αφού ως γνωστό τη μέρα οι ρίζες NO_3 φωτολύονται). Συνεπώς, λόγω του ότι έχουμε μέγιστες συγκεντρώσεις σε οξειδωτικά, οι χρόνοι ζωής που υπολογίζονται στον πίνακα 2.2, είναι οι ελάχιστοι (*minimum*).

Πίνακας 2.3 - (Μπαροδούκη 2003), Σύνοψη των ατμοσφαιρικών αντιδράσεων του DMS (τροποποιημένος πίνακας από Patroescu, 1996).

Αντίδραση	k (298°K) $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Συγκέντρωση molecule cm^{-3}	χρόνος ζωής τ_{DMS}
$\text{HO} + \text{DMS}$	6.28×10^{-12}	1×10^6	1.6 ημέρες
$\text{HO}_2 + \text{DMS}$	$<10^{-16}$	10^8	3.2 χρόνια
$\text{O}(^3\text{P}) + \text{DMS}$	$(5 \pm 0.1) \times 10^{-11}$	μη σημαντική	-
$\text{O}_3 + \text{DMS}$	1×10^{-18}	7×10^{11}	16.5 ημέρες
$\text{NO}_3 + \text{DMS}$	$(1.1 \pm 0.15) \times 10^{-12}$	1×10^8	2.3 ώρες
$\text{Cl} + \text{DMS}$	2×10^{-10}	1×10^3	58 ημέρες
$\text{ClO} + \text{DMS}$	$(9.5 \pm 0.5) \times 10^{-15}$?	-
$\text{Br} + \text{DMS}$	1×10^{-15}	?	-
$\text{BrO} + \text{DMS}$	2.55×10^{-13}	24.6×10^7	4.9 ώρες
$\text{IO} + \text{DMS}$	1.2×10^{-14}	1×10^6	2.6 χρόνια

Ο κύκλος του θείου ξεκινάει με την εισαγωγή του στην ατμόσφαιρα και ολοκληρώνεται μέσω της οξείδωσής του και της ξηρής ή υγρής εναπόθεσής του. Οι θειούχες ενώσεις, ιδιαίτερα εκείνες σε αυξημένη οξειδωτική κατάσταση, μπορούν να επηρεάσουν ατμοσφαιρικές διεργασίες όπως τον σχηματισμό σύννεφων, και τη σκέδαση ακτινοβολίας.

Στη θαλάσσια ατμόσφαιρα, το DMS βρίσκεται σε αφθονία σε σχέση με τις υπόλοιπες θειούχες ενώσεις (Πίνακας 2.1) και αποτελεί την κύρια πηγή μη θαλάσσιων θειικών σωματιδίων (NSS SO_4^{2-}) τα οποία έχουν προταθεί ως οι κύριοι παράγοντες στο σχηματισμό των CCN σε θαλάσσιες περιοχές. Η παρακάτω συζήτηση θα επικεντρωθεί στη **χημεία του DMS και των προϊόντων οξείδωσής του**. Έτσι, στην επόμενη ενότητα θα γίνει σύντομη περιγραφή του κύκλου του DMS στη θαλάσσια ατμόσφαιρα και θα αναφερθούν οι παράγοντες που επηρεάζουν την κατανομή των προϊόντων της οξείδωσής του.

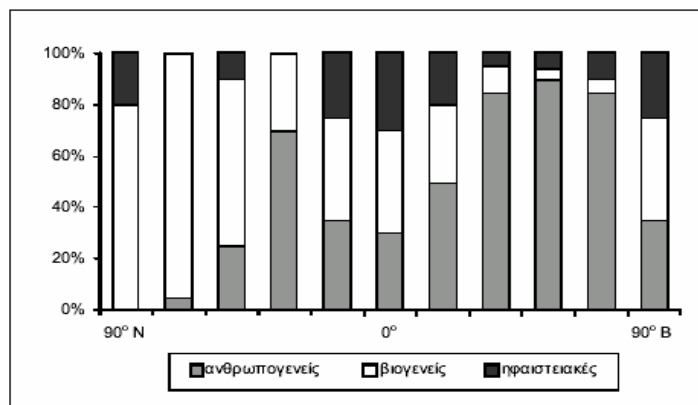
Η παραγωγή του διμεθυλοσουλφιδίου όσο και των προϊόντων οξείδωσής του στην ατμόσφαιρα συνδέονται άμεσα με το σχηματισμό των πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων (CCN) στο θαλάσσιο περιβάλλον και τον προτεινόμενο μηχανισμό ανάδρασης του DMS στη ρύθμιση του κλίματος και γι' αυτό θα ακολουθήσει σύνοψη των γνώσεων σχετικά με την παραγωγή του στο θαλάσσιο περιβάλλον καθώς και την εμπλοκή του στη ρύθμιση του κλίματος.

2.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΟΥ DMS ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Οι πρωταρχικές πηγικές ενώσεις που προέρχονται από θαλάσσιες πηγές είναι το διμεθυλοσουλφίδιο (DMS), το υδρόθειο (H_2S), το καρβονυλοσουλφίδιο (OCS) και ο διθειάνθρακας (CS_2), με το DMS να έχει τη μεγαλύτερη και πιο εκτεταμένη πηγή, ενώ οι εκπομπές των υπόλοιπων είναι συνολικά κάτω από το 10% της θαλάσσιας προέλευσης αέριων θειούχων ενώσεων (πίνακας 2.1).

Επίσης, αν και οι ανθρωπογενείς εκπομπές είναι δύο με τρεις φορές μεγαλύτερες από τις βιογενείς, αυτές λαμβάνουν χώρα σε σχετικά περιορισμένη γεωγραφική έκταση, κύρια σε βιομηχανοποιημένες και αστικές περιοχές. Αυτό φαίνεται στο Σχήμα 2.3, όπου παρουσιάζεται η σχετική σημασία των ανθρωπογενών, βιογενών και ηφαιστειακών πηγών σαν συνάρτηση του γεωγραφικού πλάτους (Bates et al., 1992).

Οι βιογενείς εκπομπές υπερिशχούν στο μεγαλύτερο μέρος του νότιου ημισφαιρίου, ενώ οι ανθρωπογενείς κυριαρχούν σε όλα τα γεωγραφικά πλάτη του βόρειου ημισφαιρίου.



Σχήμα 2.3 - Μπάμπονκας Ε. (2000), Εκατοστιαίες συνεισφορές σε συνάρτηση του γεωγραφικού πλάτους των **ανθρωπογενών** (συμπεριλαμβανομένης και της καύσης της βιομάζας), **βιογενών** (θαλάσσιες και χερσαίες) και **ηφαιστειακών** πηγών, στις **εκπομπές του θείου στην ατμόσφαιρα**.

Η ύπαρξη του DMS στη θάλασσα αναφέρθηκε πρώτα από τους Lovelock *et al.* (1972), οι οποίοι και πρότειναν ότι λόγω της μεγαλύτερης σταθερότητας του στην οξείδωση, είναι πιο σημαντική πτητική ένωση από το H₂S.

Η πρόταση τους αποδείχτηκε αληθής από τις μελέτες των Maroulis and Bandy (1977), οι οποίοι πρώτοι ανίχνευσαν DMS στη θαλάσσια ατμόσφαιρα, και Ngyuen *et al.* (1978), που απέδειξαν την εκτεταμένη παρουσία του στους ωκεανούς.

Το DMS είναι η θειούχα ένωση που αντιπροσωπεύει το μεγαλύτερο ποσοστό των εκπομπών του θείου από τους ωκεανούς (Andreae, 1990), με ένταση εκπομπών περίπου 15-25 Tg S/yr παγκοσμίως από τα οποία 9-17 Tg S/yr εκπέμπονται στο νότιο ημισφαίριο (Spiro *et al.* 1992, Bates *et al.* 1992, Pham *et al.* 1995, Chin *et al.* 1996) (για λόγους σύγκρισης αναφέρεται ότι οι ανθρωπογενείς εκπομπές του θείου στο νότιο ημισφαίριο είναι της τάξης των 8 Tg S/yr).

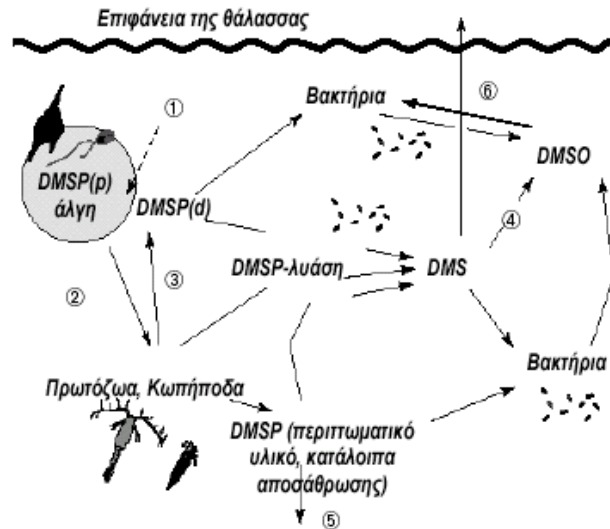
Η σημαντικότερη πηγή του DMS είναι το διμεθυλοσουλφοπροπιονικό ιόν ((CH₃)₂S⁺-(CH₂)₂-COO⁻) ή DMSP. Συγκεκριμένα το διμεθυλοσουλφίδιο είναι το προϊόν της ενζυματικής διάσπασης του DMSP το οποίο παράγεται στο θαλάσσιο νερό (Σχήμα 2.4) από κάποιες συγκεκριμένες ομάδες φυτοπλαγκτόν (μάκρο- και μικρο-φύκη /ή άλγη) με στόχο τη ρύθμιση της ενδοκυτταρικής οσμωτικής πίεσης τους (Reed, 1983, Vairavamurthy *et al.*, 1985, Kirst, 1996), την προστασία από το

ψύχος (*Kirst et al.*, 1991, *Karsten et al.*, 1996), την εκτόνωση του φωτοσυνθετικού και οξειδωτικού στρες (*Kirst*, 1996, *Stefels*, 2000, *Kiene et al.*, 2000, *Sunda et al.*, 2002) και τη χρήση του ως δότη μεθyllίου σε πλήθος βιοχημικών διαδικασιών (*Cantoni and Anderson*, 1956, *Ishida*, 1968).

Αναλυτικότερα, το DMSP απελευθερώνεται στο νερό κατά τη λύση των κυττάρων του φυτοπλαγκτόν μέσω της φυσιολογικής γήρανσης τους (*Nguyen et al.* 1988, *Leck et al.* 1990), κατά τη διάρκεια της καταπόνησης τους από το ζωοπλαγκτόν μετά τη λύση των κυττάρων και το τέλος της υπερβολικής αύξησης πλαγκτόν, ή εξαιτίας της ιογενούς λύσης (προσβολή τους από ιούς), ή προσβολή από βακτήρια (*Dacey and Wakeham* 1986, *Malin et al.*, 1992, *Malin and Kirst* 1997). Στη συνέχεια διασπάται ενζυματικά από το ένζυμο DMSP-λυάση (που βρίσκεται σε ορισμένα είδη φυτοπλαγκτού και βακτηρίων), σε DMS και ακρυλικό οξύ ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$) (*Ledyard και Dacey* 1996, *Blough* 1987, *Stefels et al.* 1996, *Steinke et al.* 1996, *Simo et al.*, 1999).

Το DMSP ουσιαστικά αποτελεί το συνδετικό κρίκο των αλγικών κυττάρων και του DMS, ενώ η φυτοπλαγκτονική παραγωγή του εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως: το είδος του φυτοπλαγκτόν, τη διαθεσιμότητα σε άζωτο, σε φως και σε θρεπτικά συστατικά.

Το DMS σχηματίζεται σαν ένα φυκώδες ή βακτηριακό ένζυμο-παρεμβλλόμενο προϊόν αποσύνθεσης του DMSP (*e.g.* *Bates et al.*, 1994, *Stefels*, 2000, *Kiene et al.*, 2000). Το περισσότερο από το παραγόμενο DMS παραμένει κατά το μεγαλύτερο μέρος στη θάλασσα (*Bates*, 1990) και καταναλώνεται στη συνέχεια από βακτήρια ή φωτοοξειδώνεται στο νερό (*Kiene et al.*, 2000) παρόλα αυτά το υπολειπόμενο μέρος του DMS σχηματίζει μη θαλάσσιες μορφές θειικών σωματιδίων (nss) (SO_4^{2-}) και άλλα θειικά προϊόντα (*Charlson et al.*, 1987, *Lin and Chamiedes*, 1993).



Σχήμα 2.4 - (Μπαροδούκη, 2003). Σχηματική περιγραφή των βιοχημικών διεργασιών παραγωγής του DMS στη θαλάσσια στήλη (Simo, 2001).

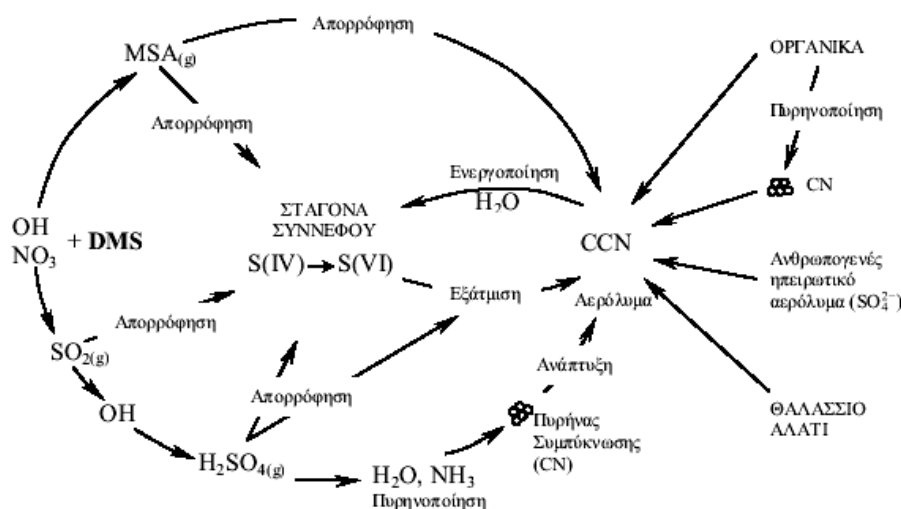
Συντμήσεις: DMSP(p): DMSP σε σωματιδιακή κατάσταση,
DMSP(d): DMSP σε διαλυμένη κατάσταση.

Διεργασίες: (1) αυτόλυση επίθεση από ιούς, έκκριση
(2) αρομιοίωση λόγω θήρευσης
(3) αποδέσμευση λόγω λύσης του κυττάρου
(4) φωτοξείδωση
(5) ιζηματοπόθεση
(6) διαφυγή στην ατμόσφαιρα

Μία άλλη σημαντική δεξαμενή του DMS, στη θαλάσσια στήλη, είναι το διμεθυλοσουλφοξείδιο DMSO ή $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}$ που παράγεται λόγω φωτοχημικής και / ή μικροβιακής οξείδωσης του DMS στην στήλη του νερού (Brimblecombe and Shooter, 1986, Taylor και Kiene, 1989, Wakeham and Dacey, 1989, Malin et al., 1992, Kiene, 1993). Η μετατροπή αυτή αναμένεται να παράγει ποσότητες DMS της ίδιας τάξης μεγέθους με τις ατμοσφαιρικές εκπομπές του.

2.3 DMS ΚΑΙ ΚΛΙΜΑ

Στο σχήμα που ακολουθεί (Σχήμα 2.5) παρουσιάζεται ο κύκλος του DMS στην ατμόσφαιρα, καθώς και η συμμετοχή των προϊόντων του στο σχηματισμό των πυρήνων συμπύκνωσης σύννεφων (CCN - cloud condensation nuclei).



Σχήμα 2.5 - (Μπαρδούκη, 2003). Η συσχέτιση των εκπομπών του διμεθυλοσουλφιδίου DMS και του σχηματισμού των πυρήνων συμπύκνωσης σύννεφων (CCN), (Seinfeld και Pandis, 1998)

Την αποδέσμευση του DMS ακολουθούν μια σειρά από διεργασίες όπως ανταλλαγή μεταξύ αέρα-θάλασας, βιολογική κατανάλωση (Kiene and Bates, 1990), φωτοοξειδωση (Brimblecombe and Shooter, 1986), και προσρόφηση σε καθιζάνοντα σωματίδια (Shooter and Brimblecombe, 1989). Οι ατμοσφαιρικές εκπομπές αποτελούν μια μικρή διαρροή του βιολογικού κύκλου όπου μόνο το 10% του παραγόμενου DMS διαφεύγει στην ατμόσφαιρα, ενώ το υπόλοιπο παραμένει/καταναλώνεται στη στήλη του νερού (Taylor and Kiene, 1989, Wakeham and Dacey, 1989, Kiene, 1992).

Η ένταση των εκπομπών του DMS από τη θάλασσα στην ατμόσφαιρα έχει διακύμανση χωρική και χρονική και εξαρτάται από τη γεωγραφική κατανομή των διάφορων ειδών φυτοπλαγκτόν, ζωοπλαγκτόν και βακτηρίων όπως και από τις μετεωρολογικές συνθήκες (ένταση ανέμων, θερμοκρασία της θάλασας, ηλιακή ακτινοβολία).

Εν συντομία, τα σημαντικότερα σημεία στην κατανόηση της αλληλεπίδρασης βιόσφαιρας-κλίματος όσον αφορά το DMS είναι:

Οι διαδικασίες ρύθμισης της συγκέντρωσης του DMS στη θαλάσσια στήλη του νερού.

Η ταχύτητα μεταφοράς της ένωσης μεταξύ θάλασσας και ατμόσφαιρας.

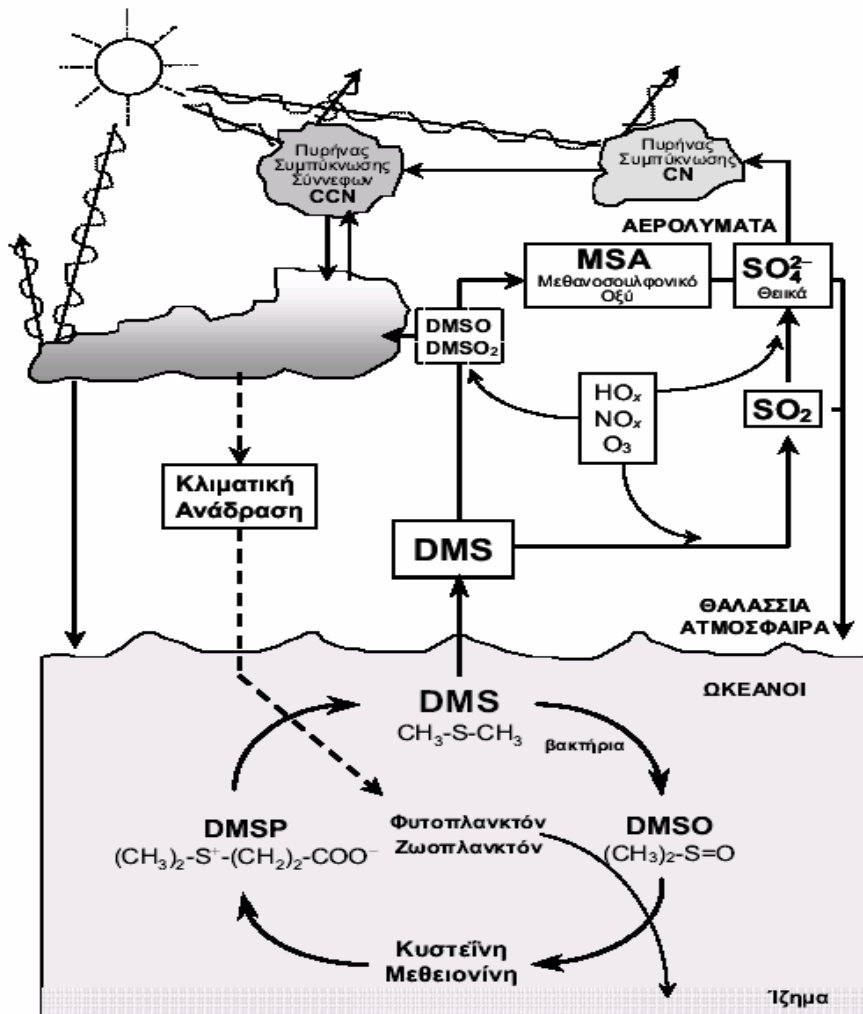
Ο μηχανισμός και η ταχύτητα παραγωγής σωματιδίων και CCN από την οξείδωση του DMS και η κλιματική τους επίδραση

Η επίδραση του κλίματος στην παραγωγή του DMS στη θάλασσα.

Όπως φάνηκε και στο προηγούμενο σχήμα (2.5) υπάρχει άμεση συσχέτιση μεταξύ των εκπομπών του διμεθυλοσουλφιδίου DMS και του σχηματισμού των πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων (CCN). Αυτό γιατί παρόλο που το περισσότερο απ' το DMS που παράγεται από το θαλάσσιο φυτοπλαγκτόν καταναλώνεται στη συνέχεια από βακτήρια ή φωτοοξειδώνεται στο νερό (Kiene *et al.*, 2000), το υπολειπόμενο εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα, όπου οξειδώνεται και σχηματίζει μη θαλάσσιες μορφές θειικών σωματιδίων (nss) (SO_4^{2-}), MSA και άλλα θειούχα προϊόντα (Charlson *et al.*, 1987, Lin and Chamiedes, 1993).

Ο σχηματισμός πυρήνων θειικού οξέος και υδρατμών, καθώς και η πιθανή συν-πυρηνοποίηση αμμωνίας, αρχικά σχηματίζει θειικά σωματίδια της τάξης μεγέθους των λίγων νανόμετρων (Σχήμα 2.5, Σχήμα 2.6). Τα σωματίδια αυτά αποτελούν τους πυρήνες συμπύκνωσης (condensation nuclei, CN) οι οποίοι με περαιτέρω συμπύκνωση αερίων και κυρίως νερού μεγαλώνουν και μπορούν να αναπτυχθούν σε αυτό που ονομάζουμε «πυρήνες συμπύκνωσης σύννεφων» (CCN, cloud condensation nuclei) (Twomey 1971, Kreidenweis and Seinfeld, 1988).

Η εκπομπή DMS από το φυτοπλαγκτόν θεωρείται η κυριότερη πηγή nss θειικών σωματιδίων στην απομακρυσμένη θαλάσσια ατμόσφαιρα. Αναγνωρίζοντας το χημικό κρίκο μεταξύ εκπομπής DMS και παραγωγής CCN, ο Shaw (1983) και στη συνέχεια οι Charlson και οι συνεργάτες του (1987), πρότειναν ένα υποθετικό μηχανισμό ανάδρασης με χαρακτηριστικά ενεργής θερμοστατικής ρύθμισης (Σχήμα 2.6).

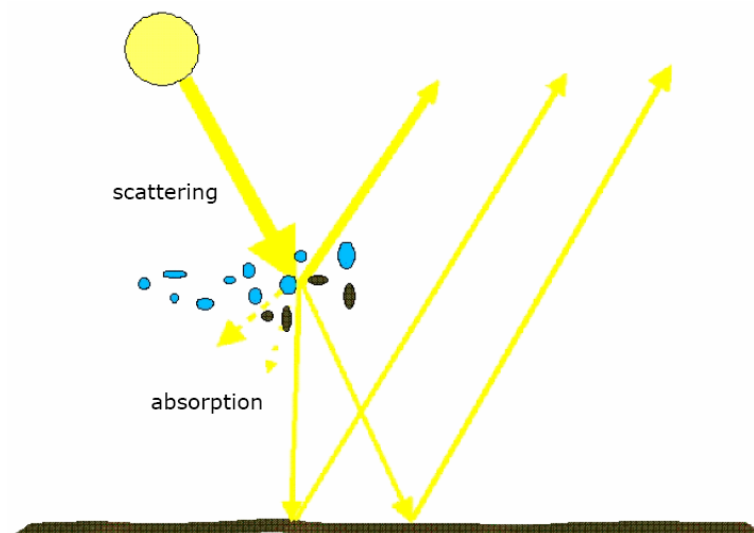


Σχήμα 2.6 - (Μπάμπουκας, 2000), Ο βιογεωχημικός κύκλος του διμεθυλοσουλφιδίου (DMS) και η πιθανή συσχέτιση με τη ρύθμιση του κλίματος, όπως προτάθηκε από τους Shaw, 1983 και Charlson et al., (1987)

Συγκεκριμένα πρότειναν ένα μηχανισμό ανάδρασης που συνίσταται από μια ενεργή θερμοστατική ρύθμιση του θαλάσσιου κλίματος από τα είδη του φυτοπλαγκτόν που παράγουν DMS. Ειδικότερα, υποστηρίχθηκε ότι η θέρμανση της ατμόσφαιρας και της επιφάνειας των ωκεανών από τον ήλιο ή τα αέρια του θερμοκηπίου, προκαλεί αύξηση της βιολογικής παραγωγής του DMS και κατά συνέπεια αύξηση της εκπομπής στην ατμόσφαιρα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τον αυξημένο σχηματισμό των CCN και συνεπώς μεγαλύτερη ανάκλαση του ηλιακού φωτός από τα σύννεφα και λόγω αυτού του γεγονότος την ψύξη της ατμόσφαιρας δρώντας συνεπώς αντίθετα στην αρχική θέρμανση της (Σχήμα 2.6). Έτσι αν υποθέσουμε ότι έχουμε μια αύξηση κατά 30% του πληθυσμού των CCN στους ωκεανούς, αυτό μπορεί να οδηγήσει σε μια μεταβολή του παγκόσμιου θερμοκρασιακού ισοζυγίου κατά -1 W m^{-2} μειώνοντας

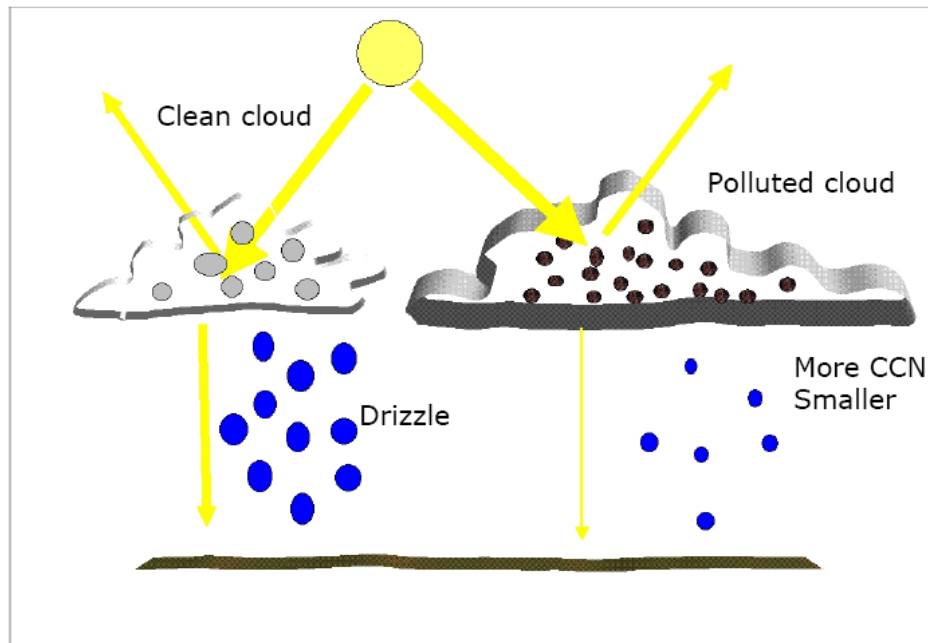
την ένταση της θέρμανσης που προκαλείται από το CO₂ (+1,5 Wm⁻²) και άλλα αέρια του θερμοκηπίου (+0.95 Wm⁻²). Λόγω του ότι το 1/3 της επιφάνειας της γης καλύπτεται από ωκεανούς, οι Charlson et al. (1987) πρότειναν ότι αυτή η επίδραση του θαλάσσιου DMS στα σύννεφα ασκεί σημαντική επιρροή στο κλίμα της προβιομηχανικής εποχής και ότι ακόμα και σήμερα ρυθμίζει σε μεγάλο βαθμό το κλίμα πάνω από τις απομακρυσμένες θαλάσσιες περιοχές.

Οι πυρήνες συμπύκνωσης συννέφων σε απομακρυσμένες περιοχές αποτελούνται κυρίως από θειούχες ενώσεις (Moller, 1996). Επίσης αλλαγές στην χημική σύσταση των αερολυμάτων λόγω συσσωμάτωσης, συμπύκνωσης ατμών μπορεί να συνοδεύονται με αύξηση ή και μείωση του αριθμού των CCN. Οι αλλαγές στην συγκέντρωση του αριθμού σταγονιδίων στα σύννεφα επηρεάζουν παραμέτρους όπως την ανάκλαση, τη διάρκεια ζωής των συννέφων, καθώς και τις διαδικασίες εναπόθεσης. Η κλιματική επίδραση του DMS συνδέεται με τα θειικά αερολύματα τα οποία επηρεάζουν το κλίμα (α) *άμεσα*, λόγω αντανάκλασης της ηλιακής ακτινοβολίας (ψύξη της ατμόσφαιρας) (Σχήμα 2.7), (β) *έμμεσα*, λόγω της επίδρασης των αερολυμάτων στην ανάκλαση των συννέφων και την ένταση του φαινομένου αυτού (Σχήμα 2.8).



Picture 1. Direct aerosol effect: Atmospheric particles of varying composition and size scatter and absorb incoming and outgoing radiation.

Σχήμα 2.7 – (Phoenix book) Η κλιματική επίδραση του DMS συνδέεται με τα θειικά αερολύματα τα οποία επηρεάζουν το κλίμα (α) άμεσα, λόγω αντανάκλασης της ηλιακής ακτινοβολίας (ψύξη της ατμόσφαιρας)



Picture 2. Indirect aerosol effect: Atmospheric particles of varying composition and size modify cloud properties and precipitation.

Σχήμα 2.8- (Phoenix book) Η κλιματική επίδραση του DMS συνδέεται με τα θειικά αερολύματα τα οποία επηρεάζουν το κλίμα (β) έμμεσα, λόγω της επίδρασης των αερολυμάτων στην ανάπλαση των συννέφων και την έκταση του φαινομένου αυτού

Μελέτες σε θαλάμους προσομοίωσης έδειξαν ότι η οξείδωση του DMS έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή προϊόντων όπως το SO_2 , MSA ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$), MSIA ($\text{CH}_3\text{SO}_2\text{H}$), DMSO (CH_3SOCH_3) και DMSO_2 ($\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_3$). Εδώ πρέπει να υπενθυμίσουμε ότι ο καθοριστικός παράγοντας συσχέτισης του DMS με το κλίμα σε σχέση με την υπόθεση CLAW (από τα αρχικά των εμπνευστών της: Charlson, Lovelock, Andreae, και Warren) είναι η απόδοση της οξείδωσης του DMS σε SO_2 . Αυτό συμβαίνει γιατί μόνο η παραγωγή του SO_2 μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό νέων σωματιδίων άρα και στην αύξηση της συγκέντρωσης των CCN. Επομένως η ικανότητα του DMS να επιδρά στο κλίμα σχετίζεται καθοριστικά από την απόδοση της ατμοσφαιρικής του οξείδωσης σε SO_2 .

Όπως περιγράφηκε, σύμφωνα με την υπόθεση CLAW (Charlson *et al.* 1987), μία πιθανή μελλοντική θέρμανση του κλίματος ακολουθείται από υπερβολική αύξηση του πλαγκτόν και πιθανή αύξηση της παραγωγής και των εκπομπών DMS. Αυτή έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση στους πυρήνες συμπύκνωσης (σαν επακόλουθο από τα επιπρόσθετα θειικά σωματίδια που προέρχονται από την οξείδωση του DMS). Η αύξηση όμως αυτή στους CCN για ένα σταθερό περιεχόμενο νερού, θα μπορούσε να οδηγήσει σε μεγαλύτερο αριθμό σταγόνων στα σύννεφα με μικρότερη ακτίνα και επομένως

αύξηση του οπτικού βάθους (*Bates and Lohmann, 1995, Feichter, et al., 1997, Roelofs et al., 1998*). Η μείωση στο μέγεθος των σταγονιδίων που συνοδεύει την αύξηση στη συγκέντρωση των σταγόνων στα σύννεφα αναμένεται επιπλέον να εμποδίσει την ανάπτυξη βροχής καθόσον οι μικρές σταγόνες εξατμίζονται ευκολότερα από τις μεγαλύτερες και γι' αυτό να αυξήσει τη ζωή των συννέφων (*Feichter et al., 1997, Feichter and Lohmann, 1999*), (Σχήμα 2.8).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΤΟ 3-ΔΙΑΣΤΑΤΟ ΠΑΓΚΟΣΜΙΑΣ ΚΛΙΜΑΚΑΣ ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΜ3

3.1 ΧΡΗΣΗ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ

Ο άνθρωπος στην προσπάθεια του να καταλάβει και να μελετήσει τη συμπεριφορά των περιβαλλοντικών φαινομένων έκανε χρήση των μαθηματικών μοντέλων έχοντας ως κύριο στόχο να μιμηθεί τη συμπεριφορά του φυσικού συστήματος. Έτσι προκειμένου να λάβει υπόψη του την περιπλοκότητα, την αλληλεπίδραση, τη μη γραμμικότητα και το μεγάλο αριθμό διεργασιών που επηρεάζουν το περιβάλλον έχει δημιουργήσει πολλά διαφορετικά μοντέλα. Τα μοντέλα αυτά παίρνουν ταυτόχρονα υπόψη τους πολλούς μηχανισμούς και τονίζουν τα πιο σημαντικά φαινόμενα ενώ παραλείπουν αυτά που δεν είναι ουσιώδη για τη μεταβολή του υπό μελέτη συστήματος.

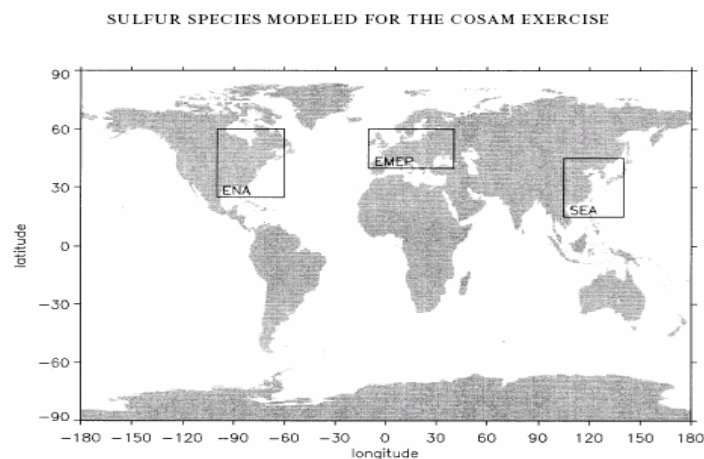
Αναμφισβήτητα τα μαθηματικά μοντέλα αποτελούν ένα πολύ σημαντικό εργαλείο στα χέρια των ερευνητών αφού με τη βοήθεια τους δίνεται η δυνατότητα κατανόησης των διεργασιών / μηχανισμών των σχετικών με το υπό μελέτη φαινόμενο έχοντας σαν τελικό σκοπό την πρόβλεψη της επίδρασης των ανθρωπίνων δραστηριοτήτων (κλιματικών μεταβολών).

Από τα πιο εξελιγμένα μοντέλα είναι εκείνα των *τριών διαστάσεων* όπου οι συγκεντρώσεις των ενώσεων μεταβάλλονται, πέρα από το χρόνο, χωρικά με το γεωγραφικό μήκος, το γεωγραφικό πλάτος και το ύψος. Διακρίνονται στα *μη συζευγμένα ή off-line μοντέλα* στα οποία η χημεία δεν επιδρά στη μετεωρολογία και χρησιμοποιούν μετρήσεις ή προϋπολογισμένη μετεωρολογία για να περιγράψουν τη μεταφορά που αναλύεται σε χρονικά βήματα μικρότερα της μίας μέρας και στα *πλήρως συζευγμένα μοντέλα* (πιο εξελιγμένα) που χρησιμοποιούνται για τις μελέτες της

χημείας της τροπόσφαιρας και στα οποία η χημεία και η κίνηση των αερίων μαζών υπολογίζονται ταυτόχρονα και οι αλλαγές στις συγκεντρώσεις των χημικών ενώσεων μπορούν να επηρεάσουν τη δυναμική της ατμόσφαιρας.

Ακολουθεί η συγκριτική σύντομη παρουσίαση έντεκα μοντέλων που έχουν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν για παγκόσμιες προσομοιώσεις του ατμοσφαιρικού κύκλου του θείου (Πίνακας 3.1, Roelofs et al., 2001). Απ' αυτά τα τέσσερα πρώτα μοντέλα είναι γενικής κυκλοφορίας της ατμόσφαιρας (GCM: GA,GB,GC,GD). Σ' αυτά η χημεία και η κίνηση των αερίων μαζών υπολογίζονται ταυτόχρονα και οι αλλαγές στις συγκεντρώσεις των χημικών ενώσεων μπορούν να επηρεάσουν τη μετεωρολογία. Τα έξι επόμενα είναι παγκόσμια μοντέλα χημείας και μεταφοράς (CTM: CA, CB, CC, CD, CE,CF). Τέλος το μοντέλο HA είναι ένα μοντέλο ημισφαιρικό χημείας και μεταφοράς. Όλα παρουσιάζουν αποκλίσεις από τη πραγματικότητα, όπως αυτή ορίζεται από τις μετρήσεις των ενώσεων του θείου. Οι παρεκκλίσεις αυτές οφείλονται στις διαφορετικές προσεγγίσεις στην αναπαράσταση των φυσικών και χημικών διεργασιών στην ατμόσφαιρα.

Τα μοντέλα αυτά συγκρίθηκαν και οι διαφορές τους αναλύθηκαν ως προς τις προσομοιώσεις των ισοζυγίων του θείου για τρεις βιομηχανοποιημένες περιοχές όπως βορειοανατολική Αμερική, Ευρώπη και Νοτιοανατολική Ασία (σχήμα 3.1).



Σχήμα 3.1 - Οι τρεις περιοχές που επιλέχθηκαν για τη σύγκριση των ισοζυγίων του θείου στην άσκηση σύγκρισης ατμοσφαιρικών μοντέλων COSAM (Roelofs et al., 2001).

Πίνακας 3.1 - Σύγκριση των παγκόσμιας κλίμακας ατμοσφαιρικών μοντέλων του κύκλου του θείου (ROELOFS *et al.*, 2001)

a/a	Κωδικός Μοντέλου	Πλήρες Όνομα Μοντέλου	Ερευνητής	Οριζόντια Ανάλυση	Κατακόρυφα Επίπεδα	Μετεωρολογία	Αναφορά
1	GA	GISS	Koch	4°X5°	9	υπολογίζεται	Koch et al. (1999)
2	GB	ECHAM4- IMAU	Roelofs	3.75°X3.75°	19	υπολογίζεται	Roelofs et al. (1998)
3	GC	CCCma	Lohmann	3.75°X3.75°	22	υπολογίζεται	Lohmann et al. (1999)
4	GD	ECHAM4-MPI	Feichter, Land, Kjellstrom	2.8°X2.8°	19	εξομοίωση δεδομένων ECMWF	Feichter et al. (1996)
5	CA	TOMCAT	Bridgeman, Law	5.6°X5.6°	31	ECMWF	Law et al. (1998)
6	CB	TM3 – (KNMI-IMAU)	Jeuken, Dentener	3.75°X5°	19	ECMWF	Dentener et al. (1999)
7	CC	MIRAGE	Easter	2.8°X2.8°	24	εξομοίωση δεδομένων	Ghan et al. (2001)
8	CD	IMPACT	Bergmann	2°X2.5°	46	GEOS	Penner et al. (1998)
9	CE	GOCART	Chin	2°X2.5°	20	GEOS	Chin et al. (2000)
10	CF	NCAR	Rasch	1.8°X1.8°	26	GEOS	Rasch et al. (1997)
11	HA	DEHM	Christensen	150 km	12	ECMWF	Christensen (1997)

ECMWF: European Center Medium Weather Forecast (Ευρωπαϊκό Κέντρο Επικοινωνίας Πρόβλεψης Καιρού)

GEOS: Goddard Earth Observing System

NCEP: National Centers for Environmental Prediction

Πίνακας 3.1 (συνέχεια) - Σύγκριση των παγκόσμιας κλίμακας ατμοσφαιρικών μοντέλων του κύκλου του θείου (ROELOFS *et al.*, 2001). Πληροφορίες για τη περιγραφή της χημείας του θείου.

A/A	Κωδικός Μοντέλου	Σύννεφα	Μεταφορά Αέριων Μαζών		Οξειδωτικό Χημικό μέσο		Αντιδράσεις οξείδωσης από:		Αναφορά
			Κίνηση Αέριας Μάζας	Κατακόρυφη Διάχυση	H ₂ O ₂	OH/O ₃ /NO ₃	Αέρια φάση SO ₂	Υδατική φάση SO ₂	
1	GA	πρόγνωση	2nd order moments	none	υπολογίζεται	Διαβάζεται από πίνακες	OH	H ₂ O ₂	Koch et al. (1999)
2	GB	πρόγνωση	semi-Lagrangian	TKE1	υπολογίζεται	υπολογίζεται	OH	H ₂ O ₂ , O ₃	Roelofs et al. (1998)
3	GC	πρόγνωση	semi-Lagrangian	ML2	Διαβάζεται από πίνακες	Διαβάζεται από πίνακες	OH	H ₂ O ₂ , O ₃	Lohmann et al. (1999)
4	GD	πρόγνωση	semi-Lagrangian	TKE	Διαβάζεται από πίνακες	Διαβάζεται από πίνακες	OH	H ₂ O ₂ , O ₃	Feichter and Lohmann – (2001)
5	CA	διάγνωση	2nd order moments	ML	Διαβάζεται από πίνακες	Διαβάζεται από πίνακες	OH	H ₂ O ₂ , O ₃	Law et al. (1998), Giannakopoulos et al. (1999)
6	CB	διάγνωση	finite differences	ML	υπολογίζεται	υπολογίζεται	OH	H ₂ O ₂ , O ₃	Dentener et al. (1999)
7	CC	πρόγνωση	finite differences	TKE	3	Διαβάζεται από πίνακες	OH	H ₂ O ₂ , O ₃	Ghan et al. (2001)
8	CD	διάγνωση	semi-Lagrangian	implicit scheme	4	4	2	2	Penner et al. (1998)
9	CE	διάγνωση	semi-Lagrangian	TKE from GEOS	Διαβάζεται από πίνακες	Διαβάζεται από πίνακες	OH	H ₂ O ₂	Chin et al. (2000)
10	CF	διάγνωση	semi-Langragian	ML	υπολογίζεται	Διαβάζεται από πίνακες	OH	H ₂ O ₂ , O ₃	Rasch et al. (2000a)
11	HA	πρόγνωση	pseudospectral advection (hor) finite elements (ver)	ML	Όχι	όχι	παραμετροποίηση	παραμετροποίηση	Christensen (1997)

¹ TKE: prognostic variable for turbulent kinetic energy,

² ML: mixing length approach.

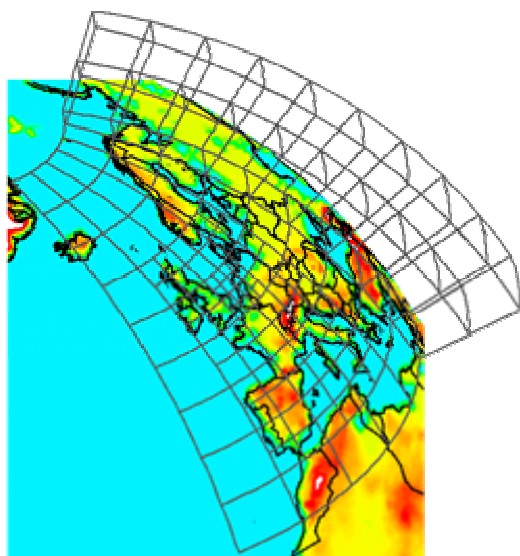
³ CC: simulates daytime oxidant chemistry with prescribed ozone and NO_x

⁴ CD: only simulates Rn and Pb

3.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΚΑΙ ΧΗΜΕΙΑΣ-TM3

Το TM3 είναι ένα τριδιάστατο μη συζευγμένο ή *off line* παγκόσμιας κλίμακας μοντέλο μεταφοράς και χημείας, που έχει εξελιχθεί βαθμιαία από το μοντέλο TM2 όπως αναπτύχθηκε από Heimann [1995] στο τέλος της δεκαετίας του '80.

Το μοντέλο TM3 χωρίζει την ατμόσφαιρα σε κουτιά, μέσα στα οποία υπολογίζονται χωριστά οι εκπομπές, η χημεία και η εναπόθεση, ενώ επικοινωνούν μεταξύ τους με τη μεταφορά των αερίων μαζών (Σχήμα 3.2). Ο διαχωρισμός της ατμόσφαιρας γίνεται σε 72 κουτιά στο γεωγραφικό μήκος, 48 κουτιά στο γεωγραφικό πλάτος και 19 κουτιά στο ύψος. Το υψηλότερο κουτί έχει ατμοσφαιρική πίεση 10hPa. Ο διαχωρισμός αυτός δίνει επιφανειακή ανάλυση $5^{\circ} \times 3.75^{\circ}$, που σημαίνει περίπου 500x400 χιλιόμετρα στον ισημερινό, ενώ όσο πλησιάζουμε προς τους πόλους τα κουτιά γίνονται μικρότερα. Στους πόλους υπάρχει μόνο ένα κυκλικό κουτί, με κέντρο τον γεωγραφικό πόλο και ακτίνα 3.75° . Όσον αφορά την κατακόρυφη ανάλυση, τα κουτιά δεν έχουν σταθερό ύψος αλλά διαφέρουν ανάλογα με την ορογραφία της περιοχής. Το μοντέλο TM3 χωρίζει τελικά την ατμόσφαιρα σε **62966** κουτιά.



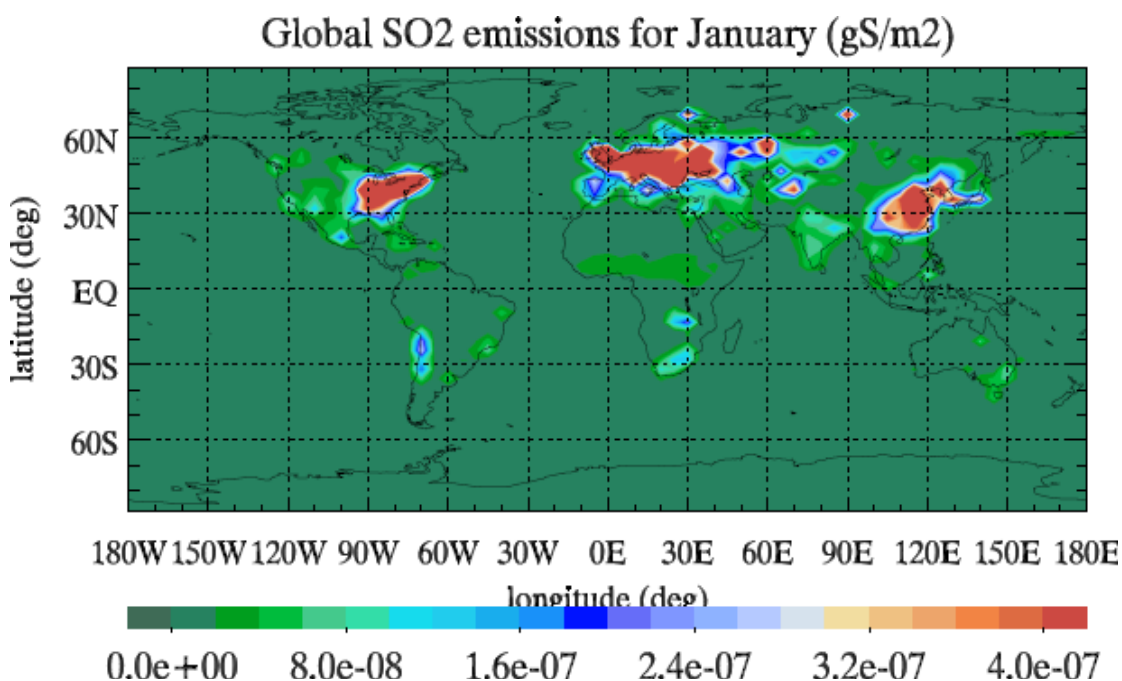
Σχήμα 3.2 - Το μοντέλο TM3 χωρίζει την ατμόσφαιρα σε 62966 κουτιά.

Το TM3 είναι μη συζευγμένο μοντέλο και χρησιμοποιεί τα μετεωρολογικά δεδομένα από το ECMWF (ERA 15: European Reanalysis 15: εξομοιωμένα μετεωρολογικά δεδομένα από το Ευρωπαϊκό Κέντρο Πρόγνωσης του καιρού) με χρονική ευρίθεια 6

ωρών. Το χρονικό βήμα που χρησιμοποιεί το TM3 για τον υπολογισμό της επίδρασης κάθε διεργασίας στις συγκεντρώσεις είναι 90 λεπτά για τις φυσικές διεργασίες και 45 λεπτά για τις χημικές διεργασίες.

α. Εκπομπές

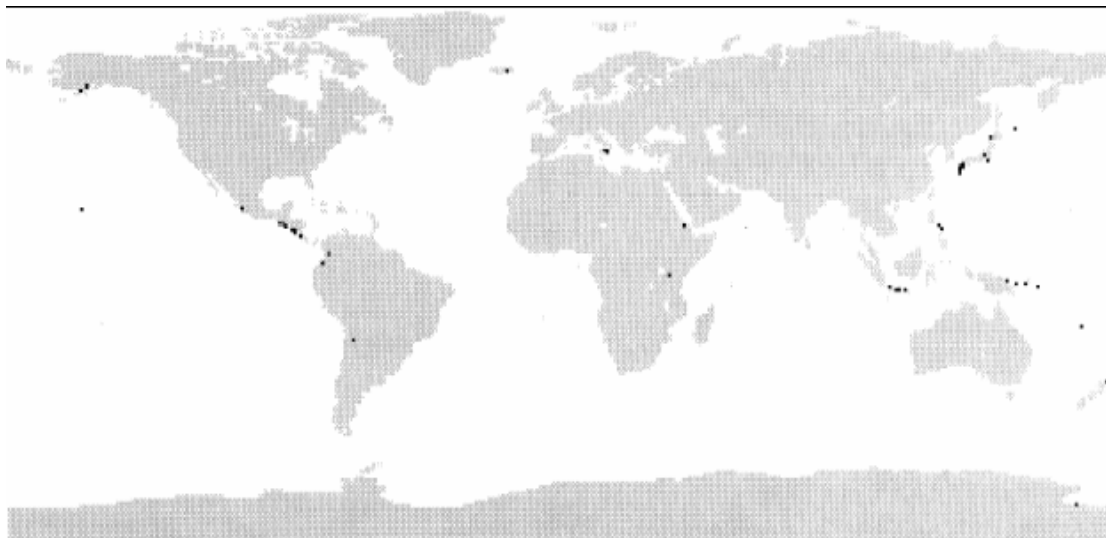
Οι ανθρωπογενείς εκπομπές NO_x , NH_3 , SO_2 έχουν ληφθεί από την βάση δεδομένων παγκοσμίων εκπομπών (EDGAR) (Olivier, 1996 Bouwman et al., 1997) που δίνεται με γεωγραφική ευκρίνεια $1^\circ \times 1^\circ$ (γεωγραφικό πλάτος, γεωγραφικό μήκος) (Van Aardenne et al., 2001) για το έτος 1993, ίδια χρονιά με τα μετεωρολογικά δεδομένα.



Σχήμα 3.3 - Κατανομή εκπομπών του διοξειδίου του θείου

Όπως φαίνεται από την εικόνα 3.3 οι εκπομπές του διοξειδίου του θείου εντοπίζονται σχεδόν αποκλειστικά πάνω από τις βιομηχανοποιημένες περιοχές του πλανήτη, τη βορειοανατολική Αμερική, την Ευρώπη και την ανατολική Ασία.

Η γεωγραφική θέση των 49 ηφαιστειών με συνεχείς εκπομπές SO_2 στην ελεύθερη τροπόσφαιρα φαίνεται στο παρακάτω σχήμα 3.4 (Andres and Kasgnoc, 1998).



Σχήμα 3.4 - Θέση ηφαιστείων με συνεχείς εκπομπές σε SO_2 .

Οι θαλάσσιες εκπομπές του διμεθυλοσουλφιδίου (DMS) προσομοιώνονται από το μοντέλο με βάση τις μηνιαίες κατανομές της συγκέντρωσης του DMS στη επιφάνεια της θάλασσας (Kettle et al., 1999) και την ταχύτητα του ανέμου στα 10 μέτρα από την επιφάνεια της θάλασσας, όπως αυτή προκύπτει από τα μετεωρολογικά δεδομένα του ECMWF που χρησιμοποιούνται στο TM3. Συγκεκριμένα η ροή του DMS (F_w) υπολογίζεται ως: το γινόμενο της συγκέντρωσης του στο νερό της θάλασσας (C_w) και της ταχύτητας μεταφοράς από τη θάλασσα στη ατμόσφαιρα (K_w):

$$F_w = K_w C_w$$

Όπου K_w η ταχύτητα μεταφοράς από τη θάλασσα στην ατμόσφαιρα είναι συνάρτηση του αριθμού του Schmidt (Sc)¹, που εξαρτάται από τη θερμοκρασία του αέρα στην επιφάνεια (T σε C) με βάση τη σχέση.

$$Sc = 2674.0 - 147.12 T + 3.726 T^2 - 0.038 T^3$$

Η εξάρτηση της ταχύτητας μεταφοράς από τη θάλασσα στη ατμόσφαιρα (K_w) από τη

¹ Ο αριθμός του Schmidt είναι ανάλογος της κινητικής ρευστότητας (μ) προς τη μοριακή διάχυση (D_v) και χρησιμοποιείται γενικά για τη περιγραφή της μεταφοράς μάζας και τη διάχυση και συγκεκριμένα σε υπολογισμούς ρευστών συστημάτων. Ορίζεται με βάση τη παρακάτω σχέση, όπου ρ είναι η πυκνότητα της υπό μελέτη ένωσης.

$$Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D_v}$$

ταχύτητα του ανέμου (u) στα 10 μέτρα πάνω από την επιφάνεια της θάλασσας είναι η παρακάτω για $A=Sc/600$:

Για ταχύτητα του ανέμου u μικρότερη ή ίση με 3.6 m/s

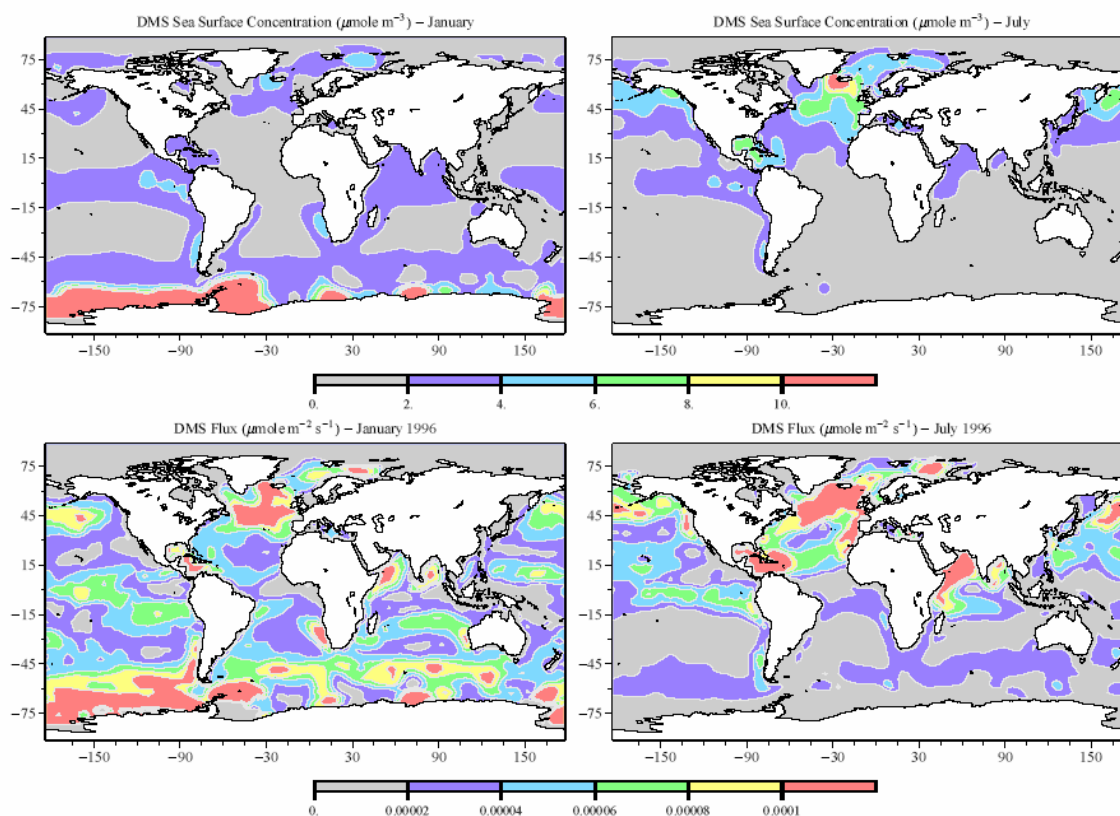
$$K_w=0.17 (A^{-2/3}) u$$

Για u μεγαλύτερη ή ίση με 13 m/s

$$K_w=0.17 (A^{-2/3}) u+2.68 (A^{-1/2}) (u-3.6)$$

Αλλιώς $K_w=0.17 (A^{-2/3}) u+2.68 (A^{-1/2}) (u-3.6)+3.05 (A^{-1/2}) (u-13)$

Η διακύμανση των συγκεντρώσεων του DMS στο νερό της θάλασσας και η συνεπαγόμενη διακύμανση της ροής του από τη θάλασσα προς την ατμόσφαιρα φαίνονται στο παρακάτω σχήμα 3.5.



Σχήμα 3.5 - Συγκεντρώσεις του DMS στην επιφάνεια της θάλασσας (πάνω διαγράμματα) και ροή του προς την ατμόσφαιρα (κάτω διαγράμματα): Γενάρη (αριστερά) και Ιούλη (δεξιά) (Lucas and Prinn, 2005).

β. Υγρή εναπόθεση

Στο TM3 λαμβάνεται υπ' όψη η βροχοπτώση. Ο υπολογισμός της βροχοπτώσης στο TM3 γίνεται με βάση τα αποτελέσματα του μετεωρολογικού μοντέλου του ECMWF το οποίο χρησιμοποιείται για τη πρόβλεψη καιρού και για τη δημιουργία της βάσης των

μετεωρολογικών δεδομένων που χρησιμοποιεί το TM3. Οι αέριες ενώσεις απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα όταν αυτές βρίσκονται μέσα στα σύννεφα με διάλυσή τους στα σταγονίδια των σύννεφων, ενώ οι σωματιδιακές ενώσεις απομακρύνονται τόσο μέσα στα σύννεφα με διάλυση όσο και κάτω από τα σύννεφα με μηχανική απομάκρυνση κατά την πτώση των σταγόνων την ώρα της βροχόπτωσης. Περισσότερες λεπτομέρειες για τη περιγραφή αυτών των διεργασιών δίνονται από τον Τσιγαρίδη (2003).

γ. Η ξηρά εναπόθεση

Η ξηρά εναπόθεση είναι η σημαντικότερη πορεία απομάκρυνσης για αέρια όπως το SO₂ και η NH₃ κοντά στο έδαφος. Ειδικά στη διάρκεια του χειμώνα όταν οι χαμηλές συγκεντρώσεις του H₂O₂ περιορίζουν την οξείδωση του SO₂, η ξηρά εναπόθεση είναι η κυρίαρχη κατακρήμνιση για το SO₂. Για τη περιγραφή της στο TM3 χρησιμοποιείται η παραμετροποίηση ξηράς εναπόθεσης όπως περιγράφεται από Ganzeveld et al. (1998): Η ταχύτητα εναπόθεσης υπολογίζεται από την αεροδυναμική αντίσταση και την αντίσταση επιφάνειας. Για παράδειγμα η αντίσταση επιφάνειας του SO₂ εξαρτάται έντονα από την κάλυψη χιονιού και την υγρασία της επιφάνειας. Για τα θειικά σωματίδια η ταχύτητα εναπόθεσης υπολογίζεται με βάση δύο κατανομές μεγέθους αερολύματος χαρακτηριστικές η μια για τις ηπειρωτικές και η άλλη για τις θαλάσσιες περιοχές (Jeuken et al., 2001). Οι περιγραφές βλάστησης προέρχονται από μια παγκόσμια βάση δεδομένων οικοσυστήματος (Olson et al., 1983). Οι μεταβλητές στην κάλυψη χιονιού και την υγρασία της επιφάνειας ορίζονται από τα κλιματολογικά αποτελέσματα του ECHAM4 (Claussen et al., 1994).

δ. Η περιγραφή της ατμοσφαιρικής χημείας στο TM3

Η έκδοση του TM3 που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή περιέχει 38 ενώσεις εκ των οποίων οι 23 μεταφέρονται, 24 αντιδράσεις φωτοδιάσπασης, 86 θερμικές αντιδράσεις και 4 αντιδράσεις στην υγρή φάση. Περιέχει τη χημεία του όζοντος, των NO_x, HO_x, μεθανίου και μία τροποποιημένη μορφή του μηχανισμού CBM4 για την περιγραφή της χημείας των μη μεθανικών υδρογονανθράκων. Οι μετατροπές του CBM4 είναι η απάλειψη της χημείας των αρωματικών υδρογονανθράκων, του νιτρώδους οξέος και του ατομικού οξυγόνου στη βασική κατάσταση (O³P), η προσθήκη των οργανικών

αλκυλοϋπεροξειδίων για σωστή προσομοίωση της ατμόσφαιρας υποβάθρου και η προσθήκη των οργανονιτρικών ενώσεων. Αναλυτικά η περιγραφή της χημείας έχει γίνει από τους Houweling et al. (1998). Επιπρόσθετα, το μοντέλο περιέχει τη χημεία του SO₂, του DMS, του MSA και των θειικών σωματιδίων, τη χημεία της αμμωνίας και του αμμωνίου καθώς και τη παραγωγή των δευτερογενών οργανικών σωματιδίων από οξείδωση βιογενών και ανθρωπογενών οργανικών πτητικών ενώσεων (Τσιγαριδής, 2003).

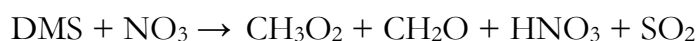
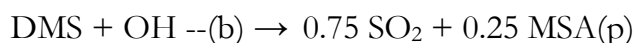
ε. Χημεία του θείου

Για τον υπολογισμό της κατανομής μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης του νιτρικού και θειικού οξέος και της αμμωνίας στο σύστημα αμμωνία-θειικά-νιτρικά, έχει προστεθεί στο TM3 ένα απλουστευμένο υποπρόγραμμα υπολογισμού θερμοδυναμικής ισορροπίας, το EQSAM (Metzger, 2000).

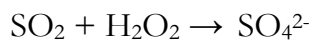
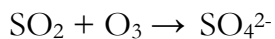
Η περιγραφή της χημείας των θειούχων ενώσεων στην αρχική μορφή της δίνεται στο παρακάτω πίνακα τόσο για την αέριας όσο και για την υδάτινης φάσης χημεία.

3.3.α ΑΡΧΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ ΣΤΟ TM3

Αέρια φάση



Υδάτινη φάση

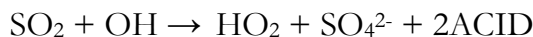
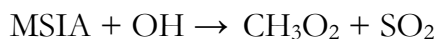
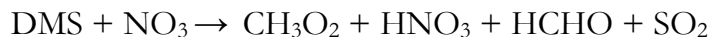


(*) ACID με αυτό τον τρόπο συμβολίζουμε στο μοντέλο τη συγκέντρωση πρωτονίων η οποία χρησιμεύει για τον προσεγγιστικό υπολογισμό του pH. Χαρακτηρίζει την οξύτητα της υδάτινης φάσης.

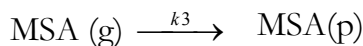
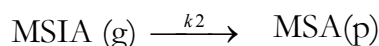
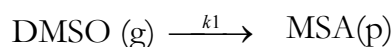
Το μοντέλο TM3 με την νέα παραμετροποίηση της χημείας του θείου στη συγκεκριμένη εργασία συμβολίζεται ως TM3'. Οι διαφορές του από το αρχικό μοντέλο TM3 περιορίζονται μόνο στις αντιδράσεις της χημείας του S, όπου στο TM3' συμπεριλαμβάνονται συνολικά οι εξής:

3.3.B ΝΕΑ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ ΣΤΟ ΤΜ3'

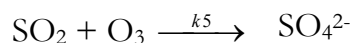
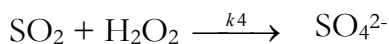
Αέρια φάση



Ετερογενείς Αντιδράσεις και Αλλαγές φάσεως



Υδάτινη φάση



Όπου, $k_1 = 10^{-10}[\text{OH}] + 4.5 \cdot 10^{-5}$, $k_2 = k_1$, $k_3 = 4.5 \cdot 10^{-5}$,

$k_4 = [8 \cdot 10^4 \exp(-3560(1/T - 1/298))] / (0.1 + [\text{ACID}])$ με T θερμοκρασία σε K

$k_5 = [4.39 \cdot 10^{11} \exp(-4131/T) + 2.56 \cdot 10^3 \exp(-966/T)] + [2.56 \cdot 10^3 \exp(-966/T)] / [\text{ACID}]$

(Μιχαλόπουλος, 2005 - αδημοσίευτα αποτελέσματα)

3.4 ΟΙ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ

Για τη παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν 2 διαφορετικές προσομοιώσεις που αντιστοιχούν και οι δύο στο έτος 1993. Η πρώτη χρησιμοποίησε το μοντέλο ΤΜ3 (παλαιά περιγραφή της χημείας του θείου) και η δεύτερη τη νέα χημεία (ΤΜ3'). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο επόμενο κεφάλαιο και αξιολογούνται με σύγκριση με πειραματικά δεδομένα ανά τον κόσμο.

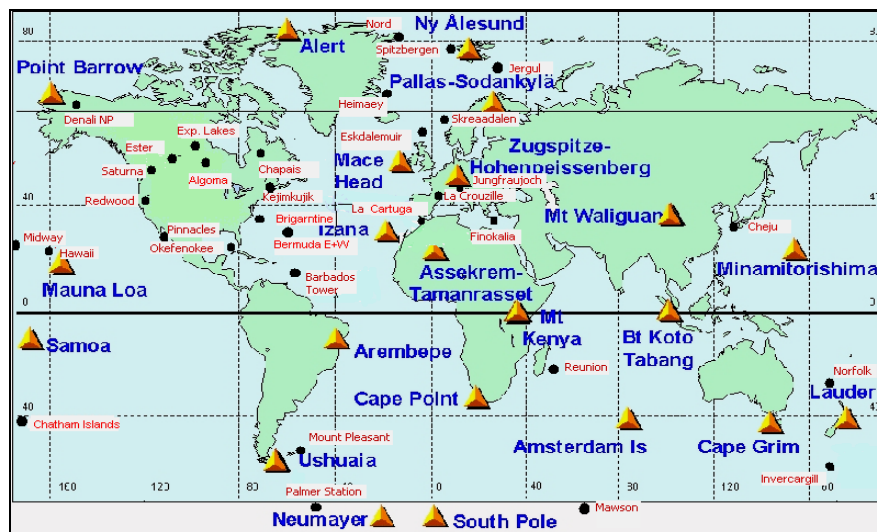
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΟΥΣ

4.1 ΣΤΑΘΜΟΙ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

Τα αποτελέσματα του μοντέλου TM3 θα συγκριθούν με ατμοσφαιρικές μετρήσεις σε διάφορους σταθμούς τόσο στο βόρειο όσο και στο νότιο ημισφαίριο.

Γι' αυτό συγκεντρώσαμε τις τιμές των θειούχων ενώσεων: SO_4^{2-} , SO_2 , MSA και DMS σε σαράντα έξι σταθμούς ανά τον κόσμο. Οι σταθμοί αυτοί παρουσιάζονται στον πίνακα 4.3, ενώ φαίνονται όλοι μαζί στον παγκόσμιο χάρτη που απεικονίζεται στο σχήμα 4.1.



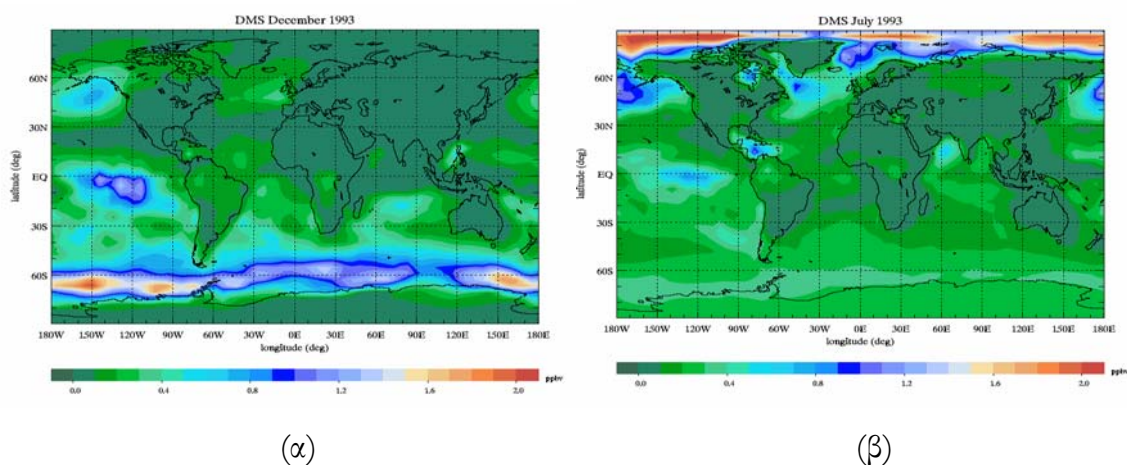
Σχήμα 4.1 - Παγκόσμιος χάρτης με τους σταθμούς μετρήσεων

4.2 ΤΙ ΥΠΟΛΟΓΙΖΕΙ ΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ

α) Παγκόσμιες κατανομές

Το TM3, που είναι παγκόσμιας κλιματικής μοντέλο χημείας και μεταφοράς υπολογίζει τις τιμές των θειούχων ενώσεων: SO_4^{2-} , SO_2 , MSA και DMS τόσο στην επιφάνεια όσο και σε ολόκληρη τη τροπόσφαιρα.

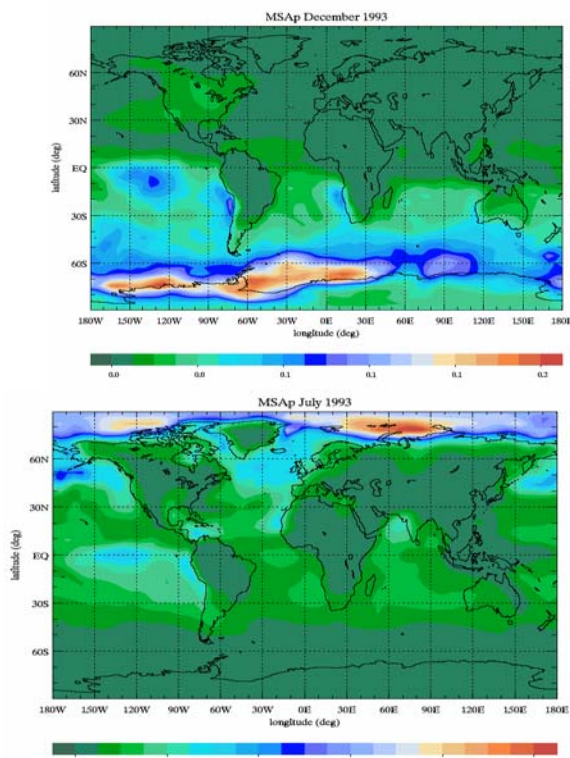
Οι υπολογισμένες παγκόσμιες κατανομές των θειούχων ενώσεων (Γσιγαριδής Κ. 2005) σε δύο διαφορετικές εποχές του χρόνου, το χειμώνα (μήνας Δεκέμβριος) και το καλοκαίρι (μήνας Ιούλιος) του βόρειου ημισφαιρίου παρουσιάζονται και συζητούνται παρακάτω.



Σχήμα 4.2 - Παγκόσμια κατανομή DMS (διμεθυλοσουλφιδίου) στην επιφάνεια κατά το μήνα Δεκέμβριο (αριστερά) και Ιούλιο (δεξιά) σε ppbv.

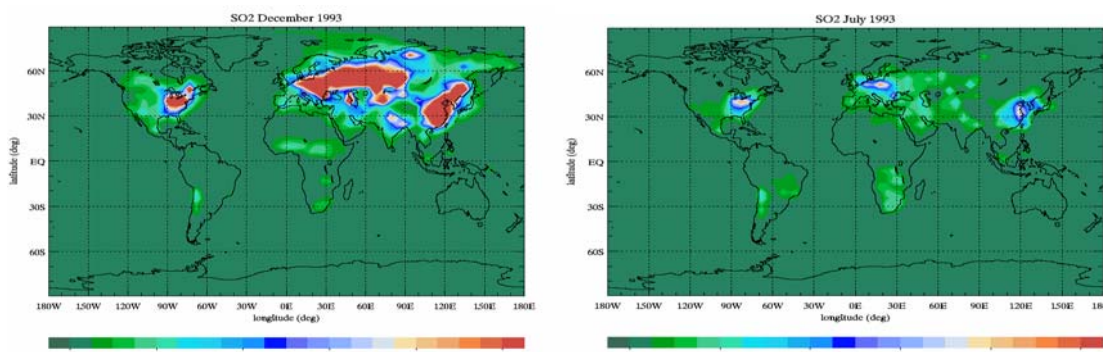
Το μήνα Δεκέμβριο (σχήμα 4.2α) παρατηρούνται για το DMS αυξημένες τιμές στο νότιο ημισφαίριο που την περίοδο αυτή έχει καλοκαίρι. Αυτές οφείλονται σε ψηλές συγκεντρώσεις του DMS στο νερό της θάλασσας λόγω αυξημένης βιολογικής δραστηριότητας κατά το καλοκαίρι με αποτέλεσμα αυξημένες εκπομπές DMS στην ατμόσφαιρα.

Αντίστοιχα κατά το μήνα Ιούλη (σχήμα 4.2β), που επικρατεί καλοκαίρι στο βόρειο ημισφαίριο παρατηρούνται αυξημένες τιμές DMS βόρεια των 60N. Επίσης το DMS παρουσιάζει ελάχιστα πάνω από τις ηπείρους. Αυτό γιατί παράγεται από τη θάλασσα και έχει σχετικά μικρό χρόνο ζωής (λίγες μέρες) με αποτέλεσμα να μη μεταφέρεται μακριά από τις θαλάσσιες περιοχές εκπομπών του.



Σχήμα 4.3 - Παγκόσμια κατανομή MSAp (μεθανοθειονικού οξέος) σε σωματιδιακή φάση στην επιφάνεια κατά το μήνα Δεκέμβριο(αριστερά) και κατά το μήνα Ιούλιο (δεξιά) σε $\mu\text{g-S}/\text{m}^3$

Σε αντιστοιχία με το DMS, το MSAp (που παράγεται αποκλειστικά από την οξείδωση του DMS, σχήμα 4.3) είναι αυξημένο στο νότιο ημισφαίριο κατά το Δεκέμβρη και στο βόρειο ημισφαίριο κατά τον Ιούλιο.

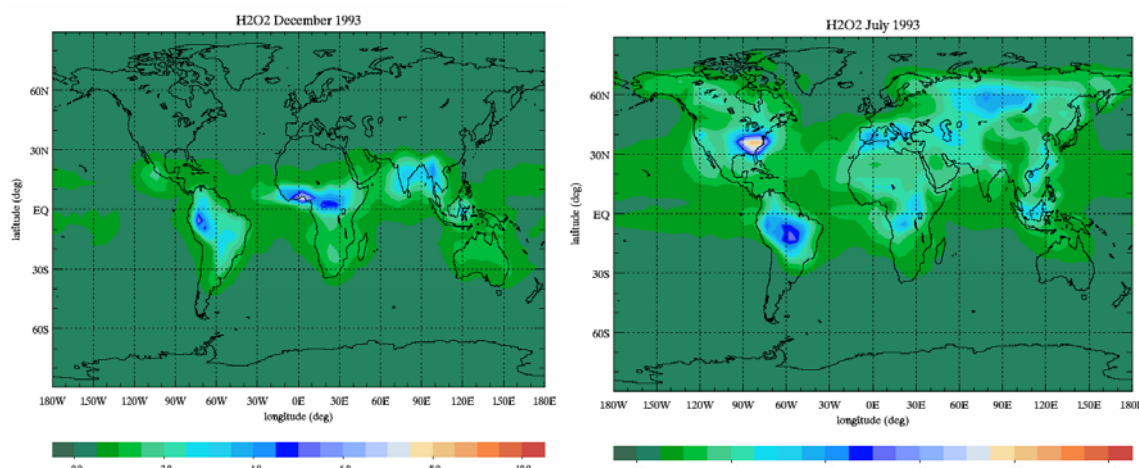


Σχήμα 4.4 - Παγκόσμια κατανομή SO_2 (διοξειδίου του θείου) στην επιφάνεια κατά το μήνα Δεκέμβριο(αριστερά) και κατά το μήνα Ιούλιο (δεξιά) σε pptv.

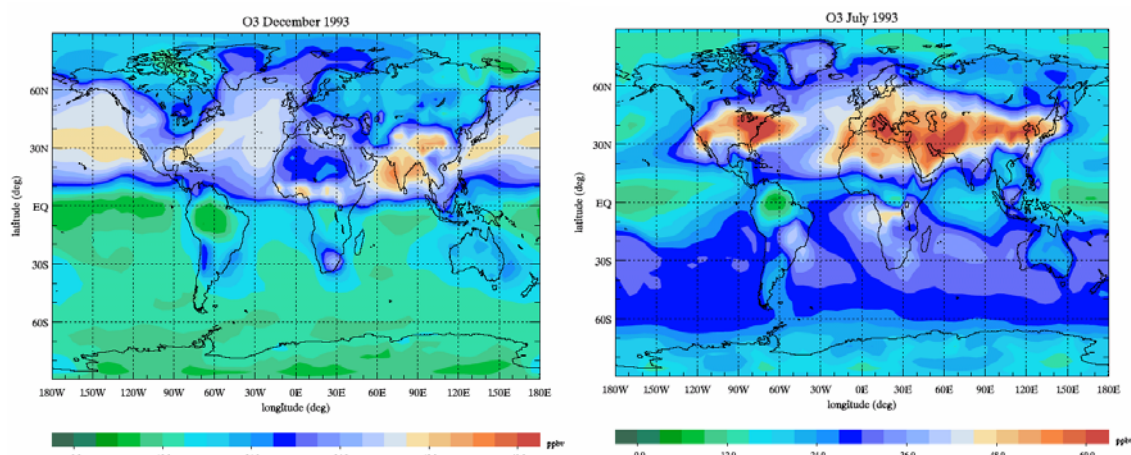
Οι εκπομπές του SO_2 κύρια από ανθρωπογενείς δραστηριότητες δεν εμφανίζουν σημαντική εποχιακή διακύμανση και το 95% περίπου εκπέμπεται πάνω από τις ηπείρους του βορείου ημισφαιρίου ενώ μόνο το 5% των συνολικών εκπομπών εκπέμπεται στο νότιο ημισφαίριο. Όπως παρατηρείται στο σχήμα 4.4 υπολογίζονται διαφορές στα

επίπεδα SO_2 μεταξύ Δεκεμβρίου και Ιουλίου που οφείλονται στην εποχιακή διαφοροποίηση τους. Συγκεκριμένα τον Ιούλιο (καλοκαίρι Β. Ημισφαιρίου) καταναλώνεται περισσότερο SO_2 (που εκπέμπεται κύρια σε αυτό το ημισφαίριο) σε σχέση με το χειμώνα και κατά συνέπεια παράγεται μεγαλύτερη ποσότητα θειικών (σχήμα 4.8). Αυτό συμβαίνει γιατί το καλοκαίρι του Β. Ημισφαιρίου υπάρχουν υψηλές συγκεντρώσεις οξειδωτικών OH , H_2O_2 και O_3 , σε αντίθεση με το Δεκέμβριο που λόγω των μικρότερων συγκεντρώσεων σε οξειδωτικά (σχήματα 4.5 έως 4.7) η κατανάλωση του SO_2 είναι μικρότερη.

Και στις δύο περιπτώσεις (SO_2 , SO_4^{2-}), τα μέγιστα παρουσιάζονται πάνω από το βόρειο ημισφαίριο, όπου συγκεντρώνονται τα περισσότερα μεγάλα αστικά κέντρα και οι περισσότερες βιομηχανικές περιοχές. Βλέπουμε μέσα σ' αυτές την Κίνα που αποτελεί ανερχόμενη βιομηχανική δύναμη.

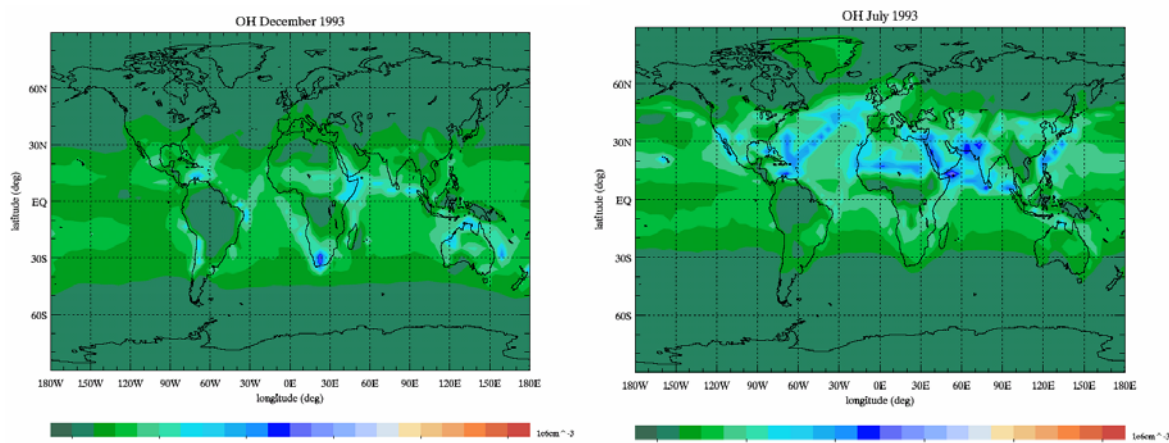


Σχήμα 4.5 - Παγκόσμια κατανομή H_2O_2 στην επιφάνεια κατά το μήνα Δεκέμβριο (αριστερά) και Ιούλιο (δεξιά) σε ppbv .

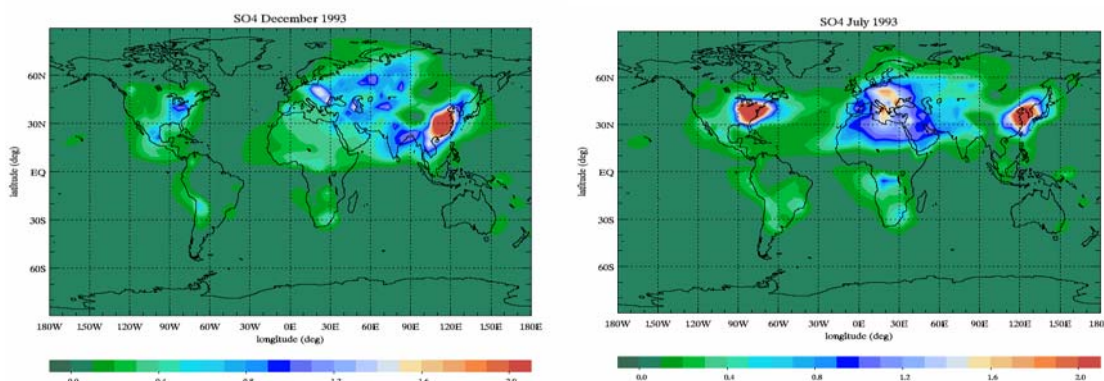


Σχήμα 4.6 - Παγκόσμια κατανομή O_3 στην επιφάνεια κατά το μήνα Δεκέμβριο (αριστερά) και Ιούλιο

(δεξιά) σε μppbv



Σχήμα 4.7 - Παγκόσμια κατανομή OH στην επιφάνεια κατά το μήνα Δεκέμβριο (αριστερά) και Ιούλιο (δεξιά) σε $10^6 \text{ molecules/cm}^3$



Σχήμα 4.8: Παγκόσμια κατανομή SO_4^{2-} (θειικών) στην επιφάνεια της γης κατά το μήνα Δεκέμβριο (αριστερά) και Ιούλιο (δεξιά) όπως υπολογίστηκε από το TM3, σε $\mu\text{g S/m}^3$

Τα SO_4^{2-} παράγονται κυρίως το καλοκαίρι του Β. Ημισφαιρίου εκεί όπου είναι συγκεντρωμένα τα μεγάλα αστικά κέντρα και οι βιομηχανικές περιοχές και επομένως λαμβάνουν χώρα οι ανθρωπογενείς εκπομπές και ταυτόχρονα, όπως αναφέρθηκε και πριν, τότε έχουμε τις υψηλότερες συγκεντρώσεις οξειδωτικών, άρα και τη μεγαλύτερη κατανάλωση SO_2 , του οποίου η οξείδωση παράγει SO_4^{2-} . Τον Ιούλιο παρατηρείται το max των θειικών πάνω από Αμερική, Ασία, Ευρώπη ενώ το Δεκέμβριο παρατηρείται αντίστοιχο max μόνο πάνω από Ασία. Οι συγκεντρώσεις των SO_4^{2-} επηρεάζονται κυρίως από τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες, ενώ πάνω από τη θάλασσα οι συγκεντρώσεις των θειικών παράγονται από το DMS.

β) Ισοζύγιο Θείου

Στον πίνακα 4.1 παρουσιάζεται το ισοζύγιο των θειούχων ενώσεων για το μοντέλο TM3'. Οι αντίστοιχες τιμές για το αρχικό μοντέλο TM3 παραλήφθηκαν γιατί δεν παρουσίαζαν μεγάλες διαφορές από τη βελτιωμένη μορφή του TM3'. Πρέπει να σημειωθεί ότι στον πίνακα αυτό καταγράφονται αναλυτικά οι άμεσες (εκπομπές) και οι έμμεσες πηγές (αυτές που προκύπτουν από οξείδωση στην ατμόσφαιρα) των θειούχων ενώσεων, οι απομακρύνσεις από την ατμόσφαιρα (ξηρή ή υγρή εναπόθεση) καθώς και η απομάκρυνση που προκύπτει από οξείδωση στην αέρια ή στην υγρή φάση. Τέλος παρέχονται πληροφορίες για το φορτίο (burden) σε θειικές ενώσεις που τελικά εναπομένει στην τροπόσφαιρα καθώς επίσης και ο χρόνος ζωής κάθε ένωσης (που χρειάζεται η ένωση για να μειωθεί στο 1/e της αρχικής της συγκέντρωσης), χρόνος που μας δηλώνει τη σταθερότητα της ένωσης αυτής στην ατμόσφαιρα.

Species	DMS	SO ₂	SO ₄	MSAg	MSAp	DMSO	MSIA
Μοντέλο	TM3'						
Εκπομπές (πρωτογενής πηγή)	19.03	81.55	1.85	0	0	0	0
Οξείδωση (δευτερογενής πηγή)	0	12.95	28.18	0.038	5.26	6.94	2.35
Ξηρή εναπόθεση (κατακρίμνιση)	0	32.32	2.80	0	0.63	0	0
Υγρή εναπόθεση (κατακρίμνιση)	0	34.05	27.26	0.007	4.65	0.44	0.09
Οξείδωση στην αέρια φάση (κατακρίμνιση)	18.94	5.52	0.0007	0.027	0.0003	6.36	2.22
Οξείδωση στην υγρή φάση (κατακρίμνιση)	0	22.66	0	0	0	0	0
Ποσότητα στην ατμόσφαιρα (Burden)	0.16	0.24	0.32	2.15E-05	0.06	0.001	0.0003
Χρόνος ζωής (Lifetime)	3.07	0.92	3.89	0.23	3.82	0.07	0.04
Ποσότητες στην ατμόσφαιρα (Burden) σε TgS, Πηγές και κατακρημνίσεις σε Tg S/y, Χρόνοι ζωής σε days.							

Πίνακας 4.1 – Γιαραρίδης 2005, Ισοζύγιο θειούχων ενώσεων στην ατμόσφαιρα όπως υπολογίζεται με το παγκόσμιο μοντέλο μεταφοράς και χημείας TM3'.

Αντίδραση	Ποσότητα S που καταναλώνεται ετησίως (Q) Tg-S/yr	Χρόνος ζωής της θειούχας ένωσης ως προς την αντίδραση
DMS+ OH (A)	7.56	7.7 days
DMS + OH (B)	6.94	8.4 days
DMS + NO ₃	4.44	13 days
SO ₂ + OH	5.52	16 days
SO ₂ + H ₂ O ₂ (aq)	4.03	22 days
SO ₂ + O ₃ (aq)	18.64	4.7 days
MSIA + OH	0.99	0.1 days
DMSO + OH	2.35	0.2 days
DMSO (gp)	4.01	0.11 days
MSA (gp)	0.03	7 hours
MSIA (gp)	1.23	0.08 days

Πίνακας 4.2– Η ποσότητα S που καταναλώνεται ετησίως και παγκοσμίως από κάθε αντίδραση, σε Tg (Γοιγαρίδης, 2005). (Για τον υπολογισμό του χρόνου ζωής δεξ κείμενο παρακάτω,. (gp): μεταφορά από τη αέρια στη σωματιδιακή φάση)

Με τη βοήθεια του παραπάνω πίνακα (4.2) μας δίνεται η δυνατότητα να υπολογίσουμε το χρόνο ζωής μιας θειούχας ένωσης λόγω αντίδρασής της με ένα οξειδωτικό μέσο, μέσα στην ατμόσφαιρα όπως αυτή περιγράφεται από το μοντέλο μας (TM3'). Ο χρόνος ζωής που προκύπτει (πίνακας 4.2) παίρνει υπόψη του τη γεωγραφική και χρονική ανομοιογένεια των συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα τόσο της προς εξέταση θειούχας ένωσης όσο και του αντίστοιχου οξειδωτικού μέσου. Επιπλέον λαμβάνει υπόψη του τις διαφορετικές θερμοκρασίες σε διάφορα επίπεδα στην ατμόσφαιρα και τις διάφορες εποχές.

Έτσι για παράδειγμα ο χρόνος ζωής του DMS σε σχέση με την οξείδωσή του από τις ρίζες OH ή NO₃ υπολογίζεται ως ο λόγος της ποσότητας του DMS στην ατμόσφαιρα (burden, πίνακα 4.1) προς τη ποσότητά του (Q, πίνακα 4.2) που οξειδώθηκε από το εν λόγω οξειδωτικό:

$$\begin{aligned}
 1) \text{ DMS με OH: } \tau_{\text{DMS_OH}} &= \frac{\text{Burden}}{Q} = \frac{\text{Burden}}{Q_1 + Q_2} = 0.011 \text{ y} = 4 \text{ days} \\
 &= 0.15914721 / (7.56034287 + 6.94320432) \\
 2) \text{ DMS με NO}_3: \tau_{\text{DMS_NO}_3} &= \frac{\text{Burden}}{Q} = 0.036 \text{ y} = 13 \text{ days}
 \end{aligned}$$

Στην περίπτωση του SO₂, για να υπολογίσουμε το χρόνο ζωής του από την κατανάλωση με τα οξειδωτικά: OH, H₂O₂ και O₃ έχουμε:

$$\begin{aligned}
 1) \text{ SO}_2 \text{ } \mu\epsilon \text{ OH} : \quad & \mathbf{T}_{\text{SO}_2\text{-OH}} = \frac{\text{Burden}}{Q} = 0.043 \text{ y} = 16 \text{ days} \\
 2) \text{ SO}_2 \text{ } \mu\epsilon \text{ H}_2\text{O}_2 : \quad & \mathbf{T}_{\text{SO}_2\text{-H}_2\text{O}_2} = \frac{\text{Burden}}{Q} = 0.059 \text{ y} = 22 \text{ days} \\
 3) \text{ SO}_2 \text{ } \mu\epsilon \text{ O}_3 : \quad & \mathbf{T}_{\text{SO}_2\text{-O}_3} = \frac{\text{Burden}}{Q} = 0.013 \text{ y} = 4.7 \text{ days} \\
 \\
 \text{MSIA + OH} \quad & \mathbf{T}_{\text{MSIA-OH}} = \frac{\text{Burden}}{Q} = 0.00028 \text{ y} = 0.1 \text{ days} \\
 \text{MSAp loss} \quad & \mathbf{T}_{\text{MSA}_-} = \frac{\text{Burden}}{Q} = 188.7 \text{ y} \\
 \text{SO}_4^{2-} \text{ loss} \quad & \mathbf{T}_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{\text{Burden}}{Q} = 457 \text{ y} \\
 \text{DMSO + OH} \quad & \mathbf{T}_{\text{DMSO-OH}} = \frac{\text{Burden}}{Q} = 0.00051 \text{ y} = 0.2 \text{ days} \\
 \text{DMSO (gp)} \quad & \mathbf{T}_{\text{DMSO}_-} = \frac{\text{Burden}}{Q} = 0.0003 \text{ y} = 0.11 \text{ days} \\
 \text{MSA (gp)} \quad & \mathbf{T}_{\text{MSA(gp)}} = \frac{\text{Burden}}{Q} = 8.09 \cdot 10^{-4} \text{ y} = 7 \text{ hours} \\
 \text{MSIA (gp)} \quad & \mathbf{T}_{\text{MSIA(gp)}} = \frac{\text{Burden}}{Q} = 0.00023 \text{ y} = 0.08 \text{ days}
 \end{aligned}$$

4.3 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ

Οι σταθμοί όπου μετρούνται οι τιμές των θειούχων ενώσεων: SO_4^{2-} , SO_2 , MSA και DMS είναι συνολικά, όπως αναφέρθηκε, σαράντα έξι σε όλη την έκταση του παγκόσμιου χάρτη (σχήμα 4.1, πίνακας 4.3). Απ' αυτούς τριάντα τέσσερις βρίσκονται στο βόρειο ημισφαίριο και δώδεκα στο νότιο.

Στην ήπειρο της Αμερικής βρίσκονται συνολικά δέκα οχτώ σταθμοί (δεκαεπτά στη Β. Αμερική και ένας στη νότια), ενώ στην ευρύτερη περιοχή της Ευρώπης (Ευρώπη και Αρκτική) μελετήθηκαν δεκαπέντε. Στην Ασία βρίσκονται μόνο δύο, ενώ έξι αριθμούνται σε Αυστραλία και τη Νέα Ζηλανδία. Τέλος άλλοι πέντε (που ανήκουν στην Ανταρκτική ή σε διάφορες χώρες) βρίσκονται στο νότιο ημισφαίριο.

α/α	Τοποθεσία	Συμβολισμός Σταθμού	Χώρα όπου ανήκει ο σταθμός	Γκρουπ	Ημισφαίριο	Γεωγραφικό Μήκος	Γεωγραφ. Πλάτος	Ύψος (m)
1	Algoma	ALG	ΚΑΝΑΔΑΣ	CAPMoN	Βόρειο (B)	-84.37	47.03	411
2	Alert	ALT	ΚΑΝΑΔΑΣ	AES	B	-62.5	82.47	210
3	Barbados Tower	BAR	ΗΝΩΜ. ΒΑΣΙΛΕΙΟ	UM AEROCE	B	-59.43	13.17	3
4	Bermuda East+West	BER	ΗΝΩΜ.ΒΑΣΙΛΕΙΟ	UM AEROCE	B	-65.27	32.32	30
5	Brigantine	BRG	ΑΜΕΡΙΚΗ	IMPROVE	B	-74.43	39.45	5
6	Cape Grim	CGR	ΑΥΣΤΡΑΛΙΑ	UM DOE	N	144.68	-40.68	94
7	Jungfraujoch	CH1	CH (ΕΛΒΕΤΙΑ)	NABEL/EMEP	B	7.98	46.55	3573
8	Chatham Islands	CHA	ΝΕΑ ΖΗΛΑΝΔΙΑ	UM DOE	Νότιο (N)	-176.5	-43.92	20
9	Cheju	CHE	ΚΟΡΕΑ	UM DOE	B	126.48	33.52	20
10	Chapais	CPS	ΚΑΝΑΔΑΣ	CAPMoN	B	-74.97	49.82	381
11	Cape Point	CPT	RSA	UM DOE	N	18.47	-33.8	50
12	Denali NP	DEN	ΑΜΕΡΙΚΗ	IMPROVE	B	-148.97	63.72	658
13	Exp. Lakes	ELA	ΚΑΝΑΔΑΣ	CAPMoN	B	-93.72	49.65	369
14	La Cartuga	ES2	ΙΣΠΑΝΙΑ	EMEP	B	-3.6	37.2	720
15	Ester	EST	ΚΑΝΑΔΑΣ	CAPMoN	B	-110.2	51.67	707
16	La Crouzille	FR3	ΓΑΛΛΙΑ	EMEP	B	1.27	45.83	497
17	Eskdalemuir	GB2	ΗΝΩΜ. ΒΑΣΙΛΕΙΟ	EMEP	B	-3.2	55.32	243
18	Heimaey	HEI	ΙΣΛΑΝΔΙΑ	UM AEROCE	B	-20.15	63.25	100
19	Invercargill	INV	ΝΕΑ ΖΗΛΑΝΔΙΑ	UM DOE	N	168.35	-46.43	30
20	Izania	IZO	ΙΣΠΑΝΙΑ	UM AEROCE	B	16.48	28.3	2367
21	Kejimkujik	KEJ	ΚΑΝΑΔΑΣ	CAPMoN	B	-65.27	44.43	127
22	Mawson	MAW	ΑΝΤΑΡΚΤΙΚΗ	UM DOE	N	-62.5	-67.6	20
23	Mace Head	MHT	ΙΡΛΑΝΔΙΑ	UM AEROCE	B	-9.9	53.33	100
24	Midway	MID	ΑΜΕΡΙΚΗ	UM DOE	B	-177.35	28.22	15
25	Mauna Loa	MLO	ΑΜΕΡΙΚΗ	U. Hawaii	B	-155.58	19.53	3397

26	Mount Pleasant	MPT	ΗΝΩΜ. ΒΑΣΙΛΕΙΟ	UM DOE	N	-60	-51.75	200
27	Jergul	NO30	ΝΟΡΒΗΓΙΑ	EMEP	B	24.6	69.4	255
28	Spitzbergen	NO42	ΝΟΡΒΗΓΙΑ	EMEP	B	11.88	78.9	474
29	Skreaadalen	NO8	ΝΟΡΒΗΓΙΑ	EMEP	B	6.72	58.82	475
30	Norfolk Is	NOR	ΑΥΣΤΡΑΛΙΑ	UM DOE	N	167.98	-29.08	20
31	Nord	NRD	ΔΑΝΙΑ	DMU	B	-17.5	81.43	0
32	Oahu, Hawaii	OAH	ΑΜΕΡΙΚΗ	UM DOE	B	-157.7	21.33	17
33	Okefenokee	OKE	ΑΜΕΡΙΚΗ	IMPROVE	B	-81.12	30.73	38
34	Okinawa	OKI	ΙΑΠΩΝΙΑ	UM DOE	B	128.25	26.92	23
35	Palmer Station	PAL	ΑΝΤΑΡΚΤΙΚΗ	UM DOE	N	-64.05	-64.92	20
36	Pinnacles	PIN	ΑΜΕΡΙΚΗ	IMPROVE	B	-121.15	36.48	317
37	Redwood	RED	ΑΜΕΡΙΚΗ	IMPROVE	B	-124.07	41.55	232
38	Reunion (Piton St. Rose)	REU	ΓΑΛΛΙΑ	UM DOE	N	55.83	-21.17	50
39	Saturna	SAT	ΚΑΝΑΔΑΣ	CAPMoN	B	-123.13	48.78	178
40	Bredkaelen	SE5	ΣΠΟΥΗΔΙΑ	EMEP	B	15.33	63.85	404
41	Summit	SMT	ΔΑΝΙΑ	U. Joseph Fourier	B	-38.8	73.3	3190
42	Finokalia	FIN	ΕΛΛΑΔΑ		B	25.67	35.33	150
43	Amsterdam Isl	AMST. IS	ΓΑΛΛΙΑ		N	77.3	-37.5	150
44	Crozet	CRO	ΓΑΛΛΙΑ		N	51	-46	150
45	American Samoa	SAM	USA	UM DOE	N	-170.58	-14.25	25
46	Greenland	SUM	ΓΡΟΙΛΑΝΔΙΑ		B	-38.46	72.58	

Πίνακας 4.3 - L. A. Barrie et al. "A comparison of large-scale atmospheric sulphate aerosol models (COSAM): overview and highlights" - Tellus 2001

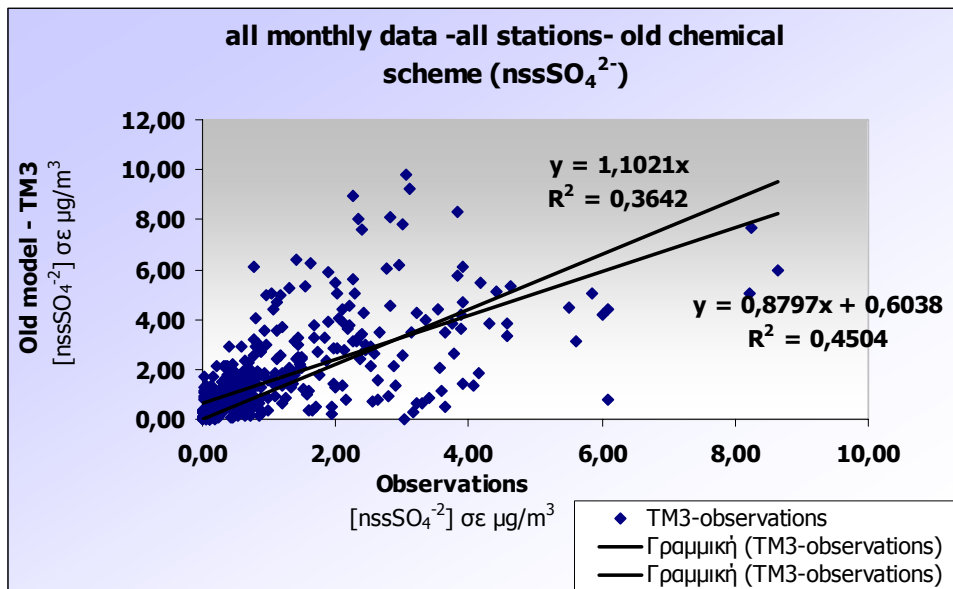
Αναφορικά με το ύψος, είκοσι έξι σταθμοί βρίσκονται σε ύψος από την επιφάνεια της θάλασσας έως τα διακόσια μέτρα, δώδεκα βρίσκονται από τα διακόσια έως τα πεντακόσια μέτρα, τρεις σταθμοί βρίσκονται από εξακόσια έως επτακόσια πενήντα μέτρα, ενώ μόνο τέσσερις αριθμούνται από τα δύο χιλιάδες έως τα τρεις χιλιάδες εξακόσια μέτρα.

Οι μετρήσεις των θειούχων ενώσεων πραγματοποιηθήκαν από τον Ιανουάριο έως το Δεκέμβριο του 1993, με εξαίρεση το σταθμό της Φινοκαλιάς στην Κρήτη όπου οι μετρήσεις έγιναν κατά τη διάρκεια του 1997 ή και του 1998.

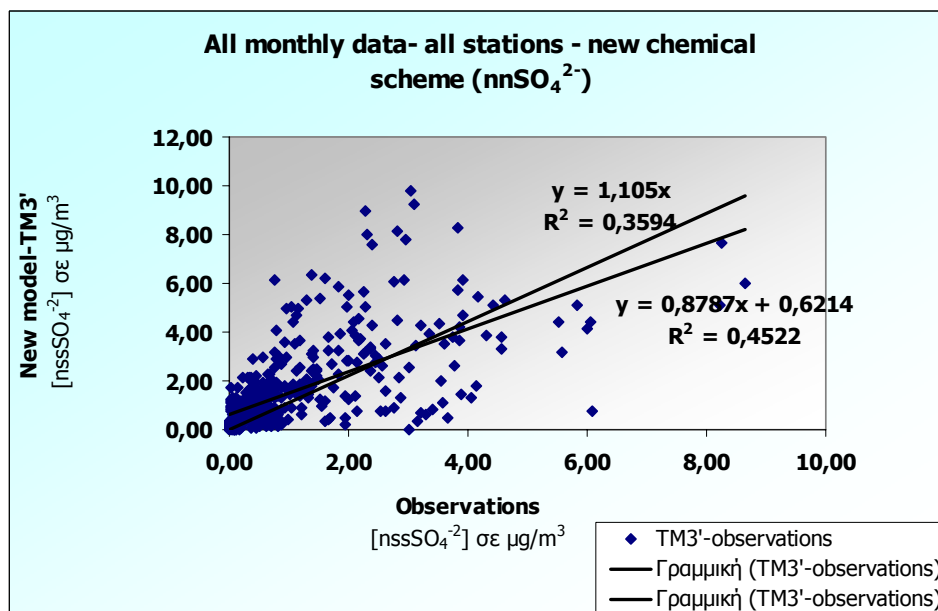
Οι τιμές των θειικών (SO_4^{2-}), του διοξειδίου του θείου (SO_2) και του μεθανοσουλφονικού οξέος (MSA) (τόσο στο μοντέλο όσο και στις μετρήσεις) είναι σε μονάδες $\mu\text{g}/\text{m}^3$, ενώ για το διμεθυλοσουλφίδιο (DMS) οι τιμές είναι σε pptv.

4.3.α ΣΥΝΟΛΙΚΕΣ ΣΥΣΧΕΤΙΣΕΙΣ ΜΟΝΤΕΛΑ (TM3 ΚΑΙ TM3') ΜΕ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΑΝΑ ΕΝΩΣΗ

i) Θειικά ιόντα (SO_4^{2-})



Σχήμα 4.9 - Γραφική παράσταση (διασπορά των σημείων) των τιμών των θειικών $\mu\text{g}/\text{m}^3$ όπως προσομοιώνονται από το αρχικό μοντέλο μεταφοράς και χημείας TM3 σε σχέση με τις μετρήσεις σε σταθμούς ανά τον κόσμο.

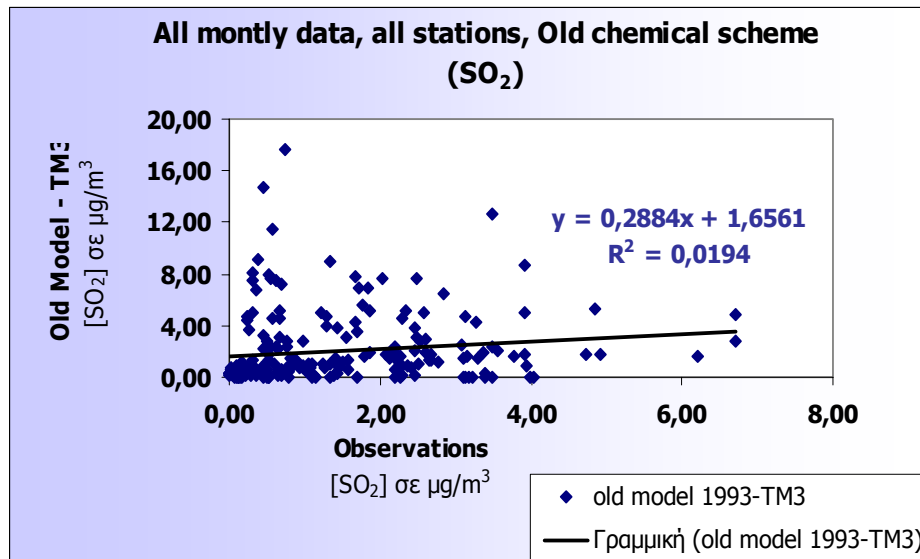


Σχήμα 4.10 - Γραφική παράσταση (διασπορά των σημείων) των τιμών των θειικών $\mu\text{g}/\text{m}^3$ όπως προσομοιώνονται από το βελτιωμένο μοντέλο μεταφοράς και χημείας TM3' σε σχέση με τις μετρήσεις σε σταθμούς ανά τον κόσμο.

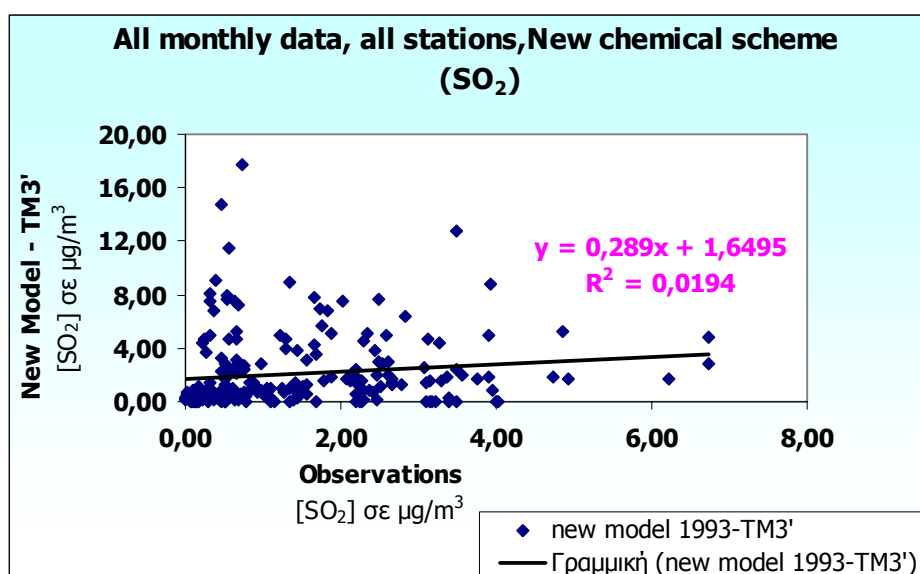
Όπως παρατηρούμε από τις γραφικές παραστάσεις και τους συντελεστές συσχέτισης (R), κατά τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων των θειικών, δεν προέκυψαν ουσιαστικές

διαφορές (από R: 0,6711 για το TM3, καταλήξαμε σε R: 0,6724 για το TM3') κατά τη μετάβαση μας από την παλιά παραμετροποίηση της χημείας στη νέα. Αυτό σημαίνει ότι τα αποτελέσματα του μοντέλου δεν παρουσίασαν σημαντική βελτίωση (δηλαδή δεν προσομοιώθηκαν οι μετρηθείσες τιμές) από την εξέλιξη του TM3 σε TM3'.

ii) Διοξείδιο του θείου (SO₂)



Σχήμα 4.11 - Γραφική παράσταση (διασπορά των σημείων) των τιμών του SO₂ όπως προσομοιώνονται από το αρχικό μοντέλο μεταφοράς και χημείας TM3 σε σχέση με τις μετρήσεις σε σταθμούς ανά τον κόσμο.

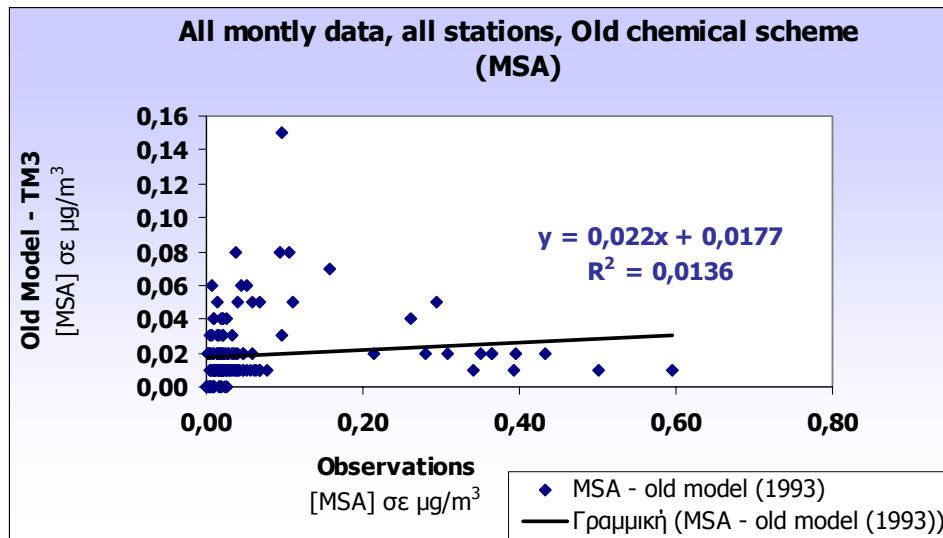


Σχήμα 4.12 - Γραφική παράσταση (διασπορά των σημείων) των τιμών του SO₂ όπως προσομοιώνονται από το βελτιωμένο μοντέλο μεταφοράς και χημείας TM3' σε σχέση με τις

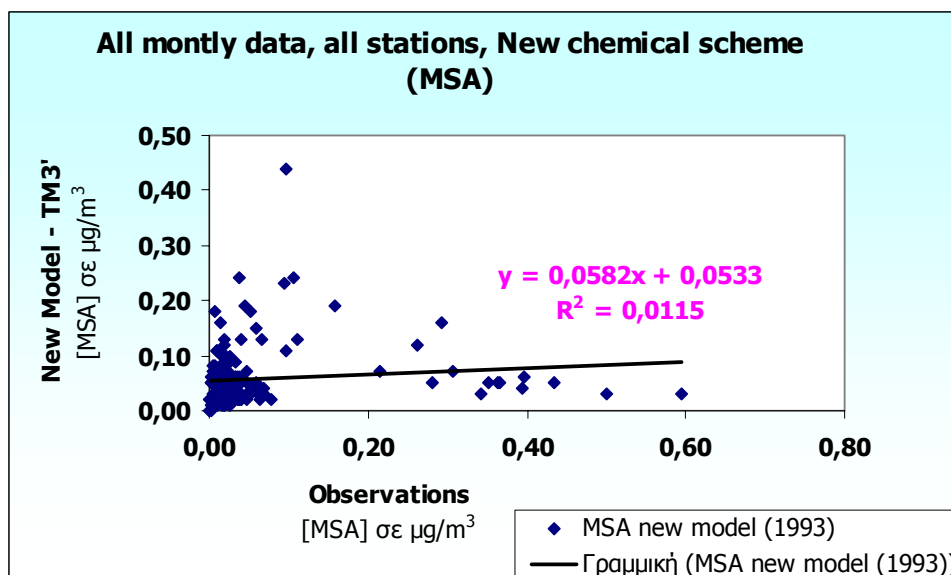
μετρήσεις σε 46 σταθμούς στον κόσμο.

Όπως και στην περίπτωση των θεικών, έτσι και για το SO₂ δεν προέκυψαν ουσιαστικές διαφορές κατά τη μετάβαση από την παλιά έκδοση του μοντέλου (TM3) στη νέα (TM3'), το R (συντελεστής συσχέτισης) είναι το ίδιο (0.1393) και για τις δύο εκδόσεις του μοντέλου.

iii) Μεθανοσουλφονικό ανιόν (MSA)



Σχήμα 4.13 - Γραφική παράσταση (διασπορά των σημείων) των τιμών του όπως προσομοιώνονται από το αρχικό μοντέλο μεταφοράς και χημείας TM3 σε σχέση με τις μετρήσεις σε σταθμούς ανά τον κόσμο.

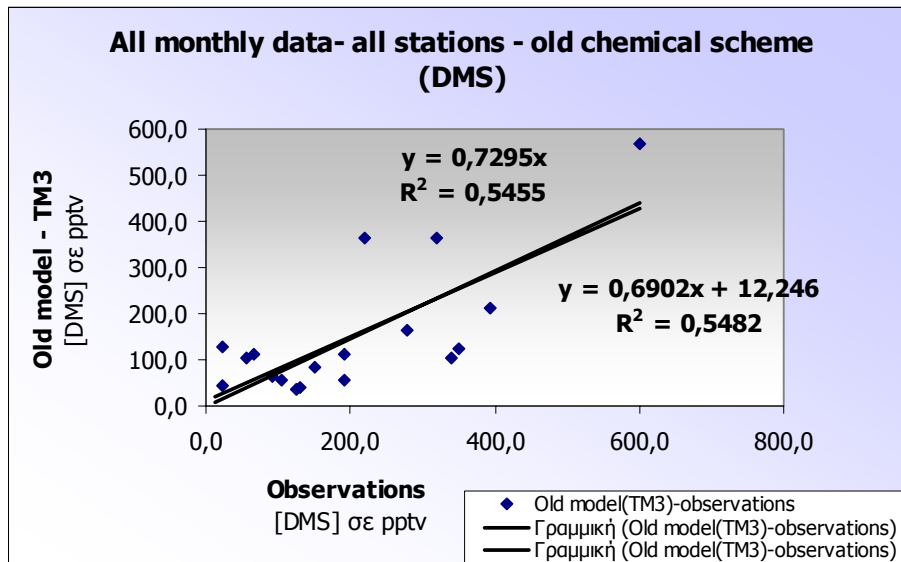


Σχήμα 4.14 - Γραφική παράσταση (διασπορά των σημείων) των τιμών του όπως προσομοιώνονται από το βελτιωμένο μοντέλο μεταφοράς και χημείας TM3' σε σχέση με τις μετρήσεις σε 46 σταθμούς στον κόσμο.

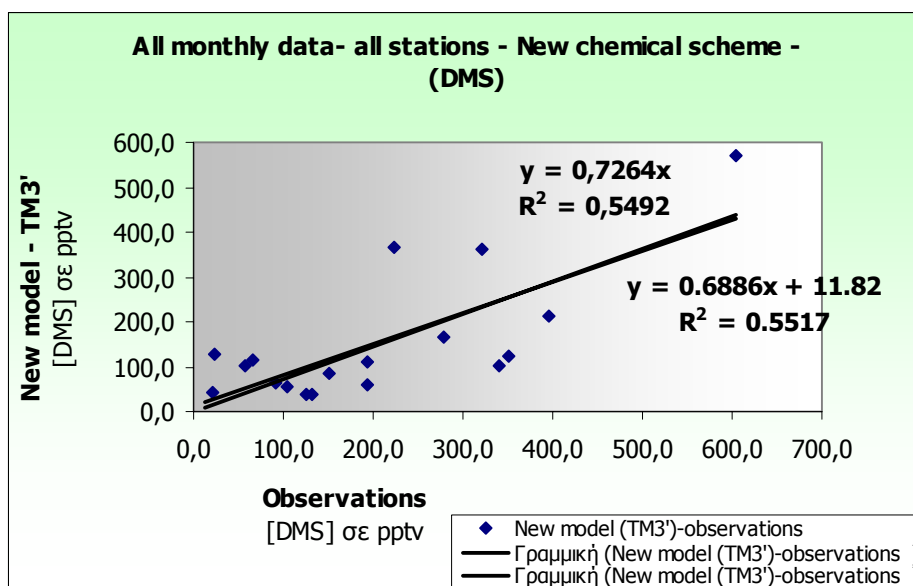
Παρατηρούμε ότι για την περίπτωση του μεθανοσουλφονικού οξέος δεν προέκυψαν

ουσιαστικές διαφορές κατά τη βελτίωση του παλιού μοντέλου (TM3) στη νέα του μορφή (TM3'), το R (συντελεστής συσχέτισης) από 0,1166 έγινε 0,1072.

iv) Διμεθυλοσουλφίδιο (DMS)



Σχήμα 4.15 - Γραφική παράσταση (διασπορά των σημείων) των τιμών του DMS όπως προσομοιώνονται από το βελτιωμένο μοντέλο μεταφοράς και χημείας TM3 σε σχέση με τις μετρήσεις σε σταθμούς ανά τον κόσμο.



Σχήμα 4.16 - Γραφική παράσταση (διασπορά των σημείων) των τιμών του DMS όπως προσομοιώνονται από το αρχικό μοντέλο μεταφοράς και χημείας TM3 σε σχέση με τις μετρήσεις σε σταθμούς ανά τον κόσμο.

Στην περίπτωση του διμεθυλοσουλφιδίου βλέπουμε ότι όπως και στο MSA δεν προέκυψαν ουσιαστικές διαφορές κατά τη βελτίωση του παλιού μοντέλου (TM3) στη νέα του μορφή (TM3'), το R (συντελεστής συσχέτισης) ελάχιστα τροποποιήθηκε.

ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΓΙΑ ΤΑ ΜΟΝΤΕΛΑ TM3 & TM3' (nss SO₄²⁻)

ΣΤΑΘΜΟΙ ΒΟΡΕΙΟΥ ΗΜΙΣΦΑΙΡΙΟΥ					TM3				TM3'			
A/A	ΟΝΟΜΑΤΑ ΣΤΑΘΜΩΝ	ΓΕΩΓΡ. ΜΗΚΟΣ	ΓΕΩΓΡΑΦ. ΠΛΑΤΟΣ	ΥΨΟΣ (m)	a (slope)	b (intercept)	R ²	R	a	b	R ²	R
1	Algoma	-84.37	47.03	411.0	0.3324	0.4983	0.2225	0.4717	0.3434	0.4586	0.2338	0.4835
2	<i>Alert</i>	-62.50	82.47	210.0	-0.0285	0.1024	0.0708	0.2662	-0.0048	0.0684	0.0035	0.0589
3	Barbados Tower	-59.43	13.17	3.0	0.4854	-0.0492	0.6837	0.8269	0.4675	-0.0550	0.6714	0.8194
4	Bermuda East+West	-65.27	32.32	30.0	0.1415	0.5675	0.0454	0.2130	0.1435	0.5578	0.0470	0.2168
5	Brigantine	-74.43	39.45	5.0	1.6894	-3.0794	0.7479	0.8648	1.6906	-3.0945	0.7475	0.8646
6	Jungfrauoch	7.98	46.55	3573.0	1.2814	1.6057	0.3338	0.5777	1.2696	1.6095	0.3300	0.5745
7	Cheju	126.48	33.52	20.0	0.0324	2.8433	0.0092	0.0960	0.0329	2.8221	0.0093	0.0964
8	Chapais	-74.97	49.82	381.0	0.0385	0.6091	0.0984	0.3137	0.0373	0.6012	0.0939	0.3064
9	<i>Denali NP</i>	-148.97	63.72	658.0	0.0292	0.0824	0.0078	0.0885	0.0397	0.0621	0.0243	0.1560
10	Exp. Lakes	-93.72	49.65	369.0	0.3692	0.1117	0.6286	0.7928	0.3714	0.0784	0.6477	0.8048
11	La Cartuga	-3.60	37.20	720.0	0.3651	-0.4785	0.8044	0.8969	0.3629	-0.4762	0.8048	0.8971
12	<i>Ester</i>	-110.20	51.67	707.0	-0.0645	0.5237	0.0132	0.1150	-0.0286	0.4608	0.0030	0.0546
13	La Crouzille	1.27	45.83	497.0	0.0334	2.5982	0.0083	0.0909	0.0343	2.5824	0.0088	0.0937
14	Eskdalemuir	-3.20	55.32	243.0	0.5010	0.2439	0.3290	0.5736	0.5048	0.2199	0.3378	0.5812
15	<i>Heimaey</i>	-20.15	63.25	100.0	0.1151	0.0799	0.2036	0.4512	0.1236	0.0570	0.2618	0.5117
16	Izania	16.48	28.30	2367.0	1.7751	1.1190	0.1343	0.3664	1.7722	1.1154	0.1344	0.3666
17	Kejimkujik	-65.27	44.43	127.0	1.4702	-1.0032	0.5946	0.7711	1.4758	-1.0241	0.5970	0.7727
18	Mace Head	-9.90	53.33	100.0	0.1796	0.3798	0.1443	0.3799	0.1874	0.3507	0.1592	0.3990
19	Midway	-177.35	28.22	15.0	0.1235	0.1450	0.4936	0.7025	0.1285	0.1262	0.5536	0.7440
20	Mauna Loa	-155.58	19.53	3397.0	0.5539	0.5271	0.1910	0.4371	0.5543	0.5146	0.1991	0.4462
21	Jergul	24.60	69.40	255.0	0.2456	0.1111	0.1477	0.3844	0.2471	0.0950	0.1563	0.3953
22	<i>Spitzbergen</i>	11.88	78.90	474.0	0.0255	0.1314	0.0089	0.0942	0.0499	0.0903	0.0640	0.2529
23	Skreaadalen	6.72	58.82	475.0	0.6944	0.1084	0.5331	0.7301	0.6997	0.0874	0.5413	0.7357
24	<i>Nord</i>	-17.50	81.43	0.0	-0.0131	0.0799	0.0219	0.1480	0.0037	0.0604	0.0027	0.0516
25	Oahu, Hawaii	-157.70	21.33	17.0	0.1488	0.5821	0.0312	0.1766	0.1562	0.5661	0.0358	0.1891

26	Okefenokee	-81.12	30.73	38.0	1.4123	-1.5864	0.3649	0.6040	1.4111	-1.5914	0.3646	0.6038
27	Okinawa	128.25	26.92	23.0	0.0006	2.0552	0.0000	0.0013	-0.0002	2.0467	0.0000	0.0004
28	Pinnacles	-121.15	36.48	317.0	0.4311	-0.0413	0.7878	0.8876	0.4043	-0.0380	0.7713	0.8782
29	Redwood	-124.07	41.55	232.0	0.4455	0.0993	0.3898	0.6243	0.4210	0.0904	0.3671	0.6059
30	Saturna	-123.13	48.78	178.0	0.4591	-0.0954	0.5476	0.7400	0.4368	-0.0817	0.5074	0.7123
31	Bredkaelen	15.33	63.85	404.0	0.3797	0.1777	0.2248	0.4741	0.3851	0.1603	0.2317	0.4813
32	Summit	-38.80	73.30	3190.0	0.5633	-0.0669	1.0000	1.0000	0.5633	-0.0769	1.0000	1.0000
33	Finokalia(1997)	25.67	35.33	150.0	0.6968	-0.3569	0.7104	0.8429	0.6971	-0.3646	0.7119	0.8438
34	Finokalia(1998)	25.67	35.33	150.0	0.6974	-0.0796	0.6269	0.7918	0.6987	-0.0909	0.6298	0.7936
35	Greenland	-38.46	72.58		0.3997	-0.0107	0.9705	0.9852	0.3997	-0.0207	0.9705	0.9852
	ΣΤΑΘΜΟΙ ΝΟΤΙΟΥ ΗΜΙΣΦΑΙΡΙΟΥ				TM3				TM3'			
A/A	ΟΝΟΜΑΤΑ ΣΤΑΘΜΩΝ	ΓΕΩΓΡ. ΜΗΚΟΣ	ΓΕΩΓΡΑΦ. ΠΛΑΤΟΣ	ΥΨΟΣ (m)	a (slope)	b (intercept)	R²	R	a	b	R²	R
1	Cape Grim	144.68	-40.68	94.0	0.3076	0.1701	0.1161	0.3407	0.1955	0.1519	0.0713	0.2670
2	Chatham Islands	-176.50	-43.92	20.0	0.3240	0.1051	0.5163	0.7185	0.2171	0.0929	0.5081	0.7128
3	Cape Point	18.47	-33.80	50.0	0.1032	0.1172	0.0537	0.2318	0.1739	0.0306	0.2235	0.4727
4	Mawson	-62.50	-67.60	20.0	0.8865	-0.0562	0.8110	0.9005	0.4400	-0.0293	0.8114	0.9008
5	Mount Pleasant	-60.00	-51.75	200.0	0.1805	0.0356	0.2216	0.4707	0.0928	0.0341	0.1689	0.4110
6	Norfolk	167.98	-29.08	20.0	0.2606	0.1335	0.4827	0.6948	0.2279	0.1097	0.4957	0.7041
7	Palmer Station	-64.05	-64.92	20.0	0.6245	-0.0104	0.8044	0.8969	0.2963	-0.0042	0.8400	0.9165
8	Reunion (Piton St.Rose)	55.83	-21.17	50.0	0.0407	0.1380	0.0238	0.1544	0.0335	0.1184	0.02245	0.14983
9	American Samoa	-170.58	-14.25	25.0	-0.0716	0.1020	0.1663	0.4078	-0.0661	0.0888	0.1943	0.4408
10	Invercargill	168.35	-46.43	30.0	0.1992	0.0595	0.2437	0.4937	0.1455	0.0456	0.3352	0.5789
11	Amsterdam Isl	77.30	-37.50	150								
12	Crozet	51.00	-46.00	150								

Πίνακας 4.4 – Συγκριτικός πίνακας SO_4^{2-} (με συντελεστές από στατιστική επεξεργασία: a,b,R²,R) που προέρχονται από τα μοντέλα TM3 και TM3'.

Όπως βλέπουμε από τον πίνακα 4.4, όπου καταγράφεται αναλυτικά ανά σταθμό οι τιμές της κλίσης (a: slope), της αναχαίτισης (b: intercept), του τετραγώνου του συντελεστή συσχέτισης (R^2) και του συντελεστή συσχέτισης (R) για τις τιμές των SO_4^{2-} που προκύπτουν ανά έτος και ανά σταθμό τόσο με τη χρήση του μοντέλου TM3 όσο και με του TM3', δεν υπάρχουν ουσιαστικές αλλαγές για τους περισσότερους σταθμούς κατά τη μετάβαση από το παλιό μοντέλο (TM3) στο βελτιωμένο (TM3'), λόγω του ότι δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές στο συντελεστή συσχέτισης R.

Μόνο σε 6 σταθμούς: Alert, Denali NP, Ester, Heimaey, Spitzbergen και, Nord (αναγράφονται σε πλάγια γραφή – *italics* και μαρκάζονται με κόκκινο) στο σύνολο των 35 του βορείου ημισφαιρίου (όπου μετρούνται οι τιμές των θεικών στην ατμόσφαιρα) υπάρχει διαφορά στο συντελεστή συσχέτισης η οποία κυμαίνεται κατά απόλυτη τιμή από 0.06 έως 0.2. Και από τους σταθμούς αυτούς μόνο στον Denali NP και στον Spitzbergen, παρατηρήθηκε αύξηση του συντελεστή συσχέτισης κατά τη μετάβαση από το αρχικό μοντέλο στο βελτιωμένο. Αξίζει να σημειωθεί ότι και οι έξι αυτοί σταθμοί που καταγράφηκαν βρίσκονται κατά κύριο λόγο στο βόρειο τμήμα του βόρειου ημισφαιρίου (Αλάσκα, Αρκτική και Καναδά).

Αναφορικά με το νότιο ημισφαίριο, όπου έγινε ανάλογη ανάλυση παρατηρήθηκε (πίνακας 4.4) ότι μόνο στους σταθμούς Cape Point και Invercargill στο σύνολο των 12 του νότιου ημισφαιρίου υπάρχει διαφορά στο συντελεστή συσχέτισης η οποία κυμαίνεται κατά απόλυτη τιμή από 0.07 έως 0.24 κατά τη μετάβαση από το TM3 στο TM3'. Μάλιστα στους Cape Point και Invercargill η διαφορά αυτή στο R έδειξε καλύτερη προσέγγιση των τιμών του μοντέλου TM3' στις πραγματικές τιμές.

ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΓΙΑ ΤΑ ΜΟΝΤΕΛΑ TM3 & TM3' (SO ₂)												
ΣΤΑΘΜΟΙ ΒΟΡΕΙΟΥ ΗΜΙΣΦΑΙΡΙΟΥ					TM3				TM3'			
A/A	ΟΝΟΜΑΤΑ ΣΤΑΘΜΩΝ	ΓΕΩΓΡΑΦ. ΜΗΚΟΣ	ΓΕΩΓΡ. ΠΛΑΤΟΣ	ΥΨΟΣ (m)	a (slope)	B (intercept)	R ²	R	a	b	R ²	R
1	Algoma	-84.37	47.03	411.00	0.2136	0.9428	0.4061	0.6373	0.2144	0.9361	0.4093	0.6398
2	Jungfrauoch	7.98	46.55	3573.00	19.5708	-0.5344	0.4544	0.6741	19.5818	-0.5415	0.4545	0.6742
3	Chapais	-74.97	49.82	381.00	3.5181	-0.8468	0.7599	0.8717	3.5128	-0.8477	0.7598	0.8716
4	<i>Denali NP</i>	<i>-148.97</i>	<i>63.72</i>	<i>658.00</i>	<i>0.0650</i>	<i>0.0787</i>	<i>0.0865</i>	<i>0.2942</i>	<i>0.0717</i>	<i>0.0709</i>	<i>0.1256</i>	<i>0.3545</i>
5	Exp. Lakes	-93.72	49.65	369.00	0.4310	0.1827	0.8935	0.9452	0.4300	0.1831	0.8895	0.9431
6	Ester	-110.20	51.67	707.00	0.8423	0.1173	0.8551	0.9247	0.8425	0.1152	0.8519	0.9230
7	La Crouzille	1.27	45.83	497.00	1.1317	2.9703	0.1156	0.3400	1.1353	2.9571	0.1162	0.3409
8	Eskdalemuir	-3.20	55.32	243.00	0.4647	3.9686	0.1456	0.3816	0.4659	3.9587	0.1460	0.3821
9	Kejimkujik	-65.27	44.43	127.00	1.0358	1.9949	0.8365	0.9146	1.0358	1.9882	0.8385	0.9157
10	Jergul	24.60	69.40	255.00	0.1793	-0.0006	0.7063	0.8404	0.1801	-0.0036	0.7066	0.8406
11	<i>Spitzbergen</i>	<i>11.88</i>	<i>78.90</i>	<i>474.00</i>	<i>0.0259</i>	<i>0.0526</i>	<i>0.0974</i>	<i>0.3121</i>	<i>0.0430</i>	<i>0.0201</i>	<i>0.2893</i>	<i>0.5379</i>
12	Skreaadalen	6.72	58.82	475.00	0.3720	1.2387	0.1627	0.4034	0.3764	1.2284	0.1665	0.4081
13	Okefenokee	-81.12	30.73	38.00	-0.6555	7.4369	0.0188	0.1372	-0.6571	7.4336	0.0189	0.1376
14	Pinnacles	-121.15	36.48	317.00	0.9255	0.3223	0.5145	0.7173	0.8990	0.3192	0.5039	0.7099
15	Redwood	-124.07	41.55	232.00	15.7164	0.1381	0.3685	0.6070	15.5021	0.1329	0.3722	0.6101
16	Saturna	-123.13	48.78	178.00	0.2114	0.6618	0.5043	0.7101	0.2136	0.6491	0.5092	0.7136
17	Bredkaelen	15.33	63.85	404.00	0.5454	0.3343	0.4080	0.6388	0.5468	0.3329	0.4086	0.6392
18	Finokalia(1997)	25.67	35.33	150.00	0.2861	1.1474	0.1302	0.3608	0.2846	1.1424	0.1290	0.3591
ΣΤΑΘΜΟΙ ΝΟΤΙΟΥ ΗΜΙΣΦΑΙΡΙΟΥ					TM3				TM3'			
A/A	ΟΝΟΜΑΤΑ ΣΤΑΘΜΩΝ	ΓΕΩΓΡΑΦ. ΜΗΚΟΣ	ΓΕΩΓΡ. ΠΛΑΤΟΣ	ΓΕΩΓΡΑΦ. ΥΨΟΣ (m)	a (slope)	b (intercept)	R ²	R	a	b	R ²	R
1	Amsterdam Isl	77.30	-37.50	150	0.2278	0.0114	0.4568	0.6759	0.1678	0.0075	0.4243	0.6514
2	Crozet	51.00	-46.00	150	1.3638	0.0107	0.0645	0.2540	0.7248	0.0088	0.0710	0.2665

Πίνακας 4.5 – Συγκριτικός πίνακας SO₂ (με συντελεστές από στατιστική επεξεργασία: a, b, R², R) που προέρχονται από τα μοντέλα TM3 και TM3'.

Όπως βλέπουμε από τον πίνακα 4.5, όπου καταγράφονται αναλυτικά ανά σταθμό οι τιμές των: a: slope, b: intercept, του R^2 και του συντελεστή συσχέτισης (R) για τις τιμές των SO_2 που προκύπτουν ανά έτος, ανά σταθμό με τη χρήση των μοντέλων TM3 και 'TM3', δεν παρατηρούνται ουσιαστικές αλλαγές για τους περισσότερους σταθμούς κατά τη μετάβαση από το παλιό μοντέλο στο βελτιωμένο, λόγω του ότι δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές στο συντελεστή συσχέτισης R.

Μόνο σε 2 σταθμούς (Denali NP και Spitzbergen) στο σύνολο των 18 του βορείου ημισφαιρίου (όπου μετρούνται οι τιμές του SO_2 στην ατμόσφαιρα) υπάρχει διαφορά στο συντελεστή συσχέτισης (και μάλιστα αύξηση του κατά τη μετάβαση από το αρχικό μοντέλο στο βελτιωμένο) η οποία κυμαίνεται κατά απόλυτη τιμή από 0,06 έως 0,22. Πρέπει να αναφερθεί ότι για τους σταθμούς αυτούς καταγράφηκαν ανάλογες παρατηρήσεις και πριν κατά τη μελέτη των θειικών.

ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΓΙΑ ΤΑ ΜΟΝΤΕΛΑ TM3 & TM3' (MSA)												
ΣΤΑΘΜΟΙ ΒΟΡΕΙΟΥ ΗΜΙΣΦΑΙΡΙΟΥ					TM3				TM3'			
A/A	ΟΝΟΜΑΤΑ ΣΤΑΘΜΩΝ	ΓΕΩΓΡ. ΜΗΚΟΣ	ΓΕΩΓΡ. ΠΛΑΤΟΣ	ΥΨΟΣ (m)	a (slope)	b (intercept)	R ²	R	a	b	R ²	R
1	Barbados Tower	-59.43	13.17	3.00	1.2078	0.0042	0.2129	0.4615	3.0014	0.0192	0.2109	0.4592
2	Bermuda East+West	-65.27	32.32	30.00	0.1219	0.0047	0.2783	0.5276	0.3899	0.0116	0.5565	0.7460
3	Cheju	126.48	33.52	20.00	0.1330	0.0021	0.4161	0.6451	0.1418	0.0152	0.2804	0.5295
4	Heimaey	-20.15	63.25	100.00	0.4644	0.0011	0.8531	0.9237	1.1962	0.0070	0.8605	0.9276
5	Midway	-177.35	28.22	15.00	-0.4101	0.0212	0.5086	0.7131	-1.1235	0.0612	0.4248	0.6518
6	Oahu, Hawaii	-157.70	21.33	17.00	-0.1658	0.0196	0.2310	0.4806	-0.5640	0.0599	0.3673	0.6061
7	Okinawa	128.25	26.92	23.00	0.6213	-0.0060	0.4867	0.6976	0.9055	0.0014	0.3759	0.6131
8	Finokalia(1997)	25.67	35.33	150.00	0.2187	0.0078	0.0664	0.2577	0.3492	0.0317	0.0278	0.1668
9	Finokalia (1998)	25.67	35.33	150.00	0.2087	0.0075	0.0976	0.3125	0.3336	0.0311	0.0410	0.2024
10	Greenland	-38.46	72.58		-3.9216	0.0352	0.9060	0.9518	-13.0864	0.1164	0.7760	0.8809
ΣΤΑΘΜΟΙ ΝΟΤΙΟΥ ΗΜΙΣΦΑΙΡΙΟΥ					TM3				TM3'			
A/A	ΟΝΟΜΑΤΑ ΣΤΑΘΜΩΝ	ΓΕΩΓΡ. ΜΗΚΟΣ	ΓΕΩΓΡ. ΠΛΑΤΟΣ	ΥΨΟΣ (m)	a (slope)	b (intercept)	R ²	R	a	b	R ²	R
1	Norfolk Is	167.98	-29.08	20.00	-0.7081	0.0446	0.3076	0.5546	-2.0513	0.1362	0.3039	0.5513
2	Amsterdam Isl	77.30	-37.50	150.00	-0.0983	0.0564	0.7808	0.8836	-0.3174	0.1727	0.8154	0.9030
3	Crozet	51.00	-46.00	150.00	-0.1965	0.1015	0.6189	0.7867	-0.5792	0.3017	0.6296	0.7935
4	American Samoa	-170.58	-14.25	25.00	0.1064	0.0148	0.0120	0.1094	0.7447	0.0358	0.0581	0.2410

Πίνακας 4.6 – Συγκριτικός πίνακας MSA (με συντελεστές από στατιστική επεξεργασία: a,b,R²,R) που προέρχονται από τα μοντέλα TM3 και TM3'.

Παρατηρώντας τον πίνακα 4.6, βλέπουμε ότι επτά σταθμοί (Bermuda East + West, Cheju, Midway, Oahu - Hawaii, Okinawa, Finokalia, Greenland) στους εννέα σταθμούς του βόρειου ημισφαιρίου όπου υπάρχουν καταγεγραμμένες τιμές (μετρήσεων) για το μεθανοσουλφονικό οξύ, παρουσιάζουν διαφορά στο συντελεστή συσχέτισης (από 0,06 έως 0,21) κατά την αλλαγή του μοντέλου (από TM3 σε TM3'). Μάλιστα στο σταθμό Bermuda και Oahu παρατηρήθηκε αύξηση του συντελεστή συσχέτισης κατά τη μετάβαση από το αρχικό μοντέλο στο βελτιωμένο. Με μοναδική εξαίρεση το σταθμό Greenland, όλοι οι υπόλοιποι από τους προαναφερμένους σταθμούς ανήκουν στην εύκρατη ζώνη (γεωγραφικό πλάτος από 21.33 έως 35.33).

Στο νότιο ημισφαίριο μόνο στο σταθμό American Samoa παρατηρήθηκε διαφορά στο συντελεστή συσχέτισης (και μάλιστα αύξηση του κατά τη μετάβαση από το παλιό μοντέλο στο νέο).

Κατά τη μελέτη του DMS, όπως βλέπουμε και στον πίνακα 4.7 δεν παρατηρήθηκαν ουσιαστικές αλλαγές κατά τη βελτίωση του μοντέλου από την αρχική του μορφή (TM3) στην τελική (TM3'), αφού ο συντελεστής συσχέτισης ελάχιστα διαφοροποιήθηκε.

ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΓΙΑ ΤΑ ΜΟΝΤΕΛΑ TM3 & TM3' (DMS)												
ΣΤΑΘΜΟΙ ΒΟΡΕΙΟΥ ΗΜΙΣΦΑΙΡΙΟΥ					TM3				TM3'			
A/A	ΟΝΟΜΑΤΑ ΣΤΑΘΜΩΝ	ΓΕΩΓΡΑΦ. ΜΗΚΟΣ	ΓΕΩΓΡΑΦ. ΠΛΑΤΟΣ	ΥΨΟΣ (m)	a (slope)	b (intercept)	R ²	R	a	b	R ²	R
1	Finokalia (1998)	25.67	35.33	150.00	1.6679	-6.1660	0.1469	0.3832	1.6680	-6.1020	0.1468	0.3831
ΣΤΑΘΜΟΙ ΝΟΤΙΟΥ ΗΜΙΣΦΑΙΡΙΟΥ					TM3				TM3'			
A/A	ΟΝΟΜΑΤΑ ΣΤΑΘΜΩΝ	ΓΕΩΓΡΑΦ. ΜΗΚΟΣ	ΓΕΩΓΡΑΦ. ΠΛΑΤΟΣ	ΥΨΟΣ (m)	a (slope)	b (intercept)	R ²	R	a	b	R ²	R
1	Amsterdam Isl	77.30	-37.50	150	1.2840	89.7710	0.6659	0.8160	1.2953	90.1189	0.6688	0.8178
2	Cape Grim	144.68	-40.68	94.00	58.1641	41.8521	0.7546	0.8687	59.6635	41.1124	0.7587	0.8710

Πίνακας 4.7– Συγκεντρωτικός πίνακας DMS (με συντελεστές από στατιστική επεξεργασία: a,b,R²,R) που προέρχονται από τα μοντέλα TM3 και TM3'.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

5.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην προσπάθεια μας να προσομοιώσουμε καλύτερα τις τιμές μετρήσεων θειούχων ενώσεων για διάφορους σταθμούς στον κόσμο, εξετάσαμε κατά πόσο η βελτίωση ενός γνωστού υφιστάμενου μαθηματικού μοντέλου μεταφοράς και χημείας παγκόσμιας εμβέλειας του TM3 (το οποίο, όπως έχει αναφερθεί, είναι ένα τρισδιάστατο μη συζευγμένο ή off line παγκόσμιας κλίμακας μοντέλο μεταφοράς και χημείας) σε TM3', θα μπορούσε να συμβάλει προς το στόχο αυτό.

Σε γενικές γραμμές, οι προσομοιώσεις των θειικών και του διοξειδίου του θείου από τα δύο μοντέλα συμφωνούν κατά $\pm 20\%$ με τις μετρήσεις ανά τον κόσμο ενώ για τις άλλες θειούχες ενώσεις τα μοντέλα είναι λιγότερο επιτυχή. Επιπλέον σε άλλες περιοχές επιτυγχάνεται καλύτερη και σε άλλες χειρότερη προσομοίωση.

Έχοντας υπ' όψη μας πια όλα τα δεδομένα που προέκυψαν από το προηγούμενο κεφάλαιο (4) παρατηρούμε ότι στην περίπτωση των θειικών το TM3 προέβλεψε επιτυχώς με 95% ποσοστό βεβαιότητας το 53% των μετρήσεων. Συγκεκριμένα για τους σταθμούς που βρίσκονται στο βόρειο ημισφαίριο το ποσοστό αυτό (επιτυχής πρόβλεψης) ανεβαίνει στο 54% ενώ πέφτει στο 50% για τους σταθμούς που ανήκουν στο νότιο ημισφαίριο.

Αναλυτικότερα, διαπιστώνεται υπερεκτίμηση των αρχικών αποτελεσμάτων στο 13% των σταθμών του βορείου ημισφαιρίου. Ενώ αν κάνουμε κάποια επιμέρους ανάλυση ανά περιοχή ή ήπειρο στον παγκόσμιο χάρτη, θα δούμε ότι στην Αφρική το μοντέλο αποτυγχάνει να προσομοιώσει τις μετρήσεις, σε αντίθεση με την κεντρική Αμερική που το ποσοστό επιτυχίας έφτανε στο 80% των περιπτώσεων και στο 71% για τους σταθμούς των Ηνωμένων Πολιτειών της ίδιας ηπείρου. Ενδιαφέρον αποτελεί το γεγονός ότι το ποσοστό επιτυχούς πρόβλεψης φτάνει το 100% στην Ανταρκτική, ενώ

πέφτει στο 67% τόσο στην Ευρώπη όσο και στην Αυστραλία και μειώνεται ακόμη περισσότερο στη Γροιλανδία (40%), για να μηδενιστεί στους σταθμούς της Ιαπωνίας.

Τέλος πρέπει να αναφερθεί ότι παρατηρήθηκε υπερεκτίμηση των αποτελεσμάτων στο 60% των σταθμών που βρίσκονται στον Ειρηνικό ωκεανό.

Αν προσπαθήσουμε να ομαδοποιήσουμε τα αποτελέσματα κατά τη μελέτη του διοξειδίου του θείου (SO_2) θα καταλήξουμε στα παρακάτω: Στο σύνολο των είκοσι σταθμών όπου συγκρίνονται οι τιμές του μοντέλου με τις μετρήσεις, η επιτυχής πρόβλεψη έφτασε, με ποσοστό βεβαιότητας 95%, στο ποσοστό των 60%. Παρατηρήθηκε δε υπερεκτίμηση στο 36% των σταθμών, ενώ υποεκτιμήθηκαν οι τιμές μοντέλου σε σχέση με τις πραγματικές στο 64% των σταθμών.

Από τις παραπάνω παρατηρήσεις καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η αξιολόγηση των δύο μοντέλων έδειξε ότι η αλλαγή στη περιγραφή της χημείας του θείου στο TM3 δεν επέφερε την αναμενόμενη βελτίωση των προσομοιώσεων. Δηλαδή δεν εξασφαλίστηκε η καλύτερη προσομοίωση των παρατηρήσεων. Περαιτέρω βελτίωση, που σχετίζεται πέρα από τη περιγραφή των χημικών διεργασιών με αυτή των φυσικών διεργασιών, όπως ειπομπές και εναπόθεση των θειούχων ενώσεων, είναι αναγκαία προκειμένου να φτάσουμε στο επιθυμητό αποτέλεσμα.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Andreae M.O., (1990), Ocean-atmosphere interactions in the global biogeochemical sulfur cycle, *Mar. Chem.*, 30, 1-29.

Andreae M.O., Elbert W., Stephen j. de Mora, (1995), Biogenic sulphur emissions and aerosols over the tropical South Atlantic 3. Atmospheric dimethylsulfide, aerosols and cloud condensation nuclei, *Journal of Geophysical Research* 100, 11,335-11,356.

Andreae M.O., and Crutzen P.J., (1997), Atmospheric aerosols: Biochemical sources and role in atmospheric chemistry, *Science*, 276, 1052-1058.

Andres R.J., and Kasgnoc A.D., (1998), A time-averaged inventory of subaerial volcanic sulphur emissions, *J. Geophys. Res.*, 103, 25,251 - 25,261.

Ayers G.P., Bentley S.T., Ivey J.P., Forgan B.W., (1995), Dimethylsulfide in marine air at Cape Grim, 41°S, *Journal of Geophysical Research* 100: 216,013 – 21,021

Bates T.S., Kiene R.P., Wolfe G.V., Matrai P.A., Chavez F.P., Buck K.R., Blomquist R.W., Cuhel R.L., (1994), The cycling of sulfur in surface seawater of the northeast Pacific, *J. Geophys. Res.*, 99, 7835-7843.

Bates T.S., Lamb B.K., Guenther A., Dignon J., Stoiber R.E., (1992) Sulphur emissions to the atmosphere from natural sources, *J. Atmos. Chem.*, 14, 315 – 337.

Barrie L.A., Yi Y., Leaitch W.R., Lohmann U., Kasibhatla P., Roelofs G. J., Wilson J., McGovern F., Benkovitz C., Melieres M.A., Law K., Prospero J., Kritz M., Bergmann D., Bridgeman C., Chin M., Christensen J., Easter R., Feichter J., Jeuken A., Kjellstrom E., Koch D., Rash P. (2001) A Comparison of large – scale atmospheric sulphate aerosol models (COSAM): overview and highlights - *Tellus* 53B, 615-645.

Berresheim H., Wine P.H., Davis D.D., (1995), Sulfur in the atmosphere Composition, Chemistry and Climate of the atmosphere, Ch. 8. 251-307

- Brimblecombe P. and Shooter D., (1986), Photo-oxidation of dimethylsulphide in aqueous solution, *Mar. Chem.*, 19, 343-353
- Bouwman A.F., Lee D.S., Asman W.A.H., Dentener F.J., Hoek K. W.V.D., Olivier J.G.J., (1997). A global high – resolution emission inventory for ammonia, *Global biochem. Cycles*, 11, 561-587.
- Cantoni G. L. and Anderson D. G., (1956), Enzymic cleavage of dimethylpropiothetin by *Polysiphonia lanosa*, *J. Biol. Chem.*, 222, 171-177
- Charlson R. J., Lovelock J.E., Andreae M. O. and Warren S. G., (1987), Oceanic phytoplankton, atmospheric sulfur, cloud albedo and climate, *Nature*, 326, 655-661
- Chin M., Jacob D.J., (1996), Anthropogenic and Natural contributions to tropospheric sulphate: a global model analysis, *Journal of Geophysical Research* 101, 18,691-18,699.
- Claussen M., Lohmann U., Roecknet E., Schulzweida U., (1994) A global data set of land – surface parameters, Tech. Rep. 135, Max Planck Inst. für Meteorol, Hamburg, Germany.
- Dacey J. W. H. and Wakeham S. G., (1986), Oceanic dimethylsulfide: production during zooplankton grazing on phytoplankton, *Science*, 233, 1314-1316.
- Feichter J., Lohmann U., and Schult I., (1997) The atmospheric sulphur cycle in ECHAM-4 and its impact on the shortwave radiation, *Clim. Dyn.*, 13, 235-246.
- Feichter J., Lohmann U., (1999), Can a relation technique be used to validate clouds and sulphur species in a GCM?, *Q.J.R. Meteorol. Soc.*, 125, 1277-1294
- Ganzeveld L., Lelieveld J., Roelofs G.-J., (1994) Dry deposition parametrization of sulphur oxides in a chemistry and general circulation model, *J. Geophys. Res.*, 103, 5679-5694
- Gondwe M., Krol M., Gieskes W., Klaassen W., Baar H., (2003), The contribution of ocean – leaving DMS to the global atmospheric burdens of DMS, MSA, SO₂ and nss SO₄²⁻, *Global Biogeochemical Cycles* 17-2,1056.
- Heimann M., (1995) The global atmospheric tracer model tm2, Tech. Rep. 10,

Dtsch. Klima Rechenzentrum, Modell, Hamburg, Germany.

Houweling S., Dentener F., and Lelieveld J., (1998), The Impact of nonmethane hydrocarbon compounds on tropospheric photochemistry, *J. Geophys. Res.*, *103*, 10,673 – 10,696.

Ishida Y., (1968), Physiological studies on evolution of dimethyl sulfide from unicellular marine algae, *Mem. Coll. Agric., Kyoto University*, *94*, 47-82.

Jeuken A. and Veeffkind J.P., Dentener F. and Metzger S., Robles Gonzales C., (2001), Simulation of the aerosol optical depth over Europe for August 1997 and a comparison with observations, *Journal of Geophysical Research* *106*: 28,295– 28,311

Karsten U., Kuck K., Vogt C. and Kirst G. O., (1996), Dimethylsulfoniopropionate production in phototrophic organisms and its physiological function as a cryoprotectant, In: Kiene R. P., Visscher P. T., Keller M. D. and Kirst G. O. (eds) *Biological and environmental chemistry of DMSP and related sulfonium compounds*, Plenum Press, New York, 143-153.

Kettle, A. J., M. O. Andreae, D. Amouroux, T. W. Andreae, T. S. Bates, H. Berresheim, H. Bingemer, R. Boniforti, M. A. J. Curran, G. R. DiTullio, G. Helas, G. B. Jones, M. D. Keller, et al., (1999), A global database of sea surface dimethylsulfide (DMS) measurements and a procedure to predict sea surface DMS as a function of latitude, longitude and month, *Global Biogeochem. Cycles* *13*, 399-444.

Kiene R.P., Linn L.J., Bruton J.A., (2000), New important role for DMSP in marine microbial communities, *J. Sea Res.*, *43*, 209-224.

Kiene R. P., (1993), Microbial sources and sinks for methylated sulfur compounds in the marine environment, In: Murrell JC Kelly DP (eds) *Microbial growth on C1 compounds*, Intercept, Andover, 15-33

Kiene R. P., (1992), Dynamics of dimethyl sulfide and dimethylsulfoniopropionate in oceanic water samples, *Mar. Chem.*, *37*, 29-52

Kiene R.P., and Bates T.S., (1990), Biological removal of dimethylsulphide from sea water, *Nature*, *345*, 702-705.

Kirst G. O., Thiel C., Wolff H., Nothnagel J., Wanzek M. and Ulmke R., (1991),

Dimethylsulfoniopropionate (DMSP) in ice algae and its possible biological role, *Mar. Chem.*, 35, 381-388

Kirst G. O., (1996), Osmotic adjustment in phytoplankton and macroalgae, In: Kiene R. P., Visscher P. T., Keller M. D. and Kirst G. O. (eds) Biological and environmental chemistry of DMSP and related sulfonium compounds, Plenum Press, New York, 121-129.

Kreidenweis S.M., and Seinfeld J.H., (1988), Nucleation of sulphuric acid – water and methanesulphonic acid – water solution particles: Implications for the atmospheric chemistry of organosulphur species, *Atmos. Environ.*, 22, 283–296.

Leck C., Larrson U., Bagander L. E., Johansson S. and Hajdu S., (1990), Dimethyl sulfide in the Baltic Sea: annual variability in relation to biological activity, *J. Geophys. Res.*, 95, 3353-3363

Ledyard K. M. and Dacey J. W. H., (1996), Kinetics of DMSP-lyase activity in coastal seawater, In: Kiene R. P., Visscher P. T., Keller M. D. and Kirst G. O. (eds) Biological and environmental chemistry of DMSP and related sulfonium compounds, Plenum Press, New York, 325-335.

Lin, X., and Chameides W.L., (1993), CCN formation from DMS oxidation without SO acting as an intermediate, *Geophys. Res. Lett.*, 20, 579-582.

Lovelock J.E., Maggs R.J., and Rasmussen R.A., (1972), Atmospheric dimethyl sulphide and the natural sulphur cycle. *Nature*, 237, 462-463

Lucas D.D., Prinn R.G. (2005) Sensitivities of gas-phase dimethylsulfide oxidation products to the assumed mechanisms in a chemical transport model, *Journal of Geophysical Research* 110, D21312

Malin G., and Kirst G.O., (1997), Algal production of dimethylsulphide and its atmospheric role, *J. Phycol.*, 33, 889-896

Malin G., Turner S. M. and Liss P. S., (1992), Sulfur: the plankton/climate connection, *J. Phycol.*, 28, 590-597.

Maroulis, P., and A. Bandy, (1977), Estimate of the Contribution of Biologically Produced Dimethyl Sulfide to the Global Sulfur Cycle, *Science*, 196, 647-648.

Metzger S., (2000), Gas Aerosol partitioning: A simplified method for global

modelling, Ph.D. thesis, Utrecht, The Netherlands. (Available at <http://pablo.ubu.ruu.nl/profsch/fysst.html>)

Nguyen B.C., (1988), Belviso S., Mihalopoulos N., Gostan J., Nival P. Dimethylsulfide production during natural phytoplanktonic blooms, *Marine Chemistry*, 24, 133-141.

Olivier J., Description of EDGAR version 2.0, Tech. Rep. 771060002, Natl. Inst. Of Public Health and the Environment Bilthoven, the Netherlands, 1996

Olson J., Watts J.A. and Allison L.J., (1983) Carbon in live vegetation of major world ecosystems, Tech. Rep. ORNL 5862, Oak Ridge Natl. Lab., Oak Ridge, Tenn.

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

Pham M., Muller J.-F., Brasseur G. P., Granier C., Megie G., (1995), A three-dimensional study of the tropospheric sulfur cycle, *J. Geophys. Res.*, 100, 26061-26092.

Roelofs G. J., Kasibhatla P., Barrie L.A., Bergmann D., Bridgemann C., Chin M., Christensen J., Easter R., Feichter J., Jeuken A., Kjellstrom E., Koch D., Land C., Lohmann U. and Rash P (2001), Analysis of regional budgets of sulfur species modeled for the COSAM exercise - *Tellus* 53B, 673-694.

Roelofs G.J., Lelieveld, and Ganzeveld L., (1998) Simulation of global sulphate distribution and the influence on effective cloud trop radii with a coupled photochemistry – sulphur cycle model, *Tellus Ser. B*, 50, 224-242.

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

Sciare J., Baboucas E., Kanakidou M., Krischke U., Bardouki H., Mihalopoulos N. (2000), Spatial and temporal variability of atmospheric sulphur-containing gases and particles during the Albatross campaign, *Journal of Geophysical Research* 105-14,433-14,448

Sciare J., Mihalopoulos N., Dentener F.J., (2000). Interannual variability of

atmospheric dimethylsulfide in the southern Indian Ocean, *Journal of Geophysical Research* 105: 26,369 – 26,377

Sciare J., Baboucas E., Hancy R., Mihalopoulos N., Nguyen B.C., (1998), Seasonal variation of dimethylsulfoxide in rainwater at Amsterdam Island in the southern Indian ocean: implications on the biogenic sulfur cycle, *J. Atm. Chem.*, 30, 229-240

Seinfeld, J.H., Pandis S.N., (1998), Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change

Shaw G. E., (1983), Bio-controlled thermostasis involving the sulfur cycle, *Climatic Change*, 5, 297-303.

Shooter D. and Brimblecombe P., (1989), Dimethylsulphide oxidation in the ocean, *Deep Sea Res.*, 36, 577-585

Simo R., and Pedros-Alio C., (1999), Role of vertical mixing in controlling the oceanic production of dimethyl sulphide, *Nature*, 402, 396-398.

Spiro P.A., Jacob D.J. and Logan J.A. (1992), Global inventory of sulfur emissions with 1° x 1° resolution. *J. Geophys. Res.*, 97, 6023-6036

Stefels J., (2000), Physiological aspects of the production and conversion of DMSP in marine algae and higher plants, *J. Sea Res.*, 43, 183-197

Stefels J., Gieskes W. W. C. and Dijkhuizen L., (1996), Intriguing functionality of the production and conversion of DMSP in *Phaeocystis* sp., In: Kiene R. P., Visscher P.T., Keller M.D. and Kirst G.O. (eds) Biological and environmental chemistry of DMSP and related sulfonium compounds, Plenum Press, New York, 305-315.

Steinke M., Daniel C. and Kirst G. O., (1996), DMSP lyase in marine macro and micro algae, In: Kiene R. P., Visscher P. T., Keller M. D. and Kirst G. O. (eds) Biological and environmental chemistry of DMSP and related sulfonium compounds, Plenum Press, New York, 317-324.

Sunda W., Kieber D.J., Kiene R.P., Huntsman S., (2002), An antioxidant function for DMSP and DMS in marine algae, *Nature* 418, 317-320.

Taylor B. F. and Kiene R. P., (1989), Microbial metabolism of dimethyl sulfide, In Saltzman E., Cooper W. J. eds., Biogenic sulfur in the environment, Am.Chem. Soc., Washington, DC, 202-221.

Twomey S., (1971), The composition of cloud nuclei, *J. Atmos. Sci.*, 28, 377-381.

Vairavamurthy A., Andreae M. O. and Iverson R. L., (1985), Biosynthesis of dimethylsulfide and dimethylpropiothetin by *Hymenomonas carterae* in relation to sulfur source and salinity variations, *Limnol. Oceanogr.*, 30, 59-70

Van Aardenne, J. A., Dentener, F. J., Olivier, J. G. J., Klein Goldewijk, C. G. M., and Lelieveld, J., (2001), A 1°x1° resolution data set of historical anthropogenic trace gas emissions for the period 1890-1990, *Glob. Biogeochem. Cyc.*, 15, 909-928.

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

Wakeham S. G. and Dacey J. W. H., (1989), Biogeochemical cycling of dimethylsulfide in marine environments, In Saltzman E., Cooper W. J. eds., Biogenic sulfur in the environment, Am. Chem. Soc., Washington, DC, 152-166.

Whitby, K. T. and B. K. Cantrell. 1975. Atmospheric Aerosols - Characteristics and Measurement. ICESA Conference Proceedings, IEEE #75-CH 1004-1 ICESA, paper 29-1, 6 pp.

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

Κανακίδου Μ., (2002) Σημειώσεις μαθήματος «Υπολογιστική Χημεία Περιβάλλοντος». Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας.

Μιχαλόπουλος Ν., (2005), Σημειώσεις μαθήματος «Ατμοσφαιρική Χημεία». Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας.

Μπάμπουκας Ε., (2000), Χωρική, εποχική και διαχρονική διακύμανση όξινων και αλκαλικών υδατοδιαλυτών συστατικών στην ατμόσφαιρα του Νότιου Ινδικού Ωκεανού: νησιά Amsterdam, Crozet και Kerguelen, διδακτορική διατριβή. Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας.

Μπαρδούκη Χ., (2003), Παράγοντες που επηρεάζουν το γίνεσθαι του DMS και την κατανομή των προϊόντων οξείδωσης του στην ατμόσφαιρα, διδακτορική διατριβή. Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας.

Σφακιανάκη Μ., (2004), Προσομοίωση της χημικής σύστασης των αιωρούμενων σωματιδίων στο στρώμα ανάμειξης της Ανατολικής Μεσογείου με τη χρήση θερμοδυναμικού μοντέλου, διατριβή για το μεταπτυχιακό δίπλωμα ειδίκευσης "Επιστήμες και Μηχανική Περιβάλλοντος". Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας (76).

Τσιγαρίδης Κ., (2003), Προσομοίωση της επίδρασης των οργανικών αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα και στο ενεργειακό ισοζύγιο της με τη χρήση τρισδιάστατων μοντέλων, διδακτορική διατριβή. Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας (189).

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

		Σελ.
	ΠΕΡΙΛΗΨΗ (σε ελληνικά, αγγλικά)	3
ΚΕΦΑΛΑΙΟ		
1^ο	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	4
	1.1 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΑ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	4
	1.2 ΠΗΓΕΣ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ	9
2^ο	2.1 Ο ΚΥΚΛΟΣ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ	18
	2.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΟΥ DMS ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	24
	2.3 DMS ΚΑΙ ΚΛΙΜΑ	28
3^ο	ΤΟ 3-ΔΙΑΣΤΑΤΟ ΠΑΓΚΟΣΜΙΑΣ ΚΛΙΜΑΚΑΣ ΜΟΝΤΕΛΟ TM3	34
	3.1 ΧΡΗΣΗ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ	34
	3.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΚΑΙ ΧΗΜΕΙΑΣ- TM3	38
	α. Εκπομπές	39
	β. Υγρή εναπόθεση	41
	γ. Η ξηρά εναπόθεση	42
	δ. Η περιγραφή της ατμοσφαιρικής χημείας στο TM3	42
	ε. Χημεία του θείου	43
	3.3.α ΑΡΧΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ ΣΤΟ TM3	43
	3.3.β ΝΕΑ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ ΣΤΟ TM3'	44

3.4	ΟΙ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ	44
4 ^ο	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΟΥΣ	45
4.1	ΣΤΑΘΜΟΙ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ	45
4.2	ΤΙ ΥΠΟΛΟΓΙΖΕΙ ΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΜΑΣ	46
	α) Παγκόσμιες κατανομές	46
	β) Ισοζύγιο Θείου	50
4.3	ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ	53
4.3.α	ΣΥΝΟΛΙΚΕΣ ΣΥΣΧΕΤΙΣΕΙΣ ΜΟΝΤΕΛΑ (TM3 ΚΑΙ TM3') ΜΕ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΑΝΑ ΕΝΩΣΗ	57
	i) Θειικά ιόντα (SO ₄ ²⁻)	57
	ii) Διοξείδιο του θείου (SO ₂)	58
	iii) Μεθανοσουλφονικό ανιόν (MSA)	59
	iv) Διμεθυλοσουλφίδιο (DMS)	60
5 ^ο	5.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	69
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	71
	ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	79