

Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης  
Επιστήμη και Μηχανική Περιβάλλοντος

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ  
ΕΝΩΣΕΩΝ ΘΕΙΟΥ ΣΤΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗ ΦΑΣΗ ΣΤΗΝ  
ΑΝΑΤΟΛΙΚΗ ΜΕΣΟΓΕΙΟ**

ΤΖΙΤΖΙΚΑΛΑΚΗ ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ

ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: ΚΑΝΑΚΙΔΟΥ ΜΑΡΙΑ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2008



Master Thesis  
Environmental Science and Engineering

**STUDY OF THE FORMATION OF PARTICULATE  
SULFUR SPECIES OVER THE EASTERN  
MEDITERRANEAN**

TZITZIKALAKI EVAGGELIA

SUPERVISOR: KANAKIDOY MARIA

ENVIRONMENTAL CHEMICAL PROCESS LABORATORY  
UNIVERSITY OF CRETE  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

HERAKLION 2008



## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω το τμήμα Χημείας που με έκανε δεκτή στο πρόγραμμα ΕΠΕΑΕΚ ‘‘Επιστήμες και Μηχανική Περιβάλλοντος’’ για την εκπόνηση της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής καθώς και το Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών του Τμήματος Χημείας, όπου η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε, για την δυνατότητα αλλά και την υλικοτεχνική υποδομή που μου πρόσφερε.

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στην επιβλέπουσα της παρούσας εργασίας Καθηγήτρια Μαρία Κανακίδου για την ευκαιρία που μου έδωσε να πραγματοποιήσω την εργασία αυτή και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθ’ όλη την διάρκεια της παρούσας διατριβής. Χωρίς τη συνεχή παρακολούθηση και καθοδήγησή του δε θα μπορούσαν να ξεπεραστούν οι δυσκολίες που παρουσιάστηκαν κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής αυτής. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της επιτροπής μου, τους καθηγητές Νικόλαο Μιχαλόπουλο και Ευριπίδη Στεφάνου για την υποστήριξη τους κατά την εκπόνηση της εργασίας.

Ευχαριστώ τα τωρινά και παλαιότερα μέλη του εργαστηρίου για την συνεργασία και την βοήθεια αλλά και για όλες τις όμορφες στιγμές εντός και εκτός του εργαστηρίου. Πιο συγκεκριμένα, ευχαριστώ θερμά τον διδάκτορα Γιώργο Κουβαράκη, τους υποψήφιους διδάκτορες Στελίο Μυριοκεφαλιτάκη και Χρήστο Δονούση.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στους φίλους μου που με στήριξαν όλα αυτά τα χρόνια. Θέλω να ευχαριστήσω πάρα πολύ θερμά την οικογένεια μου για την στήριξη που μου προσέφεραν και τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Νίκο Καλυβίτης για την βοήθεια, την συμπαράσταση και την υποστήριξη του.



## **ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ**

### **ΠΡΟΣΩΠΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ**

Όνοματεπώνυμο: **Ευαγγελία ΤΖΙΤΖΙΚΑΛΑΚΗ**

Ημερομηνία γέννησης: 22 Φεβρουαρίου 1983

Τόπος γέννησης: Χανιά

Διεύθυνση: Λεωφόρος Καζαντζάκη 118 Βαμβακόπουλο, Χανιά, Κρήτη

E-mail: [tzitzikalaki@hotmail.com](mailto:tzitzikalaki@hotmail.com)

### **ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ**

- Ιούνιος 2000: Απολυτήριο Λυκείου.
- Σεπτέμβριος 2005: Πτυχίο Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης.
- Ιούλιος 2008: Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης στις Επιστήμες και Μηχανική Περιβάλλοντος, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης. Τίτλος: “Μελέτη του Μηχανισμού σχηματισμού ενώσεων θείου στη σωματιδιακή φάση στην Ανατολική Μεσόγειο”.
- Σεπτέμβριος 2007: Summer School, ESF- ACCENT-CNRS-GEIA, “Surface Emission and Prediction of Atmospheric Composition Changes”, Ile d’Oleron, France.

### **ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ**

- Φεβρουάριος – Μάιος 2006 : Βοηθός μαθήματος Υπολογιστικής Χημείας Περιβάλλοντος I
- Φεβρουάριος – Μάιος 2007: Βοηθός μαθήματος Υπολογιστικής Χημείας Περιβάλλοντος I

### ***ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ***

- Ιούνιος – Αύγουστος 2003: Πρακτική εξάσκηση στο “Μεσογειακό Αγροτικό Ινστιτούτο Χανίων” (Μ.Α.Ι.Χ.), στο Εργαστήριο Εδαφολογίας και Φυλλοδιαγνωστικής του ΜΑΙΧ”.

### ***ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ***

- Αύγουστος 2003 - Σεπτέμβριος 2004: Διπλωματική Εργασία στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών (ΕΠΕΧΗΔΙ ECPL), Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης. Τίτλος: “Οξειδωση του DMS στο στρώμα ανάμιξης στη Φοινοκαλιά το καλοκαίρι του 2000”
- Σεπτέμβριος 2005 – Σήμερα: Ερευνήτρια στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών (ΕΠΕΧΗΔΙ/ECPL), Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης με επιβλέπουσα την καθηγήτρια Μαρία Κανακίδου.



## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	1
1. ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ.....	5
1.1 Επίδρασεις σωματιδίων.....	5
1.1.1 Επίδραση σωματιδίων στο κλίμα.....	5
1.1.1α Άμεση επίδραση σωματιδίων στο κλίμα.....	6
1.1.1β Έμμεση επίδραση σωματιδίων στο κλίμα.....	8
1.1.1γ Κλιματική επίδραση του DMS.....	9
1.1.2 Επίδραση σωματιδίων στην ορατότητα.....	12
1.1.3 Επίδραση σωματιδίων στην ετερογενής χημεία.....	12
1.1.4 Επίδραση σωματιδίων στην ανθρώπινη υγεία.....	13
1.2 Πηγές σωματιδίων.....	14
1.3 Χημική σύσταση σωματιδίων.....	16
1.4 Ταξινόμηση σωματιδίων και σωματιδιακές κατανομές.....	18
1.4.1 Ταξινόμηση σωματιδίων.....	18
1.4.2 Κατανομές κατά μέγεθος σωματιδίων.....	20
1.5 Εναπόθεση σωματιδίων.....	26
2. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΕΝΩΣΕΩΝ ΘΕΙΟΥ ΣΤΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗ ΦΑΣΗ.....	29
2.1 Μηχανισμός σχηματισμού μη θαλάσσιων σωματιδίων θείου.....	30
2.1.1 Οξείδωση SO <sub>2</sub> στη αέρια φάση.....	30
2.1.2 Οξείδωση του SO <sub>2</sub> στην υγρή φάση.....	31
2.1.2α Οξείδωση του SO <sub>2</sub> από O <sub>3</sub> .....	32
2.1.2β Οξείδωση του SO <sub>2</sub> από H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	32
2.2 Μηχανισμός σχηματισμού μεθυλοσουλφονικού ιόντος.....	33
2.2.1 Παραγωγή του Διμεθυλοσουλφιδίου (DMS).....	33
2.2.2 Οξείδωση του DMS στην ατμόσφαιρα.....	34
2.2.3 Οξείδωση του DMSO στην ατμόσφαιρα.....	39
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ.....	41
3.1 Περιοχή δειγματοληψιών.....	41
3.2 Η μελέτη πεδίου MINOS.....	42
3.3 Εποχιακές μετρήσεις.....	43
3.3.1 Μετρήσεις των θειικών ενώσεις στη σωματιδιακή φάση.....	43
3.3.1α Εποχιακή διακύμανση σωματιδίων nss-SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> .....	43
3.3.1β Εποχιακή διακύμανση σωματιδίων MS <sup>-</sup> .....	45
3.3.2 Άλλες μετρήσεις.....	47
3.4 Σωματιδίων κατανομές μάζας για το χρονικό διάστημα 2004 – 2006.....	48

4.	ΤΑ ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ.....	51
4.1	Γενικά Χαρακτηριστικά.....	51
4.2	Περιγραφή φυσικοχημικού μοντέλου.....	53
4.2.1	Το χημικό σχήμα.....	56
4.3	Περιγραφή δυναμικού μοντέλου αερολυμάτων.....	59
5.	ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ.....	62
5.1	Δεδομένα εισόδου των μοντέλων.....	62
5.1.1	Δεδομένα εισόδου φυσικοχημικού μοντέλου.....	62
5.1.2	Δεδομένα εισόδου δυναμικού μοντέλου αερολυμάτων.....	64
5.2.1	Προσομοιώσεις φυσικοχημικού μοντέλου.....	65
5.2.2	Προσομοιώσεις δυναμικού μοντέλου αερολυμάτων.....	67
6.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΟΝΤΕΛΩΝ.....	68
6.1	Αποτελέσματα προσομοιώσεων φυσικοχημικού μοντέλου.....	68
6.1.1	Αποτελέσματα πρώτης σειράς προσομοιώσεων – Συνολική μάζα.....	68
6.1.2	Αποτελέσματα δεύτερης σειράς προσομοιώσεων – Εποχιακή διακύμανση.....	72
6.1.3	Εποχιακή διακύμανση.....	73
6.2	Αποτελέσματα προσομοιώσεων δυναμικού μοντέλου αερολυμάτων – Κατανομή μάζας.....	77
6.2.1	Μελέτη ευαισθησίας.....	84
7.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	86
8.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	89
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ .....	96

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία έχει σκοπό την κατανόηση του μηχανισμού σχηματισμού ενώσεων θείου στη σωματιδιακή φάση στην Ανατολική Μεσόγειο και τη μελέτη της εποχιακής διακύμανσης και συμπεριφοράς τους. Οι ενώσεις αυτές υπάρχουν κυρίως με την μορφή μη θαλάσσιας προέλευσης ( $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ) και μεθυλοσουλφονικών ιόντων ( $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{MS}^-$ ). Αυτό επιτεύχθηκε με τη χρήση δύο μοντέλων 0-διαστάσεων: ενός φυσικο-χημικού μοντέλου για τις προσομοιώσεις της συνολικής σωματιδιακής μάζας και ενός δυναμικού μοντέλου αερολυμάτων για τις προσομοιώσεις της κατανομής της σωματιδιακής μάζας σε λεπτά και αδρά (θαλάσσια και σωματίδια ορυκτής σκόνης) σωματίδια. Τα δύο μοντέλα συζεύχθηκαν μεταξύ τους καθόσον τα αποτελέσματα του φυσικο-χημικού μοντέλου χρησιμοποιήθηκαν ως δεδομένα εισόδου στο δυναμικό μοντέλο αερολυμάτων.

Οι ενώσεις του θείου στην Ανατολική Μεσόγειο παρουσιάζουν μία ξεκάθαρη εποχιακή διακύμανση, με τις υψηλές τιμές κατά την διάρκεια του καλοκαιριού και τις χαμηλές κατά την διάρκεια του χειμώνα. Θεωρώντας την απόδοση σε μεθανοσουλφονικό οξύ ( $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{MSA}$ ) της αντίδρασης οξείδωσης του διμεθυλοσουλφιδίου ( $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ ,  $\text{DMS}$ ) από ρίζες  $\text{OH}$  μέσω του καναλιού απόσπασης  $\text{H}$  ίση με 0.3% επιτεύχθηκε καλή συμφωνία μεταξύ των προσομοιωμένων και των μετρηθέντων συγκεντρώσεων του αερίου  $\text{MSA}$ . Ωστόσο η υπολογισθείσα συγκέντρωση του σωματιδιακού  $\text{MS}^-$  είναι πολύ μικρότερη από την μετρηθείσα, υποδεικνύοντας ότι η συμπύκνωση του  $\text{MSA}$  πάνω σε προϋπάρχοντα σωματίδια δεν επαρκεί για να ερμηνεύσει τα επίπεδα των  $\text{MS}^-$  στην περιοχή. Όταν όμως ληφθούν υπόψη οι ετερογενείς αντιδράσεις του μεθανοσουλφινικού οξέος ( $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{H}$ ,  $\text{MSIA}$ ) και του διμεθυλοσουλφοξειδίου ( $\text{CH}_3\text{SOCH}_3$ ,  $\text{DMSO}$ ) τα μετρηθέντα επίπεδα  $\text{MS}^-$  προσομοιώνονται καλύτερα καθώς οι αντιδράσεις αυτές παράγουν πάνω από το 96% του σωματιδιακού  $\text{MS}^-$ .

Η σχετική συνεισφορά του βιογενούς θείου στα επίπεδα των  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  υπολογίστηκε να κυμαίνεται από 3 μέχρι περίπου 20 % με τις υψηλές τιμές κατά την διάρκεια του καλοκαιριού και του φθινοπώρου και τις χαμηλές κατά την διάρκεια του χειμώνα.

Τα αποτελέσματα του δυναμικού μοντέλου αερολυμάτων έδειξαν ότι οι αντιδράσεις σχηματισμού  $\text{H}_2\text{SO}_4$  στην αέρια φάση, το οποίο έπειτα συμπυκνώνεται σε προϋπάρχοντα σωματίδια, μπορούν να εξηγήσουν τα μετρηθέντα επίπεδα των θεικών στα λεπτά σωματίδια. Από την άλλη μεριά, για τα αδρά σωματίδια υπολογίστηκε ότι μόνο το 10% της μάζας των  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  σε αυτά τα σωματίδια προέρχεται από την συμπύκνωση του  $\text{H}_2\text{SO}_4$  και το υπόλοιπο προέρχεται σε μεγάλο ποσοστό από αντιδράσεις υδάτινης φάσης.

## **ABSTRACT**

The goal of this study is to improve our understanding on the mechanism of particulate sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) formation and methanesulfonate ( $\text{MS}^-$ ) in the Eastern Mediterranean and to evaluate the seasonal variability and the mechanism of particulate sulfure formation in the area. For this reason, a chemical box model coupled offline with an aerosol-cloud model has been used. The chemical box model is an *Eulerian* model, appropriate for simulations of the total particulate mass and the aerosol model is a Lagrangian model capable of simulating size-segregating mass distribution of aerosols.

Sulfur compounds vary seasonally in the Eastern Mediterranean. The highest values occur during summer and the lowest values occur during winter. There is a good agreement between measurements and simulations for the methanesulfonic acid (MSA) in the gas phase, when the yield of gaseous MSA from the OH-initiated oxidation of dimethylsulfide (DMS) is assumed to be 0.3%. The condensation of MSA produced from gas-phase oxidation of DMS on particles is too small to explain the observed levels of  $\text{MS}^-$ . On the other hand, heterogeneous reactions of dimethyl sulfoxide (DMSO) and methanesufinic acid (MSIA) can account for the observed  $\text{MS}^-$  levels. Since the 96% of the production of  $\text{MS}^-$  can be attributed to heterogeneous reactions.

Marine biogenic sulfur emissions contribute 3 to 20% to the total oxidized sulphur production. The highest contribution occurs in summer and the lowest in winter.

Aerosol model simulations show that observed submicron nss- $\text{SO}_4^{2-}$  levels can be fully explained by homogeneous gas-phase oxidation of sulphur dioxide ( $\text{SO}_2$ ) to sulphuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) which is subsequently scavenged by aerosol particles. On the other hand, only about 10% of the supermicron nss- $\text{SO}_4^{2-}$  can be explained by condensation of the gas-phase  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , the rest is formed by heterogeneous reactions.



## ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Ως αερόλυμα (aerosol) χαρακτηρίζεται το αιώρημα στην ατμόσφαιρα σωματιδίων με στερεά και υγρή φάση. Τα αερολύματα χαρακτηρίζονται από το μέγεθος τους, την χημική τους σύσταση και από τη φάση στην οποία βρίσκονται. Στην μελέτη τους συνήθως δεν λαμβάνεται υπόψη η μορφολογία τους η οποία μπορεί να ποικίλει, αλλά θεωρείται ότι έχουν σφαιρικό μέγεθος που περιγράφεται από τη διάμετρο τους.

Το μέγεθός τους κυμαίνεται από μερικά Ångstrom (Å) ( $10^{-10}$  m) έως περίπου 100 μm ( $1\mu\text{m} = 10^{-6}$  m) σε διάμετρο. Μεταβολές του μεγέθους και της σύστασης τους πραγματοποιούνται μέσω συμπύκνωσης ατμών ή εξάτμισης, συσσωμάτωσης με άλλα σωματίδια, χημικών αντιδράσεων ή και δέσμευσης νερού παρουσία περίσσειας υδρατμών προς σχηματισμό ομίχλης ή σύννεφων.

Τα αερολύματα έχουν πλήθος πηγών που γενικά διακρίνονται σε πρωτογενείς και δευτερογενείς, με τις τελευταίες να περιλαμβάνουν τους φυσικοχημικούς μετασχηματισμούς πρόδρομων αερίων ενώσεων και την συμπύκνωση/κατανομή των παραγόμενων προϊόντων στη σωματιδιακή φάση.

Οι συγκεντρώσεις τους στην ατμόσφαιρα είναι της τάξεως των δεκάδων ή χιλιάδων ανά  $\text{cm}^3$  για σωματίδια μικρότερα από 1 μm και συνήθως μικρότερες από 1 αερόλυμα ανά  $\text{cm}^3$  για μεγαλύτερα σωματίδια. Ο χρόνος ζωής τους στην ατμόσφαιρα κυμαίνεται από μερικές μέρες μέχρι μερικές εβδομάδες. Ανάλογα το χώρο στον οποίο βρίσκονται, στην χημική τους σύσταση και το μέγεθος τους οι κύριοι μηχανισμοί απομάκρυνσής τους είναι η ξηρή εναπόθεση στην επιφάνεια της γης και η υγρή εναπόθεση κατά τη διάρκεια κατακρημνίσεων καθώς τα σωματίδια είτε συμπαρασύρονται από τη βροχή ή συμμετέχουν ενεργά στη δημιουργία σταγονιδίων μέσα στα νέφη και στη συνέχεια κατακρημνίζονται. Λαμβάνοντας υπόψη και την υψηλά ανομοιογενή γεωγραφική κατανομή των πηγών τους τα τροποσφαιρικά αερολύματα ποικίλουν ευρέως τόσο σε σύσταση όσο και σε συγκέντρωση σε παγκόσμια κλίμακα. Αξίζει να σημειωθεί ότι στην ατμόσφαιρα δεν βρίσκεται ένα σωματίδιο μεμονωμένο αλλά συνήθως μετράμε και αναφερόμαστε σε πληθυσμούς σωματιδίων που χαρακτηρίζονται από τη χημική σύσταση τους και τις κατανομές με το μέγεθος.

Η λεκάνη της Μεσογείου έχει προσελκύσει τις τελευταίες δεκαετίες το επιστημονικό ενδιαφέρον και ένας σημαντικός αριθμός μελετών έχει διεξαχθεί με αντικείμενο το φυσικοχημικό χαρακτηρισμό των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων στην περιοχή. Γειτονεύει με ερήμους στον Νότο (πχ. Σαχάρα) και με τις βιομηχανικές περιοχές της Ευρώπης στον Βορά,

άρα επηρεάζεται έντονα από ανθρωπογενή αερολύματα, καθώς δέχεται έντονα ρυπασμένες αέριες μάζες από την Κεντρική, Δυτική και Ανατολική Ευρώπη αλλά και μάζες με μεγάλη περιεκτικότητα σε ορυκτογενή σκόνη. Επιπλέον στην Ανατολική Μεσόγειο έχουν παρατηρηθεί μεγάλες συγκεντρώσεις θαλάσσιων σωματιδίων. Ανάλογα με την περιοχή προέλευσής τους, τα αερολύματα διαφέρουν σημαντικά ως προς τη χημική τους σύσταση και τις φυσικές τους ιδιότητες. Κατά την καλοκαιρινή περίοδο, η Μεσόγειος βρίσκεται άμεσα υπό την επίδραση της κατερχόμενης πορείας των τροπικών κύκλων του Hadley, η οποία έχει ως συνέπεια την απουσία νεφών δημιουργώντας έτσι ιδανικές συνθήκες για τη μελέτη της επίδρασης των αερολυμάτων στο κλίμα. Επίσης κατά την διάρκεια του καλοκαιριού λόγω της έλλειψης σύννεφων και της υψηλής ηλιακής ακτινοβολίας, η περιοχή είναι ευνοϊκή στην αύξηση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης.

Οι συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων και σημαντικών ιχνοστοιχείων στην ατμόσφαιρα της Μεσογείου είναι 2 έως 10 φορές υψηλότερες από τις τυπικές τιμές υποβάθρου στο Βόρειο Ημισφαίριο (Lelieveld et al., 2002). Μαθηματικές προσομοιώσεις που αναπαράγουν τις παρατηρήσεις των δορυφόρων έδειξαν ότι τα θειικά ιόντα, ο στοιχειακός άνθρακας και τα ορυκτογενή συστατικά των αιωρούμενων σωματιδίων της Μεσογείου είναι οι καθοριστικές παράμετροι για τον ρόλο τους στη διαταραχή του συνολικού ενεργειακού ισοζυγίου της περιοχής (Sciare et al., 2003). Πιο συγκεκριμένα τα θειικά συνεισφέρουν κατά 50% της συνολικής μάζας των λεπτών σωματιδίων (<1μm) (Bardouki et al., 2003b; Sciare et al., 2005). Παρόμοια κατάσταση δεν έχει παρατηρηθεί στην Δυτική και στην Βόρεια Ευρώπη. Αυτό συμβαίνει διότι η κυριότερη πηγή τους οφείλεται στη μεταφορά από μεγάλη απόσταση από αέριες μάζες που έχουν προέλευση την κεντρική και δυτική Ευρώπη καθώς κατά την καύση ορυκτών καυσίμων παράγονται ενώσεις που περιέχουν θείο. Καθώς οι αέριες μάζες κατά ένα ποσοστό μεγαλύτερο του 70% (σε όλη σχεδόν τη διάρκεια του έτους), έχουν βορειοδυτική προέλευση, η επίδραση αυτή μεγιστοποιείται. Ο χρόνος που απαιτείται για να φτάσουν στη περιοχή (2 με 4 μέρες) είναι αρκετός για να ολοκληρωθούν οι διαδικασίες οξείδωσης των πρόδρομων ενώσεων (όπως το SO<sub>2</sub>) προς τα θειικά ιόντα. Η προέλευση των πρόδρομων ενώσεων όμως δεν είναι καθαρά ανθρωπογενής, υπάρχουν και βιογενείς πηγές θείου (που οδηγούν τελικά σε θειικά ιόντα), οι οποίες δεν μπορούν να θεωρηθούν αμελητέες.

Τα τροποσφαιρικά θειικά αερολύματα μπορούν να παίξουν καθοριστικό ρόλο τόσο για την ρύθμιση του κλίματος, όσο και για την ανθρώπινη υγεία, όπως αναφέρεται αναλυτικά στην ενότητα 1.1. Ωστόσο, η έντονη χωρική και χρονική μεταβλητότητα τους καθιστά το σχηματισμό μιας ολοκληρωμένης εικόνας για την επίδρασή τους στο κλίμα και την ανθρώπινη υγεία εξαιρετικά δύσκολη. Γίνεται εμφανή λοιπόν, η ανάγκη για περαιτέρω



μελέτη των αερολυμάτων έτσι ώστε να μειωθούν οι αβεβαιότητες που σχετίζονται με τον σχηματισμό και την δράση των αερολυμάτων.

Κύριος στόχος της παρούσας εργασίας είναι η κατανόηση του μηχανισμού σχηματισμού ενώσεων θείου στη σωματιδιακή φάση στην Ανατολική Μεσόγειο, οι οποίες υπάρχουν κυρίως με την μορφή θεικών μη θαλάσσιας προέλευσης ( $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ) και μεθυλοσουλφονικών ιόντων ( $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{MS}^-$ ). Μελέτες δείχνουν ότι η διακύμανση της συγκέντρωσης των  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  έχει καλή συσχέτιση με αυτήν του ραδονίου 222 ( $^{222}\text{Rn}$ ) υποδεικνύοντας την ηπειρωτική, ανθρωπογενή προέλευση των σωματιδίων αυτών. Ωστόσο αυτό δεν συμβαίνει για το  $\text{MS}^-$  που παρουσιάζει τελείως διαφορετική διακύμανση (Bardouki et al., 2003b). Το  $\text{MS}^-$  είναι προϊόν της οξειδωσης του διμεθυλοσουλφιδίου ( $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ , DMS) που παράγεται βιογενώς (Bardouki et al., 2003b). Από την άλλη πλευρά όμως, η οξειδωση του DMS μπορεί να δικαιολογήσει ένα σημαντικό μέρος της συνολικής υψηλής συγκέντρωσης των  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  που έχει παρατηρηθεί κατά την διάρκεια των καλοκαιρινών μηνών στην Ανατολική Μεσόγειο (Kubilay et al., 2002). Έτσι, σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η ταυτοποίηση των εκάστοτε καναλιών της οξειδωσης του  $\text{SO}_2$  και του DMS και ο βαθμός στον οποίο συμμετέχουν στην παραγωγή των θειούχων συστατικών των σωματιδίων. Επίσης, υπολογίζεται η σχετική συνεισφορά του βιογενούς και του ανθρωπογενούς θείου στο συνολικό στη περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου.

Η παραγωγή του μεθανοσουλφονικού οξέος ( $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ , MSA) από την οξειδωση του DMS στην αέρια κατάσταση δεν επαρκεί για να δικαιολογήσει τα επίπεδα του  $\text{MS}^-$  στην σωματιδιακή φάση στην περιοχή, δείχνοντας την ετερογενή προέλευση του, γεγονός που χρειάζεται περαιτέρω μελέτη. Το ίδιο συμβαίνει και για τα  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  σε αδρά σωματίδια των οποίων μόνο το 10% αποδίδεται σε αντιδράσεις αέριας φάσης κατά τους καλοκαιρινούς μήνες ενώ σχεδόν το σύνολο τους στα λεπτά σωματίδια αποδίδεται σε παραγωγή  $\text{H}_2\text{SO}_4$  στην αέρια φάση (Mihalopoulos et al., 2007). Για αυτόν τον λόγο, επιτακτικός γίνεται ο προσδιορισμός της σημασίας των αντιδράσεων αέριας φάσης έναντι αυτών υγρής που οδηγούν στον σχηματισμό  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  και  $\text{MS}^-$ . Τέλος, οι περισσότερες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί στην περιοχή, έχουν περιοριστεί στη μελέτη της διακύμανσης και της συμπεριφοράς των σωματιδίων θείου κατά την διάρκεια των καλοκαιρινών μηνών. Αυτό, κάνει αναγκαία την περαιτέρω μελέτη της εποχιακής διακύμανσης και συμπεριφοράς των σωματιδίων αυτών στην Ανατολική Μεσόγειο, ώστε να γίνει δυνατή η απόκτηση μιας ολοκληρωμένης εικόνας της επίδρασης των σωματιδίων του θείου τόσο στο κλίμα όσο και στην ανθρώπινη υγεία.

Το περιβαλλοντικό ενδιαφέρον των αιωρούμενων σωματιδίων απορρέει από την επίδραση τους στο κλίμα, την ορατότητα, τη μεταφορά θρεπτικών συστατικών στα οικοσυστήματα, την ετερογενή χημεία στην ατμόσφαιρα και την ανθρώπινη υγεία.

## 1. ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

### 1.1 ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

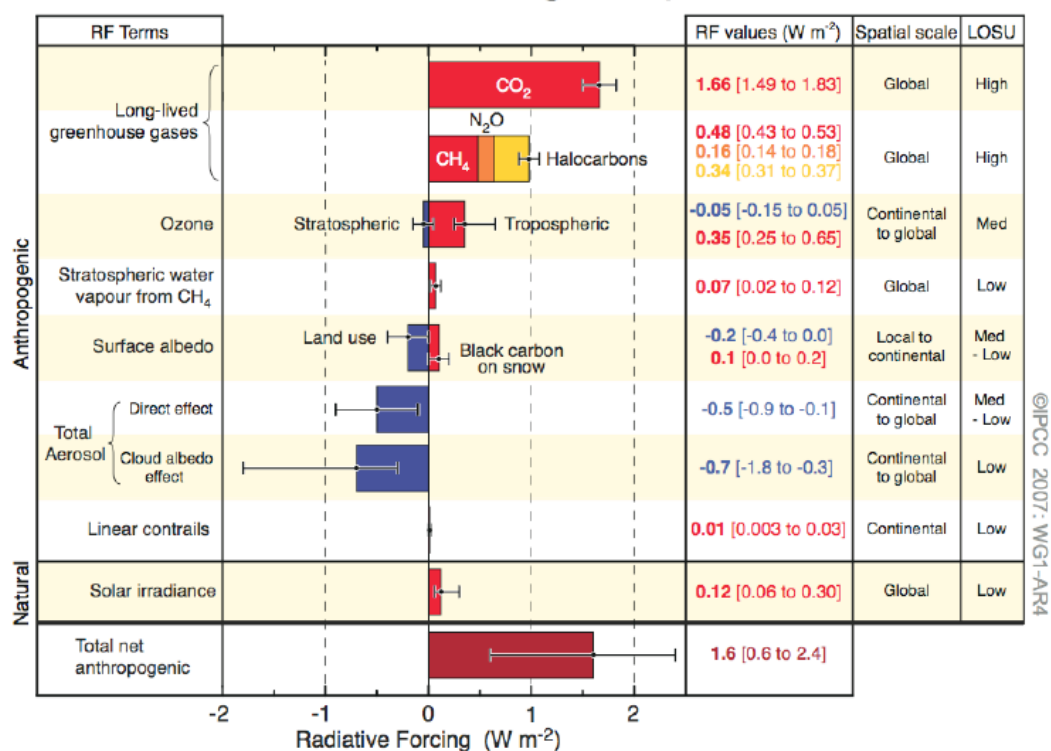
#### 1.1.1 Επίδραση σωματιδίων στο κλίμα

Οι επιδράσεις των αερολυμάτων στο ενεργειακό ισοζύγιο του πλανήτη συνιστούν έναν από τους σημαντικότερους άξονες της σύγχρονης ερευνητικής δραστηριότητας στην ατμοσφαιρική επιστήμη. Σε αντίθεση με τις κλιματικές επιδράσεις των θερμοκηπικών αερίων που αφορούν τον πλανήτη στην ολότητα του, οι αντίστοιχες των αερολυμάτων έχουν έντονο περιφερειακό χαρακτήρα, εφόσον οι φυσικές και χημικές τους ιδιότητες χαρακτηρίζονται από σημαντική γεωγραφική ανομοιογένεια.

Τα ατμοσφαιρικά αερολύματα, σε αντίθεση με τα θερμοκηπικά αέρια επηρεάζουν κύρια την εισερχόμενη προς τη γη ηλιακή ακτινοβολία, απορροφώντας και σκεδάζοντάς τη, διαταράσσοντας έτσι το ενεργειακό ισοζύγιο και συνεισφέροντας στις κλιματικές αλλαγές. Τα αερολύματα έχουν επίδραση στο ενεργειακό ισοζύγιο του συστήματος Γη – ατμόσφαιρα με δύο διαφορετικούς τρόπους. Ο πρώτος, που καλείται άμεση επίδραση (*direct climate forcing*), αναφέρεται στην απευθείας αλληλεπίδραση των σωματιδίων με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία σκεδάζοντας και απορροφώντας την και στην απευθείας μεταβολή του ενεργειακού ισοζυγίου στην ατμόσφαιρα. Ο δεύτερος είναι η έμμεση επίδραση των αερολυμάτων στο κλίμα (*indirect climate forcing*) και αναφέρεται στη μεταβολή των μικροφυσικών ιδιοτήτων των νεφών και κατά συνέπεια των οπτικών τους ιδιοτήτων και του χρόνου ζωής τους.

Στο Σχήμα 1.1 παρουσιάζονται οι εκτιμήσεις της Διακυβερνητικής Επιτροπής για τις Κλιματικές Αλλαγές (*IPCC/2007*) σχετικά με τις διαταραχές του ενεργειακού ισοζυγίου\* (βλέπε Παράρτημα) του πλανητικού συστήματος που έχουν υπολογιστεί για το 2005. Οι διαταραχές αυτές, οφείλονται στη μεταβολή των συγκεντρώσεων CO<sub>2</sub> (και των άλλων θερμοκηπικών αερίων), στρατοσφαιρικού και τροποσφαιρικού όζοντος και αερολυμάτων. Παράλληλα παρουσιάζεται η τυπική γεωγραφική έκταση (*spatial scale*) των διαταραχών αυτών. Ο όρος LOSU (*Level of Scientific Understanding*) αναφέρεται στην επιστημονική αβεβαιότητα στην κατανόηση σχετικά με την επίδραση στο ενεργειακό ισοζύγιο του πλανητικού συστήματος. Μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι τα αερολύματα χαρακτηρίζονται από μεγάλες επιστημονικές αβεβαιότητες, βασική συνιστώσα των οποίων αποτελούν οι

άμεσες και έμμεσες κλιματικές επιδράσεις τους, με τις τελευταίες να έχουν τη μεγαλύτερη αβεβαιότητα.



ΣΧΗΜΑ 1.1: Επίδραση των θερμοκηπικών αερίων και των σωματιδίων στο ενεργειακό ισοζύγιο του πλανητικού συστήματος από την προβιομηχανική περίοδο μέχρι το 2005 και η επιστημονική αβεβαιότητα στην κατανόηση της (IPCC, 2007).

### 1.1.1α Άμεση επίδραση σωματιδίων στο κλίμα

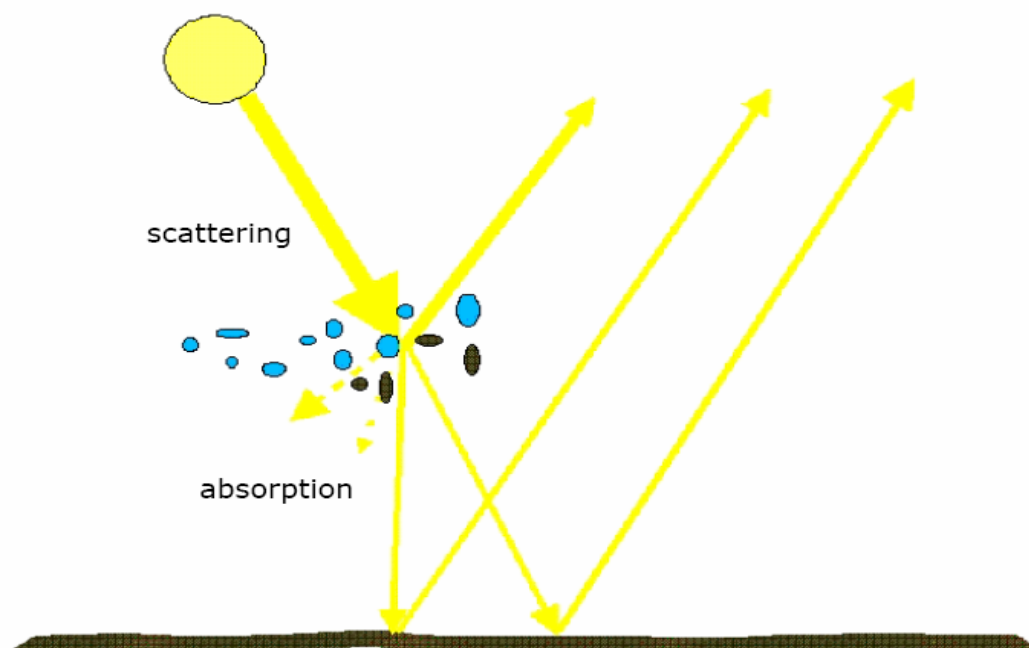
Μια από τις σημαντικότερες ιδιότητες των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων είναι η ικανότητα τους να σκεδάζουν ακτινοβολία στο διάστημα. Το ποσοστό της ακτινοβολίας αυτής, εξαρτάται από τη σύνθεση, τις οπτικές ιδιότητες των σωματιδίων, από την αφθονία τους και την γωνία ζενίθ του ήλιου. Η ικανότητα σκέδασης εξαρτάται ισχυρά από το μήκος κύματος και το μέγεθος του σωματιδίου, προσεγγίζοντας μέγιστη τιμή για μήκος κύματος φωτός σχεδόν ίσο με την διάμετρο του σωματιδίου. Αυτή η επίδραση προκαλεί ψύξη στο κλίμα και ονομάζεται ‘whitehouse effect’.

Η ικανότητα απορρόφησης της ακτινοβολίας εξαρτάται από την χημική σύσταση των σωματιδίων και την ανακλαστικότητα της υποκείμενης επιφάνειας. Η ακτινοβολία αυτή μετατρέπεται σε θερμότητα, που συνεισφέρει στην θέρμανση της τροπόσφαιρας. Η θέρμανση αυτή πραγματοποιείται απευθείας στην ατμόσφαιρα καθώς η ακτινοβολία δεν φτάνει στην επιφάνεια της γης, μεταβάλλοντας την ατμοσφαιρική κυκλοφορία.

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

Τα θειικά σωματίδια τυγχάνουν της μεγαλύτερης προσοχής, όσο αφορά το θέμα της σκέδασης, όμως σημαντικός είναι ο ρόλος των θαλάσσιων αλάτων πάνω από τους ωκεανούς. Όσο αφορά στα ανθρακούχα σωματίδια, τα σωματίδια οργανικού άνθρακα σκεδάζουν την ακτινοβολία ενώ ο στοιχειακός άνθρακας απορροφά. Τα οργανικά έχουν κάποια συνεισφορά στην απορρόφηση αλλά θεωρείται αμελητέα λόγω της μεγάλης αβεβαιότητας. Έτσι επικεντρωνόμαστε στην συνεισφορά του στοιχειακού άνθρακα. Τα θειικά δεν απορροφούν ακτινοβολία. Η ορυκτή σκόνη απορροφά στο ορατό, λόγω της παρουσίας ενώσεων σιδηρού όπως ο αιματίτης ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Αξιοσημείωτη είναι η αβεβαιότητα που χαρακτηρίζει τους υπολογισμούς της ενεργειακής διαταραχής για όλα τα είδη αερολυμάτων, ενδεικτική της πολυπλοκότητας που χαρακτηρίζει τέτοιους υπολογισμούς.

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



ΣΧΗΜΑ1.2 Άμεση επίδραση σωματιδίων στο κλίμα. Τα ατμοσφαιρικά σωματίδια σκεδάζουν ή/και απορροφούν την εισερχόμενη και εξερχόμενη ακτινοβολία (Kanakidou et al., 2005)

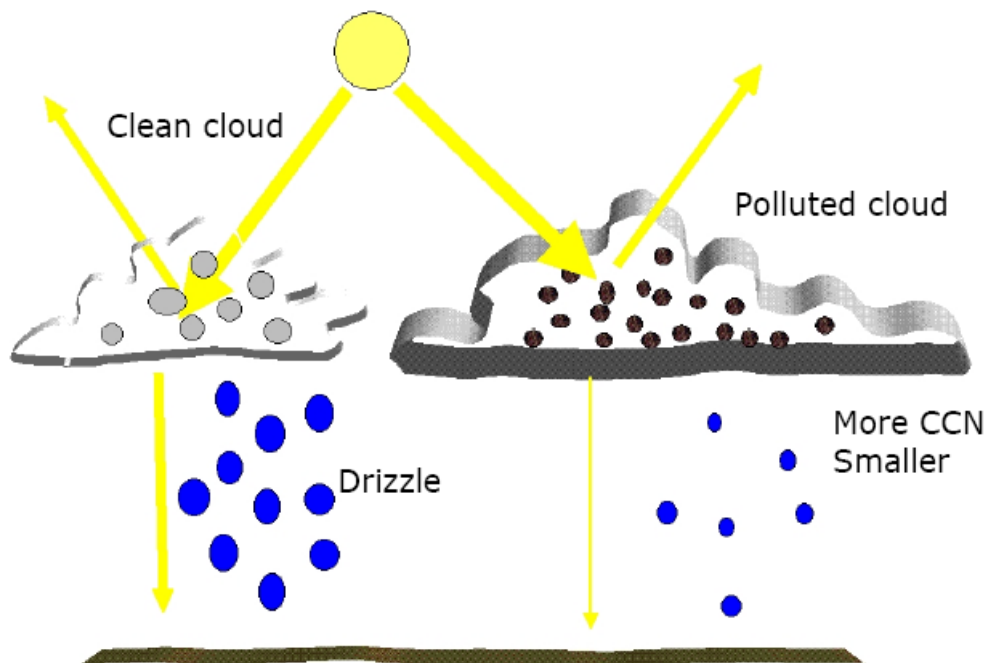
### 1.1.1β Έμμεση επίδραση σωματιδίων στο κλίμα

Πέρα από τις άμεσες επιδράσεις των αερολυμάτων στο κλίμα υπάρχουν και οι έμμεσες επιδράσεις οι οποίες σε πολλές περιπτώσεις είναι πιο σημαντικές.

Η παρουσία νεφών στην ατμόσφαιρα επηρεάζει σημαντικά το παγκόσμιο ενεργειακό ισοζύγιο και εξαρτάται άμεσα από το είδος και τον πληθυσμό των αιωρούμενων σωματιδίων. 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 σύννεφων (CCN), συμπυκνώνοντας τους υδρατμούς σε σταγονίδια και να συμβάλλουν στη δημιουργία νεφών, ή στην αλλαγή της πυκνότητας των προϋπαρχόντων σύννεφων, αυξάνοντας τη αριθμητική συγκέντρωση των σταγονιδίων στα σύννεφα. Για να μπορέσει ένα σωματίδιο να αποτελέσει πυρήνα συμπύκνωσης για υδρατμούς θα πρέπει να είναι μεγαλύτερο από ένα κρίσιμο σημείο (~ 1μm) και να είναι υγροσκοπικό. Το θαλασσινό άλας και τα θειικά σωματίδια είναι υγροσκοπικά σωματίδια.

Η αυξημένη συγκέντρωση των νεφοσταγονιδίων έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ανακλαστικότητας των νεφών και μειώνει το ποσό της ηλιακής ακτινοβολίας που φτάνει στην επιφάνεια της Γης, οδηγώντας σε ψύξη. Αν θεωρήσουμε ότι η ποσότητα των υδρατμών στην ατμόσφαιρα είναι σταθερή, μια αύξηση του αριθμού των πυρήνων συμπύκνωσης, συνεπάγεται μείωση του διαθέσιμου νερού ανά σταγονίδιο. Κατά συνέπεια τα σωματίδια θα

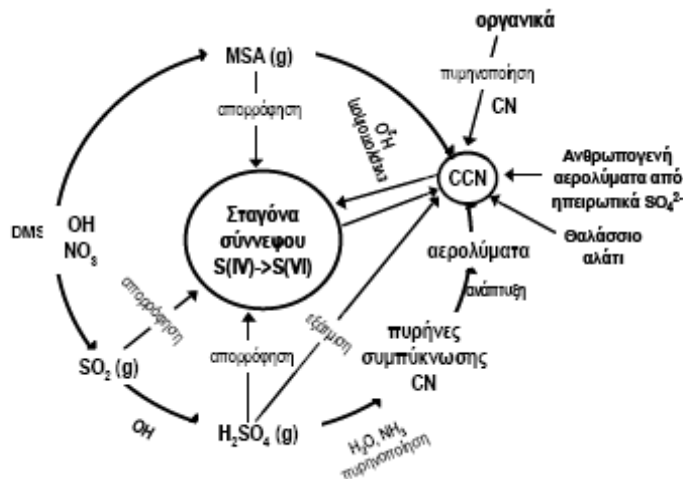
είναι πιο μικρά κατά μέσο όρο. Όσο μικρότερο είναι το νεφοσταγονίδιο τόσο μεγαλύτερο χρόνο ζωής έχει, με αποτέλεσμα την αύξηση του χρόνου ζωής του νέφους. Αυτό επηρεάζει το ποσοστό των κατακρημνίσεων και αυξάνει το περιεχόμενο σε νερό μέσα στο νέφος.



ΣΧΗΜΑ 1.3 Έμμεση επίδραση σωματιδίων στο κλίμα. Τα ατμοσφαιρικά σωματίδια αλλάζουν τις ιδιότητες των σύννεφων και της βροχόπτωσης (Kanakidou et al., 2005).

### 1.1.1γ Κλιματική επίδραση του DMS

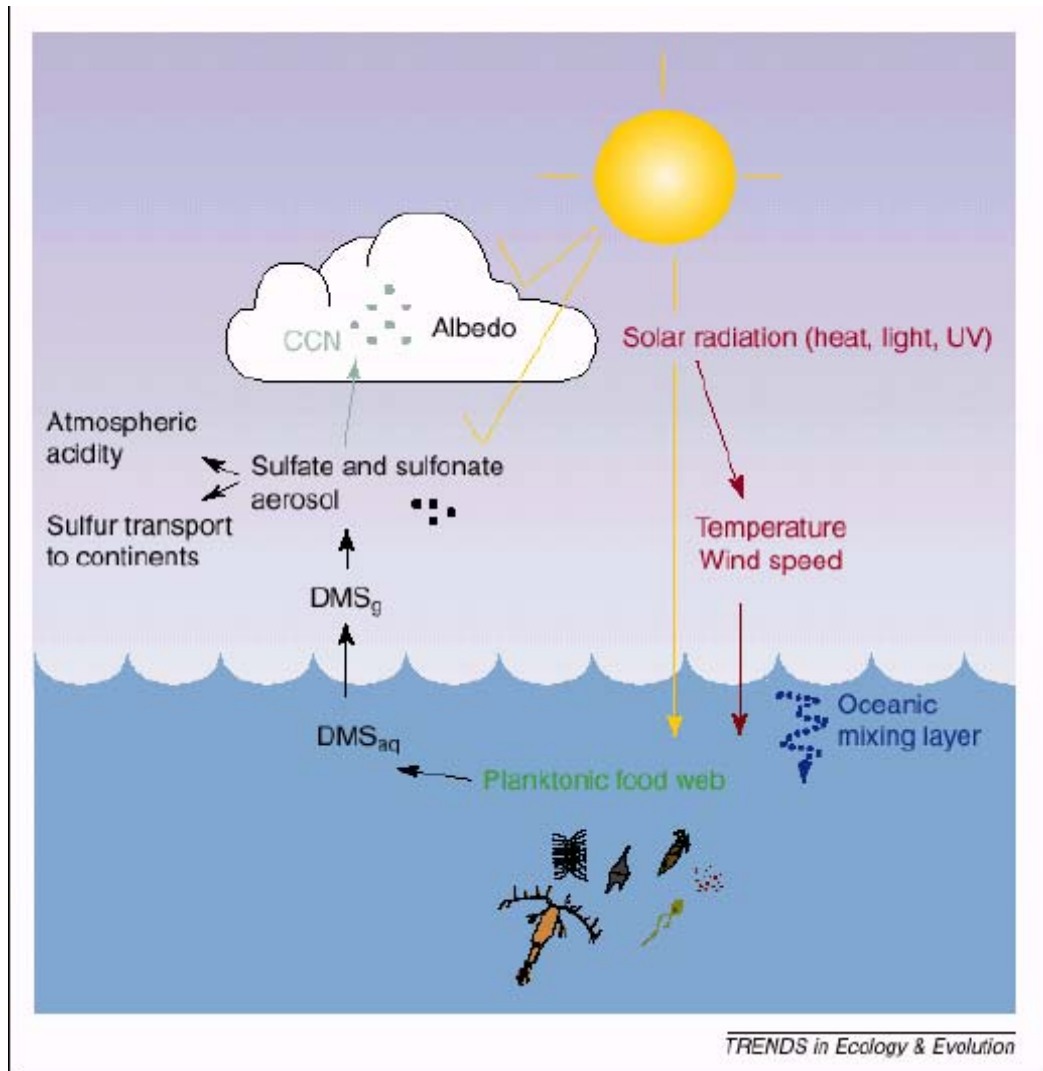
Στο θαλάσσιο στρώμα ανάμειξης τρεις πηγές αερολυμάτων κυριαρχούν, άλας θαλάσσιας και μη προέλευσης (nss) και εισροή από την ελεύθερη τροπόσφαιρα. Η σχετική συνεισφορά των πηγών των θαλάσσιων αερολυμάτων εξαρτάται από πολλές παραμέτρους, όπως η ταχύτητα του ανέμου, η συχνότητα εμφάνισης σύννεφων και ατμοσφαιρικής κατακρήμνισης, ο ρυθμός εκπομπής διμεθυλοσουλφιδίου ( $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ , DMS) από την θαλάσσια επιφάνεια, ο μηχανισμός οξείδωσης του DMS, κλπ. Το DMS έχει ταυτοποιηθεί ως η πιο άφθονη αέρια ένωση θείου, στο ατμοσφαιρικό στρώμα ανάμειξης πάνω από την επιφάνεια των θαλάσσιων υδάτων, σε συγκεντρώσεις αρκετά μεγάλες ώστε να θεωρείται η σημαντικότερη συνεισφορά στη ροή θείου από τους ωκεανούς προς την ατμόσφαιρα. Το  $\text{SO}_2$  που παράγεται από την οξείδωση του, οξειδώνεται προς την παραγωγή  $\text{H}_2\text{SO}_4$  το οποίο με την σειρά του μεταφέρεται στην σωματιδιακή φάση όπως αναφέρεται και στην ενότητα 2.1



ΣΧΗΜΑ 1.4: Συσχέτιση μεταξύ εκπομπών DMS και CCN καθώς και των διαδικασιών στις οποίες συμμετέχουν τα αερολύματα (J. Seinfeld and S. Pandis, 1998).

Η ατμοσφαιρική χημεία του θείου συνδέεται άμεσα με τον σχηματισμό CCN και την ρύθμιση του κλίματος. Μετρήσεις που έχουν πραγματοποιηθεί υποδεικνύουν ότι τα CCN σε απομακρυσμένες περιοχές αποτελούνται κυρίως από θειούχες ενώσεις που έχουν ακτίνα 0.05 – 1.0 μm (Twomey, 1971). Με βάση ότι η εκπομπή DMS από το φυτοπλαγκτόν θεωρείται η κυριότερη πηγή θειικού οξέος στην απομακρυσμένη θαλάσσια ατμόσφαιρα, προτάθηκε ότι θα επηρεάζει το κλίμα μέσω ενός υποθετικού μηχανισμού ανάδρασης με χαρακτήρα ενεργής θερμοστατικής ρύθμισης (Charlson et al., 1987). Σύμφωνα με τον μηχανισμό αυτόν η άνοδος της θερμοκρασίας στην ατμόσφαιρα και στην επιφάνεια της θάλασσας, λόγω εισροής ηλιακής ενέργειας και των αερίων του θερμοκηπίου, θα ενίσχυε την βιολογική παραγωγή του DMS με αποτέλεσμα την αύξηση των εκπομπών της ένωσης στην ατμόσφαιρα. Αυτό θα έχει ως άμεσο αποτέλεσμα την αύξηση της δημιουργίας των CCN λόγω των θειικών που δημιουργούνται από την οξείδωση του DMS, και έτσι γίνεται μεγαλύτερη αντανάκλαση του ηλιακού φωτός από τα σύννεφα, με αποτέλεσμα την ψύξη της ατμόσφαιρας. Με τον τρόπο αυτό το σύστημα αντιδρά στην αρχική θέρμανση, αντισταθμίζοντας την (Σχήμα 1.5). Ο προτεινόμενος μηχανισμός ανάδρασης αντισταθμίζει μέρος της ενέργειας που παράγεται από τα αέρια του θερμοκηπίου.



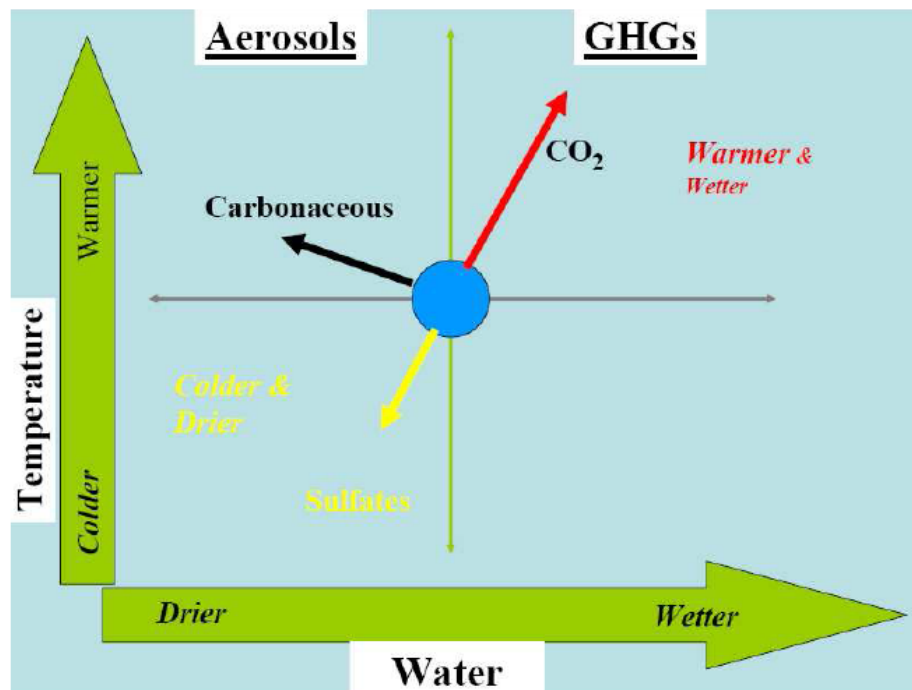


ΣΧΗΜΑ 1.5: Μηχανισμός ανάδρασης DMS και κλίματος. (Simo, 2001)

Καθοριστικός παράγων της κλιματικής επίδρασης του DMS, είναι η απόδοση της οξείδωσης του DMS σε  $\text{SO}_2$ . Αυτό συμβαίνει γιατί μόνο η παραγωγή του  $\text{SO}_2$  και μετέπειτα οξείδωση του σε θειικά μπορεί να οδηγήσει σε σχηματισμό νέων σωματιδίων άρα και στην αύξηση της συγκέντρωσης των CCN. Σύμφωνα με αποτελέσματα υπολογιστικών μοντέλων η απόδοση της ατμοσφαιρικής οξείδωσης του DMS σε  $\text{SO}_2$  δύναται να είναι 0.7 ή και μεγαλύτερη (Zang-Ho Shon et al., 20001; Chen et al., 2000; De Bruyn et al., 1998; Mari et al, 1999).

Επομένως, είναι εμφανές ότι τα αερολύματα έχουν επίδραση στο ενεργειακό ισοζύγιο του συστήματος Γη – ατμόσφαιρα και συμμετέχουν στις κλιματικές αλλαγές με δύο τρόπους, θερμαίνοντας και ψύχοντας την Γη. Η προκαλούμενη θέρμανση από τα θερμοκηπικά αέρια αντισταθμίζεται μερικώς από τη ψύξη της ατμόσφαιρας που προκαλείται από τα αερολύματα

όταν το φαινόμενο μελετάται σε μεγάλη γεωγραφική κλίμακα όπως φαίνεται και από το Σχήμα 1.6.



ΣΧΗΜΑ 1.6: Η προκαλούμενη θέρμανση από τα θερμοκηπικά αέρια αντισταθμίζεται μερικά από τη ψύξη της ατμόσφαιρας που προκαλείται από τα αερολύματα.

### 1.1.2 Επίδραση σωματιδίων στην ορατότητα

Τα σωματίδια επιδρούν στη μείωση της ορατότητας στην ατμόσφαιρα αφού η ορατότητα μειώνεται με την απορρόφηση και τη σκέδαση του φωτός από τα αέρια και τα σωματίδια. Η απορρόφηση ορισμένων μήκων κύματος του φωτός από τα μόρια αερίων και τα σωματίδια είναι υπεύθυνη για το χρώμα της ατμόσφαιρας. Η ορατότητα μειώνεται καθώς υπάρχει σημαντική σκέδαση του φωτός στη νοητή οπτική ευθεία του παρατηρητή, από τα σωματίδια που παρεμβάλλονται μεταξύ του αντικειμένου και του παρατηρητή. Το φως αυτό μειώνει την αντίθεση μεταξύ του αντικειμένου και του φόντου του με αποτέλεσμα την ελάττωση της ορατότητας.

### 1.1.3 Επίδραση σωματιδίων στην ετερογενή χημεία

Τα αιωρούμενα σωματίδια παρέχουν ενεργές επιφάνειες για την πραγματοποίηση ετερογενών αντιδράσεων. Παραδείγματος χάριν, θερμοκηπικά αέρια μπορούν να σχηματιστούν και να καταστραφούν πάνω στα σωματίδια. Ένα επιπλέον χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το γεγονός ότι η τρύπα του όζοντος στην Ανταρκτική δε θα είχε

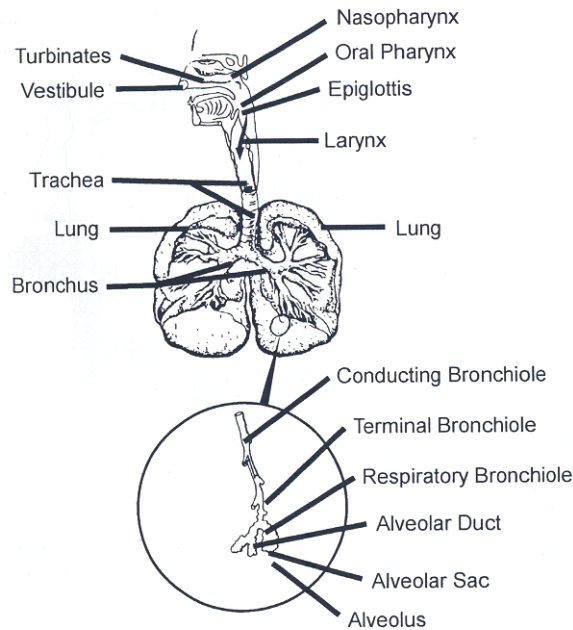
δημιουργηθεί αν τα σωματίδια πάγου ( $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) δεν παρείχαν τις επιφάνειες πάνω στις οποίες λαμβάνουν χώρα οι ετερογενείς αντιδράσεις (Ravishankara, 1997).

#### 1.1.4 Επίδραση σωματιδίων στην ανθρώπινη υγεία

Μια από τις μεγαλύτερες ανησυχίες του ανθρώπου που αφορούν τα τροποσφαιρικά αερολύματα προέρχεται από το γεγονός ότι τα σωματίδια κάποιου μεγέθους εισπνέονται και κατακρατούνται από το ανθρώπινο αναπνευστικό σύστημα. Πολλές επιδημιολογικές μελέτες συσχετίζουν καρδιο-πνευμονικές ασθένειες, αναπνευστικές δυσλειτουργίες, αλλεργικές παθήσεις και θνησιμότητα. Αυτό, εντείνει την ανάγκη για περαιτέρω διερεύνηση των χαρακτηριστικών και των ιδιοτήτων των αερολυμάτων.

Για την έκφραση της ποιότητας της ατμόσφαιρας όσον αφορά τη σωματιδιακή ύλη μετατοπίστηκε το ενδιαφέρον από τα Ολικά Αιωρούμενα Σωματίδια (*Total Suspended Particulates, TSP*) στο κλάσμα των  $PM_{10}$  (σωματίδια διαμέτρου μικρότερων των 10  $\mu\text{m}$ ) και έπειτα στο κλάσμα των  $PM_{2.5}$ . Η μεγαλύτερη επίδραση των  $PM_{2.5}$  (σωματίδια διαμέτρου μικρότερων των 2.5  $\mu\text{m}$ ) έναντι των  $PM_{10}$ , οφείλεται στο μικρότερο μέγεθος τους και στο υψηλότερο περιεχόμενο προϊόντων καύσεων και διαλυτών σωματιδίων, ή με άλλα λόγια στην μεγαλύτερη ικανότητα διείσδυσης αυτών των σωματιδίων στους πνεύμονες. Τα μεγαλύτερα από τα σωματίδια σωματίδια που εισπνέονται, μεταφέρονται στο κεφάλι ή στο άνω αναπνευστικό όπου τελικά αποβάλλονται από το σώμα..

Η τοξικολογία των σωματιδίων απαιτεί πέρα από τη γνώση του μεγέθους των σωματιδίων και αυτή της χημικής τους σύνθεσης. Μέταλλα, ιδιαίτερα ο μόλυβδος (Pb) και το νικέλιο (Ni), υπό τη μορφή σκόνης ή σύνθετων μορίων χαρακτηρίζονται ως ιδιαίτερα τοξικά. Η εισπνοή των λεπτών σωματιδίων που προέρχονται από την καύση της βενζίνης των αυτοκινήτων εμπλουτισμένης σε μόλυβδο έχει κατηγορηθεί για τα υψηλά επίπεδα μολύβδου στον ανθρώπινο οργανισμό με διαφορετικές συνέπειες στην υγεία. Η ραδιενεργός τέφρα είναι μια άλλη μορφή ρύπου υψηλού κινδύνου για την ανθρωπότητα που μπορεί όμως να προσληφθεί και από την τροφική αλυσίδα. Τοξικά σωματίδια οργανικής ύλης, όπως πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs), περιλαμβάνονται κυρίως σε εντομοκτόνα ή προέρχονται από αποτεφρώσεις βιομάζας (Pitts and Pitts, 2000).



ΣΧΗΜΑ 1.7: Αναπνευστικό συστήματος του ανθρώπου. (W. Hinds, 1999)

## 1.2 ΠΗΓΕΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Τα αιωρούμενα σωματίδια μπορούν να κατηγοριοποιηθούν με βάση τις διεργασίες παραγωγής τους, τις πηγές από τις οποίες προέρχονται και τις φυσικοχημικές ιδιότητες τους. Η διάκριση των σωματιδίων από τις δύο πρώτες κατηγορίες οριοθετεί τα σωματίδια σε δύο πηγές εκπομπών, τις φυσικές και τις ανθρωπογενείς και σε δύο διαφορετικές διεργασίες παραγωγής, τις πρωτογενείς και τις δευτερογενείς (Πίνακας 1.1). Απευθείας εκπεμπόμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα χαρακτηρίζονται πρωτογενή ενώ αυτά που σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα μέσω χημικής μετατροπής των χημικών ενώσεων και διεργασιών αλλαγής φάσης, από αέρια σε σωματιδιακή, καλούνται δευτερογενή.

Το έδαφος, το χώμα, η δράση των ηφαιστειών, η καύση βιομάζας, τα θαλάσσια σωματίδια και οι αντιδράσεις μεταξύ φυσικών εκπομπών, αποτελούν σημαντικές πηγές σωματιδιακών ενώσεων. Ο Πίνακας 1.1 παρουσιάζει εκτιμήσεις των εκπομπών σωματιδίων από φυσικές αλλά και ανθρωπογενείς πηγές σε παγκόσμια κλίμακα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1: Εκτίμηση εκπομπών σωματιδίων σε παγκόσμια κλίμακα κατά τη διάρκεια του 80. (J. Seinfeld and S. Pandis, 1998)

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

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

Χαρακτηριστικά σωματίδια που εκπέμπονται από φυσικές πηγές είναι η ορυκτή σκόνη, το θαλάσσιο άλας, η ηφαιστειακή τέφρα και τα βιολογικά υπολείμματα (γύρη, τρίχες κλπ). Ανθρωπογενή αερολύματα είναι η βιομηχανική σκόνη, η αιθάλη, δευτερογενώς παραγόμενα σωματίδια που σχηματίστηκαν από την οξείδωση του διοξειδίου του θείου (SO<sub>2</sub>), των οξειδίων του αζώτου (NO<sub>x</sub>) και των οργανικών πτητικών ενώσεων που προήλθαν από ανθρώπινες δραστηριότητες. Οι ανθρωπογενείς πηγές αερολυμάτων μπορούν να ταξινομηθούν σε τέσσερις βασικές κατηγορίες, ανάλογα με το είδος της ανθρώπινης δραστηριότητας: καύση ορυκτών καυσίμων, βιομηχανική δραστηριότητα, μεταφορές και μη βιομηχανικές δραστηριότητες (οικοδομικές εργασίες, αγροτικές εργασίες, εμπρησμοί κλπ.).

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των αιωρούμενων σωματιδίων, όπως το μέγεθος, η μάζα, η συγκέντρωση, η χημική τους σύσταση και η αεροδυναμική τους διάμετρος, αποτελούν σημαντικές παραμέτρους για το ρόλο τους σε διάφορες φυσικοχημικές διεργασίες. Αυτές οι ιδιότητες είναι καθοριστικά χαρακτηριστικά των σωματιδίων, επειδή σχετίζονται άμεσα με τις πηγές προέλευσης τους, με τις διεργασίες στις οποίες συμμετέχουν, το γίνεσθαι των αερολυμάτων κατά τη μεταφορά, καθώς και με τους μηχανισμούς απομάκρυνσης τους από την ατμόσφαιρα.

### 1.3 ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

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

Τα αιωρούμενα σωματίδια περιλαμβάνουν ενώσεις όπως τα θειικά ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), τα νιτρικά, το αμμώνιο, το νάτριο, τα χλωριούχα, το νερό, κάποια μέταλλα, κάποια κρυσταλλικά υλικά και κάποιες ανθρακούχες ενώσεις (Πίνακας 1.2).


ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2: Σχετική συνεισφορά συστατικών των σωματιδίων στην ολική σωματιδιακή μάζα (J. Seinfeld and S. Pandis, 1998).

Σχετική συνεισφορά (%)						
Περιοχή (αρ. δειγμάτων)	Μάζα( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	BC <sup>a</sup>	OC <sup>b</sup>	$\text{NH}_4^+$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
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

<sup>a</sup> Μαύρος άνθρακας - αιθάλη

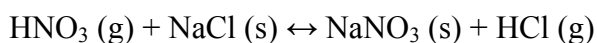
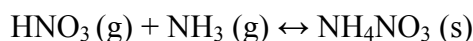
<sup>b</sup> Οργανικός άνθρακας

Από αυτά τα συστατικά, το αμμώνιο, ο οργανικός και ο στοιχειακός άνθρακας και κάποια μέταλλα (σε μεταβατική κατάσταση) εντοπίζονται συχνά στα λεπτά σωματίδια. Στα αδρά σωματίδια εντοπίζονται κρυσταλλικά στοιχεία (Fe, Ca, Si, Al κ.α.) και στοιχεία θαλάσσιας προέλευσης (Na, Cl, κ.α.). Υπάρχουν συστατικά που μπορούν να ανιχνευθούν σε όλα τα μεγέθη σωματιδίων όπως οι ενώσεις του αζώτου.

 **Ενώσεις που περιέχουν θείο:** Πολύ μεγάλη συμμετοχή στη συνολική σωματιδιακή μάζα των αιωρούμενων σωματιδίων έχουν οι ενώσεις που περιέχουν θείο. Παράγονται κατά κύριο λόγο δευτερογενώς από πρόδρομες ενώσεις όπως το διοξείδιο το θείου ( $\text{SO}_2$ ), το υδρόθειο ( $\text{H}_2\text{S}$ ), ο διθειάνθρακας ( $\text{CS}_2$ ) ή το διμεθυλοσουλφίδιο ( $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ , DMS). Κύριες πηγές αυτών των ενώσεων στην ατμόσφαιρα είναι η βιόσφαιρα, οι καύσεις βιομάζας, η θάλασσα και τα ηφαίστεια. Στη συνέχεια οι ενώσεις αυτές φωτοοξειδώνονται προς  $\text{SO}_2$  στα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας, που με τη

σειρά του οξειδώνεται προς  $\text{SO}_4^{2-}$ . Οι θεικές ενώσεις αποτελούν σημαντικό κλάσμα της συνολικής σωματιδιακής μάζας ανεξαρτήτως περιοχής. Επίσης, σε απομακρυσμένες περιοχές και πάνω από θάλασσες αποτελούν το κυριότερο συστατικό της σωματιδιακής μάζας, ιδιαίτερα των μικρών σωματιδίων.

**Ενώσεις που περιέχουν Άζωτο:** Παράγονται κυρίως δευτερογενώς. Οι αέριες ενώσεις του αζώτου με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα είναι το μοριακό άζωτο ( $\text{N}_2$ ), το υποξείδιο του αζώτου ( $\text{N}_2\text{O}$ ) που παράγεται κυρίως από μικροβιολογική δραστηριότητα στο υπέδαφος και η αμμωνία ( $\text{NH}_3$ ), που έχει ως σημαντικότερες πηγές περιττώματα ζώων, τα γεωργικά λιπάσματα και τη βιομηχανία. Το  $\text{N}_2\text{O}$  στην τροπόσφαιρα είναι αρκετά σταθερό αλλά στην στρατόσφαιρα αποσυντίθεται χημικά σε μοριακό άζωτο και μονοξείδιο του αζώτου ( $\text{NO}$ ). Το  $\text{NO}$  οξειδώνεται γρήγορα σε διοξείδιο του αζώτου ( $\text{NO}_2$ ). Το τελευταίο και οι ρίζες υδροξυλίου σχηματίζουν νιτρικό οξύ ( $\text{HNO}_3$ ). Το  $\text{HNO}_3$  μπορεί να μεταφερθεί στη σωματιδιακή φάση αντιδρώντας με αμμωνία και άλατα:



**Οργανικές ενώσεις:** Το ανθρακικό μέρος των αερολυμάτων αποτελείται από τον οργανικό και τον μαύρο άνθρακα (black carbon). Ο μαύρος άνθρακας εκπέμπεται απευθείας στην ατμόσφαιρα κυρίως από διεργασίες καύσης ενώ ο σωματιδιακός οργανικός άνθρακας εκτός από την άμεση εκπομπή του στην ατμόσφαιρα, μπορεί να προέλθει και από την συμπύκνωση ημι-πηκτικών και χαμηλής πτητικότητας οργανικών αερίων. Η οργανική σωματιδιακή ύλη αποτελείται από ένα μίγμα διάφορων οργανικών ενώσεων. Η αέρια και η σωματιδιακή φάση των πτητικών οργανικών ενώσεων μπορεί να συνυπάρχουν αλλά μόνο οι ανώτεροι υδρογονάνθρακες και οξυγονομένα παράγωγα τους μπορεί να περάσουν στη σωματιδιακή φάση. Το οργανικό κλάσμα της σωματιδιακής μάζας είναι πολύ σημαντικό ιδιαίτερα σε αστικές περιοχές και για τα μικρότερα σωματίδια. Η συμμετοχή του στοιχειακού άνθρακα φαίνεται να είναι σημαντική στα αστικά και βιομηχανικά κέντρα αλλά σε απομακρυσμένες περιοχές η συμμετοχή του στη συνολική σωματιδιακή μάζα δεν ξεπερνάει το 1%. Η αιθάλη αποτελεί πρωτογενή εκπομπή του στοιχειακού άνθρακα και σχηματίζεται σε διαδικασίες καύσης αλλά και από οργανικές ουσίες που μεταφέρονται στη σωματιδιακή φάση. Είναι από τα συστατικά των σωματιδίων που απορροφούν έντονα την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία.

Πάνω από 40 διαφορετικά στοιχεία είναι δυνατόν να ανιχνευθούν σε δείγματα ατμοσφαιρικών σωματιδίων. Οι συγκεντρώσεις αυτών των στοιχείων εξαρτώνται πάρα πολύ από την εγγύτητα των πηγών τους και μπορεί να διαφέρουν μέχρι και τρεις τάξεις μεγέθους ανάλογα με τη γεωγραφική θέση. Ο σίδηρος, ο χαλκός και ο μόλυβδος (Fe, Cu, Pb) έχουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις ενώ στοιχεία όπως το κοβάλτιο και ο υδράργυρος (Co, Hg) χαρακτηρίζονται από πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Κατά τη διάρκεια καύσεων τα μέταλλα εμφανίζονται κυρίως με τη μορφή οξειδίων (π.χ.  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ).

Η σύσταση του θαλάσσιου άλατος αντανακλά στη σύσταση του θαλασσινού νερού στο επιφανειακό στρώμα της θάλασσας. Ο σχηματισμός του θαλάσσιου άλατος οφείλεται στον έντονο κυματισμό της επιφάνειας της θάλασσας από τον άνεμο. Τα σωματίδια προκύπτουν από την διάρρηξη των φυσαλίδων αέρα που φτάνουν στην επιφάνεια της θάλασσας ή από τον αφρό που αποκόπτεται από την επιφάνεια ο αέρα.



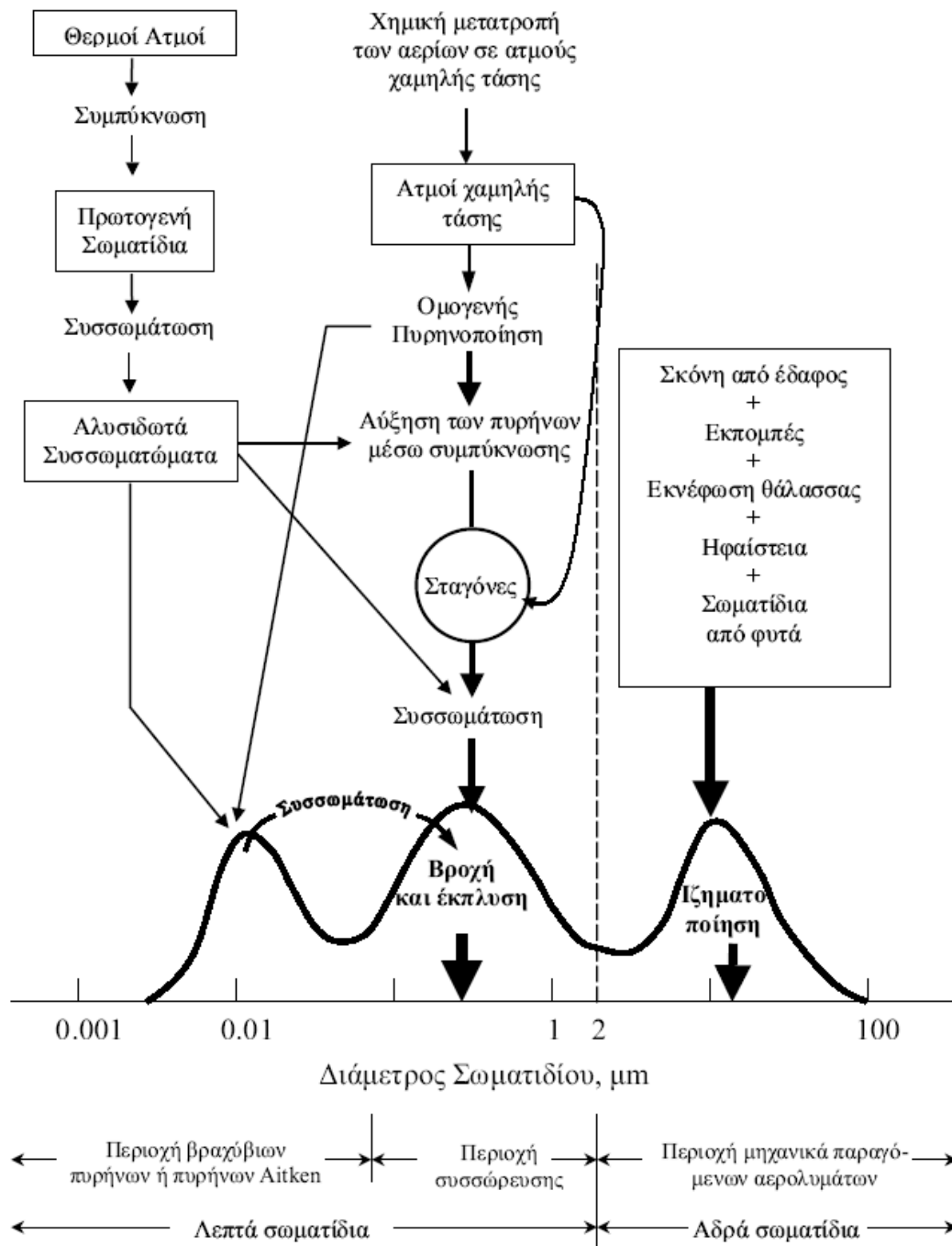
ΣΧΗΜΑ 1.8: Σχηματισμός θαλάσσιου αφρού από μια φυσαλίδα που διαρρηγνύεται (Day, 1964, MacIntyre, 1972).

## 1.4 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΚΑΙ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΕΣ ΚΑΤΑΝΟΜΕΣ

### 1.4.1 Ταξινόμηση σωματιδίων

Η βασική διάκριση των αερολυμάτων είναι αυτή ανάμεσα στα λεπτά σωματίδια (fine) με διάμετρο μικρότερη των 2  $\mu m$  και τα αδρά σωματίδια (coarse) με διάμετρο μεγαλύτερη των 2  $\mu m$ . Οι δύο παραπάνω κατηγορίες σωματιδίων έχουν συνήθως διαφορετικές πηγές προέλευσης, διαφορετικούς μηχανισμούς μετατροπής, απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα με διαφορετικούς μηχανισμούς, έχουν διαφορετική χημική σύσταση και οπτικές ιδιότητες και διαφέρουν σημαντικά στις διαδικασίες εναπόθεσης τους.





ΣΧΗΜΑ 1.9: Σχηματική αναπαράσταση μεγεθών αιωρούμενων σωματιδίων. Οι κυριότερες κατηγορίες, πηγές και οι μηχανισμοί σχηματισμού και απομάκρυνσης τους (Whitby and Cantrell, 1976).

Τα λεπτά σωματίδια μπορούν να διαιρεθούν σε δύο επιπλέον είδη, τα υπέρλεπτα και στα σωματίδια στην περιοχή συσσώρευσης. Τα υπέρλεπτα σωματίδια ανάλογα με το μέγεθός τους χωρίζονται στα σωματίδια στην περιοχή πυρήνωσης με διάμετρο μικρότερη των 20 nm και στα σωματίδια Aitken με διάμετρο από 20nm έως 100 nm. Τα σωματίδια στην περιοχή συσσώρευσης έχουν διάμετρο από 100nm έως 2μm. Τα υπέρλεπτα αιωρήματα είναι τα πολυπληθέστερα στην ατμόσφαιρα αλλά λόγω του μικρού τους μεγέθους αντιστοιχούν σε ένα

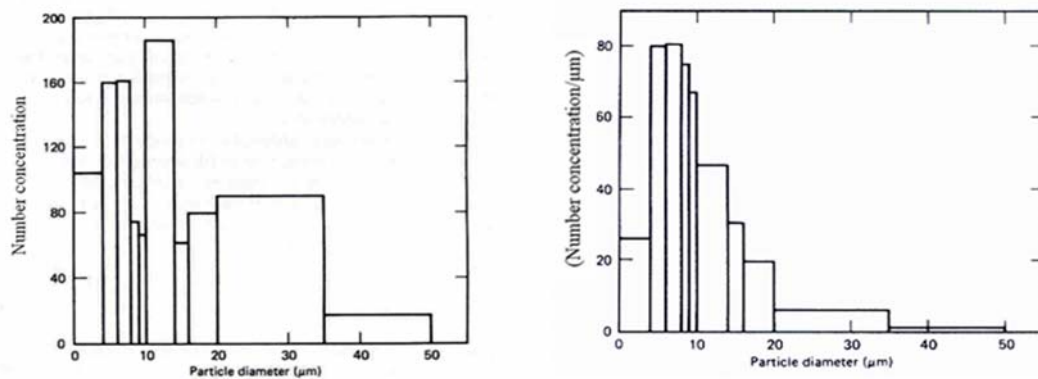
μικρό μόνο ποσοστό της συνολικής σωματιδιακής μάζας. Τα σωματίδια Aitken σχηματίζονται από την συμπύκνωση θερμών ατμών κατά τη διάρκεια καύσης και από την πυρηνοποίηση διαφόρων ατμοσφαιρικών οντοτήτων, προς σχηματισμό νέων σωματιδίων, ενώ απομακρύνονται κυρίως μέσω της συσσωμάτωσης με μεγαλύτερα σωματίδια. Οι αριθμητικές συγκεντρώσεις αερολυμάτων μικρότερων από 10 nm είναι γενικά πολύ μικρές. Λόγω της έντονης κινητικότητάς τους συσσωματώνονται με άλλα σωματίδια ή διαχέονται πάνω σε επιφάνειες μεγαλύτερων αιωρημάτων. Η παρατήρηση υψηλών συγκεντρώσεων στην περιοχή πυρήνωσης είναι ενδεικτική σχηματισμού νέων αερολυμάτων. Τα καινούρια σωματίδια έχουν μέγεθος 1 nm ή ακόμα μικρότερο αλλά με τη σημερινή τεχνολογία δεν είναι ανιχνεύσιμα προτού αρχίσουν να μεγαλώνουν και αποκτήσουν διαστάσεις 2 έως 3 nm. Τα αερολύματα στην περιοχή συσσώρευσης κατέχουν το μεγαλύτερο ποσοστό της συνολικής ενεργής επιφάνειας των σωματιδίων και ένα σημαντικό μέρος της συνολικής μάζας των αερολυμάτων. Η πηγή των σωματιδίων συσσώρευσης είναι κυρίως συσσωμάτωση μικρότερων σωματιδίων και η συμπύκνωση ατμών πάνω σε προϋπάρχοντα σωματίδια. Η περιοχή συσσώρευσης ονομάζεται έτσι επειδή οι μηχανισμοί απομάκρυνσής τους από την ατμόσφαιρα είναι οι λιγότερο αποτελεσματικοί σε αυτήν την περιοχή, με συνέπεια τα σωματίδια να συσσωρεύονται εκεί. Οι συγκεντρώσεις για σωματίδια μεγαλύτερα των 500 nm φθίνουν λόγω των βαρυτικών δυνάμεων που τα αναγκάζουν να καθιζάνουν. Τα αδρά σωματίδια είναι γενικά πρωτογενή σωματίδια και σχηματίζονται μέσω μηχανικών διεργασιών. Συνήθως αποτελούνται από ανθρωπογενή ή φυσικά σωματίδια σκόνης ή θαλάσσια σωματίδια. Λόγω του μεγέθους τους έχουν μεγάλες ταχύτητες καθίζησης και κατά συνέπεια μικρούς χρόνους ζωής. Οι μηχανισμοί απομάκρυνσης είναι πιο αποτελεσματικοί για τα υπέρλεπτα σωματίδια αλλά σχετικά αναποτελεσματικοί για τα σωματίδια στην περιοχή συσσώρευσης, με αποτέλεσμα τα σωματίδια που βρίσκονται στην περιοχή συσσώρευσης να εμφανίζουν αρκετά μεγάλους χρόνους ζωής στην ατμόσφαιρα.

#### 1.4.2 Κατανομές κατά μέγεθος σωματιδίων

Το μέγεθός των αερολυμάτων έχει καθοριστικό ρόλο τόσο στις χημικές αλλά και στις φυσικές διεργασίες, όπως είδαμε και παραπάνω. Έτσι γίνεται αναγκαία η κατανόηση της κατανομής των σωματιδίων στα διάφορα μεγέθη και μέσω της κατανομής αυτής είναι δυνατόν να εξαχθούν πληροφορίες για τις ιδιότητες τους.

Συνεχείς κατανομές μεγέθους δεν είναι δυνατόν να μετρηθούν πειραματικά στην ατμόσφαιρα αφού θα έπρεπε για κάθε διάμετρο αερολύματος να υπάρχει διαθέσιμη και μια αριθμητική συγκέντρωση το οποίο είναι πρακτικώς αδύνατο. Για αυτόν τον λόγο οι διάφορες

διατάξεις που χρησιμοποιούμε για να προσδιορίσουμε τις κατανομές συνήθως περιορίζονται σε ένα πεπερασμένο αριθμό μεσοδιαστημάτων όπου προσδιορίζεται και η συγκέντρωση των αιωρημάτων σε κάθε ένα μεσοδιάστημα. Η αριθμητική συγκέντρωση  $n_i$  κάθε μεσοδιαστήματος μπορεί να παρασταθεί γραφικά συναρτήσει της διαμέτρου  $d_p$  με τη βοήθεια ενός ιστογράμματος (Σχήμα 1.10α,β). Τα μεσοδιαστήματα πρέπει να είναι συνεχή και να καλύπτουν ολόκληρο το εύρος μεγέθους των σωματιδίων, έτσι ώστε να περιλαμβάνονται όλα τα σωματίδια στην κατανομή. Το πάνω όριο ενός μεσοδιαστήματος συμπίπτει με το κάτω όριο του επόμενου μεσοδιαστήματος. Όταν το μέγεθος ενός σωματιδίου βρίσκεται πάνω στο όριο δύο μεσοδιαστημάτων ταξινομείται στο υψηλότερο μεσοδιάστημα.



ΣΧΗΜΑ 1.10:α) Ιστόγραμμα αριθμητικών συγκεντρώσεων σωματιδίων, β) Κανονικοποιημένο ιστογράμμα ως προς το εύρος του μεσοδιαστήματος (W. Hinds, 1999).

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

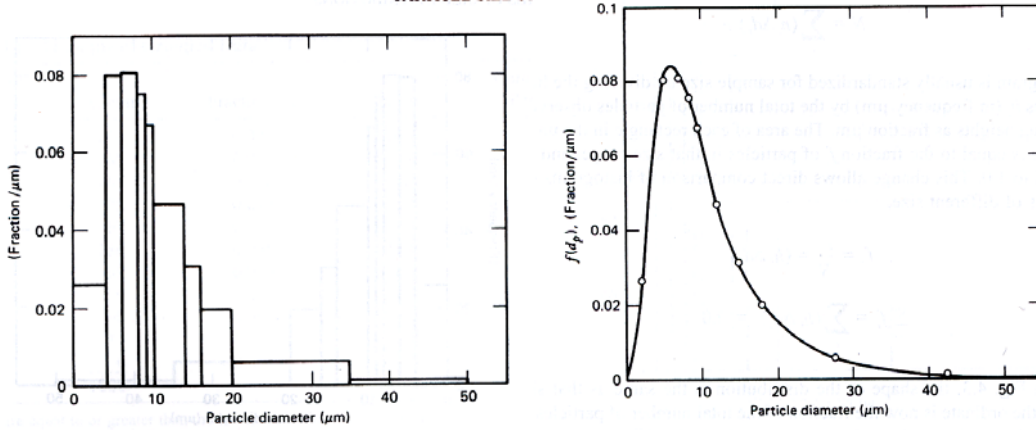
$$N = \sum_i n_i \quad (1)$$

Η κατανομή του Σχήματος 1.10α δείχνει μια διαστρεβλωμένη εικόνα της κατανομής μεγέθους των σωματιδίων επειδή το ύψος κάθε μεσοδιαστήματος εξαρτάται από το εύρος τους. Η κατανομή συνήθως παρουσιάζεται κανονικοποιημένη ως προς το εύρος του μεσοδιαστήματος (όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.10β), ώστε να παρουσιάζεται κανονικοποιημένη η αριθμητική συγκέντρωση των σωματιδίων που είναι ανεξάρτητη από τα προεπιλεγμένα εύρη των μεσοδιαστημάτων.

Το ιστογράμμα ωστόσο κανονικοποιείται επιπλέον ως προς τον συνολικό αριθμό των σωματιδίων, έτσι ώστε το ύψος κάθε μεσοδιαστήματος του ιστογράμματος να μας δίνει το κλάσμα  $f_i$  (fraction/ $\mu\text{m}$ , όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.11α), σύμφωνα με τη σχέση:

$$f_i = \frac{n_i}{N} \quad (2)$$

Θεωρώντας πολύ μεγάλο αριθμό μεσοδιαστημάτων το πολύγωνο συχνοτήτων τείνει να προσεγγίσει μια ομαλή καμπύλη, την καμπύλη συχνοτήτων (Σχήμα 1.11β). Αυτή με τη σειρά της προσεγγίζει τη θεωρητική κατανομή που χαρακτηρίζει το σωματιδιακό πληθυσμό.



ΣΧΗΜΑ 1.11: α) Κανονικοποιημένο ιστόγραμμα ως προς τον συνολικό αριθμό των σωματιδίων, β) Καμπύλη συχνοτήτων (W. Hinds, 1999).

Για την προσέγγιση των κατανομών των αιωρημάτων στην ατμόσφαιρα θα ήταν επιθυμητό να μπορούσε να χρησιμοποιηθεί η κανονική κατανομή (κατανομή κατά *Gauss*). Η κανονική κατανομή είναι φυσικά συμμετρική και η αριθμητική συγκέντρωση  $n(d_p)$  που θα έχουν τα σωματίδια με διάμετρο από  $d_p$ , έως  $d_p + dd_p$  ανά  $\text{cm}^3$ , θα δίνεται από τη σχέση:

$$n(dp) = \frac{N}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(dp - \bar{d}_p)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (3)$$

όπου  $\bar{d}_p$  η αριθμητική μέση διάμετρος και  $\sigma$  η τυπική απόκλιση της κατανομής

$$\bar{d}_p = \frac{\sum_i d_i}{N} = \frac{\sum_i n_i d_i}{\sum_i n_i} \quad (4)$$

$$\sigma = \left(\frac{\sum_i n_i (d_i - \bar{d}_p)^2}{N - 1}\right)^{1/2} \quad (5)$$

Η κανονική κατανομή χρησιμοποιείται σπάνια για την περιγραφή των κατανομών των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα, επειδή η κατανομή των περισσότερων σωματιδίων παρουσιάζει ουρά, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.11β. Επιπλέον, για την εφαρμογή της κανονικής κατανομής σε ποσότητες που καλύπτουν μεγάλο εύρος τιμών, χρειάζεται ένα τμήμα των τιμών να είναι αρνητικό. Αυτό συγκεκριμένα για τα αερολύματα

που εκτείνονται σε τέσσερις τάξεις μεγέθους σημαίνει ότι θα έπρεπε να έχουν και αρνητικά μεγέθη, πράγμα που δεν έχει φυσική σημασία. Για να ξεπεραστούν τα παραπάνω προβλήματα χρησιμοποιούνται λογαριθμικοκανονικές κατανομές για την περιγραφή των σωματιδιακών κατανομών.

Σε αυτή την περίπτωση αντικαθιστάται η  $d_p$  της εξίσωσης (4) με την λογαριθμική της τιμή και ορίζεται η γεωμετρική μέση τιμή ( $d_g$ ) σύμφωνα με τη σχέση:

$$\ln d_g = \frac{\sum n_i \ln d_i}{N} \quad (6)$$

Η γεωμετρική μέση διάμετρος  $d_g$  συχνά αντικαθιστάται από την αριθμητική διάμεσο της διαμέτρου *Count Median Diameter (CMD)*\*.

Η τυπική απόκλιση αντικαθιστάται με την λογαριθμική της τιμή και ορίζεται ως γεωμετρική τυπική απόκλιση (*geometric standard deviation*  $\sigma_g$  ή *GSD*)

$$GSD = \ln \sigma_g = \left( \frac{\sum n_i (\ln d_i - \ln d_g)^2}{N-1} \right)^{1/2} \quad (7)$$

Η γεωμετρική τυπική απόκλιση είναι αδιάστατη ποσότητα και παίρνει τιμές μεγαλύτερες ή ίσες της μονάδας.

Έτσι η αριθμητική συγκέντρωση για διάμετρο  $d_p$  δίνεται πλέον από τη σχέση:

$$n(\ln d_p) = \frac{N}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma_g} \exp \left( - \frac{(\ln d_p - \ln CMD)^2}{2(\ln \sigma_g)^2} \right) \quad (8)$$

Για μια κανονική αριθμητική κατανομή, το 95% των σωματιδίων βρίσκονται στο διάστημα  $\bar{d}_p \pm 2\sigma$  ενώ για μια λογαριθμικοκανονική κατανομή το 95% των σωματιδίων βρίσκεται στο διάστημα:

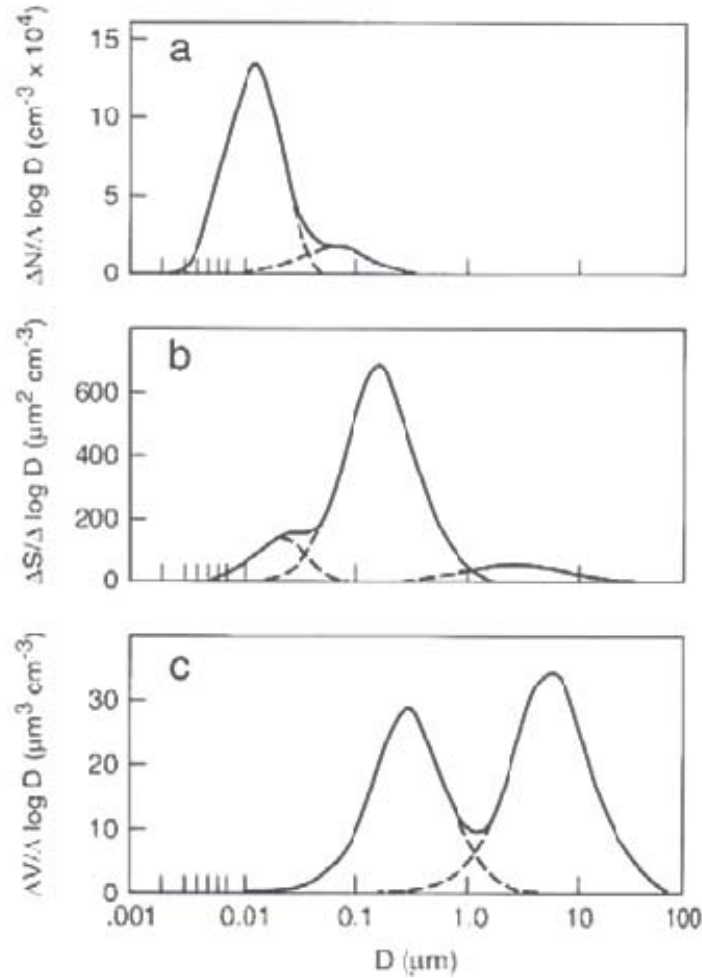
$$\exp(\ln CMD \pm 2 \ln \sigma_g) \quad (9)$$

Αυτό το διάστημα είναι μη-συμμετρικό και έχει όρια  $CMD/\sigma_g^2$  και  $CMD*\sigma_g^2$ .

Για τον χαρακτηρισμό πληθυσμού αερολυμάτων είναι επίσης αναγκαία η γνώση των κατανομών της μάζας, επιφάνειας και όγκου καθώς πολλές ιδιότητες των αερολυμάτων εξαρτώνται από αυτές. Οι κατανομές αυτές είναι ανάλογες με τις αριθμητικές καθώς έχουν το ίδιο σχήμα, στοιχείο χαρακτηριστικό των λογαριθμικών κατανομών. Η επιφάνεια κάτω από τις καμπύλες δίνει την συνολική μάζα, επιφάνεια, όγκο και αριθμό αντίστοιχα. Στο Σχήμα 1.12 παρουσιάζονται οι τρεις κατανομές, αριθμητική, επιφανείας και όγκου, για ένα

\* *CMD* ενός δείγματος διαμέτρων, οι οποίες έχουν διαταχθεί κατά αύξουσα τάξη, είναι η μεσαία διάμετρος εάν το πλήθος των διαμέτρων είναι περιττό ή ο μέσος όρος των δύο μεσαίων διαμέτρων εάν το πλήθος είναι άρτιο

δεδομένο σωματιδιακό πληθυσμό αστικής προέλευσης. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 1.12 αν και ο μεγαλύτερος αριθμός αερολυμάτων βρίσκεται στην περιοχή των υπέρλεπτων σωματιδίων αυτά συμμετέχουν ελάχιστα στη συνολική επιφάνεια και στο συνολικό όγκο που καθορίζονται κυρίως από τα σωματίδια συσσώρευσης και τα αδρά σωματίδια.



ΣΧΗΜΑ 1.12: Τυπικές κατανομές σωματιδίων αστικής προέλευσης, α) αριθμητική κατανομή, β) κατανομή επιφάνειας γ) κατανομή όγκου (B. Finlayson-Pitts and J. Pitts, 2000).

Η σωματιδιακή κατανομή επιφάνειας  $n_s(d_p)$  εκφράζει την επιφάνεια σωματιδίων ανά  $\text{cm}^3$  αέρα με διάμετρο από  $d_p$ , έως  $d_p + dd_p$ . Υποθέτοντας ότι τα σωματίδια είναι σφαιρικά, κάθε ένα σωματίδιο έχει επιφάνεια  $\pi d_p^2$ , έτσι για λογαριθμοκανονικές κατανομές:

$$n_s(\ln d_p) = \pi \ln^2 d_p n(\ln d_p) \quad (10)$$

Η συνολική επιφάνεια  $S$  των σωματιδίων είναι:

$$S = \pi \sum_i n_i d_p^2 \quad (11)$$

Ομοίως, η κατανομή όγκου εκφράζει τον όγκο που καταλαμβάνουν σωματίδια ανά  $\text{cm}^3$  αέρα με διάμετρο από  $d_p$ , έως  $d_p + dd_p$  σύμφωνα με τη σχέση:

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

Ο συνολικός όγκος των σωματιδίων είναι:

$$V = \frac{\pi}{6} \sum_i n_i d_p^3 \quad (13)$$

Αν όλα τα σωματίδια έχουν την ίδια πυκνότητα  $\rho_p$  ( $\text{g cm}^{-3}$ ), μπορούμε να ορίσουμε την κατανομή σωματιδιακής μάζας που υπολογίζεται απευθείας από την κατανομή όγκου:

$$n_M(\ln d_p) = \frac{\rho_p}{10^6} n_V(\ln d_p) \quad (14)$$

όπου, ο παράγοντας  $10^6$  χρησιμοποιείται για να μετατρέψουμε τις μονάδες της πυκνότητας σε  $\mu\text{g cm}^{-3}$ . Η συνολική σωματιδιακή μάζα εκφράζεται ως Ολικά Αιωρούμενα σωματίδια, *TSP* (*Total Suspended Particulate matter*). Οι όροι  $PM_x$ , εκφράζουν τη μάζα των σωματιδίων που έχουν διάμετρο μικρότερη από  $x$   $\mu\text{m}$  (π.χ.  $PM_{2.5}$  και  $PM_{10}$ ).

Αν και αυτές οι κατανομές έχουν διαφορετικές μέσες γεωμετρικές διαμέτρους, έχουν την ίδια γεωμετρική απόκλιση, δηλαδή  $\sigma_{gs} = \sigma_{gv} = \sigma_{gm} = \sigma_g$ . Αυτό, είναι πάρα πολύ σημαντικό επειδή γνωρίζοντας μία μέση γεωμετρική διάμετρο και την γεωμετρική τυπική απόκλιση μπορεί να υπολογιστεί μια άλλη γεωμετρική διάμετρο της ίδιας λογαριθμοκανονικής κατανομής. Με αυτόν τον τρόπο, παραδείγματος χάριν έχοντας υπολογίσει την αριθμητική κατανομή είναι εύκολο να κατασκευάσουμε την κατανομή μάζας. Αυτό μπορεί να γίνει μόνο στις λογαριθμοκανονικές κατανομές μέσω των λογαριθμοκανονικών εξισώσεων μετατροπής που ονομάζονται *Hatch-Choate* εξισώσεις.

Όλες οι εξισώσεις μετατροπής ακολουθούν την παρακάτω μορφή:

$$d_X = CMD \exp(b \ln^2 \sigma_g) \quad (15)$$

όπου  $b$  σταθερά που εξαρτάται από τον τύπο της μετατροπής  $X$  (βλέπε Πίνακα 1.3). Για ένα συγκεκριμένο τύπο μετατροπής ο λόγος των δύο διαμέτρων εξαρτάται μόνο από το  $\sigma_g$ .

Οι τύποι της πιο συνηθισμένης μετατροπής, μεταξύ της αριθμητικής κατανομής και της κατανομής μάζας ακολουθούν ως παράδειγμα.

Η μετατροπή της *CMD* στη διάμεσο της κατανομής μάζας *MMD* δίνεται από τον τύπο:

$$MMD = CMD \exp(3 \ln^2 \sigma_g) \quad (16)$$

και η μετατροπή της *CMD* σε μέση διάμετρο της μάζας δίνεται από τον τύπο:

$$d_{mm} = CMD \exp(3.5 \ln^2 \sigma_g) \quad (17)$$

Ο Πίνακας 1.3 μας δίνει την τιμή  $b$  που χρησιμοποιείται στην εξίσωση (15) για τις πιο συνηθισμένες μετατροπές.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.3: Τιμές του συντελεστή  $b$  της εξίσωσης (15) για τις πιο διαδεδομένες μετατροπές (W. Hinds, 1999).

Από CMD σε $d_x^a$	Τιμή $b$ για την εξίσωση (15)
Επικρατούσα τιμή (Mode)	-1
Αριθμητική μέση διάμετρος	0.5
Διάμετρος της μέσης τιμής	1.5
Διάμεσο της διαμέτρου της μάζας(MMD)	3
Μέση διάμετρος της μάζας	3.5

<sup>a</sup> Διάμετροι  $d_x$  στην εξίσωση (15)

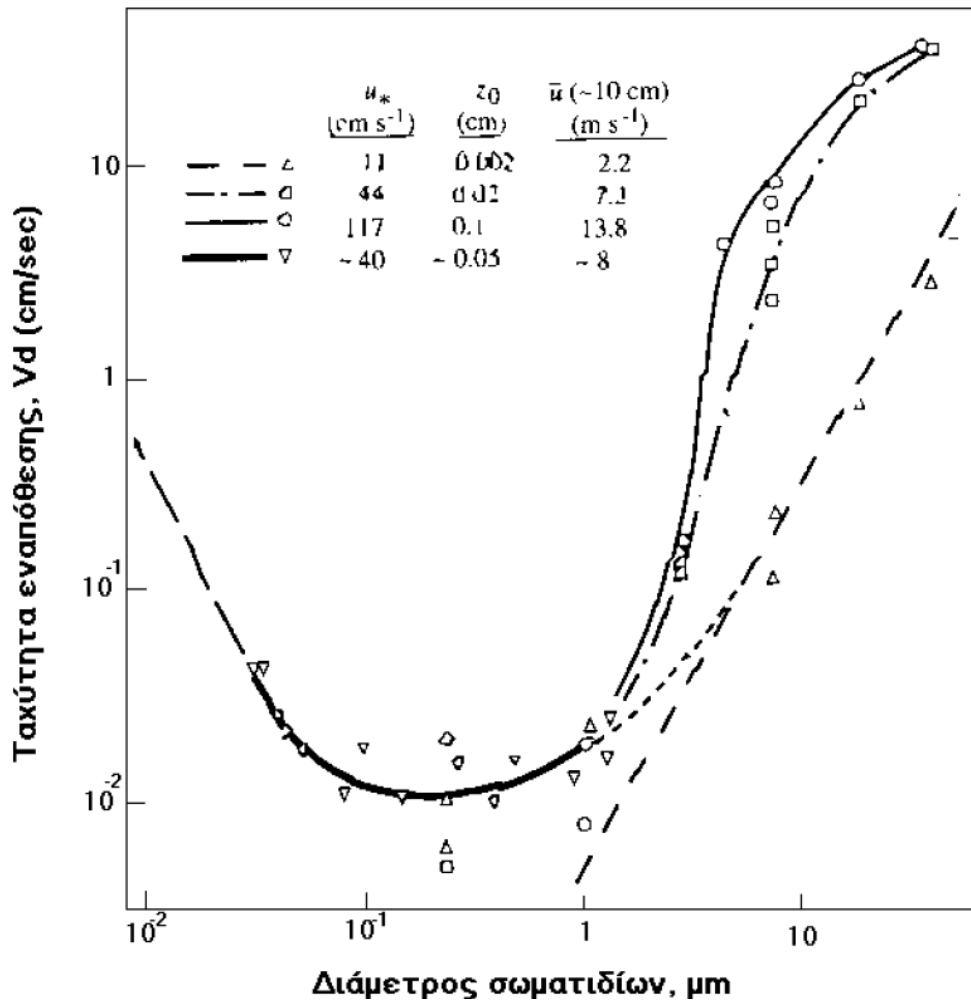
### 1.5 ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Οι μηχανισμοί απομάκρυνσης των αιρούμενων σωματιδίων είναι κυρίως η ξηρή εναπόθεση και η υγρή εναπόθεση τους.

#### ● Ξηρή εναπόθεση σωματιδίων

Ο πιο σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την ταχύτητα ξηρής εναπόθεσης των σωματιδίων είναι το μέγεθός τους. Ανάλογα με τη διάμετρο των σωματιδίων υπάρχει διαφορετικός μηχανισμός απομάκρυνσης. Τα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των 0.05  $\mu\text{m}$  έχουν τη συμπεριφορά των αερίων και η εναπόθεση τους καθορίζεται από τη διάχυση Brown (τυχαία κίνηση). Η κίνηση Brown παύει να αποτελεί μηχανισμό μεταφοράς για σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη των 0.05  $\mu\text{m}$ . Η εναπόθεση των σωματιδίων με διαμέτρους μεταξύ 2 και 20  $\mu\text{m}$  πραγματοποιείται μέσω αδρανών προσκρούσεων με τις επιφάνειες (*inertial impaction*), ενώ η αντίστοιχη των ακόμη μεγαλύτερων σωματιδίων ( $dp > 20 \mu\text{m}$ ) 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  $\mu\text{m}$  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. Αυτό φαίνεται και στο διάγραμμα του Σχήματος 1.6, όπου υποδεικνύεται ένα χαρακτηριστικό ελάχιστο στην ταχύτητα εναπόθεσης για ένα εύρος μεγεθών από 0.1 έως 1.0  $\mu\text{m}$ .





ΣΧΗΜΑ 1.6: Κατανομή της ταχύτητας εναπόθεσης των σωματιδίων ως προς τη διάμετρο τους (J. Seinfeld and S. Pandis, 1998).

Αξίζει να σημειωθεί ότι σύμφωνα και με τα προηγούμενα, τα μεγάλα σωματίδια έχουν μικρούς χρόνους ζωής και εναποτίθενται στην περιοχή που δημιουργούνται. Αντιθέτως, τα μικρά σωματίδια, με μεγάλο χρόνο ζωής, μπορούν να μεταφερθούν σε μακρινές αποστάσεις και με την εναπόθεσή τους εκεί να επιδράσουν στο περιβάλλον.

### ● Υγρή εναπόθεση σωματιδίων

Τα τροποσφαιρικά αερολύματα συμβάλλουν στη δημιουργία νεφών και στη συνέχεια κατακρημνίζονται όπως αναφέρθηκε λεπτομερώς στην ενότητα 1.1.1β. Επιπλέον, η υγρή εναπόθεση των σωματιδίων μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω μιας σταγόνας, η οποία καθώς πέφτει παρασύρει ορισμένα από αυτά. Η ικανότητα απομάκρυνσης σωματιδίων από μια σταγόνα εξαρτάται από το μέγεθος της ίδιας της σταγόνας αλλά και από το μέγεθος του σωματιδίου.

Ο βασικός παράγοντας που καθορίζει το ποια σωματίδια θα συλλεχτούν πιο εύκολα από την σταγόνα είναι το μέγεθος τους. Έτσι για σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των 0.2

μm ο μηχανισμός απομάκρυνσης που είναι ο σημαντικότερος είναι αυτός της διάχυσης Brown. Η τυχαία κίνηση θα φέρει κάποια από αυτά σε επαφή με τη σταγόνα αυξάνοντας έτσι την πιθανότητα συλλογής. Για τα μεγάλα σωματίδια ( $>1\mu\text{m}$ ) η αδρανής πρόσκρουση είναι υπεύθυνη για τη συλλογή τους από τη σταγόνα (λόγω της πρόσκρουσης τους σε αυτήν). Όσο αυξάνει το μέγεθος των σωματιδίων τόσο πιο εύκολα συλλέγονται από τη σταγόνα. Για να πραγματοποιηθεί η συλλογή ενός σωματιδίου, αυτό πρέπει να βρίσκεται σε απόσταση από την σταγόνα, ίση ή μικρότερη του ήμισυ της διαμέτρου του. ( $d_p/2$ ). Τα σωματίδια με διάμετρο μεταξύ  $0.2 - 1 \mu\text{m}$  είναι αρκετά μεγάλα για να έχουν αξιόλογη διάχυση Brown και αρκετά μικρά για να πραγματοποιούν αδρανείς προσκρούσεις. Έτσι η συλλογή τους από σταγόνες θα είναι σχετικά αργή.

## 2. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΕΝΩΣΕΩΝ ΘΕΙΟΥ ΣΤΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗ ΦΑΣΗ

Οι ενώσεις της ατμόσφαιρας που περιέχουν θείο έχουν ανθρωπογενή και φυσική προέλευση. Το διοξείδιο του θείου (SO<sub>2</sub>) κυριαρχεί ως ανθρωπογενή πηγή και το DMS ως βιογενή πηγή θείου. Εκτός από το DMS σημαντικά θειούχα αέρια φυσικής προέλευσης είναι το υδρόθειο (H<sub>2</sub>S), το καρβονυλοσουλφίδιο (O=C=S, OCS) και ο διθειάνθρακας (CS<sub>2</sub>), ενώ σημαντικές ποσότητες φυσικού SO<sub>2</sub> εκπέμπονται μόνο κατά την ηφαιστειακή δραστηριότητα. Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται οι τρέχουσες εκτιμήσεις των παγκόσμιων εκπομπών των παραπάνω ενώσεων.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.1: Παγκόσμιες εκπομπές ενώσεων του θείου (TgS/έτος), (Bates et al., 1992; Berresheim et al., 1995; Andreae and Crutzen, 1997).

Πηγή	H <sub>2</sub> S	DMS	CS <sub>2</sub>	OCS	SO <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Σύνολο <sup>a</sup>
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) <sup>β</sup>
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 (0.3/0.2) <sup>γ</sup>
Ηφαιστεια	1.0	–	–	0.01	7.5	3	11.5 (8.5/3.0)
<hr/>							
Ανθρωπογενείς							77
Φυσικές							33
Σύνολο							110

<sup>a</sup> Οι τιμές σε παρένθεση αναφέρονται σε εκπομπές βορείου/νότιου ημισφαιρίου

<sup>β</sup> Δεν συμπεριλαμβάνεται η θαλάσσια συνεισφορά

<sup>γ</sup> Δεν συμπεριλαμβάνεται η σκόνη από το έδαφος

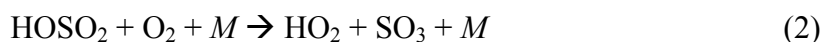
Σύμφωνα με τον Πίνακα 2.1 οι ανθρωπογενείς πηγές συνεισφέρουν κατά 80% περίπου στις συνολικές εκπομπές στο βόριο ημισφαίριο και 30% στο νότιο ημισφαίριο. Δηλαδή, οι βιογενείς εκπομπές υπερисχύουν στο μεγαλύτερο μέρος του νότιου ημισφαιρίου, ενώ οι ανθρωπογενείς κυριαρχούν σε όλα τα γεωγραφικά πλάτη του βόριου ημισφαιρίου. Οι ηπειρωτικές εκπομπές των nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> δεν λαμβάνονται υπόψη επειδή το μεγαλύτερο μέρος που προέρχονται από αυτές τις πηγές συγκεντρώνεται σε σχετικά μεγάλα σωματίδια που καθιζάνουν γρήγορα λόγω του βάρους τους .

## 2.1 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΜΗ ΘΑΛΑΣΣΙΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΘΕΙΟΥ

Κατά την καύση ορυκτών καυσίμων παράγονται ενώσεις που περιέχουν θείο κυρίως με την μορφή διοξειδίου του θείου (SO<sub>2</sub>) και μικρές μόνο ποσότητες θείου σε άλλες μορφές όπως θειικό οξύ (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) και τριοξείδιο του θείου (SO<sub>3</sub>). Το SO<sub>2</sub> οξειδώνεται για να σχηματίσει θειικό οξύ μέσα στο πλουμίο που εκπέμπεται ή αφού διαλυθεί στον αέρα της ατμόσφαιρας. Ο ρυθμός οξείδωσης του εξαρτάται από την παρουσία σύννεφων και ομίχλης, την ένταση της ακτινοβολίας και τις συγκεντρώσεις των οξειδωτικών. Η οξείδωση του SO<sub>2</sub> πραγματοποιείται μέσω ομογενών αντιδράσεων στην αέρια φάση και ετερογενών αντιδράσεων στην υγρή φάση, στα αερολύματα θαλάσσιας προέλευσης (Keene et al., 1998) και στις σταγόνες των σύννεφων (Seinfeld and Pandis, 1998). Πέρα από την πρωτογενή παραγωγή του, το SO<sub>2</sub> αποτελεί κοινό ενδιάμεσο της οξείδωσης όλων των ανοιγμένων θειούχων ενώσεων.

### 2.1.1 Οξείδωση SO<sub>2</sub> στη αέρια φάση

Το μόνο σημαντικό οξειδωτικό του SO<sub>2</sub> στην αέρια φάση είναι οι ρίζες υδροξυλίου (OH).



Το τριοξείδιο του θείου αντιδρά γρήγορα με νερό είτε στην αέρια φάση, είτε μετά από ενσωμάτωση του στις σταγόνες, δίνοντας θειικό οξύ:



Η αντίδραση στην αέρια φάση έχει προταθεί ότι περιλαμβάνει τη διαδοχική επίδραση δύο μορίων H<sub>2</sub>O με το SO<sub>3</sub>, ενώ δεν αναμένεται να πραγματοποιηθούν πρόσθετες αντιδράσεις του SO<sub>3</sub> εξαιτίας της μεγάλης συνάφειας του με τα υδατικά συστήματα και επιπλέον της αφθονίας του νερού στην αέρια και στην υγρή φάση. Το H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, που σχηματίζεται από την αντίδραση (3), έχει χαμηλή τάση ατμών και ενσωματώνεται σε προϋπάρχουσες ενώσεις ή σχηματίζει νέα σωματίδια, μέσω δυαδικής συμπιρηνοποίησης με μόρια του νερού (Kulmala et al., 1998). Η παραγωγή ριζών υπεροξειδίου (HO<sub>2</sub>) από την αντίδραση (2) είναι σημαντική επειδή παρουσία NO, σχηματίζονται ρίζες υδροξυλίου :



Έτσι η αρχική οξείδωση του  $\text{SO}_2$  δεν προκαλεί κατανάλωση των  $\text{OH}$  αλλά μια αλυσιδωτή οξείδωση του  $\text{SO}_2$ . Επίσης η παραγωγή των  $\text{HO}_2$  οδηγεί στην αύξηση της συγκέντρωσης του υδρο-υπεροξειδίου  $\text{H}_2\text{O}_2$  που είναι σημαντικό οξειδωτικό του  $\text{SO}_2$  στην ετερογενή φάση.

### 2.1.2 Οξείδωση του $\text{SO}_2$ στην υγρή φάση

Το  $\text{SO}_2$  είναι μερικά διαλυτό στο νερό, με αποτέλεσμα να ενσωματώνεται στις σταγόνες και να οξειδώνεται στην υγρή φάση προκαλώντας οξίνιση των σταγόνων. Στην υγρή φάση αποκαθίσταται ισορροπία σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Στα σταγονίδια της ατμόσφαιρας, όπου το pH έχει τιμές 2 – 6, η κυρίαρχη μορφή είναι το  $\text{HSO}_3^-$  και από τις αντιδράσεις ισορροπίας (5)-(7) προκύπτει ότι η συνολική διαλυτότητα του  $\text{SO}_2$  εξαρτάται από το pH της σταγόνας, με μειωμένη τη διαλυτότητα σε χαμηλές τιμές pH.

Ο ρυθμός οξείδωσης του  $\text{SO}_2$  στην υδάτινη φάση είναι σε πολλές περιπτώσεις μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο ρυθμό στην αέρια φάση. Τα σημαντικότερα οξειδωτικά είναι το υπεροξείδιο του υδρογόνου ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) και το όζον ( $\text{O}_3$ ). Ποιο οξειδωτικό κυριαρχεί στην οξείδωση του  $\text{SO}_2$  στην υγρή κατάσταση καθορίζεται από την διαλυτότητα του  $\text{SO}_2$  και το pH. Οι ρυθμοί οξείδωσης των διαφόρων αντιδράσεων υγρής φάσης έχουν διαφορετική εξάρτηση από το pH, καθώς σε κάποιες αντιδράσεις η σταθερά ταχύτητας οξείδωσης αυξάνεται με την αύξηση του pH ενώ σε άλλες μειώνεται με την αύξηση του pH.

### 2.1.2α Οξείδωση του SO<sub>2</sub> από O<sub>3</sub>

Αν και η σταθερά του Henry του όζοντος είναι σημαντικά μικρή, υπάρχει αρκετό όζον στην τροπόσφαιρα παγκοσμίως για να διαλύεται στα σύννεφα και στην ομίχλη και να δρα σαν οξειδωτικό του θείου. Η σταθερά ταχύτητας της οξείδωσης του SO<sub>2</sub> από το O<sub>3</sub> και η διαλυτότητα του SO<sub>2</sub> αυξάνεται με την αύξηση του pH, έχοντας ως συνέπεια την απότομη αύξηση της ταχύτητας της συνολικής αντίδρασης με την αύξηση του pH. Έτσι, η οξείδωση αυτή είναι σημαντική για υψηλές τιμές pH, ενώ καθώς το SO<sub>2</sub> οξειδώνεται προς H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, το pH πέφτει, η ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται και τελικά τερματίζει (*self-quenching reaction*).



Το HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> είναι η ιονισμένη μορφή του H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



### 2.1.2β Οξείδωση του SO<sub>2</sub> από H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> είναι υψηλά διαλυτό στο νερό με αποτέλεσμα να υπάρχουν σημαντικές συγκεντρώσεις του στην υγρή φάση. Επιπλέον H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> παράγεται σε υγρά διαλύματα από την φωτοοξείδωση οργανικών. Η σταθερά της αντίδρασης της οξείδωσης του SO<sub>2</sub> από το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> μειώνεται με την αύξηση του pH, σε αντίθεση με τη διαλυτότητα του SO<sub>2</sub>, με αποτέλεσμα η ταχύτητα της συνολικής αντίδρασης να είναι σχετικά ανεξάρτητη από το pH, για μια ευρεία έκταση της κλίμακα του pH. Η ύπαρξη H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> παντού, ο πολύ υψηλός συντελεστής του Henry (1\*10<sup>5</sup> M atm<sup>-1</sup>) που έχει, η υψηλή δραστηριότητά του, και η μη εξάρτηση της αντίδρασης από το pH κάνουν το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> το σημαντικότερο οξειδωτικό του SO<sub>2</sub> στην τροπόσφαιρα.

Στις τιμές του pH κάτω από 5 η οξείδωση στην υδάτινη φάση του SO<sub>2</sub> γίνεται σχεδόν αποκλειστικά από το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σύμφωνα με την αντίδραση:



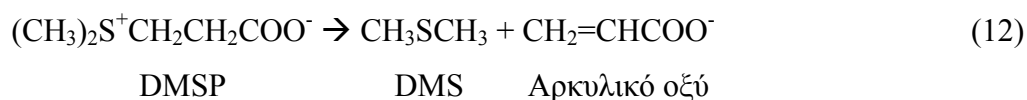
Έτσι, σύμφωνα με τα παραπάνω, η οξείδωση του SO<sub>2</sub> από O<sub>3</sub> συνεισφέρει σημαντικά στην οξείδωση του SO<sub>2</sub> σε σχετικά ουδέτερες σταγόνες, ωστόσο καθώς όλο και περισσότερο

οξύ σχηματίζεται η ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται με αποτέλεσμα να γίνεται πιο σημαντική η οξειδωση του SO<sub>2</sub> από το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> που είναι σχετικά ανεξάρτητη από το pH.

## 2.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΜΕΘΥΛΟΣΟΥΛΦΟΝΙΚΟΥ ΙΟΝΤΟΣ

### 2.2.1 Παραγωγή του Διμεθυλοσουλφιδίου (DMS)

Η σημαντικότερη πηγή DMS είναι το διμεθυλοσουλφοπροπιονικό ιόν ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-S<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COO<sup>-</sup>, DMSP) το οποίο παράγεται στη θάλασσα από μακρο- και μικρο- φύκη, για τη ρύθμιση την οσμωτικής πίεσης τους και για τη κρυοπροστασία τους. Το DMSP ελευθερώνεται στο νερό της θάλασσα είτε κατά τη διάσπαση των κυττάρων που γίνεται κατά το φυσιολογικό τους θάνατο είτε κατά τη κατανάλωση του από το ζωοπλαγκτόν. Η μετατροπή του DMSP σε DMS (Σχήμα 2.2) καταλύεται ένδο- και έξω-κυτταρικά από το ένζυμο DMSP λυάση που συναντάται σε ορισμένα είδη φυτοπλαγκτού και βακτηρίων. Η διάσπαση του DMSP επηρεάζεται από τη θερμοκρασία και το pH. Στις συνθήκες του θαλασσινού νερού η διάσπαση αυτή είναι αρκετά αργή.



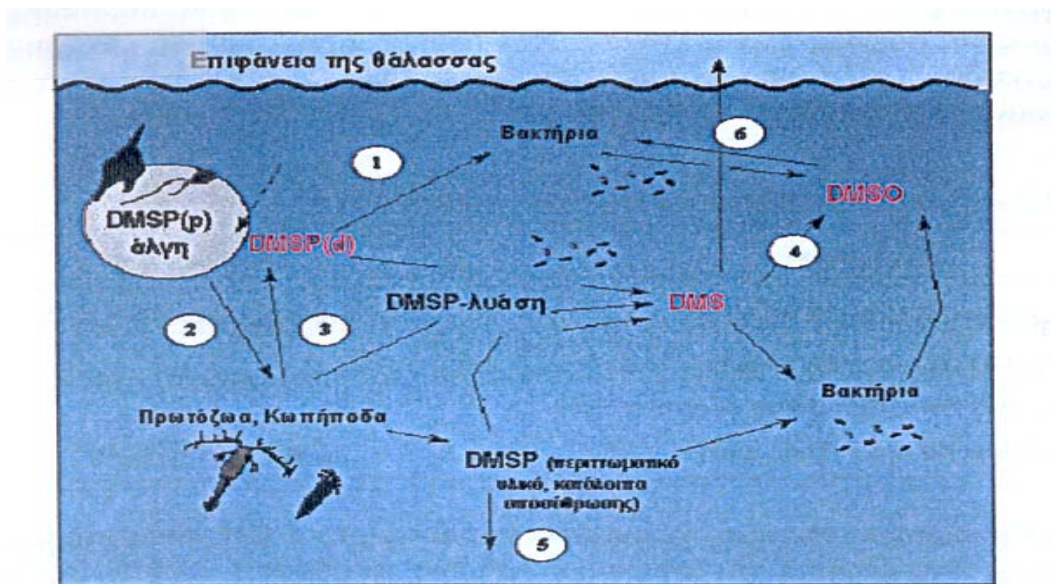
Η φυτοπλαγκτονική παραγωγή του DMSP εξαρτάται από την ποσότητα του φυτοπλαγκτού, το φυτοπλαγκτονικό είδος, τη διαθεσιμότητα του αζώτου, και την διαθεσιμότητα φωτός και θρεπτικών συστατικών. Διαφορετικά είδη χλωροφύλλης έχουν την ικανότητα να παράγουν διαφορετικές ποσότητες DMSP. Τα είδη του φυτοπλαγκτού ανάλογα με την ικανότητα τους να παράγουν DMSP ακολουθούν την παρακάτω σειρά:

diatoms < gyrodinium < phaeocystis < coccolithophores

Ανταγωνιστής του DMSP στη λειτουργία του για την οσμωτική λειτουργία των κυττάρων, είναι η ένωση βεταΐνη της γλυκίνης ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>, GBT). Η ένωση αυτή έχει παρόμοια δομή με αυτή του DMSP. Αν και ενεργειακά η δημιουργία της GBT ευνοείται σε σχέση με την δημιουργία του DMSP, έχει προταθεί ότι σε περιβάλλοντα όπου η διάθεση του αζώτου είναι περιορισμένη προτιμάται η σύνθεση του DMSP. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα σε oligοτροφικά θαλάσσια οικοσυστήματα η παραγωγή του DMSP να είναι μεγαλύτερη από ότι σε άλλες περιοχές που διαθέτουν μεγαλύτερες ποσότητες φυτοπλαγκτόν.

Την αποδέσμευση του DMS ακολουθούν μια σειρά από διεργασίες (Σχήμα 2.1) όπως ανταλλαγή μεταξύ αέρα – θάλασσας, βιολογική κατανάλωση, φωτοοξειδωση και

προσρόφηση σε καθιζόντα σωματίδια. Οι ατμοσφαιρικές εκπομπές αποτελούν μια μικρή διαρροή του βιολογικού κύκλου όπου μόνο το 10% του παραγόμενου DMS διαφεύγει στην ατμόσφαιρα, ενώ το υπόλοιπο παραμένει στην στήλη του νερού. Η ένταση της εκπομπής του DMS έχει εποχιακή και χωρική διακύμανση και εξαρτάται από το είδος βιολογικών μετασχηματισμών κάθε περιοχής (είδη φυτοπλακτού, ζωοπλακτού και βακτηρίων) όπως και από τις μετεωρολογικές συνθήκες (ένταση ανέμων, θερμοκρασία της θάλασσας, ακτινοβολία).



ΣΧΗΜΑ 2.1: Σχηματική περιγραφή των βιοχημικών διεργασιών παραγωγής του DMS στην θαλάσσια στήλη, όπου DMSP(p):σε σωματιδιακή κατάσταση, DMSP(d):σε διαλυμένη κατάσταση.

Διεργασίες: (1) αυτόλυση, επίθεση από ιούς, έκκριση (2) αφομοίωση λόγω θήρευσης (3) αποδέσμευση λόγω λύσης του κυττάρου (4) φωτοοξειδωση (5) ιζηματοπόθεση (6) διαφυγή στην ατμόσφαιρα. (Simo, 2001)

### 2.2.2 Οξείδωση του DMS στην ατμόσφαιρα

Η οξείδωση του DMS στην ατμόσφαιρα είναι αρκετά πολύπλοκη και για αυτό το λόγο, οι αντιδράσεις για την αέρια κατάσταση (ομογενείς αντιδράσεις) και την υγρή κατάσταση (ετερογενείς αντιδράσεις) παρουσιάζονται παρακάτω σε δύο διαφορετικές παραγράφους.

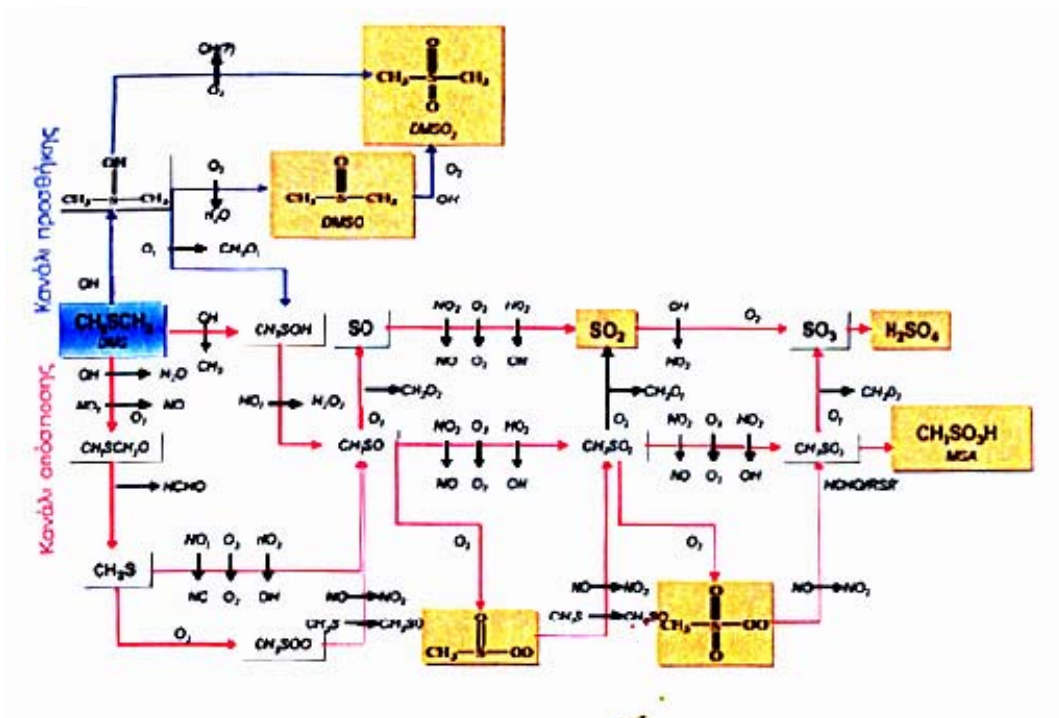
#### ● Αντιδράσεις στην αέρια φάση

Η οξείδωση του DMS προξενείται κυρίως από τις ρίζες OH και NO<sub>3</sub> και σε μικρότερη έκταση από τα αλογόνα και το όζον. Οι ρίζες OH κυριαρχούν κατά τη διάρκεια της μέρας



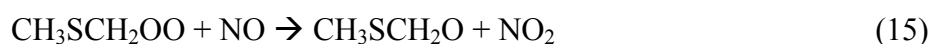
ενώ οι NO<sub>3</sub> κατά τη διάρκεια της νύκτας. Η βαρύτητα των δύο μηχανισμών εξαρτάται από την περιοχή (το γεωγραφικό πλάτος, μήκος και το ύψος) και την εποχή. Αξίζει να σημειωθεί ότι τόσο τα οξειδία του αζώτου όσο και οι ελεύθερες ρίζες NO<sub>3</sub> και OH παρουσιάζουν σημαντικές χωροχρονικές μεταβολές. Έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες για την κατανόηση χημικών μηχανισμών της οξείδωσης του DMS από άλλες ρίζες, όπως αλογονούχες και οξειδία των αλογόνων. Από τις μελέτες αυτές, όμως δεν εξήχθηκαν αρκετά δεδομένα για να εκτιμηθεί παγκοσμίως ο ρόλος τους.

Η αντίδραση οξείδωσης του DMS από ρίζες OH (Σχήμα 2.2) ακολουθεί δύο οδούς (Barnes et al., 2006):



ΣΧΗΜΑ 2.2: Απλοποιημένο διάγραμμα του μηχανισμού οξείδωσης του DMS από ρίζες OH (Yien et al., 1990; Barnes, 1993, Bardouki, 2003).

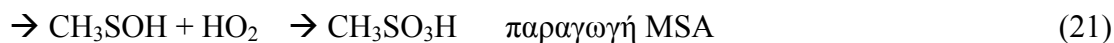
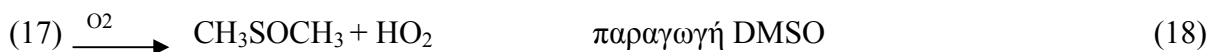
A) Την απόσπαση H (ανεξάρτητη από την παρουσία O<sub>2</sub>) από την μέθυλο ομάδα με σχηματισμό της ενδιάμεσης μεθυλθειομεθυλικής ρίζας CH<sub>3</sub>SCH<sub>2</sub>.





Ο σχηματισμός της ενδιάμεσης ρίζας  $\text{CH}_3\text{S}$  (16) έχει ιδιαίτερη σημασία γιατί οδηγεί στον σχηματισμό του  $\text{SO}_2$ ,  $\text{MSA}$  και  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

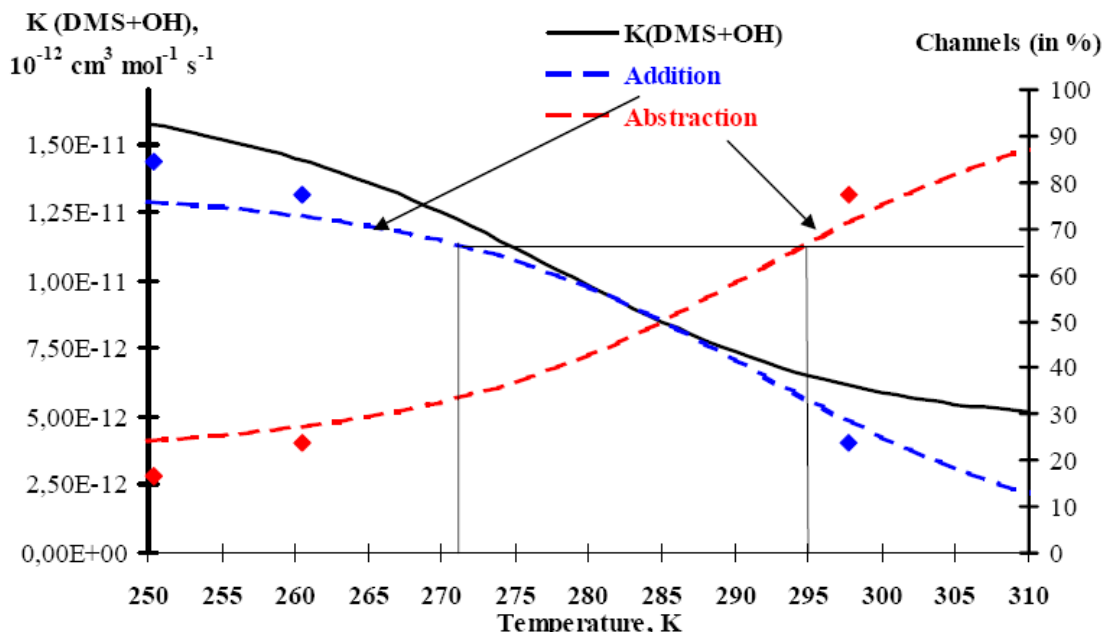
B) Την προσθήκη  $\text{OH}$  στο άτομο του  $\text{S}$  με σχηματισμό της ενδιάμεσης διμεθυλοδροξυσουλφουρανυλικής ρίζας  $(\text{CH}_3)_2\text{SOH}$ .



Όπως παρατηρείται από τις παραπάνω αντιδράσεις το  $\text{SO}_2$  είναι το κύριο προϊόν του καναλιού της απόσπασης ενώ οι ενώσεις διμεθυλοσουλφοξείδιο  $\text{DMSO}$ , διμεθυλοσουλφόνη  $\text{DMSO}_2$  παράγονται μέσω του καναλιού της προσθήκης. Τέλος η ένωση  $\text{MSA}$  προκύπτει και από τα δύο κανάλια.

Σύμφωνα με τις παραπάνω αντιδράσεις, οι ρίζες  $\text{OH}$  έχουν τη δυνατότητα να αντιδράσουν και μέσω των δύο καναλιών, το κανάλι της απόσπασης ή το κανάλι της προσθήκης. Εργασίες που έχουν γίνει με σκοπό να διαπιστωθεί για ποιο λόγο οι ρίζες  $\text{OH}$  επιλέγουν το ένα ή το άλλο καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι ο κύριος παράγοντας που καθορίζει το κανάλι που θα υπερισχύει είναι η θερμοκρασία. Στο Σχήμα 2.3 δίνεται η επί τοις εκατό συμμετοχή του κάθε καναλιού ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, όπου διαπιστώνεται ότι στις χαμηλές θερμοκρασίες επικρατεί το κανάλι της προσθήκης ενώ στις υψηλές θερμοκρασίες το κανάλι της απόσπασης. Σε θερμοκρασία δωματίου (298 K) το κανάλι που κυριαρχεί με ένα ποσοστό ~75% είναι αυτό της απόσπασης. Έτσι σε συνθήκες περιβάλλοντος

δεν ευνοείται το κανάλι που δημιουργεί το DMSO με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις του να είναι περιορισμένες.



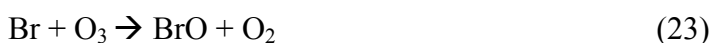
ΣΧΗΜΑ 2.3: Εξάρτηση της απόδοσης της αντίδρασης DMS + OH από την θερμοκρασία για τα δύο διαφορετικά κανάλια προσθήκης και απόσπασης (τροποποιημένο σχήμα από Berresheem, 1995 για την μελέτη των Hynes et al., 1986).

Ο μηχανισμός της αντίδρασης του DMS με τις ρίζες NO<sub>3</sub>, πραγματοποιείται μέσω του καναλιού της απόσπασης. Παράγονται HNO<sub>3</sub>, HCHO, SO<sub>2</sub>, MSA και παρόμοια προϊόντα με αυτά της αντίστοιχης αντίδρασης του DMS με OH. Έχουμε την εξής αντίδραση:



που ακολουθείται από τις (14) ως (16).

Σημαντική είναι επίσης η αντίδραση του DMS με τα οξείδια των αλογόνων (XO), τα οποία παράγονται κατά την αντίδραση των αλογόνων (X=Cl, Br, I) με το O<sub>3</sub>. Προϊόν των αντιδράσεων αυτών είναι το DMSO σε μεγάλη απόδοση (μέχρι και 100%).





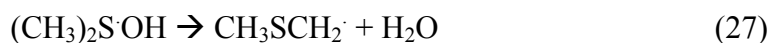
Η αντίδραση με τις ρίζες ClO, αν και αργή, αναμένεται να έχει επίδραση ανάλογα με την συγκέντρωση των ClO και τις πηγές του. Η αντίδραση του DMS με ρίζες IO είναι αργή και οι συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων ριζών είναι μικρότερες της τάξης των  $10^7$  molecule  $\text{cm}^{-3}$  με αποτέλεσμα να μην θεωρείται σημαντική στη θαλάσσια ατμοσφαιρική χημεία ή τουλάχιστον σε παράκτιες περιοχές. Αντίθετα υπάρχει σοβαρή πιθανότητα η αντίδραση με τις ρίζες BrO να είναι σημαντική πηγή DMSO στην Αρκτική ατμόσφαιρα σε άμεση συνάρτηση με την εκπομπή των βρομιούχων ενώσεων και τον τρόπο κατανάλωσης τους.

Η αντίδραση DMS με  $\text{O}_3$  λαμβάνει χώρα στην αέρια αλλά και στην υγρή φάση, με την διαφορά ότι το αποκλειστικό προϊόν στην πρώτη περίπτωση είναι το  $\text{SO}_2$  ενώ στην δεύτερη DMSO. Η αντίδραση στην αέρια κατάσταση είναι 6 φορές πιο αργή από αυτήν στην υδάτινη φάση, ενώ το DMSO που σχηματίζεται εκτιμάται να ευθύνεται για το 6% της απομάκρυνσης του DMS.

#### • Αντιδράσεις στην υδάτινη φάση

Πολυάριθμες μελέτες από μετρήσεις πεδίου και υπολογιστικά μοντέλα υποδεικνύουν ότι οι αντιδράσεις του DMS στην αέρια φάση δεν αρκούν για να εξηγήσουν την παρατηρούμενη οξειδωση του στην ατμόσφαιρα και τη κατανομή των προϊόντων οξειδωσης. Κατά συνέπεια, οι αντιδράσεις πολλαπλών φάσεων, η κατανομή ενώσεων μεταξύ αέριας, υγρής, στερεάς φάσης και οι χημικές αντιδράσεις στην υγρή φάση πρέπει να ληφθούν υπόψη.

Το DMS στην υδάτινη φάση αντιδρά πολύ γρήγορα με τις ρίζες OH σχηματίζοντας κυρίως DMSO. Ο μηχανισμός είναι αρκετά περίπλοκος:

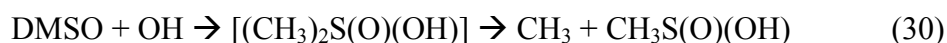


Το DMS επίσης, οξειδώνεται στην υγρή φάση από το  $\text{H}_2\text{O}_2$ , παρουσία ισχυρών οξέων. Η σταθερά της ταχύτητας εξαρτάται από το pH. Λόγω της μικρής συγκέντρωσης του  $\text{H}_2\text{O}_2$

στο νερό της βροχής, η αντίδραση του με το DMS είναι πολύ αργή για να ανταγωνιστεί τις άλλες ετερογενείς αντιδράσεις (για παράδειγμα αυτές με το O<sub>3</sub> και OH). Παρόμοια το DMS αντιδρά με τα οργανικά υπεροξείδια με σταθερές που εξαρτώνται από το pH. Σε αυτήν την περίπτωση δεν μπορεί να εκτιμηθεί η συνεισφορά της συγκεκριμένης αντίδρασης λόγω της απουσίας μετρήσεων ROOH στη θαλάσσια ατμόσφαιρα.

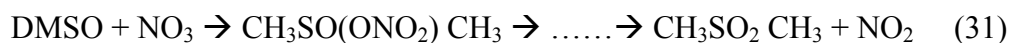
### 2.2.3 Οξείδωση του DMSO στην ατμόσφαιρα

Το DMSO θεωρείται ένα από τα βασικότερα ενδιάμεσα της ατμοσφαιρικής οξείδωσης του DMS. Έχει ταυτοποιηθεί στην αέρια φάση, στα αερολύματα και στο βρόχινο νερό. Παρά το γεγονός ότι η παραγωγή του DMSO, κατά την οξείδωση του DMS, δεν έχει ακόμη ποσοτικοποιηθεί επακριβώς στις ατμοσφαιρικές συνθήκες, όλες οι μελέτες συμφωνούν ότι είναι σημαντική. Τα κυριότερα προϊόντα οξείδωσης του DMSO στην αέρια φάση είναι το SO<sub>2</sub>, το MSA, το DMSO<sub>2</sub> και το μεθανοσουλφινικό οξύ (CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>H, MSIA). Στην οξείδωση του από ρίζες OH κυριαρχεί ο μηχανισμός της προσθήκης, με απόδοση μεγαλύτερη από 90% σε MSIA:

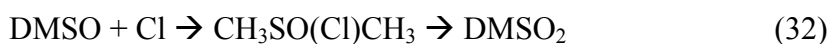


Το MSIA δύναται να ακολουθήσει πολλές διαφορετικές πορείες στην ατμόσφαιρα μια και μπορεί να απορροφηθεί από τα αερολύματα και τα σταγονίδια όπου ταχύτατα θα οξειδωθεί σε MSA (Cox and Sheppard, 1980). Από την άλλη πλευρά, η οξείδωση του MSIA με OH στην αέρια κατάσταση αναμένεται να είναι πολύ γρήγορη με τελικό προϊόν το SO<sub>2</sub>.

Στην οξείδωση του DMSO από ρίζες NO<sub>3</sub> κυριαρχεί ο μηχανισμός της προσθήκης:



Κατά την αντίδραση του DMSO με το Cl κυριαρχεί ο μηχανισμός προσθήκης:



Το DMSO αντιδρά πολύ πιο γρήγορα στην ατμόσφαιρα σε σχέση με το DMS. Η αντίδραση με ρίζες OH είναι 15 φορές πιο γρήγορη.

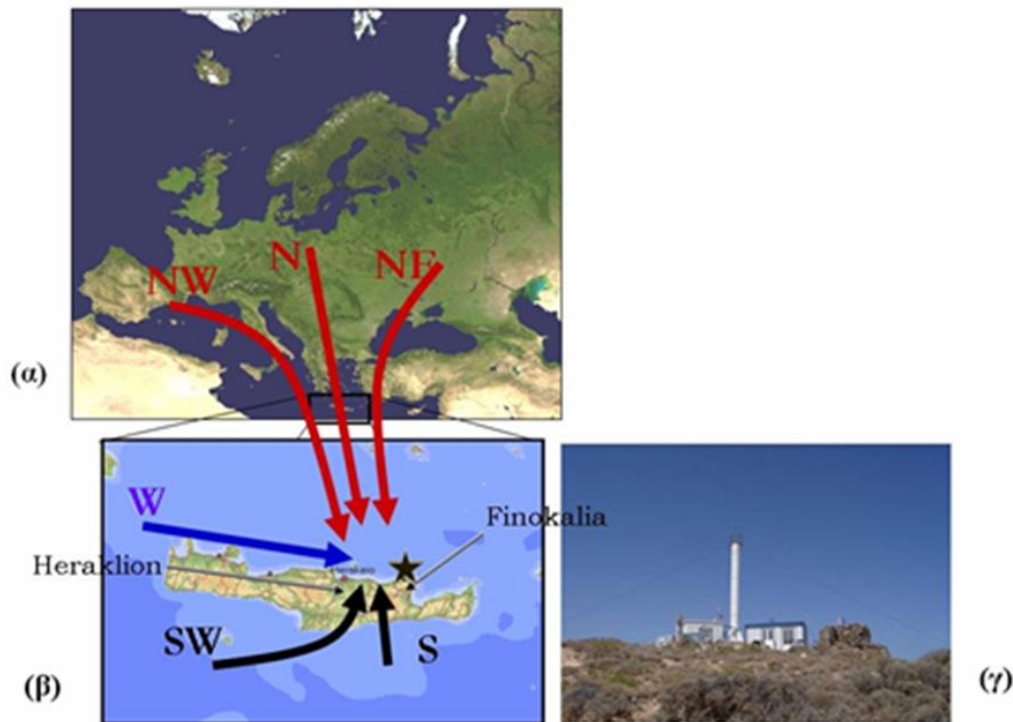
Το DMS δεν είναι ευδιάλυτο στο νερό ενώ το αντίθετο παρατηρείται για τα ενδιάμεσα προϊόντα οξείδωσης του που είναι διαλυτά. Έτσι το DMSO και το MS<sup>-</sup> λόγω των

φυσικοχημικών τους χαρακτηριστικών είναι περισσότερο πιθανό να κατανέμονται κυρίως στην ετερογενή φάση. Το  $MS^-$  μπορεί περαιτέρω να αντιδράσει με τις ρίζες  $OH$  προς τον σχηματισμό  $SO_4^{2-}$  αλλά όπως αναφέρεται μέχρι στιγμής (Milne et al., 1989) η αντίδραση αυτή αναμένεται να είναι πολύ πιο αργή σε σχέση με την αντίστοιχη αντίδραση του DMSO. Οι ετερογενείς αντιδράσεις εμπλέκονται στην απομάκρυνση του DMSO κατά την προσρόφιση στα αερολύματα και στις σταγόνες σύννεφων (Davis et al., 1999; Berresheim et al., 1998). Οι περισσότερες μελέτες της οξειδωσης του DMSO σε υδατικό διάλυμα παρουσία ριζών  $OH$  ταυτοποιούν το μεθανοσουλφινικό ( $MSI$ ) ως προϊόν της αντίδρασης χωρίς όμως την διερευνούν άλλα προϊόντα και να υπολογίζουν την απόδοση της αντίδρασης (Sciare et al., 1998; Scaduto, 1995).

### **3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ**

#### **3.1 ΠΕΡΙΟΧΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΩΝ**

Οι μετρήσεις που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν από την ομάδα ατμοσφαιρικών μετρήσεων του ΕΠΕΧΗΔΙ (Εργαστήριο Περιβαλλοντικών και Χημικών Διεργασιών) του Πανεπιστημίου Κρήτης στο σταθμό ατμοσφαιρικών μετρήσεων του εργαστηρίου. Ο σταθμός βρίσκεται στη Φινοκαλιά (35° 20 N, 25° 40 E), Λασιθίου, μια απομονωμένη παραθαλάσσια περιοχή στο βόριο τμήμα του νησιού της Κρήτης, στην Ελλάδα στην Ανατολική Μεσόγειο. Βρίσκεται 70 km ανατολικά του Ηρακλείου (την μεγαλύτερη πόλη του νησιού). Η Αθήνα, που βρίσκεται 350 km βορειοδυτικά του σταθμού, και άλλα αστικά κέντρα της Ευρώπης, είναι οι κύριες πηγές ρύπανσης για την Ανατολική Μεσόγειο ειδικά κατά την διάρκεια του καλοκαιριού όπου Β/ΒΑ άνεμοι υπερισχύουν. Στην ευρύτερη περιοχή (σε απόσταση μικρότερη των 20 km) δεν απαντώνται ανθρωπογενείς δραστηριότητες πλην αγροτικών εργασιών. Ο σταθμός βρίσκεται στην κορυφή ενός υψώματος περίπου 250 m πάνω από τη θάλασσα, σε ιδανική θέση για τη μελέτη των αερίων μαζών που προέρχονται από την ηπειρωτική Ευρώπη, καθώς το ακρωτήριο στο οποίο βρίσκεται είναι εκτεθειμένο προς τη θάλασσα για τις διευθύνσεις ανέμων μεταξύ 270<sup>0</sup> μέχρι 90<sup>0</sup>. Ο σταθμός μπορεί να επηρεαστεί και από νότιους ανέμους οι οποίοι μεταφέρουν σημαντικές ποσότητες σκόνης από τη Σαχάρα. Η μεταφορά αυτή γίνεται σε μεγάλο βαθμό πάνω από το οριακό στρώμα ανάμιξης και δε παρεμποδίζεται από τις αρκετά ψηλές οροσειρές του νησιού.



ΣΧΗΜΑ 3.1:α)Χάρτης που απεικονίζει την Μεσόγειο και τις κύριες πορείες των αέριων μαζών που καταλήγουν στη Φινοκαλιά β) Χάρτης που απεικονίζει την θέση της Φινοκαλιάς στην Κρήτη γ) Ο σταθμός της Φινοκαλιάς, στο νομό Λασιθίου.

### 3.2 Η ΜΕΛΕΤΗ ΠΕΛΙΟΥ ΜΙΝΟΣ

Το πείραμα MINOS (Mediterranean Intensive Oxidant Study) έλαβε χώρα τη χρονική περίοδο 28 Ιουλίου – 22 Αυγούστου του 2001 και αποτελεί την πρώτη ολοκληρωμένη βάση δεδομένων για την κατανόηση του μηχανισμού σχηματισμού ενώσεων θείου στη σωματιδιακή φάση στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου. Κατά το πείραμα αυτό, πραγματοποιήθηκαν εκτεταμένες μετρήσεις θειούχων ενώσεων και κυρίως αυτών που χαρακτηρίζουν τις βιογενείς πηγές. Οι ενώσεις που μετρήθηκαν και χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία, είναι οι ακόλουθες (Bardouki et al., 2003a):

- DMS μετρήσεις λάμβαναν χώρα ανά ώρα. Πιο συγκεκριμένα 490 δείγματα συλλέχτηκαν και αναλύθηκαν με την χρήση αέριου χρωματογράφου με φλογοφωτομετρικό ανιχνευτή (Gas – Phase Chromatography, Flame Photometric Detector GC – FPD)
- DMSO μετρήσεις λάμβαναν χώρα ανά τρεις ώρες. Πιο συγκεκριμένα 201 δείγματα συλλέχτηκαν και αναλύθηκαν με την χρήση GC – FPD.



- Το αέριο SO<sub>2</sub> και η συνολική μάζα των σωματιδίων (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> και MS<sup>-</sup>) μετρήθηκαν παράλληλα με τις μετρήσεις του DMSO. 226 δείγματα συλλέχτηκαν και αναλύθηκαν μέσω Ιοντικής Χρωματογραφίας. Οι χρησιμοποιηθείσες αναλυτικές τεχνικές περιγράφονται λεπτομερώς από τον Kouvarakis et al. (2002), ενώ όλες οι μετρήσεις που έλαβαν χώρα αναφέρονται από την Bardouki et al., (2003a).
- Οι συγκεντρώσεις των H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MSA και OH στην αέρια φάση μετρήθηκαν μέσω φασματόμετρου μάζας χημικού ιονισμού (CIMS). Το σύστημα αυτό περιγράφεται αναλυτικά από τους Berresheim et al. (2003).
- Η φορμαλδεΰδη (HCHO) και η ακεταλδεΰδη (CH<sub>3</sub>CHO) μετρήθηκαν από τους Gros et al. (2003) με την χρήση ενός συστήματος αέριου χρωματογράφου – φασματόμετρου μάζας (GC – MS).

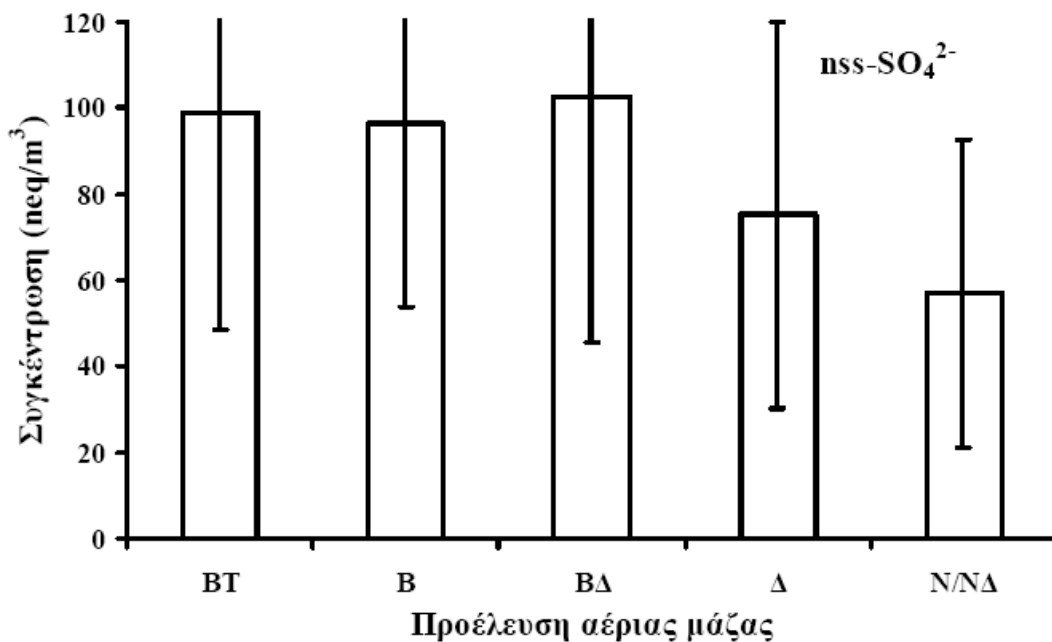
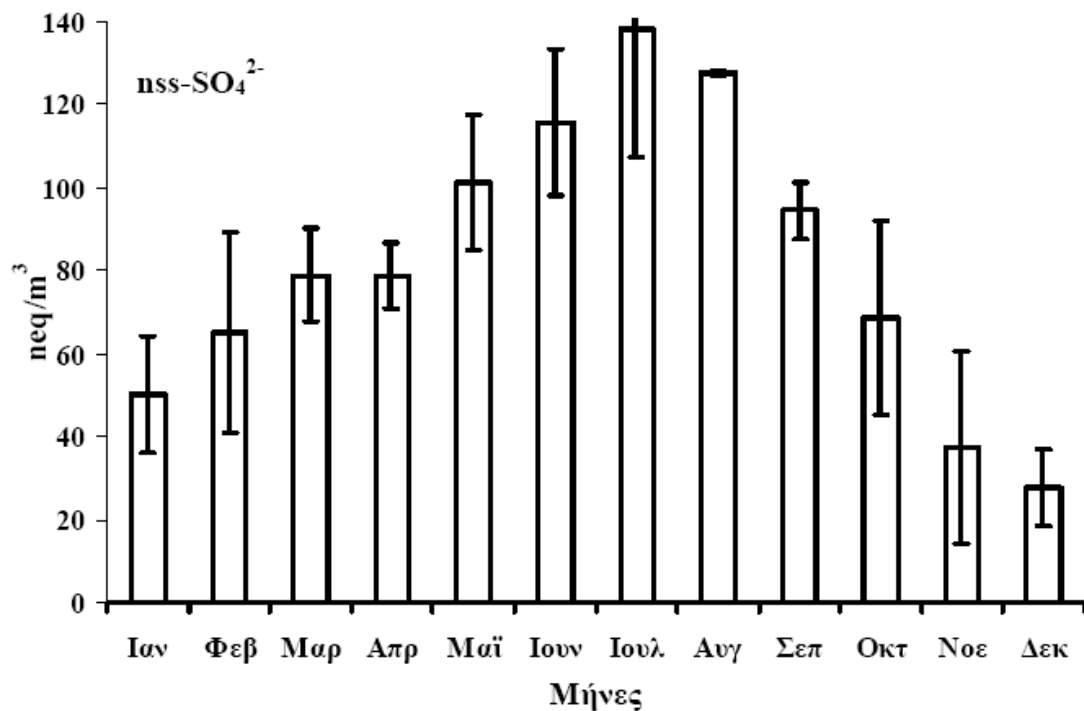
### 3.3 ΕΠΟΧΙΑΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

#### 3.3.1 Μετρήσεις των θεικών ενώσεις στη σωματιδιακή φάση

Η εποχιακή διακύμανση των θεικών ενώσεις στη σωματιδιακή φάση μετρήθηκαν από τους Kouvarakis and Mihalopoulos (2002) για το χρονικό διάστημα Μάιος 1997– Οκτώβριο 1999. Τα αποτελέσματα ακολουθούν.

##### 3.3.1α Εποχιακή διακύμανση σωματιδίων nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

Στην περιοχή μας, τα μη θαλάσσια θεικά (nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) σωματίδια παρουσιάζουν έντονη εποχιακή μεταβολή με τις υψηλές τιμές να παρουσιάζονται τους καλοκαιρινούς μήνες και τις χαμηλές τους χειμερινούς μήνες (Σχήμα 3.2α). Τα nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> μεταβάλλονται επίσης, ανάλογα με την προέλευσης των αέριων μαζών, παρουσιάζοντας υψηλές τιμές για αέριες μάζες βόρειας προέλευσης, χαμηλότερες τιμές για δυτικής προέλευσης και χαμηλές τιμές για αέριες μάζες νότιας προέλευσης (Σχήμα 3.2β). Το προφίλ αυτό χαρακτηρίζει ενώσεις που έχουν ανθρωπογενή προέλευση (όπως τα nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> και τα ιόντα NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).



ΣΧΗΜΑ 3.2: Α) Μετρηθείσα μηνιαία μεταβολή των θεικών ιόντων στα αερολύματα για την περίοδο 10/96 έως 09/99 στη περιοχή της Φινοκαλιάς, β) Κατανομή της συγκέντρωσης των θεικών ιόντων στα αερολύματα ως προς την προέλευση των αερίων μαζών για περίοδο 10/96 έως 09/99 στη περιοχή της Φινοκαλιάς (Γ. Κουβαράκης, 2002).

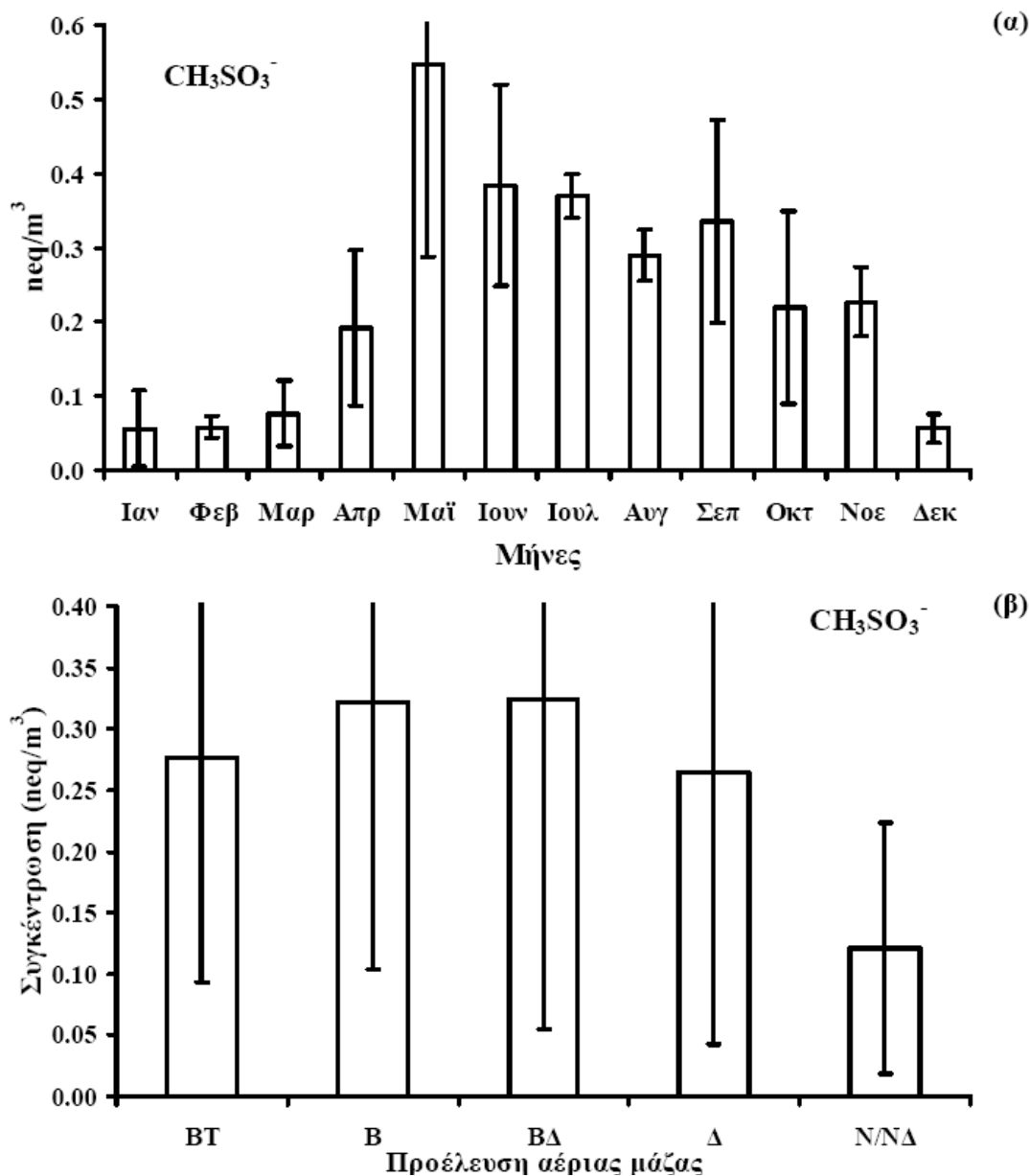
Παρόμοια εποχικότητα παρουσιάζουν τα θειικά σωματίδια στην Βόρεια Αμερική, όπου εμφανίζουν καλοκαιρινό μέγιστο και χειμωνιάτικο ελάχιστο. Το τελευταίο οφείλεται στην οξείδωση του SO<sub>2</sub> σε SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, που είναι αργή κατά την διάρκεια του χειμώνα καθώς οι

συγκεντρώσεις των οξειδωτικών ριζών OH και του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> είναι χαμηλές. Στις Αρκτικές και Υποαρκτικές περιοχές τα θειικά σωματίδια παρουσιάζουν έντονη εποχιακή διακύμανση με μέγιστο στα τέλη του χειμώνα λόγω φαινομένων μεταφοράς αέριων ρυπασμένων μαζών από την Ευρασιατική ήπειρο. Το καλοκαιρινό μέγιστο που παρουσιάζουν είναι χαρακτηριστικό απομονωμένων παραθαλάσσιων περιοχών (Chin et al., 1996). Στις περιοχές του Βόριο Ειρηνικού Ωκεανού τα θειικά παρουσιάζουν ένα ανοιξιάτικο μέγιστο και ένα καλοκαιρινό ελάχιστο. Το μέγιστο αυτό οφείλεται σε μεταφορά ρυπασμένων μαζών από την Ασία (Chin et al., 2000).

### 3.3.1β Εποχιακή διακύμανση σωματιδίων MS<sup>-</sup>

Στην Ανατολική Μεσόγειο το MS<sup>-</sup> παρουσιάζει έντονη εποχιακή διακύμανση με τις υψηλές τιμές να εμφανίζονται τους καλοκαιρινούς μήνες και τις χαμηλές τους χειμερινούς μήνες. Η εποχιακή μεταβολή του, δίνει δύο μέγιστα στους μήνες Μάιο και Οκτώβριο (Σχήμα 3.3α) που δικαιολογούνται από αντίστοιχα μέγιστα στις συγκεντρώσεις του DMS στο νερό της θάλασσας. Οι συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα του DMS αρχίζουν να αυξάνουν κατά τον Μάιο (λίγο μετά την άνθηση του φυτοπλαγκτού) και παρουσιάζουν ένα δεύτερο μέγιστο τον Οκτώβριο που αποδίδεται στη φθινοπωρινή άνθηση του φυτοπλαγκτού, όπως ακριβώς συμβαίνει και με τις συγκεντρώσεις του στο θαλασσινό νερό.

Πέρα από την εποχιακή εξάρτηση της διακύμανση του, η μεταβολή του MS<sup>-</sup> εξαρτάται από την προέλευση των αέριων μαζών. Η κατανομή των συγκεντρώσεων του ιόντων του μεθυλοσουλφονικού οξέως στα σωματίδια δίνει μέγιστο στις βόρειες βορειοδυτικές προελεύσεις των αέριων μαζών (Σχήμα 2.3β). Αυτό ίσως να οφείλεται στο ότι το MSA είναι προϊόν οξείδωσης του DMS και έτσι οι συγκεντρώσεις του δεν εξαρτώνται μόνο από τις συγκεντρώσεις του DMS αλλά και από τις συγκεντρώσεις των οξειδωτικών (π.χ., ριζών OH).



ΣΧΗΜΑ 3.3: α) Εποχιακή μεταβολή ιόντων του MSA στα σωματίδια, β) Κατανομή των ιόντων του MSA στα αερολύματα ως προς τη προέλευση των αέριων μαζών (Γ. Κουβαράκης, 2002).

Στο νησί Άμστερνταμ (37° 50 S – 77° 30 E) που βρίσκεται στο Νότιο τμήμα του Ινδικού Ωκεανού, το  $\text{MS}^-$  (στο νερό της βροχής) παρουσιάζει έντονη εποχικότητα με τις υψηλές τιμές να εμφανίζονται τους καλοκαιρινούς μήνες (Δεκέμβριο – Φεβρουάριο) και τις χαμηλές τους χειμερινούς μήνες (Ιούνιος – Αύγουστος). Η διακύμανση αυτή είναι ανάλογη της διακύμανσης του DMS (Sciare et al., 1998).

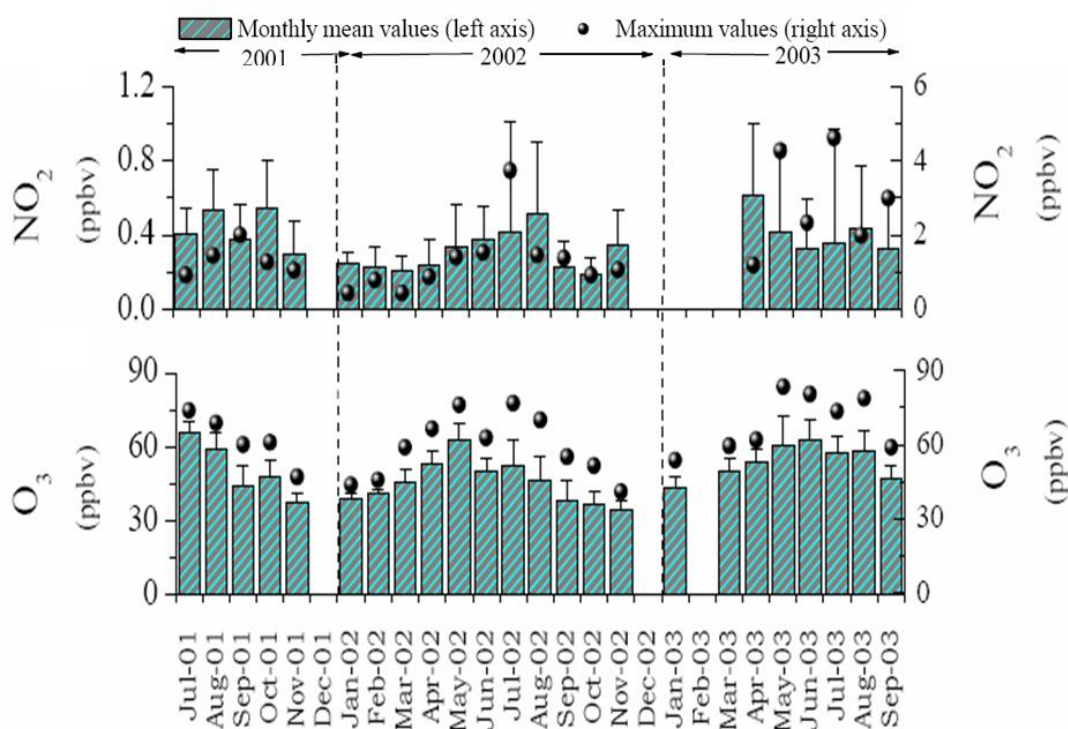
Παρόμοια διακύμανση εμφανίζει το  $\text{MS}^-$  στην καθαρή ατμόσφαιρα του Cape Grim (40° 40 S, 144° 41 E) στην Τασμανία με το καλοκαιρινό μέγιστο να αποκαλύπτει τη βιογενή παραγωγή του DMS (Ayers et al., 1991).

### 3.3.2 Άλλες μετρήσεις

Άλλες εποχιακές μετρήσεις που χρησιμοποιήθηκαν ως δεδομένα εισόδου στο φυσικοχημικό μοντέλο είναι οι μετεωρολογικοί παράμετροι T (°C), σχετική υγρασία RH(%), ένταση (ταχύτητα) των ανέμων WS(m/s) και οι ωριαίες συγκεντρώσεις των NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, και CO που έχουν μετρηθεί από τους Vrekoussis et al. (2007) για το χρονικό διάστημα Ιούνης 2001 - Σεπτέμβρης 2003.

Πιο συγκεκριμένα η συγκέντρωση του NO<sub>2</sub> μετρήθηκε με φασματοσκοπία Διαφορικής Οπτικής Απορρόφησης (Differential Optical Absorption Spectroscopy DOAS) και οι μετρήσεις αυτές αποτελούν την πιο αναλυτική και εκτεταμένη μελέτη της εποχιακής διακύμανσης του NO<sub>2</sub> για παραθαλάσσιες περιοχές της Ανατολικής Μεσογείου. Η συγκέντρωση του NO<sub>2</sub> κυμαίνεται από 0.18 μέχρι 5 ppbv με τις υψηλές τιμές κατά την διάρκεια του καλοκαιριού και της άνοιξης και τις χαμηλές κατά την διάρκεια του χειμώνα.

Οι συγκεντρώσεις του O<sub>3</sub> μετρήθηκαν φωτομετρικά μέσω της απορρόφησης του στο UV (Diasibi – 1008) με συνεχόμενες μετρήσεις ανά 5-λεπτο κατά την διάρκεια των δύο χρόνων. Όμοια με το NO<sub>2</sub> το O<sub>3</sub> παρουσιάζει υψηλές τιμές κατά την διάρκεια του της άνοιξης και του καλοκαιριού και τις χαμηλές κατά τη διάρκεια του χειμώνα. Επιπλέον, παίρνει τιμές από 23 μέχρι 83 ppbv. Στο Σχήμα 3.4 παρατίθεται η εποχιακή διακύμανση του NO<sub>2</sub> και του O<sub>3</sub> για το χρονικό διάστημα των μετρήσεων αυτών.



ΣΧΗΜΑ 3.4: Μηνιαία μέση τιμή του NO<sub>2</sub> και του O<sub>3</sub> (νυχτερινές μετρήσεις μόνο). Οι κουκίδες δείχνουν τις μέγιστες τιμές ανά μήνα.

Επιπροσθέτως, οι ωριαίες συγκεντρώσεις του ισοπρενίου λαμβάνονται υπόψη στο μοντέλο, όπως αυτές μετρήθηκαν από τους Liakakou et al. (2007). Οι αρχικές συγκεντρώσεις των υδρογονανθράκων (αιθάνιο, προπάνιο, αιθένιο, προπένιο και βουτάνιο) μετρήθηκαν από τους Liakakou et al. (2008).

### 3.4 ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΕΣ ΚΑΤΑΝΟΜΕΣ ΜΑΖΑΣ ΓΙΑ ΤΟ ΧΡΟΝΙΚΟ ΔΙΑΣΤΗΜΑ 2004 – 2006.

Μετρήσεις κατανομής κατά μέγεθος της σωματιδιακής μάζας λάμβαναν χώρα στη Φινοκαλιά για δύο χρόνια (Ιούλιος 2004 – Ιούλιος 2006), όπου συλλέκθηκαν συνολικά 89 δείγματα, εξίσου κατανεμημένα κατά την διάρκεια των δύο ετών. Αυτή είναι η πρώτη τέτοιου είδους μελέτη που πραγματοποιείται στην Ανατολική Μεσόγειο από τους Gerasopoulos et al. (2007). Η συλλογή των δειγμάτων των αερολυμάτων έγινε με την χρήση δειγματολήπτη 12 σταδίων τύπου Small-Deposit-area-low-volume-Impactor (SDI, Maenhaut et al., 1996). Τα στάδια του SDI καλύπτουν ένα εύρος μεγέθους σωματιδίων 0.041 – 8.39 μm. Για την περιγραφή των σωματιδιακών κατανομών μάζας χρησιμοποιήθηκε η λογαριθμοκανονική κατανομή σύμφωνα με την εξίσωση:

$$m(\ln d_p) = \frac{M}{\sqrt{2\pi \ln \sigma_g}} \exp\left(-\frac{(\ln d_p - \ln MMD)^2}{2(\ln \sigma_g)^2}\right) \quad (18)$$

όπου Μ η συνολική μάζα των σωματιδίων. Η εξίσωση αυτή είναι ανάλογη της (8) στην ενότητα 1.4.2.

Με αυτόν τον τρόπο, ανακτήθηκαν από τις μετρήσεις στη Φινοκαλιά εφτά σωματιδιακές κατανομές. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν οι τρεις κυρίαρχες, που είναι οι πιο αντιπροσωπευτικές. Για τα λεπτά σωματίδια (<1μm) η κυρίαρχη κατανομή βρίσκεται στην περιοχή συσσώρευσης και ονομάζεται *κατανομή συσσώρευσης (accumulation)* (0.25 – 0.55 μm). Δεν μελετήθηκε η κατανομή μάζας μικρότερων σωματιδίων, όπως είναι τα σωματίδια Αϊτκεν και σωματίδια στην περιοχή πυρήνωσης γιατί η συνεισφορά τους στην συνολική μάζα είναι μικρή. Η *κατανομή συσσώρευσης* παρατηρήθηκε σε όλα τα δείγματα και παρουσιάζει έντονη εποχικότητα, με μέγιστο κατά την διάρκεια του καλοκαιριού και ελάχιστο κατά την διάρκεια του χειμώνα. Κατά την διάρκεια του καλοκαιριού, η συγκέντρωση των σωματιδίων στην περιοχή συσσώρευσης, φτάνει τα 19 μg m<sup>-3</sup>, συνεισφέροντας ακόμα και 68% της συνολικής μάζας. Η εποχικότητα των διαφόρων κατανομών συνδέεται με τις διάφορες πηγές των αερολυμάτων. Πιο συγκεκριμένα, τα λεπτά σωματίδια προέρχονται από την τοπική και περιφερειακή ρύπανση. Κατά την διάρκεια των καλοκαιρινών μηνών, ενισχύεται η μεταφορά αερίων ρυπασμένων μαζών ηπειρωτικής προέλευσης και παρουσιάζεται το μέγιστο που αναφέρθηκε προηγουμένως.

Για τα αδρά σωματίδια (>1μm) κυρίαρχη κατανομή είναι αυτή των σωματιδίων που συνδέονται με την μεταφορά ορυκτογενής σκόνης (3 – 7 μm) από την έρημο. Η κατανομή αυτή παρατηρήθηκε σε όλα σχεδόν τα δείγματα και ονομάζεται *κατανομή σκόνης (dust)*. Παρουσιάζει μέγιστο κατά τη διάρκεια του χειμώνα και ελάχιστο κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού. Πιο συγκεκριμένα, τον χειμώνα μπορεί να αποτελέσει και το 70% της συνολικής μάζας και η συγκέντρωση αυτών των σωματιδίων μπορεί να φτάσει τα 200 μg m<sup>-3</sup>. Φαινόμενα μεταφοράς σκόνης είναι πιο συχνά κατά την διάρκεια της άνοιξης και του φθινοπώρου, ωστόσο κατά την διάρκεια του χειμώνα, η κατακόρυφη κατανομή είναι πιο ομοιογενής καθόσον η μεταφορά σκόνης γίνεται σε όλη την έκταση της κολώνας μέσα στην χαμηλή τροπόσφαιρα.

Η αμέσως επόμενη κατανομή που κυριαρχεί είναι αυτή που αντιστοιχεί στο θαλάσσιο άλας (1-3 μm). Η λεγόμενη *κατανομή θαλάσσιου άλατος (sea-salt)* παρατηρείται στο 70 – 90 % των δειγμάτων κατά την διάρκεια του καλοκαιριού και του φθινοπώρου και στο 40 – 60 % των δειγμάτων κατά την διάρκεια του χειμώνα και της άνοιξης, ωστόσο η συνεισφορά της

στην συνολική μάζα των αερολυμάτων είναι πιο σημαντική κατά την διάρκεια των τελευταίων εποχών.

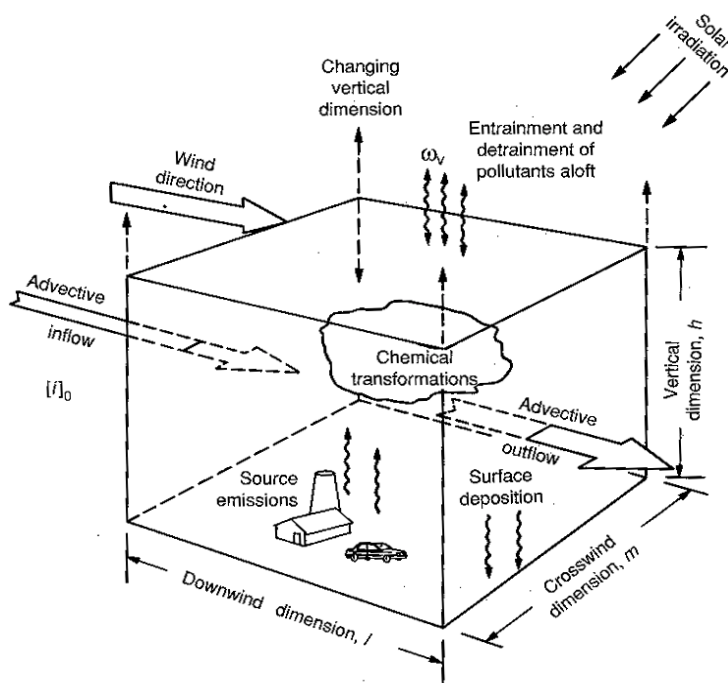


## 4. ΤΑ ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ

### 4.1 ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ

Για την περιγραφή περιβαλλοντικών συστημάτων κάθε είδους, είναι δυνατή η χρήση κάποιων πρότυπων συστημάτων (μοντέλα) τα οποία προσομοιώνουν το προς μελέτη σύστημα, έτσι ώστε να γίνει κατανοητή η συμπεριφορά του. Στην παρούσα εργασία έχουν χρησιμοποιηθεί μοντέλα που αφορούν την ατμόσφαιρα, με έμφαση την τροπόσφαιρα, πιο συγκεκριμένα έχουν χρησιμοποιηθεί δύο μοντέλα 0-διαστάσεων.

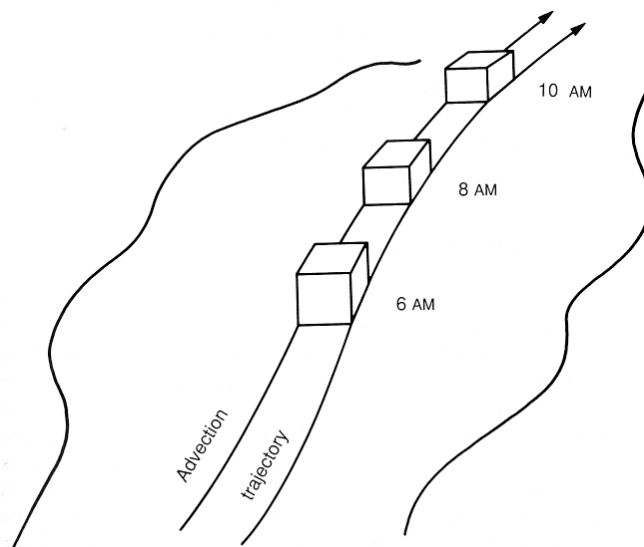
Τα μοντέλα 0-διαστάσεων ή μοντέλα κουτιού (Σχήμα 4.1), θεωρούν ότι το προς μελέτη σύστημα είναι ένα ομοιογενές κουτί στο οποίο δηλαδή, οι αέριες μάζες είναι πολύ καλά αναμεμιγμένες. Συμπεριλαμβάνονται φαινόμενα εκπομπών και εναπόθεσης χημικών ενώσεων. Επίσης, λαμβάνεται υπόψη η μεταφορά των ενώσεων μέσω της οριζόντιας κίνησης των ανέμων καθώς και της κατακόρυφης κίνησης σε μικρότερη κλίμακα από αυτή του κουτιού (*entrainment*). Εφαρμογές μοντέλων κουτιού συμπεριλαμβάνουν μεταξύ άλλων, τη μελέτη της χημείας της τροπόσφαιρας μέσα στο στρώμα ανάμιξης και την απλοποίηση της περιγραφής αναλυτικών χημικών διεργασιών.



ΣΧΗΜΑ 4.1: Μοντέλο κουτιού μηδέν διαστάσεων, Eulerian (Graedel and Crutzen, 1993)

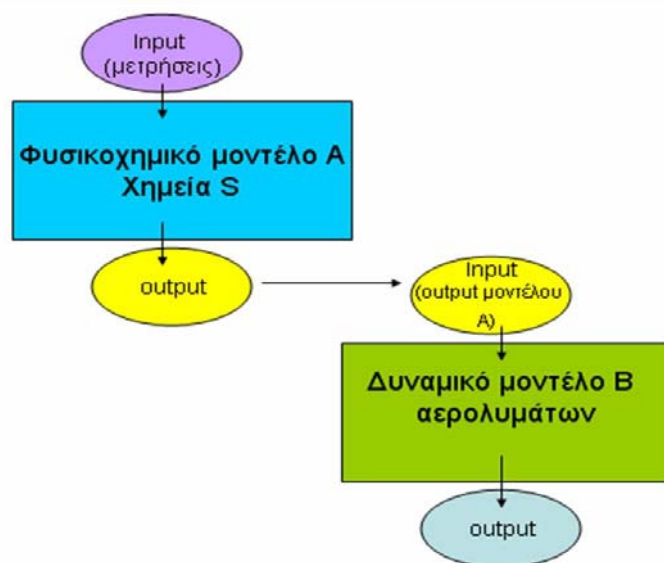
Υπάρχουν δύο κατηγορίες μοντέλων κουτιού, τα *Eulerian* και τα *Lagrangian*. Τα *Lagrangian* ή μοντέλα πορείας (Σχήμα 4.2) δεν αναφέρονται σε ένα συγκεκριμένο σημείο

του χώρου αλλά θεωρούν ότι το κουτί ακολουθεί την πορεία του ανέμου. Έτσι απαλείφονται οι υπολογισμοί της οριζόντιας μεταφοράς του ανέμου (*advection*). Σε αυτά τα μοντέλα τέλος, ανάλογα με την γεωγραφική θέση αλλάζουν οι εκπομπές και η εναπόθεση των ιχνοενώσεων. Τα *Eulerian* μοντέλα θεωρούν ότι το κουτί βρίσκεται ακινητοποιημένο σε μια γεωγραφική τοποθεσία. Σε αυτά οι εκπομπές και η εναπόθεση των ιχνοενώσεων παραμένουν ποιοτικά σταθερές. Τα μοντέλα αυτά είναι κατάλληλα για σύγκριση με συγκεκριμένες μετρήσεις στο χώρο, όπως για παράδειγμα το σταθμό μετρήσεων του Πανεπιστημίου Κρήτης στη Φινοκαλία. Για αυτό το λόγο στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ένα μοντέλο μηδέν διαστάσεων τέτοιου τύπου, για την προσομοίωση της χημείας του θείου στην περιοχή.



ΣΧΗΜΑ 4.2: Μοντέλο κουτιού μηδέν διαστάσεων, Lagrangian (Graedel and Crutzen, 1993).

Για την επίτευξη των στόχων της παρούσας εργασίας τα δύο μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν είναι ένα *Eulerian* φυσικο-χημικό μοντέλο 0-διαστάσεων και ένα *Lagrangian* δυναμικό μοντέλο αερολυμάτων 0-διαστάσεων. Τα δύο μοντέλα συνδέονται μεταξύ τους, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.3. Πιο συγκεκριμένα τα αποτελέσματα του φυσικο-χημικού μοντέλου χρησιμοποιήθηκαν σαν δεδομένα εισόδου του δυναμικού μοντέλου αερολυμάτων.



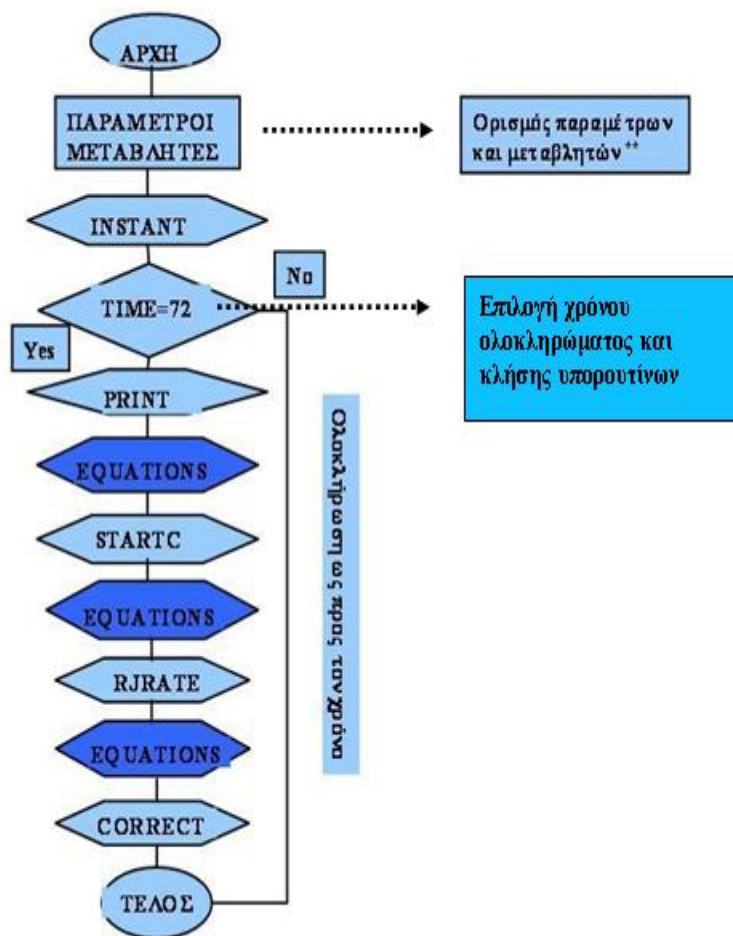
ΣΧΗΜΑ 4.3: Τα δύο χημικά μοντέλα που χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία και η μεταξύ τους σχέση.

Παρακάτω περιγράφονται αναλυτικά τα δύο μοντέλα κουτιού, καθώς και οι αρχικές τους συνθήκες.

#### 4.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΦΥΣΙΚΟ-ΧΗΜΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ

Το φυσικο-χημικό μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε για την παρούσα εργασία βασίζεται στο λογισμικό πακέτο FACSIMILE (Curtis and Sweetenham, 1988), το οποίο επιλύει συστήματα διαφορικών εξισώσεων με μεγάλη ακρίβεια χρησιμοποιώντας τη μέθοδο μεταβλητού βήματος ολοκλήρωσης.

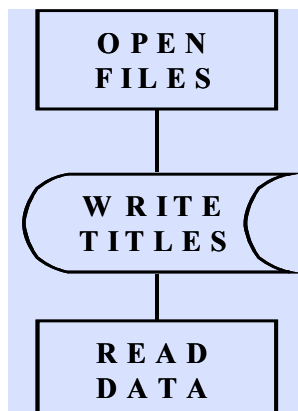
Παρακάτω παρουσιάζεται το λογικό διάγραμμα του μοντέλου σε απλοποιημένη μορφή (Σχήμα 4.4).



ΣΧΗΜΑ 4.4: Λογικό διάγραμμα του φυσικο-χημικού μοντέλου 0-διαστάσεων (οι τιμές των παραμέτρων δεν υπολογίζονται μέσω διαφορικών εξισώσεων, αντίθετα οι μεταβλητές υπολογίζονται μέσω διαφορικών εξισώσεων).

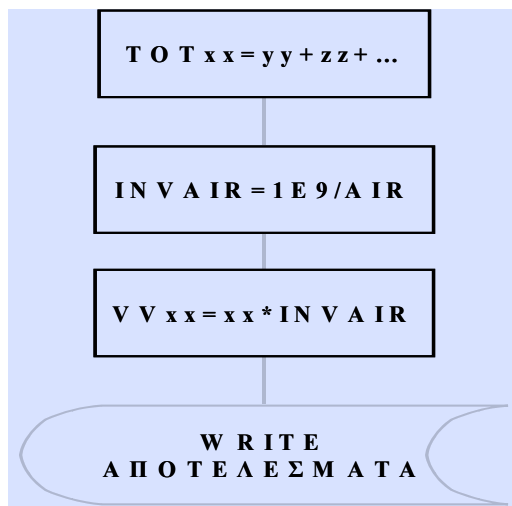
Διακρίνονται τα παρακάτω υποπρογράμματα του βασικού προγράμματος:

➤ INSTANT



Είναι η πρώτη ρουτίνα του προγράμματος. Ανοίγει τα αρχεία δεδομένων και αποτελεσμάτων, γράφει τους τίτλους στα αρχεία αποτελεσμάτων, διαβάζει τα δεδομένα από τα αρχεία δεδομένων και ορίζει τις αρχικές συνθήκες για την πρώτη ώρα. Αυτές οι εργασίες πραγματοποιούνται μια φορά στην αρχή των υπολογισμών.

➤ PRINT

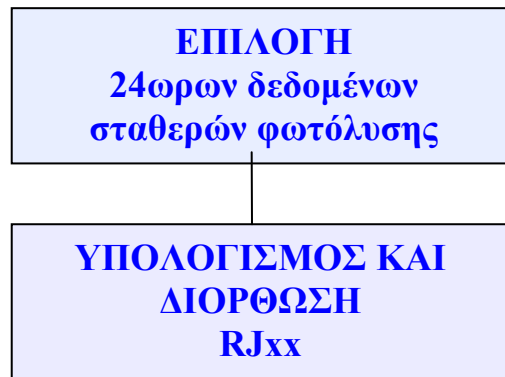


Είναι η τελευταία ρουτίνα του προγράμματος. Υπολογίζει τα αθροίσματα των συγκεντρώσεων των ενώσεων που μελετούνται, μετατρέπει τα μόρια ανά κυβικό εκατοστό ( $\text{molecules/cm}^3$ ), που χρησιμοποιούνται στις διαφορικές εξισώσεις, σε μέρη στο δισεκατομμύριο (ppbv) και γράφει τα αποτελέσματα στα αντίστοιχα αρχεία. Αυτή η ρουτίνα καλείται σε τακτικά προκαθορισμένα από τον χρήστη χρονικά διαστήματα

➤ STARTC

Είναι η Τρίτη ρουτίνα του προγράμματος. Επιλέγει τις ωριαίες τιμές μετεωρολογικών παραμέτρων και χημικών ενώσεων από τα δεδομένα (που έχει διαβάσει στο INSTANT) στην ώρα για την οποία πραγματοποιεί πράξεις το πρόγραμμα. Τέλος υπολογίζει από τη σχετική υγρασία (RHU) τη συγκέντρωση του  $\text{H}_2\text{O}$  στην ατμόσφαιρα και από την πίεση και την θερμοκρασία τις σταθερές ταχύτητας των αντιδράσεων.

➤ RJRATE



Ταξινομεί τις 24ωρες πειραματικές μετρήσεις των σταθερών φωτόλυσης του  $\text{NO}_2$  ( $\text{JNO}_2$ ) και του  $\text{O}_3$  σε  $\text{O}^1\text{D}$  ( $\text{JO}^1\text{D}$ ) ως δεδομένα και τις αντιστοιχεί σε αυτές που χρησιμοποιούνται από το πρόγραμμα κάθε ώρα. Έπειτα διορθώνει τις σταθερές φωτόλυσης RJ, που χρησιμοποιούνται από το πρόγραμμα λόγω έλλειψης μετρήσεων.

#### ➤ EQUATIONS

Σε αυτή τη ρουτίνα περιλαμβάνονται όλες οι αντιδράσεις υγρής και αέριας φάσης, οι αντιδράσεις αλλαγής φάσης, οι ετερογενείς αντιδράσεις και οι διεργασίες εκπομπών και εναπόθεσης των ενώσεων. Δηλώνονται και επιλύονται οι διαφορικές εξισώσεις, για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων των χημικών ενώσεων.

#### ➤ CORRECT

Διορθώνει τις τιμές των συγκεντρώσεων που υπολογίζονται, με βάση τις αλλαγές της ατμοσφαιρικής πυκνότητας δηλαδή τη συστολή και διαστολή των αερίων, εξαιτίας μεταβολών της πίεσης και της θερμοκρασίας.

Κάθε μία ώρα, εξετάζεται αν το μοντέλο πρέπει να συνεχίσει τους υπολογισμούς για μία ακόμα ώρα. Αν ναι επιστρέφει στη STARTC, αλλιώς οι υπολογισμοί τελειώνουν.

#### 4.2.1 Το χημικό σχήμα

Το χημικό σχήμα του μοντέλου περιλαμβάνει περίπου 300 χημικές αντιδράσεις και 140 ενώσεις. Είναι ικανό να προσομοιώσει, πέρα από την βασική χημεία της τροπόσφαιρας  $\text{O}_3/\text{NO}_x/\text{HO}_x/\text{CO}/\text{CH}_4$  (Tsigaridis and Kanakidou, 2002; Vrekousis et al., 2004), την οξείδωση υδρογονανθράκων C1 - C- περιλαμβανομένων και του ισοπρενίου (Tsigaridis and Kanakidou, 2002; Vrekousis et al., 2004) στο θαλάσσιο στρώμα ανάμειξης. Επίσης, περιλαμβάνει την οξείδωση του βιογενούς θείου (βελτιωμένη σχετικά με τους Sciare et al.,

2000) και των πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC) από τα τρία κυριότερα οξειδωτικά της ατμόσφαιρας (O<sub>3</sub>, OH, NO<sub>3</sub>).

Στον παρακάτω Πίνακα 4.1 φαίνεται αναλυτικά ο αριθμός των αντιδράσεων για τις βασικές οργανικές ενώσεις περιλαμβανομένων και του ισοπρενίου, ενώ στον Πίνακα 4.2 δίνονται οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνονται υπόψη για τη χημεία του θείου.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.1: Αριθμός αντιδράσεων που λαμβάνονται υπόψη στο μοντέλο για την περιγραφή της χημείας των διαφόρων υδρογονανθράκων.

<i><b>ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΩΣΗ</b></i>	<i><b>ΑΡΙΘΜΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ</b></i>
<i><b>ΧΗΜΕΙΑ ΜΕΘΑΝΙΟΥ</b></i>	14
<i><b>ΧΗΜΕΙΑ ΑΙΘΑΝΙΟΥ</b></i>	22
<i><b>ΧΗΜΕΙΑ ΠΡΟΠΑΝΙΟΥ</b></i>	28
<i><b>ΧΗΜΕΙΑ ΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ</b></i>	22
<i><b>ΧΗΜΕΙΑ ΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ</b></i>	4
<i><b>ΧΗΜΕΙΑ n-ΒΟΥΤΑΝΙΟΥ</b></i>	18
<i><b>ΧΗΜΕΙΑ ΙΣΟΠΡΕΝΙΟΥ</b></i>	20

Όσον αφορά την οξείδωση του βιογενούς θείου, το μοντέλο επικεντρώνεται στις αντιδράσεις οξείδωσης, αέριας φάσης του SO<sub>2</sub> και του DMS. Για το DMS λαμβάνονται υπόψη οι αντιδράσεις με τις ρίζες OH και NO<sub>3</sub>. Το σχήμα των αντιδράσεων του DMS ακολουθεί (Πίνακας 4.2) και βασίζεται στους Barnes et al. (2006). Οι αέριες ενώσεων που συμπυκνώνονται πάνω σε προϋπάρχοντα σωματίδια είναι το H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και το MSA. Η εναπόθεση τους λόγω συμπύκνωσης γίνεται με βάση την ψευδο-πρώτου βαθμού σταθερά συμπύκνωσης  $k_{cs}$  που έχει υπολογιστεί για το καλοκαίρι από μετρήσεις από τους Bardouki et al. (2003a). Για τις άλλες εποχές χρησιμοποιήθηκαν οι σταθερές συμπύκνωσης του καλοκαιριού και οι μετρήσεις των κατανομών της επιφάνειας των σωματιδίων (μέσω Scanning Mobility Particle Sizer, SMPS), όπου μέσω προσεγγιστικών υπολογισμών εξήχθησαν οι σταθερές συμπύκνωσης κάθε εποχής:

$$k_{cs}^{X-εποχής} = \frac{k_{cs}^{X-καλοκαιριώ} S^{εποχής}}{S^{καλοκαιριώ}} \quad (20)$$

Όπου X = H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ή MSA. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3.

Η παραγωγή του MSA από την οξείδωση του DMS από τις ρίζες OH μέσω του καναλιού απόσπασης H, θεωρείται ότι αποτελεί το 0.3% του συνολικού MSA, όπως προτάθηκε από την Bardouki et al. (2003a).

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2: Χημικό σχήμα αντιδράσεων του θείου. T σε Kelvin, AIR η πυκνότητα του αέρα σε molecules/cm<sup>3</sup>.

Σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης	Αντιδράσεις
	<b>Με OH (πορεία απόσπασης H)</b>
$R_{OHDMsab} = 1.13E-11 \exp(-253/T)$	$DMS + OH \rightarrow 0.997(SO_2 + CH_3O_2 + HCHO) + 0.003(MSA + HCHO)$
	<b>Με OH (πορεία προσθήκης OH)</b>
$R_{OHDMsad} = k_1/k_2$ $k_1 = 1.7E-42 \exp(7810/T)[O_2]$ $k_2 = 1 + 5.5E-31 \exp(7460/T)[O_2]$	$DMS + OH \rightarrow DMSO$
	<b>Με NO<sub>3</sub> (πορεία απόσπασης)</b>
$R_{NO3DMS} = 1.9E-13 \exp(500/T)$	$DMS + NO_3 \rightarrow SO_2 + HNO_3 + CH_3O_2 + HCHO$
	<b>DMSO και MSIA στην αέρια φάση</b>
$R_{OHDMSO} = 9.E-11$	$DMSO + OH \rightarrow MSIA + CH_3O_2$
$R_{OHMSIA} = 9.E-11$	$MSIA + OH \rightarrow CH_3O_2 + SO_2 + H_2O$
	<b>Αλλαγής φάσης</b>
$k_{SO_2 SSA} = 8.7E-6$	$SO_2 \rightarrow SO_4^{2-}$ (αδρά σωματίδια)
$k_{cs1} (*)$	$H_2SO_4 \rightarrow SO_4^{2-}$ (λεπτά σωματίδια)
$k_{cs2} (*)$	$MSA \rightarrow MS^-$
	<b>Αντιδράσεις υδάτινης φάσης</b>
$k_{DMSOaq} = 1E-11[OH]$	$DMSO \rightarrow MS^-$
$1.5 k_{DMSOaq}$	$MSIA \rightarrow MS^-$
	<b>Χημεία SO<sub>2</sub></b>
$k_{OHSO_2} = k_1/(1. + k_1/k_2) * 0.5^{(1./(1.+ \log_{10}(k_1/k_2)2))}$ $k_1 = 3.E-31(T/300)^{-3.3}[AIR]$ $k_2 = 1.E-18$	$SO_2 + OH \rightarrow HSO_3$
$k_{SO_2HO_2} = 1.E-18$	$SO_2 + HO_2 \rightarrow SO_3 + OH$
$k_{SO_2MO_2} = 5.E-17$	$SO_2 + CH_3O_2 \rightarrow HCHO + HO_2 + SO_3$
$k_{HSO_3O_2} = 1.E-11 * \exp(-1000/T)$	$HSO_3 + O_2 \rightarrow SO_3 + HO_2$
$k_{SO_3H_2O} = 2.4E-15$	$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_{4g}$

\*Bardouki et al. (2003a)

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.3: Σταθερές συμπύκνωσης των αέριων ενώσεων H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και MSA για τις τέσσερις εποχές.

$k_{cs} (s^{-1})$	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MSA
Καλοκαίρι	1.5E-2	2.3E-3
Φθινόπωρο	1E-2	1.5E-3
Χειμώνα	0.8E-2	1.2E-3
Άνοιξη	1.4E-2	2.2E-3

Οι συγκεντρώσεις που χρησιμοποιεί το μοντέλο προέρχονται από πειραματικά αποτελέσματα, είτε ωριαίες τιμές είτε μέσες ημερήσιες ή εποχιακές τιμές. Αυτές



εξομοιώνονται είτε ωριαία είτε συνεχώς από το μοντέλο ή χρησιμοποιούνται ως αρχικές συγκεντρώσεις. Το μοντέλο αφήνεται να υπολογίσει την περαιτέρω διακύμανση των ενώσεων. Για όσες ενώσεις δε δίνεται αρχική τιμή αυτή λαμβάνεται ίση με το μηδέν. Λόγω της τακτικής αυτής που ακολουθείται, είναι φανερό ότι τα αποτελέσματα που εξάγονται δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν απ' ευθείας, αλλά απαιτείται κάποιος χρόνος σταθεροποίησης (*spin-up time*) ώστε το μοντέλο να έρθει σε μια κατάσταση ισορροπίας. Για αυτό το λόγο τα αποτελέσματα που χρησιμοποιούνται είναι της τρίτης μέρας προσομοίωσης και μετά (οι δύο πρώτες μέρες αποτελούν τον χρόνο σταθεροποίησης).

#### 4.3 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΩΝ

Το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία είναι μία εξελιγμένη μορφή του μοντέλου του Kerminen και των συνεργατών του (Kerminen et al., 2000; Kerminen et al., 2001; Kerminen and Leck, 2001). Το μοντέλο αυτό είναι ένα Lagrangian μοντέλο μηδέν διαστάσεων, το οποίο ακολουθεί την πορεία του ανέμου στο θαλάσσιο στρώμα ανάμειξης. Το μοντέλο επηρεάζεται από εισροή αέριων μαζών από την ελεύθερη τροπόσφαιρα μέσω *entrainment* και αλληλεπιδρά με την επιφάνεια του εδάφους μέσω ξηρής εναπόθεσης. Είναι ικανό να προσομοιώσει όλες τις βασικές ιδιότητες των τροποσφαιρικών αερολυμάτων, όπως είναι η πυρήνωση, η συμπύκνωση αερίων πάνω σε προϋπάρχοντα σωματίδια, η συσσωμάτωση και η δράση των αερολυμάτων ως πυρήνες συμπύκνωσης σύννεφων. Είναι δυνατή επίσης, η προσομοίωση των αντιδράσεων υδάτινης φάσης που πραγματοποιούνται στα υγροσκοπικά αερολύματα και στις σταγόνες των σύννεφων. Οι αέριες ενώσεις που συμπυκνώνονται πάνω σε προϋπάρχοντα σωματίδια είναι το  $H_2SO_4$  και το MSA. Τα αερολύματα σύμφωνα με το μοντέλο αποτελούνται από θειικά, θαλάσσιο άλας, ορυκτή σκόνη, οργανική ύλη και νερό.

Το μοντέλο περιλαμβάνει τρεις κατανομές που έχουν περιγραφεί αναλυτικά στην ενότητα 3.4. Κάθε μια από αυτές χωρίζεται σε 39 επιμέρους μεσοδιαστήματα. Θεωρείται ότι τα σωματίδια σε κάθε κατανομή έχουν την ίδια χημική σύσταση.

Παρακάτω αναλύεται εν συντομία το λογικό διάγραμμα του μοντέλου. Διακρίνονται τα παρακάτω υποπρογράμματα του προγράμματος:

##### ➤ INITIALIZE

Είναι η πρώτη ρουτίνα του προγράμματος. Ανοίγει το αρχείο δεδομένων και διαβάζει τα δεδομένα. Ορίζει τις αρχικές συνθήκες για την πρώτη ώρα, για όλες τις μεταβλητές που

χρησιμοποιούνται στις προσομοιώσεις. Μετατρέπει τη θερμοκρασία από βαθμούς κελσίου (°C) σε βαθμούς Kelvin, την σχετική υγρασία σε κορεσμό. Επίσης, μετατρέπει τα μόρια ανά κυβικό εκατοστό (molecules/cm<sup>3</sup>) σε μέρη στο δισεκατομμύριο (ppbv).

Διαιρεί τις κατανομές σε 39 μεσοδιαστήματα και υπολογίζει για κάθε μεσοδιάστημα κάθε κατανομής την διάμετρο των ξηρών σωματιδίων, την αριθμητική συγκέντρωση των σωματιδίων, την αρχική σωματιδιακή μάζα των θεικών, του θαλάσσιου άλατος και των οργανικών σωματιδίων αλλά και την συνολική σωματιδιακή μάζα.

#### ➤ WETDIAMETER

Υπολογίζει την διάμετρο των υγρών σωματιδίων από την διάμετρο των ξηρών σωματιδίων προσθέτοντας της τον συντελεστή υγροσκοπικής αύξησης της διαμέτρου (J. Seinfeld and S. Pandis, 1998; Potokuchi and Wexler, 1995).

#### ➤ CONDENSATION

Υπολογίζει την συμπύκνωση των αερίων ενώσεων H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MSA πάνω σε προϋπάρχοντα σωματίδια. Αρχικά υπολογίζεται ο ρυθμός συμπύκνωσης (m<sup>3</sup>/s) και με βάση αυτόν υπολογίζεται η σωματιδιακή μάζα των θεικών ενώσεων (Kerminen et al., 2000).

#### ➤ HETSEASALT

Υπολογίζει την ετερογενή παραγωγή θεικών κατά την οξείδωση του διοξειδίου του θείου από το όζον στα αδρά θαλάσσιου άλατος σωματίδια (*κατανομή θαλάσσιου άλατος*). Αυτός ο υπολογισμός γίνεται μέσω των θερμοδυναμικών παραμέτρων που καθορίζονται από την θερμοκρασία και το pH (Pitts and J. Pitts, 2000; Hoffmann, 1986). Η οξείδωση αυτή είναι σημαντική για υψηλές τιμές pH, όπως έχει προαναφερθεί στην ενότητα 2.1.2α, κάνοντας την σημαντική στα σωματίδια θαλάσσιου άλατος, τα οποία έχουν pH ~ 8. Αυτός είναι ο λόγος, που στο μοντέλο ο υπολογισμός των θεικών που παράγονται από την αντίδραση αυτή πραγματοποιείται μόνο για την *κατανομή θαλάσσιου άλατος*.

#### ➤ HETDMSO

Υπολογίζει την παραγωγή MSA από την αντίδραση του DMSO με ρίζες OH σε υγρά σωματίδια (για τις *κατανομές συσσώρευσης και θαλάσσιου άλατος*). Αυτό συμβαίνει μέσω της σταθεράς του Henry των δύο αντιδρώντων και της σταθεράς της αντίδρασης στην υδάτινη φάση, από τα οποία υπολογίζεται ο ρυθμός παραγωγής του MSA.

#### ➤ PARUPDATE

Αναβαθμίζει την διάμετρο των ξηρών σωματιδίων του κάθε μεσοδιαστήματος, κάθε κατανομής, δηλαδή υπολογίζει την διάμετρο των υγρών σωματιδίων για κάθε μεσοδιάστημα. Αυτό πραγματοποιείται μέσω του υπολογισμού της νέας συνολικής μάζας.

#### ➤ ENTRAINMENT

Υπολογίζει τις ανταλλαγές με την ελεύθερη τροπόσφαιρα (εισροή/εκροή προς/από το στρώμα ανάμειξης, *entrainment*) με βάση την *ταχύτητα εισροής* που ισούται με  $0.15 \text{ cm s}^{-1}$ . Οι ανταλλαγές με την ελεύθερη τροπόσφαιρα θεωρούνται αποκλειστικά ως μηχανισμός απομάκρυνσης σωματιδίων από το μοντέλο καθώς, οι συγκεντρώσεις των σωματιδίων και για τις τρεις κατανομές, είναι σημαντικά μικρότερες στην ελεύθερη τροπόσφαιρα από ότι στο στρώμα ανάμειξης.

#### ➤ DRYDEPOSITION

Υπολογίζεται η ξηρή εναπόθεση στην επιφάνεια της θάλασσας, μέσω του μοντέλου των Slinn and Slinn, (1980) κατά το οποίο υπολογίζεται η ταχύτητα καθίζησης σε υγρή επιφάνεια, σε ταχύτητα του ανέμου ίση με  $6.7 \text{ m s}^{-1}$ ,  $5.60 \text{ m s}^{-1}$ ,  $6.32 \text{ m s}^{-1}$  και  $6.66 \text{ m s}^{-1}$  για το καλοκαίρι, το φθινόπωρο, το χειμώνα και την άνοιξη αντίστοιχα. (J. Seinfeld and S. Pandis, 1998).

#### ➤ SIMULATE

Επιλέγει τις ωριαίες τιμές από τα δεδομένα των ενώσεων (που έχει διαβάσει στην ρουτίνα INITIALIZE) στην ώρα για την οποία πραγματοποιεί πράξεις το πρόγραμμα.

#### ➤ OUTPUT

Ανοίγει το αρχείο αποτελεσμάτων και γράφει τους τίτλους στα αρχεία αυτά. Σε ένα αρχείο γράφει τις τελικές κατανομές μεγέθους των  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , MSA και της συνολικής μάζας. Επίσης, σε ένα άλλο αρχείο, υπολογίζει και καταγράφει τη συνολική συγκέντρωση του  $\text{H}_2\text{SO}_4$  και του MSA σε κάθε κατανομή, καθώς και τη συνολική συγκέντρωση αυτών των ενώσεων και στις τρεις κατανομές. Τέλος υπολογίζεται η συνολική μάζα σε κάθε κατανομή αλλά και αυτήν και στις τρεις κατανομές.

## **5. ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ**

### **5.1 ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΕΙΣΟΔΟΥ ΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ**

Το χημικό μοντέλο και το μοντέλο αερολυμάτων χρησιμοποιούν ως δεδομένα εισόδου:

#### **☛ Μετεωρολογικές παραμέτρους**

Αυτές περιλαμβάνουν τη θερμοκρασία  $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ), τη σχετική υγρασία  $\text{RH}(\%)$ , την ένταση (ταχύτητα) των ανέμων  $\text{WS}(\text{m/s})$ , όπως μετρήθηκαν από έναν αυτόματο μετεωρολογικό σταθμό στη Φινοκαλιά (Vrekoussis et al., 2006).

#### **5.1.1 Δεδομένα εισόδου φυσικοχημικού μοντέλου**

Οι ωριαίες συγκεντρώσεις των  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ , και  $\text{CO}$  που έχουν μετρηθεί από τους Vrekoussis et al. (2006) χρησιμοποιούνται ως δεδομένα εισόδου στο μοντέλο. Ομοίως χρησιμοποιείται η σταθερά φωτόλυσης του  $\text{O}_3$  ( $\text{JO}^1\text{D}$ ) σε διεγερμένο οξυγόνο ( $\text{O}^1\text{D}$ ) και η σταθερά φωτόλυσης του  $\text{NO}_2$  ( $\text{JNO}_2$ ), από την διακύμανση της οποίας υπολογίζεται η διακύμανση και των υπολοίπων σταθερών φωτοδιάσπασης ( $\text{RJRATE}$ , ενότητα 4.2). Επιπροσθέτως, οι ωριαίες συγκεντρώσεις του ισοπρενίου λαμβάνονται υπόψη στο μοντέλο, όπως αυτές μετρήθηκαν από τους Liakakou et al. (2007).

Οι ενώσεις στις οποίες ορίστηκε αρχική συγκέντρωση και η περαιτέρω διακύμανση της συγκέντρωσής τους υπολογίστηκε στο μοντέλο είναι: το αιθάνιο, το προπάνιο, το αιθένιο, το προπένιο και το βουτάνιο. Οι συγκεντρώσεις τους ανάλογα με την εποχή αναφέρονται στον Πίνακα 5.1. Οι συγκεντρώσεις αυτές έχουν μετρηθεί από τους Liakakou et al. (2008). Η διακύμανση των συγκεντρώσεων της φορμαλδεΐδης, της ακεταλδεΐδης, του υδρουπεροξειδίου, του μεθανίου και των νιτρικών σωματιδίων υπολογίζεται από το μοντέλο όμως οι αρχικές τους συγκεντρώσεις θεωρήθηκαν σταθερές και για τις 4 εποχές με βάση μέσες μετρήσεις ή εκτιμήσεις για την περιοχή. Πιο συγκεκριμένα η αρχική συγκέντρωση της  $\text{HCHO}$  ελήφθη ίση με 1000 pptv και της  $\text{CH}_3\text{CHO}$  με 100 pptv σύμφωνα με τις μετρήσεις που έγιναν κατά τη διάρκεια του πειράματος MINOS το καλοκαίρι του 2001 (Gros et al., 2003). Η αρχική συγκέντρωση των  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$  και  $\text{NO}_3$  σωματιδίων ελήφθη ίση με 495 pptv, 1.8 ppmv και 25 nmol/m<sup>3</sup> αντίστοιχα.

Οι αρχικές συγκεντρώσεις του  $\text{SO}_2$  στο μοντέλο προέρχονται από πειραματικά αποτελέσματα ως εποχιακές μέσες τιμές. Το  $\text{SO}_2$  θεωρείται παράμετρος, δηλαδή η συγκέντρωσή του παραμένει σταθερή κατά την διάρκεια των προσομοιώσεων. Το  $\text{DMS}$

υπολογίζεται από το πρόγραμμα με βάση την αρχική μέση εποχιακή συγκέντρωση και τον υπολογισμό της ροής του DMS που εκπέμπεται από το θαλασσίνο νερό στην ατμόσφαιρα μέσω της εξίσωση των Liss και Slater (22) (Liss and Slater, 1974)\* (βλέπε Παράρτημα). Οι αρχικές συγκεντρώσεις του  $MS^-$  και των  $SO_4^{2-}$  για το καλοκαίρι λαμβάνονται από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν κατά την διάρκεια του MINOS. Ωστόσο για τις άλλες εποχές, θεωρήσαμε ότι η αρχική συγκέντρωση του  $MS^-$  κατά την διάρκεια της άνοιξης είναι ίση με αυτή του καλοκαιριού, κατά την διάρκεια του φθινοπώρου και του χειμώνα είναι ίση με το 60% και 20% αυτής του καλοκαιριού αντίστοιχα. Με τον ίδιο τρόπο προσεγγίστηκε η αρχική συγκέντρωση των θεικών σωματιδίων, όπου κατά την διάρκεια της άνοιξης, του φθινοπώρου και του χειμώνα ισούται με το 50%, 80% και 25% αυτής του καλοκαιριού αντίστοιχα. Αυτές οι αναλογίες προέκυψαν από παλιότερες μελέτες στην περιοχή μας από τους Kouvarakis and Mihalopoulos (2002).

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.1: Μετρήσεις των μη μεθανικών υδρογοναθράκων, NMHCs (σε pptv) στην Φινοκαλιά, σε εποχιακή βάση (Liakakou et al., 2008).

NMHCs (pptv)	Χειμώνας	Άνοιξη	Καλοκαίρι	Φθινόπωρο
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3575	2897	1698	2749
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1065	747	322	560
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	55.26	37.53	38.66	60.70
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	168	103	83	134
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	508	251	146	323
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	467	259	123	218
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	278	152	55	190
i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	245	83	65	137
n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	128	90	76	76

Όπου η κατηγορία μοριακής συσσώρευσης 'βουτάνιο' του μοντέλου υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$C_4H_{10} = n-C_4H_{10} + i-C_4H_{10} + 1.25*(n-C_5H_{12} + i-C_5H_{12}) + 1.5*n-C_6H_{14} \quad (19)$$

Η επιφάνεια των σωματιδίων, που μετρήθηκε κατά το πείραμα MINOS (Bardouki et al., 2003a), χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των ρυθμών ετερογενούς απομάκρυνσης, όπως περιγράφηκε από τους Tsigaridis and Kanakidou (2002). Η οξείδωση του SO<sub>2</sub> στα

σύννεφα δεν λαμβάνεται υπόψη ενώ περιλαμβάνεται η οξείδωση του SO<sub>2</sub> στο θαλάσσιο άλας. Η ξηρή εναπόθεση περιλαμβάνεται στο μοντέλο και είναι ανάλογη της κάθε ένωσης. Το μοντέλο χρησιμοποιεί ταχύτητα διαφυγής προς την ελεύθερη τροπόσφαιρα ίση με 0.168 cm s<sup>-1</sup>.

### 5.1.2 Δεδομένα εισόδου δυναμικού μοντέλου αερολυμάτων

Στην παρούσα μελέτη δεν λαμβάνονται υπόψη η πυρήνωση και η συσσωμάτωση των αερολυμάτων, επειδή οι διαδικασίες αυτές έχουν πολύ μικρή επίδραση στις σωματιδιακές κατανομές μάζας. Επίσης, δεν λαμβάνεται υπόψη ο σχηματισμός σύννεφων στις προσομοιώσεις. Ο συντελεστής προσαρμογής (*mass accommodation coefficient*)\* στην επιφάνεια των σωματιδίων, για το H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ισούται με 1 ενώ για τα MSA και DMSO ισούται με 0.1. Οι τιμές αυτές ορίστηκαν κατόπιν διαφόρων εργαστηριακών και βιβλιογραφικών μελετών (Jefferson et al., 1997; Pöschl et al., 1998; De Bruyn et al., 1994).

Δεδομένα εισόδου του μοντέλου είναι η αριθμητική διάμεσος της διαμέσου (*CMD*) για κάθε κατανομή. Αυτές οι τιμές υπολογίζονται μέσω της εξίσωσης μετατροπής *Hatch-Choate* (16), που βρίσκεται στην ενότητα 1.4.2, καθώς οι πειραματικές μετρήσεις που χρησιμοποιούμε είναι διάμεσοι κατανομών μάζας (*MMD*) (ενότητα 3.4). Η συνολική αριθμητική συγκέντρωση των σωματιδίων για κάθε κατανομή υπολογίζεται από την εξίσωση της συνολικής μάζας:

$$M = N\rho_p V = N \frac{\pi}{6} d_p^3 \rho_p \quad (21)$$

Οι συγκεντρώσεις των ενώσεων που αλληλεπιδρούν με τα αερολύματα λαμβάνονται στο μοντέλο με βάση τις μετρήσεις εδάφους. Οι ενώσεις αυτές είναι το SO<sub>2</sub>, το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, το O<sub>3</sub> και το H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Στις αρχικές συνθήκες, η κατανομή συσσώρευσης θεωρείται ότι περιέχει οργανική ύλη μόνο, ενώ η κατανομή θαλάσσιου άλατος αποτελείται από 99% θαλάσσιο άλας και 1% οργανική ύλη. Τέλος η κατανομή σκόνης δεν περιέχει ούτε οργανική ύλη ούτε θαλάσσιο άλας. Καμία από τις παραπάνω κατανομές δεν περιέχει ενώσεις θείου στην αρχική της κατάσταση. Νερό θεωρείται ότι περιέχουν μόνο οι κατανομές συσσώρευσης και θαλάσσιου άλατος. Επιπροσθέτως, το 15% των οργανικών ενώσεων θεωρείται ότι συμπεριφέρεται όπως το θειικό αμμώνιο, που είναι υδρόφιλο. Αν και η επιλογή του ποσοστού αυτού είναι τυχαία, είναι σύμφωνο με τις υγροσκοπικές ιδιότητες που έχουν μετρηθεί για αερολύματα που περιέχουν οργανικές ενώσεις (Malm et al., 2005). Έτσι υπολογίζεται το υδρόφιλο τμήμα της κάθε κατανομής, η ξηρή διάμετρος των σωματιδίων και έπειτα υπολογίζεται η υγροσκοπική

\* συντελεστής προσαρμογής (*mass accommodation coefficient*): η πιθανότητα ένα μόριο που έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια ενός σωματιδίου να ενσωματωθεί στο σωματίδιο.

αύξηση των σωματιδίων. Τέλος η πυκνότητα των σωματιδίων στη κατανομή συσσώρευσης, που αποτελούνται από μίγματα θεικής και οργανικής ύλης, λαμβάνεται ίση με  $1.5 \text{ g cm}^{-3}$  (Turpin and Lim, 2001), ενώ για τις κατανομές θαλάσσιου άλατος και σκόνης ισούται με  $2.16 \text{ g cm}^{-3}$  και  $2.65 \text{ g cm}^{-3}$  αντίστοιχα (Tegen and Fung, 1994; Moldanova and Ljungström, 2001).

### 5.2.1 Προσομοιώσεις του φυσικοχημικού μοντέλου.

Οι προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία για την μελέτη της εποχιακής διακύμανσης και συμπεριφοράς των σωματιδίων του θείου στην περιοχή, περιγράφονται συνοπτικά στον Πίνακα 5.2. Έγιναν προσομοιώσεις για όλες τις εποχές του χρόνου και λεπτομερέστερες για το καλοκαίρι λόγω μεγαλύτερης διαθεσιμότητας μετρήσεων. Για κάθε εποχή προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν 1) λαμβάνοντας υπόψη για τη χημεία του S μόνο τις ομοιογενείς αντιδράσεις (συμβολίζονται με O) και 2) περιλαμβανόμενων και των ετερογενών αντιδράσεων του S (συμβολίζονται με E). Για την περίπτωση του καλοκαιριού πραγματοποιήθηκε λεπτομερής σύγκριση μεταξύ των αποτελεσμάτων του φυσικοχημικού μοντέλου και των διαθέσιμων μετρήσεων από το πείραμα MINOS. Αυτό έλαβε χώρα το καλοκαίρι του 2001 όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 3.2 και αποτελεί την πρώτη ολοκληρωμένη βάση δεδομένων στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου για θειούχες ενώσεις. Τέτοιο πλήθος και συμπληρωματικότητα μετρήσεων δεν υπάρχει για τις άλλες εποχές του χρόνου. Συγκεκριμένα για το καλοκαίρι πραγματοποιήθηκαν τρεις προσομοιώσεις ( $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$ ) που διαφέρουν στα δεδομένα εισόδου. Η  $K_1$ , που είναι και η προσομοίωση αναφοράς, χρησιμοποιεί ως δεδομένα εισόδου τις ωριαίες τιμές που μετρήθηκαν κατά το πείραμα MINOS. Η  $K_2$  έχει δεδομένα εισόδου τις μέσες τιμές 24 - ώρου για το καλοκαίρι του 2001. Η  $K_3$  χρησιμοποιεί τις μέσες τιμές 24-ώρου για τα καλοκαίρια της περιόδου 1997 – 1999. Στην  $K_1$  μελετήθηκε συγκεκριμένα το διάστημα 5 ημερών (14 – 18 Αυγούστου 2001) με δεδομένα εισόδου τις ωριαίες μετρηθείσες τιμές των ενώσεων του θείου ( $\text{SO}_2$  και DMS) αλλά και των ριζών OH για τις μέρες αυτές. Η προσομοίωση αυτή έχει πραγματοποιηθεί επιτυχώς από τους Mihalopoulos et al. (2007), όπου περιγράφεται αναλυτικά. Ενώ η  $K_1$  χρησιμοποιεί ωριαίες μετρήσεις του DMS, οι  $K_2$  και  $K_3$  υπολογίζουν το DMS από τις θαλάσσιες εκπομπές του που εκτιμούνται με βάση την ταχύτητα του ανέμου, τη θερμοκρασία του επιφανειακού νερού και τη συγκέντρωση του DMS στο νερό της θάλασσας\* (βλέπε Παράρτημα). Έτσι εξήχθηκαν συμπεράσματα για την ακρίβεια των προσομοιώσεων του μοντέλου με δεδομένα εισόδου εποχιακές μέσες τιμές.

Κατόπιν με βάση αυτά τα συμπεράσματα πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις, για τις υπόλοιπες εποχές στηριγμένες σε μέσες εποχιακές τιμές ( $\Phi_4$ ,  $X_5$ ,  $A_6$ ), παρόμοια με την προσομοίωση  $K_3$ .

Τέλος, η σχετική συνεισφορά του βιογενούς θείου στο συνολικό ποσό των θεικών σωματιδίων προσδιορίστηκε μέσω του φυσικοχημικού μοντέλου. Για αυτήν την εκτίμηση πραγματοποιήθηκε επιπλέον σειρά προσομοιώσεων (συμβολίζονται με B) με εποχιακά δεδομένα εισόδου, θέτοντας στο πρόγραμμα την αρχική συγκέντρωση του  $SO_2$  ίση με μηδέν ώστε να υπολογιστεί η συγκέντρωση του  $H_2SO_4$  που παράγεται μόνο από την οξείδωση του DMS.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.1: Προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν με το φυσικοχημικό μοντέλο.

Προσομοιώσεις <sup>a</sup>		Δεδομένα εισόδου
$K_1$	$K_{1\_O}$ $K_{1\_E}$	ωριαίες τιμές μετρηθείσες κατά το πείραμα MINOS
$K_2$	$K_{2\_O}$ $K_{2\_E}$	μέσες τιμές για το καλοκαίρι του 2001
$K_3$	$K_{3\_O}$ $K_{3\_E}$ $K_{3\_B}$	μέσες τιμές καλοκαιριού για το χρονικό διάστημα 1997 – 1999
$\Phi_3$	$\Phi_{3\_O}$ $\Phi_{3\_E}$ $\Phi_{3\_B}$	μέσες τιμές φθινοπώρου για το χρονικό διάστημα 1997 – 1999
$X_3$	$X_{3\_O}$ $X_{3\_E}$ $X_{3\_B}$	μέσες τιμές χειμώνα για το χρονικό διάστημα 1997 – 1999
$A_3$	$A_{3\_O}$ $A_{3\_E}$ $A_{3\_B}$	μέσες τιμές άνοιξη για το χρονικό διάστημα 1997 - 1999

<sup>a</sup>: O - προσομοίωση με αντιδράσεις του S μόνο σε αέρια φάση

E - προσομοίωση με αντιδράσεις του S σε αέρια και ετερογενή φάση

B - όπως η E αλλά με αρχική συγκέντρωση του  $SO_2$  ίση με μηδέν



### 5.2.2 Προσομοιώσεις δυναμικού μοντέλου αερολυμάτων

Με το δυναμικό μοντέλο αερολυμάτων για τις τέσσερις εποχές έλαβαν χώρα δύο σειρές προσομοιώσεων που αποκαλούνται *Ξηρές* και *Υγρές* προσομοιώσεις. Όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 5.1.2 ως δεδομένα εισόδου για το μοντέλο αυτό χρησιμοποιήθηκαν οι μετρηθέντες αριθμητικές κατανομές των αερολυμάτων και οι συγκεντρώσεις των αέριων ενώσεων όπως υπολογίστηκαν από το φυσικοχημικό μοντέλο για τις τέσσερις εποχές (προσομοιώσεις  $K_3\_O$ ,  $\Phi_4\_O$ ,  $X_5\_O$ ,  $A_6\_O$ ). Στις *Ξηρές* προσομοιώσεις, η σωματιδιακή φάση υπολογίζεται να σχηματίζεται μόνο από την συμπύκνωση των αερίων ενώσεων  $H_2SO_4$  και MSA σε προϋπάρχοντα σωματίδια. Αντίθετα, στις *Υγρές* προσομοιώσεις πέρα από την συμπύκνωση αέριων ενώσεων, περιλαμβάνονται και i) η οξείδωση του  $SO_2$  από το  $O_3$  στο θαλάσσιο άλας, καθώς και ii) η ετερογενής αντίδραση του DMSO από ρίζες OH στο θαλάσσιο άλας αλλά και στα σωματίδια στην περιοχή συσσώρευσης.

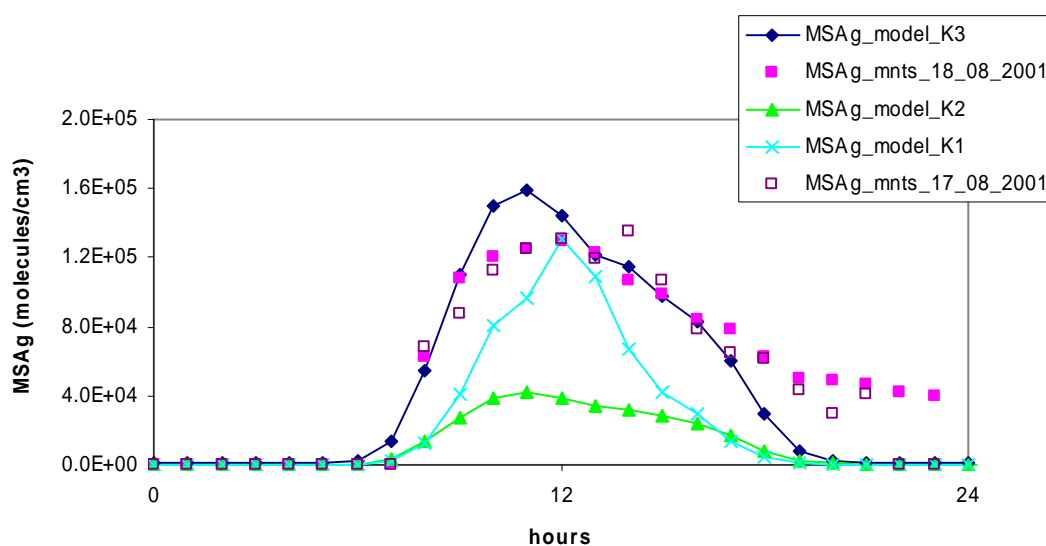
## 6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΟΝΤΕΛΩΝ

### 6.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΩΝ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ –ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΜΑΖΑ

#### 6.1.1 Προσομοιώσεις καλοκαιριού

##### ➤ Συνεισφορά αντιδράσεων S αέριας φάσης

Στο Σχήμα 6.1 παρατίθεται η μετρηθείσα και η προσομοιωμένη συγκέντρωση του MSA στην αέρια φάση για τις τρεις προσομοιώσεις (K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub> και K<sub>3</sub>) για την τρίτη μέρα προσομοίωσης.

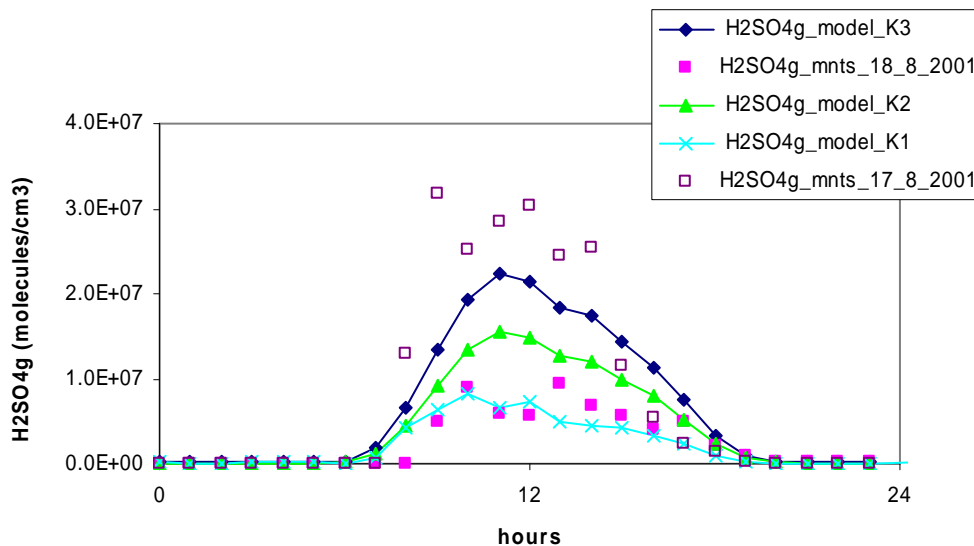


ΣΧΗΜΑ 6.1: Διάγραμμα σύγκρισης της διακύμανσης της συγκέντρωσης του MSA, πειραματικών *ωριαίων* τιμών για 17 και 18/8/2001 και υπολογιζόμενων τιμών για τις 3 προσομοιώσεις.

Παρατηρείται καλή συμφωνία μεταξύ του μοντέλου και των μετρήσεων. Για τις προσομοιώσεις αυτές η παραγωγή του MSA από την οξείδωση του DMS από ρίζες OH μέσω του καναλιού απόσπασης H, ελήφθηκε ίση με το 0.3% του συνολικού MSA. Επίσης οι μέγιστες τιμές MSA παρατηρούνται αλλά και υπολογίζονται κατά το μεσημέρι, στο μέγιστο της φωτοχημικής δραστηριότητας και των ριζών OH. Οι προσομοιώσεις K<sub>1</sub> και K<sub>3</sub> προσεγγίζουν καλύτερα ( $\pm 40\%$ ) τις μετρήσεις ενώ η K<sub>2</sub> στηριζόμενη σε μέσες 24-ωρες τιμές υποεκτιμά τις συγκεντρώσεις του MSA κατά ένα παράγοντα 3.

Παρόμοια ημερήσια διακύμανση παρουσιάζει και το θειικό οξύ όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.2, όπου συγκρίνεται η μετρηθείσα και η προσομοιωμένη συγκέντρωση του H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> για τις διάφορες προσομοιώσεις και παρατηρείται πολύ καλή συμφωνία μεταξύ τους. Αξίζει

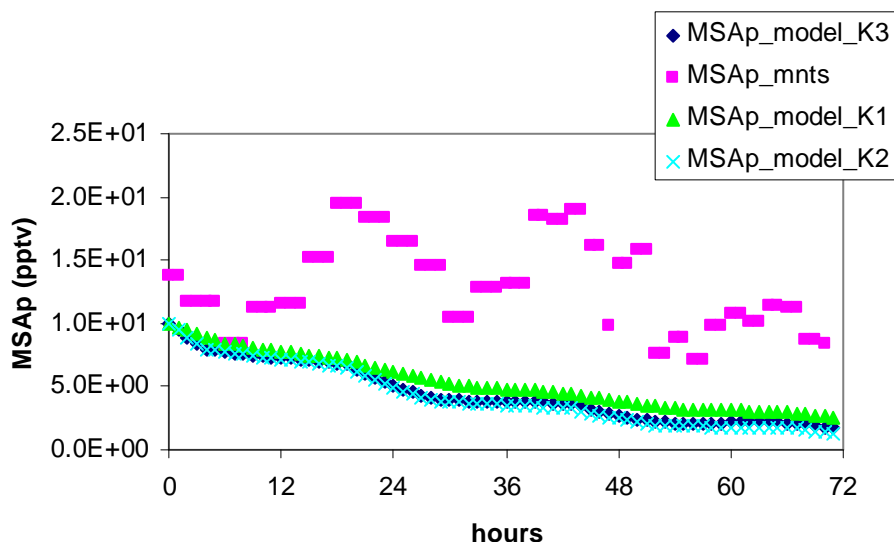
να σημειωθεί η μεγάλη μεταβολή των συγκεντρώσεων του  $H_2SO_4$  πάνω από ένα παράγοντα 3 που παρατηρήθηκε μεταξύ 17 και 18 Αυγούστου 2001. Τα αποτελέσματα των 3 προσομοιώσεων, αν και διαφέρουν μεταξύ τους πάνω από έναν παράγοντα 2, συμπεριλαμβάνονται μέσα στο εύρος των μετρήσεων.



ΣΧΗΜΑ 6.2: Διάγραμμα σύγκρισης της διακύμανσης της συγκέντρωσης του  $H_2SO_4$  πειραματικών *ωριαίων* τιμών για 17 και 18/8/2001 και υπολογιζόμενων τιμών για τις 3 προσομοιώσεις.

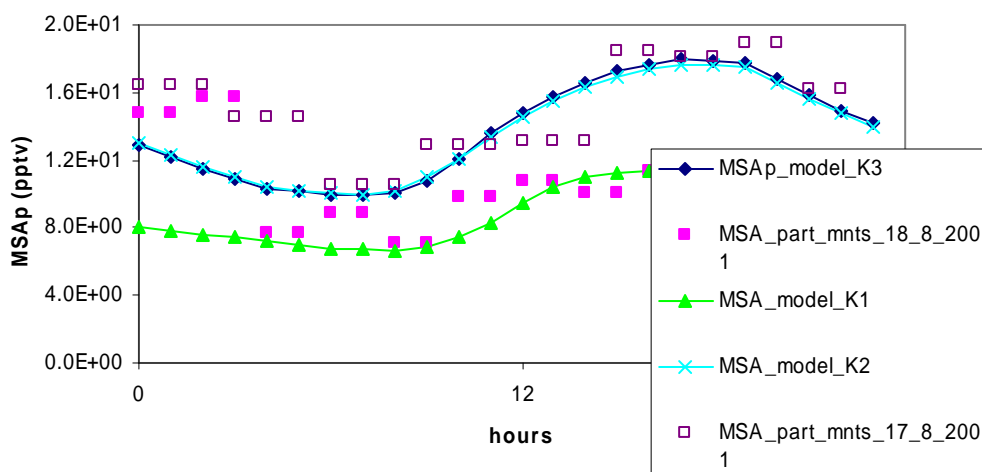
### ➡ Συνεισφορά ετερογενών αντιδράσεων S

Τα επίπεδα του προσομοιωμένου σωματιδιακού  $MS^-$  και των μετρήσεων αναμένονται να είναι σε καλή συμφωνία, καθόσον το μοντέλο προσομοιώνει σωστά τη συγκέντρωση του MSA. Κάτι τέτοιο όμως δεν συμβαίνει (Σχήμα 6.3) καθόσον η προσομοιωμένη συγκέντρωση του σωματιδιακού  $MS^-$  είναι πολύ μικρότερη από αυτή των μετρήσεων. Αυτό υποδεικνύει ότι η συμπύκνωση του MSA πάνω σε προϋπάρχοντα σωματίδια που προσομοιώνεται με βάση του πειραματικά προσδιορισμένο συντελεστή συμπύκνωσης ( $2.3 \cdot 10^{-3}$ , Bardouki et al., 2003a) δεν επαρκεί για να ερμηνεύσει τα επίπεδα των  $MS^-$ .



ΣΧΗΜΑ 6.3: Διάγραμμα σύγκρισης της διακύμανσης της συγκέντρωσης του  $MS^-$  πειραματικών ωριαίων τιμών για 17 μέχρι 18/8/2001 και υπολογιζόμενων τιμών για τις 3 προσομοιώσεις.

Η κατάσταση διαφοροποιείται όταν συμπεριλάβουμε τις ετερογενείς αντιδράσεις του MSIA και του DMSO (σύμφωνα με τους Barnes et al., 2006; Βλέπε Πίνακα 4.2) και οι προσομοιωμένες τιμές (Σχήμα 6.4) έρχονται πιο κοντά με αυτές των μετρήσεων.



ΣΧΗΜΑ 6.4: Διάγραμμα σύγκρισης της διακύμανσης της συγκέντρωσης του  $MS^-$  πειραματικών ωριαίων τιμών για 17 και 18/8/2001 και υπολογιζόμενων τιμών για τις 3 προσομοιώσεις, λαμβάνοντας υπόψη τις ετερογενείς αντιδράσεις του S.

Οι αντιδράσεις υδάτινης φάσης των θειούχων ενώσεων που λαμβάνονται υπόψη στις προσομοιώσεις είναι σημαντικές και έχουν καθοριστικό ρόλο στον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του  $MS^-$ . Το DMSO και το MSI έχουν υψηλή διαλυτότητα στην υδάτινη

φάση, καθόσον έχουν υψηλές σταθερές Henry ( $H_{\text{DMSO}} = 10^7 \text{ M atm}^{-1}$ ,  $H_{\text{MSI}^-} = 10^8 \text{ M atm}^{-1}$ ). Η κύρια ετερογενή τους αντίδραση είναι αυτή, με ρίζες OH, η οποία στα σύννεφα είναι 1000 φορές γρηγορότερη από την αντίστοιχη στην αέρια φάση. Αξίζει να σημειωθεί ότι ακόμα και στα θαλάσσια σωματίδια, όπου η περιεκτικότητά τους σε νερό είναι μικρή, η οξείδωση του DMSO και του  $\text{MSI}^-$  από ρίζες OH είναι συγκρίσιμη με αυτήν της αέριας φάσης (Barnes et al., 2006). Αυτό φαίνεται και στα αποτελέσματα του μοντέλου, όπου κατά την προσομοίωση λαμβάνοντας υπόψη αυτές τις αντιδράσεις έχουμε καλύτερη συμφωνία με τις παρατηρήσεις.

Η κατανομή της συγκέντρωσης των  $\text{MS}^-$  και των  $\text{SO}_4^{2-}$  μεταξύ λεπτών και αδρών σωματιδίων και η εποχιακή της διακύμανση αναλύονται περαιτέρω μέσω του δυναμικού μοντέλου αερολυμάτων και περιγράφονται εκτενώς στην ενότητα 6.2.

#### ➡ Σύνοψη αποτελεσμάτων

Στον Πίνακα 6.2 συνοψίζονται τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων του καλοκαιριού που λαμβάνουν υπόψη και τις ετερογενείς αντιδράσεις του S (δηλαδή οι  $K_1\_E$ ,  $K_2\_E$ ,  $K_3\_E$ ). Παρατίθενται οι μέσες τιμές των ενώσεων του θείου για τις μετρήσεις κατά το πείραμα MINOS, τα αποτελέσματα του μοντέλου με δεδομένα εισόδου *ωριαίες τιμές* ( $K_1\_E$ ) και με δεδομένα εισόδου *μέσες τιμές* ( $K_2\_E$  και  $K_3\_E$ ).

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.2: Μέσες εποχιακές τιμές του DMS και των προϊόντων οξείδωσης του για τις πειραματικές μετρήσεις και τα αποτελέσματα του μοντέλου των προσομοιώσεων του καλοκαιριού.

Ενώσεις	Μετρήσεις MINOS	Μοντέλο	Μοντέλο	Μοντέλο
		<i>προσομοίωση <math>K_1\_E</math></i>	<i>προσομοίωση <math>K_2\_E</math></i>	<i>Προσομοίωση <math>K_3\_E</math></i>
DMS (pptv)	21.7	23.8	21.4	86.1
MSA (pptv)	5.2E+5	2.6E+4	1.3E+4	4.8E+4
$\text{MS}^-$ (pptv)	11.5	9.04	5	13.8
$\text{H}_2\text{SO}_4$ (molecules/cm <sup>3</sup> )	1E+7	2.3E+6	4.6E+6	3.0E+6
$\text{SO}_4^{2-}$ (pptv)	1440.0	1090	1070	1523.3
OH (molecules/cm <sup>3</sup> )	4.1E+6*	4.1E+6*	3.9E+6*	3.9E+6*

\*: μέση τιμή, ωριαία δεδομένα εισόδου

Οι Mihalopoulos et al. (2007) έχουν δείξει ότι υπάρχει καλή συμφωνία μεταξύ του μοντέλου και των πειραματικών μετρήσεων για το  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , το MSA και τα  $\text{MS}^-$ .

Αξίζει να σημειωθεί ότι η  $K_{1\_E}$  προσομοίωση πραγματοποιήθηκε από τους Mihalopoulos et al. (2007) θεωρώντας την ταχύτητα της αντίδρασης του DMSO με ρίζες OH ( $k_{\text{DMSOaq}}$ ) ίση με  $1\text{E}-10 \cdot [\text{OH}]$ . Ωστόσο στην παρούσα εργασία για την καλύτερη προσέγγιση των μετρήσεων του σωματιδιακού  $\text{MS}^-$  σε εποχιακή βάση, επιτύχθηκε με  $k_{\text{DMSOaq}} = 1\text{E}-11 \cdot [\text{OH}]$ .

Από τον παραπάνω Πίνακα 6.2 διαφαίνεται ότι τα αποτελέσματα του μοντέλου για τη συγκέντρωση του DMS στις προσομοιώσεις  $K_{1\_E}$  και  $K_{2\_E}$  είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τις μετρήσεις. Αυτό δεν συμβαίνει για την προσομοίωση  $K_{3\_E}$ , πράγμα αναμενόμενο καθώς ο υπολογισμός του DMS από τις θαλάσσιες εκπομπές βασίζεται στις μετρήσεις για το καλοκαίρι για το χρονικό διάστημα 1997 – 1999, που είναι πολύ μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες κατά την διάρκεια του πειράματος MINOS (ενότητα 6.1.3). Οι θαλάσσιες εκπομπές ρυθμίζονται επίσης από τη συγκέντρωση του DMS ( $C_w$ ) στο θαλάσσιο νερό.

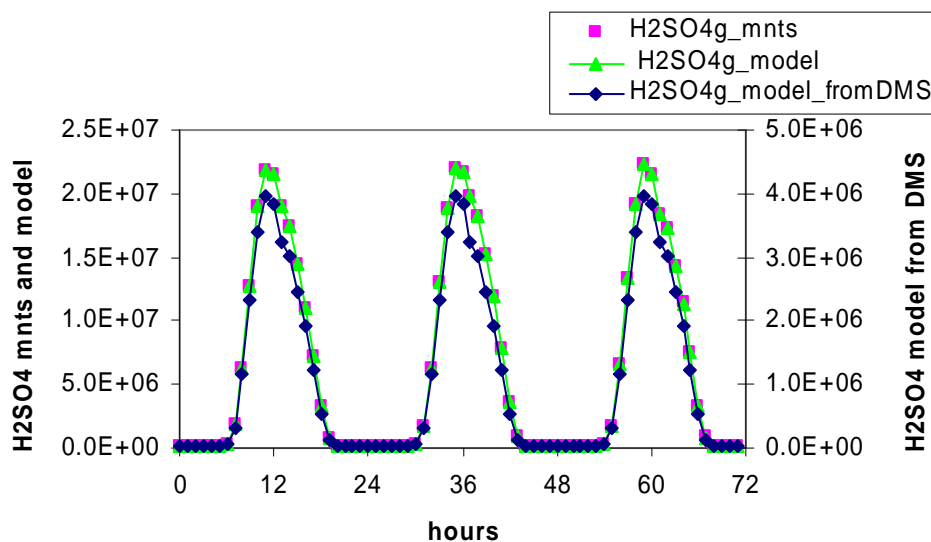
Όσον αφορά το MSA παρατηρείται μια σημαντική υποεκτίμηση των παρατηρήσεων από το μοντέλο και στις τρεις προσομοιώσεις (μία τάξη μεγέθους περίπου). Μικρό μέρος της οποίας οφείλεται στις υπολογιζόμενες τιμές OH όπως φαίνεται συγκρίνοντας τις προσομοιώσεις  $K_1$  και  $K_2$ . Τα επίπεδα του σωματιδιακού  $\text{MS}^-$  των μετρήσεων είναι σε καλή συμφωνία (περίπου 20%) με τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων  $K_1$  και  $K_3$  ενώ η προσομοίωση  $K_2$  παρουσιάζει μεγαλύτερη απόκλιση (~60%). Αντίθετα αυξάνοντας το  $C_w$  στην περίπτωση της  $K_{3\_E}$  η ροή του DMS είναι μεγαλύτερη και τα επίπεδα του σωματιδιακού  $\text{MS}^-$  έρχονται πιο κοντά σε αυτές των μετρήσεων.

Το  $\text{H}_2\text{SO}_4$  υποεκτιμάτε από το μοντέλο κατά 77%, 54% και 70% για την  $K_{1\_E}$ ,  $K_{2\_E}$  και  $K_{3\_E}$  αντίστοιχα. Το μοντέλο υποεκτιμά τα επίπεδα των  $\text{SO}_4^{2-}$  για τις προσομοιώσεις  $K_{1\_E}$  και  $K_{2\_E}$  κατά περίπου 25%, ωστόσο τα υπερεκτιμά μόλις 5% για την  $K_3$ . Αυτό οφείλεται στις αρχικές συγκεντρώσεις του  $\text{SO}_2$  (βλέπε Πίνακα 6.3) που για την  $K_2$  τέθηκε ίση με 930 pptv (μέση τιμή του καλοκαιριού του 2001) ενώ για την  $K_3$  με 1350 pptv (μέση τιμή του καλοκαιριού για το χρονικό διάστημα 1997 – 1999).

### 6.1.2 Βιογενής συνεισφορά των θειικών σωματιδίων

Για τον προσδιορισμό της συνεισφοράς του βιογενούς θείου στο συνολικό προσομοιώθηκε η συγκέντρωση του  $\text{H}_2\text{SO}_4$  που προήλθε από την οξείδωση του DMS. Η βιογενή συνεισφορά του θείου υπολογίστηκε με βάση τις μετρήσεις  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , αλλά και με βάση τα αποτελέσματα του μοντέλου για το συνολικό  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Και με τους δύο τρόπους υπολογισμού, η βιογενής συνεισφορά του θείου κυμαίνεται μεταξύ 14.5 – 20% (όπως φαίνεται και στο Σχήμα 6.5), με 17.4% μέση τιμή. Αυτό το ποσοστό είναι σε καλή συμφωνία

με τις τιμές, που προσδιορίστηκαν πειραματικά από τους Kouvarakis and Mihalopoulos (2002) καθώς και με το 5 – 20% που προσομοιώθηκαν από του Mihalopoulos et al. (2007). Η συμφωνία αυτή των εκτιμήσεων αυξάνει την εμπιστοσύνη μας στην αξιοπιστία των αποτελεσμάτων του μοντέλου και επομένως στον προσδιορισμό της συνεισφοράς του βιογενούς θείου στο συνολικό για τις υπόλοιπες εποχές του χρόνου κατά τις οποίες δεν υπάρχουν μετρήσεις της συγκέντρωσης του H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



ΣΧΗΜΑ 6.5: Διάγραμμα σύγκρισης της διακύμανσης της προσομοιωμένης συγκέντρωσης του βιογενούς H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και του συνολικού H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> από το μοντέλο και των πειραματικών μετρήσεων του συνολικού H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και του συνολικού H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> από το μοντέλο (προσομοιώσεις K<sub>3</sub>\_E και K<sub>3</sub>\_B).

### 6.1.3 Εποχιακή διακύμανση

Για την μελέτη της εποχιακής διακύμανσης των ενώσεων του θείου τα αποτελέσματα του μοντέλου που έχουν ως δεδομένα εισόδου τις μέσες εποχιακές τιμές συγκρίθηκαν με μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν από τους Kouvarakis and Mihalopoulos (2002), για το χρονικό διάστημα 1997 – 1999. Κατά την περίοδο αυτή μετρήθηκε το DMS και οι ενώσεις του θείου στη σωματιδιακή φάση (nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> και MS<sup>-</sup>) (Πίνακας 6.3).

Οι μετρήσεις του DMS κατά το πείραμα MINOS είναι χαμηλές σε σχέση με αυτές που μετρήθηκαν από τους Kouvarakis and Mihalopoulos (2002). Οι χαμηλές τιμές του DMS κατά την διάρκεια του MINOS μπορεί να οφείλονται στις χαμηλές ταχύτητες του ανέμου κατά το συγκεκριμένο χρονικό διάστημα και σε ένα ηπειρωτικό μελτέμι κατά την διάρκεια της νύκτας. Οι δύο αυτοί παράγοντες μειώνουν σημαντικά τις ροές του DMS από το θαλάσσιο νερό προς την ατμόσφαιρα.

Στον Πίνακα 6.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της δεύτερης σειράς προσομοιώσεων για όλες τις εποχές του χρόνου (προσομοιώσεις  $K_3\_E$ ,  $\Phi_4\_E$ ,  $X_5\_E$ ,  $A_6\_E$ ). Παρατίθενται οι μέσες εποχιακές τιμές του DMS και των προϊόντων οξείδωσης του για τις μετρήσεις και τα αποτελέσματα του μοντέλου.



ΠΙΝΑΚΑΣ 6.3: Μέσες εποχιακές τιμές του DMS και των προϊόντων οξείδωσης του για τα αποτελέσματα του μοντέλου και τις πειραματικές μετρήσεις (περίοδου 1997 – 1999, Kouvarakis and Mihalopoulos, 2002) για όλες τις εποχές του χρόνου.

	Καλοκαίρι Προσομοίωση K <sub>3</sub> _E	Φθινόπωρο Προσομοίωση Φ <sub>4</sub> _E	Χειμώνας Προσομοίωση X <sub>5</sub> _E	Άνοιξη Προσομοίωση A <sub>6</sub> _E
Μετρήσεις DMS (pptv)	89.6 ± 19.3	75.6 ± 28.8	20.2 ± 4.2	40.0 ± 16.5
Μοντέλο DMS (pptv)	86.1	73.8	20.2	43.5
Μετρήσεις (1997 - 1999) SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (pptv)	1526.4 ± 133.4	803.5 ± 342.6	572.3 ± 226.5	1035.7 ± 154.5
Μοντέλο SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (pptv)	1523.3	800.6	540.4	1011.5
Μετρήσεις (1997 - 1999) MS <sup>-</sup> (pptv)	9.1 ± 1.0	7.5 ± 2.0	1.5 ± 0.3	7.4 ± 4.6
MS <sup>-</sup> (pptv)	13.8	7.5	1.2	7.5
Μοντέλο H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (molecules/cm <sup>3</sup> )	6.7E+6	3.5E+6	1.4E+6	3.0E+6
Μοντέλο MSA (molecules/cm <sup>3</sup> )	4.8E+4	3.3E+4	4.3E+3	1.3E+4
Βιογενή συνεισφορά H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	17.4%	16.5%	3.5%	7.4%
SO <sub>2</sub> δεδομένο εισόδου στο μοντέλο (pptv)	1350.0 ± 171.2	850.0 ± 305.5	700.0 ± 331.6	1100.0 ± 66.9
C <sub>w</sub> δεδομένα εισόδου (nM)	9.56	9.85	1.70	4.56

Από τον παραπάνω Πίνακα 6.2 φαίνεται μία ξεκάθαρη διακύμανση όλων των ενώσεων του θείου, με τις υψηλές τιμές κατά την διάρκεια του καλοκαιριού και τις χαμηλές κατά την διάρκεια του χειμώνα. Οι προσομοιωμένες τιμές και οι μετρήσεις βρίσκονται σε καλή συμφωνία.

Η εποχιακή διακύμανση του DMS για τα αποτελέσματα του μοντέλου είναι σύμφωνη με αυτή που προκύπτει από πειραματικές μετρήσεις που έχουν πραγματοποιηθεί σε απομονωμένες παραθαλάσσιες περιοχές του Νότιου Ημισφαιρίου (Ayes et al., 1991; Sciare et al., 2000). Το καλοκαιρινό μέγιστο λαμβάνει χώρα μετά την ανοιξιάτικη άνθηση του φυτοπλακτού, η οποία ξεκινάει τον Μάιο. Το φθινοπωρινό μέγιστο οφείλεται στη φθινοπωρινή άνθηση του φυτοπλακτού. Η διακύμανση του DMS σχετίζεται έντονα με την θερμοκρασία της επιφάνεια της θάλασσας, γεγονός στο οποίο οφείλεται η εποχικότητα του (Kouvarakis and Mihalopoulos, 2002).

Το MSA παρουσιάζει ανάλογη διακύμανση με την πρόδρομη ένωση του, το DMS. Το μοντέλο προσομοιώνει σωστά αυτήν την διακύμανση. Το ίδιο ισχύει και για το σωματιδιακό  $MS^-$ .

Τα  $SO_4^{2-}$  έχουν έντονη εποχιακή διακύμανση με τις υψηλές τιμές να παρουσιάζονται κατά την διάρκεια του καλοκαιριού και της άνοιξης και τις χαμηλές κατά την διάρκεια του φθινοπώρου και του χειμώνα.

Σύμφωνα με το μοντέλο η σχετική συνεισφορά του βιογενούς θείου στο συνολικό κυμαίνεται από 3 μέχρι 20 % με τις υψηλές τιμές κατά την διάρκεια του καλοκαιριού και τις χαμηλές κατά την διάρκεια του χειμώνα. Αυτές οι τιμές βρίσκονται σε καλή συμφωνία με εκτιμήσεις βασισμένες στις μετρήσεις, 0.6 – 28.3 % (Kouvarakis et al., 2002). Η βιογενής συνεισφορά, αν και είναι αμελητέα κατά την διάρκεια του χειμώνα (<5%), κατά την διάρκεια του καλοκαιριού και του φθινοπώρου είναι σημαντική (περίπου 17%) και μπορεί να δικαιολογήσει ένα μεγάλο μέρος της συνολικής υψηλής συγκέντρωσης των  $nss-SO_4^{2-}$ .

Στον Πίνακα 6.4 παρουσιάζεται η ποσοστιαία συνεισφορά των αντιδράσεων σχηματισμού του σωματιδιακού MS<sup>-</sup>, δηλαδή των ετερογενών αντιδράσεων του DMSO και του MSI<sup>-</sup> καθώς και της αντίδρασης αλλαγής φάσης του MSA.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.4: Ποσοστιαία συνεισφορά των αντιδράσεων σχηματισμού του σωματιδιακού MS<sup>-</sup>.

Αντιδράσεις υδάτινης φάσης	Καλοκαίρι	Φθινόπωρο	Χειμώνας	Άνοιξη
MSA → MS <sup>-</sup>	3.7 %	2.7 %	1.9 %	2.0 %
DMSO → MS <sup>-</sup>	43.1 %	44.2 %	48.1 %	44.6 %
MSIA → MS <sup>-</sup>	53.2 %	53.0 %	50.1 %	53.4 %

Από τον πίνακα διαφαίνεται μια ομοιομορφία για τη συνεισφορά των αντιδράσεων αυτών κατά την διάρκεια του χρόνου, με σημαντικότερη την αντίδραση του MSIA. Ακολουθεί η εξίσου σημαντική αντίδραση του DMSO, ενώ η αλλαγή φάσης του MSA συμμετέχει σε ποσοστό μικρότερο του 4%. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από τις σταθερές Henry για τις προηγούμενες ενώσεις, όπου το MSIA έχει μεγαλύτερη σταθερά ( $H_{MSI^-} = 10^8 \text{ M atm}^{-1}$ ) από αυτή του DMSO ( $H_{DMSO} = 10^7 \text{ M atm}^{-1}$ ).

## 6.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΩΝ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΩΝ-ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΜΑΖΑΣ

Όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 4.3, το δυναμικό μοντέλο αερολυμάτων μας δίνει τη δυνατότητα να προσομοιώσουμε την κατανομή μάζας των διαφόρων συστατικών των σωματιδίων μεταξύ λεπτών και αδρών σωματιδίων (θαλάσσιων και ορυκτής σκόνης). Οι αρχικές συνολικές αριθμητικές συγκεντρώσεις των σωματιδίων που χρησιμοποιήθηκαν στο μοντέλο περιορίστηκαν με βάση τις πειραματικές μετρήσεις. Για την *κατανομή συσσώρευσης* ο περιορισμός βασίστηκε στην συνολική συγκέντρωση των λεπτών σωματιδίων. Η συγκέντρωση του θαλάσσιου άλατος υπολογίστηκε με βάση την συγκέντρωση του νατρίου, πολλαπλασιάζοντας την με 3.25 (η συνολική μάζα του Na ισούται με τη συνολική μάζα του θαλάσσιου άλατος στα πρόσφατα δημιουργημένα αερολύματα, Seinfeld and Pandis, 1998). Η υπόλοιπη μάζα αδρών σωματιδίων θεωρήθηκε ορυκτή σκόνη, με μικρή συμμετοχή από θειούχες μη θαλάσσιας προέλευσης ενώσεις για τις οποίες όμως είχαμε μετρήσεις. Έτσι για

τις κατανομές θαλάσσιου άλατος και σκόνης οι αρχικές συνολικές συγκεντρώσεις περιορίστηκαν με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις

Στους παρακάτω Πίνακες 6.5 ως 6.8 παρατίθενται τα αποτελέσματα αυτού του μοντέλου που αφορούν τα θειούχα συστατικά τόσο για τη Ξηρή όσο και για την Υγρή προσομοίωση και για τις τέσσερις εποχές.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.5: Μετρηθείσες και προσομοιωμένες συγκεντρώσεις των θειούχων συστατικών των σωματιδίων κατά την διάρκεια του καλοκαιριού, για την Ξηρή και Υγρή προσομοίωση και συνολική μάζα στις τρεις κατανομές μεγέθους.

Ένωση	Μετρήσεις (ng/m <sup>3</sup> )	Μοντέλο Ξηρή προσομοίωση (ng/m <sup>3</sup> )	Μοντέλο Υγρή προσομοίωση (ng/m <sup>3</sup> )
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (< 1 μm)	6264.0 ± 1845.0	6265.8	6278.5
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (1-10 μm)	980.0 ± 409.6	156.0	204.0
MS <sup>-</sup> (< 1 μm)	52.0 ± 26.0	8.1	61.5
MS <sup>-</sup> (1-10 μm)	10.0 ± 5.9	0.5	6.6
Συνολική μάζα κατανομής συσσώρευσης	7970.0	7897.0	7897.0
Συνολική μάζα κατανομής θαλάσσιου άλατος	3943.8	3927.2	3927.2
Συνολική μάζα κατανομής σκόνης	9600.0	9589.5	9589.5

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.6: Μετρηθείσες και προσομοιωμένες συγκεντρώσεις των θειούχων συστατικών των σωματιδίων κατά την διάρκεια του φθινοπώρου, για την Ξηρή και Υγρή προσομοίωση και συνολική μάζα στις τρεις κατανομές μεγέθους.

Ένωση	Μετρήσεις (ng/m <sup>3</sup> )	Μοντέλο Ξηρή προσομοίωση (ng/m <sup>3</sup> )	Μοντέλο Υγρή προσομοίωση (ng/m <sup>3</sup> )
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (< 1 μm)	3932.0 ± 2547.0	3944.7	3946.3
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (1-10 μm)	960.0 ± 520.8	145.7	194.7
MS <sup>-</sup> (< 1 μm)	27.0 ± 17	6.7	16.4
MS <sup>-</sup> (1-10 μm)	0	0.7	5.8
Συνολική μάζα κατανομής συσσώρευσης	6957.0	6992.6	6992.6
Συνολική μάζα κατανομής θαλάσσιου άλατος	4893.8	4910.4	4910.4
Συνολική μάζα κατανομής σκόνης	13980.0	13972.2	13972.2

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.7 Μετρηθείσες και προσομοιωμένες συγκεντρώσεις των θειούχων συστατικών των σωματιδίων κατά την διάρκεια του χειμώνα, για την Ξηρή και Υγρή προσομοίωση και συνολική μάζα στις τρεις κατανομές μεγέθους.

Ένωση	Μετρήσεις ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Μοντέλο Ξηρή προσομοίωση ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Μοντέλο Υγρή προσομοίωση ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (< 1 $\mu\text{m}$ )	2302.0 ± 1119.0	2307.1	2307.4
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (1-10 $\mu\text{m}$ )	1310.0 ± 1885.7	158.0	248.6
MS <sup>-</sup> (< 1 $\mu\text{m}$ )	11.0 ± 9.0	1.2	3.3
MS <sup>-</sup> (1-10 $\mu\text{m}$ )	0	0.2	1.5
Συνολική μάζα κατανομής συσσώρευσης	6649.0	6644.6	6644.6
Συνολική μάζα κατανομής θαλάσσιου άλατος	4488.6	4487.1	4487.1
Συνολική μάζα κατανομής σκόνης	27570.0	27557.8	27557.8

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.8: Μετρηθείσες και προσομοιωμένες συγκεντρώσεις των θειούχων συστατικών των σωματιδίων κατά την διάρκεια της άνοιξης, για την Ξηρή και Υγρή προσομοίωση και συνολική μάζα στις τρεις κατανομές μεγέθους.

Ένωση	Μετρήσεις (ng/m <sup>3</sup> )	Μοντέλο Ξηρή προσομοίωση (ng/m <sup>3</sup> )	Μοντέλο Υγρή προσομοίωση (ng/m <sup>3</sup> )
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (< 1 μm)	3260.0 ± 1706.0	3223.5	3224.8
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (1-10 μm)	1020.0 ± 308.4	139.7	241.6
MS <sup>-</sup> (< 1 μm)	34.0 ± 33.0	2.2	11.0
MS <sup>-</sup> (1-10 μm)	10.0 ± 6.8	0.3	4.5
Συνολική μάζα κατανομής συσσώρευσης	7311.0	7382.8	7382.8
Συνολική μάζα κατανομής θαλάσσιου άλατος	4367.0	4361.4	4361.4
Συνολική μάζα κατανομής σκόνης	28300.0	28306.6	28306.6

Καταρχήν, πρέπει να αναφερθεί ότι οι αρχικές συνολικές αριθμητικές συγκεντρώσεις των σωματιδίων που χρησιμοποιήθηκαν στο μοντέλο επιλέχθηκαν ώστε το μοντέλο να προσομοιώνει τις πειραματικές μετρήσεις. Παρόμοια η συμπύκνωση των αέριων ενώσεων H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και MSA πάνω σε προϋπάρχοντα σωματίδια κατά το καλοκαίρι περιορίστηκε ώστε να προσεγγίζει τις μετρηθείσες τιμές από τους Bardouki et al., (2003a). Για τις άλλες εποχές, ο ρυθμός συμπύκνωσης αυξήθηκε ώστε το μοντέλο να προσομοιώνει επιτυχώς τις συγκεντρώσεις των SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> στα λεπτά σωματίδια. Οι έτσι προσδιορισμένοι ρυθμοί συμπύκνωσης ανάλογα με την εποχή παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.9.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.9: Ρυθμός συμπύκνωσης των  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $\text{s}^{-1}$ ) όπως υπολογίστηκε από το δυναμικό μοντέλο, ικανός να προσομοιώσει τις παρατηρήσεις θεικών στα λεπτά σωματίδια.

Εποχή	Μέσες C επιφάνειας ( $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ )	Ρυθμός συμπύκνωσης των $\text{SO}_4^{2-}$ ( $\text{s}^{-1}$ )
Καλοκαίρι	284	1.8E-2
Φθινόπωρο	234	2.2E-2
Χειμώνας	202	3.4E-2
Άνοιξη	277	2.1E-2

Από την *Ξηρή* προσομοίωση, γίνεται εμφανές ότι η συγκέντρωση των λεπτών σωματιδίων του θείου μπορεί να προσομοιωθεί από το μοντέλο επιτυχώς με τους αριθμούς συμπύκνωσης του Πίνακα 6.9. Αυτό δείχνει ότι η συμπύκνωση του  $\text{H}_2\text{SO}_4$  πάνω σε προϋπάρχοντα σωματίδια είναι αρκετή για να δικαιολογήσει τα επίπεδα των λεπτών θεικών σωματιδίων. Το ίδιο συμπέρασμα εξάγεται και για τις τέσσερις εποχές του χρόνου, αν και οι ρυθμοί συμπύκνωσης παρουσιάζουν εποχιακή διακύμανση με μέγιστο τους χειμερινούς μήνες όταν οι επιφάνειες των σωματιδίων είναι μικρότερες πιστεύουμε ότι η διακύμανση αυτή αντικατοπτρίζει την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε νερό των σωματιδίων κατά τους χειμερινούς μήνες και επομένως της παγίδευσης του  $\text{H}_2\text{SO}_4$  σε αυτό λόγω διαλυτότητας.

Από την άλλη πλευρά κατά την *Ξηρή* προσομοίωση το μοντέλο υποεκτιμά την συγκέντρωση των αδρών θεικών σωματιδίων, σε μεγάλο βαθμό (περίπου μία τάξη μεγέθους) κατά την διάρκεια όλου του χρόνου. Άρα, η συμπύκνωση του  $\text{H}_2\text{SO}_4$  πάνω σε προϋπάρχοντα σωματίδια δεν αρκεί για να εξηγήσει τα επίπεδα τους. Στα αδρά σωματίδια πιθανή αιτία της απόκλισης μεταξύ μοντέλου και πειραματικών μετρήσεων είναι η αντίδραση σχηματισμού θεικών πάνω στα σωματίδια θαλάσσιου άλατος και στην επιφάνεια των σωματιδίων ορυκτογενής σκόνης.

Παρά τις καλές προσομοιώσεις των  $\text{SO}_4^{2-}$  το μοντέλο υποεκτιμά την συγκέντρωση των  $\text{MS}^-$  κατά έναν παράγοντα 6 για τα λεπτά αλλά και τα αδρά σωματίδια. Ένας πιθανός λόγος είναι ο πολύ μικρός *συντελεστής προσαρμογής* (*mass accommodation coefficient*) που θεωρήθηκε στο μοντέλο για το MSA ( $\alpha = 0.1$ ). Οι Barnes et al. (2006) υπολόγισαν ότι ο *συντελεστής προσαρμογής* για το MSA ισούται με 0.14. Ένας δεύτερος πιθανός λόγος είναι ο σχηματισμός των  $\text{MS}^-$  μέσω ετερογενών αντιδράσεων. Έτσι, σύμφωνα με τα παραπάνω γίνεται επιτακτική η ανάγκη για την πραγματοποίηση της *Υγρής* προσομοίωσης.



Όπως έχει προαναφερθεί στην ενότητα 2.1.2α η οξείδωση του SO<sub>2</sub> από το O<sub>3</sub> είναι σημαντική για υψηλές τιμές pH, ενώ καθώς το SO<sub>2</sub> οξειδώνεται προς H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, το pH πέφτει, η ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται και τελικά τερματίζει. Έτσι, η αντίδραση αυτή είναι σημαντική για pH > 5.5. Τέτοιες τιμές pH δεν παρατηρούνται για την περίπτωση πεπαλαιωμένων αερολυμάτων στο θαλάσσιο στρώμα ανάμειξης. Αντίθετα πρόσφατα δημιουργημένα αερολύματα έχουν pH μεγαλύτερο του 7, γεγονός που οδηγεί στην πολύ γρήγορη οξείδωση του SO<sub>2</sub> μέχρι τον τερματισμό της αντίδρασης. Η συγκέντρωση των αδρών θεικών σωματιδίων που παράγονται από αυτήν την αντίδραση αποτελεί το 5% , το 5%, το 7% και το 10% της συνολικής μετρηθείσας συγκέντρωσης κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, του φθινοπώρου, του χειμώνα και της άνοιξης, αντίστοιχα. Από τα παραπάνω ποσοστά φαίνεται ότι η αντίδραση της οξείδωσης του SO<sub>2</sub> στο θαλάσσιο άλας είναι πιο σημαντική κατά τη διάρκεια του χειμώνα και της άνοιξης από ότι κατά την διάρκεια του καλοκαιριού και του φθινοπώρου. Τα αδρά σωματίδια, πιο συγκεκριμένα το κλάσμα των PM<sub>10</sub> σύμφωνα με τους Gerasopoulos et al. (2007) παρουσιάζουν έντονη εποχιακή διακύμανση με μέγιστο κατά την διάρκεια της άνοιξης και του χειμώνα λόγω φαινομένων μεταφοράς ορυκτής σκόνης από την Σαχάρα (όπως έχει αναφερθεί στην ενότητα 3.4). Για αυτόν τον λόγο οι μετρηθείσες τους συγκεντρώσεις είναι υψηλότερες κατά τις συγκεκριμένες εποχές και επομένως η συνεισφορά της ετερογενούς οξείδωσης του SO<sub>2</sub> είναι υψηλότερη.

Η αντίδραση υδάτινης φάσης του DMSO με ρίζες OH είναι πολύ σημαντική, όπως έχει αναλυθεί εκτενώς στην προηγούμενη ενότητα. Περιλαμβάνοντας την αντίδραση αυτή στην Υγρή προσομοίωση τα MS<sup>-</sup> αυξάνονται κατά 64%, 56%, 61% και 78% για τα λεπτά σωματίδια κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, του φθινοπώρου, του χειμώνα και της άνοιξης αντίστοιχα. Κατόπιν της Υγρής προσομοίωσης οι υπολογισθείσες συγκεντρώσεις στα λεπτά σωματίδια του MS<sup>-</sup> είναι πιο κοντά στις μετρηθείσες συγκεντρώσεις αν και το μοντέλο εξακολουθεί να τις υποεκτιμά. Μια πιθανή αιτία της υποεκτίμησης αυτής είναι ο χαμηλός συντελεστή,  $\alpha$  για το DMSO που θεωρήθηκε ίσος με 0.1 στο μοντέλο (ενότητα 5.1.2). Με την Υγρή προσομοίωση τα αδρά σωματίδια MS<sup>-</sup> αυξάνονται κατά 90% για όλες τις εποχές του χρόνου αν και το φθινόπωρο και το χειμώνα οι μετρήσεις εμφανίζουν μηδενικές συγκεντρώσεις.

### 6.2.1 ΜΕΛΕΤΗ ΕΥΑΙΣΘΗΣΙΑΣ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΩΝ

Πολλοί παράμετροι έχουν προσεγγιστεί στις προσομοιώσεις προκαλώντας αβεβαιότητες στα αποτελέσματα του μοντέλου. Έτσι πραγματοποιήθηκε μελέτη ευαισθησίας του δυναμικού μοντέλου αερολυμάτων για την εποχή του καλοκαιριού για την Ξηρή προσομοίωση.

Όπως προαναφέρθηκε οι αρχικές συνολικές αριθμητικές συγκεντρώσεις των σωματιδίων που χρησιμοποιήθηκαν στο μοντέλο περιορίστηκαν με βάση τις πειραματικές μετρήσεις όπως εξηγήθηκε στην προηγούμενη ενότητα. Οι περιορισμοί αυτοί επιφέρουν αβεβαιότητα γύρω στο 30% στα αποτελέσματα του μοντέλου.

Επίσης, το ύψος του στρώματος ανάμειξης παίζει καθοριστικό ρόλο στις συγκεντρώσεις των θεικών σωματιδίων. Αλλάζοντας το ύψος του στρώματος ανάμειξης (*mixed boundary layer height*, “*MBLH*”) κατά 10% και 50% οι προσομοιωμένες συγκεντρώσεις των θεικών αλλάζουν κατά  $\pm 2\%$  και  $\pm 39\%$  αντίστοιχα. Άλλοι καθοριστικοί παράγοντες είναι η *ταχύτητα εισροής/διαφυγής* (*entrainment velocity*, “*envelo*”) στο/από το στρώμα ανάμειξης και ο *συντελεστής προσαρμογής α*. Αλλάζοντας την ταχύτητα εισροής από 0.15 σε 0.2  $\text{cm s}^{-1}$  αλλάζουν οι συγκεντρώσεις των  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  και  $\text{MS}^-$  κατά  $\pm 8\%$ . Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα 6.10.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.10: Μελέτη ευαισθησίας των αποτελεσμάτων του μοντέλου κατά την διάρκεια του καλοκαιριού για την Ξηρή προσομοίωση, στο ύψος του στρώματος ανάμειξης (MBLH) και στην ταχύτητα εισροής (envelop).

Ένωση	Μοντέλο	Μοντέλο	Μοντέλο	Μοντέλο
	<i>MBLH = 1250</i> m και envelo = <i>0.15 cm s<sup>-1</sup></i> συγκεντρώσεις σε ng/m <sup>3</sup>	<i>MBLH = 1125</i> m και envelo = <i>0.15 cm s<sup>-1</sup></i> συγκεντρώσεις σε ng/m <sup>3</sup>	<i>MBLH = 625 m</i> και envelo = <i>0.15 cm s<sup>-1</sup></i> συγκεντρώσεις σε ng/m <sup>3</sup>	<i>MBLH = 1250</i> m και envelo = <i>0.2 cm s<sup>-1</sup></i> συγκεντρώσεις σε ng/m <sup>3</sup>
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ( $< 1 \mu\text{m}$ )	6265.8	6025.8	4422.9	5601.3
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (1-10 $\mu\text{m}$ )	156.0	150.3	114.3	143.9
MSA ( $< 1$ $\mu\text{m}$ )	8.1	7.8	5.5	7.2
MSA (1- 10 $\mu\text{m}$ )	0.5	0.5	0.4	0.5

Ο συντελεστής προσαρμογής καθορίζει την συμπύκνωση των αερίων H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και MSA πάνω σε προϋπάρχοντα σωματίδια. Αλλάζοντας τον συντελεστή προσκόλλησης για το MSA από 0.1 σε 0.3 και 1 οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσης των MS<sup>-</sup> κατά 61% και ακόμη και 82% αντίστοιχα για τα λεπτά σωματίδια και 44% και 54% αντίστοιχα για τα αδρά σωματίδια.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.11: Μελέτη ευαισθησίας στο συντελεστή προσκόλλησης α του MSA των αποτελεσμάτων του μοντέλου κατά την διάρκεια του καλοκαιριού για την Ξηρή προσομοίωση.

Ένωση	Μοντέλο α(MSA) = 0.1	Μοντέλο α(MSA) = 0.3	Μοντέλο α(MSA) = 1.0
	συγκεντρώσεις σε ng/m <sup>3</sup>	συγκεντρώσεις σε ng/m <sup>3</sup>	συγκεντρώσεις σε ng/m <sup>3</sup>
MSA ( $< 1 \mu\text{m}$ )	8.1	20.7	45.4
MSA (1-10 $\mu\text{m}$ )	0.5	0.9	1.1

## 7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα εργασία είχε σκοπό την κατανόηση του μηχανισμού σχηματισμού ενώσεων θείου στη σωματιδιακή φάση στην Ανατολική Μεσόγειο, οι οποίες υπάρχουν κυρίως με την μορφή μη θαλάσσιας προέλευσης ( $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ) και μεθυλοσουλφονικών ιόντων ( $\text{MS}^-$ ). Αυτό επιτεύχθηκε με τη χρήση ενός *Eulerian* φυσικο-χημικού μοντέλου για τις προσομοιώσεις της συνολικής σωματιδιακής μάζας και ενός *Lagrangian* δυναμικού μοντέλου αερολυμάτων 0-διαστάσεων για τις προσομοιώσεις της κατανομής της σωματιδιακής μάζας σε λεπτά και αδρά (θαλάσσια και σωματίδια ορυκτής σκόνης) σωματίδια. Τα δύο μοντέλα συζεύχθηκαν μεταξύ τους καθόσον τα αποτελέσματα του φυσικο-χημικού μοντέλου χρησιμοποιήθηκαν ως δεδομένα εισόδου στο δυναμικό μοντέλο αερολυμάτων.

Οι ενώσεις του θείου στην Ανατολική Μεσόγειο παρουσιάζουν μία ξεκάθαρη εποχιακή διακύμανση, με τις υψηλές τιμές κατά την διάρκεια του καλοκαιριού και τις χαμηλές κατά την διάρκεια του χειμώνα. Οι μετρήσεις των  $\text{SO}_4^{2-}$  προσομοιώθηκαν επιτυχώς από τα μοντέλα. *Επιτεύχθηκε καλή συμφωνία μεταξύ των προσομοιωμένων και των μετρηθέντων συγκεντρώσεων του αερίου MSA, θεωρώντας την απόδοση σε MSA της αντίδρασης οξείδωσης του DMS από ρίζες OH μέσω του καναλιού απόσπασης H ίση με 0.3%.*

Παρόλα αυτά, η υπολογισθείσα συγκέντρωση του σωματιδιακού  $\text{MS}^-$  είναι πολύ μικρότερη από την μετρηθείσα, υποδεικνύοντας ότι *η συμπύκνωση του MSA πάνω σε προϋπάρχοντα σωματίδια δεν επαρκεί για να ερμηνεύσει τα επίπεδα των  $\text{MS}^-$  στην περιοχή.* Η συμπύκνωση του MSA πάνω σε προϋπάρχοντα σωματίδια μπορεί να εξηγήσει τα μετρηθέντα επίπεδα των σωματιδίων  $\text{MS}^-$  μόνο αν ο *συντελεστής προσαρμογής, α* θεωρηθεί ίσος με μονάδα. Η τιμή αυτή ωστόσο είναι πάρα πολύ υψηλή. Όταν όμως ληφθούν υπόψη οι ετερογενείς αντιδράσεις του  $\text{MSIA}$  και του  $\text{DMSO}$  (σύμφωνα με τους Barnes et al., 2006) οι προσομοιωμένες τιμές προσεγγίζουν τις μετρήσεις, δείχνοντας την σημασία των αντιδράσεων αυτών και την υψηλή δραστηριότητα των  $\text{DMSO}$  και  $\text{MSI}^-$  στην υδάτινη φάση. *Οι ετερογενείς αυτές αντιδράσεις παράγουν πάνω από το 96% του σωματιδιακού  $\text{MS}^-$ .*

Αξίζει να σημειωθεί ότι για την καλύτερη προσέγγιση των μετρήσεων του σωματιδιακού  $\text{MS}^-$  σε εποχιακή βάση, η σταθερά της ταχύτητας της ετερογενούς αντίδρασης του  $\text{DMSO}$  θεωρήθηκε ίση με  $10^{-11}[\text{OH}]$  αντί για  $10^{-10}[\text{OH}]$  που είχε χρησιμοποιηθεί από τους Mihalopoulos et al. (2007) για τις προσομοιώσεις του καλοκαιριού του 2001.

*Η σχετική συνεισφορά του βιογενούς θείου στα επίπεδα των  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  υπολογίστηκε με το φυσικοχημικό μοντέλο να κυμαίνεται από 3 μέχρι περίπου 20 % με*

υψηλές τιμές κατά την διάρκεια του καλοκαιριού και του φθινοπώρου και χαμηλές κατά την διάρκεια του χειμώνα. Οι υπολογισμοί της παρούσας μελέτης βρίσκονται σε καλή συμφωνία με εκτιμήσεις βασισμένες σε μετρήσεις στην περιοχή (Kouvarakis et al., 2002). Με άλλα λόγια αν και η βιογενής συνεισφορά στο ισοζύγιο των θεικών είναι αμελητέα κατά την διάρκεια του χειμώνα, κατά την διάρκεια του καλοκαιριού μπορεί να δικαιολογήσει ένα μεγάλο μέρος της συνολικής υψηλής συγκέντρωσης των  $nss-SO_4^{2-}$ .

Τα αποτελέσματα του δυναμικού μοντέλου αερολυμάτων έδειξαν ότι *οι αντιδράσεις αέριας φάσης σχηματισμού  $H_2SO_4$ , το οποίο έπειτα συμπυκνώνεται σε προϋπάρχοντα σωματίδια, μπορούν να εξηγήσουν τα μετρηθέντα επίπεδα των θεικών στα λεπτά σωματίδια*. Αξίζει να σημειωθεί ότι όπως φαίνεται και από τις μετρήσεις το μεγαλύτερο ποσοστό των θεικών βρίσκεται στα λεπτά σωματίδια, στη περιοχή συσσώρευσης.

*Για τα αδρά σωματίδια υπολογίστηκε ότι μόνο το 10% της μάζας των  $nss-SO_4^{2-}$  σε αυτά τα σωματίδια προέρχεται από την συμπύκνωση του  $H_2SO_4$  και το υπόλοιπο προέρχεται σε μεγάλο ποσοστό από αντιδράσεις υδάτινης φάσης. Λαμβάνοντας υπόψη την αντίδραση υδάτινης φάσης του DMSO με ρίζες OH στις προσομοιώσεις το  $MS^-$  αυξάνεται κατά 64%, 56%, 61% και 78% στα λεπτά σωματίδια κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, του φθινοπώρου, του χειμώνα και της άνοιξης αντίστοιχα, ενώ στα αδρά σωματίδια αυξάνεται κατά 90% για όλη την διάρκεια του χρόνου. Η οξείδωση του  $SO_2$  από το  $O_3$  στα σωματίδια θαλάσσιου άλατος είναι σημαντική μόνο για υψηλές τιμές pH (>5.5), τιμές πολύ ψηλότερες από αυτές που παρατηρούνται για τα σωματίδια αυτά. Η συνεισφορά της ετερογενούς αυτής αντίδρασης πάνω στα θαλάσσια σωματίδια υπολογίστηκε να είναι πιο σημαντική κατά τη διάρκεια του χειμώνα (7%) και της άνοιξης (10%) από ότι κατά την διάρκεια του καλοκαιριού (5%) και του φθινοπώρου (5%). Αυτό οφείλεται στο ότι η συγκέντρωση των αδρών θαλάσσιων σωματιδίων παρουσιάζει μέγιστο τον χειμώνα και την άνοιξη. Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν την σημασία της αντίδρασης αυτής για το ισοζύγιο του σωματιδιακού θείου στη περιοχή. Παρόλα αυτά το δυναμικό μοντέλο αερολυμάτων αδυνατεί να προσομοιώσει τη συνολική ποσότητα  $SO_4^{2-}$  παρούσα στα αδρά σωματίδια όταν λαμβάνει υπόψη τις ετερογενείς αντιδράσεις πάνω στα σωματίδια θαλάσσιου άλατος. Αυτό πιθανόν οφείλεται στο ότι μέρος των  $SO_4^{2-}$  παράγεται από αντιδράσεις οξείδωσης σε σωματίδια ορυκτής σκόνης, τα οποία στο δυναμικό μοντέλο αερολυμάτων θεωρούνται τελείως ξηρά και επομένως μη προσφερόμενα για ετερογενή παραγωγή σωματιδιακού θείου. Η υπόθεση αυτή είναι ανακριβής και πρέπει να βελτιωθεί σε μελλοντικές μελέτες.*



## **8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- Andreae, M. O. and P.J. Crutzen (1997) Atmospheric Aerosol: Biochemical sources and role in Atmospheric Chemistry. *Science* 276, 1052-1058.
- Ayers, G.P., J.P. Ivey, R.W. Gillett (1991) Coherence between seasonal cycles of dimethylsulfide, methanesulfonate and sulfate in marine air. *Nature* 349, 404-406.
- Bardouki, H., H. Berresheim, M. Vrekoussis, J. Sciare, G. Kouvarakis, K. Oikonomou, J. Schneider, N. Mihalopoulos (2003a) Gaseous (DMS, MSA, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and DMSO) and particulate (sulfate and methanesulfonate) sulfur species over the northeastern coast of Crete. *Atmospheric Chemistry and Physics* 3, 1871–1886.
- Bardouki, H., H. Liakakou, C. Economou, J. Smolik, V. Zdimal, K. Eleftheriadis, M. Lazaridis, N. Mihalopoulos, (2003b) Chemical composition of size resolved atmospheric aerosols in the eastern Mediterranean during summer and winter. *Atmospheric Environment* 37, 195–208.
- Barnes, I. (1993) Overview and atmospheric significance of the result from laboratory kinetic studies performed within the CEC project “OCEANO-NOX”, in Dimethylsulphide: Oceans, Atmosphere and Climate, G. Restelli and G. Angeletti, Eds. (Kluwer, Dordrecht, Netherlands, 1993), 223 – 237.
- Barnes, I., J. Hjorth, N. Mihalopoulos, (2006) Dimethyl sulfide and dimethyl sulfoxide and their oxidation in the atmosphere. *Chemical Reviews* 106, 940–975.
- Bates, T., J. Calhoun, and P. Quinn (1992) Variations in the methanesulfonate to sulfate molar ratio in submicrometer marine aerosol particles over the South Pacific Ocean. *J. Geophys. Res.* 97, 9859-9865.
- Berresheim, H., F. Eisele, D. Tanner, D. Covert, L. McInnes, D. Ramsey-Bell (1998) Measurements of dimethyl sulfide, dimethyl sulfoxide, dimethyl sulfone, and aerosol ions at Palmer Station, Antarctica. *J. Geophys. Res.* 103, 1629-1637.
- Berresheim, H., C. Plass-Du lmer, T. Elste, N. Mihalopoulos, F. Rohrer, (2003) OH in the coastal boundary layer of Crete during MINOS: measurements and relationship with ozone photolysis. *Atmospheric Chemistry and Physics* 3, 639–649.
- Berresheim, H., P. Wine and D. Davis D (1995), Sulfur in the atmosphere, Composition. Chemistry and Climate of the Atmosphere. *Ch.* 8, 251-307.
- Charlson, R., J. Lovelock, M. Andreae and S. Warren (1987) Oceanic phytoplankton, atmospheric sulfur, cloud albedo and climate. *Nature* 326, 655-661.

- Chen, G., D.D. Davis, P. Kasibhatla, A.R. Bandy, D.C. Thornton, B.J. Huebert, A.D. Clarke and B.W. Blomquist (2000) A study of DMS Oxidation in the Tropics: Comparison of Christmas Island Field Observations of DMS, SO<sub>2</sub> and DMSO with Model simulations. *J. Atmos. Chem.* 37, 137 – 160.
- Chin, M., D. Jacob, G. Garden, M. Foreman-Fowler, P. Spiro (1996) A global three-dimensional of tropospheric sulfate. *J. Geophys. Res.* 101, 18, 667-18, 90.
- Chin, M., D., Savoie, B. Huebert, A. Bandy, D. Thornton, T. Bates, P. Quinn, E. Saltzman, W. De Bruyn (2000) Atmospheric sulfur cycle simulated in the global GOCART: Comparison with field observation and regional budget. *J. Geophys. Res.* 105, 24,689-24,712.
- Cox, R.A. and D. Sheppard (1980) Reaction of OH radicals with gaseous sulphur compounds. *Nature* 284, 330 – 331.
- Davis, D., G. Chen, A. Bandy, D. Thornton, F. Eisele, L. Mauldin, D. Tanner, D. Lenschow, H. Fuelberg, B. Huebert, J. Heath, A. Clarke and D. Blake (1999) Dimethyl sulfide oxidation in the equatorial Pacific: Comparison of model simulations with field observations for DMS, SO, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(g), MSA(g) and MS, and NSS. *J. Geophys. Res.* 104, 5765 – 5784.
- Day J.A. (1964) Production of droplets and salt nuclei by the busting of air bubble films. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 90, 72-78.
- De Bruyn, W.J. and E.S. Saltzman (1998) Processes controlling the distribution of aerosol particles in the lower marine boundary layer during the First Aerosol Characterization Experiment (ACE 1). *J. Geophys. Res.* 103, 16369-16383.
- De Bruyn, W.J., Shorter, J.A., Davidovits, P., Worsnop, D.R., Zahniser, M.S., Kolb, C.E. (1994) Uptake of gas phase sulfur species methanesulfonic acid, dimethylsulfoxide, and dimethyl sulfone by aqueous surfaces. *J. Geophys. Res.*, 16927–16932.
- Gerasopoulos, E., E. Koulouri, N. Kalivitis, G. Kouvarakis, S. Saarikoski, T. Makela, R. Hillamo, N. Mihalopoulos (2007) Size-segregated mass distributions of aerosols over eastern Mediterranean: seasonal variability and comparison with AERONET columnar size-distributions. *Atmospheric Chemistry and Physics* 7, 2551–2561.
- Graedel, T. E. and P. J. Crutzen, (1993) Atmospheric change: an Earth system perspective. W. H. Freeman and Company, New York, USA.
- Gros, V., J. Williams, J.A. van Aardenne, G. Salisbury, R. Hofmann, M.G. Lawrence, R. von Kuhlmann, J. Lelieveld, M. Krol, H. Berresheim, J.M. Lobert, E. Atlas (2003). Origin of



- anthropogenic hydrocarbons and halocarbons measured in the summertime European outflow (on Crete in 2001). *Atmospheric Chemistry and Physics* 3, 1223–1235.
- Hinds W. (1999) *Aerosol Technology, Properties, Behavior and Measurement of Airborne Particles*. John Wiley and Sons, INCS, ISBN 0-471-19410-7.
- Hoffman, M.R., 1986. On the kinetics and mechanism of oxidation of aqueated sulfur dioxide by ozone. *Atmospheric Environment* 20, 1145–1154.
- Hynes, A.J., P.H. Wine, and D.H. Semmes, (1986) Kinetics and mechanisms of OH reactions with organic sulfides, *J. Phys. Chem.*, 90, 4148-4156.
- IPCC (2007) Summary for Policymakers. In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Jefferson, A., F.L. Eisele, P.J. Ziemann, R.J. Weber, J.J. Marti, P.H. McMurry (1997) Measurements of the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mass accommodation coefficient onto polydisperse aerosol. *J. Geophys. Res.* 102, 19021–19028.
- Kanakidou, M., J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, I. Barnes, F. J. Dentener, M. C. Facchini, R. van Dingenen, B. Ervens, A. C. Nenes, J. Nielsen, E. Swietlicki, J. P. Putaud, Y. Balkanski, S. Fuzzi, J. Horth, G. K. Moortgat, R. Winterhalter, C. E. L. Myhre, K. Tsigaridis, E. Vignati, E. G. Stephanou, J. Wilson, (2005) Organic aerosol and global climate modelling: A review. *Atmospheric Chemistry and Physics* 5, 1053-1123.
- Keene, W.C., R. Sander, A.A.P. Pszenny, R. Vogt, P.J. Crutzen and J.N. Galloway (1998) Aerosol pH in the marine boundary layer: a review and a model evaluation, *J. Aerosol Sci.* 29 (3), 339 – 356.
- Kerminen, V.-M. (2001) Relative roles of secondary sulfate and organics in atmospheric cloud condensation nuclei production. *J. Geophys. Res.*, 17321–17333.
- Kerminen, V.-M., C. Leck, (2001) Sulfur chemistry over the central Arctic Ocean during the summer: gas to particle transformation. *J. Geophys. Res.* 106, 32,087–32,100.
- Kerminen, V.-M., A. Virkkula, R. Hillamo, A.S. Wexler, M. Kulmala (2000). Secondary organics and atmospheric cloud condensation nuclei production. *J. Geophys. Res.* 105, 9255–9264.
- Kouvarakis, G., H. Bardouki, N. Mihalopoulos (2002). Sulfur budget above the eastern Mediterranean: relative contribution of anthropogenic and biogenic sources. *Tellus* 54, 201–213.

- Kouvarakis, G. and N. Mihalopoulos (2002) Seasonal variation of dimethylsulfide in the gas phase of methanesulfate and non-sea-salt sulfate in the aerosol phase in the Eastern Mediterranean atmosphere. *Atmospheric Environment* 36, 926-938.
- Kubilay, N., M. Koc-ak, T. C- okacar, T. Oguz, G. Kouvarakis, N. Mihalopoulos (2002) The influence of Black sea and local biogenic activity on the seasonal variation of aerosol sulfur species in the eastern Mediterranean atmosphere. *Global Biogeochemical Cycles*, 16, 1029/2002GB001880.
- Kulmala, M., A. Laaksonen and L. Pirjola (1998) Parameterizations for sulfuric acid/ water nucleation rates, *J. Geophys. Res.* 103, 8301 – 8308.
- Lelieveld, J., H. Berresheim, S. Borrmann, P. J. Crutzen, F. J. Dentener, H. Fischer, J. Feichter, P. J. Flatau, J. Heland, R. Holzinger, R. Kormann, M. G. Lawrence, Z. Levin, K. M. Markowicz, N. Mihalopoulos, A. Minikin, V. Ramanathan, M. de Reus, G. J. Roelofs, H. A. Scheeren, J. Sciare, H. Schlager, M. Schultz, P. Siegmund, B. Steil, E. G. Stephanou, P. Stier, M. Traub, C. Warneke, J. Williams, H. Ziereis (2002) Global air pollution crossroads over the Mediterranean. *Science*, 298, 794–799.
- Liakakou, E, B. Bonsang, J. Williams, M. Kanakidou, N. Mihalopoulos (2008) C<sub>2</sub> – C<sub>8</sub> NMHCs above the Eastern Mediterranean: Seasonal variation and contribution to the oxidation capacity of the atmosphere. *Submitted to Atmospheric Environment*.
- Liakakou, E, M. Vrekoussis, B. Bonsang, Ch. Donousis, M. Kanakidou, N. Mihalopoulos (2007) Isoprene above the Eastern Mediterranean: Seasonal variation and contribution to the oxidation capacity of the atmosphere. *Atmospheric Environment* 41, 1002-1010.
- Liss, P.S. and L. Merlivat, (1986) The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling edited by P. Buat-Ménard, Dordrecht, D. Reidel Pub. Co., 113-127.
- Liss, P.S. and P.G. Slater, (1974) Flux of gases across the air-sea interface. *Nature* 247, 181-184.
- MacIntyre F. (1972) Flow pattern in breaking bubbles. *J. Geophys. Res.* 77, 5211-5228.
- Maenhaut, W., R. Hillamo, T. Mäkelä, J.-L. Jaffferzo, M. H. Bergin, , and C. I. Davidson (1996) A new cascade impactor for aerosol sampling with subsequent PIXE analysis. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 109/110 482-487.
- Malm, W.C., D.E. Day, S.M. Kreidenweis, J.L. Collett Jr., C. Carrico, G. McMeeking, T. Lee (2005) Hygroscopic properties of an organic-laden aerosol. *Atmospheric Environment* 39, 4969–4982.

- Mari, C., K. Suhre, R. Rosset, T. Bates, B. Huebert, A. Bandy, D. Thornton and S. Businger (1999) One-dimensional modeling of sulfur species during the First Aerosol Characterization Experiment (ACE 1) Lagrangian, *J. Geophys. Res.*, *104*, 21733 – 21749.
- Mihalopoulos, N., V.M. Kerminen, M. Kanakidou, H. Berresheim, J. Sciare (2007) Formation of particulate sulfur species (sulfate and methanesulfonate) during summer over the Eastern Mediterranean: A modelling approach. *Atmospheric Environment* *41*, 6860 – 6871.
- Milne, P. J., R. G. Zika, E. S. Saltzman, (1989) Rate of reaction of methanesulfonic acid, dimethyl sulfoxide, and dimethyl sulfone with hydroxyl radical in aqueous solution, In Saltzman E., Cooper W. J. eds., Biogenic sulfur in the environment, *Am. Chem. Soc.*, Washington, DC, 518-528.
- Moldanova, J., E. Ljungström (2001) Sea-salt aerosol chemistry in coastal areas: a model study. *J. Geophys. Res.* *106*, 1271–1296.
- Pöschl, U., M. Canagaratha, J.T. Jayne, L.T. Molina, D.R. Worsnop, C.E. Kolb, M.J. Molina (1998). Mass accommodation coefficient of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vapor on aqueous sulfuric acid surfaces and gaseous diffusion coefficient of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O. *Journal of Physical Chemistry A* *102*, 10082–10089.
- Potokuchi, S. and A. Wexler (1995) Identifying solid – aqueous phase transitions in atmospheric aerosols – I. neutral – acidity solutions. *Atmospheric Environment* *29*, 1663 – 1676.
- Pitts and J. Pitts (2000) Upper and Lower Atmosphere. Academic hen, ISBN-13 978-0-12-257060-5.
- Ravishankara, A. R. (1997) Heterogeneous and Multiphase Chemistry in the Troposphere. *Science* *276*, 1058.
- Saltzman, E.E., D.B. King, K. Holmen, and C. Leck, (1993) Experimental determination of the diffusion coefficient of dimethyl sulfide in water, *J. Geophys. Res.* *98*, 16481-16486.
- Scaduto R. C., (1995) Oxidation of DMSO and methanesulfinic acid by the hydroxyl Radical. *Free Radical Biological Medicine*, *18*, 271-277.
- Sciare, J., E. Baboukas, R. Hancy, N. Mihalopoulos, B. C. Nguyen (1998) Seasonal Variation of Dimethylsulfoxide in Rainwater at Amsterdam Island in the Southern Indian Ocean: Implications on the Biogenic Sulfur Cycle. *J. Atmos. Chem.* *30*, 229-240.
- Sciare, J., H. Bardouki, C. Moulin, N. Mihalopoulos (2003) Aerosol sources and their contribution to the chemical composition of aerosols in the eastern Mediterranean sea during summertime. *Atmospheric Chemistry and Physics* *3*, 291–302.

- Sciare, J., M. Kanakidou, N. Mihalopoulos (2000) Diurnal and seasonal variation of atmospheric dimethyl sulfoxide (DMSO) at Amsterdam island in the southern Indian ocean, *J. Geophys. Res.* *105*, 17257–17265.
- Sciare, J., K. Oikonomou, H. Cachier, N. Mihalopoulos, M.O. Andreae, W. Maenhaut, M. Sarda-Esteve (2005) Aerosol mass closure and reconstruction of the light scattering coefficient over the eastern Mediterranean sea during the MINOS campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics* *5*, 2253–2265.
- Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis (1997) Atmospheric Chemistry and Physics, from Air Pollution to Climate Change. John Wiley and Sons, INCS, ISBN 0-471-17815-2.
- Simo, R., (2001) Production of atmospheric sulfur by oceanic plankton: biogeochemical, ecological and evolutionary links, *Trends in Ecology and Evolution*, *16*, 287-294.
- Slinn, S.A. and W.G.N. Slinn (1980). Predictions for particle deposition on natural waters. *Atmospheric Environment* *14*, 1013–1016.
- Tegen, I. and I. Fung (1994) Modeling of mineral dust in the atmosphere: sources, transport, and optical properties. *J. Geophys. Res.* *99*, 22897–22914.
- Tsigaridis, K., M. Kanakidou (2002) Importance of volatile organic compounds photochemistry over a forested area in central Greece. *Atmospheric Environment* *36* (19), 3137–3146.
- Turpin, B.J., H.-J. Lim (2001) Species contributions to PM<sub>2.5</sub> mass concentrations: revisiting common assumptions for estimating organic mass. *Aerosol Science and Technology* *35*, 602–610.
- Twomey, S., (1971), The composition of cloud nuclei, *J. Atmos. Sci.*, *28*, 377-381.
- Vrekoussis, M., M. Kanakidou, N. Mihalopoulos, P.J. Crutzen, J. Lelieveld, D. Perner, H. Berresheim, E. Baboukas (2004) Role of the NO<sub>3</sub> radicals in oxidation processes in the eastern Mediterranean troposphere during the MINOS campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics* *4*, 169–182.
- Vrekoussis, M., E. Liakakou, N. Mihalopoulos, M. Kanakidou, P.J. Crutzen, J. Lelieveld (2006) Formation of HNO<sub>3</sub> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> in the anthropogenically-influenced eastern Mediterranean marine boundary layer. *Geophys. Res. Lett.*, *33*, L05811, doi:10.1029/2005GL025069.
- Whitby, K.T. and B.K. Cantrell (1976) Atmospheric aerosols: characteristics and measurement. In: I.o.E.a.E.E. (IEEE) (Ed.), International Conference on Environmental Sensing and Assessment (ICESA), Las Vegas, NV.

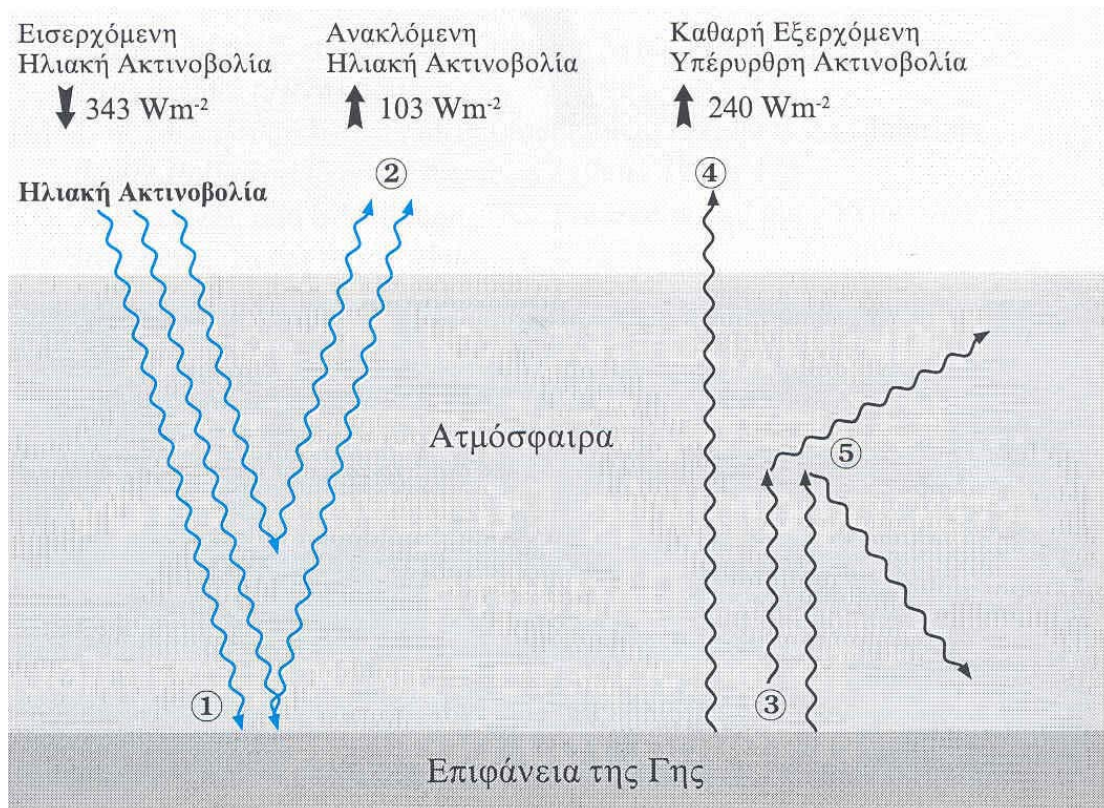
- Yin, F., D. Grosjean, and J.H. Seinfeld (1990) Photooxidation of Dimethyl Sulfide and Dimethyl Disulfide. II: Mechanism Evaluation, *Journal of Atmospheric Chemistry* 11, 365-399.
- Zang-Ho Shon, D. Davis, G. Chen, G. Grodzinsky, A. Bandy, D. Thornton, S. Sandholm, J. Bradshaw, R. Stickel, W. Chameides, G. Kok, L. Russell, L. Mauldin, D. Tanner and F. Eisele (2001) Evaluation of the DMS flux and its conversion to SO<sub>2</sub> over the southern ocean, *Atmos. Environ.* 35, 159 – 172.
- Βαρδούκη Χ. (2003) Κατανομή του DMS και των προϊόντων οξείδωσης του στην ατμόσφαιρα με έμφαση στο ρόλο των ετερογενών αντιδράσεων. Πανεπιστήμιο Κρήτης.
- Γεντεκάκης, Ι.Β. (1999) Ατμοσφαιρική Ρύπανση: Επιπτώσεις, Έλεγχος και Εναλλακτικές τεχνολογίες. Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ, Πάτρα.
- Κουβαράκης, Γ. (2002) Όζον και αιωρούμενα σωματίδια στην Ανατολική Μεσόγειο. Πανεπιστήμιο Κρήτης.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

### ΕΝΕΡΓΙΑΚΟ ΙΣΟΖΥΓΙΟ

Το ενεργειακό ισοζύγιο της γης προϋποθέτει ότι η ροή της εισερχόμενης ηλιακής ακτινοβολίας, που αποτελείται από μήκη κύματος που κυμαίνονται από το υπέρυθρο μέχρι το υπεριώδες, εξισορροπείται από μια ισοδύναμη εξερχόμενη ροή υπέρυθρης ακτινοβολίας (Σχήμα 1.8). Παρέκκλιση από οποιαδήποτε πλευρά της ισορροπίας, εισερχόμενης ή εξερχόμενης, οδηγεί το κλίμα της γης σε θερμότερη ή ψυχρότερη κατάσταση ισορροπίας έτσι ώστε να εξασφαλίζεται το ισοζύγιο.

Μια τέτοια, ενεργειακή διαταραχή μπορεί να προέρχεται από εξωγενείς παράγοντες, όπως η μεταβολή της ηλιακής δραστηριότητας, ή ενδογενείς παράγοντες, π.χ. η ηφαιστειακή δραστηριότητα. Οι αλλαγές στη σύσταση της ατμόσφαιρας αποτελούν το σημαντικότερο ενδογενή παράγοντα. Μεταβολές στη συγκέντρωση των θερμοκηπικών αερίων ή στη συνολική σωματιδιακή μάζα επηρεάζουν το ενεργειακό ισοζύγιο και κατά συνέπεια το κλίμα της Γης. Πιο συγκεκριμένα, τα θερμοκηπικά αέρια, απορροφούν κάποιο ποσοστό της υπέρυθρης εξερχόμενης ακτινοβολίας της γης και το επανεκπέμπουν προς όλες τις κατευθύνσεις (Σχήμα 1.8) καθώς το παγιδεύουν στην ατμόσφαιρα και προκαλούν αύξηση της θερμοκρασίας της επιφάνειας της γης και της τροπόσφαιρας. Έτσι προκαλείται το φαινόμενο του θερμοκηπίου.



ΣΧΗΜΑ Α: 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 ( $103\text{Wm}^{-2}$ ) ανακλάται από την επιφάνεια της γης και την ατμόσφαιρα, (3) Υπέρυθη ακτινοβολία που εκπέμπεται από την επιφάνεια της γης, (4) καθαρή εξερχόμενη υπέρυθη ακτινοβολία στο διάστημα, (5) Μερικό ποσοστό της υπέρυθρης ακτινοβολίας της γης απορροφάται από τα αέρια του θερμοκηπίου και επανεκπέμπεται προς όλες τις διευθύνσεις, (Ι. Γεντεκάκης, 1999).

#### ΡΟΗ DMS ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ (flux DMS)

Για να εκτιμηθούν οι ροές του DMS που εκπέμπονται από το θαλασσινό νερό στην ατμόσφαιρα, χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση των Liss και Slater (Liss and Slater, 1974), εξίσωση :

$$F = K_w C_w 0.24 \quad (22)$$

Όπου  $F$  είναι η ροή του DMS από τη θάλασσα στην ατμόσφαιρα ( $\mu\text{mol} (\text{m}^2 \text{d})^{-1}$ )  $C_w$  η συγκέντρωση του DMS στο θαλασσινό νερό (nM),  $K_w$  συντελεστής μεταφορά του DMS από τη θάλασσα στην ατμόσφαιρα ( $\text{cm h}^{-1}$ )

Ο συντελεστής  $K_w$  υπολογίζεται από τη σχέση που δίνουν οι Liss και Merlivat (Liss and Merlivat, 1986), χρησιμοποιώντας τη ταχύτητα του ανέμου και τη θερμοκρασία της

θάλασσας. Η σχέση αυτή διαφοροποιείται ανάλογα με τη ταχύτητα του ανέμου σε τρεις επιμέρους σχέσεις:

$$K_w = 0.17(A(T))^{-2/3} U \quad U < 6 \text{ m sec}^{-1} \quad (23)$$

$$K_w = 0.17(A(T))^{-2/3} U + 2.68(A(T))^{-1/2}(U - 3.6) \quad 3.6 < U < 13 \quad (24)$$

$$K_w = 0.17(A(T))^{-2/3} U + 2.68(A(T))^{-1/2}(U - 3.6) + 3.05(A(T))^{-1/2}(U - 13) \quad U < 13 \quad (25)$$

Όπου  $U$  η ταχύτητα του ανέμου σε  $\text{m sec}^{-1}$ , και  $A(T)$  είναι το κλάσμα των αριθμών Schmidt του DMS (σε θερμοκρασία  $T$ ) και του  $\text{CO}_2$  (στους  $20^\circ \text{C}$  έχει τη τιμή 600):

$$A(T) = \frac{S_{DMS(T)}}{S_{\text{CO}_2(20)}} = \frac{S_{DMS(T)}}{600} \quad (26)$$

Η σχέση του αριθμού Schmidt περιγράφεται από την εξίσωση (Saltzman et al., 1993):

$$S_c = 2674.0 - 147.12T + 3.726T^2 - 0.038T^3 \quad (27)$$

όπου  $T$  η θερμοκρασία της θάλασσας σε βαθμούς Κελσίου.