



Ε.ΠΕ.ΧΗ.ΔΙ.

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

---

Σωματιδιακές κατανομές στην  
ατμόσφαιρα της Ανατολικής  
Μεσογείου.

---

Συγγραφέας:

Ιάσων Α. Σταυρούλας

Επιβλέπων Καθηγητής:

Νικόλαος Μιχαλόπουλος

13 Δεκεμβρίου 2013



# Περιεχόμενα

<b>1</b>	<b>Τα Ατμοσφαιρικά Αερολύματα</b>	<b>7</b>
1.1	Γενικά . . . . .	7
1.1.1	Παραγωγή - Ταξινομήσεις - Απομάκρυνση . . . . .	8
1.1.2	Πηγές και Χημική Σύσταση των Αερολυμάτων . . . . .	10
1.2	Σωματιδιακές Κατανομές στην Ατμόσφαιρα . . . . .	11
1.2.1	Αριθμητικές Σωματιδιακές Κατανομές . . . . .	12
1.2.2	Οι Κατανομές Επιφάνειας και Όγκου . . . . .	15
1.2.3	Κατανομές ως προς $\log D_p$ και $\ln D_p$ . . . . .	16
1.2.4	Η Λογαριθμοκανονική Κατανομή . . . . .	17
1.3	Σχηματισμός Νέων Σωματιδίων . . . . .	18
1.3.1	Πυρηνοποίηση . . . . .	19
1.3.2	Θεωρία της Πυρηνοποίησης . . . . .	21
1.3.3	Ρυθμοί Σχηματισμού και Μεγέθυνσης . . . . .	23
1.4	Κίνητρα και Στόχοι . . . . .	24
<b>2</b>	<b>Υλικά και Μέθοδοι</b>	<b>27</b>
2.1	Ο Σταθμός της Φινοκαλιάς . . . . .	27
2.2	SMPS-Scanning Mobility Particle Sizer . . . . .	27
2.3	Στατιστική Προσαρμογή Λογαριθμοκανονικών Κατανομών . . . . .	30

2.3.1	Εισαγωγικά . . . . .	30
2.3.2	Ο Αλγόριθμος Μεγιστοποίησης της Προσδοκίας . . . . .	33
2.3.3	Το κριτήριο Akaike . . . . .	36
2.3.4	Ο αλγόριθμος k-means. . . . .	36
2.3.5	Ο Νέος Αλγόριθμος . . . . .	37
<b>3</b>	<b>Ανάλυση</b>	<b>41</b>
3.1	Σωματιδιακές Κατανομές στη Φινοκαλιά . . . . .	41
3.1.1	Συγκεντρώσεις και Στατιστικά . . . . .	42
3.2	Ημερήσιες Διακυμάνσεις Συγκεντρώσεων και Κατανομών . . . . .	46
3.3	Συσταδοποίηση των οπισθοπορειών των αερίων μαζών . . . . .	50
3.4	Κατηγοριοποίηση των Επεισοδίων <i>NPF</i> . . . . .	56
3.4.1	Τα Επεισόδια <i>NPF</i> και οι Συστάδες . . . . .	61
3.5	Προκαταρκτική Αξιολόγηση του Νέου Αλγορίθμου . . . . .	65
3.5.1	Απόδοση σε Προκαθορισμένες Σωματιδιακές Κατανομές . . . . .	65
3.5.2	Απόδοση σε Πειραματικές Μετρήσεις . . . . .	69
3.6	Ρυθμοί Μεγέθυνσης . . . . .	72
3.7	Συμπεράσματα και Προοπτικές . . . . .	76
	<b>Βιβλιογραφία</b>	<b>82</b>

# Κατάλογος Σχημάτων

1.1	Η παγκόσμια διασπορά του σωματιδιακού πληθυσμού όπως αποτυπώνεται από την διακύμανση της αλληλεπίδρασής τους με την ακτινοβολία. Βλέπουμε εδώ μετρήσεις οπτικού πάχους που αποτελεί μέτρο κατά το οποίο τα αερολύματα δεν επιτρέπουν τη διάδοση του φωτός εξαιτίας ανακλάσεων και διαθλάσεων. Η χρωματική κλίμακα αντιστοιχεί το κίτρινο στα αδρά και το κόκκινο στα λεπτά σωματίδια. Με γκρι εμφανίζονται περιοχές χωρίς δεδομένα. . . . .	9
1.2	Η τυπική κατανομή του ατμοσφαιρικού αερολύματος. Παρουσιάζονται και οι μηχανισμοί παραγωγής και απομάκρυνσης (Hussein et al., 2005) . . . . .	10
1.3	Ιστογράμματα αριθμητικών συγκεντρώσεων σωματιδίων.(α')Ιστόγραμμα συχνότητας εμφάνισης σε συνάρτηση του σωματιδιακού μεγέθους.(β')Ιστόγραμμα συχνότητας εμφάνισης ανά $\mu\text{m}$ σε συνάρτηση με το σωματιδιακό μέγεθος. . . . .	12
1.4	Ιστόγραμμα κλάσματος σωματιδίων ανά διάμετρο. . . . .	14
1.5	Κατανομή αριθμού, επιφάνειας και όγκου αιωρούμενων σωματιδίων. Το εμβαδόν κάτω από τις καμπύλες ισούται με τον συνολικό αριθμό, επιφάνεια και όγκο του σωματιδιακού πληθυσμού αντίστοιχα.(Seinfeld and Pandis, 1998) . . . . .	16
1.6	Σχηματική αναπαράσταση της ομογενούς πυρηνοποίησης και επιπλέον μεγέθυνσης στο σύστημα $H_2SO_4-H_2O$ . Αν τα θραύσματα μεγεθυνθούν αρκετά μπορούν να δράσουν ως πυρήνες συμπύκνωσης νεφών(Cloud Condensation Nuclei-CCN). . . . .	21
1.7	Μεταβολή του $G$ σε συνάρτηση με τη σωματιδιακή ακτίνα. . . . .	22
2.1	Σχηματική αναπαράσταση του Διαφορικού Αναλυτή Σωματιδίων (SMPS), όπου διακρίνονται οι επιμέρους συσκευές που τον απαρτίζουν καθώς και η πορεία του δείγματος διαμέσου του (εικόνα από <a href="http://www.lapat.iag.usp.br/">http://www.lapat.iag.usp.br/</a> ). . . . .	28

2.2	Τομή του DMA όπου διακρίνονται τα ομοαξονικά ηλεκτρόδια, η ροή του δείγματος και η έξοδος του από τον αναλυτή ως ένα αερόλυμα με σωματίδια της ίδιας διαμέτρου (εικόνα από <a href="http://www.cac.yorku.ca/">http://www.cac.yorku.ca/</a> ). . . . .	29
2.3	Το CPC όπου φαίνονται ο θάλαμος με τους ατμούς βουτανόλης (Saturation Block), ο θάλαμος συμπύκνωσης (Condencer Block), καθώς και η οπτική διάταξη (εικόνα από <a href="http://www.cas.manchester.ac.uk">http://www.cas.manchester.ac.uk</a> ). . . . .	30
2.4	Τομή της εξέλιξης της σωματιδιακής κατανομής (09/08/2008). Στο κάτω μέρος παρατηρούμε καθαρά την νεοεμφανιζόμενη πειραματική κατανομή με μόνο τα μεγέθη μεγαλύτερα των 10nm. . . . .	33
2.5	Στατιστική προσαρμογή τριών κανονικών κατανομών (διακεκομμένες γραμμές) σε ένα σετ παρατηρήσεων( <a href="http://en.wikipedia.org">http://en.wikipedia.org</a> ). . . . .	34
2.6	Διάγραμμα ροής που περιγράφει τον τρόπο λειτουργίας του Νέου Αλγόριθμου. . . . .	38
3.1	Τα διαθέσιμα δεδομένα από το σταθμό της Φινοκαλιάς για την υπό μελέτη χρονική περίοδο από 05/06/2008 έως 13/12/2012 . . . . .	41
3.2	Διακύμανση των μηνιαίων διάμεσων τιμών των αριθμητικών συγκεντρώσεων για τις περιοχές (a) Πυρηνοποίησης, (b) Aitken, (c) Συσσώρευσης και (d) συνολικών σωματιδίων . . . . .	43
3.3	Ο ετήσιος κύκλος για τις σωματιδιακές συγκεντρώσεις στις περιοχές (a) Πυρηνοποίησης, (b) Aitken, (c) Συσσώρευσης και (d) συνολικών σωματιδίων . . . . .	44
3.4	Διασπορά των μηνιαίων διάμεσων τιμών για τις συγκεντρώσεις $N_{Nuc}$ και $N_{Acc}$ . . . . .	44
3.5	Διασπορά των μηνιαίων διάμεσων τιμών για τις συγκεντρώσεις $N_{Nuc}$ και $N_{Ait}$ . . . . .	46
3.6	Διασπορά των ημερήσιων διάμεσων τιμών για τις συγκεντρώσεις $N_{Nuc}$ και $N_{Ait}$ . . . . .	47
3.7	Η ημερήσια διακύμανση των αριθμητικών σωματιδιακών κατανομών για τις τέσσερις εποχές του χρόνου στη Φινοκαλιά. . . . .	48
3.8	Ημερήσιες διακυμάνσεις των αριθμητικών συγκεντρώσεων ανά εποχή του χρόνου στη Φινοκαλιά.(a) Περιοχή Πυρηνοποίησης, (b) Περιοχή Aitken, (c) Περιοχή Συσσώρευσης, (d) Ολικά Σωματίδια. . . . .	49

3.9	Οπισθοπορεία όπως παράγεται από το μοντέλο HYSPLIT. Το διάστημα μεταξύ δύο σημείων της οπισθοπορείας αντιστοιχεί σε έξι ώρες. . . . .	51
3.10	Οι έξι τομείς συσταδοποίησης ανάλογα με την προέλευση της αέριας μάζας που φτάνει στη Φινοκαλιά. . . . .	52
3.11	Οι μέσες οπισθοπορείες αερίων μαζών που φτάνουν στη Φινοκαλιά στα 1000m a.s.l, για τις έξι καθορισμένες συστάδες. . . . .	52
3.12	Μέσες τιμές του ύψους της κάθε συστάδας οπισθοπορειών αερίων μαζών κατά τη διάρκεια της διαδρομής των αερίων μαζών. . . . .	53
3.13	Οι μέσες αριθμητικές κατανομές για κάθε συστάδα στο σύνολο των μετρήσεων	54
3.14	Οι μέσες αριθμητικές συγκεντρώσεις ανά συστάδα και περιοχή μεγέθους σωματιδίων. . . . .	55
3.15	Χαρακτηριστική περίπτωση επεισοδίου NPF όπου διακρίνεται καθαρά τόσο η εμφάνιση μιας καινούριας κατανομής στην περιοχή πυρηνοποίησης όσο και η μεγέθυνση των νεοσχηματιζόμενων σωματιδίων. Φινοκαλιά 12/10/2008 . . . . .	57
3.16	Δύο τυπικές ημέρες πυρηνοποίησης (a) Class I και (b) Class II στη Φινοκαλιά. Παρατίθενται επίσης οι χρονικές εξελίξεις των συγκεντρώσεων στην περιοχή Πυρηνοποίησης. . . . .	58
3.17	Διάγραμμα ροής όπου περιγράφεται σχηματικά η διαδικασία κατηγοριοποίησης των ημερήσιων σωματιδιακών κατανομών . . . . .	58
3.18	Ραβδόγραμμα όπου αποτυπώνονται ο συνολικός αριθμός ημερών μετρήσεων, οι ημέρες με επεισόδιο NPF, οι ημέρες χωρίς και οι ακαθόριστες ημέρες σε κάθε μήνα . . . . .	59
3.19	Η ετήσια διακύμανση του ποσοστού με ημέρες NPF και Class I ανά μήνα. . .	60
3.20	Ποσοστά επί των επεισοδίων NPF για κάθε μιας από τις συστάδες. . . . .	62
3.21	Ποσοστά ημερών κάθε συστάδας όπου παρατηρήθηκε NPF. . . . .	62
3.22	Στο ραβδόγραμμα παρουσιάζεται το ποσοστό από τα NPF της κάθε συστάδας που ανήκει στα Class I ή Class II. Με μπλε τα Class I ενώ με κόκκινο τα Class II.	63
3.23	Σύγκριση της απόδοσης των δύο αλγορίθμων σε θεωρητικά προκαθορισμένο σύνολο δεδομένων . . . . .	68

3.24	Οι έξι χαρακτηριστικές ημέρες μετρήσεων στη Φινοκαλιά . . . . .	69
3.25	Αποδόσεις των δύο αλγορίθμων στις επιλεγμένες κατανομές.(α')Για το σύνολο των κατανομών και (β') στις περιπτώσεις όπου οι δύο αλγόριθμοι προβλέπουν διαφορετικό αριθμό κατανομών. . . . .	70
3.26	Σύγκριση των δύο αλγορίθμων στις περιπτώσεις όπου προβλέπουν ίδιο αριθμό κατανομών. . . . .	71
3.27	Οι κατανομές της 12/10/2008 και οι προσαρμοσμένες μέσες διάμετροι κάθε κατανομής.(α') Αποτελέσματα του νέου αλγόριθμου, (β')αποτελέσματα του αλγόριθμου ελέγχου. . . . .	73
3.28	Η διάμεσος διάμετρος στην περιοχή πυρηνοποίησης κατά τη διάρκεια του επεισοδίου <i>NPF</i> στις 12/10/2008 στη Φινοκαλιά και η στατιστική προσαρμογή ενός πολυωνύμου πρώτου βαθμού.(α') Αποτελέσματα του EM, (β') αποτελέσματα του LSQ. . . . .	74
3.29	Η διακύμανση του $GR_{10-20}$ για την περίοδο των μετρήσεων και για τους δύο αλγόριθμους που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό τους. . . . .	75



Ευχαριστώ τον επιβλέποντα καθηγητή μου Νίκο Μιχαλόπουλο, τα μέλη της επιτροπής καθηγητές Ευριπίδη Στεφάνου και Μαρία Κανακίδου, τους Νίκο Καλυβίτη και Γιώργο Κουβαράκη και τους Σοφία Τριανταφύλλου, Βασίλη Παπαδουράκη και Ιάσωνα Σακελλαρίου.



# Περίληψη

Στην παρούσα εργασία, παρουσιάζουμε αποτελέσματα της ανάλυσης των αριθμητικών σωματιδιακών κατανομών μεγέθους, που καταγράφηκαν για μια μακρά περίοδο, στον Σταθμό Ατμοσφαιρικών Παρατηρήσεων του Εργαστηρίου περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών, στη Φινοκαλιά Λασιθίου και σε γεωγραφικό μήκος  $25^{\circ} 40' E$  και πλάτος  $35^{\circ} 20' N$ . Στη μελέτη χρησιμοποιούμε δεδομένα από τον αναλυτή SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) για την χρονική περίοδο από τον Μάιο του 2008 μέχρι τον Δεκέμβριο του 2012.

Οι σωματιδιακές κατανομές και οι αριθμητικές σωματιδιακές συγκεντρώσεις όπως αυτές προκύπτουν ανά περιοχή μεγεθών των σωματιδίων και για μεγέθη κάτω του  $1 \mu m$ , βρέθηκε να παρουσιάζουν μια σαφή εποχική διακύμανση. Η διακύμανση υπολογίστηκε για τέσσερις υποπεριοχές μεγεθών με τα σωματίδια για την περιοχή Πυρηνοποίησης ( $10 - 20nm$ ) να παρουσιάζουν μέγιστα κατά τους χειμερινούς μήνες, ενώ τα σωματίδια στην περιοχή Aitken ( $20 - 100nm$ ), στην περιοχή Συσσώρευσης ( $100 - 800nm$ ) και τα Συνολικά σωματίδια ( $10 - 800nm$ ) παρουσίασαν μέγιστες συγκεντρώσεις κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού. Εξ άλλου εντοπίστηκε μια στατιστικά σημαντική αντίστροφη συσχέτιση ανάμεσα στα σωματίδια της περιοχής Συσσώρευσης και της περιοχής Πυρηνοποίησης. Από την ημερήσια διακύμανση και την εποχική συμπεριφορά των μέσων σωματιδιακών κατανομών αλλά και από την ανάλυση αυτών με όρους προέλευσης των αερίων μαζών, μπορούμε να συμπεράνουμε πως η εμφάνιση επεισοδίων Πυρηνοποίησης και Σχηματισμού Νέων Σωματιδίων (New Particle Formation), είναι συνδεδεμένη με την ύπαρξη ή μη, υψηλών συγκεντρώσεων σε σωματίδια της περιοχής Συσσώρευσης, τα οποία δρουν κατασταλτικά ως προς το φαινόμενο. Επισόδια NPF παρατηρήθηκαν κυρίως κατά την άνοιξη με ένα δευτερεύον μέγιστο κατά τον Οκτώβριο. Τα παραπάνω δείχνουν πως υπάρχουν δύο ανταγωνιστικοί μηχανισμοί που διέπουν το φαινόμενο της ατμοσφαιρικής πυρηνοποίησης. Πρώτον η ύπαρξη πολλών σωματιδίων στην περιοχή Συσσώρευσης που συνεισφέρουν τα μέγιστα στην προϋπάρχουσα επιφάνεια συμπύκνωσης, απομακρύνουν τα απαραίτητα για την πυρηνοποίηση πρόδρομα αέρια όπως τα  $H_2SO_4$  και  $NH_3$ . Από την άλλη η ηλιακή ακτινοβολία, τόσο σημαντική για τον μηχανισμό

παραγωγής των προαναφερθέντων χημικών ενώσεων, ευνοεί τη διαδικασία της πυρηνοποίησης.

Με σκοπό την παραμετροποίηση της αριθμητικής σωματιδιακής κατανομής μεγεθών και της συμπεριφοράς της, αναπτύξαμε έναν αυτόματο αλγόριθμο, βασισμένο στον αλγόριθμο Μεγιστοποίησης της Προσδοκίας (EM Algo), ώστε να μπορέσουμε να προσαρμόσουμε στατιστικά την συνάρτηση της πολυ-λογαριθμοκανονικής κατανομής στις παρατηρούμενες σωματιδιακές κατανομές. Για να προβούμε σε μια αξιολόγηση της λειτουργίας του αλγόριθμου συγκρίναμε τα αποτελέσματα που παράγει με εκείνα από έναν προϋπάρχοντα αλγόριθμο ο οποίος χρησιμοποιεί την μέθοδο των Ελαχίστων Τετραγώνων (LSQ Algo). Ο αλγόριθμος EM Algo πέτυχε σημαντικά μικρότερο υπολογιστικό χρόνο για την προσαρμογή των κατανομών της τάξεως του 30% σε σχέση με τον προϋπάρχοντα αλγόριθμο, παρουσίασε μικρότερη αβεβαιότητα στον υπολογισμό του αριθμού των απαραίτητων κατανομών, αλλά υπέκυπτε σε υπερεκτίμηση της μέσης σωματιδιακής διαμέτρου, όταν η νέα κατανομή στην περιοχή Πυρηνοποίησης βρισκόταν τμηματικά πάνω από το όριο ανίχνευσης του SMPS.

Χρησιμοποιήσαμε τέλος τα αποτελέσματα που ανακτήθηκαν από την εφαρμογή και των δύο αλγορίθμων στο σύνολο των δεδομένων μας, για να υπολογίσουμε τον Ρυθμό Μεγέθυνσης (GR) των σωματιδίων κατά τη διάρκεια ενός επεισοδίου NPF. Ο ρυθμός μεγέθυνσης στη Φινοκαλιά βρέθηκε να κυμαίνεται ανάμεσα στα  $0.44 \text{ nm} \cdot \text{h}^{-1}$  και  $19.40 \text{ nm} \cdot \text{h}^{-1}$  με μέση τιμή την  $5.56 \text{ nm} \cdot \text{h}^{-1}$  σε αντιστοιχία με παρατηρήσεις σε περιοχές με παρόμοια χαρακτηριστικά. Οι ρυθμοί μεγέθυνσης βρέθηκαν να είναι μικρότεροι κατά την χειμερινή περίοδο και μεγαλύτεροι κατά την καλοκαιρινή, αλλά για να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα όσον αφορά την εποχική διακύμανση του μεγέθους, απαιτείται επιπλέον ανάλυση.

# Abstract

In the current thesis we present the analysis of a long period data set of particle number size distributions, measured at the Environmental Chemical Processes Laboratory (ECPL) atmospheric monitoring station, situated at the remote site of Finokalia ( $35^{\circ} 20'N$ ,  $25^{\circ} 40'E$ ) on the island of Crete in Greece. The study uses data from a Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) for the time period spanning from May 2008 to December 2012.

Size distributions and the derived corresponding number concentrations of atmospheric particles in the submicron range, were found to demonstrate a clear seasonal variation. Number concentrations of four size ranges, Nucleation Mode particles ( $10 - 20nm$ ) exhibited maxima during wintertime, while Aitken Mode particles ( $20 - 100nm$ ), Accumulation Mode particles ( $100 - 800nm$ ) and Total particles ( $10 - 800nm$ ) exhibited maxima during summertime. A statistically significant anti-correlation was found between Accumulation and Nucleation Mode particles. From each Mode's diurnal pattern, from the seasonal mean size distributions and from analysis in terms of air mass origin, we can conclude that Nucleation events and consequential New Particle Formation (NPF) are bound to the existence of Accumulation Mode particles, which are able, when in large concentrations, to suppress the NPF phenomenon. NPF events were mainly observed during springtime with a secondary maximum during October. The above indicate that two main antagonizing mechanisms are controlling the phenomenon. Firstly the existence of Accumulation mode particles, largely contributing to the Condensation Sink, is a removing mechanism, via condensation on their surface, of the necessary precursor gases, like  $H_2SO_4$  and  $NH_3$ . On the other hand solar radiation is a key feature of the production of the aforementioned chemical species in the atmosphere, favoring nucleation.

In order to parametrize the particle number size distribution and its behaviour we have developed an automating algorithm, implementing the Expectation Maximization Algorithm (EM Algo), so that we can fit the multi-lognormal size distribution function to ambient

particle number size distributions. In order to control the algorithm's behaviour we have cross-checked the derived results for each fitted lognormal mode, with the results from an existing mode fitting algorithm based on the least-square approach (LSQ Algo). The EM Algo achieved significantly less computational time of about 30% relative to the LSQ Algo, it exhibited less uncertainties in predicting the correct number of lognormal modes to be fitted, but overestimated the particle mean diameter in the cases that the newly formed size distribution in the Nucleation mode diameters, was partly observed in the SMPS's measuring range.

Using the results obtained by the implementation on our data sets of both mode fitting algorithms, we were able to derive the particle Growth Rate (GR) during a NPF event. The particle Growth Rate at Finokalia was found to vary between  $0.44nm \cdot h^{-1}$  and  $19.40nm \cdot h^{-1}$  with a mean value of  $5.56nm \cdot h^{-1}$  in accordance to locations with similar characteristics. Growth rates were found to be smaller during wintertime and larger in the summer but in order to conclude to a clear trend, further analysis must be done.

# Κεφάλαιο 1

## Τα Ατμοσφαιρικά Αερολύματα

### 1.1 Γενικά

Ως αερολύμα ορίζουμε τη διασπορά σωματιδίων, στη στερεή ή την υγρή φάση, μέσα σε ένα αέριο και πιο συγκεκριμένα στον ατμοσφαιρικό αέρα. Η ατμόσφαιρα, τόσο σε αστικές όσο και σε απομακρυσμένες περιοχές, περιέχει σημαντικό αριθμό αιωρούμενων σωματιδίων. Ο αριθμός αυτός μπορεί να είναι έως και  $10^7 - 10^8 \text{cm}^{-3}$ . Οι διάμετροι αυτών των σωματιδίων, τα οποία για απλοποίηση θεωρούμε σφαιρικά ενώ γνωρίζουμε ότι έχουν διάφορα σχήματα, εκτείνονται σε τέσσερις τάξεις μεγέθους, από μερικά νανόμετρα μέχρι και τα  $100 \mu\text{m}$ . Για να κατανοήσουμε καλύτερα το μέγεθος αυτού του εύρους αξίζει να σημειώσουμε πως ένα σωματίδιο διαμέτρου  $10 \mu\text{m}$  έχει μάζα όση ένα δισεκατομμύριο σωματίδια διαμέτρου  $10 \text{nm}$ .

Σωματίδια που προέρχονται από καύσεις, όπως από κινητήρες αυτοκινήτων, εργοστάσια παραγωγής ενέργειας και καύσεις βιομάζας μπορούν να έχουν μεγέθη τόσο στην περιοχή των νανομέτρων όσο και στην περιοχή των μικρομέτρων. Η σκόνη, το θαλασσινό αλάτι που παρασύρεται από τους ανέμους, τα σωματίδια γύρης έχουν μεγέθη γενικά πάνω από το  $1 \mu\text{m}$ . Σωματίδια που παράγονται από φωτοχημικές και θερμοδυναμικές διεργασίες στην ατμόσφαιρα βρίσκονται κατά κύριο λόγο στην περιοχή κάτω του ενός  $< 2 \mu\text{m}$ . Το μέγεθος αυτών των σωματιδίων επηρεάζει τόσο τον χρόνο ζωής τους όσο και τις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες.

Η μελέτη των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων και η κατανόηση της συμπεριφοράς τους έχει ιδιαίτερη σημασία. Μας δίνει τη δυνατότητα να κατανοήσουμε τη διαδικασία σχηματισμού των νεφών, μιας και τα αερολύματα δρώντας ως πυρήνες συμπύκνωσης νερού - σύννεφων κατέχουν σημαντικό ρόλο στη διεργασία. Αποκτούμε έτσι περαιτέρω γνώση για τον υδρολογικό κύκλο.

Ανακτούμε πληροφορίες για τη διαδρομή και την τύχη διαφόρων ρύπων στην ατμόσφαιρα με αποτέλεσμα την βελτίωση στο σχεδιασμό της διαχείρισης των ρύπων σε κατοικημένες ή και μη περιοχές. Εμπλουτίζουμε τη γνώση μας για την αλληλεπίδραση των σωματιδίων με την ακτινοβολία στην ατμόσφαιρα κι έτσι ελαχιστοποιούμε τις αβεβαιότητες στην εκτίμηση του ενεργειακού ισοζυγίου του πλανήτη βελτιστοποιώντας παράλληλα και τις προβλέψεις μας για το κλίμα.

### 1.1.1 Παραγωγή - Ταξινόμησεις - Απομάκρυνση

Η μεγάλη πλειοψηφία των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων, περίπου το 90% κατά μάζα, έχουν φυσική προέλευση. Να διευκρινίσουμε εδώ ότι αναφερόμαστε σε παγκόσμια κλίμακα, μιας και τοπικά παρατηρούνται μεγάλες διαφοροποιήσεις από αυτόν τον κανόνα. Τα ηφαίστεια, για παράδειγμα, εκλύουν τεράστιες ποσότητες στάχτης στην ατμόσφαιρα καθώς και  $SO_2$  που με τη σειρά του και με κατάλληλες διεργασίες δίνει θειικά σωματίδια. Οι πυρκαγιές σε δασικές περιοχές παράγουν σωματίδια στοιχειακού (μαύρου) άνθρακα. Συγκεκριμένα είδη φυτών παράγουν πτητικές οργανικές ενώσεις που συμμετέχουν στον σχηματισμό σωματιδίων. Το θαλασσινό αλάτι και η σκόνη που παρασύρονται από τους ανέμους είναι τα σωματίδια που παρατηρούνται σε μεγαλύτερη αφθονία. Όλα τα παραπάνω αποτελούν τα **φυσικής προέλευσης** σωματίδια.

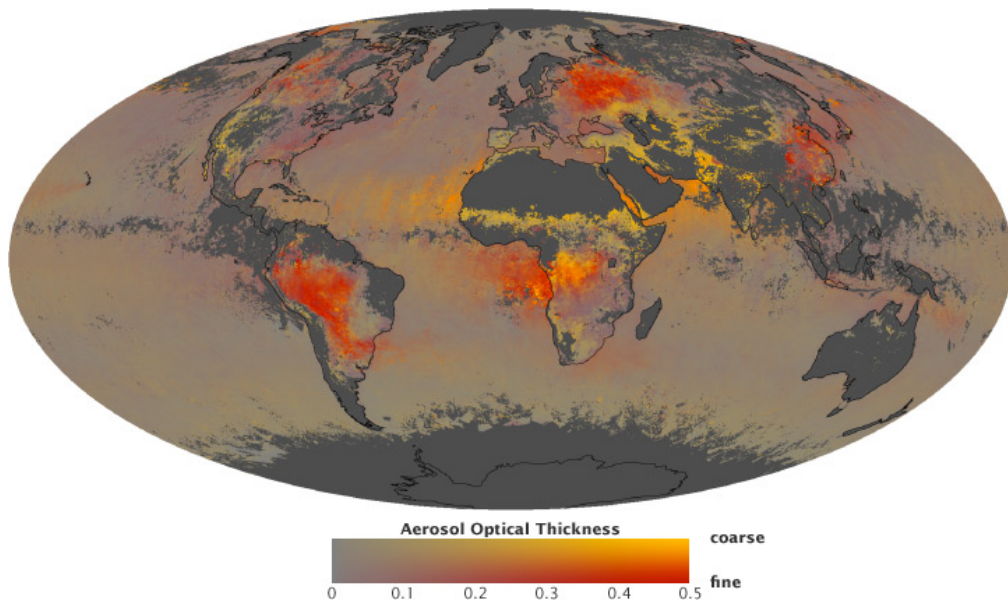
Το εναπομένειαν 10% κατά μάζα, του σωματιδιακού πληθυσμού που αποδίδονται στην ανθρώπινη δραστηριότητα και ονομάζονται **ανθρωπογενή**. Προέρχονται από ένα εύρος πηγών με κυρίαρχες τις διαδικασίες καύσης ορυκτών - οχήματα, εργοστάσια, παραγωγή ενέργειας - αλλά και από τις καύσεις βιομάζας. Τα σωματίδια αυτά αν και συνολικά αποτελούν μικρό τμήμα του πληθυσμού στην ατμόσφαιρα είναι κυρίαρχα σε αστικές και περιαστικές περιοχές.

Πέρα από την ταξινόμηση των σωματιδίων ανάλογα με την προέλευσή τους σε **φυσικής προέλευσης** και **ανθρωπογενή**, κατηγοριοποιούμε τα σωματίδια και ως **πρωτογενή** και **δευτερογενή**. **Πρωτογενή** καλούμε τα σωματίδια που εκπέμπονται απευθείας στην ατμόσφαιρα ενώ **δευτερογενή** εκείνα που σχηματίζονται από προϋπάρχουσες αέριες χημικές ενώσεις που υπό κατάλληλες συνθήκες υπόκεινται σε διαδικασίες αλλαγής φάσης από την αέρια στη σωματιδιακή. Στις περισσότερες περιπτώσεις βέβαια, χρησιμοποιούμε την ταξινόμηση των σωματιδίων ανάλογα με το μέγεθος τους, δηλαδή τη σωματιδιακή διάμετρο. Αυτό συμβαίνει καθώς η σωματιδιακή διάμετρος είναι ποσότητα κλειδί για τη συμπεριφορά των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων όπως θα δούμε και στη συνέχεια.

Η βασική διάκριση των αερολυμάτων ανάλογα με το μέγεθός τους που σε μεγάλο βαθμό



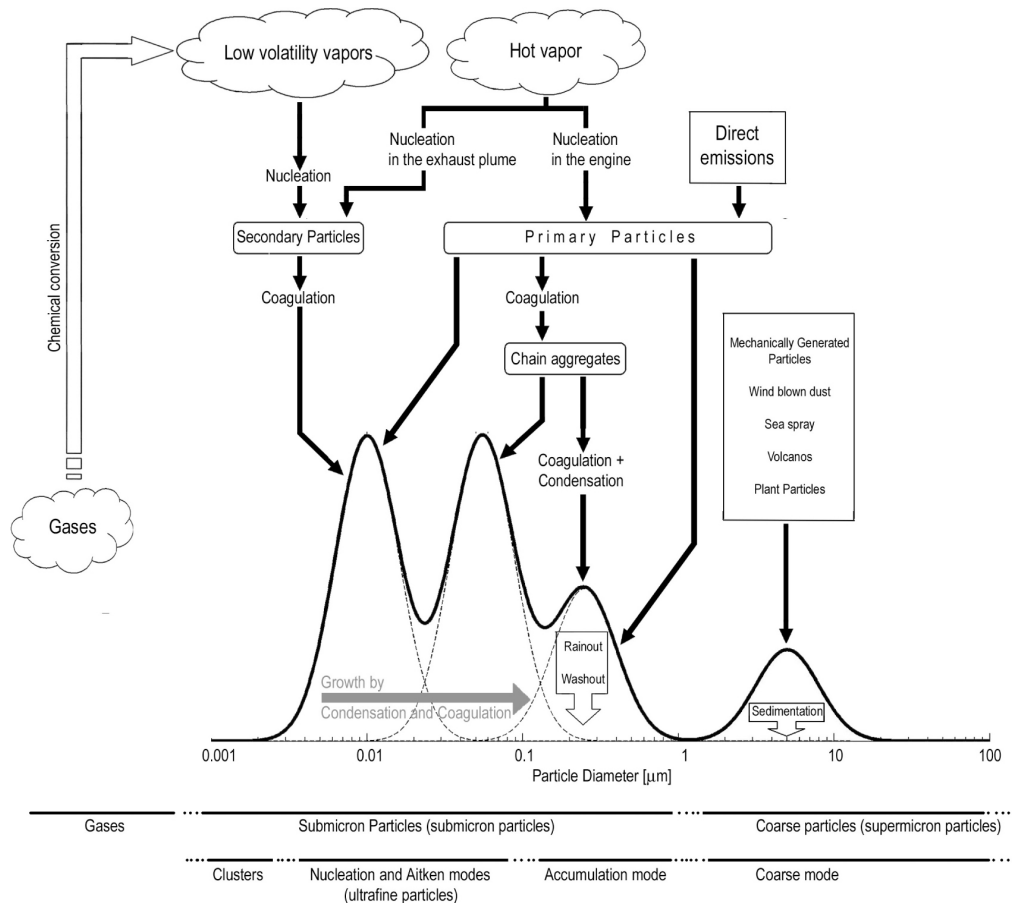
αντικατοπτρίζει και τον τρόπο παραγωγής τους είναι αυτή ανάμεσα στα **λεπτά** σωματίδια, με διάμετρο μικρότερη των  $2\mu m$ , και τα **αδρά** σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη των  $2\mu m$ . Τα λεπτά σωματίδια με της σειρά τους χωρίζονται στα **υπέρλεπτα** και στα **σωματίδια στην περιοχή συσσώρευσης**. Τα υπέρλεπτα ανάλογα με το μέγεθός τους χωρίζονται στα **σωματίδια στην περιοχή πυρηνοποίησης** με διάμετρο μικρότερη των  $20nm$  και στα **σωματίδια Αιτκεν** με διάμετρο από  $20nm$  έως  $100nm$ . Τα σωματίδια στην περιοχή συσσώρευσης έχουν διάμετρο από  $100nm$  έως  $2\mu m$ . Τα υπέρλεπτα αιωρήματα απαντώνται σε μεγάλους αριθμούς στην ατμόσφαιρα αλλά λόγω του μικρού τους μεγέθους αντιστοιχούν σε ένα μικρό μόνο ποσοστό της συνολικής σωματιδιακής μάζας. Στο σχήμα 1.1 βλέπουμε, με έμμεσο τρόπο, μέσω της αλληλεπίδρασης των σωματιδίων με την ακτινοβολία, την παγκόσμια διασπορά των σωματιδίων για την λεπτή αλλά και την αδρή περιοχή μεγεθών τους.



Σχήμα 1.1: Η παγκόσμια διασπορά του σωματιδιακού πληθυσμού όπως αποτυπώνεται από την διακύμανση της αλληλεπίδρασής τους με την ακτινοβολία. Βλέπουμε εδώ μετρήσεις οπτικού πάχους που αποτελεί μέτρο κατά το οποίο τα αερολύματα δεν επιτρέπουν τη διάδοση του φωτός εξαιτίας ανακλάσεων και διαθλάσεων. Η χρωματική κλίμακα αντιστοιχεί το κίτρινο στα αδρά και το κόκκινο στα λεπτά σωματίδια. Με γκρι εμφανίζονται περιοχές χωρίς δεδομένα.

Οι διάφορες διεργασίες απομάκρυνσης των σωματιδίων από την ατμόσφαιρα διαμορφώνουν τον «χρόνο ζωής» τους ο οποίος κυμαίνεται από μερικά δευτερόλεπτα μέχρι μια με δύο εβδομάδες. Το μεγαλύτερο μέρος του σωματιδιακού πληθυσμού βρίσκεται στην κατώτερη τροπόσφαιρα και συγκεκριμένα μέχρι το ένα περίπου χιλιόμετρο εγκλωβισμένα στο Πλανητικό Στρώμα Ανάμειξης (Planetary Boundary Layer - PBL) και βρίσκεται σε έντονη αλληλεπίδραση με τα καιρικά

φαινόμενα. Έτσι τα σωματίδια, κυρίως τα αδρά σωματίδια, παρατηρούμε να απομακρύνονται κατά κύριο λόγο από τη βροχή αλλά και τους ισχυρούς ανέμους, αλλά και εξαιτίας της σχετικά μεγάλης μάζας τους, από εναπόθεση στο έδαφος λόγω βαρύτητας. Η βροχή, με άλλα λόγια η υγρή εναπόθεση είναι και ο κύριος υπεύθυνος για την απομάκρυνση των λεπτών σωματιδίων ( $< 2\mu m$ ) από την ατμόσφαιρα. Στα υπέρλεπτα δε, σημαντικό ρόλο παίζει και η συσσωμάτωση των σωματιδίων αυτών με προϋπάρχοντα μεγαλύτερα σωματίδια. Μια σύνοψη των διεργασιών παραγωγής, απομάκρυνσης αλλά και των κατηγοριοποιήσεων βλέπουμε στο Σχήμα 1.2.



Σχήμα 1.2: Η τυπική κατανομή του ατμοσφαιρικού αερολύματος. Παρουσιάζονται και οι μηχανισμοί παραγωγής και απομάκρυνσης (Hussein et al., 2005)

### 1.1.2 Πηγές και Χημική Σύσταση των Αερολυμάτων

Τα ατμοσφαιρικά αερολύματα περιέχουν χημικές ενώσεις όπως θειικά, νιτρικά, αμμωνιακά, οργανικά υλικά, είδη που απατώνται στον γήινο φλοιό, θαλασσινό αλάτι, οξείδια μετάλλων, ιόντα υδρογόνου και φυσικά νερό (Seinfeld and Pandis, 1998). Από αυτά τα συστατικά, στην περιοχή των λεπτών σωματιδίων, κυρίως συναντούμε θειικά, αμμωνιακά, οργανικό και στοιχειακό

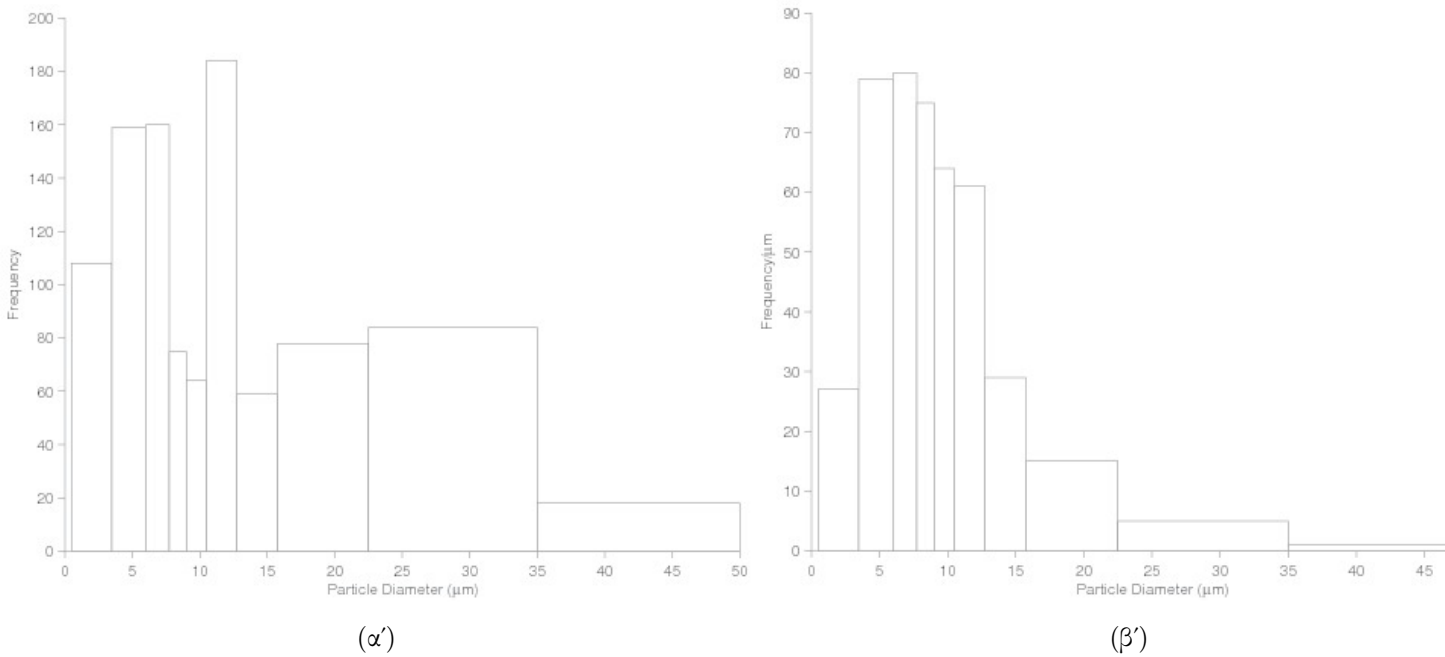
άνθρακα. Τα είδη που προέρχονται κυρίως από διαδικασίες διάβρωσης και περιέχουν πυρίτιο, ασβέστιο, μαγνήσιο σίδηρο αλλά και τα βιογενή σωματίδια όπως η γύρη απαντώνται συνήθως στην περιοχή των αδρών σωματιδίων. Σωματίδια με νιτρικά υπάρχουν τόσο στην περιοχή των λεπτών όσο και των αδρών σωματιδίων.

Το ανθρακούχο κομμάτι της σωματιδιακής ύλης στην ατμόσφαιρα αποτελείται από στοιχειώδη άνθρακα και μια τεράστια ποικιλία από οργανικά συστατικά (οργανικός άνθρακας). Ο στοιχειώδης άνθρακας (Elemental Carbon - EC), γνωστός και ως μαύρος άνθρακας, με χημική δομή παρόμοια με αυτή του γραφίτη, εκλύεται απευθείας στην ατμόσφαιρα κυρίως ως παράγωγο καύσεων. Ο οργανικός άνθρακας (Organic Carbon - OC) εκλύεται είτε απευθείας είτε σχηματίζεται δευτερογενώς μέσω της συμπύκνωσης προϊόντων οξείδωσης υδρογονανθράκων χαμηλής πτητικότητας. Στο κομμάτι των οργανικών αερολυμάτων συναντούμε αλκάνια, πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, τερπένια, μια σειρά οργανικών οξέων, αρωματικές κετόνες και πολλά άλλα.

## 1.2 Σωματιδιακές Κατανομές στην Ατμόσφαιρα

Το μέγεθος των σωματιδίων ενός αερολύματος μπορεί να καθοριστεί επακριβώς από μία μόνο παράμετρο, τη σωματιδιακή διάμετρο. Τούτο μπορεί να ισχύει στις περιπτώσεις που το δείγμα αποτελείται από ένα μόνο είδος σωματιδίων, που χαρακτηρίζονται δηλαδή από μικρή διασπορά στις διαμέτρους τους, δεν ισχύει όμως για την πλειοψηφία των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων τα οποία αποτελούνται από διαφορετικά είδη σωματιδίων με διαμέτρους που εκτείνονται σε δύο και τρεις τάξεις μεγέθους. Εξαιτίας αυτού του μεγάλου εύρους αλλά και του γεγονότος ότι οι ιδιότητες των αερολυμάτων εξαρτώνται ισχυρά από το μέγεθος των σωματιδίων, είναι απαραίτητο να μελετήσουμε τις κατανομές σωματιδιακού μεγέθους με στατιστικούς όρους, ώστε να συσχετίσουμε τις ιδιότητές τους με μετρήσιμες ποσότητες όπως η σωματιδιακή διάμετρος.

Έπειτα, από τις αριθμητικές κατανομές διαμέτρων μπορούμε εύκολα να εξάγουμε και κατανομές άλλων μεγεθών. Με κατάλληλους μετασχηματισμούς προκύπτουν οι κατανομές τόσο της σωματιδιακής επιφάνειας σε συνάρτηση με τη σωματιδιακή διάμετρο όσο και του συνολικού σωματιδιακού όγκου. Σε αυτές τις κατανομές πλέον μπορούν να αναζητηθούν απαντήσεις για αρκετές από τις ιδιότητες των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων.



Σχήμα 1.3: Ιστογράμματα αριθμητικών συγκεντρώσεων σωματιδίων. (α') Ιστόγραμμα συχνότητας εμφάνισης σε συνάρτηση του σωματιδιακού μεγέθους. (β') Ιστόγραμμα συχνότητας εμφάνισης ανά μm σε συνάρτηση με το σωματιδιακό μέγεθος.

### 1.2.1 Αριθμητικές Σωματιδιακές Κατανομές

Το πρώτο βήμα προς μια τέτοια κατεύθυνση είναι να χωρίσουμε ολόκληρο το εύρος μεγεθών σε μια σειρά συνεχόμενων διαστημάτων και να καθορίσουμε τον αριθμό των σωματιδίων σε κάθε διάστημα. Τα διαστήματα πρέπει να είναι συνεχόμενα και να καλύπτουν όλο το εύρος μεγεθών ώστε να μετρούνται όλα τα σωματίδια. Μια τέτοια διαδικασία είναι αναγκαία καθώς είναι πρακτικά αδύνατο να μετρηθεί πειραματικά μια συνεχής κατανομή σωματιδίων. Για να συμβεί κάτι τέτοιο θα έπρεπε για κάθε διάμετρο αερολύματος να υπάρχει διαθέσιμη και μια αριθμητική συγκέντρωση. Τελικά η αριθμητική συγκέντρωση κάθε διαστήματος μπορεί να παρασταθεί γραφικά συναρτήσει της σωματιδιακής διαμέτρου με ένα ιστόγραμμα.

Σε ένα ιστόγραμμα το πλάτος κάθε ορθογωνίου είναι ίσο με το μέγεθος καθενός από τα διαστήματα που επιλέξαμε. Το ύψος αντιπροσωπεύει τον αριθμό σωματιδίων που εντοπίζονται σε κάθε διάστημα. Δυστυχώς ένα τέτοιο γράφημα δίνει μια παραμορφωμένη εικόνα της κατανομής διότι το ύψος σε κάθε διάστημα είναι ανεξάρτητο από το πλάτος του. Έτσι, διπλασιάζοντας το πλάτος ενός διαστήματος έχουμε σαν αποτέλεσμα, το πολύ τα διπλάσια σωματίδια να πέφτουν σε αυτό και έτσι να διπλασιάζεται το ύψος του. Για να αποφύγουμε κάτι τέτοιο διαιρούμε τον αριθμό των σωματιδίων του κάθε διαστήματος με το μέγεθος του διαστήματος.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.3 το ύψος κάθε ορθογωνίου τώρα ισούται με τον σωματιδιακό αριθμό ανά διάστημα και τα ύψη σε διαστήματα με διαφορετικά πλάτη είναι πλέον συγκρίσιμα. Επιπλέον, η επιφάνεια κάθε ορθογωνίου είναι ανάλογη του αριθμού ή, διαφορετικά, της συχνότητας<sup>1</sup> των σωματιδίων σε αυτό το εύρος σωματιδιακού μεγέθους. Τούτο φαίνεται καθαρά από τις μονάδες του γραφήματος. Το ύψος  $h_i$  επί το πλάτος  $\Delta D_{p_i}$ , όπου  $D_p$  η σωματιδιακή διάμετρος, δίνει ένα εμβαδόν ίσο με τον αριθμό  $N_i$  σωματιδίων στο  $i$ -οστό διάστημα. Η ολική επιφάνεια του ιστογράμματος, δηλαδή το άθροισμα των επιμέρους ορθογωνίων δίνει τον συνολικό αριθμό σωματιδίων  $N$  στο δείγμα μας.

$$N_i = h_i D_{p_i} \quad (1.1)$$

$$N = \sum_i N_i \quad (1.2)$$

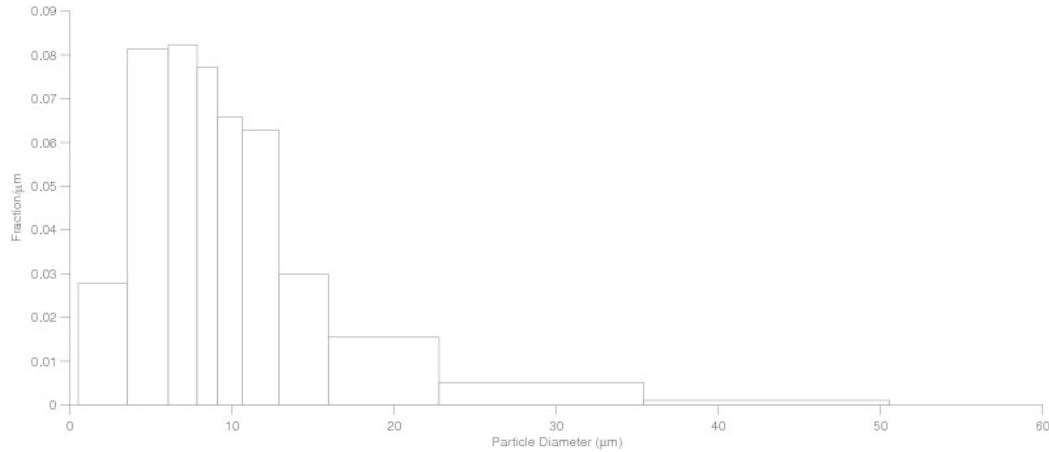
Η μέση σωματιδιακή διάμετρος μιας κατανομής δίνεται από τη σχέση

$$\bar{D}_p = \frac{\sum_i N_i D_p}{N} \quad (1.3)$$

Θα προχωρήσουμε τώρα και σε μία ακόμη κανονικοποίηση της κατανομής διαιρώντας τα ύψη  $h_i$  με τον ολικό αριθμό σωματιδίων που μετρήσαμε στο δείγμα. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.4, η επιφάνεια κάθε επιμέρους ορθογωνίου του ιστογράμματος αντιστοιχεί πλέον στο κλάσμα σωματιδίων σε κάθε διάστημα διαμέτρων. Η συνολική επιφάνεια ισούται με τη μονάδα. Η τελευταία αυτή κανονικοποίηση μας επιτρέπει να συγκρίνουμε απευθείας κατανομές που προέρχονται από διαφορετικά δείγματα. Τέλος αν κατορθώσουμε να ελαχιστοποιήσουμε όσο το δυνατόν τα διαστήματα σωματιδιακών μεγεθών μέσα στα οποία μετρούμε αριθμό σωματιδίων, πάρουμε δηλαδή μεγαλύτερο αριθμό ορθογωνίων στο ιστόγραμμα, και ενώσουμε τις κορυφές αυτών με μια συνεχή γραμμή παίρνουμε την τελική μορφή της αριθμητικής σωματιδιακής κατανομής στα διάφορα μεγέθη. Έχουμε δηλαδή πλέον τη γραφική αναπαράσταση μιας συνάρτησης συχνοτήτων ή διαφορετικά μιας συνάρτησης πυκνότητας πιθανότητας.

Τούτη η συνάρτηση πλέον προσεγγίζει τη θεωρητική κατανομή που περιγράφει τον σωματιδιακό πληθυσμό. Η θεωρητική κατανομή που προσεγγίζει καλύτερα τις πραγματικές σωματιδιακές κατανομές των αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα είναι η κανονική ή Γκαουσιανή κατανομή.

<sup>1</sup>Εννοούμε εδώ την συχνότητα εμφάνισης σωματιδίων στη μετρητική συσκευή και άρα τον αριθμό σωματιδίων στο δείγμα



Σχήμα 1.4: Ιστόγραμμα κλάσματος σωματιδίων ανά διάμετρο.

Όπως και οι κατανομές που προκύπτουν από τα πειραματικά δεδομένα, έτσι και η κανονική κατανομή, είναι κατανομή πιθανότητας. Για να ανακτήσουμε τις αριθμητικές κατανομές πρέπει να πολλαπλασιάσουμε με τον συνολικό σωματιδιακό πληθυσμό  $N$ . Έτσι η αριθμητική συγκέντρωση  $n(D_p)$  σωματιδίων με διαμέτρους από  $D_p$  έως  $D_p + dD_p$  ανά  $cm^3$ , θα δίνεται από τη σχέση

$$n(D_p) = \frac{dN}{dD_p} = \frac{N}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(D_p - \bar{D}_p)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (1.4)$$

με  $\sigma$  να είναι η τυπική απόκλιση της κατανομής που ορίζεται ως

$$\sigma = \left(\frac{\sum N(D_p - \bar{D}_p)^2}{N - 1}\right)^{1/2} \quad (1.5)$$

Στο σημείο αυτό πρέπει να θυμηθούμε ότι ένας πληθυσμός αερολύματος κατανέμεται σε πολλές τάξεις μεγέθους. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η κατανομή  $n_N(D_p)$  να είναι ακατάλληλη για να κατανοήσουμε τι συμβαίνει. Τούτο συμβαίνει καθώς η πλειοψηφία των σωματιδίων του πληθυσμού βρίσκεται στην περιοχή από μερικά νανόμετρα έως περίπου τα  $0.3\mu m$ , σε ένα μικρό δηλαδή μέρος της περιοχής που μας ενδιαφέρει. Έτσι σε μια γραφική αναπαράσταση της κατανομής παρατηρούμε έντονα μέγιστα που δεν βοηθούν στην εξαγωγή συμπερασμάτων για τον πληθυσμό.

Για να παρακάμψουμε αυτό το πρόβλημα κλίμακας, σχεδιάζουμε τον οριζόντιο άξονα σε λογαριθμική κλίμακα ώστε οι πολλαπλές τάξεις μεγέθους των διαμέτρων  $D_p$  να είναι εμφανείς. Έτσι όμως πάλι προκύπτει μια παραμορφωμένη εικόνα της κατανομής καθώς το εμβαδόν της περιοχής κάτω από την καμπύλη δεν αντιστοιχεί πλέον στη σωματιδιακή συγκέντρωση. Για το λόγο αυτό θα εκφράσουμε την αριθμητική κατανομή σε συνάρτηση με τον λογάριθμο της σωματιδιακής διαμέτρου.

### 1.2.2 Οι Κατανομές Επιφάνειας και Όγκου

Αρκετές από τις ιδιότητες των αερολυμάτων εξαρτώνται στην κατανομή της σωματιδιακής επιφάνειας και του σωματιδιακού όγκου συναρτήσει της διαμέτρου. Ορίζουμε αρχικά ως κατανομή επιφάνειας  $n_S(D_p)$ , το εμβαδόν της επιφάνειας των σωματιδίων ανά  $cm^3$  αέρα, τα οποία έχουν διαμέτρους στο διάστημα από  $D_p$  έως  $(D_p + dD_p)$  που εκφράζουμε σε  $\mu m$ . Φυσικά είμαστε αναγκασμένοι να κάνουμε την παραδοχή πως όλα τα σωματίδια είναι σφαιρικά. Όλα λοιπόν τα σωματίδια σε ένα τέτοιο απειροστό εύρος μεγέθους, έχουν ουσιαστικά την ίδια διάμετρο και κάθε ένα από αυτά έχει εμβαδόν επιφάνειας  $\pi D_p^2$ . Υπάρχουν  $n_N(D_p)dD_p$  σωματίδια σε αυτό το εύρος μεγέθους και επομένως το εμβαδόν επιφάνειας τους θα είναι  $\pi D_p^2 n_N(D_p)dD_p$ . Επομένως εξ ορισμού καταλήγουμε στη σχέση

$$n_S(D_p) = \pi D_p^2 n_N(D_p) \quad (\mu m \cdot cm^{-3}) \quad (1.6)$$

Το συνολικό εμβαδόν επιφάνειας  $S_t$  των αερολυμάτων ανά  $cm^3$  είναι επομένως

$$S_t = \pi \int_0^\infty D_p^2 n_N(D_p) dD_p = \int_0^\infty n_S(D_p) dD_p \quad (\mu m^2 \cdot cm^{-3}) \quad (1.7)$$

Η κατανομή όγκου των αερολυμάτων ορίζεται ως εξής

$$n_V(D_p)dD_p = \text{όγκος σωματιδίων ανά } cm^3 \text{ αέρα, με διαμέτρους} \\ \text{στο διάστημα από } D_p \text{ έως } (D_p + dD_p)$$

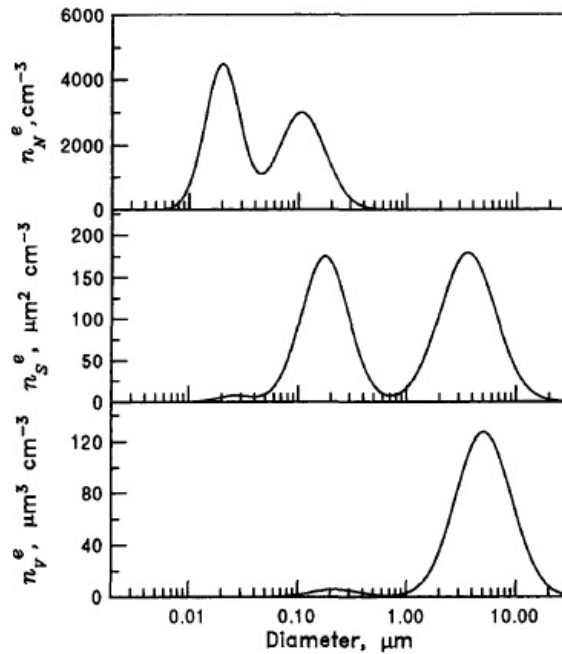
και επομένως

$$n_V(D_p) = \frac{\pi}{6} D_p^3 n_N(D_p) \quad (\mu m^3 \cdot cm^{-3}) \quad (1.8)$$

με τον συνολικό όγκο  $V_t$  των αερολυμάτων ανά  $cm^3$  να είναι

$$S_t = \frac{\pi}{6} \int_0^\infty D_p^3 n_N(D_p) dD_p = \int_0^\infty n_V(D_p) dD_p \quad (\mu m^3 \cdot cm^{-3}) \quad (1.9)$$

Στο Σχήμα 1.5 παρουσιάζονται οι κατανομές αριθμού, επιφάνειας και όγκου αντίστοιχα για ένα στιγμιότυπο του σωματιδιακού πληθυσμού. Παρατηρούμε την μετατόπιση της κατανομής που οφείλεται στην ελάχιστη συμμετοχή των μικρών σωματιδίων στη συνολική επιφάνεια και όγκο. Εδώ για να μπορέσουμε να έχουμε μια ρεαλιστική απεικόνιση έχουμε εκφράσει τις κατανομές ως συναρτήσεις του δεκαδικού λογαρίθμου της διαμέτρου ( $\log D_p$ ) ώστε το εμβαδόν που ορίζεται από τις τρεις καμπύλες να εκφράζει τον συνολικό αριθμό, επιφάνεια και όγκο αντίστοιχα.



Σχήμα 1.5: Κατανομή αριθμού, επιφάνειας και όγκου αιωρούμενων σωματιδίων. Το εμβαδόν κάτω από τις καμπύλες ισούται με τον συνολικό αριθμό, επιφάνεια και όγκο του σωματιδιακού πληθυσμού αντίστοιχα. (Seinfeld and Pandis, 1998)

### 1.2.3 Κατανομές ως προς $\log D_p$ και $\ln D_p$

Τελικά ο πιο κατάλληλος τρόπος για να μελετήσουμε τις κατανομές του πληθυσμού ενός αερολύματος είναι να τις εκφράσουμε συναρτήσει των  $\ln D_p$  και  $\log D_p$ . Τυπικά βέβαια δεν μπορούμε να ορίσουμε το λογάριθμο ενός μεγέθους που έχει διαστάσεις. Έτσι όταν γράφουμε  $\ln D_p$  εννοούμε ότι έχουμε πρώτα διαιρέσει τη διάμετρο με μια διάμετρο αναφοράς και την οποία ορίζουμε να είναι  $1\mu m$ . Ορίζουμε έτσι την αριθμητική κατανομή  $n_N^e(\ln D_p)$  ως

$$n_N^e(\ln D_p)d \ln D_p = \text{αριθμός σωματιδίων ανά } cm^3 \text{ αέρα, με διαμέτρους} \\ \text{στο διάστημα από } \ln D_p \text{ έως } (\ln D_p + d \ln D_p)$$

Οι μονάδες της  $n_N^e(\ln D_p)$  είναι  $cm^{-3}$  μιας και η ποσότητα  $\ln D_p$  είναι αδιάστατη. Η συνολική αριθμητική συγκέντρωση  $N_t$  είναι

$$N_t = \int_{-\infty}^{\infty} n_N^e(\ln D_p)d \ln D_p \quad (cm^{-3}) \quad (1.10)$$

Η ολοκλήρωση γίνεται από  $-\infty$  ως  $\infty$  καθώς η ανεξάρτητη μεταβλητή είναι η  $\ln D_p$

Οι παραπάνω κατανομές μπορούν να εκφραστούν ως συναρτήσεις του δεκαδικού λογαρίθμου  $\log D_p$ . Ορίζουμε λοιπόν την  $n_N^e(\log D_p)$ . Πρέπει εδώ να σημειώσουμε ότι οι  $n_N, n_N^e$  και  $n_N^o$



είναι διαφορετικές συναρτήσεις και για την ίδια διάμετρο  $D_p$ , έχουν διαφορετικές μεταβλητές, τις  $D_p$ ,  $\ln D_p$  και  $\log D_p$ .

#### 1.2.4 Η Λογαριθμοκανονική Κατανομή

Όπως έχει ήδη αναφερθεί τα αιωρούμενα σωματίδια σε ένα δείγμα έχουν διαμέτρους που εκτείνονται σε τέσσερις τάξεις μεγέθους. Είναι αναπόφευκτο επομένως σε κάποιες κατανομές να χάνεται σημαντικό μέρος πληροφορίας εξαιτίας της γραμμικής κλίμακας στους άξονες του γραφήματος της κατανομής. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούμε τη λογαριθμοκανονική κατανομή για να προσεγγίσουμε τελικά τις πειραματικά προσδιορισμένες κατανομές ενώ σχεδιάζουμε και τις ίδιες σε λογαριθμική κλίμακα. Πιο συγκεκριμένα μια ποσότητα λέμε ότι είναι κατανομημένη λογαριθμοκανονικά όταν ο λογάριθμος της ακολουθεί κανονική κατανομή. Ορίζουμε πλέον τη γεωμετρική μέση τιμή  $\langle D_{pg} \rangle$  από την εξίσωση

$$\ln \bar{D}_{pg} = \frac{\sum_i N_i \ln D_p}{N} \quad (1.11)$$

Έτσι τώρα πια η αριθμητική συγκέντρωση για διάμετρο  $D_p$  δίνεται από τη σχέση

$$n(\ln D_p) = \frac{dN}{d \ln D_p} = \frac{N}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma_g} \exp \left( - \frac{(\ln D_p - \ln \bar{D}_{pg})^2}{2(\ln \sigma_g)^2} \right) \quad (1.12)$$

και η γεωμετρική τυπική απόκλιση ορίζεται πλέον ως

$$\ln \sigma_g = \left( \frac{\sum N (\ln D_p - \ln \bar{D}_{pg})^2}{N - 1} \right)^{1/2} \quad (1.13)$$

Από εδώ και πέρα τον λογάριθμο της γεωμετρικής τυπικής απόκλισης της λογαριθμοκανονικής κατανομής θα τον συμβολίζουμε απευθείας με  $\sigma_g$ .

Πρέπει τώρα να εξετάσουμε τη φυσική σημασία των δύο παραμέτρων  $\langle D_{pg} \rangle$  και  $\sigma_g$ . Για το λόγο αυτό θα ορίσουμε την αθροιστική κατανομή μεγεθών  $F_N(D_p^*)$  ως την συγκέντρωση του σωματιδιακού πληθυσμού με διαμέτρους μικρότερες και ίσες με το  $D_p^*$ , δηλαδή

$$F_N(D_p^*) = \int_0^{D_p^*} n_N(D_p) dD_p \quad (1.14)$$

Εάν η κατανομή του αερολύματος είναι λογαριθμοκανονική τότε

$$F_N(D_p^*) = \frac{N}{(2\pi)^{1/2} \ln \sigma_g} \int_0^{D_p^*} \frac{1}{D_p} \exp \left[ - \frac{(\ln D_p - \ln \bar{D}_{pg})^2}{2(\ln \sigma_g)^2} \right] dD_p \quad (1.15)$$

Για να υπολογισθεί αυτό το ολοκλήρωμα θέτουμε  $\eta = \frac{(\ln D_p - \ln \bar{D}_{pg})}{\sqrt{2} \ln \sigma_g}$  και προκύπτει

$$F_N(D_p^*) = \frac{N}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{(\ln D_p^* - \ln \bar{D}_{pg})/\sqrt{2} \ln \sigma_g} e^{-\eta^2} d\eta \quad (1.16)$$

Η συνάρτηση σφάλματος  $erf\zeta$  ορίζεται ως

$$erf\zeta = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\zeta e^{-\eta^2} d\eta \quad (1.17)$$

με  $erf(0) = 0, erf(\infty) = 1$ . Αν χωρίσουμε το ολοκλήρωμα της εξίσωσης 1.16 σε δύο ολοκληρώματα από  $-\infty$  έως 0 και από 0 έως  $(\ln D_p^* - \ln \bar{D}_{pg})/\sqrt{2} \ln \sigma_g$ , τότε το πρώτο ολοκλήρωμα θα ισούται με  $\sqrt{\pi}/2$  και το δεύτερο με  $(\sqrt{\pi}/2)erf[(\ln D_p^* - \ln \bar{D}_{pg})/\sqrt{2} \ln \sigma_g]$ . Έτσι για τη λογαριθμοκανονική κατανομή προκύπτει ότι

$$F_N(D_p) = \frac{N}{2} + \frac{N}{2} erf\left(\frac{\ln(D_p/\bar{D}_{pg})}{\sqrt{2} \ln \sigma_g}\right) \quad (1.18)$$

Για  $D_p = \bar{D}_{pg}$ , με δεδομένο ότι  $erf(0) = 0$

$$N(\bar{D}_{pg}) = \frac{N}{2} \quad (1.19)$$

όπου βλέπουμε ότι  $\bar{D}_{pg} = D_{med}$  είναι η διάμεσος τιμή της διαμέτρου, δηλαδή, η διάμετρος για την οποία τα μισά σωματίδια είναι μικρότερα και τα άλλα μισά είναι μεγαλύτερα. Για να κατανοήσουμε τον φυσικό ρόλο της γεωμετρικής απόκλισης  $\sigma_g$  θεωρούμε τη διάμετρο  $D_{p\sigma}$  για την οποία  $\sigma_g = D_{p\sigma}/\bar{D}_{pg}$ . Σε ετούτη τη διάμετρο αν χρησιμοποιήσουμε την εξ. 2.13 προκύπτει

$$N(D_{p\sigma}) = N \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} erf\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) \right] = 0.841N \quad (1.20)$$

Έτσι το  $\sigma_g$  είναι ο λόγος της διαμέτρου κάτω από την οποία βρίσκεται το 84.1% των σωματιδίων προς τη διάμεσο διάμετρο και ονομάζεται γεωμετρική τυπική απόκλιση.

Ας υπολογίσουμε τώρα τη μέση διάμετρο  $\bar{D}_p$  ενός σωματιδιακού πλυθισμού που υπακούει σε λογαριθμοκανονική κατανομή. Εξ ορισμού η μέση διάμετρος υπολογίζεται από τη σχέση

$$\bar{D}_p = \frac{1}{N_t} \int_0^\infty D_p n_N(D_p) dD_p \quad (1.21)$$

και αν αντικαταστήσουμε από τη σχέση της λογαριθμοκανονικής κατανομής πέρνουμε

$$\bar{D}_p = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma_g} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{(\ln D_p - \ln \bar{D}_{pg})^2}{2 \ln^2 \sigma_g}\right) dD_p \quad (1.22)$$

όπου βλέπουμε ότι η μέση διάμετρος  $\bar{D}_p$  εξαρτάται τόσο από τη  $\bar{D}_{pg}$  όσο και από το  $\sigma_g$ .

### 1.3 Σχηματισμός Νέων Σωματιδίων

Ο σχηματισμός νέων ατμοσφαιρικών αερολυμάτων αποτελεί ένα πολύ σημαντικό φαινόμενο στο ατμοσφαιρικό περιβάλλον. Πρόκειται για μια ιδιαίτερα περίπλοκη αλληλουχία διεργασιών,

που ξεκινά με τον σχηματισμό συσσωματωμάτων μεγέθους της τάξης του νανομέτρου, προερχόμενα από χημικά είδη στην αέρια φάση. Ακολουθεί η μεγέθυνση αυτών των συσσωματωμάτων σε περιοχές μεγεθών όπου μπορούμε να τα ανιχνεύσουμε αλλά και η απομάκρυνσή τους μέσω της απορρόφησής τους από τον υπάρχοντα σωματιδιακό πληθυσμό.

Οι πρώτες παρατηρήσεις σχηματισμού νέων σωματιδίων ανήκουν στον John Aitken και έλαβαν χώρα στα τέλη του δέκατου ένατου αιώνα. Παρόλα αυτά όμως, για έναν περίπου αιώνα, δεν παρατηρήθηκε ιδιαίτερη πρόοδος, τόσο στον τομέα της κατανόησης των αιτίων της ατμοσφαιρικής πυρηνοποίησης, όσο και για το πόσο διαδεδομένο είναι ένα τέτοιο φαινόμενο στην ατμόσφαιρα.

Η διαδικασία σχηματισμού και μεγέθυνσης των νέων σωματιδίων μπορούμε σε αδρές γραμμές να την χαρακτηρίσουμε σαν μια διαδικασία μετασχηματισμού από την αέρια στην σωματιδιακή φάση, αλλά στην πραγματικότητα το φαινόμενο κυριαρχείται από αρκετά περίπλοκες υποδιαδικασίες που επηρεάζουν την εξέλιξη του αερολύματος. Αυτές οι υποδιαδικασίες χαρακτηρίζονται ως «Δυναμική του Αερολύματος» και συμπεριλαμβάνουν μεταξύ άλλων τις διαδικασίες της συμπύκνωσης, της συσσωμάτωσης και της πυρηνοποίησης.

### 1.3.1 Πυρηνοποίηση

Πυρηνοποίηση καλείται το φαινόμενο κατά το οποίο, σε ένα σύστημα, αναδεικνύεται τοπικά μια διακριτή θερμοδυναμική φάση. Χαρακτηριστικές περιπτώσεις δημιουργίας φάσεων μέσω του μηχανισμού της πυρηνοποίησης είναι ο σχηματισμός φυσαλίδων αερίου ή κρυστάλλων μέσα σε κάποιο υγρό όπως και ο σχηματισμός σταγονιδίων σε υπέρκορους ατμούς. Η μετάβαση από μια φάση  $\alpha$ , στην άλλη φάση  $\beta$  δεν προκύπτει αμέσως τη στιγμή που η ελεύθερη ενέργεια της φάσης  $\beta$  γίνεται χαμηλότερη από εκείνη της φάσης  $\alpha$ . Αντίθετα πρέπει πρώτα μικροί πυρήνες της φάσης  $\beta$  να σχηματιστούν μέσα στην  $\alpha$ . Αυτό το φαινόμενο, η πυρηνοποίηση δηλαδή θραυσμάτων της νέας φάσης, είναι μια πολύ αργή διαδικασία.

Βέβαια από τη στιγμή που παρατηρείται αυτό το πρώτο βήμα, οι πυρήνες της νέας φάσης τείνουν να μεγεθύνονται αρκετά γρήγορα. Εδώ θα ασχοληθούμε με φαινόμενα πυρηνοποίησης όπου νερό και άλλες ενώσεις που βρίσκονται σε αέρια φάση περνάνε στην υγρή ή στερεή φάση. Πρέπει να αναφέρουμε ότι το φαινόμενο μπορεί να καταταχθεί σε κατηγορίες ανάλογα με το είδος των σωματιδίων που συμμετέχουν (Seinfeld and Pandis, 1998). Καλούμε λοιπόν ομογενή την πυρηνοποίηση όπου ατμός πυρηνοποιείται πάνω σε «έμβρυα» που αποτελούνται από μόρια ατμών

και μόνο. Ετερογενή έχουμε όταν η πυρηνοποίηση γίνεται πάνω σε μια ξένη ουσία όπως ένα ιόν ή ένα στερεό σωματίδιο. Επιπλέον ομομοριακή καλούμε την πυρηνοποίηση ανάμεσα σε μόρια της ίδιας ένωσης και ετερομοριακή όταν εμπλέκονται μόρια διαφορετικών χημικών ειδών.

Η πυρηνοποίηση απαντάται στην ατμόσφαιρα μέσω διαφόρων μηχανισμών. Πιο σημαντικοί είναι η πυρηνοποίηση θειικού οξέος και νερού, η πυρηνοποίηση  $H_2SO_4$ ,  $H_2O$  και αμμωνίας ( $NH_3$ ) (Korhonen et al., 1999), και η ιοντική πυρηνοποίηση (Yu and Turco, 2001). Κυρίαρχος μηχανισμός στην ατμόσφαιρα και ο οποίος οδηγεί στον σχηματισμό νέων αερολυμάτων είναι η πυρηνοποίηση στο σύστημα νερού-θειικού οξέος (Kulmala et al., 2000).

Ο μηχανισμός παραγωγής του  $H_2SO_4$  έχει ως εξής

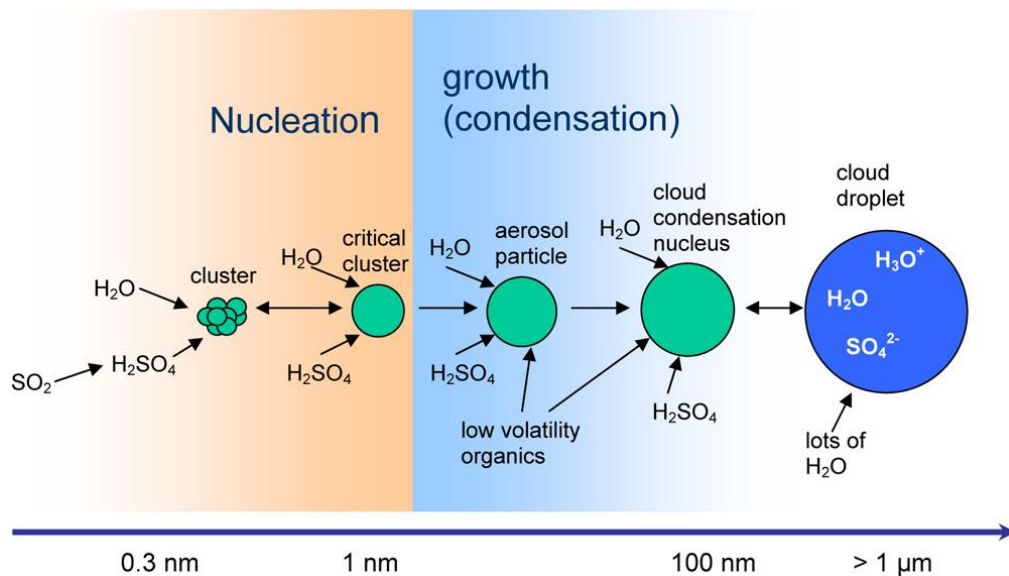


Το  $SO_2$  παράγεται από καύση ορυκτών αλλά και από αντιδράσεις οξειδωσης βιογενών οργανικών θειικών ενώσεων. Η ρίζα υδροξυλίου που συμμετέχει στην παραπάνω αλυσίδα παράγεται κατά την αντίδραση του νερού με το δραστικότερο  $O^1D$  το οποίο με τη σειρά του παράγεται κατά τη διαδικασία φωτοδιάσπασης του όζοντος



όπου παρατηρούμε την αναγκαιότητα της ηλιακής ακτινοβολίας στην όλη διαδικασία.

Το καθαρό  $H_2SO_4$  έχει χαμηλή τάση ατμών σε ατμοσφαιρικές θερμοκρασίες. Η πίεση αυτή μειώνεται επιπλέον στην παρουσία νερού εξαιτίας της μεγάλης ενθαλπίας που ελευθερώνεται όταν αναμειγνύονται οι δύο αυτές ουσίες. Όταν λοιπόν το  $H_2SO_4$  παράγεται από  $SO_2$  στην αέρια φάση, έρχεται εύκολα σε υπέρκορη κατάσταση και αρχίζει να συμπυκνώνεται. Μιας και οι υδρατμοί βρίσκονται παντού στην τροπόσφαιρα, μπορεί να παρατηρηθεί συμπύκνωση των δύο αυτών ουσιών. Αν τώρα τα μόρια του αερίου  $H_2SO_4$  δεν συναντήσουν την επιφάνεια κάποιου προϋπάρχοντος σωματιδίου, ώστε να συμπυκνωθούν εκεί, σχηματίζουν θραύσματα με άλλα μόρια  $H_2SO_4$  και νερού. Αν αυτά τα θραύσματα συνεχίσουν να μεγαλώνουν και υπερπηδήσουν το φράγμα πυρηνοποίησης όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.6, τότε νέα, θερμοδυναμικά σταθερά,



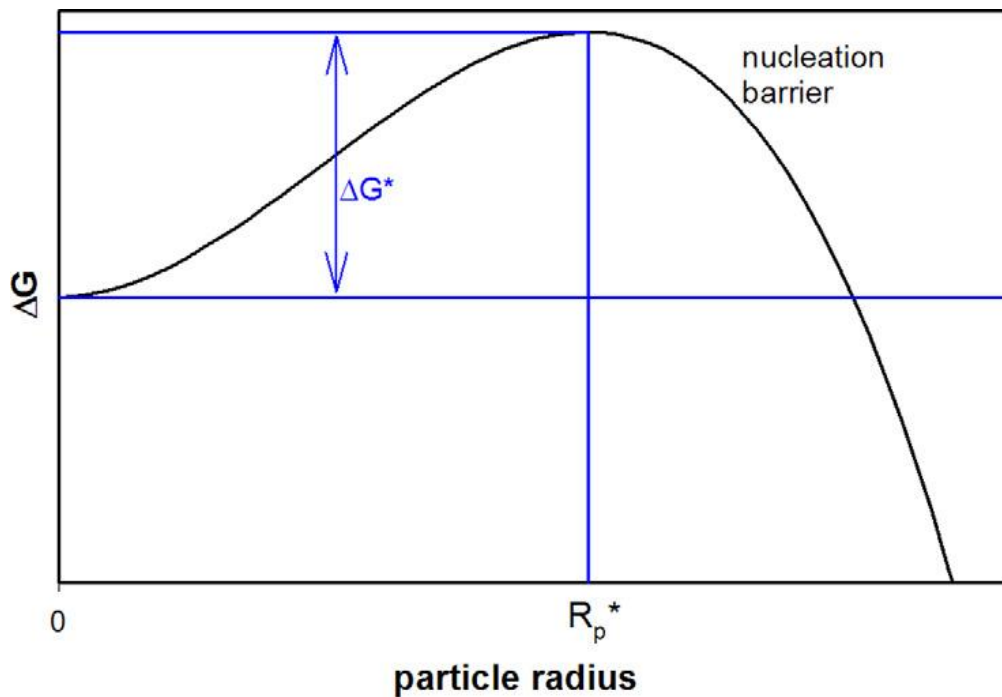
Σχήμα 1.6: Σχηματική αναπαράσταση της ομογενούς πυρηνοποίησης και επιπλέον μεγέθυνσης στο σύστημα  $H_2SO_4 - H_2O$ . Αν τα θραύσματα μεγεθυνθούν αρκετά μπορούν να δράσουν ως πυρήνες συμπύκνωσης νεφών (Cloud Condensation Nuclei-CCN).

σωματίδια σχηματίζονται από την αέρια φάση. Η διαδικασία ονομάζεται δυαδική ομογενής πυρηνοποίηση (Binary Homogenous Nucleation). Δυαδική γιατί συμμετέχουν δύο ουσίες, το νερό και το θειικό οξύ και ομογενής γιατί αρχικά και οι δύο αυτές ενώσεις βρίσκονται στην αέρια φάση, αλλά επιπλέον δεν λαμβάνει μέρος κανένας άλλος καταλύτης, όπως ας πούμε μια ξένη επιφάνεια.

Από την άλλη και η πυρηνοποίηση στην οποία εμπλέκονται ιόντα φαίνεται να είναι μια ιδιαίτερα σημαντική διεργασία (Raes et al., 1986). Το φαινόμενο κατά το οποίο ιόντα δρουν ως πυρήνες συμπύκνωσης χρησιμοποιείται εδώ και δεκαετίες στη σωματιδιακή Φυσική για την ανίχνευση ιονίζουσων ακτινοβολιών στους θαλάμους νέφωσης. Το φορτίο σε αυτή την περίπτωση βοηθά ώστε να σταθεροποιηθεί το θραύσμα καθώς η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση δεν επιτρέπει σε μόρια να εγκαταλείψουν το θραύσμα τόσο εύκολα όσο στην περίπτωση που δεν υπάρχει φορτίο. Η ιοντική πυρηνοποίηση στην ατμόσφαιρα βέβαια είναι μια διεργασία που δεν έχει αποσαφηνισθεί πλήρως.

### 1.3.2 Θεωρία της Πυρηνοποίησης

Η κλασική θεωρία της πυρηνοποίησης που περιγράφει το σχηματισμό των αερολυμάτων διατυπώθηκε πριν περίπου 80 χρόνια. Από τότε έχουν γίνει πολλές αλλαγές κι έχουν εισαχθεί νέα δεδομένα, όμως η κλασική θεωρία ακόμη αποτελεί τη βάση για τη θερμοδυναμική εξήγηση



Σχήμα 1.7: Μεταβολή του  $G$  σε συνάρτηση με τη σωματιδιακή ακτίνα.

της διαδικασίας της πυρηνοποίησης. Επιλέγουμε ως κατάλληλο θερμοδυναμικό δυναμικό την ελεύθερη ενέργεια του Gibbs μιας και όπως προαναφέραμε οι παράμετροι που χρειαζόμαστε είναι η πίεση και η θερμοκρασία που μπορούν εύκολα να μετρηθούν. Ένα κλειστό σύστημα με σταθερή πίεση και θερμοκρασία, βρίσκεται σε ισορροπία όταν το  $G$  είναι ελάχιστο. Θεωρούμε μια ουσία  $A$  με τάση ατμών  $p_A$ . Η τάση ατμών ισορροπίας πάνω σε μια επίπεδη επιφάνεια υγρού  $A$  είναι  $p_A^\infty$ . Εάν η ουσία είναι υπερκορεσμένη στην αέρια φάση ( $p_A > p_A^\infty$ ) και μακριά από κάθε επιφάνεια πάνω στην οποία θα μπορούσαν να συμπυκνωθούν μόρια της αέριας φάσης, τότε το σύστημα είναι μετασταθές και τα μόρια των ατμών θα προτιμήσουν να υποστούν αλλαγή φάσης, αφού έτσι θα ελαττώσουν την τιμή του  $G$  εξαιτίας του χαμηλότερου χημικού δυναμικού του υγρού. Για μια ουσία η θερμοδυναμική της πυρηνοποίησης δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi R_p^3 \frac{kT}{v_l} \ln S + 4\pi R_p^2 \sigma \quad (1.28)$$

Αυτή η εξίσωση δίνει τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs σε συνάρτηση με την ακτίνα  $R_p$  των σωματιδίων που πυρηνοποιούνται. Εδώ  $S$  είναι ο λόγος  $S = \frac{p_A}{p_A^\infty}$ ,  $k$  είναι η σταθερά του Boltzmann,  $T$  είναι η θερμοκρασία,  $v_l$  είναι ο όγκος που καταλαμβάνει κάθε μόριο, και  $\sigma$  είναι η επιφανειακή τάση. Η εξίσωση παριστάνεται γραφικά στο Σχήμα 1.7.

Γενικά η μεταβολή του  $G$  μπορεί να πει κανείς ότι είναι η κινητήριος δύναμη του μηχανισμού της πυρηνοποίησης. Στην αρχή και για μικρές δηλαδή ακτίνες  $R_p$ , ο δεύτερος όρος παίζει

σημαντικό ρόλο. Καθώς σχηματίζεται το σωματίδιο, παράγεται ουσιαστικά μια νέα επιφάνεια ( $A_p = 4\pi R_p^2$ ) με κόστος στην ενέργεια λόγω επιφανειακής τάσης. Στην αρχή αυτή η ενέργεια είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια που κερδίζεται εξαιτίας της αλλαγής από την αέρια στην υγρή φάση κι έτσι για μικρά  $R_p$  παρουσιάζεται στην καμπύλη ένα φράγμα που αποτρέπει το φαινόμενο της πυρηνοποίησης, παρόλο που το σύστημα είναι υπέρκορο στην αέρια φάση. Το μέγιστο του φράγματος εμφανίζεται σε μια κρίσιμη ακτίνα  $R_p^*$ . Όταν ένα θραύσμα αποκτήσει την κρίσιμη ακτίνα είναι πολύ πιθανό να μεγεθυνθεί επιπλέον απορροφώντας κι άλλα αέρια μόρια. Για θραύσματα με μέγεθος μικρότερο από το κρίσιμο μέγεθος είναι πιθανότερο να εξατμιστούν παρά να προσλάβουν και άλλα μόρια. Στις περισσότερες περιπτώσεις αυτά τα θραύσματα καταρρέουν ξανά σε ξεχωριστά μόρια της αέριας φάσης. Υπάρχει όμως στατιστικά η πιθανότητα ένα θραύσμα να συγκεντρώσει τόσα μόρια ώστε να φθάσει την κρίσιμη ακτίνα και να ξεπεράσει το φράγμα.

### 1.3.3 Ρυθμοί Σχηματισμού και Μεγέθυνσης

Τα κρίσιμα θραύσματα που σχηματίζονται σε γεγονότα ατμοσφαιρικής πυρηνοποίησης δεν μπορούν να μετρηθούν ακόμη ποσοτικά καθώς υπάρχει όριο στη διακριτική ικανότητα των οργάνων που πραγματοποιούν τις μετρήσεις. Έτσι δεν είμαστε σε θέση να υπολογίσουμε τον πραγματικό ρυθμό πυρηνοποίησης αλλά μόνο το ρυθμό παραγωγής σωματιδίων κάποιας μεγαλύτερης διαμέτρου  $D$ . Αυτή η διάμετρος ανταποκρίνεται στο διακριτικό όριο της συσκευής που διαθέτουμε.

Ο ρυθμός σχηματισμού σωματιδίων,  $J_D$ , ισούται με τη ροή σωματιδίων από τη διάμετρο  $D$  εξαιτίας της μεγέθυνσής τους. Έτσι έχουμε

$$J_D(t) = \left. \frac{dn(D_p, t)}{dD_p} \right|_D \times \left. \frac{dD_p}{dt} \right|_D \quad (1.29)$$

όπου  $t$  είναι ο χρόνος και  $n(D_p, t)$  είναι η αριθμητική κατανομή μεγέθους των σωματιδίων. Βλέπουμε όμως ότι για να μπορέσουμε να εφαρμόσουμε την παραπάνω σχέση πρέπει να γνωρίζουμε τόσο τη συνάρτηση της σωματιδιακής κατανομής όσο και το ρυθμό μεγέθυνσης των σωματιδίων. Σπάνια όμως γνωρίζουμε όλη αυτή την πληροφορία.

Αντί λοιπόν να προσπαθούμε να υπολογίσουμε τον στιγμιαίο ρυθμό σωματιδιακής παραγωγής  $J_D(t)$ , αναζητούμε το μέσο ρυθμό  $J_D$  σε ένα χρονικό διάστημα  $\Delta t$ . Ο χρόνος αυτός  $\Delta t$  είναι ο χρόνος που διαρκεί ένα περιστατικό σχηματισμού νέων σωματιδίων. Τελικά προκύπτει η σχέση

$$\left. \frac{\Delta N_{D, D_{max}}}{\Delta t} \right|_{obs} = J_D - \left. \frac{\Delta N_{D, D_{max}}}{\Delta t} \right|_{self-coag} - \left. \frac{\Delta N_{D, D_{max}}}{\Delta t} \right|_{coag-scav} - \left. \frac{\Delta N_{D, D_{max}}}{\Delta t} \right|_{transport} \quad (1.30)$$

όπου  $N_{D,D_{max}}$  είναι η ολική αριθμητική συγκέντρωση σωματιδίων στο διάστημα διαμέτρων  $[D, D_{max}]$  και  $D_{max}$  είναι το μέγιστο μέγεθος που μπορούν να φθάσουν τα κρίσιμα θραύσματα εξαιτίας της μεγέθυνσης τους στο χρονικό διάστημα  $\Delta t$ . Ο όρος στο αριστερό μέλος της εξίσωσης είναι η παρατηρούμενη αλλαγή στο  $N_{D,D_{max}}$  μέσα στο διάστημα  $\Delta t$ , και που προκύπτει από μετρήσεις των σωματιδιακών συγκεντρώσεων. Στο δεξί μέλος της εξίσωσης τώρα, ο δεύτερος και τρίτος όρος αντιπροσωπεύουν την απώλεια σωματιδίων στο εύρος  $[D, D_{max}]$  εξαιτίας ομογενούς συσσωμάτωσης (self-coagulation) αλλά και συσσωμάτωσης πάνω σε προϋπάρχοντα μεγαλύτερα σωματίδια (coagulation scavenging). Ο τελευταίος όρος του δεξιού μέλους εκφράζει την επίρρεια που έχουν στο φαινόμενο οι μετακινήσεις αέριων μαζών.

Όταν οι επιπτώσεις τόσο της συμπύκνωσης όσο και της μεταφοράς αερίων μαζών είναι αμελητέες συγκρινόμενες με το σχηματισμό νέων σωματιδίων, τότε αγνοούμε τους όρους που περιγράφουν τις επιπτώσεις αυτές και η παραπάνω σχέση καταλήγει στην

$$J_D \simeq \left. \frac{\Delta N_{D,D_{max}}}{\Delta t} \right|_{obs} \quad (1.31)$$

Τούτη είναι πιθανά η πιο διαδεδομένη εξίσωση για να υπολογισθεί ο ρυθμός σχηματισμού ατμοσφαιρικών σωματιδίων. Η Εξ. (1.31) είναι μια πολύ καλή προσέγγιση της Εξ. (1.30). Παρ' όλ' αυτά μπορεί να οδηγήσει σε υποεκτίμηση του ρυθμού σχηματισμού όταν οι αριθμητικές συγκεντρώσεις είναι πολύ υψηλές ( $> 10^5 \text{ cm}^{-3}$ ).

Για να εκτιμήσουμε το ρυθμό μεγέθυνσης GR των σωματιδίων χρειαζόμαστε πληροφορίες για τη χρονική εξέλιξη της μέσης διαμέτρου των νέων σωματιδίων που προέρχονται από πυρηνοποίηση. Υπολογίζουμε λοιπόν το GR από τη σχέση

$$GR = \frac{\Delta D_m}{\Delta t} \quad (1.32)$$

όπου  $D_m$  είναι η μέση διάμετρος. Η Εξ. (1.32) εφαρμόζεται μόνο όταν δεν παρατηρείται έντονη δραστηριότητα πυρηνοποίησης με νέα σωματίδια να σχηματίζονται συνεχώς, παράλληλα με τη μεγέθυνση τους.

## 1.4 Κίνητρα και Στόχοι

Η μελέτη της συμπεριφοράς και των διακυμάνσεων στις ιδιότητες των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων, προϋποθέτει, όπως διαφαίνεται, την κατά το δυνατόν πιο πλήρη κατανόηση των χαρακτηριστικών της σωματιδιακής κατανομής. Σήμερα έχουμε στη διάθεσή μας διατάξεις που



παρέχουν τη δυνατότητα να παρακολουθούμε, με ικανοποιητική χρονική ανάλυση, τις σωματιδιακές αριθμητικές κατανομές. Μπορούμε λοιπόν παραμετροποιώντας τις πειραματικές κατανομές να ερευνήσουμε για συσχετίσεις με τις συνθήκες που επικρατούν στην ατμόσφαιρα, τόσο στο επίπεδο της αλληλεπίδρασης με την ακτινοβολία όσο και με τη χημεία της ατμόσφαιρας. Από την άλλη είμαστε σε θέση να ερευνήσουμε τα χαρακτηριστικά του φαινομένου του Σχηματισμού Νέων Σωματιδίων (*NPF*) που όπως είδαμε αποτελεί διεργασία κλειδί για το χαρακτηρισμό του ατμοσφαιρικού πληθυσμού.

Στην παρούσα εργασία έχουμε την ευκαιρία να εξετάσουμε τα παραπάνω σε ένα πολύ μεγάλο όγκο δεδομένων, για την ακρίβεια τον μεγαλύτερο αριθμό παρατηρήσεων μέχρι σήμερα, για την περιοχή της Φινοκαλιάς, έναν σημαντικό απομακρυσμένο Σταθμό Παρατηρήσεων που αποτελεί εργαλείο για το χαρακτηρισμό ολόκληρης της περιοχής της Ανατολικής Μεσογείου τόσο από την άποψη της κλιματολογίας όσο και της χημείας (Mihalopoulos et al. (1997); Kouvarakis et al. (2000); Kanakidou et al. (2011)). Η Φινοκαλιά παρέχει μετρήσεις υποβάθρου που κυριαρχούνται από σωματίδια φυσικής προέλευσης αλλά και μετρήσεις όπου αποτυπώνεται η μεταφορά μολυσμένων αερίων μαζών από την Βόρεια και Κεντρική Ευρώπη (Lelieveld et al., 2002), και η επιρροή τους στο σωματιδιακό πληθυσμό.

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι να ανακτηθούν γενικά χαρακτηριστικά για το σωματιδιακό φόρτο της περιοχής και να ελεγχθεί η εποχική και ετήσια διακύμανση τους τόσο όσον αφορά τις κατανομές όσο και τις ολικές ή περιοχικές σωματιδιακές αριθμητικές συγκεντρώσεις. Επίσης θα ελέγξουμε την επίδραση της ιστορίας των αερίων μαζών που καταφθάνουν στην περιοχή στη συμπεριφορά των κατανομών, ώστε, εν τέλει, να κατορθώσουμε να χαρακτηρίσουμε πλήρως τις διεργασίες που διέπουν τη συμπεριφορά τους. Ένας ακόμη στόχος είναι να βελτιώσουμε τις υπάρχουσες στατιστικές τεχνικές παραμετροποίησης της πειραματικής κατανομής των λεπτών σωματιδίων ώστε να έχουμε καλύτερα αποτελέσματα, δηλαδή ελαχιστοποίηση των αβεβαιοτήτων. Έτσι παρέχεται ένα χρήσιμο εργαλείο για να κατορθώσουμε τον τελικό μας σκοπό που είναι η κατά το δυνατόν πιο ενδεδεχής μελέτη και παραμετροποίηση του φαινομένου *NPF* και η αποσαφήνιση της σημαντικότητάς του για τις ατμοσφαιρικές διεργασίες της περιοχής.



# Κεφάλαιο 2

## Υλικά και Μέθοδοι

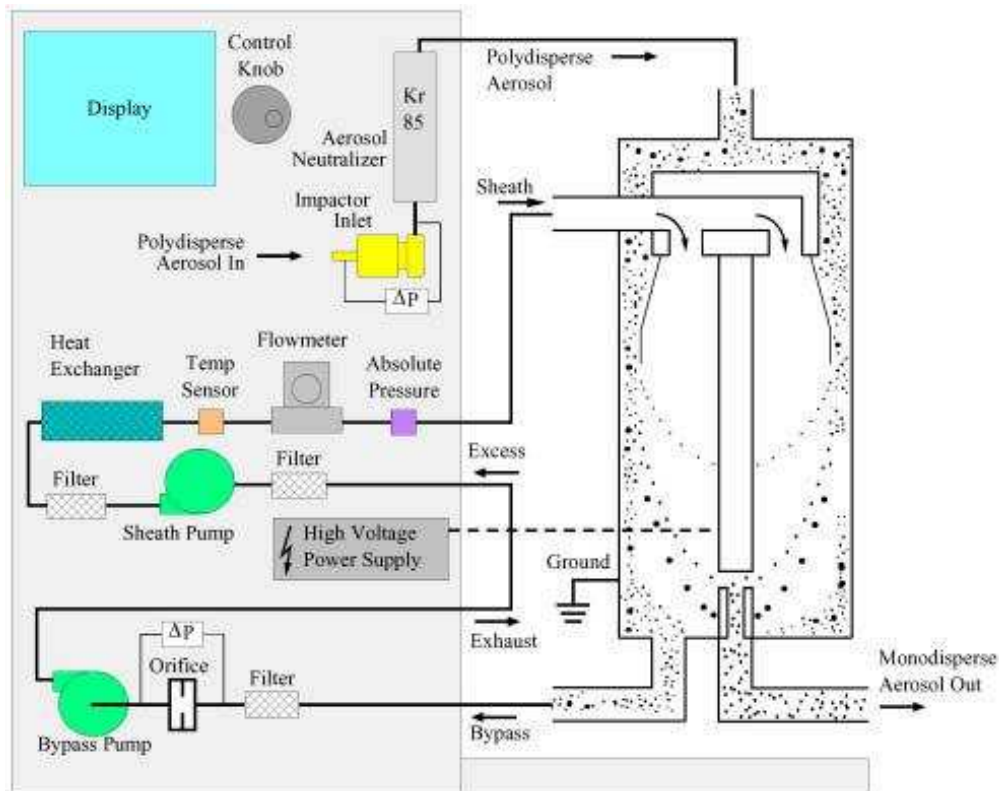
### 2.1 Ο Σταθμός της Φινοκαλιάς

Οι μετρήσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την εκπόνηση αυτής εδώ της εργασίας προέρχονται από το δειγματοληπτικό σταθμό του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών (Ε.ΠΕ.ΧΕ.ΔΙ) του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης. Ο σταθμός βρίσκεται στη Φινοκαλιά Λασηθίου στη βορειοανατολική ακτή της Κρήτης, σε γεωγραφικό πλάτος  $35^{\circ} 20' N$  και γεωγραφικό μήκος  $25^{\circ} 40' E$ . Ο σταθμός είναι παραθαλάσσιος και βρίσκεται σε υψόμετρο  $230m$ . Στην περιοχή υπάρχει ήπια ανθρώπινη δραστηριότητα αγροτικής μόνο φύσης και για μια ακτίνα περίπου  $15km$ . Απέχει περίπου  $70km$  από το μεγαλύτερο αστικό κέντρο της Κρήτης, το Ηράκλειο, ενώ η κοντινότερη κωμόπολη είναι η Νεάπολη και απέχει  $19km$  περίπου.

### 2.2 SMPS-Scanning Mobility Particle Sizer

Η διάταξη SMPS αποτελείται από τη σύζευξη ενός φορτιστή σωματιδίων (Neutralizer), ενός διαφορικού αναλυτή κινητικότητας (Differential Mobility Analyzer - DMA) και ενός συμπυκνωτικού καταμετρητή σωματιδίων (Condensation Particle Counter - CPC). Όλα τα παραπάνω είναι φυσικά συνδεδεμένα με αντλία η οποία εξασφαλίζει συνεχή ροή ατμοσφαιρικού αέρα μέσα από τη διάταξη. Στο Σχήμα 2.1 που ακολουθεί βλέπουμε μια τέτοια διάταξη.

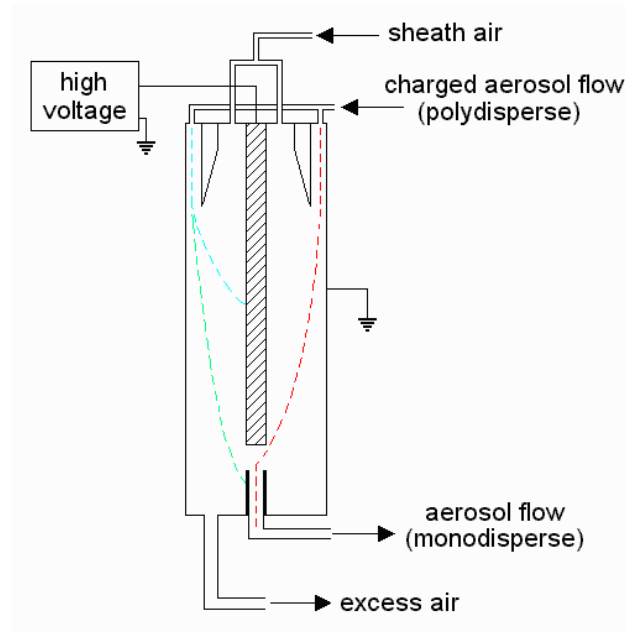
Στο πρώτο στάδιο η αέρια μάζα, αφού περάσει από ένα φίλτρο που κατακρατά τα μεγαλύτερα σωματίδια, διέρχεται από τον φορτιστή σωματιδίων ο οποίος περιέχει μια ραδιενεργό πηγή. Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία, τύπου  $\alpha$  ή  $\beta$ , ιονίζει το διερχόμενο δείγμα με αποτέλεσμα κατά την



Σχήμα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση του Διαφορικού Αναλυτή Σωματιδίων (SMPS), όπου διακρίνονται οι επιμέρους συσκευές που τον απαρτίζουν καθώς και η πορεία του δείγματος διαμέσου του (εικόνα από <http://www.lapat.iag.usp.br/>).

έξοδό του από τη συσκευή, τα σωματίδια που αιωρούνται σε αυτό να έχουν πλέον θετικό ή αρνητικό φορτίο. Στην πραγματικότητα κατά τη διέλευσή τους τα σωματίδια φορτίζονται και ουδετεροποιούνται διαδοχικά έως ότου να επέλθει ισορροπία κατά την οποία ένα ποσοστό μόνο του σωματιδιακού πληθυσμού είναι φορτισμένο. Γνωρίζουμε επίσης ότι στην κατάσταση ισορροπίας η πιθανότητα να έχει φορτίο ένα σωματίδιο αλλά και η τιμή του φορτίου του εξαρτώνται από το μέγεθός του.

Το φορτισμένο αερόλυμα περνάει πλέον στο DMA. Η συσκευή αυτή, που παρουσιάζεται σχηματικά στο Σχήμα 2.2, αποτελείται από δύο ομοαξονικά κυλινδρικά ηλεκτρόδια των οποίων η διαφορά δυναμικού μπορεί να μεταβληθεί. Πέρα από τη ροή του δείγματος (aerosol flow) υπάρχει επίσης και μια φέρουσα ροή (sheath flow) η οποία προσδίδει στο διερχόμενο δείγμα μια συγκεκριμένη ταχύτητα κατά μήκος του DMA. Στη μία άκρη της συσκευής και κάθετα στον άξονά της υπάρχει μια μικρή οπή η οποία επιτρέπει την έξοδο των σωματιδίων. Για δεδομένη διαφορά δυναμικού ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια της συσκευής και με σταθερές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας η διαδρομή των σωματιδίων εξαρτάται μόνο από το φορτίο τους και κατ' επέκταση από το μέγεθός τους.



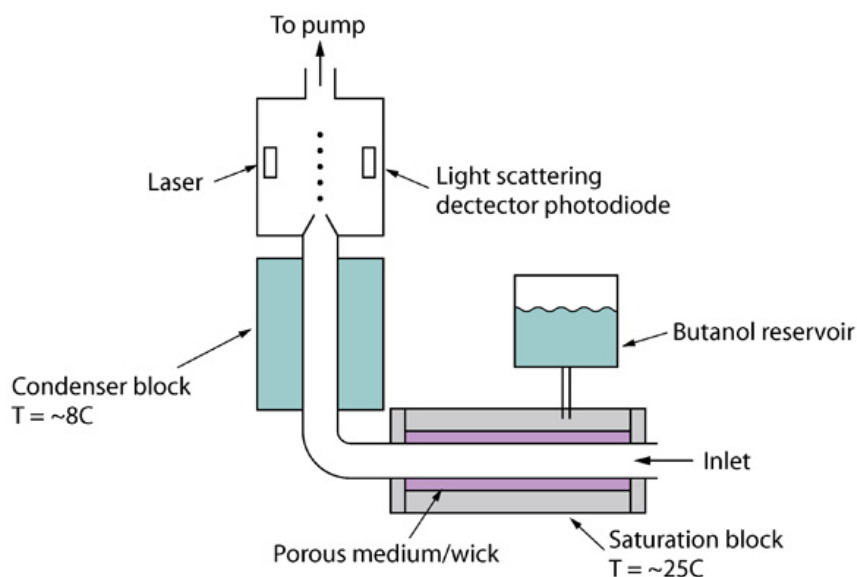
Σχήμα 2.2: Τομή του DMA όπου διακρίνονται τα ομοαξονικά ηλεκτρόδια, η ροή του δείγματος και η έξοδος του από τον αναλυτή ως ένα αερόλυμα με σωματίδια της ίδιας διαμέτρου (εικόνα από <http://www.cac.yorku.ca/>).

Μεταβάλλοντας λοιπόν την τάση ανάμεσα στα ηλεκτρόδια κατορθώνουμε να κατευθύνουμε στην οπή σωματίδια διαφορετικών κάθε φορά διαμέτρων. Έτσι στην έξοδο έχουμε πλέον ένα αερόλυμα με σωματίδια της ίδιας διαμέτρου. Μπορούμε δηλαδή να διαχωρίσουμε τα αερολύματα ανάλογα με το μέγεθός τους και να σαρώσουμε έτσι όλη την περιοχή σωματιδίων που μας ενδιαφέρει.

Μετά την έξοδό του από το DMA το μονομερές πλέον αερόλυμα εισάγεται στον συμπυκνωτικό καταμετρητή (τον οποίο πλέον θα αναφέρουμε ως CPC). Μέσα στο CPC τα σωματίδια αρχικά εισέρχονται σε ένα θάλαμο όπου βρίσκονται θερμοί ατμοί βουτανόλης. Το αερόλυμα συμπαρασύρει τους ατμούς σε έναν επόμενο ψυχρό θάλαμο, όπου εξαιτίας της ψύξης τους, οι ατμοί συμπυκνώνονται πάνω στα αιωρούμενα σωματίδια. Η συμπύκνωση αυτή έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων μέχρι να φθάσουν διαμέτρους της τάξης μερικών μικρομέτρων.

Τα σωματίδια έπειτα από την μεγέθυνσή τους εισέρχονται σε μια οπτική διάταξη για να μετρηθεί ο αριθμός τους. Το ρόλο του μετρητή παίζουν μία δίοδος Laser και μια διάταξη φωτοανιχνευτών. Τα σωματίδια καθώς οδηγούνται κάθετα στη διεύθυνση της δέσμης του Laser, σκεδάζουν το φως της με αποτέλεσμα η διαταραχή αυτή να ανιχνεύεται από τους φωτοδέκτες, να μεταφράζεται σε μετρήσιμο ηλεκτρικό σήμα και έτσι να προσδιορίζεται ο αριθμός των διερ-

χόμενων σωματιδίων. Μια σχηματική αναπαράσταση ενός CPC φαίνεται στο Σχήμα 2.3.



Σχήμα 2.3: Το CPC όπου φαίνονται ο θάλαμος με τους ατμούς βουτανόλης (Saturation Block), ο θάλαμος συμπύκνωσης (Condenser Block), καθώς και η οπτική διάταξη (εικόνα από <http://www.cas.manchester.ac.uk>).

Γνωρίζοντας λοιπόν τη ροή του αερολύματος, την τάση στα ηλεκτρόδια του DMA και τον αριθμό που έχει καταγράψει το CPC μπορούμε να εξάγουμε μια πλήρη περιγραφή της κατανομής του σωματιδιακού πληθυσμού. Το κατώτερο όριο σωματιδιακής διαμέτρου που μπορούν να ανιχνεύσουν τέτοιες διατάξεις βρίσκεται σήμερα στα  $3nm$ . Για τις μετρήσεις που έγιναν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας το κατώτερο όριο ανίχνευσης είναι τα  $10nm$ .

## 2.3 Στατιστική Προσαρμογή Λογαριθμοκανονικών Κατανομών

### 2.3.1 Εισαγωγικά

Η καταγραφή των ατμοσφαιρικών σωματιδιακών κατανομών από τις μετρητικές μας διατάξεις έχει σαν σκοπό την ανάκτηση πληροφοριών που να μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατανόηση των επιπτώσεων του σωματιδιακού πληθυσμού στην ενεργειακή ισορροπία της ατμόσφαιρας κι εν τέλει στο κλίμα, να μπορέσουμε να έχουμε απτά και διαχειρίσιμα μεγέθη ώστε να τα εισάγουμε σε μοντέλα πρόβλεψης, αλλά και για να είμαστε σε θέση να εξάγουμε συμπεράσματα για τον αντίκτυπο των σωματιδιακών πληθυσμών στην ανθρώπινη υγεία (Osunsanya

et al., 2001). Θα πρέπει να είμαστε σε θέση να γνωρίζουμε υπό ποιες συνθήκες και για ποιους λόγους μεταβάλλονται χαρακτηριστικά όπως η μέση διάμετρος, ο πληθυσμός, η συνολική αλλά και περιοχική σωματιδιακή επιφάνεια και μάζα.

Εξαιτίας της υψηλής διαφοροποίησης που παρατηρείται στις ιδιότητες των σωματιδιακών πληθυσμών, τόσο χωρικά όσο και χρονικά, απαιτούνται απλοποιήσεις αλλά και παραμετροποίηση των σωματιδιακών κατανομών. Ένας από τους τρόπους για να πραγματοποιηθεί αυτή η παραμετροποίηση είναι να χρησιμοποιήσουμε την υπέρθεση ενός συνόλου από λογαριθμοκανονικές κατανομές μιας και όπως είδαμε προηγουμένως οι λογαριθμοκανονικές κατανομές προσιδιάζουν με τον καλύτερο τρόπο τις φυσικές μετρούμενες κατανομές των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Η παραμετροποίηση αυτή μας βοηθά να περιγράψουμε τις μετρούμενες κατανομές με όσο λιγότερα μεγέθη γίνεται αλλά και να μπορούμε να συγκρίνουμε απευθείας τις ιδιότητες κατανομών που έχουν μετρηθεί σε διαφορετικά σημεία του πλανήτη, σε διαφορετικές χρονικές στιγμές.

Στη βιβλιογραφία πιο διαδεδομένος τρόπος για να επιτευχθούν τα παραπάνω είναι η εφαρμογή της συνάρτησης πολυλογαριθμοκανονικής κατανομής (Whitby, 1978). Η συνάρτηση της πολυλογαριθμοκανονικής κατανομής εκφράζεται μαθηματικά από τη σχέση

$$f(D_p, \bar{D}_{pg,i}, N_i, \sigma_{g,i}) = \sum_{i=1}^n \frac{N_i}{\sqrt{2\pi} \log(\sigma_{g,i})} \times \exp\left[-\frac{[\log(D_p) - \log(\bar{D}_{pg,i})]^2}{2 \log(\sigma_{g,i})}\right] \quad (2.1)$$

όπου  $D_p$  είναι η διάμετρος ενός σωματιδίου. Εδώ ξανασυναντάμε τα γνωστά μας μεγέθη που χαρακτηρίζουν την κάθε λογαριθμοκανονική κατανομή  $i$ . Η αριθμητική συγκέντρωση  $N_i$  της κατανομής, η γεωμετρική διασπορά  $\sigma_{g,i}$ , και η γεωμετρική μέση διάμετρος  $\bar{D}_{pg,i}$ . Ο αριθμός  $n$  είναι και ο αριθμός της κάθε μεμονωμένης λογαριθμοκανονικής κατανομής. Στο δικό μας πρόβλημα η πειραματικά προσδιορισμένη σωματιδιακή κατανομή στην περιοχή μέχρι το  $1\mu\text{m}$  μπορεί να περιγραφεί από μια έως τρεις λογαριθμοκανονικές κατανομές (Kalivitis et al., 2008). Άρα το μέγιστο για τον αριθμό  $n$  είναι 3 ενώ το ελάχιστο είναι 1.

Βλέπουμε λοιπόν ότι για να περιγράψουμε την πειραματική μας κατανομή οφείλουμε να υπολογίσουμε τις κατάλληλες τιμές για τις τρεις λογαριθμοκανονικές παραμέτρους  $N_i$ ,  $\sigma_{g,i}$  και  $\bar{D}_{pg,i}$  για μία έως τρεις θεωρητικές κατανομές. Μέχρι στιγμής έχουν αναπτυχθεί από άλλες ερευνητικές ομάδες διάφοροι αλγόριθμοι για τη στατιστική προσαρμογή της πολυλογαριθμικής κατανομής σε πειραματικά δεδομένα (π.χ. Hussein et al. (2005); Birmili et al. (2001); Mäkelä et al. (2000)). Κοινό τους χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι χρησιμοποιούν τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων για τη στατιστική προσαρμογή της πολυλογαριθμικής κατανομής. Κάποιοι απαιτούν από τον χρήστη να καθορίσει τον αριθμό  $i$  της λογαριθμοκανονικής συνάρτησης (Mäkelä et al.,

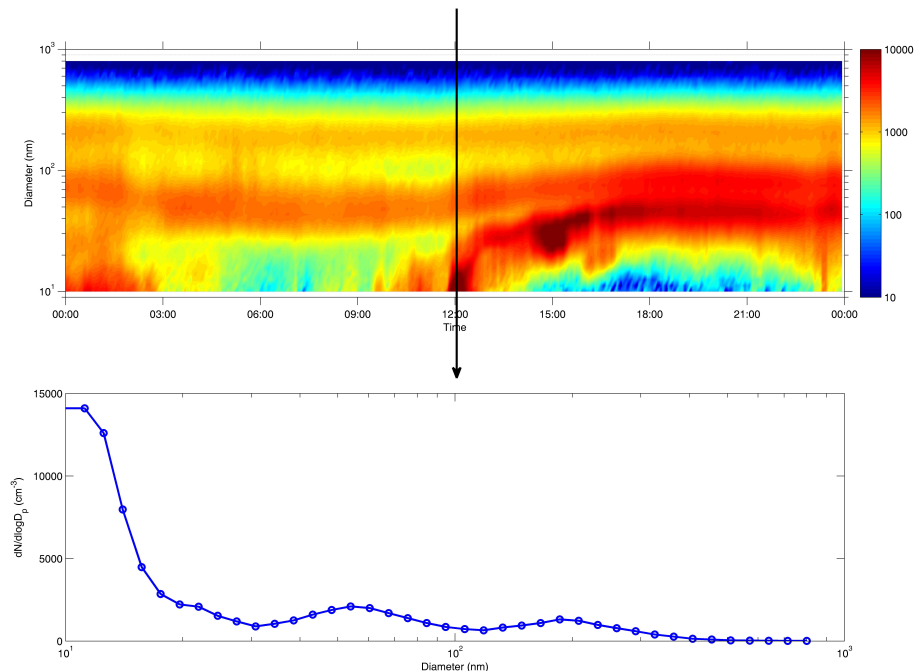
2000) ενώ πιο πρόσφατα αναπτυγμένοι αλγόριθμοι (Hussein et al., 2005) έχουν σχεδιαστεί έτσι ώστε να επιλέγεται αυτόματα ο αριθμός  $i$  των λογαριθμοκανονικών κατανομών.

Η εργασία των Hussein et al. (2005) αποτέλεσε και το κίνητρο για την ανάπτυξη του αλγορίθμου αυτής εδώ της εργασίας. Κίνητρο για αυτό αποτέλεσε το γεγονός ότι αρχικά δεν είχαμε στα χέρια μας υλοποιημένο τον αλγόριθμο σε κώδικα και γι αυτό έπρεπε να τον υλοποιήσουμε. Ο αλγόριθμος των Hussein et al. (2005) με λίγα λόγια δουλεύει ως εξής. Αρχικά, στο πρώτο βήμα, θεωρεί ότι πρέπει να προσαρμόσει τρεις λογαριθμοκανονικές κατανομές. Δηλώνει ένα αρχικό εύρος για τις τρεις παραμέτρους  $N_i$ ,  $\sigma_{g,i}$  και  $D_{pg,i}$  και ξεκινά τις επαναλήψεις μέσα στις καθορισμένες αυτές τιμές για να ανακτήσει τις αρχικές τιμές. Στο δεύτερο βήμα προσαρμόζει τις λογαριθμοκανονικές παραμέτρους ώστε να ελαχιστοποιήσει την απόκλιση του μοντέλου από τα πραγματικά δεδομένα πραγματοποιώντας πλέον επαναλήψεις σε ένα μικρότερο εύρος, γύρω από τις τιμές των  $N_i$ ,  $\sigma_{g,i}$  και  $D_{pg,i}$  που απέκτησε από το προηγούμενο βήμα. Στο τρίτο του βήμα πραγματοποιεί μια αξιολόγηση, με κριτήρια που έχουν δοθεί από τον χρήστη, για το κατά πόσο δύο εφαπτόμενες κατανομές πρέπει να περιγραφούν πλέον από μία καινούρια κατανομή. Σε αυτή την περίπτωση αλλάζει το αρχικό εύρος των δύο πλέον τριάδων παραμέτρων  $N_i$ ,  $\sigma_{g,i}$  και  $D_{pg,i}$  και επανεκκινεί από το πρώτο βήμα. Τέλος εάν έχει καταλήξει σε δύο λογαριθμοκανονικές κατανομές, ως τέταρτο πλέον βήμα, πραγματοποιεί έναν ακόμη έλεγχο για τον αν είναι απαραίτητο να δοκιμάσει μια μόνο λογαριθμοκανονική κατανομή και αν ναι, επιστρέφει στο πρώτο βήμα με μία όμως τριάδα  $N_i$ ,  $\sigma_{g,i}$  και  $D_{pg,i}$  πια.

Ο αλγόριθμος αυτός αξιολογήθηκε συγκρινόμενος με άλλους αλγόριθμους και τα αποτελέσματα ήταν ικανοποιητικά. Όμως μπορούμε να διακρίνουμε κάποια προβλήματα που κατά την άποψή μας απαιτούν βελτιώσεις και γι αυτό εγκαταλείψαμε την υλοποίησή του και στραφήκαμε σε άλλες στατιστικές μεθόδους. Κυρίαρχο είναι το ζήτημα του υπολογιστικού χρόνου. Ο προαναφερθείς αλγόριθμος μοιάζει να απαιτεί αρκετό υπολογιστικό χρόνο μιας και ουσιαστικά, εφαρμόζει τη στατιστική προσαρμογή της λογαριθμοκανονικής κατανομής τρεις φορές για κάθε πειραματική κατανομή. Ακόμα και ο έλεγχος της ποιότητας της προσαρμογής με τα ελάχιστα τετράγωνα είναι μια χρονοβόρα διαδικασία. Κατά δεύτερο, πρόβλημα μπορεί να είναι και ο υποκειμενικός χαρακτήρας των αρχικών υποθέσεων, αλλά και των τιμών ελέγχου, για το εύρος των τριών λογαριθμοκανονικών παραμέτρων  $N_i$ ,  $\sigma_{g,i}$  και  $D_{pg,i}$ . Κάτι τέτοιο σίγουρα περιορίζει την «παγκοσμιότητα» εφαρμογής του αλγορίθμου μιας και δεν μπορεί πχ να λύσει προβλήματα όπου απαιτούνται παραπάνω από τρεις θεωρητικές κατανομές (Birmili et al., 2001). Τέλος δεν είναι σε θέση να ανταποκριθεί με ακρίβεια σε περιπτώσεις όπου από την πειραματική κατανομή λείπουν δεδομένα.



Ο τελευταίος λόγος είναι ουσιαστικά και το δικό μας κίνητρο. Κι αυτό καθώς έχουμε σαν δεδομένο ότι ο αναλυτής *SMPS* μετρά τις σωματιδιακές κατανομές πάνω από τα  $10\text{nm}$ . Είμαστε δηλαδή αναγκασμένοι σε πολλές περιπτώσεις, και φυσικά σε εκείνες που μας ενδιαφέρουν περισσότερο, τα επεισόδια *NPF*, να βλέπουμε μόνο την μισή νεοεμφανιζόμενη πειραματική κατανομή. Το πρόβλημα παρατίθεται στο Σχήμα 2.4. Εδώ στο επάνω γράφημα βλέπουμε την εξέλιξη των πειραματικών σωματιδιακών κατανομών για την 09/08/2008. Παρατηρούμε καθαρά, περίπου στις 09 : 30, να αρχίζει να εμφανίζεται στο Σταθμό της Φινοκαλιάς μια νέα κατανομή σωματιδίων στο όριο της μετρητικής μας ικανότητας, τα  $10\text{nm}$ . Στο κάτω γράφημα παρουσιάζεται η πειραματική κατανομή για την ώρα 12 : 05. Εδώ βλέπουμε καθαρά τη νέα κατανομή στην περιοχή μέχρι τα  $20\text{nm}$ . Δυστυχώς όμως βλέπουμε μόνο το δεξιό της τμήμα, δηλαδή τα μεγαλύτερα μεγέθη, πράγμα που επιβάλλει την χρήση πιο εξελιγμένων στατιστικών τεχνικών για τη βελτιστοποίηση της στατιστικής προσαρμογής μιας λογαριθμοκανονικής κατανομής.



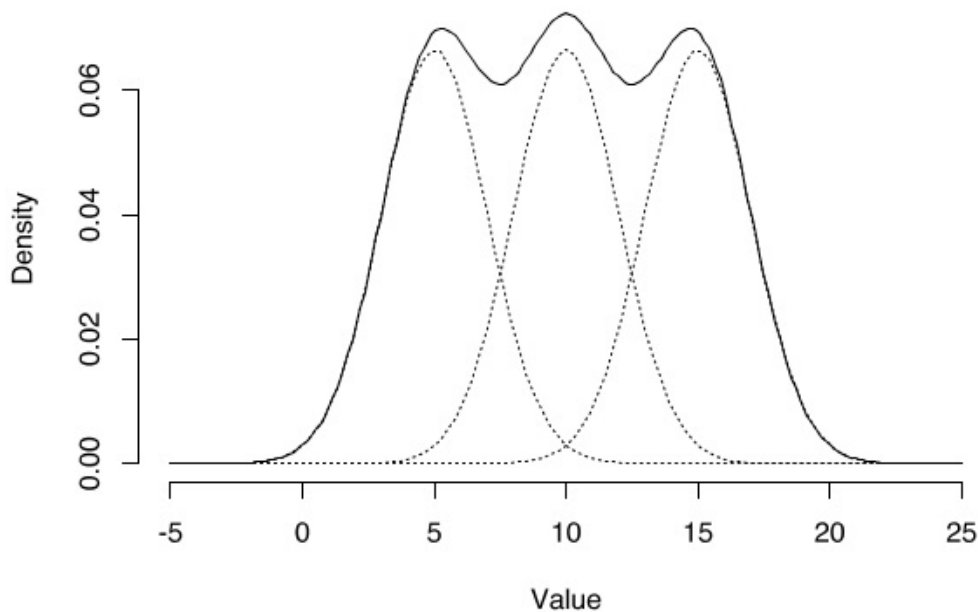
Σχήμα 2.4: Τομή της εξέλιξης της σωματιδιακής κατανομής (09/08/2008). Στο κάτω μέρος παρατηρούμε καθαρά την νεοεμφανιζόμενη πειραματική κατανομή με μόνο τα μεγέθη μεγαλύτερα των  $10\text{nm}$ .

### 2.3.2 Ο Αλγόριθμος Μεγιστοποίησης της Προσδοκίας

Ο αλγόριθμος Μεγιστοποίησης της Προσδοκίας (Expectation Maximization Algorithm (EM)) που διατυπώθηκε για πρώτη φορά από τους Dempster et al. (1977) είναι μια επαναλη-

πτική μέθοδος για τον προσδιορισμό της μέγιστης πιθανοφάνειας (likelihood) για τις εκτιμήσεις παραμέτρων σε ένα στατιστικό μοντέλο. Είναι ιδανικός στις περιπτώσεις όπου το μοντέλο που θέλουμε να εφαρμόσουμε στις παρατηρήσεις μας, περιλαμβάνει «λανθάνουσες μεταβλητές», μεταβλητές δηλαδή που δεν μπορούν να παρατηρηθούν απευθείας, αλλά και όταν έχουμε ελλείψεις στις μεταβλητές που γνωρίζουμε για το υπό μελέτη σύστημα ή στις ίδιες τις παρατηρήσεις μας.

Χρησιμοποιείται δηλαδή σε περιπτώσεις όπου υπάρχουν μη διαθέσιμες τιμές ανάμεσα στα δεδομένα, ή όταν το μοντέλο μπορεί να διατυπωθεί πιο απλά αν υποθέσουμε την ύπαρξη σημείων που δεν έχουν παρατηρηθεί. Τυπική περίπτωση αυτού του είδους του προβλήματος είναι η προσπάθεια στατιστικής προσαρμογής ενός μείγματος μοντέλων σε ένα σύνολο παρατηρήσεων. Ένα τέτοιο παράδειγμα παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.5 όπου βλέπουμε την προσαρμογή ενός μείγματος τριών κανονικών κατανομών, που εμφανίζονται με διακεκομμένες γραμμές, στις πειραματικές παρατηρήσεις. Παρατηρούμε εδώ την απουσία πληροφορίας για την στατιστική προσαρμογή των κανονικών κατανομών μιας και  $\pi_X$  για την μεσαία κατανομή αντιστοιχεί μόνο ένα μικρό τμήμα των παρατηρήσεων. Το εν λόγω παράδειγμα αποτυπώνει ακριβώς και το δικό μας πρόβλημα.



Σχήμα 2.5: Στατιστική προσαρμογή τριών κανονικών κατανομών (διακεκομμένες γραμμές) σε ένα σετ παρατηρήσεων (<http://en.wikipedia.org>).

Όπως αναφέραμε ο EM προσπαθεί να μεγιστοποιήσει την συνάρτηση της πιθανοφάνειας, πράγμα που απαιτεί τον υπολογισμό της παραγώγου της συνάρτησης πιθανοφάνειας ως προς όλες τις άγνωστες τιμές, τόσο τις παραμέτρους του μοντέλου όσο και τις λανθάνουσες μεταβλητές. Συνήθως σε ένα μοντέλο με λανθάνουσες μεταβλητές κάτι τέτοιο δεν είναι εφικτό καθώς το

αποτέλεσμα αυτής της προσπάθειας είναι ένα σύνολο εξισώσεων, όπου για να βρεθεί πχ η λύση για τις παραμέτρους, απαιτούνται οι λύσεις για τις λανθάνουσες μεταβλητές και το αντίθετο. Έντω μεταξύ αντικαθιστώντας, για παράδειγμα στις εξισώσεις για τις παραμέτρους του μοντέλου, τους αγνώστους που είναι οι λανθάνουσες μεταβλητές, με τις εξισώσεις που τις παράγουν, οδηγούμαστε σε εξισώσεις που δεν έχουν λύση.

Ο αλγόριθμος ξεκινά αποδεχόμενος τυχαίες τιμές για το ένα σετ αγνώστων, πχ για τις λανθάνουσες μεταβλητές, και τις τοποθετεί στις εξισώσεις για τις παραμέτρους ώστε να τις λύσει. Έπειτα παίρνει το αποτέλεσμα για να υπολογίσει καλύτερες τιμές για το πρώτο σετ αγνώστων και συνεχίζει με τον ίδιο τρόπο έως ότου οι τιμές που θα προκύψουν να συγκλίνουν σε συγκεκριμένα σημεία. Αν και δεν μοιάζει πολύ πιθανό, τελικά τα αποτελέσματα όντως συγκλίνουν και στα σημεία εκείνα η παράγωγος της συνάρτησης πιθανοφάνειας ισούται με το μηδέν πράγμα που σημαίνει είτε ότι βρισκόμαστε σε κάποιο μέγιστο είτε σε κάποιο σημείο καμψής. Είμαστε φυσικά σε θέση να διακρίνουμε τι από τα δύο συμβαίνει. Έχοντας λοιπόν καταλήξει σε ένα μέγιστο για τη συνάρτηση πιθανοφάνειας εφαρμόζουμε κάποια στατιστικά κριτήρια για τον έλεγχο της ποιότητας της στατιστικής εφαρμογής στην οποία καταλήξαμε.

Συνοψίζουμε για να δούμε και τις μαθηματικές διατυπώσεις των παραπάνω. Δεδομένου ενός στατιστικού μοντέλου που αποτελείται από ένα σύνολο  $X$  παρατηρήσεων, ένα σύνολο λανθάνουσών μεταβλητών  $Z$ , ένα διάνυσμα αγνώστων παραμέτρων  $\theta$ , τη συνάρτηση της πιθανοφάνειας  $L(\theta; X, Z) = p(X, Z|\theta)$ , προσπαθούμε να επιτύχουμε την μέγιστη εκτίμηση πιθανοφάνειας ( $MLE$ ). Αυτό επιτυγχάνεται εφαρμόζοντας επαναλήψεις των δύο παρακάτω βημάτων:

- Προσδοκία (Expectation Step): Επιλογή τυχαίων τιμών για τις παραμέτρους  $\theta$  και υπολογισμός της αναμενόμενης τιμής του λογαρίθμου της συνάρτησης πιθανοφάνειας ( $\log L$  ή  $LL$ ) με δεδομένα τα  $X$  υπό τις τρέχουσες μεταβλητές  $\theta^t$

$$Q(\theta|\theta^{(t)}) = E_{Z|X, \theta^t}[\log L(\theta; X, Z)] \quad (2.2)$$

- Μεγιστοποίηση (Maximization Step): Εύρεση της παραμέτρου που μεγιστοποιεί την ποσότητα

$$\theta^{(t+1)} = \arg_{\theta} \max Q(\theta|\theta^{(t)}) \quad (2.3)$$

### 2.3.3 Το κριτήριο Akaike

Το κριτήριο πληροφορίας του Akaike αποτελεί μέτρο της σχετικής ποιότητας ενός στατιστικού μοντέλου για ένα συγκεκριμένο σύνολο δεδομένων. Είναι δηλαδή ένας από τους τρόπους για την επιλογή κάποιου μοντέλου που προσπαθεί να περιγράψει τις παρατηρήσεις μας. Πραγματεύεται και αποτελεί μέτρο της τομής ανάμεσα στην ποιότητα της στατιστικής προσαρμογής και την πολυπλοκότητα του προσαρμοζόμενου μοντέλου. Στη γενική του διατύπωση δίνεται από τη σχέση

$$AIC = 2k - 2 \ln(L) \quad (2.4)$$

όπου  $k$  είναι ο αριθμός των παραμέτρων του προσαρμοσμένου στατιστικού μοντέλου και  $L$  είναι η μεγιστοποιημένη τιμή της συνάρτησης πιθανοφάνειας για το μοντέλο.

Με δεδομένο ένα σύνολο από υποψήφια μοντέλα για τις παρατηρήσεις μας, το προτιμώμενο μοντέλο είναι εκείνο με την ελάχιστη τιμή για το  $AIC$ . Ως εκ τούτου το κριτήριο δεν επιβραβεύει απλώς την ποιότητα της στατιστικής προσαρμογής αλλά εισάγει και μια ποινή η οποία είναι μια αύξουσα συνάρτηση του αριθμού των εκτιμώμενων παραμέτρων. Η ποινή αυτή αποτρέπει την «υπερπροσαρμογή», πράγμα που φυσικά κι εμείς θέλουμε να αποφύγουμε. Κι αυτό καθώς κατά την υπερπροσαρμογή, το μοντέλο αυξάνει τον αριθμό των παραμέτρων ώστε να βελτιώσει την ποιότητα της στατιστικής προσαρμογής, ανεξάρτητα από το αν είναι εδώ τόσες και οι πραγματικές παράμετροι που παράγουν τα δεδομένα μας. Έχουμε λοιπόν φαινόμενα, όπου τυχαίος θόρυβος, που ενδεχομένως να οφείλεται στην πειραματική μας διάταξη, εμφανίζεται από το μοντέλο μας σαν μέρος της κατανομής και επομένως πρέπει να προβλεφθούν παράμετροι γι αυτόν.

### 2.3.4 Ο αλγόριθμος k-means.

Ο αλγόριθμος k-means (MacQueen, 1967) αποτελεί μια τυπική μέθοδο διανυσματικού κβαντισμού, που σαν σκοπό έχει την ομαδοποίηση παρατηρήσεων σε έναν αριθμό  $k$  ομάδων. Σαν κριτήριο για να τοποθετήσει ένα αντικείμενο, δηλαδή μια παρατήρηση, σε μία από τις  $k$  ομάδες χρησιμοποιεί την μεταξύ τους ευκλείδια απόσταση. Δεδομένου ενός συνόλου παρατηρήσεων  $(x_1, x_2, \dots, x_n)$  όπου κάθε παρατήρηση αποτελεί ένα διάνυσμα ο  $k$ -means έχει ως στόχο να χωρίσει τις παρατηρήσεις αυτές σε  $k$  ομάδες  $S = \{S_1, S_2, \dots, S_k\}$  ώστε να ελαχιστοποιείται τα ελάχιστα τετράγωνα κάθε ομάδας:

$$\operatorname{arg\,smin} \sum_{i=1}^k \sum_{x_j \in S_i} \|x_j - m_i\|^2 \quad (2.5)$$

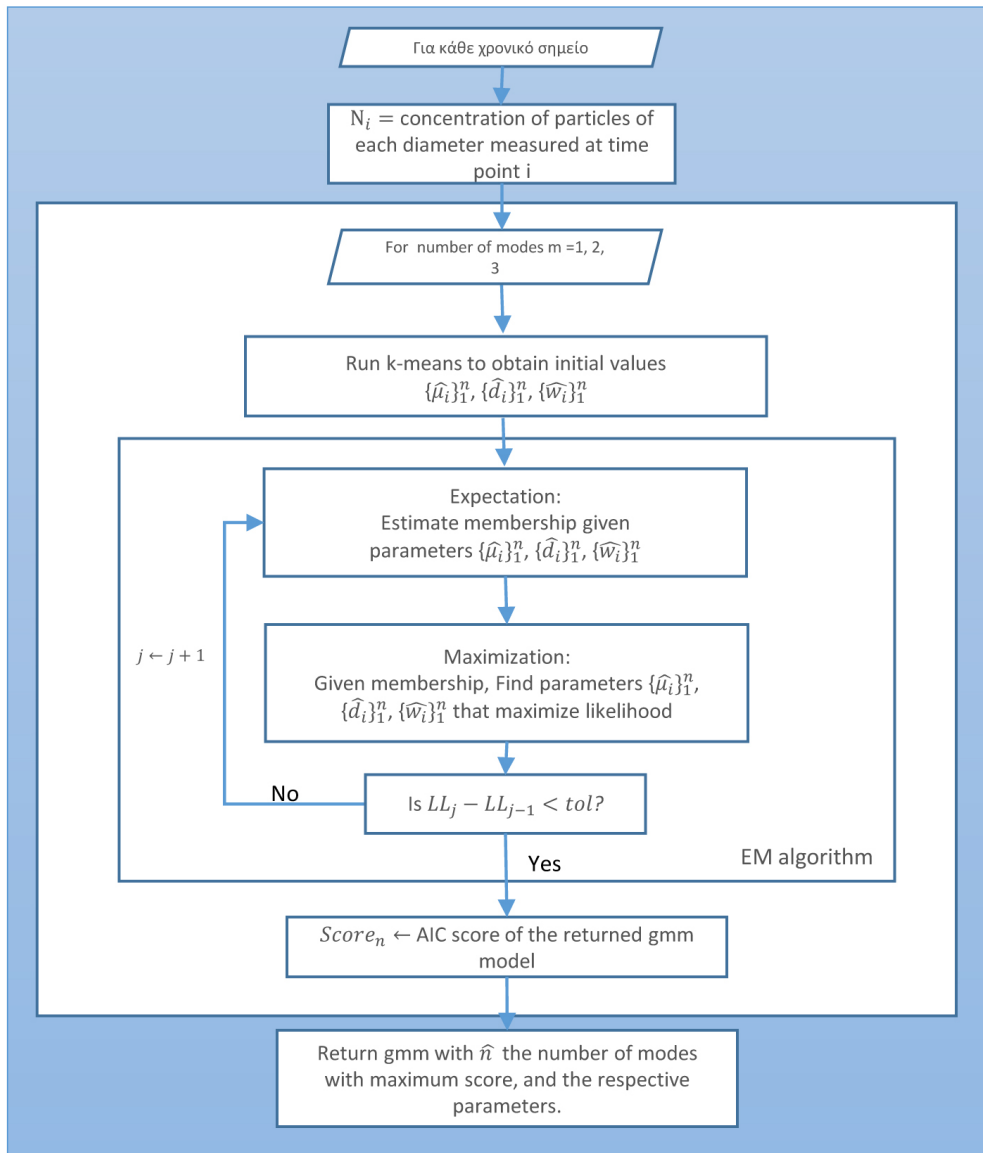
όπου  $m_i$  είναι η μέση τιμή των σημείων της ομάδας  $S_i$  που πλέον θα αποκαλούμε κεντροειδές της ομάδας. Ο αλγόριθμος χρησιμοποιεί επαναληπτική τεχνική που αποτελείται από δυο βήματα (MacKay, 2003), έως ότου να συγκλίνει.

### 2.3.5 Ο Νέος Αλγόριθμος

Με σκοπό τη στατιστική προσαρμογή λογαριθμοκανονικών κατανομών και για να αποφύγουμε την εμφάνιση των προβλημάτων που αναφέραμε στο τέλος της παραγράφου 2.3.1 προχωρήσαμε στην ανάπτυξη ενός αλγορίθμου που συνδυάζει τους δύο αλγόριθμους των παραγράφων 2.3.2 και 2.3.4, του  $k$ -means και του EM. Στο σημείο αυτό καλό είναι να συνοψίσουμε τη φύση του προβλήματός μας συνοδευόμενο από την προτεινόμενη λύση μέσω της χρήσης του αλγορίθμου EM.

- Τα δεδομένα μας προέρχονται από ένα μείγμα μιας, δύο ή τριών κατανομών
- Δεν γνωρίζουμε τον αριθμό των κατανομών από πριν
- Ο μέγιστος αριθμός κατανομών εξασφαλίζει πάντα καλύτερη στατιστική προσαρμογή (overfitting)
- Υπάρχουν σημεία στην πειραματική κατανομή που δεν είμαστε σε θέση να γνωρίζουμε
- \* Ανακτούμε τον αριθμό των κατανομών μέσω του k-means, πχ  $m = 2$
- \* Θέλουμε να μεγιστοποιήσουμε την ποσότητα  $P(x_i | \{d_{pg,i}\}_1^n, \{\hat{\sigma}_{g,i}\}_1^n, \{\hat{N}_i\}_1^n)$
- \* EM Algorithm:
  1. Expectation Step: Μαντεύουμε το  $d_{pg,i}$
  2. Maximization Step: Υπολογίζουμε την MLE για τα  $\{\hat{\sigma}_{g,i}\}_1^n, \{\hat{N}_i\}_1^n$
  3. Επαναλαμβάνουμε μέχρι ο αλγόριθμος να συγκλίνει

Ο νέος αλγόριθμος δουλεύει όπως περιγράφεται στο διάγραμμα ροής του σχήματος 2.6. Στο πρώτο βήμα και αφού έχουμε φέρει τα δεδομένα μας στην κατάλληλη μορφή, εφαρμόζουμε στη σωματιδιακή κατανομή τον k-means. Από τον k-means επιστρέφεται ένα σετ από τρεις,



Σχήμα 2.6: Διάγραμμα ροής που περιγράφει τον τρόπο λειτουργίας του Νέου Αλγόριθμου.

έξι και εννέα μεταβλητές μιας και του επιβάλουμε να κατηγοριοποιήσει τα δεδομένα για μια, δύο και τρεις ομάδες αντίστοιχα. Έτσι έχουμε στα χέρια μας αρχικές τιμές των  $d_{pg,i}$ ,  $\sigma_{g,i}$  και  $N_i$  για να εισάγουμε στον αλγόριθμο EM. Στο δεύτερο βήμα οι αρχικές αυτές τιμές μπαίνουν στον αλγόριθμο EM. Αρχικά εξετάζεται η περίπτωση να υπάρχει μία σωματιδιακή κατανομή. Ο αλγόριθμος εκτελεί τα βήματα Προσδοκίας και Μεγιστοποίησης  $j$  φορές και έπειτα από έναν αριθμό επαναλήψεων συγκλίνει. Έχουμε ορίσει ως μέγιστο αριθμό επαναλήψεων των βημάτων αυτών το 1000. Ο αλγόριθμος βγαίνει από αυτή τη διαδικασία όταν η τιμή για τη συνάρτηση του φυσικού λογαρίθμου της συνάρτησης της πιθανοφάνειας  $LL_j$  έχει διαφορά από την τιμή της στην προηγούμενη επανάληψη  $LL_{j-1}$  μικρότερη από μια τιμή ανοχής  $tol$  που έχουμε ορίσει από την αρχή όπως φαίνεται στην εξίσωση 2.6.

$$LL_j - LL_{j-1} < tol \quad (2.6)$$

Η διαδικασία επαναλαμβάνεται με τις αρχικές τιμές που είχαμε αποκτήσει στο πρώτο βήμα για δύο και για τρεις κατανομές. Στο επόμενο και τελευταίο βήμα υπολογίζεται η τιμή για το κριτήριο του *Akaike*,  $AIC1$ ,  $AIC2$  και  $AIC3$  για κάθε μια από τις περιπτώσεις. Υπολογίζουμε δηλαδή τρεις τιμές, για μια, δύο ή τρεις στατιστικά προσαρμοσμένες κατανομές. Ο αλγόριθμος συγκρίνει τις τιμές υπολογίζοντας τους λόγους  $Score1$  και  $Score2$  των εξισώσεων 2.7 και 2.8 και καταλήγει στον βέλτιστο αριθμό κατανομών.

$$Score1 = \frac{AIC1}{AIC2} \quad (2.7)$$

$$Score2 = \frac{AIC2}{AIC3} \quad (2.8)$$



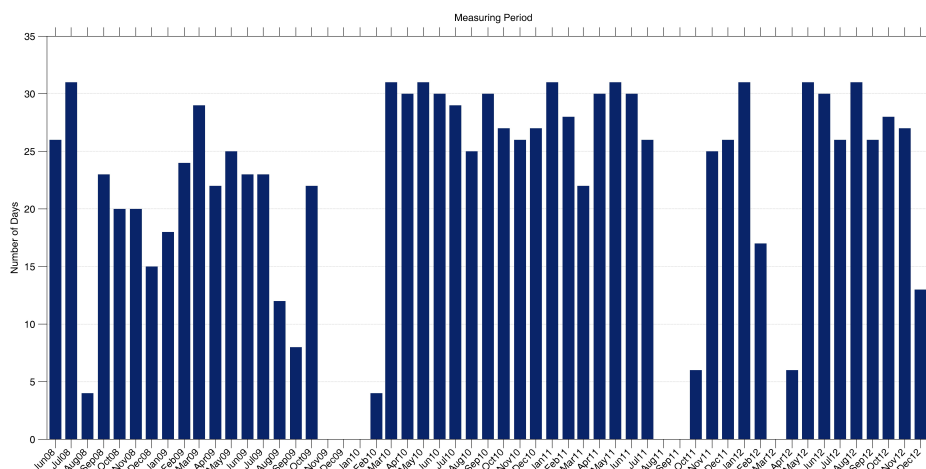


# Κεφάλαιο 3

## Ανάλυση

### 3.1 Σωματιδιακές Κατανομές στη Φινοκαλιά

Σε ετούτη τη μελέτη χρησιμοποιήσαμε δεδομένα από τον αναλυτή SMPS κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του στη Φινοκαλιά από την 05/06/2008 μέχρι την 13/12/2012. Συνολικά στο διάστημα αυτό κρατήσαμε ως αξιοποιήσιμα, δεδομένα από 1154 ημέρες, από το σύνολο των 1573 ημερών αυτού του χρονικού διαστήματος. Δεδομένου ότι κάθε ημέρα μετρούμε μία κατανομή κάθε 5 λεπτά, έχουμε στη διάθεσή μας 288 κατανομές για κάθε μέρα. Στο ραβδόγραμμα του σχήματος 3.1 αποτυπώνουμε με σαφήνεια τη διαθεσιμότητα δεδομένων μέσα στην υπό μελέτη χρονική περίοδο. Οι περιοχές χωρίς δεδομένα αποδίδονται σε περιόδους όπου ο αναλυτής SMPS δεν λειτουργούσε είτε λόγω βλάβης είτε λόγω εργασιών συντήρησης ή βαθμονόμησης.



Σχήμα 3.1: Τα διαθέσιμα δεδομένα από το σταθμό της Φινοκαλιάς για την υπό μελέτη χρονική περίοδο από 05/06/2008 έως 13/12/2012

Πίνακας 3.1: Στατιστικά των ολικών και περιοχικών συγκεντρώσεων αερολυμάτων για την περίοδο μετρήσεων στη Φινοκαλιά

Περιοχή	Unit	Mean	Median	$\sigma$	$\mu_5$	$\mu_{16}$	$\mu_{84}$	$\mu_{95}$
$N_T$	$cm^{-3}$	2353.64	2097.56	1332.16	753.97	1193.30	3464.41	4728.17
$N_{Nuc}$	$cm^{-3}$	124.41	35.55	384.98	1.51	6.09	164.83	460.14
$N_{Ait}$	$cm^{-3}$	1266.07	1013.70	964.75	371.05	567.60	1872.34	3057.08
$N_{Acc}$	$cm^{-3}$	992.24	879.05	600.42	232.31	412.26	1603.66	2089.97
$S_T$	$\mu m^2 cm^{-3}$	146.01	133.07	132.59	36.76	64.86	227.40	294.31
$S_{Nuc}$	$\mu m^2 cm^{-3}$	0.10	0.03	0.27	0.002	0.01	0.13	0.35
$S_{Ait}$	$\mu m^2 cm^{-3}$	15.82	13.14	36.15	3.81	6.73	23.70	35.57
$S_{Acc}$	$\mu m^2 cm^{-3}$	130.95	116.84	115.52	31.01	55.10	207.42	274.45
$V_T$	$\mu m^3 cm^{-3}$	6.15	5.41	4.71	1.50	2.59	9.69	13.17
$V_{Nuc}$	$\mu m^3 cm^{-3}$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$V_{Ait}$	$\mu m^3 cm^{-3}$	0.19	0.16	0.44	0.04	0.08	0.29	0.43
$V_{Acc}$	$\mu m^3 cm^{-3}$	6.54	5.22	70.77	1.42	2.48	9.48	12.94

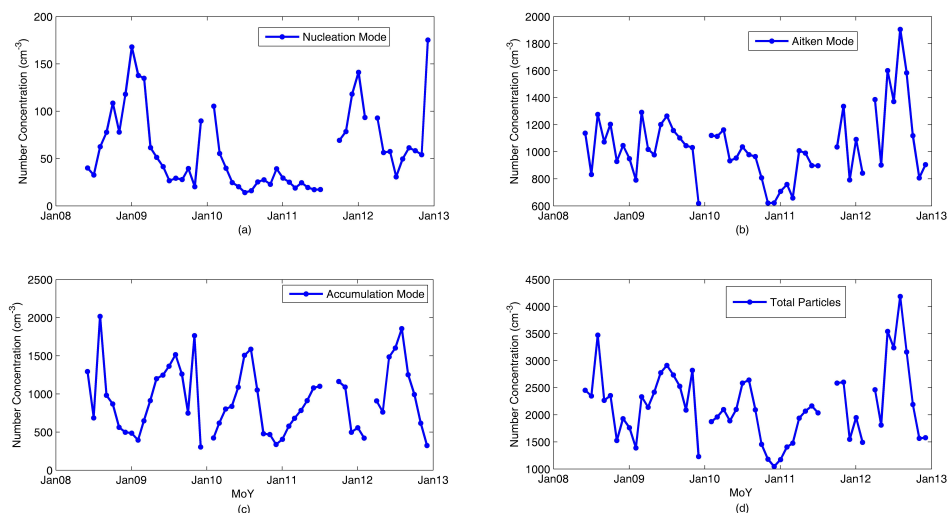
### 3.1.1 Συγκεντρώσεις και Στατιστικά

Από το σύνολο των διαθέσιμων αριθμητικών κατανομών  $n_N(D_p)$  και με κατάλληλη ολοκλήρωση μπορούμε να ανακτήσουμε τις αριθμητικές σωματιδιακές συγκεντρώσεις για κάθε μια από τις περιοχές διαμέτρων. Σε αυτή την εργασία ορίζουμε ως περιοχή πυρηνοποίησης, την περιοχή σωματιδιακών διαμέτρων από τα  $10nm$  έως τα  $20nm$ , από τα  $20nm$  έως τα  $100nm$  ορίζουμε την περιοχή Aitken, ενώ ως περιοχή συσσώρευσης ορίζουμε τις διαμέτρους από τα  $100nm$  μέχρι τα  $800nm$ . Επιπλέον από τις κατανομές επιφάνειας  $n_S(D_p)$  και όγκου  $n_V(D_p)$ , οι οποίες όπως είδαμε μπορούν να προκύψουν από τις αριθμητικές κατανομές  $n_N(D_p)$ , επίσης με ολοκλήρωση υπολογίζουμε τη συνολική επιφάνεια και όγκο ανά περιοχή διαμέτρων. Τα αποτελέσματα για το σύνολο της περιόδου παρατίθενται στον Πίνακα 3.1.

Η αριθμητική μέση τιμή για τον σωματιδιακό πληθυσμό  $N_T$  υπολογίστηκε σε  $2353.65 \pm 1332.17 cm^{-3}$ , για τη σωματιδιακή επιφάνεια σε  $S_T$   $146.01 \pm 132.59 \mu m^2 cm^{-3}$  και για τον όγκο σε  $V_T$   $6.15 \pm 4.71 \mu m^3 cm^{-3}$  όπου το σύμβολο  $\pm$  ακολουθείται από την τυπική απόκλιση κάθε υπολογισμού.

Για να έχουμε μια καλύτερη ματιά στη συμπεριφορά των σωματιδιακών συγκεντρώσεων

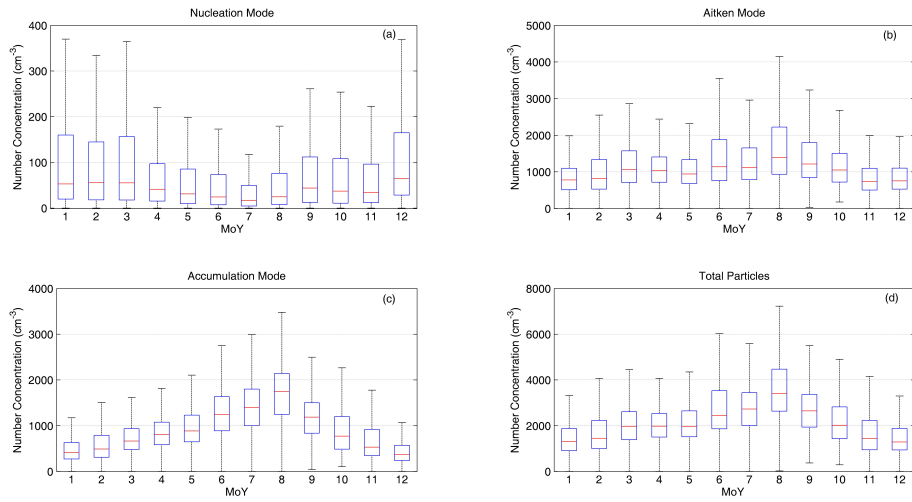
υπολογίσαμε επίσης τις μέσες τιμές αλλά και τις διαμέσους για κάθε μήνα μετρήσεων με τα αποτελέσματα να φαίνονται στο σχήμα 3.2. Από το σχήμα 3.2 αρχίζει να διαφαίνεται ένας ετήσιος κύκλος για τις μηνιαίες διαμέσους τιμές των σωματιδιακών συγκεντρώσεων. Συγκεκριμένα για την περιοχή Πυρηνοποίησης παρατηρούμε μέγιστες συγκεντρώσεις κατά τους χειμερινούς μήνες ενώ για τις περιοχές Aitken και Συσσώρευσης βλέπουμε αντίστροφη διακύμανση με μέγιστα κατά τους καλοκαιρινούς μήνες. Η ίδια συμπεριφορά επαναλαμβάνεται και για τον συνολικό σωματιδιακό πληθυσμό.



Σχήμα 3.2: Διακύμανση των μηνιαίων διαμέσων τιμών των αριθμητικών συγκεντρώσεων για τις περιοχές (a) Πυρηνοποίησης, (b) Aitken, (c) Συσσώρευσης και (d) συνολικών σωματιδίων

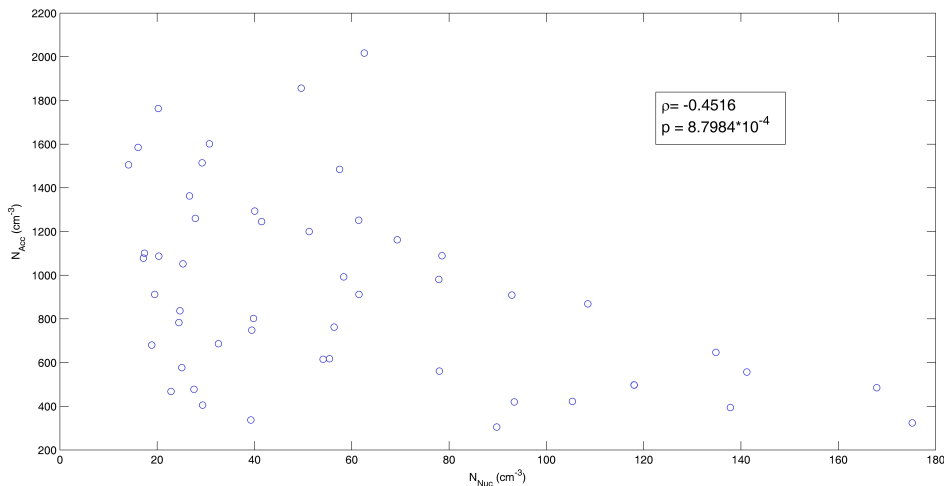
Ορμώμενοι λοιπόν από το σχήμα 3.2 και για να μπορέσουμε να έχουμε μια πιο καθαρή εικόνα της ετήσιας διακύμανσης του σωματιδιακού πληθυσμού στη Φινοκαλιά, υπολογίσαμε τις μέσες και διαμέσους τιμές αφού πρώτα ομαδοποιήσαμε όλες τις ημέρες του κάθε μήνα από όλα τα έτη των μετρήσεων. Έτσι επίσης αποφεύγουμε και τα κενά σε δεδομένα που εμφανίζονται στο Σχήμα 3.2. Προκύπτει λοιπόν το Σχήμα 3.3 όπου πλέον αποτυπώνεται με σαφήνεια ο ετήσιος κύκλος των συγκεντρώσεων για κάθε περιοχή μεγεθών του σωματιδιακού πληθυσμού. Στο Σχήμα 3.3 η κόκκινη γραμμή αποτυπώνει τη διάμεσο τιμή, τα άνω και κάτω όρια των κουτιών το 75ο και 25ο εκατοστημόριο αντίστοιχα και τα «whiskers» τις μέγιστες και ελάχιστες τιμές που όμως δεν αποτελούν ακραίες τιμές. Στο Σχήμα 3.3 φαίνονται καθαρά οι ελάχιστες τιμές κατά τους καλοκαιρινούς μήνες, και ιδιαίτερα τον Ιούλιο για την περιοχή Πυρηνοποίησης και η αντίστροφη συμπεριφορά για τις άλλες περιοχές.

Έχοντας κατά νου λοιπόν ότι τα δεδομένα μας, και πιο συγκεκριμένα οι συγκεντρώσεις για την περιοχή Πυρηνοποίησης ( $N_{Nuc}$ ) και για την περιοχή Συσσώρευσης ( $N_{Acc}$ ) παρουσιάζουν



Σχήμα 3.3: Ο ετήσιος κύκλος για τις σωματιδιακές συγκεντρώσεις στις περιοχές (a) Πυρηνοποίησης, (b) Aitken, (c) Συσσώρευσης και (d) συνολικών σωματιδίων

αυτή την αντίστροφη συμπεριφορά, επόμενο βήμα ήταν να εξετάσουμε τη συσχέτισή τους και να δούμε αν αυτή είναι στατιστικά σημαντική. Στο Σχήμα 3.4 παρατηρούμε ότι για υψηλές τιμές στη συγκέντρωση  $N_{Acc}$  αντιστοιχούν οι χαμηλές τιμές για την  $N_{Nuc}$ .



Σχήμα 3.4: Διασπορά των μηνιαίων διάμεσων τιμών για τις συγκεντρώσεις  $N_{Nuc}$  και  $N_{Acc}$

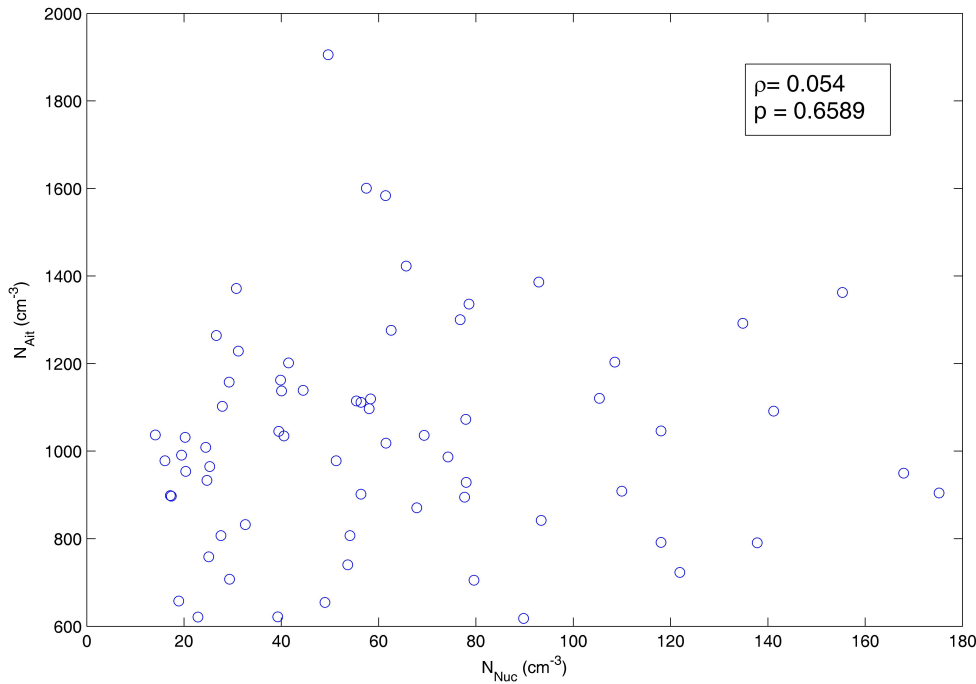
Υπολογίσαμε λοιπόν τον συντελεστή συσχέτισης του Pearson  $\rho$  και βρέθηκε ίσος με  $-0.45$  περίπου. Για να εξετάσουμε αν είναι στατιστικά σημαντική αυτή η συσχέτιση υπολογίσαμε την μεταβλητή  $p$  ( $p$ -value) και βρέθηκε ίση με  $8.7984 \cdot 10^{-4}$ , μικρότερη δηλαδή από την τιμή  $p = 0.05$  που θέτουμε σαν όριο και κάτω από την οποία η συσχέτιση ανάμεσα στις δύο μεταβλητές δεν μπορεί να οφείλεται μόνο σε τύχη. Τα αποτελέσματα αυτά μας οδηγούν στο συμπέρασμα πως

υπάρχει συσχέτιση ανάμεσα στις συγκεντρώσεις, τέτοια ώστε για μεγάλες τιμές του  $N_{Acc}$  να παρατηρούνται μικρές τιμές για το  $N_{Nuc}$ . Κάτι το οποίο βέβαια περιμέναμε καθώς τα σωματίδια στην περιοχή Συσσώρευσης απομακρύνουν αποτελεσματικότερα τα μικρά σωματίδια μιας και συσσωματώνονται με αυτά στην ατμόσφαιρα.

Ένας ακόμη παράγοντας που πιστοποιεί την συσχέτιση αυτή, διαφαίνεται παρατηρώντας το Σχήμα 3.3. Βλέπουμε εδώ πως οι μήνες όπου παρουσιάζονται οι μέγιστες συγκεντρώσεις για τα σωματίδια της περιοχής Πυρηνοποίησης συνοδεύονται και από μεγάλες τιμές για την τυπική απόκλιση των μετρήσεων. Η παρατήρηση αυτή μαρτυρά την επεισοδιακή φύση αυτών των μέγιστων τιμών, ότι απαντώνται δηλαδή κατά τη διάρκεια επεισοδίων  $NPF$ . Η άποψη αυτή ενισχύεται από το γεγονός ότι στην περιοχή της Φινοκαλίας δεν έχουμε τοπικές πηγές καύσεων ή αστικών ρύπων που να συνεισφέρουν σημαντικά στην περιοχή Πυρηνοποίησης. Από την άλλη τα σωματίδια στην περιοχή Συσσώρευσης παρέχουν την κατάλληλη επιφάνεια ώστε να απορροφήσουν αποτελεσματικά τις πρόδρομες αέριες ενώσεις καθιστώντας την πυρηνοποίηση λιγότερο πιθανή.

Η παρατήρηση αυτή μας ώθησε να ελέγξουμε και τη συσχέτιση ανάμεσα στις συγκεντρώσεις των σωματιδίων της περιοχής πυρηνοποίησης ( $N_{Nuc}$ ) με εκείνες των σωματιδίων στην περιοχή Aitken ( $N_{Ait}$ ). Αρχικά χρησιμοποιήσαμε κι εδώ τις μηνιαίες διάμεσες τιμές. Το αποτέλεσμα όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.5 δεν μας δίνει καμία συσχέτιση ανάμεσα στις δύο συγκεντρώσεις. Ο συντελεστής  $\rho$  είναι πολύ χαμηλός, ίσως με 0.054. Εδώ ενδεχομένως θα περίμενε κανείς μια κάποια συσχέτιση ανάμεσα στα δύο μεγέθη και μάλιστα θετική. Κι αυτό καθώς τα σωματίδια στην περιοχή πυρηνοποίησης κατά τη διάρκεια επεισοδίων πυρηνοποίησης μεγαλώνουν και περνούν στην περιοχή Aitken. Έτσι θα περίμενε κανείς για μεγάλους αριθμούς του  $N_{Nuc}$  να υπάρχει κάποιο αντίκτυπο και στον αριθμό  $N_{Ait}$ . Υπάρχει όμως και η ανταγωνιστική διεργασία της συσσωμάτωσης των σωματιδίων, δηλαδή της συνένωσης δύο ή περισσότερων από αυτά και επομένως της απομάκρυνσής τους από την περιοχή Πυρηνοποίησης η οποία πιθανόν υπερσχύει.

Για να αποκλείσουμε το ενδεχόμενο η παραπάνω εικόνα να οφείλεται σε κάποια παραμόρφωση εξαιτίας της χρήσης των μηνιαίων διάμεσων συγκεντρώσεων, ελέγχθηκαν και οι ημερήσιες διάμεσες. Το αποτέλεσμα όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.6 δείχνει να επιβεβαιώνει την υπόθεση πως η μεγέθυνση των σωματιδίων καταστέλλεται από φαινόμενα όπως η συσσωμάτωση. Η τιμή λοιπόν του  $\rho$  του Pearson υπολογίζεται σε 0.29 ενώ το  $p$  διαμορφώνεται σε  $5.2918 \cdot 10^{-27}$  προδίδοντας ότι η συσχέτιση αυτή δεν είναι μεν τυχαία, είναι όμως πολύ μικρή. Εδώ βλέπουμε πως υψηλές τιμές στην περιοχή Πυρηνοποίησης δεν σημαίνουν απαραίτητα και αντίστοιχη συμπεριφορά της περιοχής Aitken. Τούτο πιθανόν συμβαίνει εν μέρει εξαιτίας της ύπαρξης και



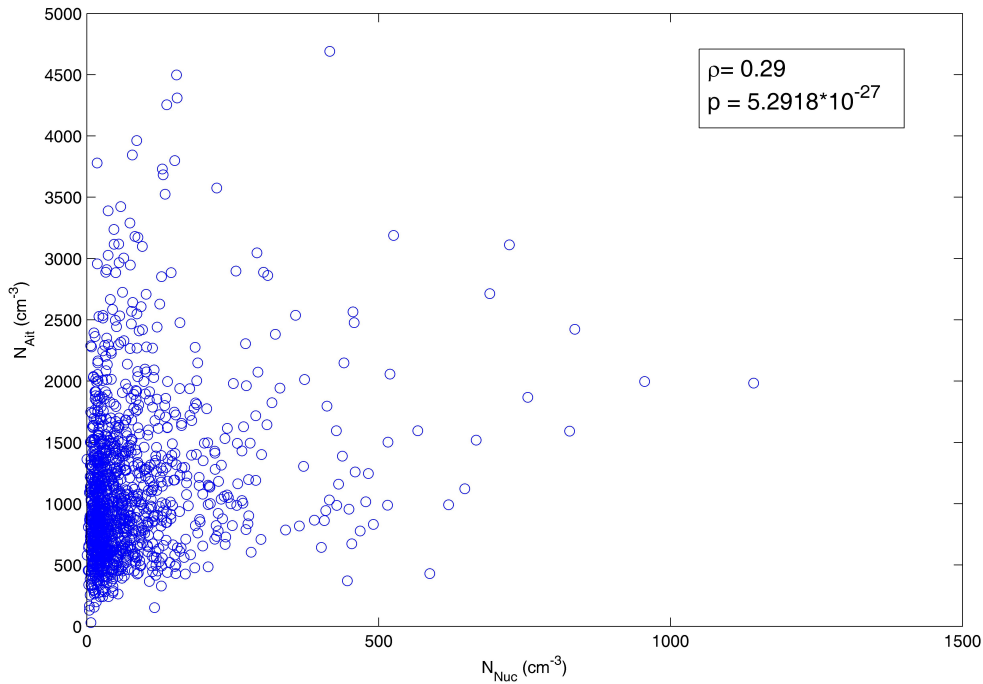
Σχήμα 3.5: Διασπορά των μηνιαίων διάμεσων τιμών για τις συγκεντρώσεις  $N_{Nuc}$  και  $N_{Ait}$

άλλων τοπικών πηγών για τα σωματίδια *Aitken*. Μια ακόμη εξήγηση μπορεί να είναι η πολύ αργή μεγέθυνση των σωματιδίων  $N_{nuc}$  με αποτέλεσμα να μην αποτυπώνεται η μετάβασή τους στην περιοχή *Aitken* στις ημερήσιες διάμεσες τιμές.

### 3.2 Ημερήσιες Διακυμάνσεις Συγκεντρώσεων και Κατανομών

Η ημερήσια διακύμανση των σωματιδιακών κατανομών αλλά και των συγκεντρώσεων στις διάφορες περιοχές μεγεθών αρχικά εξετάστηκαν σε εποχική βάση, δηλαδή για την Άνοιξη (Μάρτιος - Μάιος), το Καλοκαίρι (Ιούνιος - Αύγουστος), το Φθινόπωρο (Σεπτέμβριος - Νοέμβριος) και τον Χειμώνα (Δεκέμβριος - Φεβρουάριος). Στο Σχήμα 3.7 μπορούμε σε πρώτη φάση να παρατηρήσουμε ότι οι ημερήσιες σωματιδιακές κατανομές ποικίλουν ανάλογα με την εποχή του χρόνου. Να σημειώσουμε εδώ ότι μιλούμε για τις μέσες τιμές και όχι τις διάμεσους των σωματιδιακών κατανομών. Η χρήση των μέσων τιμών ακολουθεί την κοινή πρακτική στη βιβλιογραφία (Sorribas et al., 2011).

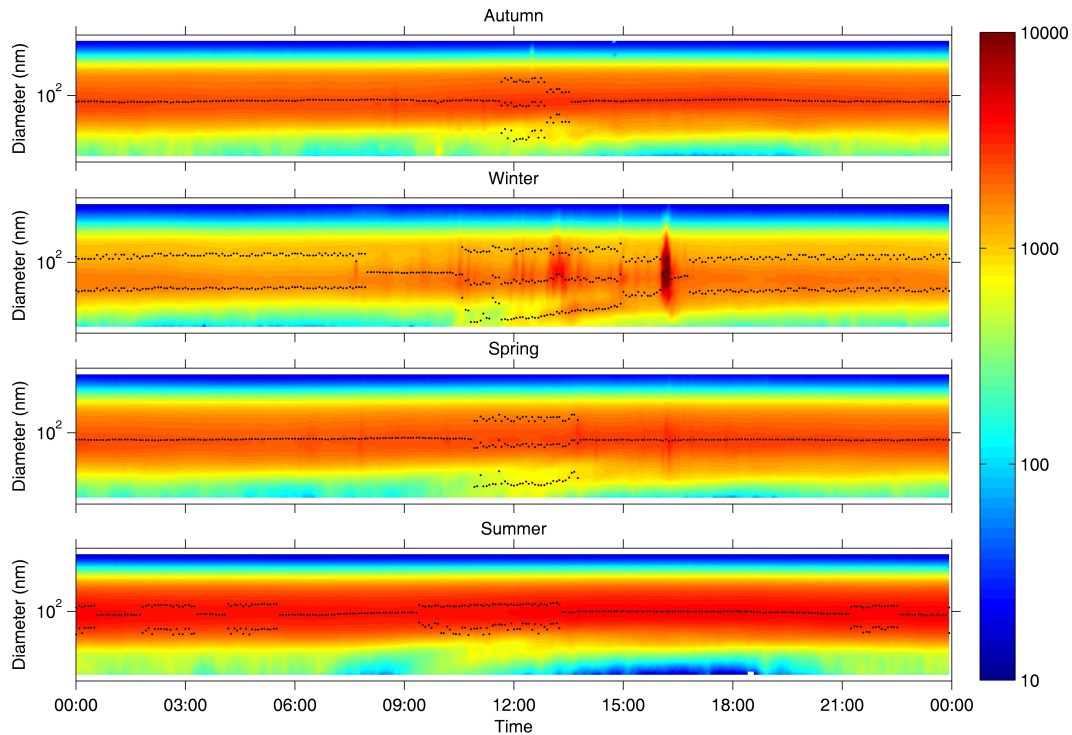
Στο Σχήμα 3.7 έχουμε επίσης παραστήσει γραφικά τις μέσες διαμέτρους των στατιστικά



Σχήμα 3.6: Διασπορά των ημερήσιων διάμεσων τιμών για τις συγκεντρώσεις  $N_{Nuc}$  και  $N_{Ait}$

προσαρμοσμένων κατανομών που προέκυψαν από την εφαρμογή του αυτόματου αλγόριθμου που αναπτύξαμε στα πλαίσια αυτής εδώ της εργασίας. Τα αποτελέσματα φαίνονται ικανοποιητικά με εξαίρεση την ημερήσια διακύμανση της κατανομής για το Καλοκαίρι όπου ο αλγόριθμος απέτυχε να ανιχνεύσει την νεοεμφανιζόμενη κατανομή στην περιοχή Πυρηνοποίησης. Διακρίνουμε ωστόσο μια ακόμα περίεργη συμπεριφορά. Βλέπουμε πως ενώ η κατανομή μοιάζει να αποτελείται από έναν και μόνο κλάδο, ο αλγόριθμος σε κάποιες περιπτώσεις επιστρέφει παραπάνω από μία μέσες διαμέτρους. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στη φύση του αλγορίθμου, μιας και είναι χτισμένος έτσι ώστε να αποφεύγει την στατιστική υπερπροσαρμογή. Με το δεδομένο λοιπόν πως οι συγκεντρώσεις στην περιοχή Συσσώρευσης είναι ιδιαίτερα υψηλές το Καλοκαίρι ενώ το επεισόδιο πυρηνοποίησης μοιάζει πολύ ασθενές οδηγεί τον αλγόριθμο στο συμπέρασμα πως πρόκειται για θόρυβο. Έτσι και δεδομένου πως η κατανομή σε αυτά τα σημεία είναι πιο πλατιά τον οδηγεί να προσαρμόσει μια κατανομή πιο ψηλά, δηλαδή σε μεγαλύτερα μεγέθη, στην περιοχή Συσσώρευσης και μία ακόμη στην περιοχή *Aitken* για να αντισταθμίσει το άπλωμα αυτό. Παρόλα αυτά το ζήτημα αξίζει περισσότερης προσοχής. Παραθέτουμε στο σημείο αυτό και το Σχήμα 3.8 ώστε να έχουμε πιο ολοκληρωμένη εικόνα.

Μιας και όπως θα δούμε παρακάτω τα επεισόδια Σχηματισμού Νέων Σωματιδίων κατανέμονται σε όλες τις εποχές του χρόνου, τόσο στο Σχήμα 3.7 όσο και στο Σχήμα 3.8 έχουμε την



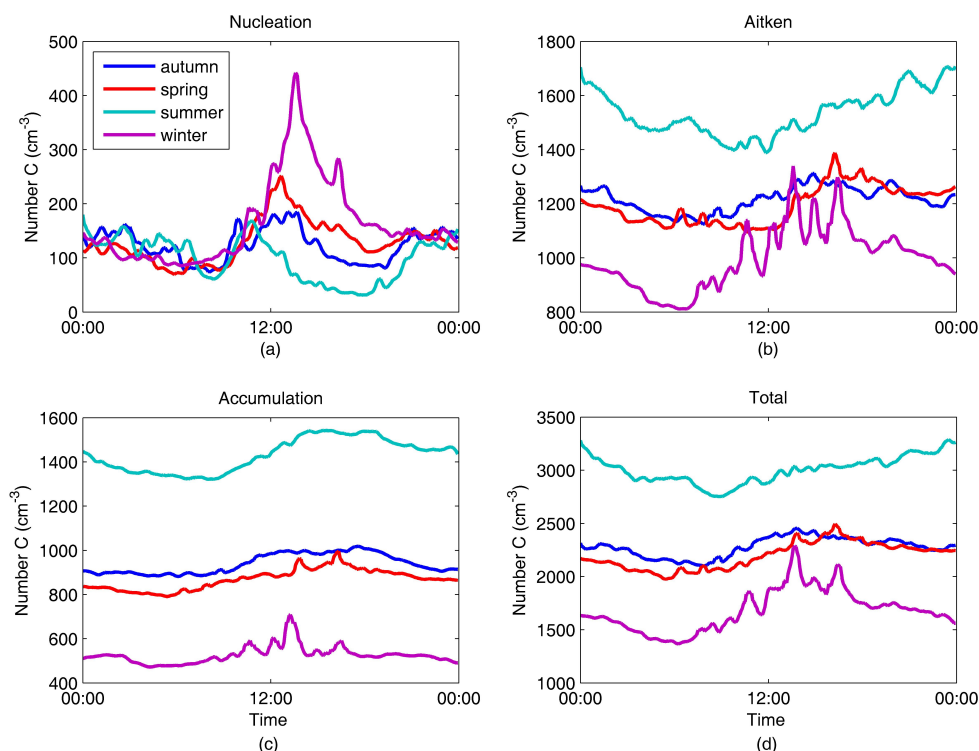
Σχήμα 3.7: Η ημερήσια διακύμανση των αριθμητικών σωματιδιακών κατανομών για τις τέσσερις εποχές του χρόνου στη Φινοκαλιά.

αποτύπωση αυτής της συμπεριφοράς. Στο πάνελ (a) του Σχήματος 3.8 παρατηρούμε τη διαφορά στην ώρα κατά την οποία ξεκινάει η εμφάνιση των σωματιδίων στην περιοχή της Πυρηνοποίησης και η οποία ακολουθεί σε αδρές γραμμές την ώρα που κάνει την εμφάνισή του ο ήλιος και έχουμε την έναρξη των τόσο απαραίτητων φωτοχημικών διεργασιών. Μια ακόμη σημαντική παρατήρηση είναι η μεγάλη διαφορά ανάμεσα στις συγκεντρώσεις των σωματιδίων το Χειμώνα και το Καλοκαίρι. Βλέπουμε πως σε αντίθεση με την Άνοιξη και το Φθινόπωρο όπου οι συγκεντρώσεις σε όλες τις σωματιδιακές περιοχές κυμαίνονται σε κοντινά μεγέθη το Καλοκαίρι και ο Χειμώνας επιδεικνύουν μεγάλες διαφορές με τις χειμωνιάτικες συγκεντρώσεις να είναι υψηλότερες μόνο στην περιοχή Πυρηνοποίησης.

Χαρακτηριστικά μπορούμε από το Σχήμα 3.8 να παρακολουθήσουμε και τη συνεισφορά των νέων σωματιδίων της περιοχής Πυρηνοποίησης στην αύξηση της αριθμητικής συγκέντρωσης της περιοχής Aitken. Στο πάνελ (b) του ίδιου σχήματος βλέπουμε τα μέγιστα των συγκεντρώσεων στην περιοχή Aitken να εμφανίζονται τις ώρες που έπονται τα μέγιστα της περιοχής πυρηνοποίησης με μόνη εξαίρεση το καλοκαίρι όπου ένα τέτοιο συμπέρασμα δεν μπορεί να είναι τόσο καθαρό.

Η μόνη εποχή όπου φαίνεται τα σωματίδια της περιοχής πυρηνοποίησης να συνεισφέρουν





Σχήμα 3.8: Ημερήσιες διακυμάνσεις των αριθμητικών συγκεντρώσεων ανά εποχή του χρόνου στη Φινοκαλιά. (a) Περιοχή Πυρηνοποίησης, (b) Περιοχή Aitken, (c) Περιοχή Συσσώρευσης, (d) Ολικά Σωματίδια.

αισθητά στο συνολικό αριθμό σωματιδίων στην περιοχή της Φινοκαλιάς είναι ο χειμώνας. Μπορούμε να παρατηρήσουμε στο Σχήμα 3.8 το μέγιστο της περιοχής πυρηνοποίησης, σχεδόν να συμπίπτει χρονικά με το μέγιστο στη συγκέντρωση των συνολικών σωματιδίων. Επίσης μπορούμε να δούμε και την τελείως διαφορετική συμπεριφορά του σωματιδιακού πληθυσμού κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού. Εδώ όχι μόνο δεν συνεισφέρει η περιοχή Πυρηνοποίησης στο συνολικό πληθυσμό, αλλά αντίθετα μοιάζει να απαιτείται μια πτώση της συγκέντρωσης, που ουσιαστικά είναι η πτώση στην περιοχή Συσσώρευσης, που ενδεχομένως να κάνει εφικτή την παρουσία σωματιδιακών κατανομών στην περιοχή Πυρηνοποίησης. Βλέπουμε λοιπόν το μέγιστο στην περιοχή πυρηνοποίησης να παρουσιάζεται περίπου πριν τις 12 : 00, την ώρα δηλαδή που στην περιοχή συσσώρευσης παρατηρούμε τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις της ημέρας.

Η εξήγηση προφανώς εδώ βρίσκεται στη συμπεριφορά των μηχανισμών απομάκρυνσης των σωματιδίων από την ατμόσφαιρα, στις δύο αυτές εποχές. Το χειμώνα με την μεγαλύτερη συχνότητα βροχοπτώσεων έχουμε αποτελεσματική απομάκρυνση των μεγαλύτερων σωματιδίων. Αυτό αποτυπώνεται καθαρά στο Σχήμα 3.8 όπου οι συγκεντρώσεις για το χειμώνα είναι οι πιο χαμηλές τόσο στα ολικά σωματίδια όσο και στις περιοχές Aitken και Συσσώρευσης. Έτσι χω-

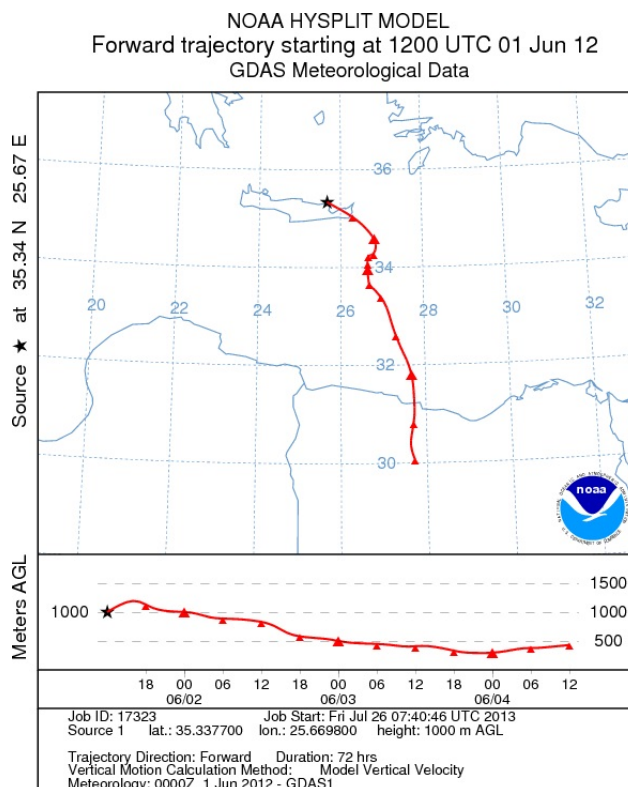
ρίς μεγαλύτερα σωματίδια, τα απαραίτητα για την πυρηνοποίηση αέρια, όταν αυτά υπάρχουν, δεν εξαφανίζονται από την ατμόσφαιρα με μεγάλη ταχύτητα, ευνοώντας τον σχηματισμό καινούριων σωματιδίων στις μικρές διαμέτρους. Αντίθετα το καλοκαίρι με τις βροχοπτώσεις σε ύφεση και με τα μεταφερόμενα από άλλες περιοχές σωματίδια να κυριαρχούν στην σωματιδιακή κατανομή οι μηχανισμοί απομάκρυνσης καταστέλλουν χαρακτηριστικά το φαινόμενο.

### 3.3 Συσταδοποίηση των οπισθοπορειών των αερίων μαζών

Ως συσταδοποίηση ονομάζουμε την διαδικασία όπου διαχωρίζουμε ένα σύνολο από αντικείμενα σε ομάδες ανάλογα με παρόμοιες ιδιότητές τους. Πρόκειται για μια πολυπαραγοντική στατιστική τεχνική με πεδίο εφαρμογής σε πάμπολλα επιστημονικά προβλήματα (Anderberg, 1973). Η διαδικασία περιλαμβάνει το διαχωρισμό του συνόλου των δεδομένων μας σε έναν αριθμό ομάδων, τα οποία δεδομένα είναι διαχωρίσιμα, εννοώντας ότι κάποιες τιμές των μεταβλητών παρουσιάζουν ομοιότητες. Σκοπός είναι η μεγιστοποίηση της διασποράς μεταξύ των ομάδων και η ελαχιστοποίησή της, εντός της κάθε ομάδας δεδομένων.

Στην προκειμένη περίπτωση τα αντικείμενα αυτά είναι οι διαδρομές των αερίων μαζών έως ότου φθάσουν στην περιοχή της Φινοκαλιάς. Οι διαδρομές αυτές υπολογίστηκαν κάνοντας χρήση του μοντέλου HYSPLIT-4 (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) (Draxler and Hess, 1998). Το μοντέλο είναι σε θέση να υπολογίζει τη διαδρομή ενός «πακέτου αέρα» (air parcel) την οποία πραγματοποίησε, έως ότου φθάσει πάνω από την περιοχή και για τη χρονική στιγμή που έχουμε επιλέξει. Μια τέτοια οπισθοπορεία απεικονίζεται στο Σχήμα 3.9. Οι οπισθοπορείες που εμείς χρησιμοποιούμε ξεκινούν 72 ώρες (3 ημέρες) πριν τη χρονική στιγμή που μας ενδιαφέρει. Υπολογίστηκαν λοιπόν 4 τέτοιες οπισθοπορείες για κάθε ημέρα του συνόλου των δεδομένων μας, και για τις ώρες 00 : 00, 06 : 00, 12 : 00 και 18 : 00. Σαν ύψος κατάληξης της αέριας μάζας ορίζουμε τα 1000m a.s.l, ύψος που συμπίπτει με το μέσο ύψος του πλανητικού στρώματος ανάμειξης στην περιοχή.

Στην παρούσα μελέτη κι ενώ ένας αυτόματος αλγόριθμος για τη συσταδοποίηση βρίσκεται στο στάδιο της ανάπτυξης και του ελέγχου, προχωρήσαμε στην κατηγοριοποίηση των οπισθοπορειών με οπτικό έλεγχο κάθε μιας από αυτές. Έχοντας στο νου μας τη διαφορετική χημική σύσταση των σωματιδίων ανάλογα με την περιοχή προέλευσής τους από παλιότερες μελέτες (Mihalopoulos et al., 1997) κατατάξαμε τις οπισθοπορείες σε έξι συν έναν τομείς. Τους έξι

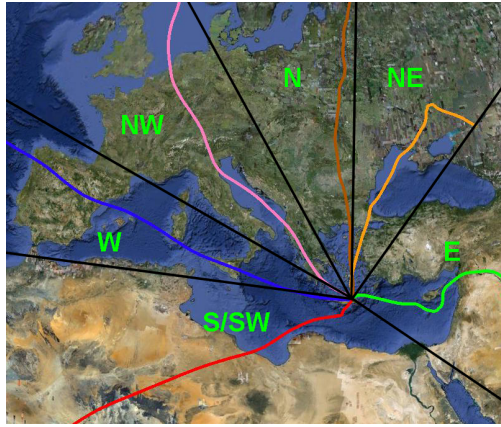


Σχήμα 3.9: Οπισθοπορεία όπως παράγεται από το μοντέλο HYSPLIT. Το διάστημα μεταξύ δύο σημείων της οπισθοπορείας αντιστοιχεί σε έξι ώρες.

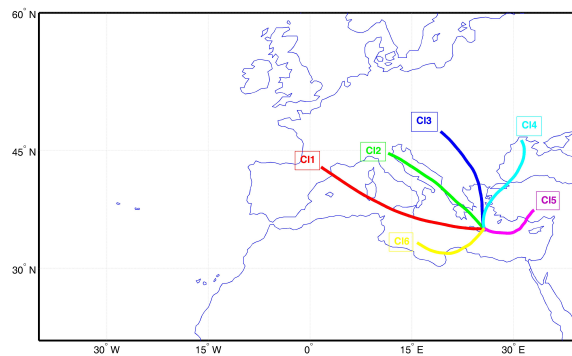
του σχήματος 3.10 , Ανατολικό, Βορειοανατολικό, Βόρειο, Βορειοδυτικό, Δυτικό και Νότιο-Νοτιοδυτικό και άλλων ένα για τις αέριες μάζες που ξεκινούν και παραμένουν στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου.

Για λόγους συντομίας θα αναφερόμαστε στη συστάδα που αντιστοιχεί στα Δυτικά ως Cluster 1 (cl1) και με αντίστοιχη αρίθμηση έχοντας δεξιόστροφη φορά στους τομείς του σχήματος 3.10 καταλήγουμε στη συστάδα που αντιστοιχεί στα Νότια και Νοτιοδυτικά και την οποία θα ονομάζουμε πλέον Cluster 6 (cl6). Τη συστάδα που αντιστοιχεί στις «τοπικές» αέριες μάζες ονομάζουμε Cluster 7 (cl7). Οι μέσες οπισθοπορείες της κάθε συστάδας απεικονίζονται στο Σχήμα 3.11.

Στις συστάδες που παρουσιάζουμε περιλαμβάνεται το σύνολο των ημερών για τις οποίες έχουμε δεδομένα για τις σωματιδιακές κατανομές. 110 ημέρες έχουν καταταγεί στο *Cl1* δηλαδή το 9.53% των ημερών, στο *Cl2* βρίσκονται 240 ημέρες, ποσοστό 20.79%, στο *Cl3* έχουμε 203 ημέρες ποσοστό δηλαδή 17.59%, στο *Cl4* αντιστοιχούν 289 ημέρες δηλαδή το 25.04%, στο *Cl5* 16 μέρες και 1.38%, στο *Cl6* 207 ημέρες και 17.93% και τέλος στο *Cl7* έχουν καταταγεί 46 μέρες, ποσοστό 3.98%. Στο Σχήμα 3.12 βλέπουμε τα μέσα ύψη των οπισθοπορειών της κάθε συστάδας για το χρονικό διάστημα της διαδρομής τους και μέχρι να καταλήξουν στο ύψος των



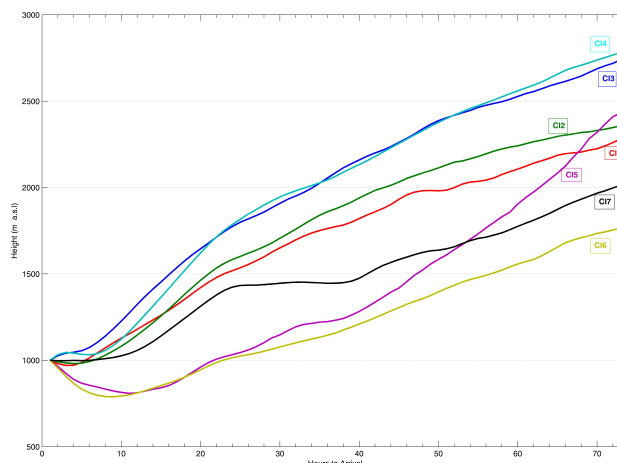
Σχήμα 3.10: Οι έξι τομείς συσταδοποίησης ανάλογα με την προέλευση της αέριας μάζας που φτάνει στη Φινοκαλιά.



Σχήμα 3.11: Οι μέσες οπισθοπορείες αερίων μαζών που φτάνουν στη Φινοκαλιά στα 1000m a.s.l, για τις έξι καθορισμένες συστάδες.

1000m. Παρατηρούμε πως η πλειοψηφία των συστάδων χαρακτηρίζεται από αέριες μάζες οι οποίες δεν διέρχονται, μέχρι την άφιξή τους στη Φινοκαλιά, μέσα από το στρώμα ανάμιξης, δηλαδή κάτω από τα 1000 m. Εξαιρέση αποτελούν οι αέριες μάζες των συστάδων CI5 και CI6 με αρχική προέλευση τα ανατολικά και νότια αντίστοιχα.

Από τα Σχήματα 3.11 και 3.12 μπορούμε να κάνουμε κάποιες παρατηρήσεις για την ιστορία των αερίων μαζών για την περιοχή της Φινοκαλιάς. Να σημειώσουμε ότι από τον ευρύτερο Βόρειο (B, ΒΔ, ΒΑ) που αντιστοιχεί στα CI2 έως CI4 προέρχεται περίπου το 70% των αερίων μαζών που καταλήγουν στην περιοχή. Έχουμε δηλαδή αέριες μάζες που προέρχονται ή διέρχονται από περιοχές όπως η κεντρική Ευρώπη, η κεντρική Ιταλία, τα Βαλκάνια, οι χώρες της πρώην ΕΣΣΔ, περιοχές όπου η ανθρώπινη δραστηριότητα είναι ιδιαίτερα έντονη. Η βιομηχανική δραστηριότητα αλλά και οι παντός είδους καύσεις ενισχύουν τις αέριες αυτές μάζες με ποσότητες λεπτών



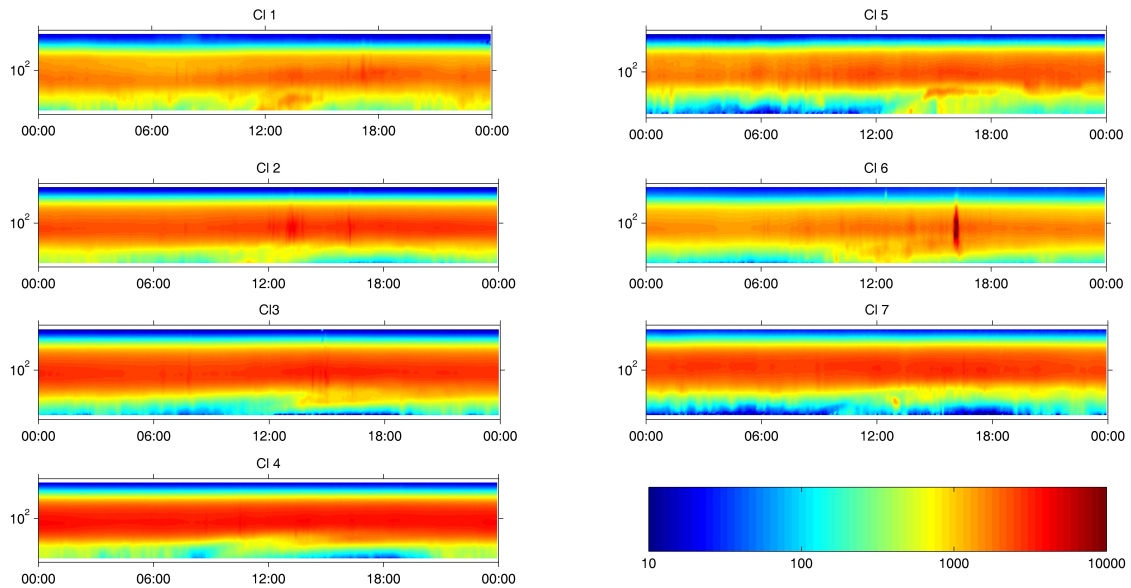
Σχήμα 3.12: Μέσες τιμές του ύψους της κάθε συστάδας οπισθοπορειών αερίων μαζών κατά τη διάρκεια της διαδρομής των αερίων μαζών.

σωματιδίων. Από το εναπομείναν περίπου 30%, το 18% περίπου αποτελούν αέριες μάζες που καταφθάνουν από τον Νότιο και Νοτιοδυτικό τομέα (CI6), οι οποίες είναι σαφώς επηρεασμένες από το πέρασμά τους πάνω από την Αφρικανική ήπειρο φέρνοντας ποσότητες σκόνης από τις μεγάλες ερήμους, σωματίδια στο αδρό τμήμα του σωματιδιακού φάσματος αλλά και στην περιοχή Συσσώρευσης.

Στο Σχήμα 3.13 βλέπουμε τις μέσες ημερήσιες αριθμητικές σωματιδιακές κατανομές για κάθε μια από τις συστάδες. Για να πάρουμε αυτό το γράφημα υπολογίσαμε τις μέσες τιμές των κατανομών από όλες τις ημέρες που ανήκουν σε κάθε μια από τις συστάδες. Για παράδειγμα για να υπολογίσουμε τη μέση κατανομή του CI1 χρησιμοποιήσαμε και τις 110 ημέρες της συστάδας.

Πέρα όμως από την αριθμητική σωματιδιακή κατανομή χρήσιμα συμπεράσματα μπορεί να δώσει και η αριθμητική συγκέντρωση ανά περιοχή (Πυρηνοποίησης, Aitken, Συσσώρευσης και Ολικά Σωματίδια). Για το λόγο αυτό υπολογίσαμε μέσες, διάμεσες συγκεντρώσεις και τα στατιστικά τους για κάθε μια από τις συστάδες που αναγνωρίσαμε. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο διάγραμμα του Σχήματος 3.14. Εδώ η κόκκινη γραμμή αντιστοιχεί στη διάμεσο τιμή της αριθμητικής συγκέντρωσης για το σύνολο των ημερών κάθε συστάδας, το άνω και κάτω άκρο του κουτιού στο 75ο και 25ο εκατοστημόριο αντίστοιχα και τα «whiskers» στις μέγιστες και ελάχιστες τιμές που όμως δεν αποτελούν ακραίες τιμές και που επομένως δεν απαιτείται να αφαιρεθούν από τα δεδομένα μας.

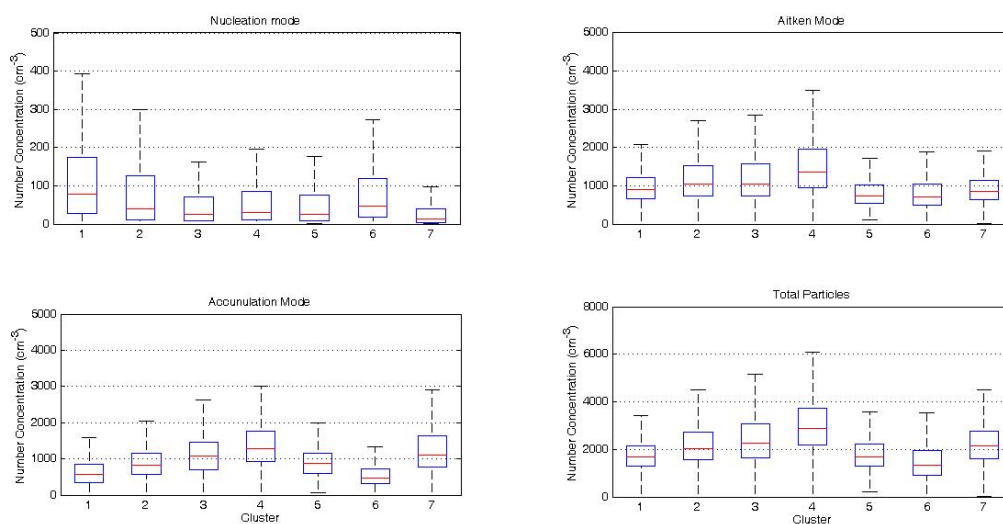
Από τα Σχήματα 3.13 και 3.14 θα επιχειρήσουμε να εξάγουμε κάποια γενικά συμπεράσματα για τη σύνδεση της προέλευσης της αέριας μάζας με την σωματιδιακή κατανομή και συγκέν-



Σχήμα 3.13: Οι μέσες αριθμητικές κατανομές για κάθε συστάδα στο σύνολο των μετρήσεων

τρωση. Από το Σχήμα 3.13 βλέπουμε πως στη σωματιδιακή κατανομή τονίζεται ο τυπικός, για θαλάσσιας προέλευσης αερολύματα, σχηματισμός με τις δύο κατανομές, μία στην περιοχή *Aitken* και μία στην περιοχή Συσσώρευσης, περισσότερο στις συστάδες *CI1* και *CI5* αλλά πιο λίγο και στη συστάδα *CI6*. Οι συστάδες αυτές, όπως μαρτυρά η διαδρομή τους, κινούνται για μεγάλο χρονικό διάστημα πάνω από τη θάλασσα. Επιπλέον οι συστάδες *CI5* και *CI6* διέρχονται και για κάποιο χρονικό διάστημα, για την ακρίβεια τις τελευταίες 20 ώρες της διαδρομής τους, μέσα στο πλανητικό στρώμα ανάμειξης, κάτω δηλαδή από τα 1000 περίπου μέτρα με αποτέλεσμα να εμπλουτίζονται με σωματίδια θαλάσσιας προέλευσης.

Από την άλλη το Σχήμα 3.14 επιβεβαιώνει την πρόβλεψή μας για συγκριτικά μεγαλύτερο σωματιδιακό φορτίο όσον αφορά στις συστάδες *CI2*, *CI3*, *CI4* και *CI7*. Βλέπουμε καθαρά τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις που κυριαρχούν στην περιοχή *Aitken* και την περιοχή Συσσώρευσης. Σε αντίθεση με την περιοχή Πυρηνοποίησης όπου επικρατεί η αντίστροφη συμπεριφορά με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις να εμφανίζονται στις συστάδες *CI1* και *CI6*. Ο *CI5* που έρχεται στη Φινοκαλιά από τα Ανατολικά παρουσιάζει τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις πράγμα που μοιάζει λογικό μιας και δεν φαίνεται να επηρεάζεται από ισχυρές πηγές σωματιδίων παρά μόνο από το θαλάσσιο περιβάλλον. Από την άλλη παρατηρούμε πως σχεδόν σε όλες τις μέσες αυτές κατανομές μοιάζει να αναδύεται κατά τη διάρκεια της μέρας σωματιδιακός πληθυσμός και στην περιοχή Πυρηνοποίησης. Η συμπεριφορά αυτή σαφώς υποδηλώνει την ύπαρξη επεισοδίων ατμοσφαιρικής Πυρηνοποίησης.



Σχήμα 3.14: Οι μέσες αριθμητικές συγκεντρώσεις ανά συστάδα και περιοχή μεγέθους σωματιδίων.

Το φαινόμενο δεν μοιάζει τόσο έντονο στις συστάδες *Cl2*, *Cl3*, *Cl4* και *Cl7*, ενώ τονίζεται περισσότερο στις συστάδες *Cl1*, *Cl5* και *Cl6*. Είδαμε όμως ήδη, κι ας ελέγξουμε ξανά το Σχήμα 3.14 πως οι συστάδες με χαμηλή συγκέντρωση στην περιοχή Πυρηνοποίησης είναι και οι συστάδες με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στην περιοχή Συσσώρευσης. Αρχίζει εδώ λοιπόν να διαφαίνεται ένας μηχανισμός που καταστέλλει την εμφάνιση νέων σωματιδίων που δεν είναι άλλος από την ίδια την παρουσία ενός πληθυσμού μεγαλύτερων σωματιδίων στην περιοχή. Επιβεβαιώνουμε δηλαδή εν μέρει την αντίθετη συσχέτιση που είδαμε στην ενότητα 3.1.1 και συγκεκριμένα στο Σχήμα 3.4, ανάμεσα στις συγκεντρώσεις στην περιοχή Συσσώρευσης και την περιοχή Πυρηνοποίησης. Λεπτομέρειες για το ζήτημα θα δούμε και στην επόμενη ενότητα, όπου ελέγουμε τις συνθήκες εμφάνισης των επεισοδίων Σχηματισμού Νέων Σωματιδίων.

### 3.4 Κατηγοριοποίηση των Επεισοδίων NPF

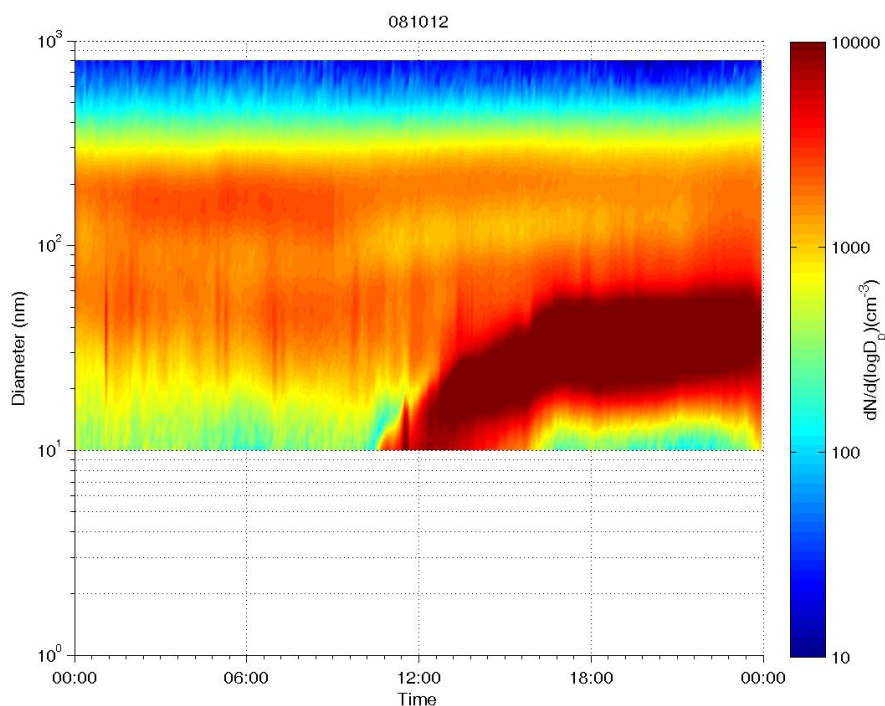
Για να αναγνωρίσουμε ένα επεισόδιο Σχηματισμού Νέων Σωματιδίων (NPF Event) μέσα στη σωματιδιακή κατανομή μιας ημέρας χρησιμοποιούμε την μέθοδο που προτείνεται από τους Dal Maso et al. (2005). Αναλύσαμε λοιπόν τις ημερήσιες σωματιδιακές κατανομές οπτικά για κάθε μέρα μέτρησης. Κάθε εικοσιτετράωρη λοιπόν χρονική περίοδος, από μεσάνυχτα σε μεσάνυχτα, κατηγοριοποιήθηκε ανάλογα με το εάν περιείχε κάποιο επεισόδιο NPF. Η διαδικασία έγινε με εμπειρικό επομένως τρόπο καθώς δεν υπάρχει κάποια αυστηρά καθορισμένη μαθηματική φόρμα για τον ορισμό ενός επεισοδίου NPF. Ορίστηκαν επομένως τα ακόλουθα ποιοτικά κριτήρια:

- Πρέπει να εμφανισθεί μια νέα εμφανής λογαριθμοκανονική κατανομή στην κατανομή μεγεθών των σωματιδίων.
- Η νέα κατανομή πρέπει να εμφανίζεται στην περιοχή πυρηνοποίησης.
- Η νέα κατανομή πρέπει να συνεχίζει να υφίσταται για αρκετές ώρες.
- Η νέα κατανομή πρέπει να εμφανίζει συμπεριφορά μεγέθυνσης των σωματιδίων της.

Χρησιμοποιούμε τούτα τα κριτήρια ώστε να διαχωρίσουμε τα επεισόδια NPF από τον σχηματισμό σωματιδίων από σημειακές πηγές μόλυνσης. Πρέπει δηλαδή να μπορούμε να αποκλείσουμε περιπτώσεις όπου τα σχηματιζόμενα - στην περιοχή πυρηνοποίησης - σωματίδια, προέρχονται από καύσεις που λαμβάνουν χώρα στην περιοχή κοντά στον δειγματοληπτικό σταθμό. Ορίζουμε επίσης με σαφήνεια ότι ένα επεισόδιο NPF οφείλει απαραίτητα να περιλαμβάνει και μεγέθυνση των νέων σωματιδίων. Ένα χαρακτηριστικό δείγμα επεισοδίου NPF παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.15 και εμφανώς πληρεί όλα τα προαναφερθέντα κριτήρια. Μια νέα λογαριθμοκανονική κατανομή παρουσιάζεται περίπου στις 11:00 στην περιοχή πυρηνοποίησης (κοντά στα 10nm), συνεχίζει να υπάρχει για το υπόλοιπο της ημέρας και τα σωματίδια που την απαρτίζουν μεγεθύνονται και περνούν στην περιοχή Aitken.

Εκτός των ημερών όπου εμφανίζονται επεισόδια NPF, ενδιαφέρον για την ανάλυσή μας έχουν κι εκείνες όπου δεν παρατηρείται σχηματισμός νέων σωματιδίων. Και έχουν ενδιαφέρον καθώς χρησιμοποιούνται ώστε να αποσαφηνισθούν οι συνθήκες που είναι παρούσες ή απουσιάζουν κατά τη διάρκεια επεισοδίων NPF. Οι ημέρες αυτές χαρακτηρίζονται από την απουσία σωματιδίων στην περιοχή πυρηνοποίησης της σωματιδιακής κατανομής και στην παρούσα μελέτη

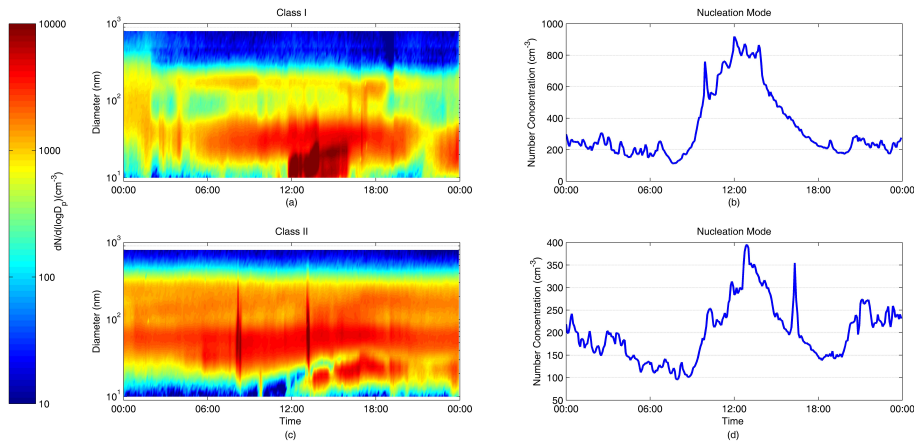




Σχήμα 3.15: Χαρακτηριστική περίπτωση επεισοδίου NPF όπου διακρίνεται καθαρά τόσο η εμφάνιση μιας καινούριας κατανομής στην περιοχή πυρηνοποίησης όσο και η μεγέθυνση των νεοσχηματιζόμενων σωματιδίων. Φινοκαλιά 12/10/2008

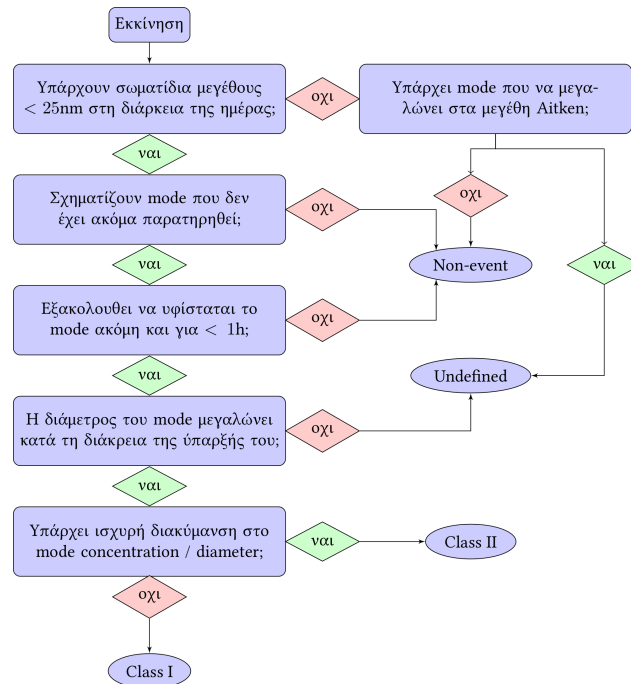
θα τις ορίσουμε ως ημέρες non-event σε αντίθεση με τις ημέρες event, τις ημέρες δηλαδή όπου παρουσιάζεται επεισόδιο NPF. Πέρα όμως από αυτές τις δύο διακριτές περιπτώσεις, αρκετές από τις ημέρες δεν ήταν δυνατόν να κατηγοριοποιηθούν. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν ημέρες όπου παρατηρείται σποραδική εμφάνιση σωματιδίων στην περιοχή πυρηνοποίησης ή ημέρες όπου μπορούσε να παρατηρηθεί μόνο η εξέλιξη της νέας κατανομής και η μετάβασή της στην περιοχή Aitken . Τις τελευταίες θα ονομάζουμε ακαθόριστες ημέρες (undefined).

Προχωρήσαμε τέλος σε έναν τελευταίο διαχωρισμό που αφορά στις ημέρες όπου παρατηρείται επεισόδιο NPF. Εδώ κατατάξαμε τις ημέρες όπου το επεισόδιο εξελίσσεται ανεμπόδιστα και κατ' επέκταση ο σχηματισμός αλλά και η περαιτέρω μεγέθυνση διακρίνονται καθαρά, ως επεισόδια **Τύπου I** (Class I). Οι ημέρες όπου το επεισόδιο NPF για διάφορους πιθανούς λόγους παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις που αφορούν τόσο στην παρατηρούμενη αριθμητική συγκέντρωση όσο και στην μέση διάμετρο της νεοεμφανιζόμενης λογαριθμοκανονικής κατανομής, κατατάσσονται ως επεισόδια **Τύπου II** (Class II). Δύο τέτοια επεισόδια φαίνονται στο Σχήμα 3.16. Πρόκειται για τις ημερομηνίες, για το μεν Class I η 03/12/2012 και για το δε Class II η 13/11/2012.



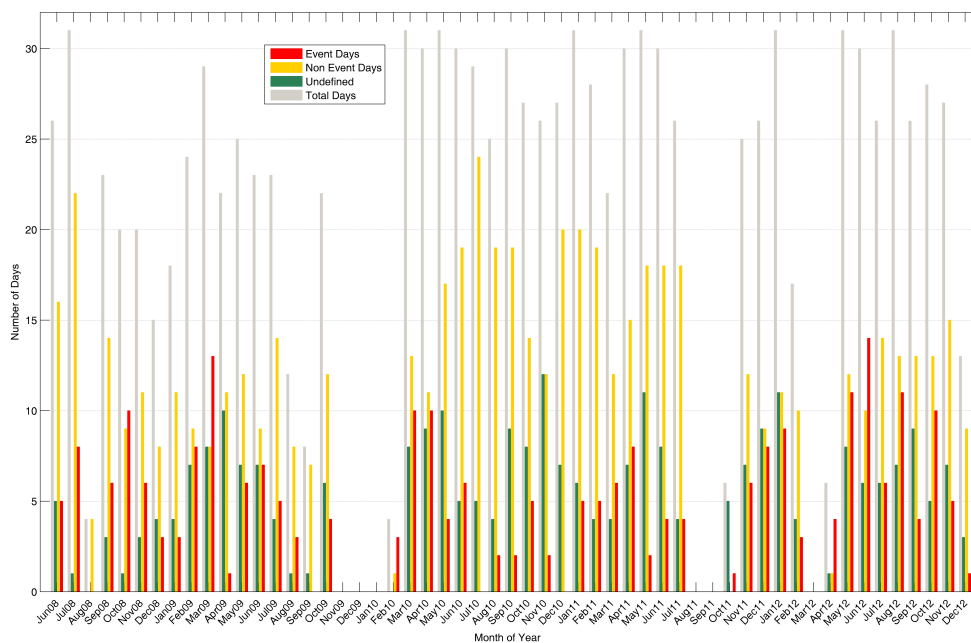
Σχήμα 3.16: Δύο τυπικές ημέρες πυρηνοποίησης (a) Class I και (b) Class II στη Φινοκαλιά. Παρατίθενται επίσης οι χρονικές εξελίξεις των συγκεντρώσεων στην περιοχή Πυρηνοποίησης.

Από το Σχήμα 3.16 παρατηρούμε τις διαφοροποιήσεις που μπορούν να εμφανιστούν κατά τη διάρκεια του περίπλοκου φαινομένου της ατμοσφαιρικής πυρηνοποίησης αλλά και τους λόγους που υποστηρίζουν την επιλογή της επιπλέον κατηγοριοποίησης. Στο Σχήμα 3.17 παρατίθεται ένα διάγραμμα ροής όπου περιγράφεται η διαδικασία που ακολουθήθηκε κατά την κατηγοριοποίηση των ημερήσιων σωματιδιακών κατανομών.



Σχήμα 3.17: Διάγραμμα ροής όπου περιγράφεται σχηματικά η διαδικασία κατηγοριοποίησης των ημερήσιων σωματιδιακών κατανομών

Με όλα τα παραπάνω κατά νου και αφού ελέγξαμε και τις 1154 ημέρες όπου έχουμε δεδομένα, αναγνωρίσαμε 259 ημέρες όπου έλαβαν χώρα επεισόδια NPF, σε ποσοστό δηλαδή 22.4% των ημερών της υπό μελέτη περιόδου. Στο Σχήμα 3.18 βλέπουμε μια συνολική επισκόπηση των δεδομένων μας. Με ανοιχτό γκρι απεικονίζονται οι συνολικές ημέρες μετρήσεων ανά μήνα, με κόκκινο οι ημέρες όπου παρατηρήθηκε επεισόδιο NPF είτε της κατηγορίας Class I είτε της Class II, με κίτρινο οι ημέρες χωρίς τέτοια επεισόδια και με πράσινο οι μέρες με ακαθόριστη συμπεριφορά (undefined). Για την ακρίβεια κατατάξαμε 113 ημέρες ως επεισόδια Class I, ποσοστό δηλαδή 9.77%, 146 ημέρες ως επεισόδια Class II που είναι ποσοστό 12.54%, ως ακαθόριστες (undefined) κατατάξαμε 281 ημέρες, το 24.3% της συνολικής περιόδου, ενώ τέλος οι ημέρες χωρίς επεισόδια NPF είναι 616 ή το 53.28% της περιόδου. Αξίζει εδώ να παρατηρήσουμε την αύξηση του αριθμού των επεισοδίων κατά το καλοκαίρι του έτους 2012. Κάτι τέτοιο φαίνεται να επαναλαμβάνεται και για το 2013, που όμως δεν παρουσιάζουμε εδώ.

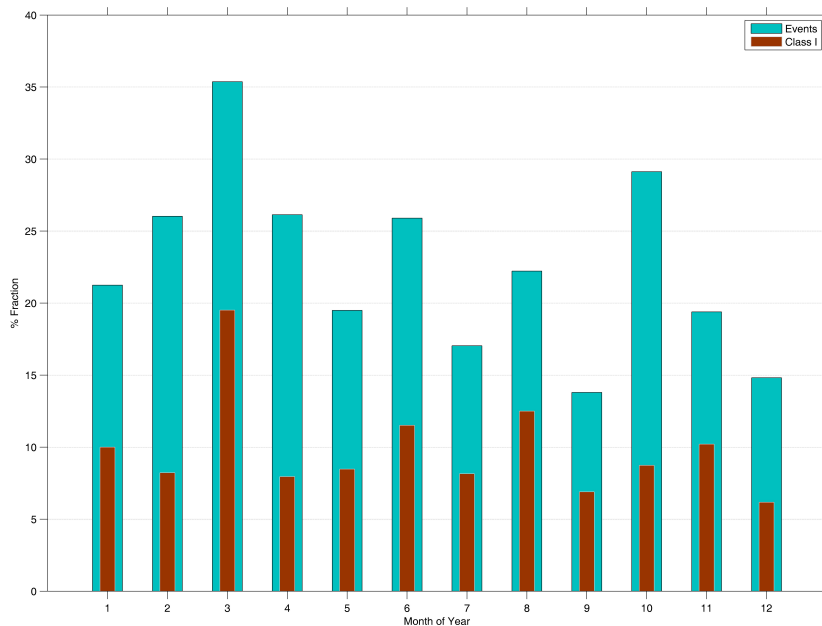


Σχήμα 3.18: Ραβδόγραμμα όπου αποτυπώνονται ο συνολικός αριθμός ημερών μετρήσεων, οι ημέρες με επεισόδιο NPF, οι ημέρες χωρίς και οι ακαθόριστες ημέρες σε κάθε μήνα

Από το Σχήμα 3.18 αρχίζει να διαφαίνεται μια ετήσια διακύμανση της συχνότητας εμφάνισης επεισοδίων NPF. Βλέπουμε πως τα περισσότερα επεισόδια συνήθως εμφανίζονται κατά τους ανοιξιάτικους μήνες ενώ ένα δευτερεύον μέγιστο παρατηρούμε και στους φθινοπωρινούς μήνες. Η εικόνα αυτή φαίνεται βέβαια να παραμορφώνεται το έτος 2012 όπου παρατηρούμε μια έξαρση των επεισοδίων NPF γεγονός που πρέπει να μελετηθεί ώστε να ελέγξουμε τυχόν αλλαγές στη

συμπεριφορά των παραγόντων που συνηγορούν στον σχηματισμό νέων σωματιδίων αλλά και στα υπεύθυνα για την απομάκρυνση των σωματιδίων φαινόμενα.

Για να έχουμε πιο καθαρή εικόνα λοιπόν, υπολογίσαμε τη συχνότητα εμφάνισης *NPF* ως εκατοστιαίο κλάσμα των συνολικών ημερών που είχαμε στη διάθεση μας για κάθε μήνα. Προσθέσαμε δηλαδή λόγους χάρη όλες τις μέρες των Ιανουαρίων, τόσο ως μέρες μετρήσεων όσο και ως ημερών *NPF*, ημερών *non – event*, Class I και Class II. Η διαδικασία αυτή φυσικά θα «απαλύνει» την επίδραση του καλοκαιριού του 2012 και φυσικά πρέπει να πούμε ότι γίνεται κάνοντας την παραδοχή ότι το 2012 αποτελεί πράγματι εξαίρεση στην εν γένει συμπεριφορά του σωματιδιακού πληθυσμού στη Φινοκαλιά. Η παραδοχή αυτή είναι αυθαίρετη βέβαια και μένει να αποδειχθεί ή να απορριφθεί από μελλοντικές μελέτες που θα παραθέτουν και θα εξετάζουν μεγαλύτερο πλούτο δεδομένων (χημική σύσταση, λεπτομερής κτλ).



Σχήμα 3.19: Η ετήσια διακύμανση του ποσοστού με ημέρες *NPF* και *Class I* ανά μήνα.

Στο Σχήμα 3.19 παρουσιάζουμε τα αποτελέσματα που απεικονίζουν την ετήσια μορφή της διακύμανση των επεισοδίων *NPF*. Επιβεβαιώνεται σαφώς το πρωτεύον μέγιστο κατά την άνοιξη και συγκεκριμένα τον Μάρτιο και το δευτερεύον μέγιστο το φθινόπωρο κατά τον μήνα Οκτώβριο. Όπως συζητήσαμε στο Σχήμα 3.3, τα σωματίδια στην περιοχή συσσώρευσης βρίσκονται σε χαμηλά επίπεδα τους εν λόγω μήνες. Αυτούς τους μήνες, ο μηχανισμός απομάκρυνσης των σωματιδίων στην περιοχή πυρηνοποίησης μέσω συσσωμάτωσης των μικρών σωματιδίων στα προϋπάρχοντα της περιοχής συσσώρευσης, είναι σε καταστολή. Το γεγονός αυτό, σχετιζόμενο και

Πίνακας 3.2: Επεισόδια Σχηματισμού Νέων Σωματιδίων (NPF) ανά συστάδα οπισθοπορειών.

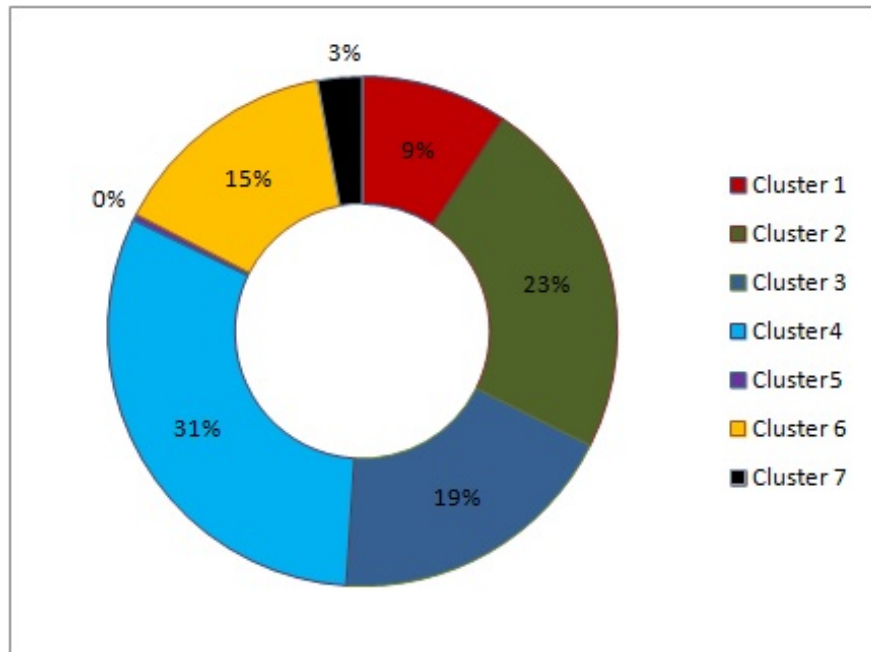
	<i>Cluster1</i>	<i>Cluster2</i>	<i>Cluster3</i>	<i>Cluster4</i>	<i>Cluster5</i>	<i>Cluster6</i>	<i>Cluster7</i>
CI Occurance %	9.53	20.79	17.59	25.05	1.38	17.93	3.98
NPF days in CI %	21.10	23.75	22.66	26.64	6.25	17.39	15.21
% of Total NPF	8.88	22.00	17.76	29.73	0.39	13.90	2.70
<i>Total</i>	23	57	46	77	1	36	7
<i>ClassI</i>	5	20	25	35	1	15	2
<i>ClassII</i>	18	37	21	42	0	21	5

με την αυξημένη ηλιοφάνεια και άρα την έξαρση της φωτοχημείας και της βιογενούς δραστηριότητας μας δίνει μια εξήγηση για τη μορφή αυτή του ετήσιου κύκλου.

### 3.4.1 Τα Επεισόδια NPF και οι Συστάδες

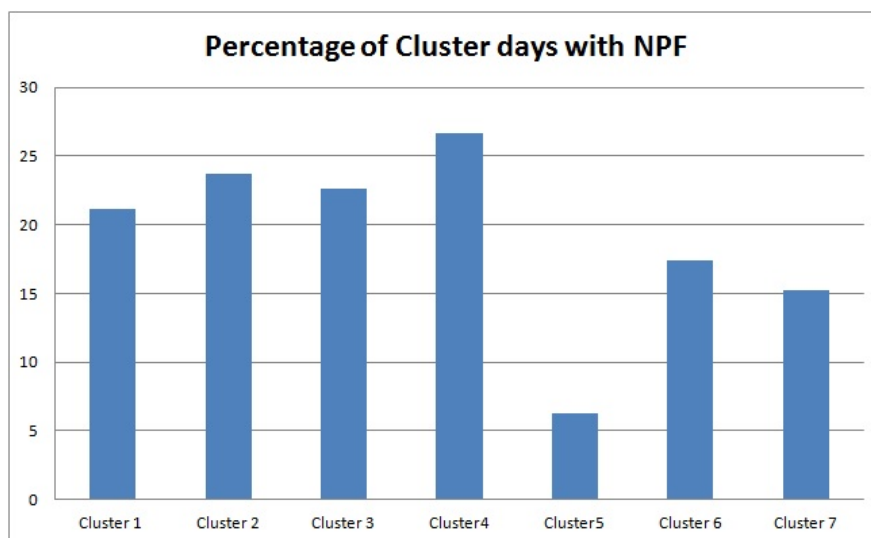
Στο σημείο αυτό θα προχωρήσουμε σε μια ανάλυση των επεισοδίων Σχηματισμού Νέων Σωματιδίων υπό το πρίσμα της συσταδοποίησης των οπισθοπορειών των αερίων μαζών που αναλύσαμε στην ενότητα 3.3. Στον Πίνακα 3.2 βλέπουμε τον αριθμό των επεισοδίων NPF ανά συστάδα οπισθοπορειών. Επίσης βλέπουμε πόσα από τα επεισόδια αυτά ανήκουν στην κατηγορία *ClassI* και πόσα στην κατηγορία *ClassII*. Από τον πίνακα και για να έχουμε καλύτερη εποπτεία της κατάστασης κατασκευάσαμε το Σχήμα 3.20. Βλέπουμε πως το μεγαλύτερο ποσοστό, το 30% από τα επεισόδια NPF που παρατηρήσαμε, συνέβησαν όταν στην περιοχή της Φινοκαλιάς κυριαρχούσαν αέριες μάζες με προέλευση Βορειοανατολική, μάζες που όπως είδαμε φέρνουν μαζί τους αρκετό σωματιδιακό φόρτο.

Ακολουθεί ο *Cl2*, οι Βορειοδυτικής προέλευσης δηλαδή αέριες μάζες, στις ημέρες του οποίου εμφανίστηκε το 23% των επεισοδίων, ο *Cl3* με μάζες Βόρειας προέλευσης με το 19% και οι Αφρικανικές αέριες μάζες του *Cl6* με ποσοστό 15% των επεισοδίων. Ωστόσο η εικόνα εδώ είναι ελλιπής μιας και λείπει η πληροφορία για το σύνολο των ημερών που ανήκουν σε κάθε μια από τις συστάδες. Στο Σχήμα 3.21 παρουσιάζεται σε ένα ραβδόγραμμα το ποσοστό των ημερών της κάθε συστάδας όπου παρατηρήθηκε ένα επεισόδιο Σχηματισμού Νέων Σωματιδίων. Εδώ βλέπουμε πως οι ημέρες που κυριαρχούνται από αέριες μάζες του *Cl4* όχι μόνο περιλαμβάνουν σε απόλυτο νούμερο τα περισσότερα NPF της μετρητικής περιόδου αλλά επιπλέον παρουσιάζουν και το μεγαλύτερο ποσοστό εμφάνισης τέτοιων επεισοδίων ανεξάρτητα από το αν η πλειοψηφία

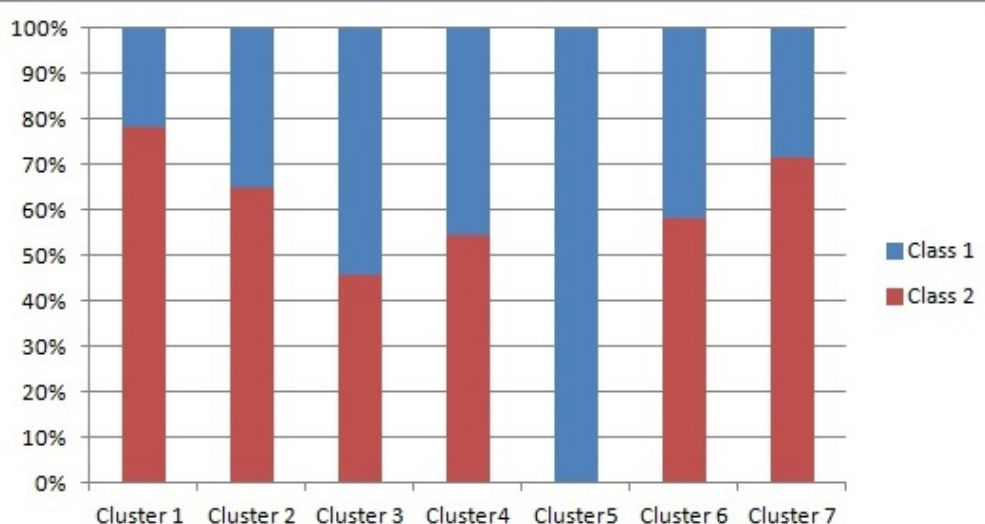


Σχήμα 3.20: Ποσοστά επί των επεισοδίων *NPF* για κάθε μιας από τις συστάδες.

των ημερών ανήκουν στη συγκεκριμένη συστάδα. Από την άλλη, για τις υπόλοιπες συστάδες, το ποσοστό των ημερών που χαρακτηρίζεται από *NPF*, κυμαίνεται πολύ κοντά στο ποσοστό που έχουμε υπολογίσει για όλη τη μετρητική μας περίοδο που θυμίζουμε ότι είναι 22.4%. Τελευταία εξαίρεση η συστάδα *CI5* που όμως περιέχει μόλις 16 ημέρες πράγμα που κάνει την εξαγωγή κάποιου συμπεράσματος επισφαλής. Από την άλλη στο Σχήμα 3.13 θυμίζουμε πως ο *CI5* εμφανίζει εμφανή σημάδια διαδικασιών πυρηνοποίησης. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός πως όλα τα γεγονότα *NPF* της συστάδας είναι επεισόδια Τύπου I.



Σχήμα 3.21: Ποσοστά ημερών κάθε συστάδας όπου παρατηρήθηκε *NPF*.



Σχήμα 3.22: Στο ραβδόγραμμα παρουσιάζεται το ποσοστό από τα *NPF* της κάθε συστάδας που ανήκει στα *Class I* ή *Class II*. Με μπλε τα *Class I* ενώ με κόκκινο τα *Class II*.

Θα πρέπει τέλος να ελέγξουμε και ποια είναι, εφόσον υπάρχει, και η επιρροή της προέλευσης των αερίων μαζών στην ένταση του κάθε επεισοδίου Σχηματισμού Νέων Σωματιδίων. Έναν τέτοιο διαχωρισμό έχουμε ήδη κάνει με την κατάταξη των *NPF* σε δύο τύπους, τα *Class I* και *Class II*. Στο Σχήμα 3.22 βλέπουμε αυτό το διαχωρισμό. Στο ραβδόγραμμα με μπλε παριστάνεται το ποσοστό των *Class I* επεισοδίων ενώ με κόκκινο παρουσιάζεται το ποσοστό των *Class II*. Βλέπουμε εδώ πως τα επεισόδια *Class I* ευνοούνται περισσότερο όταν οι αέριες μάζες είναι Βόρειας προέλευσης, δηλαδή αντιστοιχούν στη συστάδα *Cl3*. Το πιο μικρό ποσοστό σε επεισόδια *Class I* απαντάται στη συστάδα *Cl7* όπου έχουμε κυρίως τοπική επιρροή στις αέριες μάζες ενώ κανένα επεισόδιο *Class II* δεν έχει αποτυπωθεί στον *Cl5*.

Παρατηρούμε εδώ ένα μικρό παράδοξο καθώς η πλειοψηφία των επεισοδίων Σχηματισμού Νέων Σωματιδίων εμφανίζεται όταν έχουμε πληθώρα σωματιδίων στην περιοχή Συσσώρευσης που είδαμε πως δρουν ως μηχανισμός απομάκρυνσης των πρόδρομων αερίων ενώσεων, καταστέλλοντας δυνητικά το φαινόμενο *NPF*. Εξάλλου παρατηρώντας το Σχήμα 3.22 βλέπουμε πως η διακύμανση του ποσοστού *NPF* σε κάθε συστάδα δεν ακολουθεί τη διακύμανση του αριθμού σωματιδίων της περιοχής πυρηνοποίησης που αποτυπώσαμε στο Σχήμα 3.14. Εδώ θα πρέπει να θυμηθούμε πως η ύπαρξη *NPF* είναι ένα φαινόμενο πολυπαραγοντικό. Μπορεί η συγκεκριμένη παρατήρηση να μοιάζει παράδοξη αλλά είναι πολύ πιθανό η εξήγηση να κρύβεται σε παράγοντες όπως η χημεία τόσο της σωματιδιακής όσο και της αέριας φάσης, που επικρατεί στην περιοχή, χαρακτηριστικά όπως η οξύτητα ή βασικότητα της ατμόσφαιρας, η επικράτηση οργανικών ή ανόργανων στοιχείων. Ενδεχομένως δηλαδή να υπάρχουν μηχανισμοί που ανταγωνίζονται

ισχυρά τους μηχανισμούς απομάκρυνσης και στις περιπτώσεις αυτές να υπερισχύουν. Αυτά τα συμπεράσματα όμως ανήκουν στη σφαίρα μελλοντικών μελετών που θα περιλαμβάνουν όχι μόνο τη χημεία αλλά και λεπτομερέστερη μετεωρολογία.

Εμείς εδώ θα αρκестούμε να διαπιστώσουμε μια συσχέτιση των επεισοδίων Σχηματισμού Νέων Σωματιδίων με τις αέριες μάζες που προέρχονται από τον γενικότερο Βόρειο τομέα οι οποίες κατά κανόνα φέρουν και μεγαλύτερο σωματιδιακό φόρτο. Τα *NPF* βέβαια δεν λείπουν και από τις υπόλοιπες συστάδες, δηλαδή τα *CI1*, *CI6* και *CI7* όμως όπως απεικονίζεται το Σχήμα 3.22 είναι κατά κύριο λόγο επεισόδια *ClassII*, επεισόδια δηλαδή που παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις τόσο σε ένταση όσο και σε χρονική διάρκεια.



## 3.5 Προκαταρκτική Αξιολόγηση του Νέου Αλγορίθμου

Για να είμαστε σε θέση να αξιολογήσουμε τα αποτελέσματα που εξάγουμε από τη στατιστική προσαρμογή λογαριθμοκανονικών κατανομών στις πειραματικές μας μετρήσεις, κάνοντας χρήση του αλγόριθμου που αναπτύχθηκε στα πλαίσια αυτής της εργασίας, οφείλουμε να προχωρήσουμε στην αξιολόγησή τους. Για να κάνουμε κάτι τέτοιο θα εφαρμόσουμε τον αλγόριθμο σε ένα δεδομένο πακέτο μετρήσεων κι έπειτα θα συγκρίνουμε τα αποτελέσματα με εκείνα που θα μας δώσει ένας αλγόριθμος ελέγχου. Εδώ θα παρουσιάσουμε τα πρώτα ενδεικτικά αποτελέσματα που προέκυψαν από την εν λόγω σύγκριση, αρκετά σημαντικά ωστόσο για να μας παρέχουν κατευθυντήριες γραμμές για επιπλέον βελτίωση του νέου αλγορίθμου.

Στη δικιά μας περίπτωση ο αλγόριθμος ελέγχου, είναι ο αλγόριθμος που έχει αναπτυχθεί από τους Hussein et al. (2005) για τον οποίο μιλήσαμε και στην παράγραφο 2.3.1, και ο οποίος χρησιμοποιείται ευρέως στη βιβλιογραφία. Για λόγους συντομίας στο υπόλοιπο της παραγράφου θα αναφερόμαστε στον νέο αλγόριθμο που αναπτύξαμε ως EM Algo ενώ στον αλγόριθμο ελέγχου ως LSQ Algo, χρησιμοποιώντας δηλαδή για αυτή την ονοματοθεσία, τις μεθόδους που χρησιμοποιεί ο καθένας, για τη στατιστική προσαρμογή της πολυ-λογαριθμοκανονικής συνάρτησης στα πειραματικά δεδομένα. Αρχικά θα ελέγξουμε την απόδοση των δύο αλγορίθμων πάνω σε προκαθορισμένες κατανομές που έχουμε παράγει κάνοντας χρήση της πολυ-λογαριθμοκανονικής συνάρτησης. Επιπλέον θα παρουσιάσουμε αποτελέσματα της σύγκρισης για έξι χαρακτηριστικές ημέρες πειραματικών μετρήσεων του Καλοκαιριού του 2012. Χαρακτηριστικές καθώς συμπυκνώνουν τα περισσότερα από τα χαρακτηριστικά που βλέπουμε συνήθως στις σωματιδιακές κατανομές στη Φινοκαλιά.

### 3.5.1 Απόδοση σε Προκαθορισμένες Σωματιδιακές Κατανομές

Για να προχωρήσουμε σε αυτόν τον πολύ σημαντικό έλεγχο αρχικά παρασκευάσαμε τις τιμές των θεωρητικών κατανομών σωματιδίων (άξονας  $y$ ), σε συνάρτηση με διαμέτρους (άξονας  $x$ ) που ταυτίζονται με τις διαμέτρους όπου έχουμε και τις πειραματικές μας μετρήσεις από τον αναλυτή *SMPS*. Κινηθήκαμε με αυτόν τον τρόπο ώστε να είμαστε κατά το δυνατόν πιο κοντά σε πραγματικές συνθήκες όπου δεν είναι σταθερή η διαφορά μεταξύ των διακριτών τιμών του άξονα

Πίνακας 3.3: Παράμετροι για την παραγωγή των προκαθορισμένων κατανομών

	$D_{pg,1}$	$\sigma_{g,1}$	$N_1$	$D_{pg,2}$	$\sigma_{g,2}$	$N_2$	$D_{pg,3}$	$\sigma_{g,3}$	$N_3$
Case 1	15	1.6	100	-	-	-	-	-	-
Case 2	10	1.6	100	-	-	-	-	-	-
Case 3	50	1.6	100	-	-	-	-	-	-
Case 4	25	1.6	50	75	1.3	50	-	-	-
Case 5	50	1.5	50	60	1.9	50	-	-	-
Case 6	50	1.6	50	100	1.6	50	-	-	-
Case 7	12	1.5	30	50	1.5	30	250	1.5	40
Case 8	20	1.5	30	50	1.5	40	250	1.5	30
Case 9	20	1.5	40	50	1.5	30	100	1.5	30

$x$ . Κατασκευάσαμε συνολικά εννέα θεωρητικές τέτοιες κατανομές, οι τρεις πρώτες αποτελούνται από μια μόνο λογαριθμοκανονική κατανομή, οι τρεις επόμενες από δύο και οι τρεις τελευταίες από μια μίξη τριών λογαριθμοκανονικών κατανομών. Οι τιμές που χρησιμοποιήσαμε για τις παραμέτρους  $N_i$ ,  $\sigma_{g,i}$  και  $D_{pg,i}$  παρατίθενται στον Πίνακα 3.3

Εφαρμόσαμε λοιπόν τους δύο αλγόριθμους, τον νέο που κατασκευάσαμε και τον αλγόριθμο ελέγχου, στις προκαθορισμένες αυτές κατανομές. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στους Πίνακες 3.4 και 3.5. Παράλληλα στο Σχήμα 3.23 παριστάνουμε γραφικά τόσο τις θεωρητικά παραγόμενες σωματιδιακές κατανομές όσο και τις προβλεπόμενες από τους δύο αλγόριθμους τιμές και για τις εννέα περιπτώσεις που εξετάσαμε. Αναλύοντας τα αποτελέσματα αυτά μπορούμε να δούμε κάποιες τάσεις και να ανακτήσουμε πληροφορίες και κατευθύνσεις που θα διευκολύνουν την μελλοντική βελτιστοποίηση της απόδοσης του EM Algo. Αρχικά παρατηρούμε ότι επιδεικνύει αρκετά καλή συμπεριφορά στην αναγνώριση του αριθμού των λογαριθμοκανονικών κατανομών, η υπέρθεση των οποίων βρίσκεται πιο κοντά στην πραγματικότητα.

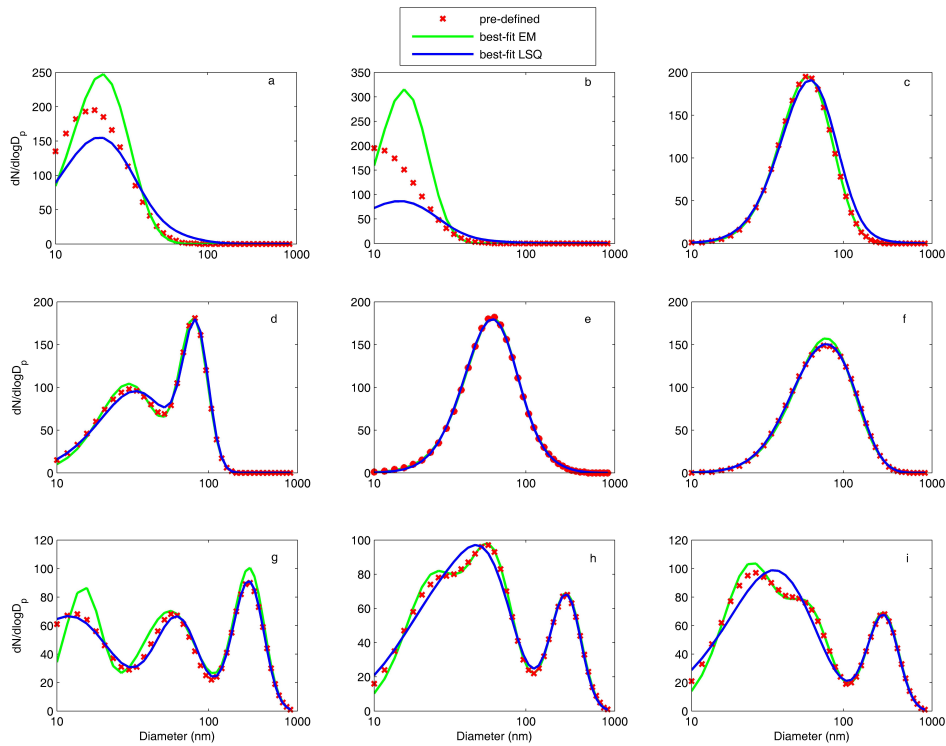
Για την ακρίβεια στην πρώτη περίπτωση (Σχήμα 3.23, (a)), προβλέπει πολύ σωστά την ύπαρξη μιας μόνο κατανομής παρουσιάζοντας όμως μια υπερεκτίμηση της μέσης διαμέτρου  $D_{pg,i}$ . Ο LSQ Algo αντίθετα έχει την τάση να προσαρμόζει παραπάνω κατανομές, με πολύ μικρές βέβαια σωματιδιακές συγκεντρώσεις η κάθε μια. Από την άλλη στο Σχ. 3.23 (b) βλέπουμε ότι ο EM Algo υπολογίζει αρκετά μικρότερο  $\sigma_{g,i}$ . Βλέπουμε εδώ πως ο EM Algo παρουσιάζει ανακρίβειες όταν η κατανομή που προσπαθεί να προσαρμόσει δεν βρίσκεται ολόκληρη μέσα στο πεδίο των

Πίνακας 3.4: Παράμετροι καλύτερης προσαρμογής από τον αλγόριθμο EM Algo

	$D_{pg,1}$	$\sigma_{g,1}$	$N_1$	$D_{pg,2}$	$\sigma_{g,2}$	$N_2$	$D_{pg,3}$	$\sigma_{g,3}$	$N_3$
Case 1	17.22	1.449	100.00	-	-	-	-	-	-
Case 2	14.05	1.338	100.00	-	-	-	-	-	-
Case 3	50.00	1.598	100.00	-	-	-	-	-	-
Case 4	24.44	1.512	46.92	73.83	1.311	53.08	-	-	-
Case 5	43.73	1.637	38.91	54.32	1.501	47.04	106.44	1.620	14.04
Case 6	70.61	1.792	100.00	-	-	-	-	-	-
Case 7	13.38	1.240	19.89	47.50	1.639	37.82	254.14	1.472	42.30
Case 8	19.33	1.399	25.58	48.40	1.527	44.41	251.24	1.489	30.00
Case 9	19.67	1.411	35.88	48.23	1.519	33.84	250.19	1.493	30.28

Πίνακας 3.5: Παράμετροι καλύτερης προσαρμογής από τον αλγόριθμο LSQ Algo

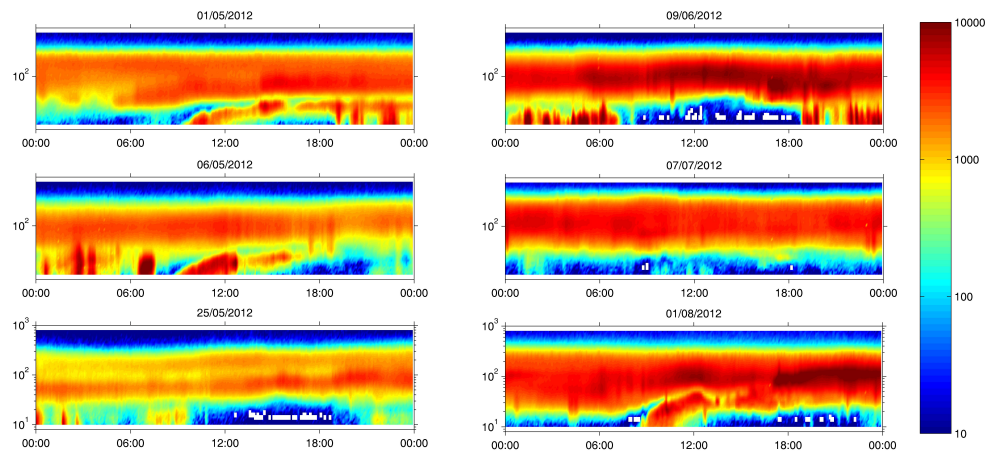
	$D_{pg,1}$	$\sigma_{g,1}$	$N_1$	$D_{pg,2}$	$\sigma_{g,2}$	$N_2$	$D_{pg,3}$	$\sigma_{g,3}$	$N_3$
Case 1	16.22	1.600	75.36	35.00	1.875	11.61	500.00	1.600	0.01
Case 2	13.16	1.600	43.56	35.00	1.875	3.65	500.00	1.600	0.00
Case 3	51.86	1.650	101.49	100.00	1.875	5.87	-	-	-
Case 4	27.02	1.690	54.58	76.99	2.025	46.01	-	-	-
Case 5	50.54	1.600	86.70	100.00	1.289	13.05	-	-	-
Case 6	52.53	1.650	54.21	100.00	1.800	45.89	-	-	-
Case 7	11.35	1.650	36.35	53.51	1.622	29.14	251.19	1.483	39.26
Case 8	19.51	1.650	26.78	46.20	1.500	45.19	251.19	1.475	28.87
Case 9	28.68	1.950	72.22	251.19	1.485	29.16	-	-	-



Σχήμα 3.23: Σύγκριση της απόδοσης των δύο αλγορίθμων σε θεωρητικά προκαθορισμένο σύνολο δεδομένων

πειραματικών τιμών. Κάτι τέτοιο τον οδηγεί σε κακή εκτίμηση των δύο από τις τρεις παραμέτρους. Από την άλλη ούτε και ο αλγόριθμος ελέγχου φαίνεται να επιλύει το πρόβλημα με επιτυχία μιας και αντιμετωπίζει τα ακόλουθα προβλήματα. Και στις δυο περιπτώσεις καταφεύγει σε υπερπροσαρμογή κατανομών, και στις δύο υποεκτιμά το βάρος της κάθε κατανομής με αποτέλεσμα να υποεκτιμά και τον συνολικό σωματιδιακό αριθμό ενώ χαρακτηριστικά υπερεκτιμά επίσης στην περίπτωση (a) τη μέση σωματιδιακή διάμετρο.

Ας δούμε τώρα την συμπεριφορά στην περίπτωση όπου έχουμε δύο αλληλεπικαλυπτόμενες σωματιδιακές κατανομές που παράγουν την προκαθορισμένη πειραματική κατανομή. Στην περίπτωση (d) και οι δύο αλγόριθμοι εκτιμούν σωστό αριθμό κατανομών με ικανοποιητικές αποκλίσεις από τις πραγματικές τιμές των παραμέτρων. Στις περιπτώσεις (e) και (f) ο EM Algo δεν κατορθώνει να αποτυπώσει τον σωστό αριθμό κατανομών. Συγκεκριμένα στην περίπτωση (e) προσαρμόζει περισσότερες (3) κατανομές ενώ στην (f) προσαρμόζει μόνο μια. Τέλος στις περιπτώσεις με τρία σύνολα θεωρητικών παραμέτρων ο EM Algo επιδεικνύει πολύ καλή συμπεριφορά αναγνωρίζοντας σε όλες τις περιπτώσεις και τις τρεις κατανομές και προσαρμόζοντας τιμές πολύ κοντά στις πραγματικές.

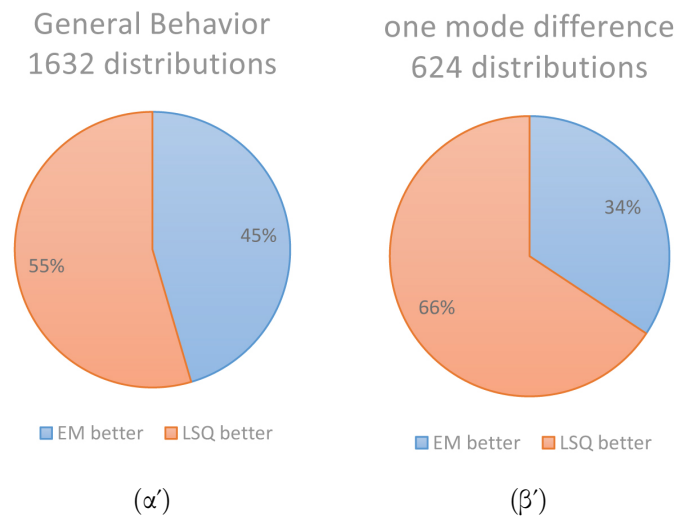


Σχήμα 3.24: Οι έξι χαρακτηριστικές ημέρες μετρήσεων στη Φινοκαλιά

Επιπλέον αν συγκρίνουμε την απόδοση των δύο αλγορίθμων μπορούμε να υποθέσουμε πως ο EM Algo παρουσιάζει κάποια θετικά σημεία. Χαρακτηριστικά, ο EM Algo αναγνώρισε σωστά τον αριθμό των κατανομών, στις επτά από τις εννέα περιπτώσεις, σε αντίθεση με τον LSQ Algo που εκτίμησε σωστά πέντε από τις εννέα. Αν εξαιρέσουμε την δεύτερη περίπτωση, ο αλγόριθμος εκτιμά τις μέσες διαμέτρους με σφάλμα παραπλήσιο με το σφάλμα του αλγορίθμου ελέγχου. Πιο συγκεκριμένα στις περιπτώσεις όπου οι δύο αλγόριθμοι προβλέπουν ίδιο αριθμό κατανομών, δηλαδή στις περιπτώσεις 4, 7 και 8 οι δύο αλγόριθμοι μοιράζονται σε ακρίβεια μιας και ο EM Algo προβλέπει καλύτερα 8 από τις 16 παραμέτρους με τις υπόλοιπες να εκτιμώνται καλύτερα από τον LSQ Algo .

### 3.5.2 Απόδοση σε Πειραματικές Μετρήσεις

Επιλέξαμε να εφαρμόσουμε τους δύο αλγόριθμους στα δεδομένα των ημερών 01/05, 06/05, 25/05, 09/06, 07/07 και 01/08 για το έτος 2012. Οδηγηθήκαμε σε αυτή την επιλογή, μιας και οι συγκεκριμένες ημέρες μετρήσεων χαρακτηρίζονται από την παρουσία όλων των διαφορετικών τύπων κατανομών που εμφανίζονται στη Φινοκαλιά. Οι ημερίσιες εξελίξεις του σωματιδιακού πληθυσμού για τις ημέρες αυτές φαίνονται στο Σχήμα 3.24. Έτσι έχουμε ημέρες όπου κυριαρχούν μονοκόρυφες κατανομές στην περιοχή Συσσώρευσης, ημέρες με κατανομές δύο κορυφών στις περιοχές *Aitken* και Συσσώρευσης και όλες αυτές σε συνδυασμούς με πληθώρα επεισοδίων Σχηματισμού Νέων Σωματιδίων τόσο τύπου Class I όσο και Class II. Οι ημέρες αυτές αποτελούνται από 1632 πειραματικές σωματιδιακές κατανομές, μία για κάθε πέντε λεπτά της ημέρας.



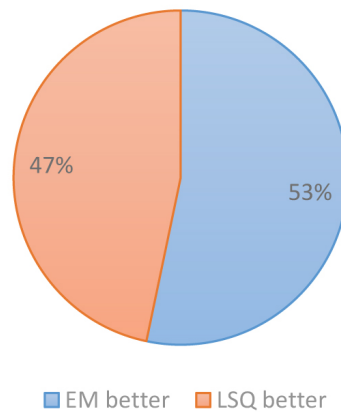
Σχήμα 3.25: Αποδόσεις των δύο αλγορίθμων στις επιλεγμένες κατανομές. (α') Για το σύνολο των κατανομών και (β') στις περιπτώσεις όπου οι δύο αλγόριθμοι προβλέπουν διαφορετικό αριθμό κατανομών.

Εφαρμόσαμε τους δύο αλγόριθμους στις παραπάνω κατανομές και καταγράψαμε για κάθε συνδυασμό λογαριθμοκανονικών κατανομών που προσαρμόστηκε στατιστικά, τρεις έως εννέα μεταβλητές  $\{D_{pg,i}, \sigma_{g,i}, N_i\}$ , όπου  $i = 1, 2, 3$  ανάλογα με το πόσες λογαριθμοκανονικές κατανομές προσαρμόζονται σε κάθε μια από τις πειραματικές, και  $D_{pg,i}$  είναι η μέση γεωμετρική διάμετρος της προσαρμοσμένης κατανομής,  $\sigma_{g,i}$  η γεωμετρική διασπορά και  $N_i$  η αριθμητική συγκέντρωση. Επίσης καταγράψαμε τον αριθμό  $n$  των κατανομών που προσάρμοσε ο κάθε αλγόριθμος και τέλος το χρόνο που απαιτήθηκε για να εξαχθούν τα παραπάνω αποτελέσματα.

Ένα πρώτο θετικό αποτέλεσμα είναι η μεγάλη μείωση του υπολογιστικού χρόνου που επιτύχαμε. Για την ακρίβεια ο *LSQ* χρειάστηκε, για να πραγματοποιήσει την στατιστική προσαρμογή των παραπάνω κατανομών, συνολικά 76.1 λεπτά. Αντίθετα ο *EM* πέτυχε τη στατιστική προσαρμογή σε 54.7 λεπτά. Η μέση τιμή για κάθε ημέρα μετρήσεων διαμορφώνεται για τον *EM* Algo στα 9.1 λεπτά, με τυπική απόκλιση στα 5.7 λεπτά ενώ για τον *LSQ* Algo διαμορφώνεται στα 12.7 λεπτά με τυπική απόκλιση 3.85 λεπτά. Έχουμε πετύχει δηλαδή μια μείωση της τάξης του 25% στη μέση τιμή και του σχεδόν 30% στο συνολικό υπολογιστικό χρόνο. Να σημειώσουμε εδώ πως οι δύο αλγόριθμοι τρέζανε στον ίδιο ηλεκτρονικό υπολογιστή, με τις ίδιες ρυθμίσεις και ο χρόνος που μετρήθηκε είναι καθαρά ο υπολογιστικός χρόνος του κάθε αλγόριθμου, χωρίς δηλαδή να προσμετρούμε το χρόνο για την προεπεξεργασία των δεδομένων και την αρχειοθέτηση των αποτελεσμάτων.

Αφού ανακτήσαμε τις παραμέτρους από τους δύο αλγόριθμους τις εισάγαμε στην πολυ-

### EM & LSQ predict same no of modes 987 distributions



Σχήμα 3.26: Σύγκριση των δύο αλγορίθμων στις περιπτώσεις όπου προβλέπουν ίδιο αριθμό κατανομών.

λογαριθμοκανονική συνάρτηση της εξίσωσης 2.1 ώστε να ανακτήσουμε την προβλεπόμενη, από τον κάθε αλγόριθμο, σωματιδιακή κατανομή. Για να συγκρίνουμε τις προβλέψεις αυτές από τις πραγματικές τιμές των πειραματικών κατανομών, υπολογίσαμε το μέσο τετραγωνισμένο σφάλμα ( $MSE$ ) που ορίζεται από την εξίσωση

$$MSE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^1 (\hat{y}_i - y_i)^2 \quad (3.1)$$

όπου  $\hat{y}$  είναι οι προβλέψεις και  $y$  οι παρατηρήσεις. Έπειτα συγκρίναμε τις τιμές του  $MSE$  για κάθε κατανομή, αρχικά για το σύνολο των κατανομών. Στη συνέχεια διαχωρίζουμε τις περιπτώσεις όπου και οι δύο αλγόριθμοι έχουν εκτιμήσει διαφορετικούς αριθμούς κατανομών. όπως βλέπουμε στο Σχήμα 3.25 ο LSQ Algo δίνει καλύτερα αποτελέσματα τόσο για το σύνολο των κατανομών όσο και στις περιπτώσεις όπου οι δύο αλγόριθμοι προβλέπουν διαφορετικό αριθμό κατανομών. Πρέπει να σημειώσουμε πως η πλειοψηφία των περιπτώσεων με διαφορετικές εκτιμήσεις είναι περιπτώσεις όπου ο LSQ Algo έχει υπερεκτιμήσει τον αριθμό των κατανομών. Είναι δηλαδή αναμενόμενη η καλύτερη συμπεριφορά ενός αλγόριθμου όσον αφορά την ποσότητα  $MSE$  όταν έχουμε υπερπροσαρμογή κατανομών. Ενδιαφέρον όμως θα έχει να δούμε τι συμβαίνει όταν οι δύο αλγόριθμοι προβλέπουν τον ίδιο αριθμό κατανομών. Το αποτέλεσμα αυτής της σύγκρισης φαίνεται στο Σχήμα 3.26. Εδώ αποτυπώνεται ένα ενθαρρυντικό αποτέλεσμα για τον αλγόριθμο EM Algo μιας και συμπεριφέρεται καλύτερα εκτιμώντας τιμές πιο κοντά στις πραγματικές.

### 3.6 Ρυθμοί Μεγέθυνσης

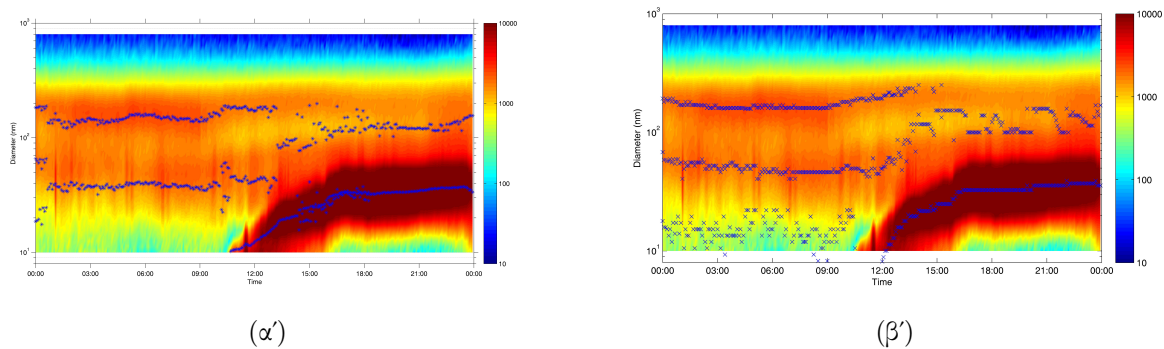
Σημαντική εργασία για την κατανόηση της συμπεριφοράς των σωματιδίων κατά τη διάρκεια ενός επεισοδίου NPF είναι και ο προσδιορισμός δύο βασικών τους χαρακτηριστικών, του ρυθμού μεγέθυνσης  $GR$  των σωματιδίων και του ρυθμού σχηματισμού τους  $J_D$ . Δυστυχώς στην παρούσα εργασία και καθώς το όριο ανίχνευσης του αναλυτή SMPS είναι στα  $10nm$ , δεν είμαστε σε θέση να προσδιορίσουμε τον ρυθμό σχηματισμού  $J_D$  των σωματιδίων μιας και κάτι τέτοιο θα ήταν εφικτό μόνο εάν είχαμε τη σωματιδιακή κατανομή στις περιοχές όπου σχηματίζονται αρχικά τα κρίσιμα θραύσματα, δηλαδή σε περιοχές κοντά στο  $1nm$ . Θα πρέπει να σημειώσουμε επίσης ότι δεδομένου αυτού του περιορισμού, οι ρυθμοί μεγέθυνσης που υπολογίζουμε χαρακτηρίζουν τις διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα στην περιοχή από τα  $10nm$  μέχρι τα σωματίδια να περάσουν το κατώφλι της περιοχής *Aitken* δηλαδή τα  $20nm$ .

Στη βιβλιογραφία αναφέρονται και χρησιμοποιούνται εν τέλει κυρίως δύο μέθοδοι για τον προσδιορισμό του ρυθμού μεγέθυνσης  $GR$ . Πρόκειται για δύο διαφορετικές προσεγγίσεις του προβλήματος και αναφέρονται ως η **Μέθοδος της Μέγιστης Συγκέντρωσης (ΜΜΣ)** (Lehtinen and Kulmala, 2003) και η **Μέθοδος της Στατιστικής Προσαρμογής Κατανομών (ΜΣΠΚ)** (Birmili et al., 2001). Οι μέθοδοι αυτοί έχουν συγκριθεί εκτενώς από ερευνητικές ομάδες (Yli-Juuti et al., 2011) και έχει παρατηρηθεί αρκετά καλή συμφωνία ανάμεσα στα αποτελέσματα που παράγονται. Σύμφωνα με την ΜΜΣ η χαρακτηριστική διάμετρος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του  $GR$  ορίζεται ως το κέντρο του μετρητικού διαστήματος της διάταξής μας, όπου παρατηρείται η μέγιστη συγκέντρωση σωματιδίων στην περιοχή πυρηνοποίησης κατά το επεισόδιο *NPF*. Για να προσδιορίσουμε επακριβώς τη χρονική στιγμή που έχουμε αυτή τη μέγιστη συγκέντρωση, προσαρμόζουμε στατιστικά μια κατάλληλη συνάρτηση (συνήθως μια κανονική κατανομή) στη χρονοσειρά της συγκέντρωσης για τη συγκεκριμένη διάμετρο ώστε να προσδιορίσουμε τη θέση (χρονικά) της μέγιστης συγκέντρωσης. Έπειτα αναπαριστούμε τη διάμετρο αυτή σε συνάρτηση με το χρόνο και προσαρμόζοντας μια ευθεία, ανακτούμε τον  $GR$  ως την κλίση της ευθείας αυτής.

Εμείς στην παρούσα εργασία και με το δεδομένο της ανάπτυξης του αλγορίθμου της παραγράφου 2.3.5 επιλέξαμε για τον προσδιορισμό του  $GR$  την δεύτερη μέθοδο (ΜΣΠΚ). Για να προχωρήσουμε και σε έναν ακόμη έλεγχο της απόδοσης του νέου αλγορίθμου, με τον ίδιο τρόπο επίσης υπολογίσαμε τα  $GR$  χρησιμοποιώντας τις μέσες διαμέτρους από τον αλγόριθμο ελέγχου που χρησιμοποιήσαμε στην προηγούμενη παράγραφο. Ωστόσο στις συγκρίσεις που θα παρατεθούν, με ευρύματα για τους ρυθμούς σχηματισμού σε άλλες περιοχές του πλανήτη από



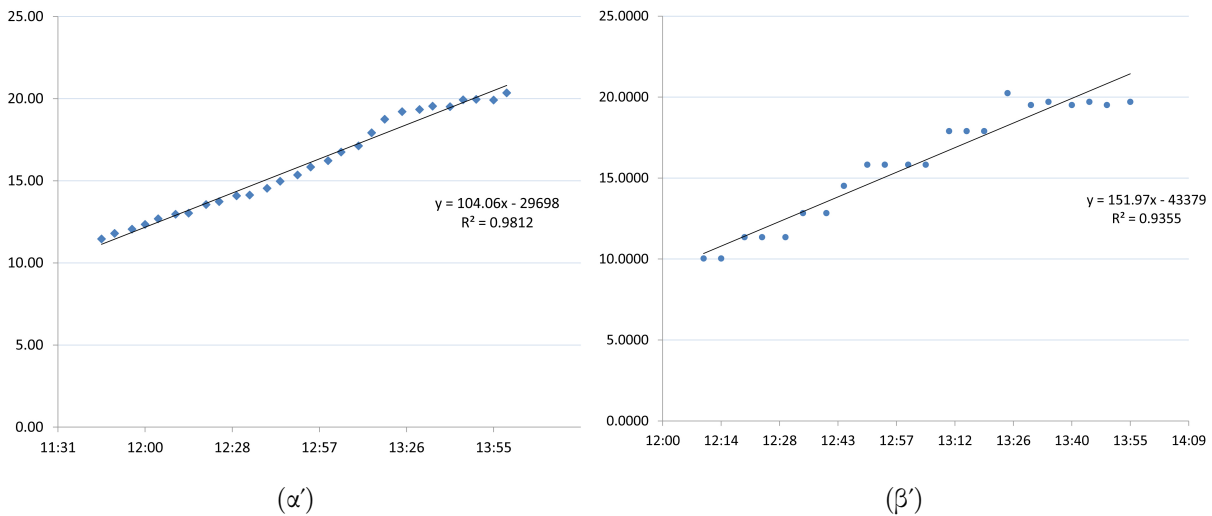
άλλες μελέτες, θα χρησιμοποιήσουμε τα αποτελέσματα από τον αλγόριθμο των Hussein et al. (2005) καθώς έχει αξιολογηθεί σε τεράστια έκταση και η χρήση του είναι κοινά αποδεκτή. Κινηθήκαμε λοιπόν ως εξής. Εφαρμόζοντας τους αλγόριθμους για όλες τις κατανομές κατά τη διάρκεια μιας μέρας με επεισόδιο *NPF* ανακτήσαμε τους γεωμετρικούς μέσους των στατιστικά προσαρμοσμένων κατανομών που αποτελούν ταυτόχρονα και τις διάμεσες διαμέτρους για κάθε περιοχή της πειραματικής κατανομής. Μια τυπική μέρα επεισοδίου *NPF* όπου εφαρμόσαμε την εν λόγω μέθοδο είναι και η 12/10/2008. Στο Σχήμα 3.27 βλέπουμε τη χρονική εξέλιξη των πειραματικών κατανομών με τη χρωματική κλίμακα και με τα σημεία τους γεωμετρικούς μέσους των προσαρμοσμένων λογαριθμοκανονικών κατανομών που ανακτήσαμε από τον EM Algo για τη φιγούρα (α') και από τον LSQ Algo για τη φιγούρα (β'). Διακρίνουμε καθαρά την ανάδυση της νέας κατανομής στην περιοχή πυρηνοποίησης ( $D_p < 20nm$ ) περίπου στις 11 : 00 πμ.



Σχήμα 3.27: Οι κατανομές της 12/10/2008 και οι προσαρμοσμένες μέσες διάμετροι κάθε κατανομής. (α') Αποτελέσματα του νέου αλγόριθμου, (β') αποτελέσματα του αλγόριθμου ελέγχου.

Έχουμε λοιπόν ανακτήσει τους χαρακτηριστικούς γεωμετρικούς μέσους του στατιστικά προσαρμοσμένου μείγματος λογαριθμοκανονικών κατανομών. Όπως αναφέραμε και προηγουμένως, οι γεωμετρικοί αυτοί μέσοι ταυτίζονται, ανάλογα βέβαια και με την ποιότητα της στατιστικής μας προσαρμογής, με τις διάμεσες διαμέτρους των χαρακτηριστικών περιοχών της πειραματικής μας κατανομής. Ερχόμαστε πλέον να επικεντρώσουμε την προσοχή μας στην περιοχή πυρηνοποίησης και κατά το χρονικό διάστημα όπου το επεισόδιο *NPF* είναι σε πλήρη εξέλιξη. Αναπαριστούμε γραφικά τη διάμεσο διάμετρο της περιοχής πυρηνοποίησης (Σχήμα 3.28) και πιο συγκεκριμένα τις τιμές εκείνες που βρίσκονται στο παράθυρο που μας ενδιαφέρει, δηλαδή από τα 10 έως τα 20 νανόμετρα. Τέλος προσαρμόζουμε στατιστικά μια ευθεία γραμμή. Από την κλίση της ευθείας αυτής και με τον κατάλληλο μετασχηματισμό για τις μονάδες, ανακτούμε τον ρυθμό μεγέθυνσης  $GR_{10-20}$  για το συγκεκριμένο επεισόδιο, που βρέθηκε να είναι  $4.33nm \cdot h^{-1}$  χρησιμοποιώντας τον EM ενώ  $6.33nm \cdot h^{-1}$  κάνοντας χρήση των αποτελεσμάτων του LSQ. Τη διαδικασία επαναλάβαμε

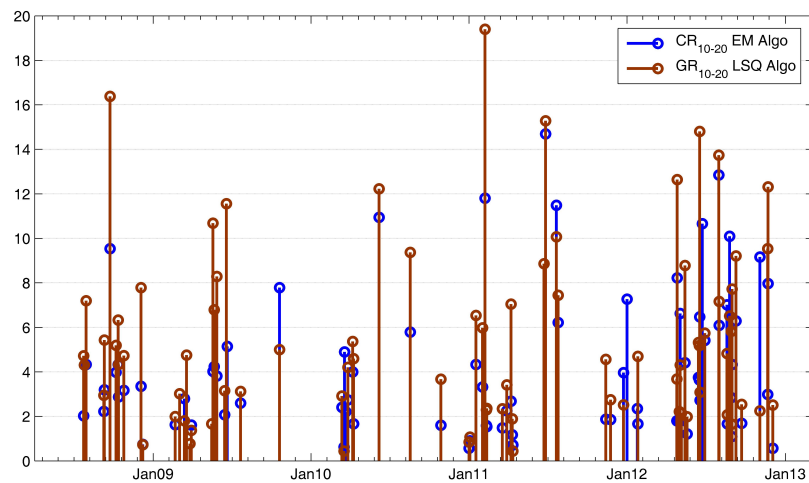
για όλα τα επεισόδια Τύπου I.



Σχήμα 3.28: Η διάμεσος διάμετρος στην περιοχή πυρηνοποίησης κατά τη διάρκεια του επεισοδίου *NPF* στις 12/10/2008 στη Φινοκαλιά και η στατιστική προσαρμογή ενός πολυωνύμου πρώτου βαθμού. (α') Αποτελέσματα του EM, (β') αποτελέσματα του LSQ.

Στο Σχήμα 3.29 φαίνεται η διακύμανση των τιμών για το  $GR_{10-20}$  της πλειοψηφίας των *Class I* επεισοδίων σε όλη την περίοδο μετρήσεων. Εδώ αποτυπώνουμε τις εκτιμήσεις που προέκυψαν και από τους δύο αλγόριθμους. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα μπορούμε με σαφήνεια να επιβεβαιώσουμε την υποεκτίμηση στην οποία οδηγούμαστε παίρνοντας δεδομένα από τον EM Algo. Η υποεκτίμηση αυτή αποτυπώνεται και στη μέση τιμή των  $GR_{10-20}$  που για τον EM Algo διαμορφώνεται στα  $4.16nm \cdot h^{-1}$  ενώ για τον LSQ Algo στα  $5.56nm \cdot h^{-1}$ . Οι εξηγήσεις για το γεγονός είναι δύο. Από τη μία ο EM Algo όταν πρωτοεμφανίζεται η σωματιδιακή κατανομή τείνει να δώσει μεγαλύτερη μέση διάμετρο στα συγκεκριμένα στιγμιότυπα, συμπεριφορά που έγινε εμφανής στην προηγούμενη ενότητα. Έτσι η κλίση της ευθείας που προσαρμόζουμε για τον υπολογισμό του ρυθμού μεγέθυνσης γίνεται μικρότερη. Από την άλλη ο LSQ Algo αδυνατεί να δώσει κατανομές όταν η κατανομή στην περιοχή Πυρηνοποίησης έχει πρωτοεμφανισθεί. Σε πολλά επεισόδια *NPF* αρχίζει και δίνει μέσες τιμές για τη διάμετρο όταν τα σωματίδια βρίσκονται αρκετά κοντά στην περιοχή των  $20 nm$  και με κακή διακριτική ικανότητα με αποτέλεσμα οι κλίσεις των ευθειών να αυξάνουν ελαφρώς. Τα παραπάνω αποτυπώνονται αρκετά εύγλωττα στα Σχήματα 3.27 και 3.28.

Οι ρυθμοί μεγέθυνσης  $GR_{10-20}$  για τα επεισόδια *NPF* στη Φινοκαλιά καλύπτουν ένα εύρος από  $0.44nm \cdot h^{-1}$  έως  $19.40nm \cdot h^{-1}$  ενώ η μέση τιμή υπολογίστηκε σε  $5.56nm \cdot h^{-1}$ . Οι τιμές αυτές, τόσο το εύρος όσο και η μέση τιμή βρίσκεται πολύ κοντά στην στο εύρος αλλά λίγο πιο



Σχήμα 3.29: Η διακύμανση του  $GR_{10-20}$  για την περίοδο των μετρήσεων και για τους δύο αλγόριθμους που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό τους.

ψηλά σε σχέση με τη μέση τιμή που αναφέρεται από τους Shen et al. (2011) για τον σταθμό του Shangdianzi στη Βόρεια Κίνα. Στη μελέτη τους αναφέρεται ότι το  $GR_{10-20}$  κινείται στο εύρος από  $0.3nm \cdot h^{-1}$  έως  $14.5nm \cdot h^{-1}$  με μέση τιμή  $4.3nm \cdot h^{-1}$ . Το  $GR_{10-20}$  στη Φινοκαλιά είναι υψηλότερο από την τιμή  $2.9nm \cdot h^{-1}$  που αναφέρεται για τον σταθμό στη Hyvitiälä της Φινλανδίας (Jaatinen et al., 2009), αλλά ελαφρά μικρότερη από την τιμή  $6.2nm \cdot h^{-1}$  για το Melpitz της Γερμανίας, την τιμή  $6.1nm \cdot h^{-1}$  για το San Pietro Capofiume της Ιταλίας (Jaatinen et al., 2009) και τα  $5.9nm \cdot h^{-1}$  που αναφέρουν οι Qian et al. (2007) το St. Louis των ΗΠΑ.

Μια γενική επισκόπηση των ρυθμών μεγέθυνσης για μεγάλο μέρος των σταθμών παρατήρησης παγκοσμίως μπορεί κανείς να συμβουλευτεί στη δημοσίευση των Kulmala et al. (2004). Στην εν λόγω μελέτη αναφέρεται πως οι μέσες τιμές για τους ρυθμούς μεγέθυνσης παρουσιάζονται μικρότερες για την περίοδο του χειμώνα σε σχέση με τις καλοκαιρινές τους τιμές. Και στη δικιά μας περίπτωση, με εξαίρεση το έτος 2011, μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι οι υψηλές τιμές, δηλαδή οι τιμές μεγαλύτερες από τα  $10nm \cdot h^{-1}$  εμφανίζονται κατά κύριο λόγο τους καλοκαιρινούς μήνες και του πρώτους μήνες του φθινοπώρου. Αντίθετα κατά το χειμώνα οι ρυθμοί περιορίζονται κατά κύριο λόγο κοντά στα  $6.0nm \cdot h^{-1}$  περίπου. Ωστόσο η εικόνα δεν είναι καθαρή και απαιτείται παραπέρα ανάλυση, με τη ανάλυση επειλέον χρονικού διαστήματος μετρήσεων στη Φινοκαλιά, για να μπορέσουμε ενδεχομένως να καταλήξουμε σε έναν σαφή ετήσιο κύκλο και μια ενδεχόμενη εποχικότητα στη συμπεριφορά του ρυθμού μεγέθυνσης.

### 3.7 Συμπεράσματα και Προοπτικές

Σε αυτή την εργασία είχαμε την ευκαιρία να μελετήσουμε για πρώτη φορά, τη συμπεριφορά των σωματιδιακών κατανομών στην περιοχή της Φινοκαλιάς για ένα τόσο μεγάλο χρονικό διάστημα από τον Μάιο του 2008 έως τον Δεκέμβριο του 2012. Ελέγξαμε την συμπεριφορά τους σε ετήσια και εποχιακή βάση. Είδαμε πως υπάρχει μια σαφής εποχική διακύμανση των μηνιαίων συγκεντρώσεων του ατμοσφαιρικού αερολύματος με τους καλοκαιρινούς μήνες να παρουσιάζουν τον μεγαλύτερο σωματιδιακό φόρτο. Ελέγξαμε τη συμπεριφορά των σωματιδιακών κατανομών ανάλογα με την προέλευση των αερίων μαζών και επιβεβαιώσαμε, στο μεγάλο αυτό σύνολο δεδομένων, τη συσχέτιση των μεγάλων συγκεντρώσεων στις περιοχές *Aitken* και Συσσώρευσης με αέριες μάζες που προέρχονται από περιοχές της Κεντρικής και Ανατολικής Ευρώπης.

Είδαμε πως το φαινόμενο της ατμοσφαιρικής πυρηνοποίησης παίζει σημαντικό ρόλο στη διακύμανση του σωματιδιακού πληθυσμού στην περιοχή μιας και εμφανίστηκαν επεισόδια Σχηματισμού Νέων Σωματιδίων στο ένα τέταρτο περίπου των ημερών που μελετήσαμε. Είδαμε πως τα φαινόμενα αυτά μπορούν να δώσουν αριθμό σωματιδίων ικανών να επηρεάσουν σαφώς τον συνολικό σωματιδιακό πληθυσμό και άρα το βαθμό αλληλεπίδρασής του με την εισερχόμενη ηλιακή ακτινοβολία. Είδαμε πως τα επεισόδια αυτά δεν εμφανίζουν πάντοτε την ίδια μορφή ούτε εξελίσσονται με τον ίδιο τρόπο με την πάροδο του χρόνου. Η ένταση και η διάρκειά τους εξαρτάται αρκετά από τους μηχανισμούς απομάκρυνσης των πρόδρομων αέριων ενώσεων που επικρατούν. Παρατηρήθηκε εξάλλου ένας σαφής ετήσιος κύκλος για τη συχνότητα εμφάνισής τους που συμπίπτει με τις περιόδους όπου οι μηχανισμοί παραγωγής βρίσκονται σε έξαρση ενώ οι μηχανισμοί απομάκρυνσης σε ύφεση. Παρατηρήσαμε τέλος την μεγάλη συχνότητα εμφάνισής τους με μάζες προέλευσης κυρίως από τον γενικότερο Βόρειο και βορειοδυτικό τομέα. Η παρατήρηση αυτή μοιάζει αναμενόμενη καθώς οι αέριες αυτές μάζες χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη βροχής η οποία απομακρύνει αποτελεσματικά τα μεγαλύτερης διαμέτρου σωματίδια που γενικά δρουν ως ο κυριότερος μηχανισμός καταστολής του φαινομένου της πυρηνοποίησης.

Από την αξιολόγηση των δύο αλγορίθμων φαίνεται πως ο EM Algo αντιμετωπίζει ακόμη κάποια προβλήματα. Συγκεκριμένα πρόκειται για προβλήματα υπερεκτίμησης των μέσων τιμών του σωματιδιακού πληθυσμού μόλις αυτός εμφανισθεί στον χώρο των παρατηρήσεών μας. Ωστόσο αν εισαχθούν φυσικά όρια στη διαδικασία παραγωγής των εκτιμήσεων του, είναι πολύ πιθανό το ζήτημα να λυθεί. Η προκαταρκτική αξιολόγηση του αλγορίθμου βέβαια αν και δίνει χειροπιαστά αποτελέσματα, δεν παύει να αποτελεί περιπτώσιολογία. Για το λόγο αυτό απαιτείται ενδελεχής έλεγχος των αποτελεσμάτων, για μια μεγάλη περίοδο μετρήσεων, ώστε να υπάρχει ένα ασφαλές

συμπέρασμα για τη συστηματική συμπεριφορά του αλγόριθμου κάτω από διαφορετικές συνθήκες. Επίσης οι δύο αλγόριθμοι πρέπει να ελεγχθούν αφαιρώντας μέρος των πειραματικών τιμών και να τεθεί σε στατιστικό έλεγχο το αποτέλεσμα. Με δεδομένη όμως την ελαχιστοποίηση του χρόνου, που απαιτείται για την επεξεργασία κάθε πειραματικής κατανομής και την εξαγωγή αποτελεσμάτων, σε σύγκριση με παλαιότερους αλγόριθμους, φαίνεται πως είναι μια προσπάθεια με αρκετές προοπτικές για βελτιστοποίηση των διαθέσιμων τεχνικών παραμετροποίησης των πειραματικών σωματιδιακών κατανομών.

Μεγάλο έλλειμμα της παρούσας εργασίας είναι η έλλειψη πληροφοριών για τις χημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα τόσο στην αέρια όσο και στη σωματιδιακή φάση. Είναι απαραίτητο στο μέλλον να εξεταστεί και η διακύμανση στη χημεία που επικρατεί στην περιοχή ώστε να εξαχθούν ασφαλέστερα συμπεράσματα για τη συμπεριφορά του σωματιδιακού πληθυσμού. Αυτό θα γίνει ακόμη πιο εύκολο καθώς πέρα από τις προϋπάρχουσες διατάξεις του Σταθμού της Φινοκαλιάς, από τον Μάιο του 2012 έχει προστεθεί και ένα φασματόμετρο μάζας *ACSM* (Aerosol Chemical Speciation Monitor) (Ng et al., 2011) το οποίο έχει τη δυνατότητα ανάλυσης της χημικής σύστασης του σωματιδιακού πληθυσμού στο εύρος μεγεθών από περίπου 40 έως τα 800 νανόμετρα σε πολύ καλή συμφωνία δηλαδή με το εύρος τους αναλυτή *SMPS*. Το *ACSM* δίνει τις συγκεντρώσεις θειϊκών, αμωνιακών, νιτρικών και οργανικών ενώσεων που ανιχνεύει στη σωματιδιακή φάση, με πολύ καλή χρονική ανάλυση της τάξης των 30 λεπτών. Οι πληροφορίες αυτές θα μας επιτρέψουν και πιο ολοκληρωμένη προσέγγιση στην μελέτη της ετήσιας διακύμανσης του ρυθμού μεγέθυνσης των σωματιδίων.

Πέρα από την προσθήκη του *ACSM* στο δυναμικό του Σταθμού της Φινοκαλιάς, που θα δώσει πληροφορίες για τις χημικές διαδικασίες στη σωματιδιακή φάση, τον τελευταίο χρόνο έχουμε επίσης στη διάθεσή μας έναν αναλυτή ιόντων *AIS* (Mirme et al., 2007) ο οποίος καταγράφει την κατανομή μεγεθών φορτισμένων ατμοσφαιρικών σωματιδίων στην περιοχή από τα 0.8 έως τα 40 *nm*. Θα έχουμε έτσι στη διάθεσή μας πληροφορίες για τους μηχανισμούς που κυριαρχούν στις περιοχές όπου πρωτοσχηματίζονται τα νέα ατμοσφαιρικά σωματίδια. οι πληροφορίες αυτές θα μας επιτρέψουν την εξαγωγή του ρυθμού σχηματισμού των νέων σωματιδίων αλλά και του ρυθμού μεγέθυνσης στις περιοχές από τα 3 μέχρι τα 10 νανόμετρα. Θα μπορέσουμε έτσι να χαρακτηρίσουμε ακόμα καλύτερα τα φαινόμενα *NPF* και να παραμετροποιήσουμε με μεγαλύτερη ακρίβεια τη συμπεριφορά του σωματιδιακού πληθυσμού στη Φινοκαλιά, εργασία απαραίτητη για την αποσαφήνιση της συνεισφοράς τους στο ενεργειακό ισοζύγιο του πλανήτη.



# Βιβλιογραφία

- Anderberg, M. R. (1973). Cluster analysis for applications. Technical report, DTIC Document.
- Birmili, W., Wiedensohler, A., Heintzenberg, J., and Lehmann, K. (2001). Atmospheric particle number size distribution in central europe: Statistical relations to air masses and meteorology. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)*, 106(D23):32005–32018.
- Dal Maso, M., Kulmala, M., Riipinen, I., Wagner, R., Hussein, T., Aalto, P. P., and Lehtinen, K. E. (2005). Formation and growth of fresh atmospheric aerosols: eight years of aerosol size distribution data from smear ii, hyytiala, finland. *Boreal Environment Research*, 10(5):323.
- Dempster, A. P., Laird, N. M., and Rubin, D. B. (1977). Maximum likelihood from incomplete data via the em algorithm. *Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)*, pages 1–38.
- Draxler, R. R. and Hess, G. (1998). An overview of the hysplit\_4 modelling system for trajectories. *Australian Meteorological Magazine*, 47(4).
- Hussein, T., Dal Maso, M., PetäJä, T., Koponen, I. K., Paatero, P., Aalto, P. P., Hämeri, K., and Kulmala, M. (2005). Evaluation of an automatic algorithm for fitting the particle number size distributions. *Boreal environment research*, 10(5):337–355.
- Jaatinen, A., Hamed, A., Joutsensaari, J., Mikkonen, S., Birmili, W., Wehner, B., Spindler, G., Wiedensohler, A., Decesari, S., Mircea, M., et al. (2009). A comparison of new particle formation events in the boundary layer at three different sites in europe. *Boreal Environ Res*, 14(4):481–98.
- Kalivitis, N., Birmili, W., Stock, M., Wehner, B., Massling, A., Wiedensohler, A., Geraso-

- poulos, E., and Mihalopoulos, N. (2008). Particle size distributions in the Eastern Mediterranean troposphere. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(22):6729–6738.
- Kanakidou, M., Mihalopoulos, N., Kindap, T., Im, U., Vrekoussis, M., Gerasopoulos, E., Dermizaki, E., Unal, A., Koçak, M., Markakis, K., et al. (2011). Megacities as hot spots of air pollution in the east mediterranean. *Atmospheric Environment*, 45(6):1223–1235.
- Korhonen, P., Kulmala, M., Laaksonen, A., Viisanen, Y., McGraw, R., and Seinfeld, J. (1999). Ternary nucleation of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, and H<sub>2</sub>O in the atmosphere. *Journal Of Geophysical Research-Atmospheres*, 104(D21):26349–26353.
- Kouvarakis, G., Tsigaridis, K., Kanakidou, M., and Mihalopoulos, N. (2000). Temporal variations of surface regional background ozone over Crete Island in the southeast Mediterranean. *Journal Of Geophysical Research-Atmospheres*, 105(D4):4399–4407.
- Kulmala, M., Pirjola, U., and Makela, J. (2000). Stable sulphate clusters as a source of new atmospheric particles. *NATURE*, 404(6773):66–69.
- Kulmala, M., Vehkamäki, H., Petäjä, T., Dal Maso, M., Lauri, A., Kerminen, V.-M., Birmili, W., and McMurry, P. H. (2004). Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations. *Journal of Aerosol Science*, 35(2):143–176.
- Lehtinen, K. and Kulmala, M. (2003). A model for particle formation and growth in the atmosphere with molecular resolution in size. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3(1):251–257.
- Lelieveld, J., Berresheim, H., Borrmann, S., Crutzen, P., Dentener, F., Fischer, H., Feichter, J., Flatau, P., Heland, J., Holzinger, R., Korrmann, R., Lawrence, M., Levin, Z., Markowicz, K., Mihalopoulos, N., Minikin, A., Ramanathan, V., de Reus, M., Roelofs, G., Scheeren, H., Sciare, J., Schlager, H., Schultz, M., Siegmund, P., Steil, B., Stephanou, E., Stier, P., Traub, M., Warneke, C., Williams, J., and Ziereis, H. (2002). Global air pollution crossroads over the Mediterranean. *SCIENCE*, 298(5594):794–799.
- MacKay, D. J. (2003). *Information theory, inference and learning algorithms*. Cambridge university press.
- MacQueen, J. (1967). Some methods for classification and analysis of. In *5th Berkeley Symposium on Mathematical Statistics and Probability*, pages 281–297.



- Mäkelä, J. M., Koponen, I. K., Aalto, P., and Kulmala, M. (2000). One-year data of submicron size modes of tropospheric background aerosol in southern finland. *Journal of Aerosol Science*, 31(5):595–611.
- Mihalopoulos, N., Stephanou, E., Kanakidou, M., Pilitsidis, S., and Bousquet, P. (1997). Tropospheric aerosol ionic composition in the eastern mediterranean region. *Tellus B*, 49(3):314–326.
- Mirme, A., Tamm, E., Mordas, G., Vana, M., Uin, J., Mirme, S., Bernotas, T., Laakso, L., Hirsikko, A., and Kulmala, M. (2007). A wide-range multi-channel air ion spectrometer. *Boreal Environment Research*, 12(3):247–264.
- Ng, N. L., Herndon, S. C., Trimborn, A., Canagaratna, M. R., Croteau, P., Onasch, T. B., Sueper, D., Worsnop, D. R., Zhang, Q., Sun, Y., et al. (2011). An aerosol chemical speciation monitor (acsm) for routine monitoring of the composition and mass concentrations of ambient aerosol. *Aerosol Science and Technology*, 45(7):780–794.
- Osunsanya, T., Prescott, G., and Seaton, A. (2001). Acute respiratory effects of particles: mass or number? *Occupational and Environmental Medicine*, 58(3):154–159.
- Qian, S., Sakurai, H., and McMurry, P. H. (2007). Characteristics of regional nucleation events in urban east st. louis. *Atmospheric Environment*, 41(19):4119–4127.
- Raes, F., Janssens, A., and Van Dingenen, R. (1986). The role of ion-induced aerosol formation in the lower atmosphere. *Journal of Aerosol Science*, 17(3):466–470.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N. (1998). *Atmospheric chemistry and physics : from air pollution to climate change*. New York, NY: Wiley.
- Shen, X., Sun, J., Zhang, Y., Wehner, B., Nowak, A., Tuch, T., Zhang, X., Wang, T., Zhou, H., Zhang, X., et al. (2011). First long-term study of particle number size distributions and new particle formation events of regional aerosol in the north china plain. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(4):1565–1580.
- Sorribas, M., Morena, B., Wehner, B., López, J., Prats, N., Mogo, S., Wiedensohler, A., and Cachorro, V. (2011). On the sub-micron aerosol size distribution in a coastal-rural site at el arenosillo station (sw-spain). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(21):11185–11206.

- Whitby, K. T. (1978). The physical characteristics of sulfur aerosols. *Atmospheric Environment (1967)*, 12(1):135–159.
- Yli-Juuti, T., Nieminen, T., Hirsikko, A., Aalto, P., Asmi, E., Horrak, U., Manninen, H., Patokoski, J., Maso, M. D., Petäjä, T., et al. (2011). Growth rates of nucleation mode particles in hyytiälä during 2003- 2009: variation with particle size, season, data analysis method and ambient conditions. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(24):12865–12886.
- Yu, F. and Turco, R. (2001). From molecular clusters to nanoparticles: Role of ambient ionization in tropospheric aerosol formation. *Journal Of Geophysical Research-Atmospheres*, 106(D5):4797–4814.