



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΕΠΕΧΗΔΙ

Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών



Διπλωματική Εργασία

Υπολογισμός της επίδρασης των λεπτών αερολυμάτων στο σχηματισμό πυρήνων συμπύκνωσης σύννεφων στην περιοχή του Φινοκαλιά

Evaluation of the effect of fine particles on the formation of Cloud Condensation Nuclei at Finokalia

Νερολαδάκη Άννα Μαρία

AM 1460

Επιβλέπουσα καθηγήτρια: Κανακίδου Μαρία

Ηράκλειο, Ιούλιος 2019

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	1
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	2
2. ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΩΝ	4
3. ΜΟΝΤΕΛΟ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ.....	10
4. CCN	27
5. Συμπεράσματα	41
6. Μελλοντικές μελέτες.....	42
7. Βιβλιογραφία.....	43
Παράρτημα. Πίνακες αποτελεσμάτων	46

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την επιβλέπουσά μου, καθηγήτρια κ. Κανακίδου Μαρία, για την ανάθεση της εργασίας, καθώς και για την πολύτιμη καθοδήγησή της κατά τη διάρκεια εκπόνησής της. Ευχαριστώ επίσης τον Δρ. Φανουργάκη Γεώργιο για τις συμβουλές και την βοήθεια που μου προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια της εργασίας, καθώς επίσης τους Δρ Μυριοκεφαλιτάκη Στέλιο, Δρ Καλυβίτη Νικόλαο και τον Χατζηπαράσχο Μάριο (υποψήφιο διδάκτορα). Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου για την άψογη συνεργασία μας.

Περίληψη

Τα αερολύματα επιδρούν στο κλίμα και την υγεία καθώς παίζουν καθοριστικό ρόλο σε σημαντικές διεργασίες στην ατμόσφαιρα. Οι πηγές προέλευσής τους μπορεί να είναι ανθρωπογενείς αλλά και βιογενείς. Τα σωματίδια εκείνα που δρουν σαν πυρήνες συμπύκνωσης συννέφων (CCN) έχουν σημαντικές επιδράσεις στο κλίμα που όμως είναι δύσκολα υπολογίσιμες.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η επίδραση των λεπτών σωματιδίων στο σχηματισμό των CCN στον ερευνητικό σταθμό του Πανεπιστημίου Κρήτης στο Φινοκαλιά. Τα δεδομένα που αναλύθηκαν ήταν για την περίοδο από 27/02/2014 έως 31/12/2014. Χρησιμοποιήθηκαν οι μετρήσεις χημικής σύστασης των λεπτών σωματιδίων (SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- , Cl^- και οργανικά). Χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο ISORROPIA για να προβλεφεί η φύση και σύσταση των ανόργανων αερολυμάτων (SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- , Cl^-), για δύο περιπτώσεις. Κατά την πρώτη δεν συμπεριλήφθηκαν τα αέρια (αμμωνία και νιτρικό οξύ), ενώ στην δεύτερη προστέθηκαν οι αρχικές τιμές των αερίων αυτών για μία πιο πραγματική προσέγγιση. Επιπρόσθετα, το μοντέλο ISORROPIA, τροποποιήθηκε και για τις δύο περιπτώσεις ώστε να υπολογιστεί και το pH των αερολυμάτων που μελετήθηκαν. Για τον υπολογισμό των CCN, αρχικά υπολογίστηκε η υγροσκοπικότητα k των σωματιδίων για να προσδιοριστεί η επίδραση της χημικής σύστασης στα CCN. Στη συνέχεια υπολογίστηκε η κρίσιμη διάμετρος με τη χρήση της θεωρίας Köhler για να προσδιοριστεί η επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων στο σχηματισμό CCN. Αυτή η διαδικασία (για την υγροσκοπικότητα και την κρίσιμη διάμετρο) έγινε για τις δύο περιπτώσεις (με και χωρίς αέρια για να αποφανθεί ποιά από τις δύο περιπτώσεις (με ή χωρίς αέρια) είναι πιο κοντά στην πραγματικότητα. Έγινε επίσης και προσεγγιστικά με βάση τα δεδομένα ACSM χωρίς τη χρήση του θερμοδυναμικού μοντέλου. Τέλος, υπολογίστηκαν τα CCN για μία ημέρα (03/03/2014) με την ολοκλήρωση της μετρηθείσας κατανομής του μεγέθους των σωματιδίων από το SMPS για μεγέθη μεγαλύτερα από την κρίσιμη διάμετρο, που υπολογίστηκε στην παρούσα εργασία για εκείνη την ημέρα, μέχρι το υψηλότερο διάστημα διαμέτρων του SMPS.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο αέρας περιέχει σε ικανές συγκεντρώσεις διάφορα στερεά, αλλά και υγρά, μικροσωματίδια που βρίσκονται σε κατάσταση αιώρησης και αέναης κίνησης και ονομάζονται ατμοσφαιρικά αιωρήματα (αερολύματα). Αν θεωρηθούν κατά προσέγγιση σφαιρικά, η διάμετρός τους κυμαίνεται μεταξύ περίπου 0.002 μm και 100 μm (πιο σημαντική περιοχή μεταξύ 0.02 μm και 10 μm). Οι πηγές προέλευσής τους είναι φυσικές και ανθρωπογενείς. Τα πρωτογενή σωματίδια εκπέμπονται απευθείας στην ατμόσφαιρα ως στερεά ή υγρά από πηγές όπως η καύση βιομάζας, ατελής καύση ορυκτών καυσίμων, ηφαιστειακές εκρήξεις, σκόνη από το έδαφος, θαλάσσια σωματίδια κ.ά. Τα δευτερογενή σωματίδια αντιθέτως σχηματίζονται από τη μετατροπή αερίου σε σωματίδιο στην ατμόσφαιρα και/ή από συμπύκνωση αέριων ενώσεων σε προ-υπάρχοντα αερολύματα.

Ο ρόλος των αερολυμάτων είναι καθοριστικός στη συμπύκνωση των υδρατμών αφού αποτελούν τους πυρήνες πάνω στους οποίους συμπυκνώνονται οι υδρατμοί ώστε να σχηματιστούν νεφοσταγονίδια νερού ή πάγου. Τα νέφη σχηματίζονται όταν υγρός αέρας ψύχεται ώστε να γίνει κορεσμένος υδρατμών. Η υδροσυμπύκνωση στην ατμόσφαιρα απαιτεί ο αέρας να βρίσκεται σε κατάσταση υπερκορεσμού. Στην περίπτωση απουσίας αιωρημάτων στον αέρα, η υδροσυμπύκνωση απαιτεί πολύ υψηλά επίπεδα υπερκορεσμού, τα οποία δύσκολα παρατηρούνται στην ατμόσφαιρα. Στην πραγματικότητα, η υδροσυμπύκνωση λαμβάνει χώρα πάνω σε υδρόφιλα ατμοσφαιρικά αιωρήματα τα οποία ενεργούν σαν πυρήνες νεφοσταγονιδίων (CCN) σε συνθήκες πολύ μικρού υπερκορεσμού, λίγο πάνω από την κατάσταση κόρου.

Η επίδραση των αερολυμάτων στο κλίμα είναι καθοριστική γι' αυτό η μελέτη της σύστασης και της δράσης τους είναι απαραίτητη. Τα αερολύματα προκαλούν σκέδαση του ηλιακού φωτός (άμεση επίδραση στο κλίμα) απομακρύνοντας έτσι ένα μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Συχνά ιδιαίτερα σε αρκετά ρυπασμένες περιοχές προκαλούν μείωση της ορατότητας μέσω των αλληλεπιδράσεων τους με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Ταυτόχρονα, δρώντας ως πυρήνες συμπύκνωσης προκαλούν όπως προαναφέρθηκε το σχηματισμό σύννεφων ή αλλάζουν τις ιδιότητές τους με αποτέλεσμα την αύξηση της διαθλαστικότητας/λευκαύγειας (Albedo) και έτσι μείωση της θερμοκρασίας (έμμεση επίδραση στο κλίμα). Αλλαγές στις συγκεντρώσεις των αερολυμάτων επίσης μπορεί να επηρεάσουν την κατανομή μεγέθους των σταγονιδίων, την

εναπόθεση καθώς και το χρόνο ζωής του σύννεφου. Τέλος, έχει αποδειχθεί ότι τα σωματίδια στην ατμόσφαιρα και κυρίως τα λεπτά είναι επιβλαβή για την ανθρώπινη υγεία, καθώς μπορεί να περιέχουν τοξικές ανόργανες και οργανικές ουσίες που συχνά συσχετίζονται με άσθμα και χρόνια αποφρακτική πνευμονοπάθεια (Zanobetti et al., 2000 ; Brauer and Brook, 1997).

2. ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΩΝ

Τα αερολύματα αποτελούνται από θειικά, νιτρικά, αμμωνιακά άλατα, οργανική ύλη, στοιχεία εδάφους, θαλάσσιο άλας, οξειδία μετάλλων, ιόντα υδρογόνου και νερό. Από αυτά τα είδη, το θειικό και αμμωνιακό άλας, ο οργανικός και στοιχειακός άνθρακας και κάποια μέταλλα μετάπτωσης βρίσκονται κυρίως στα λεπτά (fine) σωματίδια ($D < 2,5 \mu\text{m}$). Τα Νιτρικά άλατα μπορεί να βρεθούν και στα λεπτά και στα χονδρά (coarse) σωματίδια ($D > 2,5 \mu\text{m}$). Στα λεπτά σωματίδια είναι συνήθως αποτέλεσμα της αντίδρασης του νιτρικού οξέος με την αμμωνία για το σχηματισμό νιτρικού αμμωνίου, ενώ στα αδρά σωματίδια είναι το προϊόν αντιδράσεων νιτρικού οξέος (αερίου) με όντα των αδρών σωματιδίων όπως Na του χλωριούχου νατρίου (θαλάσσιο άλας) και Ca στα σωματίδια ορυκτής σκόνης.

1.1 Ανάλυση δεδομένων ACSM

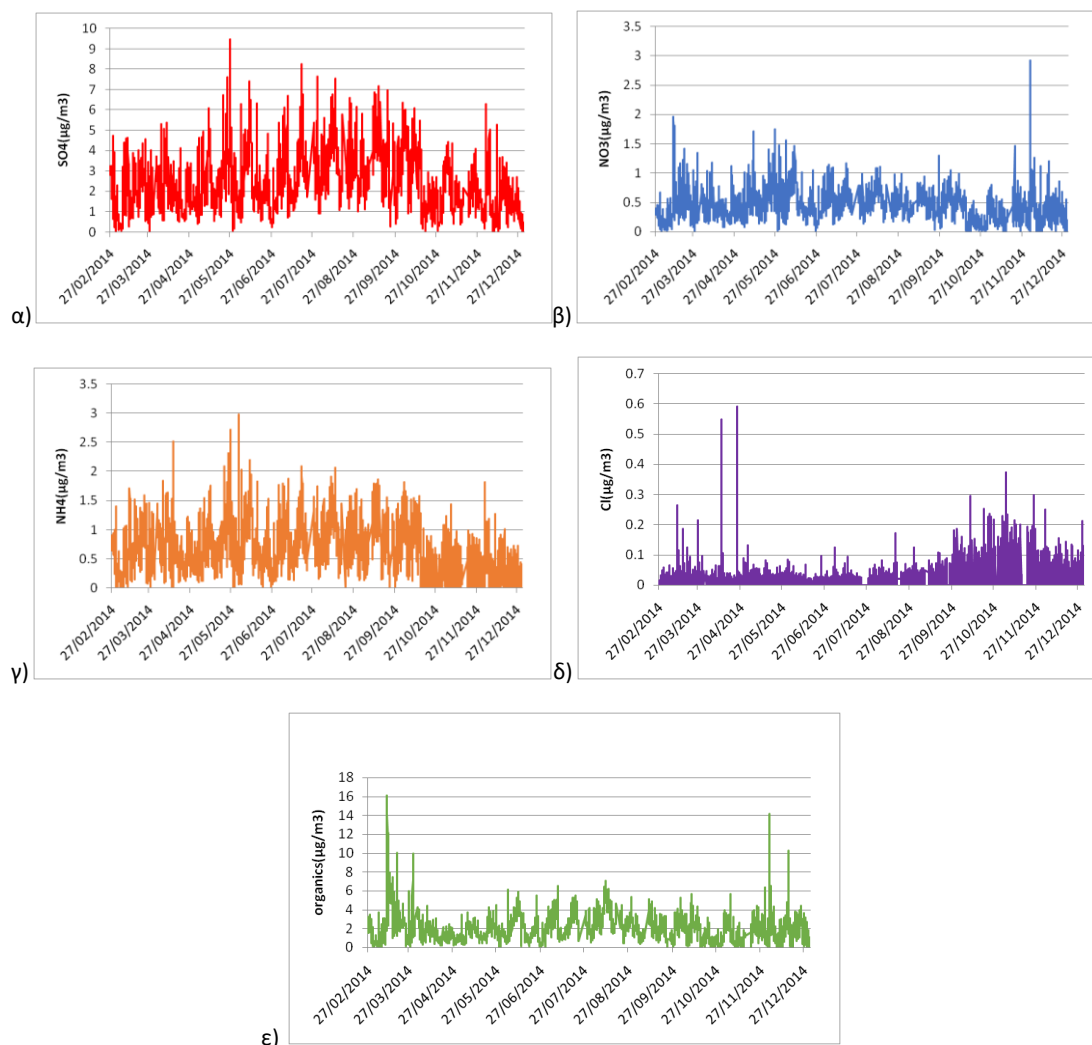
Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα ACSM (Aerosol Chemical Speciation Monitor) από μετρήσεις κατά την περίοδο μεταξύ 27/02/2014 και 31/12/2014 στον ερευνητικό σταθμό περιβαλλοντικών μετρήσεων του Πανεπιστημίου Κρήτης στη Φινοκαλιά (Stavroulas et al., δημοσίευτα δεδομένα). Το ACSM παρέχει πληροφορίες σε πραγματικό χρόνο για τη μάζα των αμμωνιακών, θειικών, νιτρικών, χλωριούχων και οργανικών ενώσεων στα λεπτά σωματίδια (διαμέτρου μικρότερης του $1 \mu\text{m}$, PM_{10}), ενώ δε μετράει μαύρο άνθρακα.

Η σύσταση των σωματιδίων σε μία δεδομένη περιοχή συχνά αλλάζει σημαντικά κατά τη διάρκεια ενός χρόνου. Ενώσεις οι οποίες παράγονται φωτοχημικά, συνήθως εμφανίζουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις το καλοκαίρι. Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 1α, η συγκέντρωση των SO_4^{2-} στη σωματιδιακή φάση φαίνεται αυξημένη το καλοκαίρι στη Φινοκαλιά. Η παραγωγή των SO_4^{2-} το καλοκαίρι στη Φινοκαλιά οφείλεται στην ομογενή (φωτοχημική) οξειδωση στην αέρια φάση του διοξειδίου του θείου (SO_2) προς σχηματισμό θειικού οξέος (H_2SO_4) (Mihalopoulos et al., 2007) το οποίο έχει χαμηλή τάση ατμών και ακολούθως συλλέγεται (scavenging) από προυπάρχοντα σωματίδια. Το κυρίαρχο οξειδωτικό κατά τη διάρκεια της μέρας είναι η ρίζα υδροξυλίου (OH), η οποία στην περιοχή αυτή εμφανίζει μεγάλες συγκεντρώσεις το καλοκαίρι (κυρίως σε περιόδους με λίγα σύννεφα). Κατά το χειμώνα αντιδράσεις παραγωγής SO_4^{2-} (εξαρτώμενες από το pH) στην υδάτινη φάση είναι επίσης σημαντικές.

Αντιθέτως, οι συγκεντρώσεις των NO_3^- φαίνεται να είναι υψηλότερες κατά τη διάρκεια του χειμώνα, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 1β, ακόμα και αν το νιτρικό

οξύ είναι επίσης δευτερογενής ρύπος ο οποίος παράγεται φωτοχημικά. Κατά τη διάρκεια του χειμώνα, σχεδόν όλο το διαθέσιμο HNO_3 μεταφέρεται στη σωματιδιακή φάση μετά την αντίδρασή του με την αμμωνία (NH_3) για να σχηματίσει νιτρικό αμμώνιο (NH_4NO_3) (βλέπε υπολογισμός και ανάλυση του λόγου $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$ που φαίνεται παρακάτω, καθώς επίσης και την Εικόνα 3) οδηγώντας σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις του NO_3^- στη σωματιδιακή φάση PM_{10} . Η σταθερά διάσπασης του νιτρικού αμμωνίου εξαρτάται από τη σχετική υγρασία και τη θερμοκρασία. Οι χαμηλές θερμοκρασίες κατά το χειμώνα αντιστοιχούν σε χαμηλότερες τιμές της σταθεράς διάσπασης του νιτρικού αμμωνίου (και έτσι χαμηλότερες τιμές της αμμωνίας και του νιτρικού οξέος στην αέρια φάση). Έτσι σε χαμηλές θερμοκρασίες η ισορροπία του συστήματος στρέφεται προς τη σωματιδιακή φάση, αυξάνοντας τη μάζα του νιτρικού αμμωνίου στη σωματιδιακή φάση.

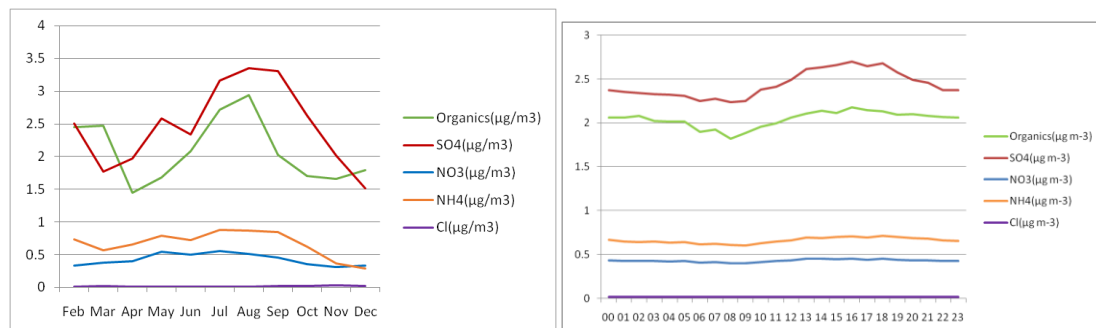
Η εποχιακή συμπεριφορά των οργανικών αερολυμάτων στο λεπτό κλάσμα φαίνεται στην Εικόνα 1ε. Παρατηρούνται λοιπόν υψηλότερες συγκεντρώσεις τους χειμερινούς μήνες. Κατά τη διάρκεια του χειμώνα υπάρχουν συνήθως επιπλέον πηγές οργανικών σωματιδίων εξαιτίας της ανάγκης για θέρμανση. Επίσης, το πλανητικό στρώμα ανάμειξης είναι χαμηλότερο με αποτέλεσμα τη συσσώρευση σε αυτό των εκπεμπόμενων ρύπων και επομένως την αυξημένη συγκέντρωση των αερολυμάτων. Αντίθετα, η φωτοχημική παραγωγή δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων (secondary organic aerosol, SOA) συμβάλλει αρκετά στη συγκέντρωση των οργανικών ουσιών στη σωματιδιακή φάση το καλοκαίρι (όπως φαίνεται και στην Εικόνα 2. Όσον αφορά τα χλωριούχα ιόντα (Εικόνα 1δ) παρόλο που οι συγκεντρώσεις τους γενικότερα φαίνονται να είναι αμελητέες, κατά τη διάρκεια του χειμώνα ωστόσο, φαίνεται να είναι εμφανώς πιο αυξημένες γεγονός που πιθανότατα να οφείλεται στους ισχυρότερους ανέμους του χειμώνα και έτσι τη μεταφορά του θαλάσσιου αλατιού στην περιοχή. Τέλος, γενικά η αμμωνία μεταφέρεται στη σωματιδιακή φάση για να εξουδετερώσει τις όξινες ουσίες σχηματίζοντας αμμωνιακά άλατα όπως θειικό, όξινο θειικό και νιτρικό αμμώνιο ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 , NH_4NO_3 , αντίστοιχα). Συνήθως το μοτίβο της συγκέντρωσης του NH_4^+ ιόντος ακολουθεί αυτό του αθροίσματος των γραμμοϊσοδύναμων των SO_4^{2-} και NO_3^- . Στην Εικόνα 1γ φαίνεται ότι οι συγκεντρώσεις του αμμωνιακού ιόντος ακολουθούν περισσότερο τη συμπεριφορά του θειικού ιόντος με μέγιστες τιμές κατά την περίοδο του καλοκαιριού ενώ το χειμώνα εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά με αυτή του νιτρικού. Τέλος, η εποχιακότητα των SO_4^{2-} και των οργανικών συστατικών των αερολυμάτων σημαντική με μέγιστα το καλοκαίρι και ελάχιστα το φθινόπωρο και το χειμώνα. Η εποχιακή διακύμανση είναι 2.212 και 1.640 για τα SO_4^{2-} και οργανικά αντίστοιχα.



Εικόνα 1: Διαχρονική διακύμανση των δεδομένων ACSM από 27/02/2014 έως 31/12/2014 στη Φινοκαλιά (Stavroulas et al., αδημοσίευτα δεδομένα). α) θειικά, β) νιτρικά, γ) αμμωνιακά, δ) οργανικά.

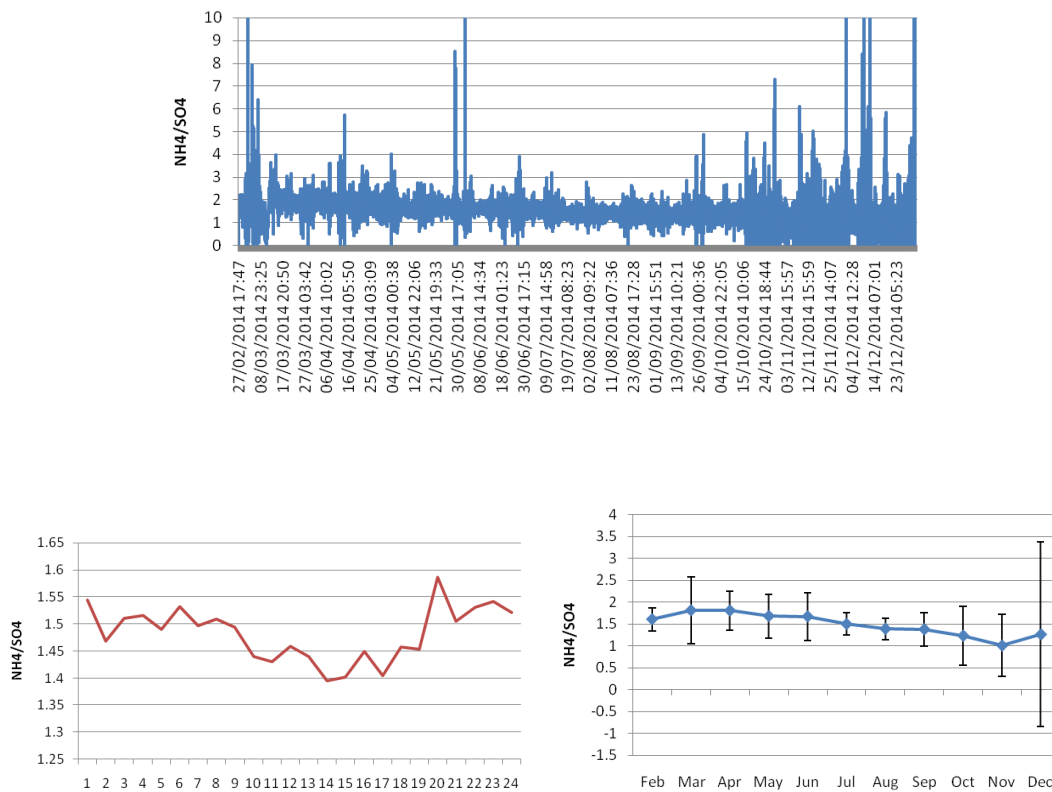
Επιπρόσθετα, η μεταβολή των συγκεντρώσεων των αερολυμάτων για μικρότερα χρονικά διαστήματα (π.χ. ώρες) είναι συχνά εξίσου σημαντική. Στην Εικόνα 2 φαίνονται οι ημερήσιοι κύκλοι των ειδών που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία. Όσον αφορά τα θειικά ιόντα φαίνεται να αρχίζουν να αυξάνονται οι συγκεντρώσεις τους αργά το μεσημέρι φτάνοντας σε μέγιστες τιμές το απόγευμα. Αυτές οι μέγιστες τιμές το απόγευμα μπορεί να οφείλονται στην έντονη φωτοχημική παραγωγή αερίου θειικού οξέος από φυσικές και ανθρωπογενείς πρόδρομες ενώσεις (DMS, διμεθυλοσουλφίδιο και SO_2 αντίστοιχα) κατά τη διάρκεια της ημέρας ακολουθώμενη από πυρηνοποίηση. Το νιτρικό άλας είναι αρκετά ευαίσθητο στη θερμοκρασία και έτσι ίσως εμφανίζει αύξηση όταν η θερμοκρασία είναι χαμηλή. Τα οργανικά αερολύματα φαίνεται να ακολουθούν παρόμοια συμπεριφορά με το θειικό ιόν. Εμφανίζουν μέγιστες τιμές το απόγευμα το οποίο μπορεί να οφείλεται

στη φωτοχημική παραγωγή τους. Τέλος, η ημερήσια διακύμανση εμφανίζει εύρος 1.205 για τα SO_4^{2-} και 1.196 για τα οργανικά, ενώ αρκετά μικρότερη είναι η ημερήσια διακύμανση για τα NO_3^- και Cl^- .



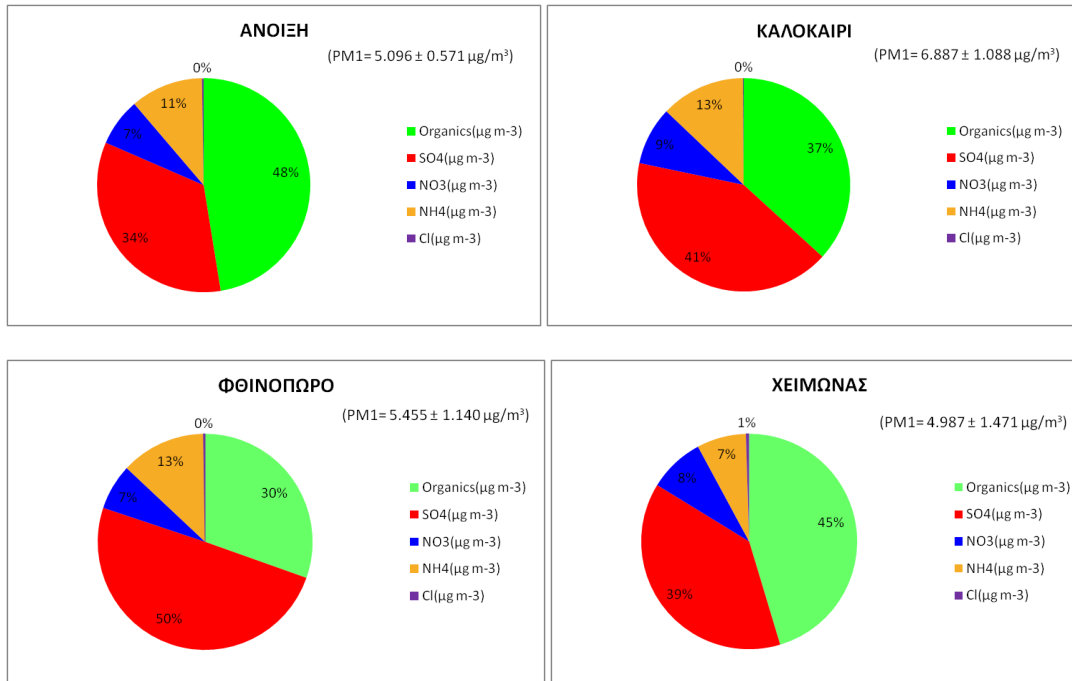
Εικόνα 2: Εποχική (αριστερά) και ημερήσια (δεξιά) διακύμανση των δεδομένων ACSM (από 27/02/2014 έως 31/12/2014, Φινοκαλιά).

Στις παρακάτω εικόνες φαίνονται η διαχρονική, η ημερήσια και η εποχική διακύμανση του λόγου αμμωνιακού προς θειικού ιόντος. Γενικά, το θειικό οξύ έχει χαμηλή τάση ατμών και έτσι προτιμά να βρίσκεται στη σωματιδιακή φάση, όπως προαναφέρθηκε. Ανάλογα με τη διαθεσιμότητα της αμμωνίας το θειικό οξύ εξουδετερώνεται σχηματίζοντας διάφορα άλατα (π.χ. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 κ.ά.). Η τάση ατμών του νιτρικού οξέος είναι αρκετά υψηλότερη, και η κατανομή του νιτρικού οξέος εξαρτάται από τη διαθεσιμότητα της αμμωνίας (σχηματισμός νιτρικού αμμωνίου NH_4NO_3), τη σχετική υγρασία και τη θερμοκρασία. Γι' αυτό το λόγο, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3 κατά τη διάρκεια του χειμώνα ο λόγος moles NH_4/SO_4 ενώ μειώνεται, εμφανίζει και τις περισσότερες μέγιστες τιμές, πράγμα που σημαίνει ότι υπάρχει σχηματισμός κάποιας ποσότητας NH_4NO_3 (όπως και πιθανότατα NH_4Cl κ.ά.) καθώς οι θερμοκρασίες είναι χαμηλότερες το χειμώνα. Αυτό συμβαίνει καθώς σε χαμηλές θερμοκρασίες μεταβάλλεται η ισορροπία του συστήματος προς τη σωματιδιακή φάση, αυξάνοντας την ποσότητα του NH_4NO_3 στο αερόλυμα. Η μείωση όμως του λόγου mol NH_4/SO_4 μπορεί επίσης να σημαίνει αύξηση της συγκέντρωσης του NH_4HSO_4 . Κατά μέσο όρο καθ' όλη τη διάρκεια του χρόνου (Εικόνα 3) ο λόγος NH_4/SO_4 είναι ανάμεσα στο 1 και το 2 το οποίο σημαίνει ότι υπάρχει και $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ και NH_4HSO_4 στο αερόλυμα. Τέλος, επίσης στην Εικόνα 3 στην οποία απεικονίζεται η ημερήσια συμπεριφορά του λόγου αυτού, φαίνεται μία καθαρή μείωση κατά το απόγευμα, γεγονός λογικό καθώς υπάρχει φωτοχημική παραγωγή του SO_4^{2-} και μειωμένη συγκέντρωση αμμωνίας.



Εικόνα 3: Διαχρονική (πάνω), ημερήσια (κάτω αριστερά) και εποχική (κάτω δεξιά) διακύμανση του λόγου (moles) $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$ όπως υπολογίστηκε για τα δεδομένα ACSM.

Τέλος, στην Εικόνα 4 φαίνεται η εποχική εξέλιξη της χημικής σύστασης (οργανικά, θειικά, νιτρικά και αμμωνιακά) των υπό μελέτη ατμοσφαιρικών αερολυμάτων (PM_{10}). Γενικότερα, έχει αποδειχθεί ότι τα θειικά συνεισφέρουν μέχρι ή και το 50% στη μάζα των ατμοσφαιρικών σωματιδίων PM_{10} στη Μεσογειακή ατμόσφαιρα, γεγονός που δεν έχει παρατηρηθεί στη Δυτική Ευρώπη και Βόρεια Αμερική (Bardouki et al., 2003a,b; Sciare et al., 2005). Όπως φαίνεται στην εικόνα αυτή καθ' όλη τη διάρκεια του χρόνου κυριαρχούν οι οργανικές ενώσεις και τα θειικά άλατα. Πιο συγκεκριμένα, τα θειικά συμβάλλουν σε μεγαλύτερο ποσοστό στη συνολική μάζα κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού (η συνολική μάζα όλων των συστατικών των PM_{10} το καλοκαίρι υπολογίστηκε $6.887 \pm 1.088 \mu\text{g}/\text{m}^3$) και φθινοπώρου (η συνολική μάζα όλων των συστατικών των PM_{10} το φθινόπωρο υπολογίστηκε $5.455 \pm 1.140 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Αντίθετα, τα οργανικά κυριαρχούν με μεγαλύτερα ποσοστά κατά την άνοιξη (η συνολική μάζα όλων των συστατικών των PM_{10} την άνοιξη υπολογίστηκε $5.096 \pm 0.571 \mu\text{g}/\text{m}^3$) και χειμώνα (η συνολική μάζα όλων των συστατικών των PM_{10} το χειμώνα υπολογίστηκε $4.987 \pm 1.471 \mu\text{g}/\text{m}^3$).



Εικόνα 4: Εποχική εξέλιξη της χημικής σύστασης (οργανικά, SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- , Cl⁻) της συνολικής PM₁ μάζας καθ' όλη τη διάρκεια της άνοιξης, καλοκαιριού, φθινοπώρου και χειμώνα από τις 27/02/2014 έως 31/12/2014 στη Φινοκαλιά όπως μετρήθηκε με το ACSM.

3. ΜΟΝΤΕΛΟ ISORROPIA

Τα αερολύματα παίζουν εξαιρετικά σημαντικό ρόλο σε σημαντικές ατμοσφαιρικές διαδικασίες, όπως η δημιουργία πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων, οι ετερογενείς αντιδράσεις, η σκέδαση και απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας. Επομένως η γνώση για τη φύση και τη χημική τους σύσταση είναι αναγκαία για την εκτίμηση της επίδρασής τους σε αυτές. Γι' αυτόν το λόγο, έχουν αναπτυχθεί πολυάριθμα θερμοδυναμικά μοντέλα που προβλέπουν τη φύση και σύσταση ανόργανων αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα τα οποία διαφέρουν στα χημικά είδη που εξετάζουν, στις μεθόδους που χρησιμοποιούν για τα διαλύματα και στα δεδομένα που εισάγουν και θεωρούν αποδεκτά. Για να υπολογιστεί η σύσταση και η φύση των αερολυμάτων κάθε μοντέλο απαιτεί γνώση της κατάστασης θερμοδυναμικής ισορροπίας καθώς η κινητήρια δύναμη της μεταφοράς μάζας των ειδών μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης είναι η απόσπασής τους από την κατάσταση ισορροπίας.

3.1. Περιγραφή του μοντέλου

Το θερμοδυναμικό μοντέλο ISORROPIA (Nenes et al., 1998; Nenes et al., 1999) υπολογίζει τη φύση και σύσταση του συστήματος $\text{NH}_4^+ - \text{Na}^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{NO}_3^- - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ (ανόργανα αερολύματα) σε θερμοδυναμική ισορροπία με πρόδρομες ενώσεις στην αέρια φάση. Το μοντέλο ISORROPIA-II (Fountoukis and Nenes, 2007) το οποίο είναι επέκταση του ISORROPIA και χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία, λειτουργεί με τον ίδιο τρόπο και για το ίδιο σύστημα όπως το ISORROPIA με μόνη διαφορά την προσθήκη των Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ στο προϋπάρχον σύστημα, καθώς αυτά αποτελούν κύριο συστατικό της σκόνης και κατ' επέκταση σημαντικό συστατικό των σωματιδίων στο περιβάλλον.

Τα ανόργανα είδη του συστήματος μπορεί να βρίσκονται σε μορφή υδατικών ιόντων ή σε μορφή κατακρημνισμένων στερεών σε θερμοδυναμική ισορροπία με τα ατμοσφαιρικά αέρια και την υγρασία. Έτσι το μοντέλο αυτό μπορεί να λύσει προβλήματα όπου γνωστές ποσότητες είναι η θερμοκρασία, η σχετική υγρασία και οι συνολικές συγκεντρώσεις (αέρια + σωματιδιακή) των χημικών ειδών (forward problems) καθώς επίσης δίνει τη δυνατότητα να λυθούν προβλήματα στα οποία γνωστές ποσότητες είναι η θερμοκρασία, η σχετική υγρασία και οι συγκεντρώσεις των χημικών ειδών στη σωματιδιακή φάση (reverse problem). Το αποτέλεσμα και στα δύο αυτά προβλήματα είναι η συγκέντρωση των ειδών στην υγρή, αέρια και στερεή φάση.

Για το μοντέλο πιθανά συστατικά του συστήματος είναι:

Αέρια φάση: $\text{NH}_3(\text{g})$, $\text{HNO}_3(\text{g})$, $\text{HCl}(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

Υγρή φάση: $\text{NH}_4^+(\text{aq})$, $\text{Na}^+(\text{aq})$, $\text{H}^+(\text{aq})$, $\text{Cl}^-(\text{aq})$, $\text{NO}_3^-(\text{aq})$, $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$, $\text{HNO}_3(\text{aq})$, $\text{NH}_3(\text{aq})$, $\text{HCl}(\text{aq})$, $\text{HSO}_4^-(\text{aq})$, $\text{OH}^-(\text{aq})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$, $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$, $\text{K}^+(\text{aq})$

Στερεή φάση: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$, $\text{NH}_4\text{HSO}_4(\text{s})$, $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2(\text{s})$, $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$, $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$, $\text{NaCl}(\text{s})$, $\text{NaNO}_3(\text{s})$, $\text{NaHSO}_4(\text{s})$, $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$, $\text{CaSO}_4(\text{s})$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2(\text{s})$, $\text{CaCl}_2(\text{s})$, $\text{K}_2\text{SO}_4(\text{s})$, $\text{KHSO}_4(\text{s})$, $\text{KNO}_3(\text{s})$, $\text{KCl}(\text{s})$, $\text{MgSO}_4(\text{s})$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2(\text{s})$, $\text{MgCl}_2(\text{s})$

Το ISORROPIA καθορίζει το υποσύστημα εξισώσεων ισορροπίας και το λύνει για την κατάσταση ισορροπίας χρησιμοποιώντας το χημικό δυναμικό. Πιο συγκεκριμένα, σε ένα κλειστό σύστημα (σωματιδιακή-αέρια φάση) το οποίο αποτελείται από κάποια χημικά είδη και τις αντίστοιχες αντιδράσεις σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση, η ελεύθερη ενέργεια Gibbs του συστήματος είναι ελάχιστη σε κατάσταση χημικής ισορροπίας. Έτσι μπορούμε να πούμε ότι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs των αντιδρώντων ισούται με αυτή των προϊόντων. Στη συνέχεια, λύνονται επιπλέον θερμοδυναμικές εξισώσεις ισορροπίας παίρνοντας υπόψιν την ενθαλπία, το χημικό δυναμικό κ.ά. και εκφράζεται η γενική μορφή της σταθεράς αντίδρασης στην ισορροπία. Έπειτα, υπολογίζονται οι συντελεστές δραστηριότητας (γ) των συστατικών καθώς και η περιεκτικότητα σε νερό του αερολύματος συναρτήσει της σχετικής υγρασίας.

Ο αριθμός των ειδών και οι αντιδράσεις ισορροπίας καθορίζονται από τη σχετική αφθονία του κάθε πρόδρομου αερολύματος (NH_3 , Na , Ca , K , Mg , HNO_3 , HCl , H_2SO_4) καθώς επίσης από τη σχετική υγρασία και θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα κυρίαρχα είδη που πιθανώς θα είναι παρόντα καθορίζονται από τους τρεις παρακάτω λόγους:

$$R_1 = \frac{[\text{NH}_4^+] + [\text{Ca}^{2+}] + [\text{K}^+] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{Na}^+]}{[\text{SO}_4^{-2}]}$$

$$R_2 = \frac{[\text{Ca}^{2+}] + [\text{K}^+] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{Na}^+]}{[\text{SO}_4^{-2}]}$$

$$R_3 = \frac{[\text{Ca}^{2+}] + [\text{K}^+] + [\text{Mg}^{2+}]}{[\text{SO}_4^{-2}]}$$

Όπου R_1 είναι η συνολική αναλογία θειικών, R_2 η αναλογία των ασβεστίου, καλίου, μαγνησίου και νατρίου και τέλος R_3 η αναλογία των ασβεστίου, καλίου, μαγνησίου. Τα πιθανά είδη για κάθε σύστημα παρατίθενται στον Πίνακα 1. Στον Πίνακα 2 παρατίθενται όλες οι αντιδράσεις ισορροπίας που χρησιμοποιούνται στο μοντέλο καθώς και οι αντίστοιχες εκφράσεις των σταθερών ισορροπίας τους.

Πίνακας 1: Πιθανά χημικά είδη ανάλογα με τους λόγους R (Nenes et.al., 2007).

R_1	R_2	R_3	Τύπος αερολύματος	Στερεή φάση	Κυρίαρχα είδη Υδατική φάση	Αέρια φάση	Μη κυρίαρχα είδη
$R_1 < 1$	οποιαδήποτε τιμή	οποιαδήποτε τιμή	Πλούσιο σε θειικά (ελεύθερο οξύ)	NaHSO ₄ , NH ₄ HSO ₄ , KHSO ₄ , CaSO ₄	Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , H ⁺ , HSO ₄ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , Ca ²⁺ , K ⁺ , H ₂ O	H ₂ O	NH _{3(g)} , NO _{3⁻(aq)} , Cl ⁻ _(aq) , NH _{3(aq)} , HCl _(aq) , HNO _{3(aq)}
$1 \leq R_1 < 2$	οποιαδήποτε τιμή	οποιαδήποτε τιμή	Πλούσιο σε θειικά	NaHSO ₄ , NH ₄ HSO ₄ , (NH ₄) ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₄ , (NH ₄) ₃ H(SO ₄) ₂ , CaSO ₄ , KHSO ₄ , K ₂ SO ₄ , MgSO ₄	Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , H ⁺ , HSO ₄ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , Ca ²⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , H ₂ O	H ₂ O	NH _{3(g)} , NO _{3⁻(aq)} , Cl ⁻ _(aq) , NH _{3(aq)} , HCl _(aq) , HNO _{3(aq)}
$R_1 \geq 2$	$R_2 < 2$	οποιαδήποτε τιμή	Φτωχό σε θειικά, νάτριο και Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , K ⁺	Na ₂ SO ₄ , (NH ₄) ₂ SO ₄ , NH ₄ NO ₃ , NH ₄ Cl, CaSO ₄ , K ₂ SO ₄ , MgSO ₄	Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , H ⁺ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , Ca ²⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , H ₂ O, NH _{3(aq)} , HCl _(aq) , HNO _{3(aq)}	H ₂ O, NH ₃ , HCl, HNO ₃	HSO _{4⁻(aq)}
$R_1 \geq 2$	$R_2 \geq 2$	$R_3 < 2$	Φτωχό σε θειικά, πλούσιο σε Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , K ⁺ και νάτριο. Φτωχό σε Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , K ⁺	Na ₂ SO ₄ , NaNO ₃ , NH ₄ NO ₃ , NH ₄ Cl, NaCl, CaSO ₄ , K ₂ SO ₄ , MgSO ₄	Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , H ⁺ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , Ca ²⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , H ₂ O, NH _{3(aq)} , HCl _(aq) , HNO _{3(aq)}	H ₂ O, NH ₃ , HCl, HNO ₃	HSO _{4⁻(aq)}
$R_1 \geq 2$	$R_2 \geq 2$	$R_3 > 2$	Φτωχό σε θειικά, πλούσιο σε Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , K ⁺ και νάτριο. Πλούσιο σε Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , K ⁺	NaNO ₃ , NaCl, NH ₄ NO ₃ , NH ₄ Cl, CaSO ₄ , K ₂ SO ₄ , MgSO ₄ , Ca(NO ₃) ₂ , CaCl ₂ , Mg(NO ₃) ₂ , MgCl ₂ , KNO ₃ , KCl	Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , H ⁺ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , Ca ²⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , H ₂ O, NH _{3(aq)} , HCl _(aq) , HNO _{3(aq)}	H ₂ O, NH ₃ , HCl, HNO ₃	HSO _{4⁻(aq)}

Πίνακας 2: Χημικές αντιδράσεις ισορροπίας και οι σταθερές τους (Nenes et.al., 2007).

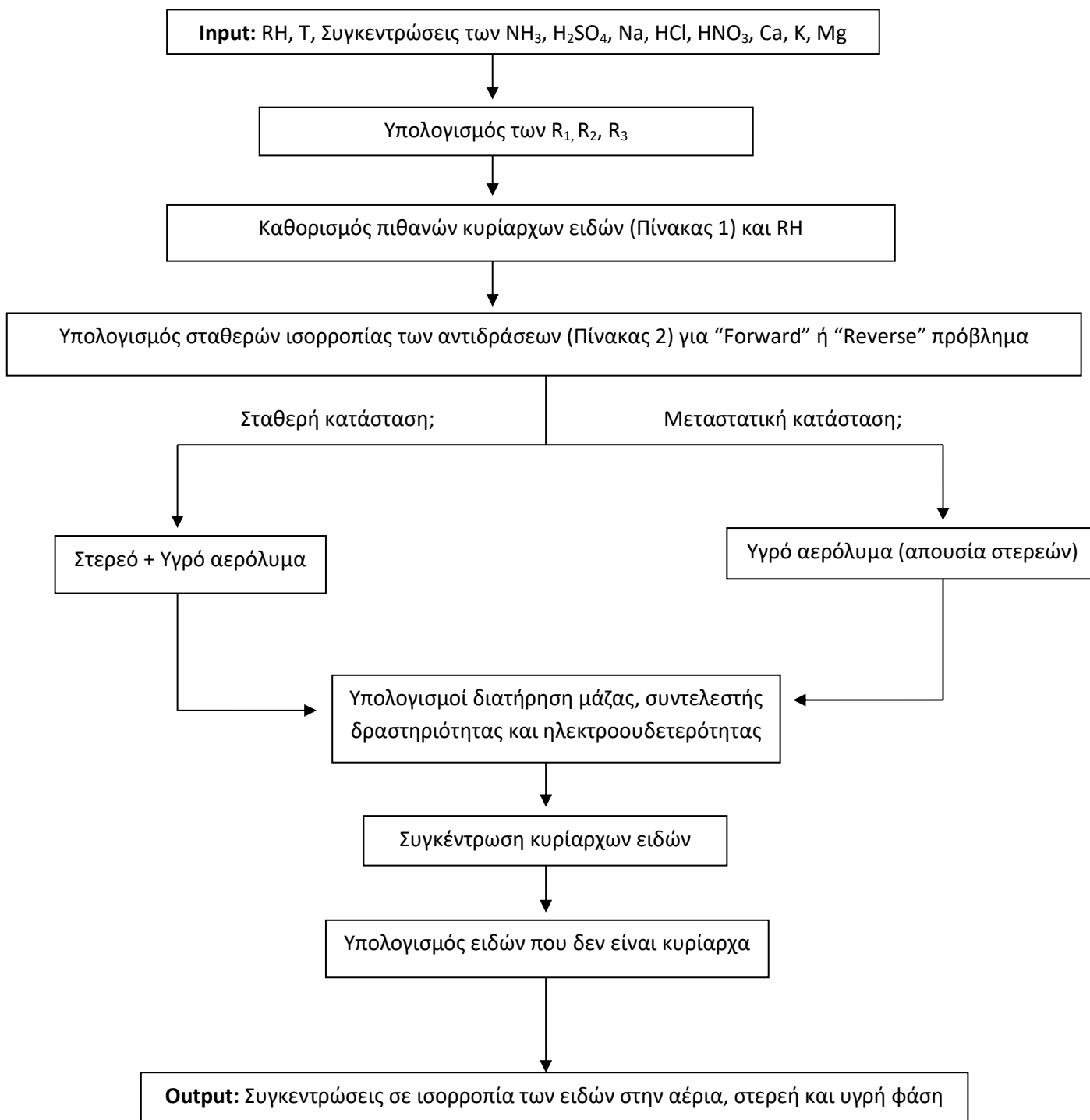
ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ	ΕΚΦΡΑΣΗ ΤΗΣ ΣΤΑΘΕΡΑΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2(\text{s}) \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{NO}_3^-(\text{aq})$	$[\text{Ca}^{2+}] [\text{NO}_3^-]^2 \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{NO}_3^-}$
$\text{CaCl}_2(\text{s}) \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	$[\text{Ca}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2 \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{Cl}^-}$
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$
$\text{K}_2\text{SO}_4(\text{s}) \leftrightarrow 2\text{K}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	$[\text{K}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}] \gamma_{\text{K}^+}^2 \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$
$\text{KHSO}_4(\text{s}) \leftrightarrow \text{K}^+(\text{aq}) + \text{HSO}_4^-(\text{aq})$	$[\text{K}^+] [\text{HSO}_4^-] \gamma_{\text{K}^+} \gamma_{\text{HSO}_4^-}$
$\text{KNO}_3(\text{s}) \leftrightarrow \text{K}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$	$[\text{K}^+] [\text{NO}_3^-] \gamma_{\text{K}^+} \gamma_{\text{NO}_3^-}$
$\text{KCl}(\text{s}) \leftrightarrow \text{K}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	$[\text{K}^+] [\text{Cl}^-] \gamma_{\text{K}^+} \gamma_{\text{Cl}^-}$
$\text{MgSO}_4(\text{s}) \leftrightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	$[\text{Mg}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] \gamma_{\text{Mg}^{2+}} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2(\text{s}) \leftrightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{NO}_3^-(\text{aq})$	$[\text{Mg}^{2+}] [\text{NO}_3^-]^2 \gamma_{\text{Mg}^{2+}} \gamma_{\text{NO}_3^-}^2$
$\text{MgCl}_2(\text{s}) \leftrightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	$[\text{Mg}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2 \gamma_{\text{Mg}^{2+}} \gamma_{\text{Cl}^-}^2$
$\text{HSO}_4^-(\text{s}) \leftrightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{H}^{+2-}(\text{aq})$	$\frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}] \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}}{[\text{HSO}_4^-] \gamma_{\text{HSO}_4^-}}$
$\text{NH}_3(\text{g}) \leftrightarrow \text{NH}_3(\text{aq})$	$\frac{[\text{NH}_3(\text{aq})] \gamma_{\text{NH}_3(\text{aq})}}{P_{\text{NH}_3(\text{g})}}$
$\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) \leftrightarrow \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$	$\frac{[\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-] \gamma_{\text{OH}^-} \gamma_{\text{NH}_4^+}}{[\text{NH}_3(\text{aq})] a_w \gamma_{\text{NH}_3(\text{aq})}}$
$\text{HNO}_3(\text{g}) \leftrightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$	$\frac{[\text{H}^+] [\text{NO}_3^-] \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{NO}_3^-}}{P_{\text{HNO}_3(\text{g})}}$
$\text{HNO}_3(\text{g}) \leftrightarrow \text{HNO}_3(\text{aq})$	$\frac{[\text{HNO}_3(\text{aq})] \gamma_{\text{HNO}_3(\text{aq})}}{P_{\text{HNO}_3(\text{g})}}$
$\text{HCl}(\text{g}) \leftrightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	$\frac{[\text{H}^+] [\text{Cl}^-] \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-}}{P_{\text{HCl}(\text{g})}}$
$\text{HCl}(\text{g}) \leftrightarrow \text{HCl}(\text{aq})$	$\frac{[\text{HCl}(\text{aq})] \gamma_{\text{HCl}(\text{aq})}}{P_{\text{HCl}(\text{g})}}$
$\text{H}_2\text{O}(\text{aq}) \leftrightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$	$\frac{[\text{H}^+] [\text{OH}^-] \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{OH}^-}}{a_w}$
$\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s}) \leftrightarrow 2\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	$[\text{Na}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}] \gamma_{\text{Na}^+}^2 \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s}) \leftrightarrow 2\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	$[\text{NH}_4^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}] \gamma_{\text{NH}_4^+}^2 \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$
$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \leftrightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$	$P_{\text{NH}_3} P_{\text{HCl}}$
$\text{NaNO}_3(\text{s}) \leftrightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$	$[\text{Na}^+] [\text{NO}_3^-] \gamma_{\text{Na}^+} \gamma_{\text{NO}_3^-}$
$\text{NaCl}(\text{s}) \leftrightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	$[\text{Na}^+] [\text{Cl}^-] \gamma_{\text{Na}^+} \gamma_{\text{Cl}^-}$
$\text{NaHSO}_4(\text{s}) \leftrightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HSO}_4^-(\text{aq})$	$[\text{Na}^+] [\text{HSO}_4^-] \gamma_{\text{Na}^+} \gamma_{\text{HSO}_4^-}$
$\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}) \leftrightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HNO}_3(\text{g})$	$P_{\text{NH}_3} P_{\text{HNO}_3}$
$\text{NH}_4\text{HSO}_4(\text{s}) \leftrightarrow \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{HSO}_4^-(\text{aq})$	$[\text{NH}_4^+] [\text{HSO}_4^-] \gamma_{\text{NH}_4^+} \gamma_{\text{HSO}_4^-}$
$(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2(\text{s}) \leftrightarrow 3\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{HSO}_4^-(\text{aq})$	$[\text{NH}_4^+]^3 [\text{SO}_4^{2-}] [\text{HSO}_4^-] \gamma_{\text{NH}_4^+}^3 \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} \gamma_{\text{HSO}_4^-}$

Όπως προαναφέρθηκε το μοντέλο αυτό έχει τη δυνατότητα να λύσει και τα δύο είδη προβλημάτων forward και reverse. Πιο συγκεκριμένα μπορεί να λύσει:

- a) Forward (ή "ανοιχτά") προβλήματα στα οποία γνωστές ποσότητες είναι η θερμοκρασία, η σχετική υγρασία και οι συνολικές (αέριας+σωματιδιακής φάσης) συγκεντρώσεις των NH_3 και NH_4^+ , Na, Ca, K, Mg, HNO_3 και NO_3^- , HCl, και H_2SO_4 , SO_4^{2-} και HSO_4^- .
- b) Reverse (ή "κλειστά") προβλήματα όπου γνωστές ποσότητες είναι η θερμοκρασία, η σχετική υγρασία και οι συγκεντρώσεις των πρόδρομων ενώσεων NH_4^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , NO_3^- , Cl^- , και SO_4^{2-} μόνο στη σωματιδιακή φάση.

Για τις δύο αυτές κατηγορίες προβλημάτων, το μοντέλο προβλέπει ποια είδη μπορούν να υπάρξουν στην αέρια και σωματιδιακή φάση και υπολογίζει τις συγκεντρώσεις τους σε χημική ισορροπία. Υπάρχει η δυνατότητα να προσδιοριστεί εάν το αερόλυμα θα είναι σε θερμοδυναμικά σταθερή κατάσταση, κατά την οποία τα άλατα κατακρημνίζονται αν ο κορεσμός ξεπεραστεί, ή εάν το αερόλυμα θα είναι σε μεταστατική κατάσταση, όπου τα άλατα δεν κατακρημνίζονται υπό υπέρκορες συνθήκες. Το αερόλυμα στην πρώτη περίπτωση (σταθερή κατάσταση) μπορεί να είναι στερεό, υγρό ή και τα δύο, ενώ στη δεύτερη (μεταστατική κατάσταση) είναι πάντοτε ένα υδατικό διάλυμα.

Τέλος, ανάλογα με τους τρεις λόγους (R_1, R_2, R_3), τη σχετική υγρασία, και τη θερμοκρασία το μοντέλο ISORROPIA-II λύνει μία σειρά από τις αναγκαίες εξισώσεις ισορροπίας και σε συνδυασμό με τη διατήρηση της μάζας, την διατήρηση του φορτίου (ηλεκτροουδετερότητα), τις εξισώσεις δραστηριότητας του νερού και τους υπολογισμούς συντελεστών δραστηριότητας των συστατικών, λαμβάνονται οι τελικές συγκεντρώσεις σε θερμοδυναμική ισορροπία. Στο Σχήμα 1 φαίνεται το γενικό διάγραμμα ροής του μοντέλου.



Σχήμα 1: Διάγραμμα ροής του μοντέλου ISORROPIA από Fountoukis and Nenes (2007).

3.2. Χρήση Μοντέλου

Το μοντέλο ISORROPIA χρησιμοποιήθηκε για τις εξής δύο περιπτώσεις:

Πρώτη περίπτωση: Ως δεδομένα εισόδου τέθηκαν τα δεδομένα από τις μετρήσεις με το ACSM για τα ανόργανα είδη στα PM₁ στο Φινοκαλιά για 294 μέρες το 2014 και η αντίστοιχη θερμοκρασία και σχετική υγρασία.

Δεύτερη περίπτωση: Ως δεδομένα εισόδου τέθηκαν τα δεδομένα από τις μετρήσεις με το ACSM για τα ανόργανα είδη (294 μέρες, Φινοκαλιά 2014), η αντίστοιχη θερμοκρασία και σχετική υγρασία καθώς επίσης και οι συγκεντρώσεις της NH₃ και του HNO₃ (μηνιαίες τιμές, Kouvarakis et al., 2002).

3.2.A. Πρώτη περίπτωση/Χωρίς αέρια NH₃ και HNO₃ (ISOR no gas)

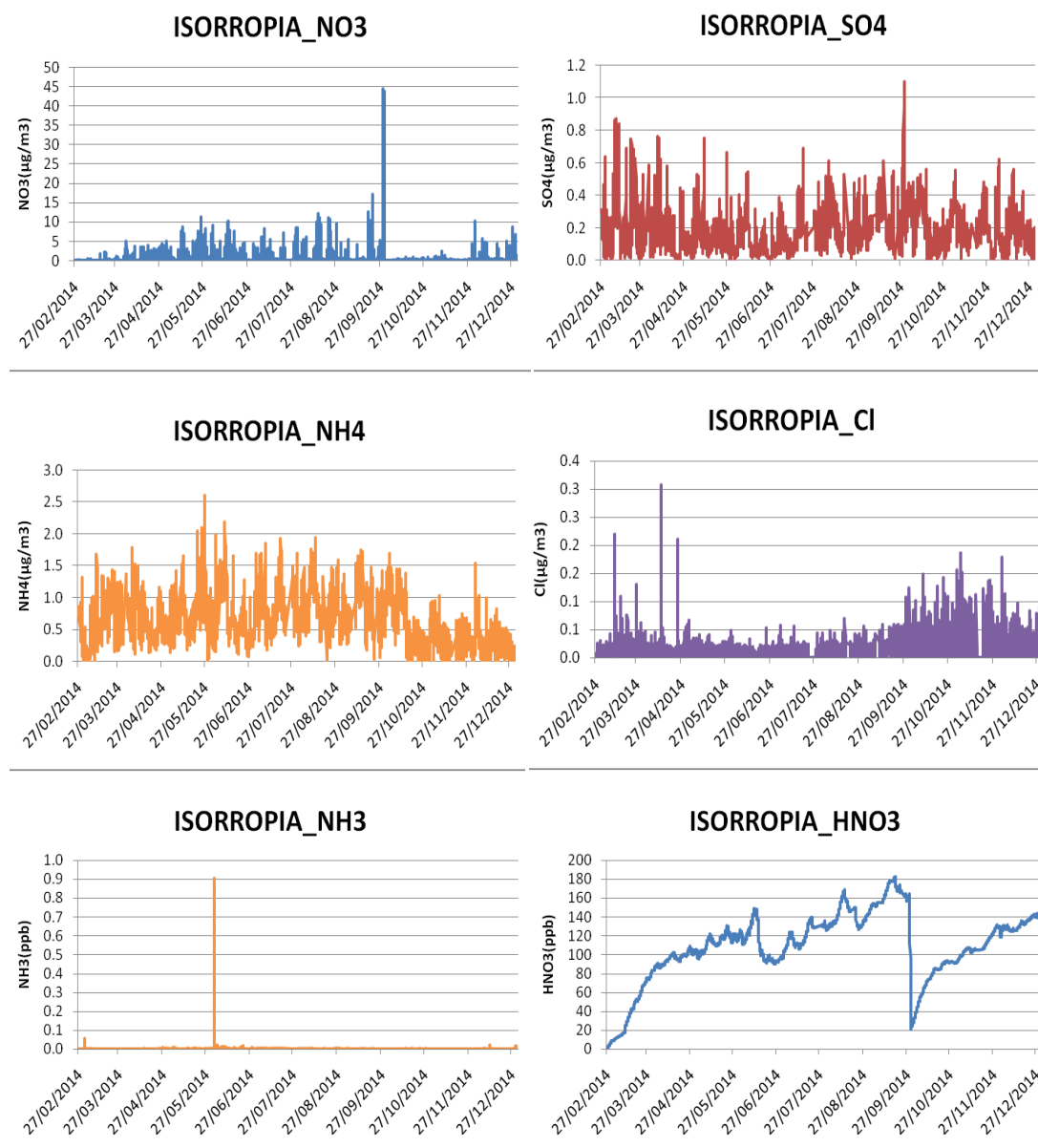
Τα δεδομένα μετρήσεων ACSM στο Φινοκαλιά για τα ανόργανα είδη (NH₄⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻) για τη χρονική περίοδο μεταξύ 27/02/2014 και 31/12/2014 χρησιμοποιήθηκαν ως δεδομένα εισόδου στο μοντέλο με τη μορφή ωριαίων μέσων όρων (σε μg/m³) για το διάστημα αυτό (294 ημέρες). Για το ίδιο χρονικό διάστημα και με την ίδια μορφή (ωριαίες τιμές, 294 μέρες) χρησιμοποιήθηκαν επίσης η θερμοκρασία (σε °C) και η σχετική υγρασία (%) που μετρήθηκαν στο σταθμό του Φινοκαλιά. Στη συνέχεια, προστέθηκαν τα μοριακά βάρη των ειδών και έγιναν οι απαραίτητες αλλαγές μονάδων (θερμοκρασία σε Kelvin, χρόνος σε ώρες, μάζα ειδών σε molecules/cm³ και στη συνέχεια σε mol/m³).

Τέθηκε το μοντέλο σε λειτουργία forward (για να λύσει δηλαδή το μοντέλο ένα forward ή "ανοιχτό" πρόβλημα) για τα αερολύματα σε σταθερή κατάσταση (stable solution). Αυτό (stable solution) έγινε επειδή θέλαμε επιπλέον να υπολογιστούν οι διάφορες μορφές στερεών των ειδών και πιο συγκεκριμένα τα NH₄HSO₄, (NH₄)₂SO₄, NH₄NO₃ και NH₄Cl εάν υπήρχαν, για τη μετέπειτα εύρεση της υγροσκοπικότητας κ του σωματιδίου (βλέπε ενότητα 3). Έπειτα χρησιμοποιήθηκε η υπορουτίνα isorropia που υπολόγισε τις συγκεντρώσεις των αερολυμάτων (υγρών και στερεών) σε μg/m³ (NH₄⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, NH₄HSO₄, (NH₄)₂SO₄, NH₄NO₃, NH₄Cl) και των αερίων σε ppb (HNO₃ και NH₃).

Στη συνέχεια, το μοντέλο τέθηκε σε λειτουργία forward αλλά τώρα για αερολύματα μεταστατικής κατάστασης (metastable solution, υγρά αερολύματα). Αυτό (metastable solution) έγινε για να υπολογίσει το μοντέλο το pH των σωματιδίων σύμφωνα με τα δεδομένα εισόδου. Η εξίσωση που χρησιμοποιήθηκε για να υπολογιστεί το σωματιδιακό pH είναι η εξής : $pH = -\log_{10}(H^+/H_2O)$

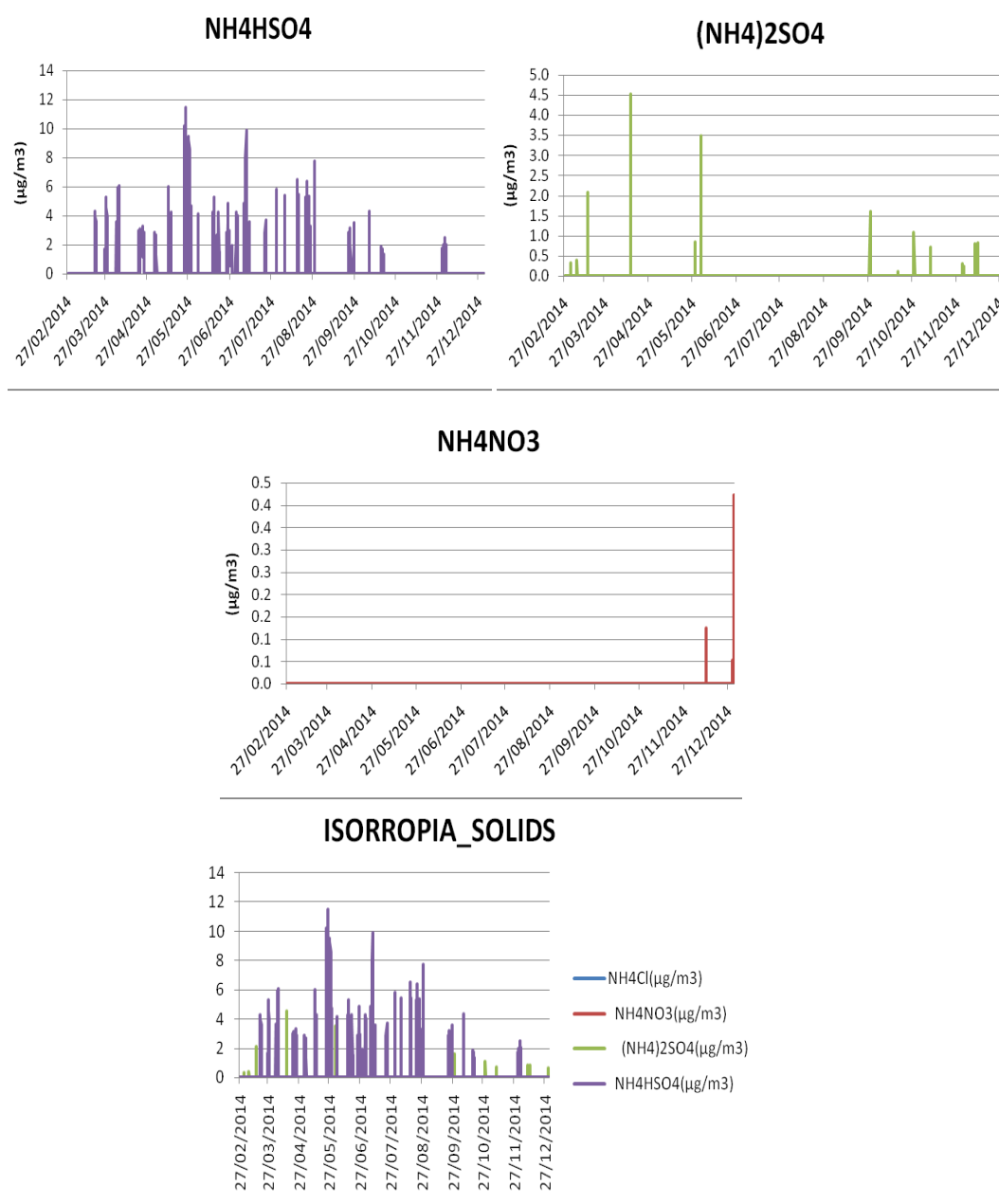
όπου H^+ και H_2O είναι οι συγκεντρώσεις των κατιόντων υδρογόνου και του νερού αντίστοιχα στην υδατική σωματιδιακή φάση.

Τα αποτελέσματα για forward αερολύματα σταθερής κατάστασης φαίνονται στις Εικόνες 5 και 6. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 5 κυριαρχούν τα αμμωνιακά και θειικά άλατα στην σωματιδιακή φάση, ενώ όσον αφορά τα αέρια, η αμμωνία είναι σχεδόν αμελητέα (έχει μετατραπεί όλη από αέρια σε αμμώνιο στη σωματιδιακή φάση) ενώ το νιτρικό οξύ είναι σε μεγαλύτερη ποσότητα από την αμμωνία αλλά παραμένει σε αρκετά χαμηλές συγκεντρώσεις.



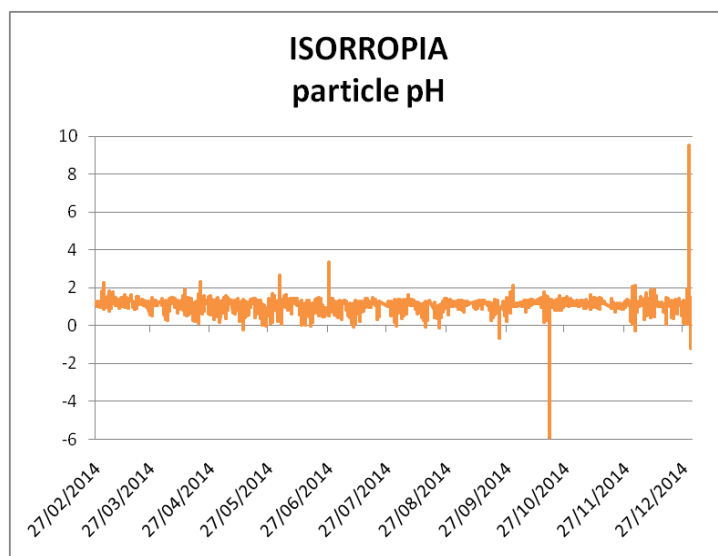
Εικόνα 5: Αποτελέσματα του μοντέλου ISORROPIA για την περίπτωση όπου στα δεδομένα εισόδου δεν λήφθηκαν υπόψιν τα αέρια (αμμωνία και νιτρικό οξύ), για τα αερολύματα νιτρικά, θειικά, αμμωνιακά και χλωριούχα και τα αέρια αμμωνία και νιτρικό οξύ.

Τα στερεά αερολύματα όπως φαίνεται στην Εικόνα 6 απαρτίζονται κυρίως από όξινο θειικό αμμώνιο (NH_4HSO_4), λιγότερο από θειικό αμμώνιο ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) πιθανότατα λόγω έλλειψης της αμμωνίας και ελάχιστα από νιτρικό αμμώνιο NH_4NO_3 (κυρίως τους χειμερινούς μήνες, γεγονός αναμενόμενο λόγω των χαμηλότερων θερμοκρασιών), ενώ δεν παρατηρήθηκε καθόλου χλωριούχο αμμώνιο.



Εικόνα 6: Αποτελέσματα από το μοντέλο ISORROPIA για την περίπτωση όπου δεν λήφθηκαν υπόψιν τα αέρια (αμμωνία και νιτρικό οξύ), για τα στερεά αερολύματα όξινο θειικό αμμώνιο, θειικό αμμώνιο και νιτρικό αμμώνιο.

Τα αποτελέσματα του μοντέλου με λειτουργία forward για υγρά σωματίδια (μεταστατική κατάσταση) φαίνονται στην Εικόνα 7. Όπως φαίνεται στην εικόνα το σωματιδιακό pH κυμαίνεται γύρω στο 1.5 με εξαίρεση κάποιες τιμές που ξεπερνούν το 2 (πιο συγκεκριμένα, 2.3 στις 03/03/2014 και 22/04/2014, 2.7 στις 02/06/2014, 3.4 στις 27/06/2014 και η μέγιστη τιμή εμφανίστηκε στις 30/12/2014 με τιμή 9.5) και αρνητικές τιμές μέχρι το -1, ενώ μία φτάνει μέχρι το -5.9 (19/10/2014). Πιο συγκεκριμένα, η μέση τιμή για όλο το χρονικό διάστημα (294 μέρες) είναι 1.11 ± 0.27 . Η υψηλή αυτή οξύτητα πιθανότατα να οφείλεται στην απουσία αμμωνίας και στην υψηλή συγκέντρωση θεικών.



Εικόνα 7: Σωματιδιακό pH για τα PM_{10} όπως υπολογίστηκε από το μοντέλο ISORROPIA για την περίπτωση όπου δεν λήφθηκαν υπόψιν τα αέρια (αμμωνία και νιτρικό οξύ).

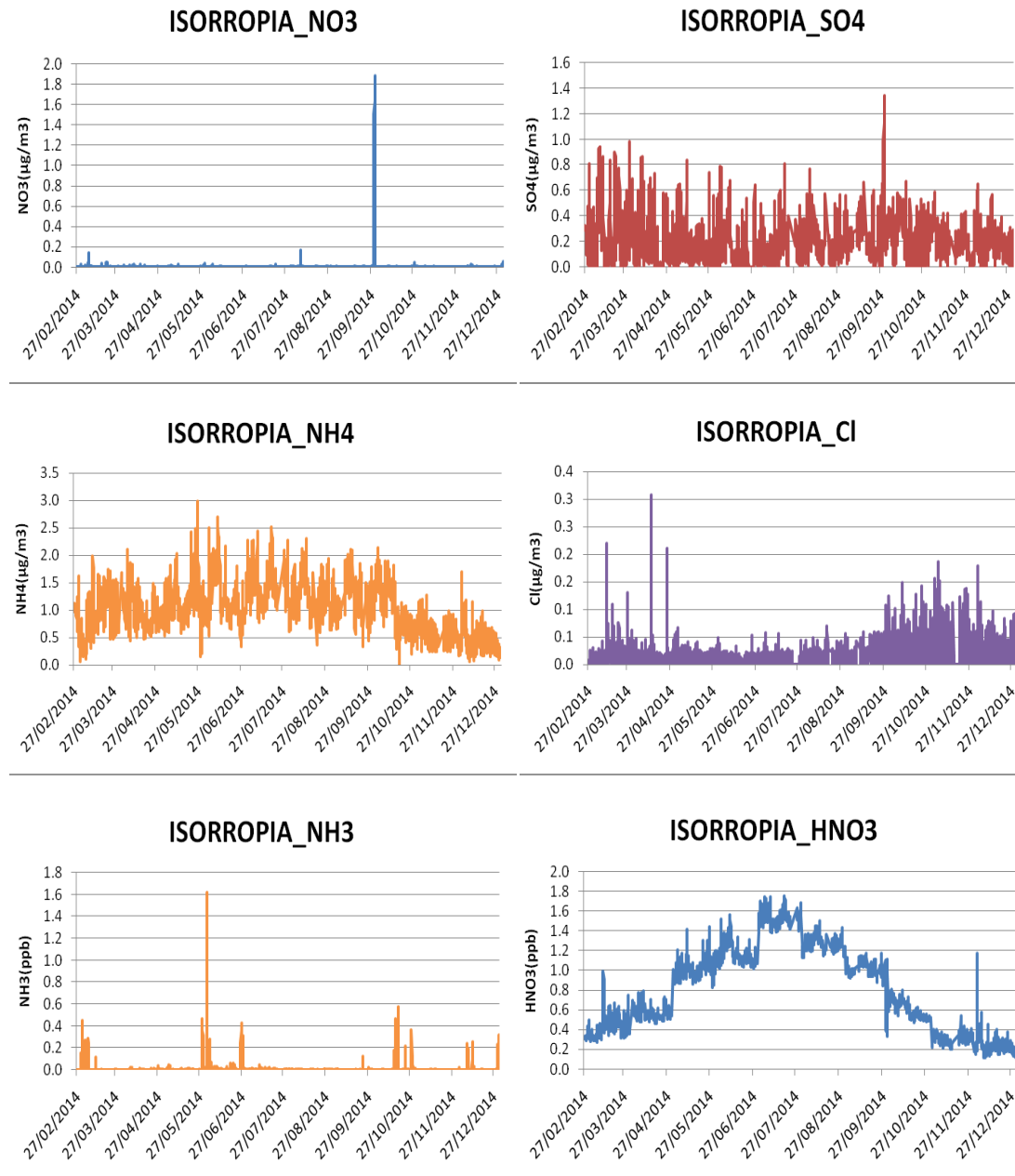
3.2.B. Δεύτερη περίπτωση/Με αέρια NH₃ και HNO₃ (ISOR gas)

Επιπλέον των δεδομένων εισόδου που χρησιμοποιήθηκαν την πρώτη περίπτωση (ISOR_nogas) χρησιμοποιήθηκαν επιπρόσθετα ως δεδομένα εισόδου και οι πρόδρομες αέριες ενώσεις αμμωνία (NH₃) και νιτρικό οξύ (HNO₃) ως μέσες μηνιαίες τιμές (Kouvarakis et al.,2002), για το χρονικό διάστημα που εξετάζεται στην παρούσα εργασία.

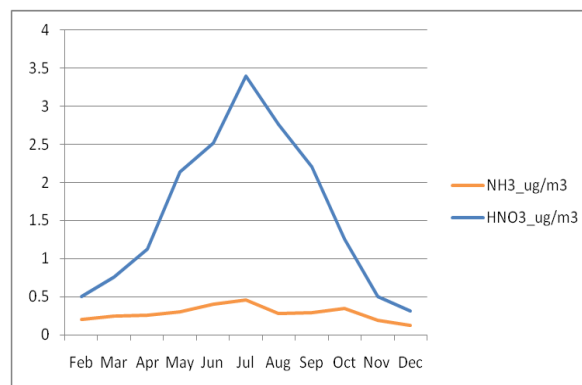
Στη συνέχεια, όπως και στην πρώτη περίπτωση προστέθηκαν τα μοριακά βάρη των ειδών και έγιναν οι απαραίτητες αλλαγές μονάδων (θερμοκρασία σε Kelvin, χρόνος σε ώρες, μάζα ειδών σε molecules/cm³ και στη συνέχεια σε moles/m³). Τέθηκε το μοντέλο σε λειτουργία forward για τα αερολύματα σε σταθερή κατάσταση (stable solution) για να πάρουμε τις διάφορες μορφές στερεών των ειδών, NH₄HSO₄, (NH₄)₂SO₄, NH₄NO₃ και NH₄Cl εάν υπήρχαν, για τη μετέπειτα εύρεση της υγροσκοπικότητας κ των αερολυμάτων (βλέπε ενότητα 3). Έπειτα χρησιμοποιήθηκε η υπορουτίνα isorroria και πήραμε σαν output τις συγκεντρώσεις των αερολυμάτων (υγρών και στερεών) σε μg/m³ (NH₄⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, NH₄HSO₄, (NH₄)₂SO₄, NH₄NO₃, NH₄Cl) και των αερίων σε ppb HNO₃ και NH₃. Στη συνέχεια, το μοντέλο τέθηκε σε λειτουργία forward για υγρά αερολύματα μεταστατικής κατάστασης (metastable solution), για να υπολογιστεί το pH των σωματιδίων σύμφωνα με τα δεδομένα που τέθηκαν σαν input.

Τα αποτελέσματα για forward αερολύματα σταθερής κατάστασης αυτής της περίπτωσης φαίνονται στις Εικόνες 8 και 9. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 8 κυριαρχούν πάλι τα αμμωνιακά και θειικά άλατα στην σωματιδιακή φάση, όμως σε αυτή την περίπτωση παρατηρείται εμφανώς πιο μειωμένη η συγκέντρωση των NO₃⁻ στη σωματιδιακή φάση και ο λόγος για το γεγονός αυτό φαίνεται παρακάτω. Όσον αφορά τα αέρια, η αμμωνία είναι περισσότερη από την πρώτη περίπτωση καθώς έχει ληφθεί υπόψη η αρχική συγκέντρωσή της στην αέρια φάση, ενώ το νιτρικό οξύ είναι σε μικρότερη ποσότητα.

α)

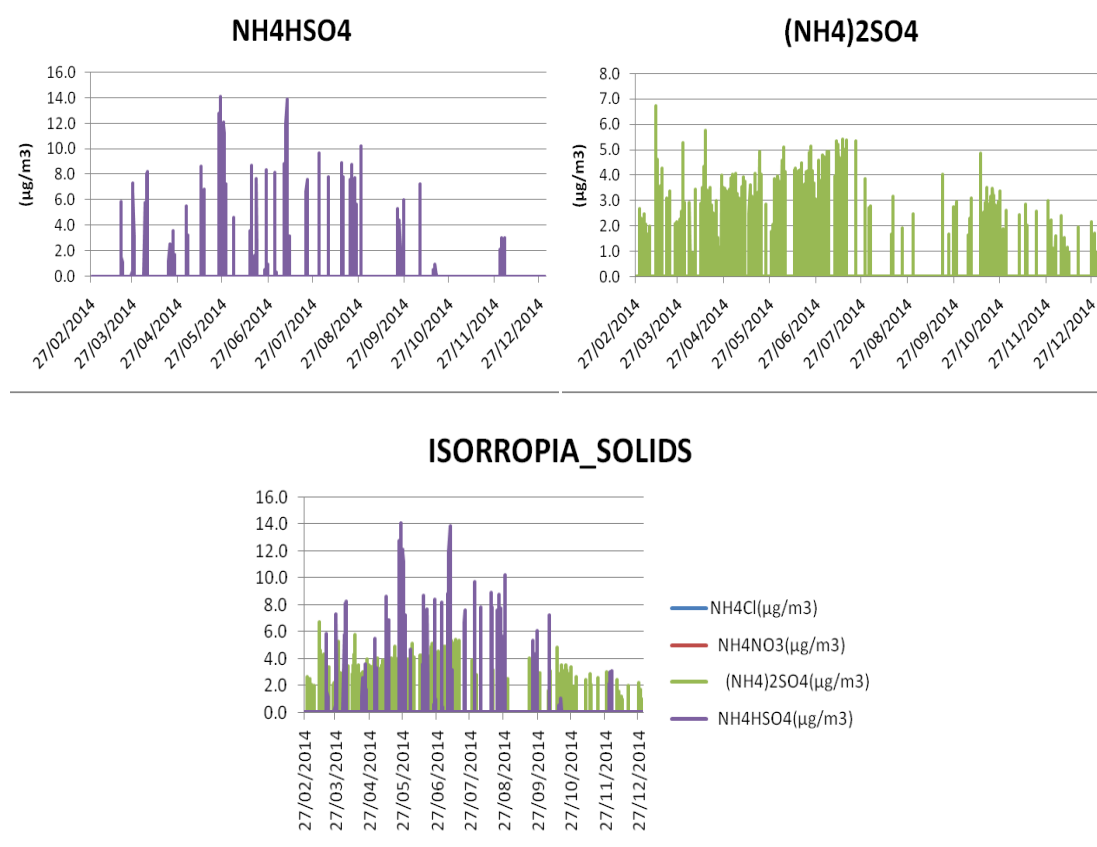


β)



Εικόνα 8: α) Αποτελέσματα του μοντέλου ISORROPIA για την περίπτωση όπου συμπεριλήφθηκαν στα δεδομένα εισόδου, τα αέρια (NH₃ και HNO₃). β) Συγκεντρώσεις των αερίων NH₃ και HNO₃ που χρησιμοποιήθηκαν ως δεδομένα εισόδου για την περίπτωση ISOR_gas (Kouvarakis et al.,2002).

Τα στερεά αερολύματα όπως φαίνεται στην Εικόνα 9, απαρτίζονται εμφανώς περισσότερο από θειικό αμμώνιο ((NH₄)₂SO₄), λιγότερο από όξινο θειικό αμμώνιο (NH₄HSO₄) και καθόλου από νιτρικό αμμώνιο (NH₄NO₃) και χλωριούχο αμμώνιο.

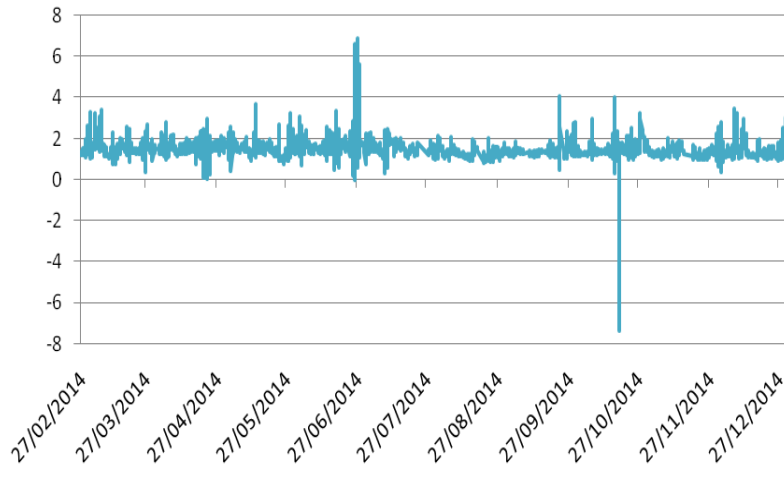


Εικόνα 9: Αποτελέσματα από το μοντέλο ISORROPIA για την περίπτωση όπου λήφθηκαν ως δεδομένα εισόδου τα αέρια (αμμωνία και νιτρικό οξύ), για τα στερεά αερολύματα όξινο θειικό αμμώνιο και θειικό αμμώνιο.

Τα αποτελέσματα με λειτουργία forward του μοντέλου για μεταστατική κατάσταση φαίνονται στην Εικόνα 10. Όπως φαίνεται στην εικόνα το σωματιδιακό pH κυμαίνεται γύρω στο 2 με εξαίρεση κάποιες τιμές που ξεπερνούν το 6 (πιο συγκεκριμένα, 6.6 στις 26/06/2014, 6.9 και 6.8 στις 27/06/2014) ενώ μία φτάνει μέχρι το -7.4 (19/10/2014). Κατά την περίοδο αυτή (τέλη Ιουνίου 2014) όπου παρατηρούνται οι μέγιστες τιμές στο pH βρέθηκε όπως φαίνεται στην Εικόνα 11 ότι οι άνεμοι ήταν νότιοι γεγονός που σημαίνει ότι υπήρχε μεταφορά σκόνης στην περιοχή και η παρουσία σωματιδίων σκόνης αύξησε το pH των λεπτών σωματιδίων.

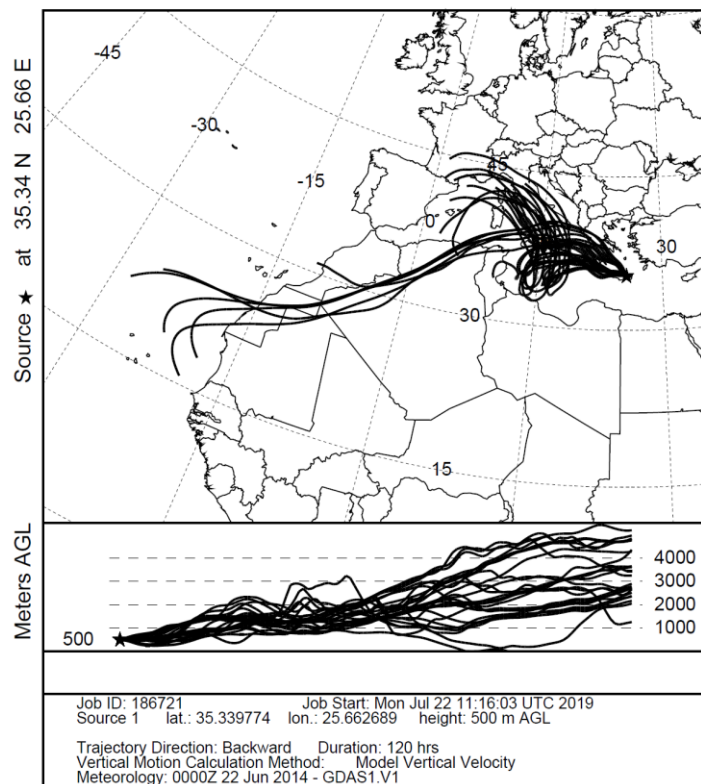
Η μέση τιμή για όλο το χρονικό διάστημα (294 μέρες) είναι 1.45 ± 0.41 . Οι τιμές αυτές είναι υψηλότερες από την προηγούμενη περίπτωση στην οποία δεν χρησιμοποιήθηκαν οι NH₃ και HNO₃ στην αέρια φάση ως δεδομένα εισόδου στο ISORROPIA.

ISORROPIA particle pH



Εικόνα 10: Σωματιδιακό pH όπως υπολογίστηκε από το μοντέλο ISORROPIA για την περίπτωση όπου λήφθηκαν υπόψιν τα αέρια (αμμωνία και νιτρικό οξύ).

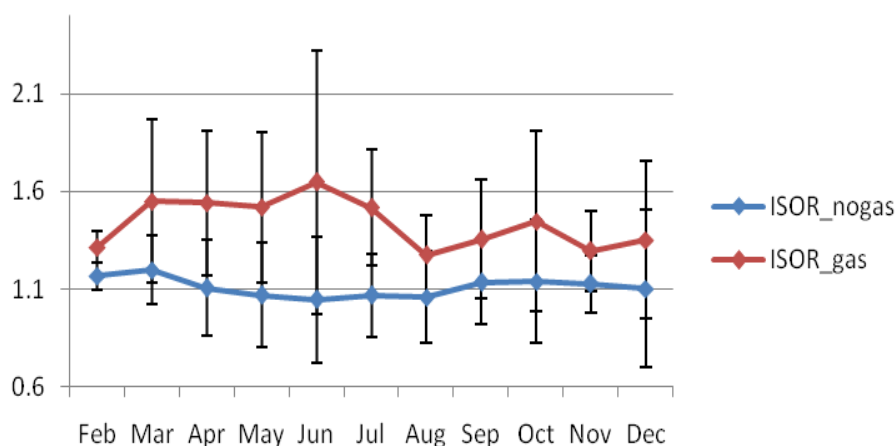
NOAA HYSPLIT MODEL Backward trajectories ending at 1200 UTC 26 Jun 14 GDAS Meteorological Data



Εικόνα 11: Πρόελευση ανέμων που φτάνουν στο σταθμό στο Φινοκαλιά για την περίοδο τέλος Ιουνίου 2014 (Draxler, R.R. et.al.,1998, <https://www.noaa.gov/>).

Φαίνεται λοιπόν ότι το σωματιδιακό pH αυξήθηκε όταν προστέθηκε ποσότητα αμμωνίας, γεγονός που παρατηρείται και στην μηνιαία διακύμανσή του συγκριτικά για τις δύο περιπτώσεις (Εικόνα 12). Η ευαισθησία αυτή του σωματιδιακού pH δηλώνει ότι για το σωστό προσδιορισμό του, είναι αναγκαίο να συμπεριλαμβάνεται και η διαθέσιμη αμμωνία στην αέρια φάση. Στην Εικόνα λοιπόν 12 φαίνεται ότι όταν δεν λήφθηκαν υπόψιν οι συγκεντρώσεις των αερίων, το σωματιδιακό pH εμφανίζει παρόμοια εποχική διακύμανση με αυτή των SO_4^{2-} , ενώ στην περίπτωση όπου προστέθηκαν οι αρχικές συγκεντρώσεις των αερίων, εκτός του ότι αυξήθηκε, φαίνεται να επηρεάζεται και από τα NH_4^+ , πράγμα αναμενόμενο λόγω της παρουσίας της αέριας αμμωνίας αρχικά. Συνολικά η προσθήκη της αέριας αμμωνίας και του αερίου νιτρικού οξέος αυξάνουν το υπολογιζόμενο pH των σωματιδίων κατά 0.2 έως 0.6, με τη μεγαλύτερη επίδρασή τους τους καλοκαιρινούς μήνες (και συγκεκριμένα τον Ιούνιο).

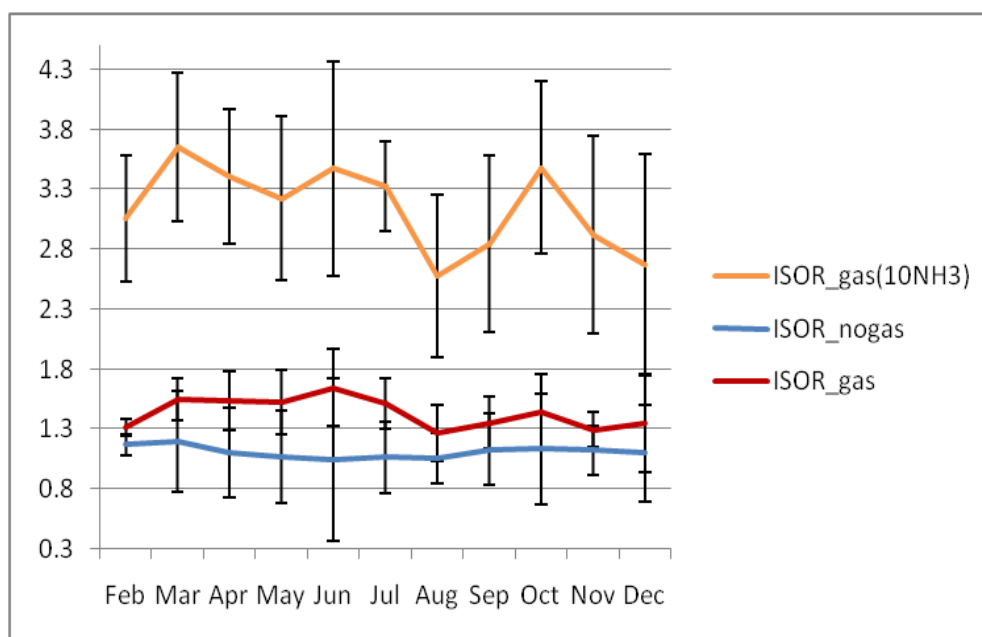
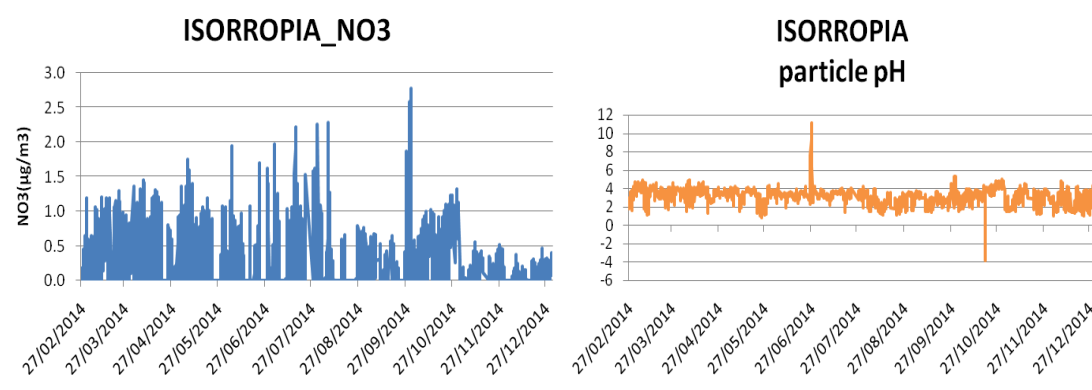
ISORROPIA particle pH



Εικόνα 12: Σύγκριση του σωματιδιακού pH για τις δύο περιπτώσεις που εξετάστηκαν (χωρίς και με αέρια).

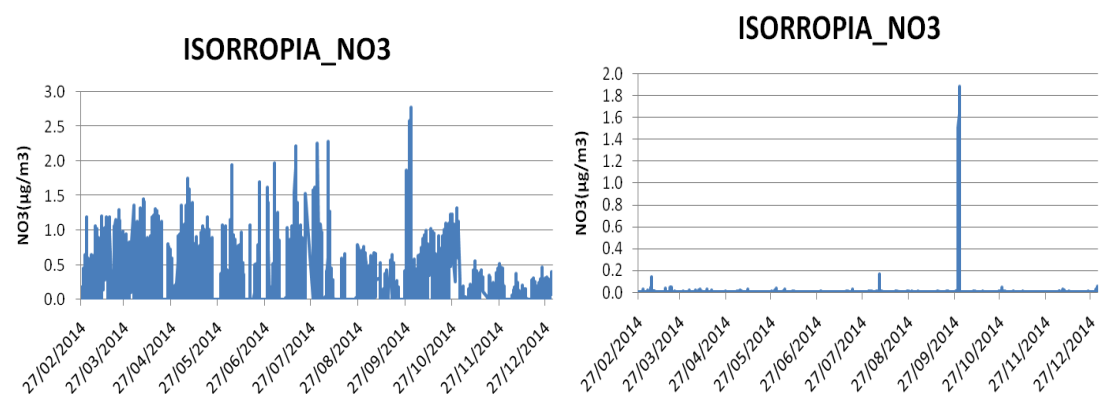
Το γεγονός της σχεδόν ανυπαρκτής ποσότητας NO_3^- στη σωματιδιακή φάση καθ'όλη τη διάρκεια του χρόνου πιθανότατα να οφείλεται στην τόσο χαμηλή τιμή του σωματιδιακού pH. Πράγματι, για να υπάρχει NO_3^- στη σωματιδιακή λεπτή φάση απαιτείται το σωματιδιακό pH να είναι λιγότερο όξινο από αυτό που υπολογίστηκε στην παρούσα μελέτη (βλέπε παραπάτω) και μάλιστα θα πρέπει να είναι από τιμή

περίπου 3 και μεγαλύτερη. Για να εξεταστεί όμως η ευαισθησία της κατανομής του HNO_3 στη σωματιδιακή φάση στα επίπεδα της αέριας NH_3 και το pH των σωματιδίων πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί με το ISORROPIA με περισσότερη ποσότητα αμμωνίας. Πιο συγκεκριμένα, προστέθηκε ποσότητα αέριας αμμωνίας επί δέκα φορές από εκείνη που είχαμε ως αρχική και παρατηρήθηκε αρχικά η μεταβολή του pH και έπειτα των NO_3^- . Τα αποτελέσματα φαίνονται στην Εικόνα 13.



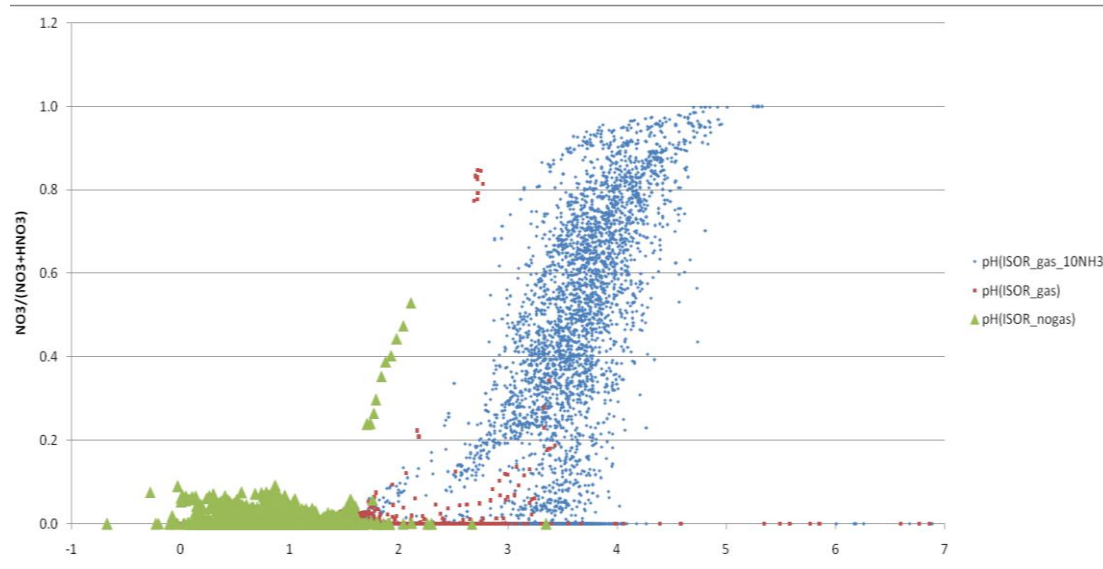
Εικόνα 13: Αποτελέσματα για τα NO_3^- και σωματιδιακό pH από το μοντέλο ISORROPIA για την περίπτωση με τις αρχικές συγκεντρώσεις των αερίων με τη διαφορά ότι προστέθηκε μεγαλύτερη ποσότητα αμμωνίας (10NH_3).

Παρατηρήθηκε λοιπόν, ότι το σωματιδιακό pH αυξήθηκε όπως ήταν αναμενόμενο, με μέση τιμή 3.16 ± 0.80 καθώς επίσης και η ποσότητα των NO_3^- στη σωματιδιακή φάση αυξήθηκε σημαντικά (Εικόνα 14).



Εικόνα 14: Σύγκριση των νιτρικών αερολυμάτων της περίπτωσης ISOR_gas για την αρχική ποσότητα αμμωνίας (δεξιά) και την προσθήκη περισσότερης ποσότητας αμμωνίας ($10 \cdot \text{NH}_3$) (αριστερά).

Τέλος στην Εικόνα 15 φαίνεται ο λόγος $\text{NO}_3^- / (\text{NO}_3^- + \text{HNO}_3)$ για όλες τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν (ISOR_nogas, ISOR_gas και ISOR_gas(10NH_3)) συναρτήσει του σωματιδιακού pH με σκοπό να παρατηρηθεί η κατανομή του νιτρικού οξέος (στην αέρια και σωματιδιακή φάση) ανάλογα με το pH. Όπως φαίνεται στην εικόνα μεταξύ pH 2.5 και 4 για την περίπτωση ISOR_gas(10NH_3) υπάρχει απότομη αύξηση του λόγου αυτού γεγονός που σημαίνει ότι από pH 2.5 το νιτρικό οξύ φεύγει από την αέρια και πηγαίνει στη σωματιδιακή φάση (ιόντα NO_3^-). Παρόμοια εικόνα έχει πραγματοποιηθεί από τους Guo et al. (2016) για το λόγο αυτό συναρτήσει του pH και της θερμοκρασίας.



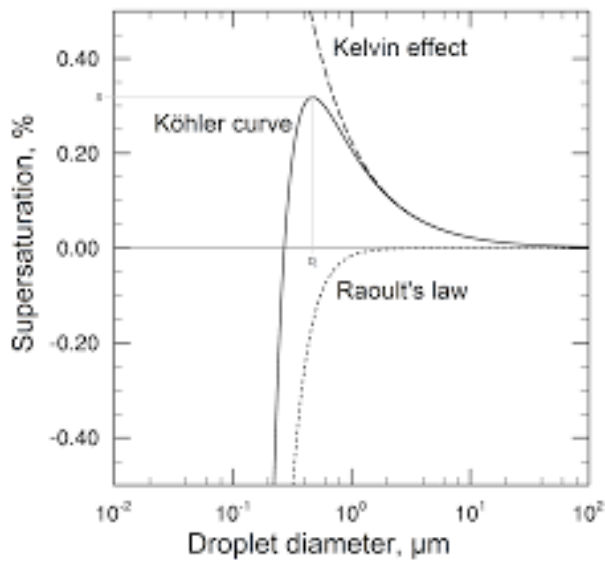
Εικόνα 15: Λόγος $\text{NO}_3^- / (\text{NO}_3^- + \text{HNO}_3)$ συναρτήσει του σωματιδιακού pH για όλες τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν (ISOR_nogas, ISOR_gas, ISOR_gas(10NH₃)).

4. CCN

Όπως αναφέρθηκε στην Ενότητα 1 ο ρόλος των αερολυμάτων, μεταξύ άλλων, είναι καθοριστικός στη συμπύκνωση των υδρατμών αφού αποτελούν τους πυρήνες (CCN, Cloud Condensation Nuclei) πάνω στους οποίους συμπυκνώνονται οι υδρατμοί ώστε να σχηματιστούν νεφροσταγονίδια νερού ή πάγου. Η πιθανότητα να δράσει ένα αιωρούμενο σωματίδιο ως CCN σε συγκεκριμένη κατάσταση υπερκορεσμού (σχετική υγρασία > 100%) εξαρτάται κυρίως από το μέγεθός του καθώς επίσης και από τη χημική του σύσταση. Για τον υπολογισμό των CCN λοιπόν χρησιμοποιείται η θεωρία Köhler για τον προσδιορισμό της υγροσκοπικότητας k του μίγματος αερολυμάτων καθώς και η κρίσιμη διάμετρος, πάνω από την οποία τα σωματίδια δρουν ως πυρήνες συμπύκνωσης συννέφων.

4.1 Θεωρία Köhler

Η θεωρία Köhler προβλέπει τη δραστηριότητα των CCN βάσει των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των αερολυμάτων όπως για παράδειγμα, τη μάζα των διαλυμένων ουσιών, το μοριακό βάρος, την πυκνότητα κ.ά. Η παρακάτω καμπύλη (Εικόνα 16) περιγράφει την καμπύλη Köhler στην οποία απεικονίζεται η σχέση της κατάστασης υπερκορεσμού με τη διάμετρο.



Εικόνα 16: Καμπύλη Kohler (Johansson F et.al., 2018).

Πέραν του σημείου μεγίστου, η τάση κορεσμού στην επιφάνεια ενός ενεργοποιημένου σταγονιδίου ελαττώνεται σταδιακά, λόγω της ελάττωσης της δράσης του όρου καμπυλότητας (Kelvin effect) α/r , αφού η ακτίνα αυξάνεται. Το αποτέλεσμα είναι ότι πέραν του σημείου αυτού (S_c , D_c), η σταγόνα αυξάνεται αυθόρμητα, με την τάση κορεσμού πάνω από αυτήν να πλησιάζει την τάση κόρου πάνω από οριζόντια επιφάνεια του καθαρού νερού. Συνεπώς, το ενεργοποιημένο σταγονίδιο αυξανόμενο μετατρέπεται σε νεφοσταγονίδιο (δηλαδή πέραν του σημείου S_c και D_c μόνο μιλάμε για σχηματισμό νεφοσταγονιδίων). Λόγω της δράσης του όρου καμπυλότητας μετά το μέγιστο της καμπύλης η σταγόνα απαιτεί για την αύξησή της υπερκορεσμό μικρότερο του S_c . Αυτό αποδίδεται στον όρο καμπυλότητας αφού η τάση κόρου υδρατμών στην επιφάνειά της συνεχώς ελαττώνεται λόγω της αύξησης της ακτίνας. Τα σταγονίδια με διαμέτρους $D < D_c$ δεν ενεργοποιούνται και δεν μπορούν συνεπώς να αυξηθούν και να εξελιχθούν σε σταγονίδια νέφους. Τέλος ένας άλλος όρος που παίζει ρόλο και λόγω αυτού (σε συνδυασμό με τον όρο καμπυλότητας) διαμορφώνεται έτσι (παραπάνω εικόνα) η καμπύλη Kohler είναι η επίδραση διαλύματος (Raoult's law). Η παρουσία διαλύματος (δράση της χημικής σύστασης) δρα μειώνοντας την τάση κόρου. Αυτό το φαινόμενο εξαρτάται από τον όγκο του αερολύματος ($1-b/r^3$) και είναι επομένως αντιστρόφως ανάλογο του κύβου της ακτίνας ($1/r^3$). Στα μικρά μεγέθη (δηλαδή στις μικρότερες διαμέτρους) ο όρος διαλύματος είναι περισσότερο σημαντικός από τον όρο καμπυλότητας. Γι' αυτό σε χαμηλές τιμές (κάτω του 1) της σχετικής υγρασίας η καμπύλη Kohler έχει τη μορφή αυτή.

4.2 Υπολογισμός Υγροσκοπικότητας

Για τον προσδιορισμό της επίδρασης της χημικής σύστασης των αερολυμάτων στο σχηματισμό CCN απαιτείται ο υπολογισμός της υγροσκοπικότητάς τους. Η υγροσκοπικότητα ποσοτικοποιεί αυτή την επίδραση (Raoult effect) που σε συνδυασμό με το Kelvin effect (θεωρία Kohler), η ξηρή διάμετρος των σωματιδίων συσχετίζεται με το κρίσιμο σημείο υπερκορεσμού. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της υγροσκοπικότητας, τόσο πιο υγροσκοπικό είναι ένα σωματίδιο.

3.2.A Πρώτη περίπτωση

Τα αποτελέσματα που πάρθηκαν από το μοντέλο ISORROPIA (Ενότητα 2) καθώς και τα δεδομένα ACSM για τα οργανικά αερολύματα, χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της υγροσκοπικότητας. Ο υπολογισμός αυτός έγινε με βάση την παρακάτω σχέση:

$$k = \sum \varepsilon_i \kappa_i \quad (1)$$

όπου

- ε_i είναι ο λόγος των όγκων της κάθε ουσίας i στο μίγμα
- κ_i είναι η επιμέρους χαρακτηριστική υγροσκοπικότητα της κάθε ουσίας i

Οι λόγοι των όγκων για κάθε είδος υπολογίστηκαν επομένως ως εξής υποθέτοντας ότι όλα τα είδη είναι αναμιγμένα:

$$\varepsilon_i = \frac{m_i/d_i}{V_{tot}} \quad (2)$$

όπου

- m_i είναι η μάζα σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$ του κάθε επιμέρους είδους
- d_i είναι η πυκνότητα (από βιβλιογραφία) σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$ του κάθε επιμέρους είδους (βλέπε πίνακα 3)
- $V_{tot} = \frac{m_{\text{NH}_4\text{HSO}_4}}{d_{\text{NH}_4\text{HSO}_4}} + \frac{m_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}}{d_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}} + \frac{m_{\text{NH}_4\text{NO}_3}}{d_{\text{NH}_4\text{NO}_3}} + \frac{(m_{\text{NH}_4}) + (m_{\text{SO}_4})}{d_{\text{NH}_4\text{HSO}_4}} + \frac{m_{\text{organics}}}{d_{\text{organics}}}$

Πιο συγκεκριμένα, οι λόγοι των όγκων όλων των ειδών υπολογίστηκαν ως εξής:

$$\epsilon_{\text{NH}_4\text{HSO}_4} = \frac{m_{\text{NH}_4\text{HSO}_4} / d_{\text{NH}_4\text{HSO}_4}}{V_{\text{tot}}}$$

$$\epsilon_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = \frac{m_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} / d_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}}{V_{\text{tot}}}$$

$$\epsilon_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = \frac{m_{\text{NH}_4\text{NO}_3} / d_{\text{NH}_4\text{NO}_3}}{V_{\text{tot}}}$$

$$\epsilon_{\text{NH}_4_SO_4} = \frac{(m_{(\text{NH}_4)} + m_{(\text{SO}_4)}) / d_{\text{NH}_4\text{HSO}_4}}{V_{\text{tot}}}$$

$$\epsilon_{\text{organics}} = \frac{m_{\text{organics}} / d_{\text{organics}}}{V_{\text{tot}}}$$

Από τα αποτελέσματα του μοντέλου ISORROPIA (ISOR_nogas) συμπεραίνεται ότι κυρίαρχο είδος για τα στερεά αερολύματα είναι το όξινο θειικό αμμώνιο για αυτή την περίπτωση. Γι' αυτό λοιπόν το λόγο, στον υπολογισμό του λόγου του αθροίσματος των μαζών θειικών και αμμωνιακών ($\epsilon_{\text{NH}_4_SO_4}$), χρησιμοποιήθηκε η πυκνότητα του όξινου θειικού αμμωνίου και παρακάτω για τον υπολογισμό της υγροσκοπικότητας η επιμέρους υγροσκοπικότητα του όξινου θειικού αμμωνίου.

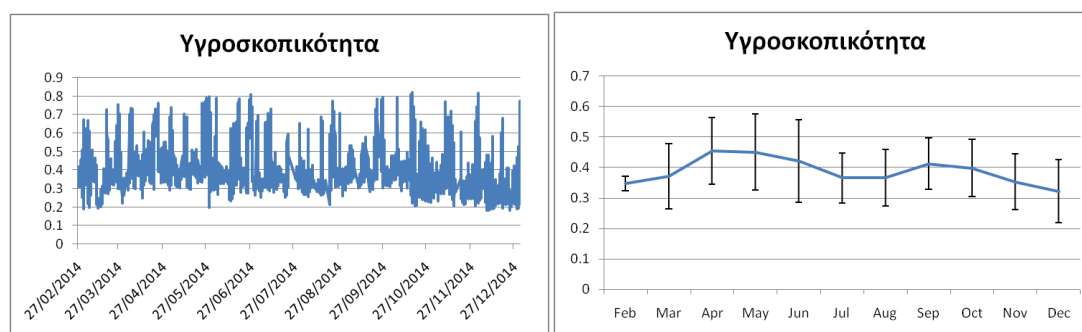
Στη συνέχεια, υπολογίστηκε η συνολική υγροσκοπικότητα (μία συνολική τιμή υγροσκοπικότητας για το χρονικό διάστημα που εξετάστηκε) σύμφωνα με την εξίσωση (1) χρησιμοποιώντας τις επιμέρους υγροσκοπικότητες του κάθε είδους από τη βιβλιογραφία (βλέπε πίνακα 3).

$$K = (\epsilon_{\text{NH}_4\text{HSO}_4} * K_{\text{NH}_4\text{HSO}_4}) + (\epsilon_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} * K_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}) + (\epsilon_{\text{NH}_4_SO_4} * K_{\text{NH}_4\text{HSO}_4}) + (\epsilon_{\text{NH}_4\text{NO}_3} * K_{\text{NH}_4\text{NO}_3}) + (\epsilon_{\text{organics}} * K_{\text{organics}})$$

Πίνακας 3: Τιμές πυκνότητας και υγροσκοπικότητας από βιβλιογραφία (πυκνότητες από J. Chen et al. 2019, υγροσκοπικότητες ανόργανων από J. Schmale et al., 2018 και υγροσκοπικότητα οργανικών από A. Bougiatioti et al., 2009).

	NH ₄ HSO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	NH ₄ NO ₃	Organics
Πυκνότητα (kg/m ³)	1780	1760	1725	1500
Υγροσκοπικότητα	0.9	0.61	0.68	0.16

Τα αποτελέσματα φαίνονται στην Εικόνα 17. Κατά μέσο όρο η υγροσκοπικότητα υπολογίστηκε 0.391 ± 0.112. Η μηνιαία διακύμανση φαίνεται επίσης στην Εικόνα 17, όπου παρατηρείται ένα μέγιστο κατά το τέλος της άνοιξης με αρχές καλοκαιριού το οποίο πιθανότατα να οφείλεται στις υψηλότερες συγκεντρώσεις όξινου θειικού αμμωνίου και θειικού αμμωνίου εκείνη την περίοδο.



Εικόνα 17: Διαχρονική (αριστερά) και μηνιαία (δεξιά) διακύμανση της υγροσκοπικότητας για την περίπτωση όπου δεν συμπεριλήφθηκαν τα αέρια.

4.2.Β Δεύτερη περίπτωση

Τα αποτελέσματα που πάρθηκαν από το μοντέλο ISORROPIA (Ενότητα 2) καθώς και τα δεδομένα ACSM για τα οργανικά αερολύματα, χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της υγροσκοπικότητας όπως ακριβώς και στην πρώτη περίπτωση. Η σχέση που χρησιμοποιήθηκε και εδώ είναι:

$$k = \sum \epsilon_i \kappa_i$$

όπου

- ϵ_i είναι ο λόγος των όγκων της κάθε ουσίας i στο μίγμα
- κ_i είναι η επιμέρους χαρακτηριστική υγροσκοπικότητα της κάθε ουσίας i

Οι λόγοι των όγκων για κάθε είδος υπολογίστηκαν επομένως ως εξής υποθέτοντας ότι όλα τα είδη είναι αναμιγμένα:

$$\epsilon_i = \frac{m_i/d_i}{V_{tot}}$$

όπου

- m_i είναι η μάζα σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$ του κάθε επιμέρους είδους
- d_i είναι η πυκνότητα (από βιβλιογραφία) σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$ του κάθε επιμέρους είδους (βλέπε πίνακα 3, ενότητα 3.2.A)
- $V_{tot} = \frac{m_{\text{NH}_4\text{HSO}_4}}{d_{\text{NH}_4\text{HSO}_4}} + \frac{m_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}}{d_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}} + \frac{(m_{\text{NH}_4}) + (m_{\text{SO}_4})}{d_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}} + \frac{m_{\text{organics}}}{d_{\text{organics}}}$

Πιο συγκεκριμένα, οι λόγοι των όγκων όλων των ειδών υπολογίστηκαν ως εξής:

$$\epsilon_{\text{NH}_4\text{HSO}_4} = \frac{m_{\text{NH}_4\text{HSO}_4}/d_{\text{NH}_4\text{HSO}_4}}{V_{tot}}$$

$$\epsilon_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = \frac{m_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}/d_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}}{V_{tot}}$$

$$\epsilon_{\text{NH}_4\text{SO}_4} = \frac{(m_{(\text{NH}_4)} + m_{(\text{SO}_4)})/d_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}}{V_{tot}}$$

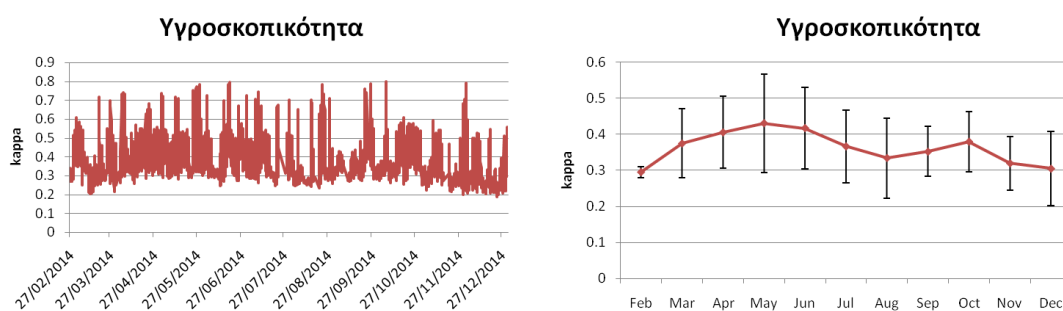
$$\epsilon_{\text{organics}} = \frac{m_{\text{organics}}/d_{\text{organics}}}{V_{tot}}$$

Από τα αποτελέσματα του μοντέλου ISORROPIA για την περίπτωση ISOR_gas κατά την οποία προστέθηκαν οι αρχικές συγκεντρώσεις της αμμωνίας και του νιτρικού οξέος συμπεραίνεται ότι κυρίαρχο είδος για τα στερεά αερολύματα είναι το θειικό αμμώνιο. Γι' αυτό λοιπόν το λόγο, στον υπολογισμό του λόγου του αθροίσματος των μαζών θειικών και αμμωνιακών ($\epsilon_{\text{NH}_4\text{SO}_4}$), χρησιμοποιήθηκε η πυκνότητα του θειικού αμμωνίου και παρακάτω για τον υπολογισμό της υγροσκοπικότητας η επιμέρους υγροσκοπικότητα του θειικού αμμωνίου.

Στη συνέχεια, υπολογίστηκε η συνολική υγροσκοπικότητα (μία συνολική τιμή υγροσκοπικότητας για το χρονικό διάστημα που εξετάστηκε) σύμφωνα με την εξίσωση (1) χρησιμοποιώντας τις επιμέρους υγροσκοπικότητες του κάθε είδους από τη βιβλιογραφία (βλέπε Πίνακα 3).

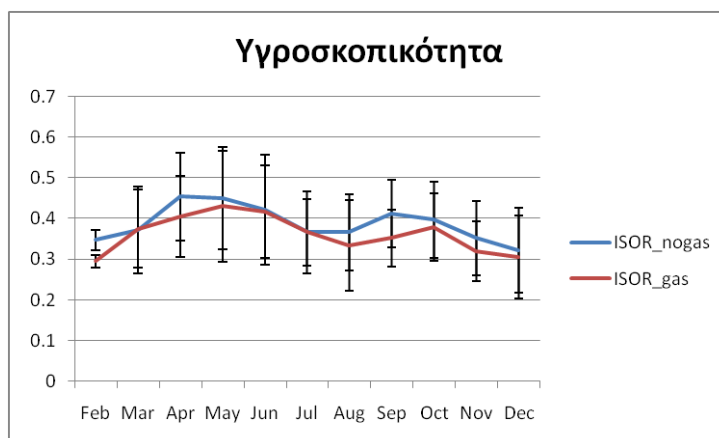
$$K=(\epsilon_{\text{NH}_4\text{HSO}_4} * K_{\text{NH}_4\text{HSO}_4})+(\epsilon_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} * K_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4})+(\epsilon_{\text{NH}_4_}\text{SO}_4 * K_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4})+(\epsilon_{\text{org}} * K_{\text{org}})$$

Τα αποτελέσματα φαίνονται στην Εικόνα 18. Κατά μέσο όρο η υγροσκοπικότητα υπολογίστηκε 0.369 ± 0.109 , τιμή μεγαλύτερη κατά 0.1 συγκριτικά με την τιμή που υπολογίστηκε στην πρώτη περίπτωση. Η μηνιαία διακύμανση φαίνεται επίσης στην Εικόνα 18, όπου παρατηρείται ένα μέγιστο επίσης κατά το τέλος της άνοιξης με αρχές καλοκαιριού, το οποίο οφείλεται στις υψηλότερες συγκεντρώσεις θειικού και όξινου θειικού αμμωνίου εκείνη την περίοδο.



Εικόνα 18: Διαχρονική (αριστερά) και μηνιαία (δεξιά) διακύμανση της υγροσκοπικότητας για την περίπτωση όπου συμπεριλήφθηκαν τα αέρια (αμμωνία και νιτρικό οξύ).

Τέλος, στην Εικόνα 19, φαίνονται οι μηνιαίες διακυμάνσεις και η τυπική απόκλιση των αποτελεσμάτων από τις δυο περιπτώσεις για την υγροσκοπικότητα. Όπως παρατηρείται, παρόλο που εμφανίζουν ίδια συμπεριφορά καθ' όλη τη διάρκεια του χρόνου, κατά μέσο όρο οι τιμές της υγροσκοπικότητας στην πρώτη περίπτωση, χωρίς την εισαγωγή δηλαδή των αρχικών συγκεντρώσεων των αερίων, είναι κάπως μεγαλύτερες. Γενικά, αναμένεται ότι οι επιμέρους υγροσκοπικότητες των ειδών (στερεών και οργανικών) επηρεάζουν τη συνολική υγροσκοπικότητα. Πράγματι, παρατηρείται ότι στην πρώτη περίπτωση, όπου το όξινο θειικό αμμώνιο κυριαρχεί των άλλων στερεών και το οποίο έχει υγροσκοπικότητα υψηλότερη από το θειικό αμμώνιο (το οποίο κυριαρχεί στη δεύτερη περίπτωση), η συνολική μέση μηνιαία υγροσκοπικότητα στην πρώτη περίπτωση είναι μεγαλύτερη.



Εικόνα 19: Σύγκριση της υγροσκοπικότητας για τις δύο περιπτώσεις που εξετάστηκαν (ISOR_nogas και ISOR_gas).

4.2.Γ Τρίτη περίπτωση

Τέλος, πραγματοποιήθηκε υπολογισμός της υγροσκοπικότητας χωρίς τη χρήση του μοντέλου ISORROPIA, δηλαδή χωρίς να γίνει ανακατανομή των δεδομένων ACSM ώστε να γνωρίζουμε την ακριβώς χημική σύσταση και κατανομή των αερολυμάτων. Προσεγγιστικά λοιπόν, από τα δεδομένα ACSM έγινε η υπόθεση ότι όσον αφορά τα ανόργανα είδη, κύριο συστατικό είναι το θειικό αμμώνιο. Έτσι ο υπολογισμός της υγροσκοπικότητας διαμορφώνεται ως εξής:

$$k = \sum \epsilon_i k_i = \epsilon_{\text{inorganics}} k_{\text{inorganics}} + \epsilon_{\text{organics}} k_{\text{organics}} \quad (3)$$

Όπου ο λόγος όγκων για τα ανόργανα είδη ($\epsilon_{\text{inorganics}}$) υπολογίστηκε ως εξής:

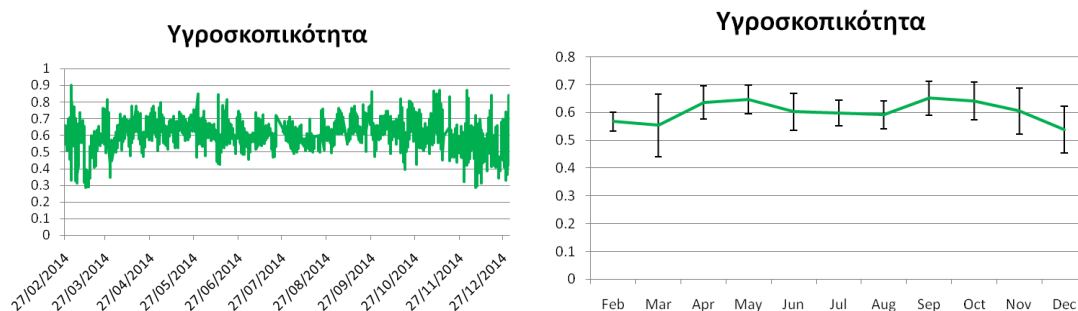
$$\epsilon_{\text{inorganics}} = \frac{\frac{m_{\text{NH}_4} + m_{\text{SO}_4} + m_{\text{NO}_3}}{d(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}}{\frac{m_{\text{NH}_4} + m_{\text{SO}_4} + m_{\text{NO}_3}}{d(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} + \frac{m_{\text{organics}}}{d_{\text{organics}}}}$$

Ός $k_{\text{inorganics}}$ χρησιμοποιήθηκε η επιμέρους υγροσκοπικότητα του θειικού αμμωνίου (βλέπε Πίνακα 3).

Ο λόγος όγκου για τα οργανικά είδη υπολογίστηκε ως εξής:

$$\epsilon_{\text{organics}} = \frac{\frac{\text{morganics}}{d_{\text{organics}}}}{\frac{\text{mNH}_4 + \text{mSO}_4 + \text{mNO}_3}{d(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} + \frac{\text{morganics}}{d_{\text{organics}}}}$$

Τα αποτελέσματα φαίνονται στην Εικόνα 20. Κατά μέσο όρο η υγροσκοπικότητα υπολογίστηκε 0.432 ± 0.049 , τιμή αρκετά κοντά με την περίπτωση όπου χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο ISORROPIA με την προσθήκη των αερίων (αμμωνία και νιτρικό οξύ) σαν input (Ενότητα 3.2.B). Συμπερασματικά λοιπόν, φαίνεται να είναι ορθότερη η περίπτωση όπου δεν συμπεριλαμβάνονται οι αρχικές συγκεντρώσεις των αερίων στο σύστημα. Τέλος, η μηνιαία διακύμανση και η τυπική απόκλιση φαίνεται επίσης στην εικόνα 20.



Εικόνα 20: Διαχρονική (αριστερά) και μηνιαία (δεξιά) διακύμανση της υγροσκοπικότητας για την περίπτωση όπου υπολογίστηκε (η υγροσκοπικότητα) προσεγγιστικά από τα δεδομένα ACSM.

4.3 Υπολογισμός της κρίσιμης διαμέτρου

Για τον προσδιορισμό της επίδρασης του μεγέθους των σωματιδίων που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία στη δράση τους ως CCN, χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω απλοποιημένη μορφή της k-Kohler θεωρίας, η οποία συσχετίζει τη διάμετρο των σωματιδίων με το κρίσιμο σημείο υπερκορεσμού και την υγροσκοπικότητα:

$$d_c = \left(\frac{4A^3}{27k_{sc}^2} \right)^{1/3} \quad (3)$$

όπου

- d_c η κρίσιμη διάμετρος των σωματιδίων

- sc το σημείο κρίσιμου υπερκορεσμού
- k η υγροσκοπικότητα

$$\text{με } A = \frac{4Mw\sigma_w}{RT\rho_w}$$

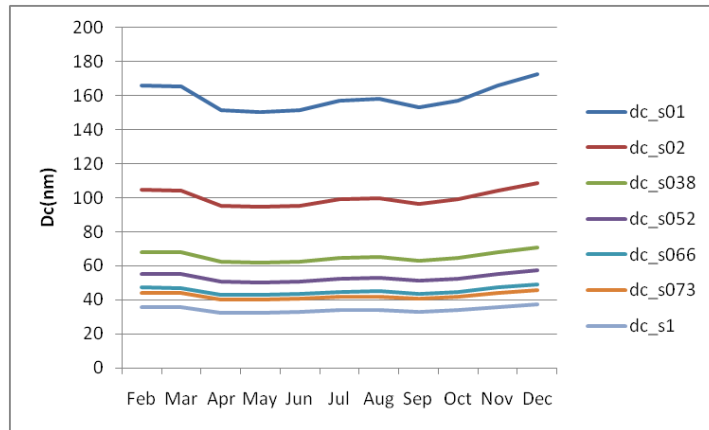
όπου Mw η μοριακή μάζα του νερού, σ_w η επιφανειακή τάση του νερού, R η παγκόσμια σταθερά αερίων, ρ_w η πυκνότητα του νερού, τα οποία παρατίθενται στον Πίνακα 4 και τέλος T είναι η θερμοκρασία (ωριαίες θερμοκρασίες για τις 294 μέρες που μελετήθηκαν).

Πίνακας 4: Τιμές σταθερών

$Mw(\text{kg/mol})$	$\sigma_w(\text{J/m}^2)$	$R(\text{J/mol/K})$	$\rho_w(\text{kg/m}^3)$
0.0180	0.0728	8.314	998.71

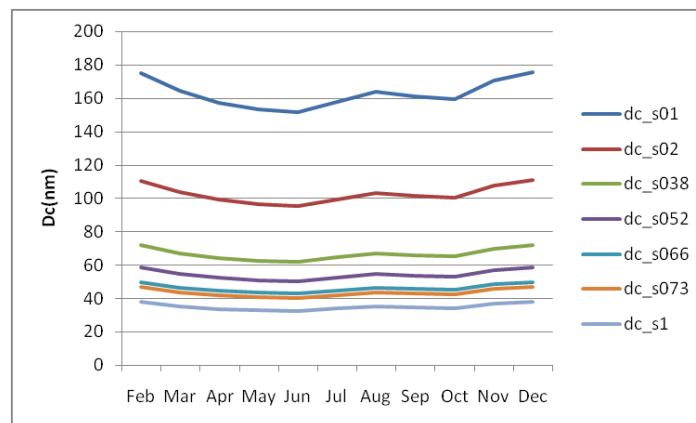
Όσον αφορά τον κρίσιμο υπερκορεσμό χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές 0.20%, 0.38%, 0.52%, 0.66%, 0.73%, οι οποίες συμφωνούν με μετρήσεις που έχουν γίνει στην περιοχή που μελετάται στην παρούσα εργασία καθώς επίσης και οι τιμές 0.10% και 1.0% για λόγους διερεύνησης σε εκείνες τις περιοχές υπερκορεσμού. Χρησιμοποιήθηκαν λοιπόν οι παραπάνω επτά τιμές υπερκορεσμού για τον υπολογισμό της κρίσιμης διαμέτρου και για τις τρεις περιπτώσεις που μελετήθηκαν.

Επιπρόσθετα, οι τιμές υγροσκοπικότητας που υπολογίστηκαν στην Ενότητα 3.2.A, χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της διαμέτρου των σωματιδίων. Τα αποτελέσματα απεικονίζονται στην Εικόνα 21. Αρχικά, όπως φαίνεται και από το σχήμα και όπως ήταν και αναμενόμενο καθώς αυξάνεται ο υπερκορεσμός, η διάμετρος των σωματιδίων μειώνεται. Ίδια συσχέτιση εμφανίζεται μεταξύ υγροσκοπικότητας και διαμέτρου, καθώς παρατηρώντας την εποχική συμπεριφορά της κρίσιμης διαμέτρου και της υγροσκοπικότητας φαίνεται ότι εκεί όπου η υγροσκοπικότητα είναι μέγιστη, η διάμετρος στο αντίστοιχο σημείο εμφανίζει ελάχιστο.

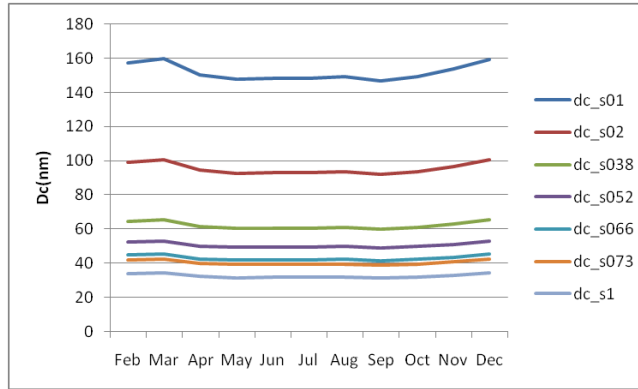


Εικόνα 21: Μηνιαία διακύμανση της κρίσιμης διαμέτρου για την περίπτωση ISOR_nogas για όλες τις τιμές υπερκορεσμού που μελετήθηκαν.

Με την ακριβώς ίδια διαδικασία υπολογίστηκε η κρίσιμη διάμετρος και για τις δύο άλλες περιπτώσεις χρησιμοποιώντας τις αντίστοιχες τιμές υγροσκοπικότητας της κάθε περίπτωσης. Τα αποτελέσματα για την δεύτερη περίπτωση όπου χρησιμοποιήθηκαν οι αρχικές συγκεντρώσεις των αερίων φαίνονται στην Εικόνα 22, ενώ για την περίπτωση όπου δεν χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο ISORROPIA φαίνεται στην Εικόνα 23.



Εικόνα 22: Μηνιαία διακύμανση της κρίσιμης διαμέτρου για την περίπτωση ISOR_gas για όλες τις τιμές υπερκορεσμού που μελετήθηκαν.



Εικόνα 23: Μηνιαία διακύμανση της κρίσιμης διαμέτρου για την περίπτωση όπου υπολογίστηκε η υγροσκοπικότητα προσεγγιστικά από τα δεδομένα ACSM για όλες τις τιμές υπερκορεσμού που μελετήθηκαν.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα για τη διάμετρο των τριών περιπτώσεων, είναι εμφανές ότι στην δεύτερη περίπτωση κατά την οποία η υγροσκοπικότητα κυμαίνεται σε χαμηλότερες τιμές, η διάμετρος των σωματιδίων κυμαίνονται σε υψηλότερες τιμές φτάνοντας σε μέγιστη τιμή τα 202 nm (για υπερκορεσμού 0.1%). Οι παραπάνω υπολογισμοί δείχνουν την αβεβαιότητα στην εκτίμηση της κρίσιμης διαμέτρου των σωματιδίων που μεγιστοποιείται στους μικρότερους υπερκορεσμούς. Για υπερκορεσμό 0.1% η μέγιστη αβεβαιότητα εμφανίζεται το χειμώνα και συγκεκριμένα το Νοέμβριο με τιμή 5.43%, ενώ η ελάχιστη αβεβαιότητα εμφανίζεται το καλοκαίρι (1.33% τον Ιούνιο).

4.4 Υπολογισμός CCN

Για τον υπολογισμό των πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων (CCN) χρησιμοποιήθηκαν οι κατανομές μεγέθους σωματιδίων μετρημένες σε εύρος διαμέτρων 8.77-900 nm με τη χρήση του SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer), για την περίοδο που μελετάται στην παρούσα εργασία (2014, Φινοκαλιά), αφού πρώτα οι μετρήσεις μετατράπηκαν σε μέσες ωριαίες τιμές. Τα δεδομένα SMPS στη συνέχεια ολοκληρώθηκαν με όρια από την κάθε κρίσιμη διάμετρο που υπολογίστηκε στην Ενότητα 3.3 μέχρι τη μεγαλύτερη διάμετρο των δεδομένων αυτών. Η σχέση που περιγράφει την ολοκλήρωση αυτή είναι η εξής:

$$N(dc) = \int \frac{dN}{d\log Dp} d\log Dp \approx \sum_{dc}^{900} \frac{dN}{d\log Dp} \Delta\log Dp \quad (4)$$

όπου

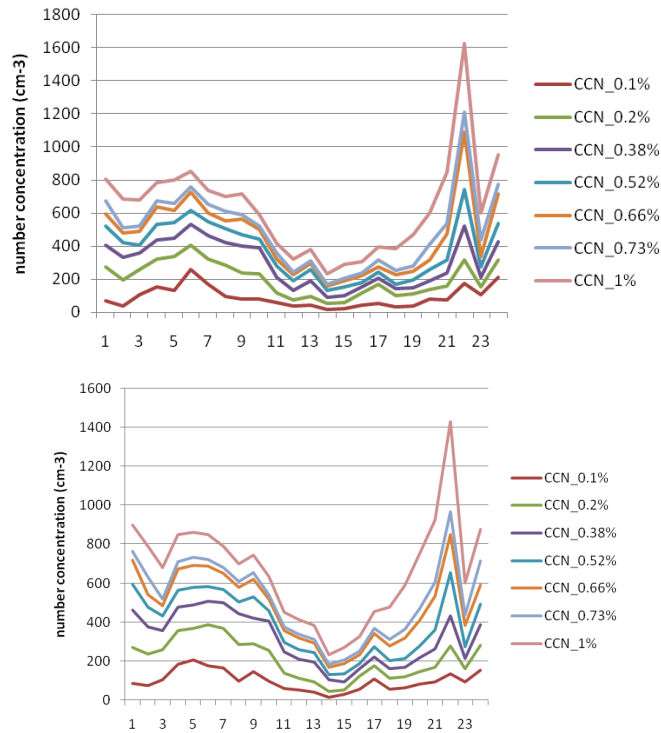
- d_c είναι η διάμετρος η οποία υπολογίστηκε στην προηγούμενη Ενότητα.
- $dN/d\log D_p$ είναι οι κατανομές μεγέθους σωματιδίων (ανά cm^3) από το SMPS
- D_p είναι τα διαστήματα διαμέτρων (σε nm) στα οποία αντιστοιχεί κάθε κατανομή μεγέθους.

Ο όρος $N(d_c)$ περιγράφει τα σωματίδια (ανά cm^3) εκείνα με διαμέτρους πάνω από την κρίσιμη διάμετρο. Πιο συγκεκριμένα, περιγράφει τα σωματίδια εκείνα τα οποία ενεργοποιούνται και τελικά θα δράσουν ως πυρήνες συμπύκνωσης συννέφων.

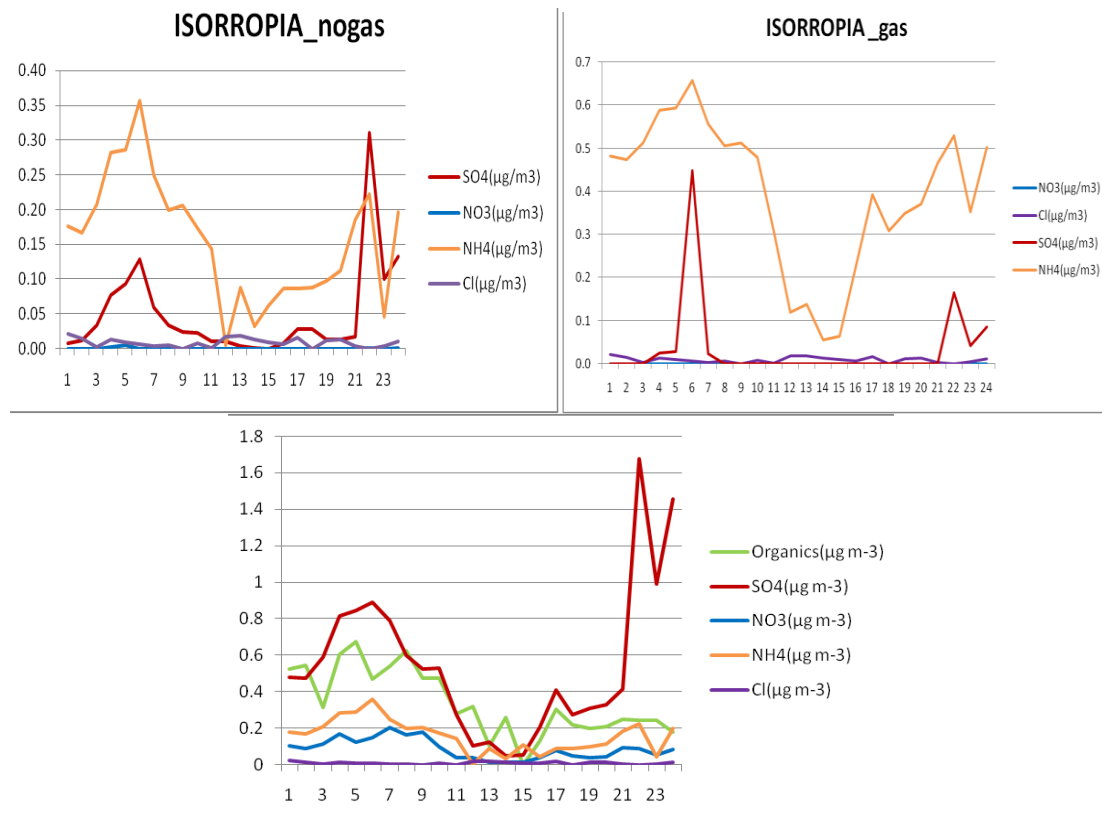
Συγκρίνοντας λοιπόν τις κρίσιμες διαμέτρους που υπολογίστηκαν στην προηγούμενη ενότητα με τις διαμέτρους των διαστημάτων του SMPS, υπολογίστηκε το παραπάνω άθροισμα. Στις περιπτώσεις κατά τις οποίες η κρίσιμη διάμετρος δεν αντιστοιχούσε ακριβώς σε κάποια συγκεκριμένη διάμετρο D_p , υπολογίστηκε το ολοκλήρωμα στην περιοχή από αυτήν την κρίσιμη διάμετρο έως την αμέσως επόμενη τιμή του D_p προσεγγίζοντας ως άθροισμα εμβαδών παραλληλογράμμων και χρησιμοποιώντας την γραμμική παρεμβολή μεταξύ των σημείων D_{p-1} και D_p . Αυτή η διαδικασία πραγματοποιήθηκε ώστε να αποφευχθούν τυχόν σφάλματα κατά την εφαρμογή της εξίσωσης (4).

Ο υπολογισμός που περιγράφεται παραπάνω έγινε για τις επτά τιμές υπερκορεσμού στις οποίες αντιστοιχούν οι κρίσιμες διαμέτροι (Ενότητα 3.3). Τα αποτελέσματα για μία ημέρα (03/03/2014) φαίνονται στην Εικόνα 24 για την περίπτωση όπου δεν λήφθηκαν υπόψιν τα αέρια αμμωνία και νιτρικό οξύ και την περίπτωση που λήφθηκαν, αντίστοιχα. Όπως παρατηρείται και για τις δύο περιπτώσεις, καθώς αυξάνονται οι τιμές υπερκορεσμού, αυξάνεται και ο αριθμός των σωματιδίων τα οποία θα δράσουν σαν πυρήνες συμπύκνωσης συννέφων, όπως ήταν ανεμενόμενο.

Έτσι λοιπόν, καθώς ο υπερκορεσμός αυξάνεται, τα μικρότερα σωματίδια μπορούν να ενεργοποιηθούν και να σχηματίσουν σταγονίδια. Επίσης, στις ημερήσιες διακυμάνσεις φαίνεται να εμφανίζονται μέγιστες τιμές νωρίς το πρωί και κυρίως αργά το βράδυ για όλο το φάσμα των τιμών υπερκορεσμού και για τις δύο περιπτώσεις το οποίο πιθανότατα να οφείλεται στις αυξημένες συγκεντρώσεις των οργανικών, καθώς επίσης των SO_4^{2-} και NH_4^+ όπως φαίνεται στην Εικόνα 25.



Εικόνα 24: Ημερήσια διακύμανση (για την ημέρα 03/03/2014) των CCN για την περίπτωση χωρίς τα αέρια (πάνω) και με αέρια (κάτω) για όλες τις τιμές υπερκορεσμού.



Εικόνα 25: Ημερήσια διακύμανση (για την ημέρα 03/03/2014) των ειδών για την πρώτη περίπτωση (πάνω αριστερά), για την δεύτερη περίπτωση (πάνω δεξιά) από το μοντέλο ISORROPIA και (κάτω) τα δεδομένα ACSM για εκείνη την ημέρα.

5. Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα ACSM για τα λεπτά σωματίδια (SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- , Cl^- και οργανικά) που μελετήθηκαν για την περίοδο από 27/02/2014 έως 31/12/2014 στο Φινοκαλιά. Ως αποτέλεσμα της ανάλυσης αυτών των δεδομένων βρέθηκε ότι κυρίαρχο μέρος της συνολικής μάζας των αερολυμάτων αυτών ήταν τα θειικά και τα οργανικά όπως έχει αποδειχθεί και σε άλλες μελέτες. Για τον προσδιορισμό της φύσης και σύστασης των ανόργανων σωματιδίων (SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- , Cl^-) χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο ISORROPIA II αρχικά χωρίς την προσθήκη των αερίων νιτρικό οξύ και αμμωνία (πρόδρομων ενώσεων του NO_3^- και του NH_4^+ αντίστοιχα) και στη συνέχεια με την προσθήκη τους. Συμπεραίνεται ότι το μοντέλο είναι ευαίσθητο στην αλλαγή αυτή καθώς οι συγκεντρώσεις για τα υγρά και στερεά ανόργανα αερολύματα εμφανίζουν διαφορές κατά την αλλαγή, γεγονός που συμβαίνει και για το σωματιδιακό pH. Γενικά όσον αφορά το pH των σωματιδίων βρέθηκε να είναι χαμηλό (χαμηλότερη μέση τιμή 1.11 ± 0.27 στην περίπτωση ISOR_nogas), γεγονός που σημαίνει ότι τα σωματίδια στην περιοχή ήταν αρκετά όξινα κατά την περίοδο που μελετήθηκε από την παρούσα εργασία.

Στη συνέχεια, για τις δύο αυτές περιπτώσεις υπολογίστηκε η υγροσκοπικότητα κ σύμφωνα με την εξίσωση (1), καθώς επίσης και για μία τρίτη περίπτωση όπου δεν χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο ISORROPIA αλλά μόνο από τα δεδομένα ACSM υποθέτοντας ότι κυρίαρχο είδος ήταν τα οργανικά και το θειικό αμμώνιο (όπως έχει γίνει σε άλλες μελέτες για την περιοχή). Από τα αποτελέσματα αυτής της διαδικασίας συμπεράναμε ότι τα αερολύματα της περιοχής ως σύνολο είναι υγροσκοπικά (με τιμές της τάξης των 0.369 ± 0.109 που φαίνονται στο παράρτημα, Πίνακας Π6). Όσον αφορά τον υπολογισμό της κρίσιμης διάμετρου, αυτός πραγματοποιήθηκε και για τις τρεις περιπτώσεις που προαναφέρθηκαν και συμπεράναμε ότι όσο πιο υγροσκοπικό είναι ένα αερόλυμα, τόσο σε πιο χαμηλές είναι οι κρίσιμες διαμέτρους για τη δράση των σωματιδίων ως CCN. Τέλος, έγινε υπολογισμός των CCN για τις δύο περιπτώσεις (με και χωρίς αέρια ως δεομ'νεα εισόδου στο μοντέλο ISORROPIA) για τις 03/03/2014 και από τα αποτελέσματα συμπεράναμε ότι αργά το βράδυ και νωρίς το πρωί παρατηρούνται οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις CCN, πιθανότατα επειδή εκείνη η ημέρα οι θερμοκρασίες ήταν χαμηλότερες και υπήρχε υψηλή καύση βιομάζας (μέγιστα σε εκείνες τις ώρες στα οργανικά) καθώς και από άλλες ανθρωπογενείς δραστηριότητες (μέγιστα εκείνες τις ώρες των θειικών και αμμωνιακών).

Το σύνολο των αποτελεσμάτων παρατίθενται στο Παράρτημα (σελίδα 46).

6. Μελλοντικές μελέτες

Στο μέλλον θα υπολογιστούν τα CCN για όλο το χρονικό διάστημα που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία (27/02/2014 έως 31/12/2014). Στη συνέχεια, θα μελετηθεί η συμμετοχή των αερολυμάτων στη δημιουργία νεφροσταγονιδίων. Γι' αυτό θα υπολογιστεί η ενεργοποίηση των CCN σε σταγόνες συννέφων με χρήση της μεθοδολογίας που αναπτύχθηκε από τους Nenes και Seinfeld (2003), εμπλουτίστηκε από τους Fountoukis και Nenes (2005) και από τους Morales Betancourt και Nenes (2014) και εφαρμόστηκε από τους Fanourgakis et al. (2019).

7. Βιβλιογραφία

- Altshuller, A. P.: Atmospheric particle sulfur and sulfur dioxide relationships at urban and nonurban locations, *Atmos. Environ.*, 18, 1421–1431, 1984
- Bardouki H., Berreshei, H., Vrekoussis M., Sciare J., Kouvarakis G., Oikonomou K., Schneider, J., Mihalopoulos, N., 2003a. Gaseous (DMS, MSA, SO₂, H₂SO₄, and DMSO) and particulate (sulfate and methanesulfonate) sulfur species over the northeastern coast of Crete. *Atmospheric Chemistry and Physics* 3, 1871–1886.
- Bardouki H., Liakakou H., Economou C., Smolik J., Zdimal V., Eleftheriadis K., Lazaridis M., Mihalopoulos N., 2003b. Chemical composition of size resolved atmospheric aerosols in the eastern Mediterranean during summer and winter. *Atmospheric Environment* 37, 195–208.
- Bougiatioti, A., Nikolaou, P., Stavroulas, I., Kouvarakis, G., Weber, R., Nenes, A., Kanakidou, M., and Mihalopoulos, N.: Particle water and pH in the eastern Mediterranean: source variability and implications for nutrient availability, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 4579-4591, <https://doi.org/10.5194/acp-16-4579-2016>, 2016.
- Brauer M. and Brook J. R.: Ozone personal exposures and health effects for selected groups residing in the Fraser Valley, *Atmos. Environ.*, 31, 2113–2122, 1997.
- Chen, J., Li, Z., Lv, M., Wang, Y., Wang, W., Zhang, Y., Wang, H., Yan, X., Sun, Y., and Cribb, M.: Aerosol hygroscopic growth, contributing factors, and impact on haze events in a severely polluted region in northern China, *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 1327-1342, <https://doi.org/10.5194/acp-19-1327-2019>, 2019.
- Draxler R.R., and G.D. Hess, 1998: An overview of the HYSPLIT_4 modeling system of trajectories, dispersion, and deposition. *Aust. Meteor. Mag.*, 47, 295-308. <https://www.noaa.gov/>
- Fanourgakis, G. S., Kanakidou, M., Nenes, A., Bauer, S. E., Bergman, T., Carslaw, K. S., Grini, A., Hamilton, D. S., Johnson, J. S., Karydis, V. A., Kirkevåg, A., Kodros, J. K., Lohmann, U., Luo, G., Makkonen, R., Matsui, H., Neubauer, D., Pierce, J. R., Schmale, J., Stier, P., Tsigaridis, K., van Noije, T., Wang, H., Watson-Parris, D., Westervelt, D. M., Yang, Y., Yoshioka, M., Daskalakis, N., Decesari, S., Gysel-Beer, M., Kalivitis, N., Liu, X., Mahowald, N. M., Myriokefalitakis, S., Schrödner, R., Sfakianaki, M., Tsimpidi, A. P., Wu, M., and Yu, F.: Evaluation of global simulations of aerosol particle and cloud condensation nuclei number, with implications for cloud droplet formation, *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 8591-8617, <https://doi.org/10.5194/acp-19-8591-2019>, 2019.
- Fountoukis, C. and Nenes, A.: ISORROPIA II: a computationally efficient thermodynamic equilibrium model for K⁺-Ca²⁺-Mg²⁺-NH₄⁺-Na⁺-SO₄²⁻-NO₃⁻-Cl⁻-H₂O aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 4639–4659, <https://doi.org/10.5194/acp-7-4639-2007>, 2007.

- Fountoukis, C. and Nenes, A.: Continued development of a cloud droplet formation parameterization for global climate models, *J. Geophys. Res. D Atmos.*, 110(11), 1–10, doi: 10.1029/2004JD005591, 2005.
- Guo, H. Y., Sullivan, A. P., Campuzano-Jost, P., Schroder, J. C., Lopez-Hilfiker, F. D., Dibb, J. E., Jimenez, J. L., Thornton, J. A., Brown, S. S., Nenes, A., and Weber, R. J.: Fine particle pH and the partitioning of nitric acid during winter in the northeastern United States, *J. Geophys. Res.-Atmos.* 121, 10355–10376, <https://doi.org/10.1002/2016JD025311>, 2016.
- Johansson F., Roldin P., Pagels J.: Atmospheric soot particle transformation from urban to rural, Lund University, 2018.
- Kalivitis N., Kerminen V.-M., Kouvarakis G., Stravoulas I., Bougiatioti A., Nenes A., Manninen H.E., Petäjä T., Kulmala M., and Mihalopoulos N., *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 9203–9215, doi:10.5194/acp-15-9203-2015, 2015.
- Kalkavouras, P., Bougiatioti, A., Kalivitis, N., Stavroulas, I., Tombrou, M., Nenes, A., and Mihalopoulos, N.: Regional new particle formation as modulators of cloud condensation nuclei and cloud droplet number in the eastern Mediterranean, *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 6185–6203, <https://doi.org/10.5194/acp-19-6185-2019>, 2019.
- Kouvarakis G. and Mihalopoulos N.: Seasonal variation of dimethylsulfide in the gas phase and of methanesulfonate and non-sea-salt sulfate in the aerosols phase in the Eastern Mediterranean atmosphere, *Atmos. Environ.*, 36, 929–938, doi:10.1016/S1352-2310(01)00511-8, 2002.
- Metzger S., Mihalopoulos N., Lelieveld J., 2006. Importance of mineral cations and organics in gas–aerosol partitioning of reactive nitrogen compounds: case study based on MINOS results. *Atmos. Chem. Phys.* 6, 2549–2567.
- Μιχαλόπουλος Νίκος, Κανακίδου Μαρία, *Ατμοσφαιρική Χημεία*, Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών, Πανεπιστήμιο Κρήτης, 2009
- Mihalopoulos N., Kerminen V.-M., Kanakidou M., Berresheim H., and Sciare J.: Formation of particulate sulphur species (sulphate and methanesulfonate) during summer over the Eastern Mediterranean: A modelling approach, *Atmos. Environ.*, 41, 6860–6871, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.04.039, 2007.
- Morales Betancourt, R. and Nenes, A.: Understanding the contributions of aerosol properties and parameterization discrepancies to droplet number variability in a global climate model, *Atmos. Chem. Phys.*, 14(9), 4809–4826, doi: 10.5194/acp-14-4809-2014, 2014.
- Nenes, A., Pandis, S. N., and Pilinis, C.: ISORROPIA: A new thermodynamic equilibrium model for multiphase multicomponent inorganic aerosols, *Aquatic Geochemistry*, 4, 123–152, 1998.
- Nenes, A., Pilinis, C., and Pandis, S. N.: Continued development and testing of a new thermodynamic aerosol module for urban and regional air quality models, *Atmos. Environ.*, 33, 1553–1560, 1999.

- Nenes A., and J. H. Seinfeld, Parameterization of cloud droplet formation in global climate models, *J. Geophys. Res.*, 108(D14), 4415, doi: 10.1029/2002JD002911, 2003.
- Petters, M. D. and Kreidenweis, S. M.: A single parameter representation of hygroscopic growth and cloud condensation nucleus activity, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 1961–1971, <https://doi.org/10.5194/acp-7-1961-2007>, 2007.
- Schmale, J., Henning, S., Decesari S., Henzing B., Keskinen H., Sellegri K., Ovadnevaite J., Pöhlker M. L., Brito J., Bougiatioti A., Kristensson A., Kalivitis, N., Stavroulas I., Carbone S., Jefferson, A., Park M., Schlag P., Iwamoto Y., Aalto P., Äijälä M., Bukowiecki N. Ehn M., Frank, G., Fröhlich R., Frumau A., Herrmann E., Herrmann H., Holzinger R. Kos, G., Kulmala M., Mihalopoulos N., Nenes A., O'Dowd C., Petäjä T., Picard D. Pöhlker, C., Pöschl U., Poulain L., Prévôt A. S. H., Swietlicki E., Andreae M. O., Artaxo P., Wiedensohler A., Ogren J., Matsuki A., Yum S. S., Stratmann F., Baltensperger U., and Gysel M.: Long-term cloud condensation nuclei number concentration, particle number size distribution and chemical composition measurements at regionally representative observatories, *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 2853-2881, <https://doi.org/10.5194/acp-18-2853-2018>, 2018.
- Sciare J., Oikonomou, K., Cachier H., Mihalopoulos N., Andreae M.O., Maenhaut W., Sarda-Estève M., 2005. Aerosol mass closure and reconstruction of the light scattering coefficient over the eastern Mediterranean sea during the MINOS campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics* 5, 2253–2265.
- Seinfeld John H., Pandis N. Spyros: *Atmospheric Chemistry and Physics from Air Pollution to Climate Change SECOND EDITION 2006*
- Svenningsson B., Rissler J., Swietlicki E., Mircea M., Bilde M., Facchini M. C., Decesari S., Fuzzi S., Zhou J., Mønster J., and Rosenørn T.: Hygroscopic growth and critical supersaturations for mixed aerosol particles of inorganic and organic compounds of atmospheric relevance, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 1937-1952, <https://doi.org/10.5194/acp-6-1937-2006>, 2006.
- Weber R. J., Guo H., Russell, A. G., and Nenes A.: High aerosol acidity despite declining atmospheric sulfate concentrations over the past 15 years, *Nature Geosci.*, 9, 282–286, <https://doi.org/10.1038/ngeo2665>, 2016.
- Zanobetti A., Schwartz, J., and Dockery, D. W.: Airborne particles are a risk factor for hospital admissions for heart and lung disease, *Environmental Health Perspective*, 108, 1071–1082, 2000.
- Zerefos C., Ganev K., Kourtidis K., Tzortziou M., Vasaras A., and Syrakov, E.: On the origin of SO₂ above northern Greece, *Geophys. Res. Lett.*, 27,365–368, doi:10.1029/1999GL010799, 2000.

Παράρτημα. Πίνακες αποτελεσμάτων

Στους παρακάτω πίνακες φαίνονται το σύνολο των αποτελεσμάτων σε μορφή μέσων τιμών για το χρονικό διάστημα από 27/02/2014 έως 31/12/2014 καθώς επίσης και οι τυπικές τους αποκλίσεις.

Ενότητα 1

Πίνακας Π 1: Μέσες τιμές των δεδομένων ACSM για όλα τα είδη που εξετάστηκαν.

	Μέση τιμή (μg/m ³)	Τυπική απόκλιση (±)
Οργανικά	2.042	1.380
SO ₄ ²⁻	2.438	1.371
NO ₃ ⁻	0.431	0.236
NH ₄ ⁺	0.659	0.410
Cl ⁻	0.015	0.027

Ενότητα 2

Πίνακας Π 2: Μέσες τιμές των ειδών όπως αυτά υπολογίστηκαν από το μοντέλο ISORROPIA για την περίπτωση όπου δεν συμπεριλήφθηκαν τα αέρια.

	Μέση τιμή (μg/m ³)	Τυπική απόκλιση (±)
SO ₄ ²⁻	0.180	0.134
NO ₃ ⁻	0.376	1.810
NH ₄ ⁺	0.659	0.396
Cl ⁻	0.015	0.019
NH ₄ Cl	-	-
NH ₄ NO ₃	9.02E-05	0.006
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.005	0.099
NH ₄ HSO ₄	0.285	1.10

Πίνακας Π 3: Μέσες τιμές των ειδών όπως αυτά υπολογίστηκαν από το μοντέλο ISORROPIA για την περίπτωση όπου συμπεριλήφθηκαν οι αρχικές ποσότητες των αερίων(αμμωνία και νιτρικό οξύ).

	Μέση τιμή (μg/m ³)	Τυπική απόκλιση (±)
SO ₄ ²⁻	0.185	0.165
NO ₃ ⁻	0.003	0.066
NH ₄ ⁺	1.020	0.460
Cl ⁻	0.015	0.019
NH ₄ Cl	-	-
NH ₄ NO ₃	-	-
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.404	1.028
NH ₄ HSO ₄	0.330	1.523

Πίνακας Π 4: Μέσες τιμές των αερίων αρχικές και εκείνες που υπολογίστηκαν από το μοντέλο ISORROPIA.

	Μέση τιμή	Τυπική απόκλιση (±)
HNO ₃ (g)_initial	1.592(nmol/m ³)	1.060
NH ₃ (g)_initial	0.281(nmol/m ³)	0.098
HNO ₃ (g)_isorrophia	0.796 (ppb)	0.427
NH ₃ (g)_isorrophia	0.006 (ppb)	0.039

Πίνακας Π 5: Μέσες τιμές του σωματιδιακού pH για τις δύο περιπτώσεις (με και χωρίς αέρια), που υπολογίστηκε από το μοντέλο ISORROPIA.

	Μέση τιμή	Τυπική απόκλιση (±)
pH(without gases)	1.11	0.27
pH(with gases)	1.45	0.41

Ενότητα 3

Πίνακας Π 6: Μέσες τιμές υγρασκοπικότητας για την περίπτωση που δεν συμπεριλήφθηκαν τα αέρια στο μοντέλο ISORROPIA, για την περίπτωση που συμπεριλήφθηκαν και για την περίπτωση όπου ο υπολογισμός της έγινε προσεγγιστικά, από τα δεδομένα ACSM.

	Μέση τιμή	Τυπική απόκλιση (\pm)
k(without gases)	0.391	0.112
k(with gases)	0.369	0.109
k(προσεγγιση)	0.432	0.049

Πίνακας Π 7: Μέσες τιμές της κρίσιμης διαμέτρου για την περίπτωση όπου δεν λήφθηκαν υπόψιν τα αέρια στο μοντέλο ISORROPIA.

	Μέση τιμή(nm)	Τυπική απόκλιση (\pm)
Dc (0.1%)	158.383	14.706
Dc (0.2%)	99.772	9.258
Dc (0.38%)	65.041	6.035
Dc (0.52%)	52.769	4.896
Dc (0.66%)	45.014	4.178
Dc (0.73%)	42.088	3.905
Dc (1%)	34.123	3.166

Πίνακας Π 8: Μέσες τιμές της κρίσιμης διαμέτρου για την περίπτωση όπου λήφθηκαν υπόψιν τα αέρια στο μοντέλο ISORROPIA.

	Μέση τιμή(nm)	Τυπική απόκλιση (\pm)
Dc (0.1%)	161.564	14.696
Dc (0.2%)	101.775	9.253
Dc (0.38%)	66.347	6.032
Dc (0.52%)	53.828	4.894
Dc (0.66%)	45.917	4.175
Dc (0.73%)	42.933	3.904
Dc (1%)	34.801	3.165

Πίνακας Π 9: Μέσες τιμές της κρίσιμης διαμέτρου για την περίπτωση όπου υπολογίστηκε προσεγγιστικά από τα δεδομένα ACSM.

	Μέση τιμή(nm)	Τυπική απόκλιση (\pm)
Dc (0.1%)	151.370	7.608
Dc (0.2%)	95.360	4.793
Dc (0.38%)	62.161	3.124
Dc (0.52%)	50.432	2.535
Dc (0.66%)	43.021	2.162
Dc (0.73%)	40.224	2.022
Dc (1%)	32.612	1.640

Πίνακας Π 10: Μέσες τιμές του αριθμού (ανά cm^3) των σωματιδίων που δρουν ως CCN για την περίπτωση όπου δεν συμπεριλήφθηκαν τα αέρια στο μοντέλο ISORROPIA.

	Μέση τιμή(cm^{-3})	Τυπική απόκλιση (\pm)
CCN (0.1%)	91.240	63.051
CCN (0.2%)	200.475	103.500
CCN (0.38%)	297.699	141.309
CCN (0.52%)	372.794	171.510
CCN (0.66%)	450.459	222.844
CCN (0.73%)	495.794	239.265
CCN (1%)	633.300	296.718

Πίνακας Π 11: Μέσες τιμές του αριθμού (ανά cm^3) των σωματιδίων που δρουν ως CCN για την περίπτωση όπου συμπεριλήφθηκαν τα αέρια στο μοντέλο ISORROPIA.

	Μέση τιμή(cm^{-3})	Τυπική απόκλιση (\pm)
CCN (0.1%)	99.474	52.063
CCN (0.2%)	211.316	103.580
CCN (0.38%)	311.908	137.527
CCN (0.52%)	387.476	164.751
CCN (0.66%)	477.892	188.727
CCN (0.73%)	520.614	205.808
CCN (1%)	666.857	267.386