

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

ΝΙΤΡΙΚΕΣ ΡΙΖΕΣ: Ο ΡΟΛΟΣ ΤΟΥΣ ΣΤΟΝ
ΚΥΚΛΟ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ ΚΑΙ ΣΤΗΝ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ
ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΒΡΕΚΟΥΣΗΣ ΜΙΧΑΛΗΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ – ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2005

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

NITRATE RADICALS:
THEIR ROLE IN CONTROLLING THE
NITROGEN CYCLE AND THE OXIDIZING
CAPACITY OF THE ATMOSPHERE

DOCTORATE DISSERTATION
VREKOUSSIS MIHALIS

HERAKLION – NOVEMBER 2005

Τα μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής

Πανεπιστήμιο Κρήτης

Κανακίδου Μαρία

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης
Επιβλέπουσα Καθηγήτρια

Μιχαλόπουλος Νικόλαος

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Νταής Φώτης

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Παπαγιαννακόπουλος Παναγιώτης

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Περγαντής Σπύρος

Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Στεφάνου Ευριπίδης

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Χανιωτάκης Νικόλαος

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Πανεπιστήμιο Αθηνών

Ζερεφός Χρήστος

Καθηγητής Τμήματος Γεωλογίας Πανεπιστημίου Αθηνών,
Διευθυντής Αστεροσκοπείου Αθηνών

Πρόλογος - Ευχαριστίες

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών του Πανεπιστημίου Κρήτης. Θεωρώ απαραίτητο να ευχαριστήσω το τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης που με δέχτηκε ως μεταπτυχιακό φοιτητή και μου παρέιχε τα απαραίτητα εφόδια για την πραγματοποίηση της διδακτορικής αυτής διατριβής. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τη Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας (ΓΓΕΤ) και την Ευρωπαϊκή Ένωση και το Ευρωπαϊκό κοινοτικό ταμείο για την χρηματοδότηση του προγράμματος ΠΕΝΕΔ 2002 που αφορούσε την εκπόνηση της παρούσας διατριβής.

Είναι χρέος μου επίσης να ευχαριστήσω την αναπληρώτρια καθηγήτρια κ. Μαρία Κανακίδου για την ανάθεση της εργασίας αυτής, την καθοδήγηση της αλλά και την οικονομική βοήθεια που μου παρέιχε σε όλη τη διάρκεια της διατριβής. Σημαντικό ήταν επίσης ότι ποτέ δεν μου αρνήθηκε την παρακολούθηση επιστημονικών συνεδρίων στο εξωτερικό γεγονός απαραίτητο για την παρουσίαση των αποτελεσμάτων της διατριβής σε παγκόσμιο επίπεδο. Την ευχαριστώ ακόμα γιατί κατά τη διάρκεια της εργασίας αυτής προσπάθησε μέσω των συμβουλών της να με κάνει καλύτερο άνθρωπο.

Ιδιαίτερα σημαντική ήταν η βοήθεια του καθηγητή κ. Νίκου Μιχαλόπουλου στη συνολική μου πορεία ως μεταπτυχιακός φοιτητής. Πάντοτε ήταν πρόθυμος να με συμβουλέψει για τα προβλήματα που προέκυπταν εντός και εκτός εργαστηρίου.

Ευχαριστώ ακόμα τα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής μου επιτροπής τους καθηγητές κ. Ευριπίδη Στεφάνου, κ. Πάνο Παπαγιαννακόπουλο, κ. Φώτη Νταή, κ. Νίκο Χανιωτάκη και κ. Χρήστο Ζερεφό καθώς και τον επίκουρο καθηγητή κ. Σπύρο Περγαντή για την πολύτιμη συμβολή τους στην αξιολόγηση της διατριβής.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω έναν άνθρωπο, χωρίς τη βοήθεια του οποίου η πραγματοποίηση της διατριβής αυτής θα ήταν αδύνατη, τον κ. Γιώργο Παπαδάκη ο οποίος δαπάνησε άπειρο χρόνο για την επισκευή των βλαβών που προέκυπταν. Ευχαριστώ ακόμα το ινστιτούτο Max Planck Mainz της Γερμανίας και τους διευθυντές του καθηγητές κ. Paul Crutzen και κ. Jos Lelieveld για την

φιλοξενία τους, ουκ ολίγες φορές, με σκοπό την εκμάθηση και αξιοποίηση της τεχνικής DOAS αλλά και μεταγενέστερα για τη συμμετοχή τους στη συγγραφή δημοσιεύσεων. Ευχαριστώ επίσης τους κ. Dr. Dieter Perner, Dr. Jonathan Williams και Thomas Kluepfel, για τη συνεργασία τους στα διάφορα στάδια της εργασίας αυτής.

Θα ήθελα έπειτα να ευχαριστήσω όλους όσους ήμασταν μαζί στο εργαστήριο απαρτίζοντας τα εργαστήρια Π-104 και Π-105 είτε από την αρχή, είτε στα τελειώματα για την άρτια συνεργασία που είχαμε αλλά και το πολύ καλό κλίμα συναδελφικότητας και πάνω από όλα φιλίας που υπήρχε. Ευχαριστώ επίσης ιδιαίτερα και όλους τους φίλους μου που ήταν πάντοτε δίπλα μου όταν τους χρειάστηκα.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους πιο κοντινούς μου ανθρώπους, τους γονείς μου και τον αδελφό μου για την αμέριστη συμπαράσταση τους αλλά και την ηθική και υλική υποστήριξη τους.

1^ο Κεφάλαιο	1
<i>Σκοπός της διατριβής - Περίληψη</i>	1
Abstract	5
2^ο Κεφάλαιο	9
Θεωρητικό εδάφιο	9
2.1 Χημεία της τροπόσφαιρας - συνοπτική περιγραφή.....	11
2.2 Ελεύθερες ρίζες - Υδροξύλιο (OH).....	12
2.3 Νιτρικές ρίζες (NO ₃).....	15
2.3.1 Ομογενείς αντιδράσεις των ριζών NO ₃	16
-Αντίδραση με μονοξείδιο του αζώτου.....	16
-Αντιδράσεις με υδρογονάνθρακες	17
-Αντίδραση με διοξείδιο του αζώτου - σχηματισμός πεντοξειδίου του αζώτου.....	19
2.3.2 Ετερογενείς αντιδράσεις των νιτρικών ριζών.....	19
2.3.3 Ξηρή και υγρή εναιώθηση	20
2.4 Όζον (O ₃)	22
3^ο Κεφάλαιο	23
Πειραματικό εδάφιο -Αναλυτικές τεχνικές	23
Εισαγωγή.....	23
3.1 Κριτήρια επιλογής τεχνικών ατμοσφαιρικών μετρήσεων.....	23
3.2 Φασματοσκοπία απορρόφησης.....	24
3.3 Φασματοσκοπία διαφορικής οπτικής απορρόφησης (DOAS).....	26
3.4 DOAS - οργανολογία	30
3.4.1 Πηγές φωτός.....	30
3.4.2 Οπτικά μέρη του DOAS	31
3.4.3 Μηχανικά και ηλεκτρονικά μέρη του DOAS	32
Ρότορες	32
Φασματοφωτόμετρο.....	33
Ανιχνευτής.....	34
Σύστημα ψύξης	35
Αντλία κενού.....	35
Υπολογιστής	35
3.5 Διαδικασία ανάλυσης αποτελεσμάτων- DOAS	36
3.5.1 Βαθμονόμηση UV-VIS	36
3.5.2 Ηλεκτρονικός θόρυβος, φάσμα Fraunhofer, φάσμα λάμπηρα Xe.....	37
3.5.3 Πρότυπα φάσματα και ανάλυση φασμάτων	39
3.5.4 Ανάλυση των φασμάτων για τον προσδιορισμό των νιτρικών ριζών.	40
3.6 Βοηθητικές μετρήσεις.....	42
3.6.1 Αζωτούχες ενώσεις (NO, NO _y , NO ₂ , NO ₃ ⁻ , HNO ₃).....	42
3.6.2 Όζον (O ₃).....	44
3.6.3 Μετεωρολογία	44
3.6.3 Σταθερές φωτόλυσης διοξειδίου του αζώτου (JNO ₂) και όζοντος (JO ¹ D)	45
3.6.4 Ραδόνιο-222 (²²² Rn)	45
3.7 Περιγραφή φυσικοχημικού υπολογιστικού μοντέλου 0 διαστάσεων (0D).....	46

4^ο Κεφάλαιο	49
<i>Ημερήσια και εποχιακή διακύμανση των νιτρικών ριζών στην ανατολική μεσόγειο</i>	49
Σύντομη εισαγωγή.....	49
4.1 Σταθμός περιβαλλοντικών μετρήσεων - Φινοκαλία.....	50
4.2 Κλιματολογία της περιοχής.....	52
4.3 Μετρήσεις χημικών ενώσεων (NO ₃ , NO ₂ , O ₃)	56
4.4 Συσχετίσεις των δεδομένων σε εποχιακή/ετήσια βάση.....	64
4.5 Ημερήσιες διακυμάνσεις των μετεωρολογικών και χημικών παραμέτρων.	65
4.6 Ανάλυση των μετρήσεων σε συνάρτηση με την κλιματολογία της περιοχής... 69	
4.6.1 Συσχέτιση των μετρήσεων με την διεύθυνση του ανέμου και τις οπισθοπορείες των αέριων μαζών.....	69
4.6.2 Επίδραση των συνθηκών υποβάθρου και ρύπανσης στα επίπεδα του όζοντος, του διοξειδίου του αζώτου και των νιτρικών ριζών αλλά και σχετικών παραμέτρων τους.	73
4.7 Συνεισφορά της χημείας και της μετεωρολογίας στα επεισόδια υψηλών επιπέδων NO ₃	74
4.8 Στατιστική συσχέτιση ανάμεσα στις νιτρικές ρίζες, τις χημικές παραμέτρους (O ₃ , NO ₂) και την μετεωρολογία (T, RH, ws, Rn).....	77
4.8.1 Ανάλυση απλής παλινδρόμησης (Single regression analysis)	77
4.8.2 Ανάλυση πολλαπλής παλινδρόμησης (multiple regression analysis)	78
4.9 Ρυθμός παραγωγής (P _{NO3}), ρυθμός αποικοδόμησης (f _{NO3}) και χρόνος ζωής τους (τ _{NO3}) των νιτρικών ριζών.	79
4.9.1 Ρυθμός παραγωγής νιτρικών ριζών (P _{NO3}) στην τροπόσφαιρα.	79
4.9.2 Ρυθμός αποικοδόμησης νιτρικών ριζών (f _{NO3}) στην τροπόσφαιρα.	81
4.9.3 Χρόνος ζωής των νιτρικών ριζών (τ _{NO3}) στην τροπόσφαιρα.	82
4.10 Άμεσοι και έμμεσοι μηχανισμοί απομάκρυνσης των NO ₃ από το στρώμα ανάμειξης της ατμόσφαιρας.	85
4.10.1 Άμεσοι μηχανισμοί απομάκρυνσης των NO ₃ στην Ανατολική Μεσόγειο.....	87
4.10.2 Μηχανισμοί έμμεσης απομάκρυνσης των NO ₃ στην Ανατολική Μεσόγειο.....	88
4.10.3 Μηχανισμοί απομάκρυνσης των NO ₃ στην Ανατολική Μεσόγειο ανά εποχή.	89
5^ο Κεφάλαιο	90
<i>Ο ρόλος των νιτρικών ριζών στον κύκλο του αζώτου - Σχηματισμός νιτρικού οξέος και νιτρικών ανιόντων στο στρώμα ανάμειξης της ανατολικής μεσογείου</i>	93
Εισαγωγή.....	93
5.1 Περιγραφή πειράματος.....	95
5.2 Περιγραφή μοντέλου (συνθήκες).....	97
5.3 Αποτελέσματα και συζήτηση.....	98
5.3.1 Εποχιακή μεταβολή των NO ₃ , NO, NO ₂ , O ₃ , HNO ₃ , NO ₃ ⁻ , J(O ¹ D).	98
5.3.2 Πεντοξείδιο του αζώτου (N ₂ O ₅)	100
5.3.3 Σύγκριση των πειραματικών δεδομένων με το μοντέλο 0 διαστάσεων.	104
Προσομοίωση των νιτρικών ριζών με το 0D μοντέλο	104

Προσομοίωση του πεντοξειδίου του αζώτου με το 0D μοντέλο	105
Αποικοδόμηση νιτρικών ριζών στην ημι-ρυπασμένη περιοχή της Φινοκαλιάς.	106
5.4 Συμμετοχή των νιτρικών ριζών στο σχηματισμό νιτρικού οξέος και νιτρικών ανιόντων	110
Σύνοψη κεφαλαίου	113
6ο Κεφάλαιο	115
<i>Ο ρόλος των νιτρικών ριζών στην οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας</i>	115
Εισαγωγή.....	115
6.1 Περιγραφή πειράματος.....	118
6.2 Αποτελέσματα και συζήτηση.....	119
6.2.1 Χρονοσειρές των NO ₃ , OH και O ₃ καθώς και άλλων ενώσεων κατά τη διάρκεια του προγράμματος μετρήσεων MINOS.....	119
6.2.2 Ημερήσια διακύμανση των NO ₃ , OH και O ₃ κατά τη διάρκεια του MINOS.....	123
6.3 Οξείδωση DMS και άλλων VOC από τις νιτρικές ρίζες.....	124
6.4 Αποτελέσματα μοντέλου	128
6.4.1 Εκτίμηση των επιπέδων των OH μέσω του φυσικοχημικού μοντέλου 0 διαστάσεων. ..	129
6.4.3 Προσομοίωση των μηνιαίων επιπέδων των OH.	130
6.5 Οξειδωτική ικανότητα των OH, NO ₃ και O ₃ και χρόνοι αποικοδόμησης των VOC. ..	131
Σύντομη σύνοψη.....	138
7ο Κεφάλαιο	139
<i>Ταυτόχρονες παρατηρήσεις νιτρικών και περόξυ ριζών στο νυχτερινό στρώμα ανάμειξης της Ανατολικής Μεσογείου</i>	139
Εισαγωγή-Θεωρητική προσέγγιση	139
7.1 Περιγραφή των μετρήσεων.....	144
7.2 Αποτελέσματα και συζήτηση.....	145
7.3 Αποτελέσματα του μοντέλου 0 διαστάσεων	152
7.4 Σύνοψη κεφαλαίου.....	155
8ο Κεφάλαιο	157
Σύνοψη-Συμπεράσματα	157
8.1 Επίπεδα, διακύμανση και χρόνος ζωής των νιτρικών ριζών.....	157
8.2 Επιπτώσεις των νιτρικών ριζών	160
I) Συμμετοχή των νιτρικών ριζών στη παραγωγή HNO ₃ και NO ₃ ⁻	160
II) Συμμετοχή των νιτρικών ριζών στην οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας.	161
III) Συσχέτιση ανάμεσα στις νιτρικές ρίζες και τις περόξυ ρίζες.	162
Βιβλιογραφία	165

<i>Παράρτημα 1</i>	183
Σταθερές αντιδράσεων των νιτρικών ριζών και του νιτρικού οξέος στην ατμόσφαιρα	183
<i>Παράρτημα 2</i>	185
Λογισμικό προσδιορισμού της συγκέντρωσης των χημικών ενώσεων από τα φάσματα DOAS με τη χρήση της γλώσσας προγραμματισμού MFC	185
<i>Παράρτημα 3</i>	191
Περιγραφή κώδικα Facsimile του 0-D μοντέλου	191
βιογραφικό σημείωμα	- 193 -
Curriculum vitae (CV)	205

1^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ

Σκοπός της διατριβής - Περίληψη

Η παρούσα διατριβή επικεντρώνεται στη μελέτη των νιτρικών ριζών (NO_3) στην ατμόσφαιρα της Ανατολικής Μεσογείου, σταυροδρόμι πολιτισμών και αερίων μαζών διαφορετικών προελεύσεων και χημικής σύστασης. Οι νιτρικές ρίζες είναι άρρηκτα συνδεδεμένες με την ικανότητα της ατμόσφαιρας να αυτοκαθαρίζεται από ένα πλήθος ρυπαντών τόσο ανθρωπογενούς όσο και βιογενούς προέλευσης. Η παραγωγή τους ευνοήθηκε από τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες οι οποίες πενταπλασίασαν τις εκπομπές του αζώτου στην ατμόσφαιρα από την προβιομηχανική περίοδο μέχρι τις μέρες μας, αυξάνοντας ταυτόχρονα το ρόλο του δραστικού αζώτου και επομένως των ριζών NO_3 στη χημεία της ατμόσφαιρας. Παρά τη μεγάλη σημασία τους οι νιτρικές ρίζες δεν έχουν μελετηθεί σε βάθος χρόνου κυρίως λόγω της δυσκολίας μέτρησης τους που οφείλεται στους πολύ χαμηλούς λόγους ανάμειξης και στη μεγάλη χωρική και χρονική τους μεταβλητότητα.

Η δυσκολία παρακάμφθηκε από τις μετρήσεις διαφορικής φασματοσκοπίας οπτικής απορρόφησης (DOAS) μεγάλης οπτικής διαδρομής (10.4km). Οι μετρήσεις διεξήχθησαν στον περιβαλλοντικό σταθμό του Πανεπιστημίου Κρήτης στη Φινοκαλιά, το διάστημα 2001-2003. Είναι η πρώτη φορά που πραγματοποιούνται μετρήσεις νιτρικών ριζών για τόσο μεγάλο χρονικό διάστημα έτσι ώστε να μπορεί να καθοριστεί η ύπαρξη ή όχι εποχιακής διακύμανσης και να εκτιμηθεί η σημασία τους για την χημεία της τροπόσφαιρας σε εποχιακή βάση. Συγκεκριμένα, η παρούσα έρευνα είχε τους παρακάτω επιμέρους στόχους:

- ✓ Τον πειραματικό προσδιορισμό των επιπέδων των νιτρικών ριζών στην Ανατολική Μεσόγειο και της ημερήσιας και εποχιακής τους διακύμανσης.
- ✓ Την διερεύνηση των παραγόντων (χημικών και μετεωρολογικών) που σχετίζονται με τις παρατηρούμενες διακυμάνσεις των νιτρικών ριζών.
- ✓ Την εκτίμηση του χρόνου ζωής των νιτρικών ριζών και την ταυτοποίηση των μηχανισμών, που τον ρυθμίζουν και τη σχετική συνεισφορά τους σε ετήσια και εποχιακή βάση.

- ✓ Την διασαφήνιση του ρόλου και της σχετικής συνεισφοράς των ριζών NO_3 στην οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας σε εποχιακή βάση.
- ✓ Την κατανόηση του ρόλου των νιτρικών ριζών (NO_3) στην απομάκρυνση των οξειδίων του αζώτου από την τροπόσφαιρα σε εικοσιτετράωρη και σε εποχιακή βάση μέσω της παραγωγής του νιτρικού οξέος και των νιτρικών ανιόντων στην περιοχή, που με τη σειρά τους επιδρούν στα γήινα και θαλάσσια οικοσυστήματα μέσω ξηρής και υγρής εναπόθεσης αζώτου.
- ✓ Την εκτίμηση της συμμετοχής των νιτρικών ριζών στην παραγωγή άλλων ριζών όπως οι περόξυ-ρίζες και οι ρίζες υδροξυλίου που δημιουργούνται μέσω της οξείδωσης πτητικών οργανικών ενώσεων κατά τη διάρκεια της νύχτας, ανα εποχή.

Οι στόχοι αυτοί επιτεύχθηκαν μέσω ατμοσφαιρικών μετρήσεων, στατιστικής επεξεργασίας τους και αριθμητικών φυσικοχημικών προσομοιώσεων 0-διαστάσεων.

Κατά την πρώτη φάση της παρούσας μελέτης διεξήχθησαν μετρήσεις πεδίου διάρκειας μεγαλύτερης των δύο χρόνων οι οποίες αφορούσαν εκτός από τις νιτρικές ρίζες την μέτρηση σχετιζόμενων φυσικοχημικών παραμέτρων: Μονοξειδίου και διοξειδίου του αζώτου (NO , NO_2), συνολικών οξειδίων του αζώτου (NO_y), όζοντος (O_3), Ραδονίου-222 (^{222}Rn), πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC), μονοξειδίου του άνθρακα (CO), περόξυ ριζών (ROx), νιτρικού οξέος (HNO_3), νιτρικών ανιόντων (NO_3^-), σταθερών φωτοδιάσπασης του όζοντος (JO^1D) και του διοξειδίου του αζώτου (JNO_2), επιφανειών σωματιδίων (S), θερμοκρασίας (T), σχετικής υγρασίας (RH), ταχύτητας και διεύθυνσης ανέμου (Ws , Wd).

Η δεύτερη φάση της μελέτης αφορούσε τις προσομοιώσεις με ένα υπολογιστικό φυσικοχημικό μοντέλο 0 διαστάσεων το οποίο αφού αξιολογήθηκε για την ορθή προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων, χρησιμοποιήθηκε για την απάντηση ερωτημάτων τα οποία δεν ήταν δυνατόν να διαφωτιστούν πειραματικά. Για παράδειγμα το μοντέλο χρησιμοποιήθηκε για την πρόγνωση σε 24ωρη και μηνιαία βάση των ριζών υδροξυλίου, ένωση που είναι απαραίτητη για την εκτίμηση της σχετικής συνεισφοράς των νιτρικών ριζών στην οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας. Επιπλέον μελέτες έγιναν μέσω κατάλληλα σχεδιασμένων προσομοιώσεων για την εκτίμηση της συμμετοχής των νιτρικών ριζών στην παραγωγή του νιτρικού οξέος και των

νιτρικών ανιόντων, καθώς και της σχετικής τους συμμετοχής στην παραγωγή των περόξυ-ριζών στην τροπόσφαιρα.

Στην παρούσα διατριβή συνοψίζονται γνώσεις τροποσφαιρικής χημείας με επίκεντρο τις νιτρικές ρίζες (κεφάλαιο 2) που χρειάζονται για την κατανόηση και επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Στο κεφάλαιο 3 παρουσιάζονται οι τεχνικές με τις οποίες μετρήθηκαν τόσο αυτές όσο και οι συμπληρωματικές ενώσεις που αναφέρθηκαν παραπάνω. Το κεφάλαιο 4 επικεντρώνεται στη μελέτη της ημερήσιας και εποχιακής τους διακύμανσης και της συσχέτισης των νιτρικών ριζών με ένα πλήθος χημικών και μετεωρολογικών παραγόντων (Κεφάλαιο 4). Στα επόμενα 3 κεφάλαια επεξεργαζόμαστε τα αποτελέσματα μετρήσεων πεδίου με τη βοήθεια του φυσικοχημικού μοντέλου για την κατανόηση του ρόλου των νιτρικών ριζών σε τομείς που η παρούσα γνώση δεν είναι ακόμα ικανοποιητική όπως είναι ο ρόλος των νιτρικών ριζών στον κύκλο του αζώτου (κεφάλαιο 5), στην οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας (κεφάλαιο 6) και στην δημιουργία άλλων ριζών όπως οι περόξυ-ρίζες (κεφάλαιο 7). Τέλος τα κύρια συμπεράσματα συνοψίζονται στο κεφάλαιο 8.

Abstract of doctorate dissertation

The current thesis focuses on the study of the nitrate radicals at the eastern Mediterranean atmosphere, a cross point of cultures and civilizations as well as of air masses of different origin and chemical composition. The nitrate radicals are key species of the atmosphere and one of the three major agents linked to its cleansing capacity from the various anthropogenic and biogenic pollutants. Their production is enhanced during the last years as the anthropogenic activities multiplied by five the nitrogen emissions to the atmosphere since the pre-industrial era. Despite their importance, the nitrate radicals are not well studied mainly due to the measuring difficulties arising from their low mixing ratios in the atmosphere, in addition to the observed high temporal and spatial variation.

These problems were overcome with the help of the long path (10.4km) differential optical absorption spectroscopy (DOAS). The measurements were conducted at the environmental observatory of the University of Crete (Finokalia) during the period 2001-2003. This was the first time ever that these radicals were monitored for such a long period. As a result major conclusions were drawn concerning the seasonal variation of the nitrate radicals and their importance to the tropospheric chemistry. More specifically the thesis achieved to answer the following issues-goals:

- ✓ Determination of the levels of the nitrate radicals at the eastern Mediterranean.
- ✓ To observe their diel and seasonal variation.
- ✓ To investigate the role of other chemical species and metrological factors in connection with the observed variations of the nitrate radicals.
- ✓ To evaluate the chemical lifetime of NO_3 and the mechanisms controlling it on an annual and seasonal base.
- ✓ To clarify the role, and the relative contribution, of the nitrate radicals to the oxidizing capacity of the atmosphere.
- ✓ To comprehend their role in removing nitrogen oxides from the troposphere, on a diel and seasonal base, through the formation of nitric acid and nitrate anions followed by wet and dry deposition.

✓ To evaluate their involvement on other radicals production such as the peroxy-radicals and hydroxyl radicals which are created through the oxidation of volatile organic compounds by the NO₃ radicals during night.

The above mentioned goals were achieved through measurements, statistical analysis (1st phase) and arithmetic OD modeling studies (2nd phase).

During the first phase of the thesis, field measurements were conducted for a period of more than two years. Except nitrate radicals, other species were also measured. Some of them were: Nitrogen monoxide (NO) and dioxide (NO₂), total nitrogen oxides (NO_y), ozone (O₃), radon (²²²Rn), volatile organic compounds (VOC), carbon monoxide (CO), peroxy radicals (RO_x), nitric acid (HNO₃), nitrate-anions (NO₃⁻), photo-dissociation constants of ozone (JO¹D) and nitrogen dioxide (JNO₂), aerosol surface (S), temperature (T), relative humidity (RH), wind speed and direction (Ws, Wd).

The second phase of the thesis was the modeling stage. The box model used for in this phase has been evaluated by comparing its results with the experimental ones driven on the first phase. After the evaluation, this model was used to answer questions which are difficult to be answered via the experiment.

For instance the model has been used for the forecast of the diel and seasonal variation of the hydroxyl radicals, a key species in order to quantify the relative contribution of NO₃ radicals to the oxidizing capacity of the atmosphere. Further studies were focused on the estimation of the nitrate radicals and their contribution to nitric acid and nitrates production as well as to peroxy radicals production in the atmosphere.

The following text highlights some of the results of the study.

The NO₃ radicals followed a distinct seasonal dependency with maximum mixing ratios in summer (5.6±1.2 pptv) and minimum in winter (1.2±1.2 pptv).

Episodes with high NO₃ mixing ratios have been encountered mainly in polluted air masses originating from mainland Greece, Central and East Europe, and Turkey.

The data showed that the NO₃ nighttime mixing ratios are primarily dependent on NO₂ (positive correlation) and relative humidity (negative

correlation) and to a lesser extend on temperature (positive correlation). As inferred from these observations, on average the major sink of NO₃ radicals in the area is the heterogeneous reaction of dinitrogen pentoxide (N₂O₅) on aqueous particles whereas the homogeneous gas phase reactions of NO₃ are most important during spring and summer. NO₃ chemistry in the area significantly contributes to VOC oxidation and to the nighttime formation of peroxy radicals, nitric acid and particulate nitrate.

Nighttime production of HNO₃ plus NO₃⁻, as initiated by NO₃ radicals, accounts for about 50–65% of the total production rate depending on season. The remainder is produced by the hydroxyl radical (OH) reaction with nitrogen dioxide during daytime. On a yearly mean basis, about 17% of the HNO₃ plus NO₃⁻ formation results from the reaction of NO₃ radicals with dimethylsulfide of marine origin. This shows important interactions between biogenic and anthropogenic compounds contributing to nutrient deposition to the sea.

OD modeling calculations revealed that the nitrate radicals are the dominant producers of peroxy radicals during night and only a small fraction can be attributed to ozone reactions. Moreover the most abundant ROx species of the area was the methyl-peroxy radical which is mainly produced via the reaction of NO₃ radicals and the dimethylsulfide molecule.

2^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ

Θεωρητικό εδάφιο

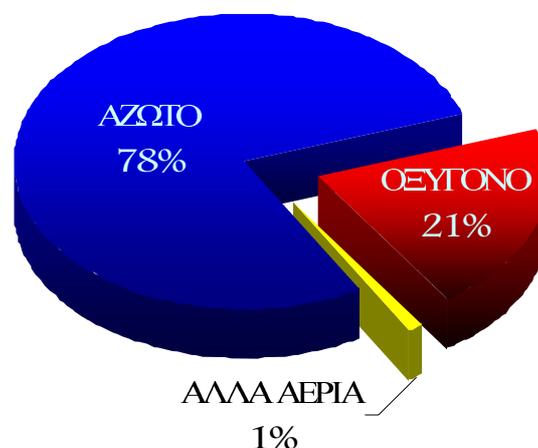
Η μελέτη της ατμοσφαιρικής χημείας ως επιστημονικός κλάδος της χημείας έχει τις ρίζες της στις αρχές του 18^{ου} αιώνα. Ενώσεις όπως το οξυγόνο, το άζωτο, το νερό, το διοξείδιο του άνθρακα και τα ευγενή αέρια αποτελούσαν το πρωταρχικό αντικείμενο μελέτης της εποχής αυτής (MEGIE, 1989).

Αργότερα, στα τέλη του 19^{ου}-αρχές του 20^{ου} αιώνα η προσοχή των επιστημόνων στράφηκε προς τα αέρια εξαιρετικά χαμηλών συγκεντρώσεων τα αποκαλούμενα ιχνοστοιχεία, που αποτελούν λιγότερο του 1% της χημικής σύστασης της ατμόσφαιρας (εικόνα 2.1). Ο λόγος ανάμιξης των αερίων αυτών στην ατμόσφαιρα

κυμαίνεται σε επίπεδα κατώτερα του 1 ppm (ένα μέρος ανά εκατομμύριο μέρη αέρα ή αλλιώς 1μmol ανά mol). Παρά τη μικρή συμμετοχή τους στην ατμοσφαιρική σύσταση η περιβαλλοντολογική σημασία τους είναι μεγάλη.

Σημαντικά φαινόμενα που είναι ικανά να επιφέρουν ακόμα και κλιματικές αλλαγές στον πλανήτη, όπως το φαινόμενο του θερμοκηπίου, η όξινη βροχή, η φωτοχημική ομίχλη και η τρύπα του όζοντος σχετίζονται ή ακόμα και οφείλονται στα παραπάνω αέρια. Είναι λοιπόν προφανές πως η μελέτη των αερίων

ιχνοενώσεων είναι απαραίτητη για την πληρέστερη κατανόηση της χημείας που λαμβάνει χώρα τόσο στο



Εικόνα 2.1: Χημική σύσταση των αερίων της ατμόσφαιρας

κατώτερο στρώμα της ατμόσφαιρας την

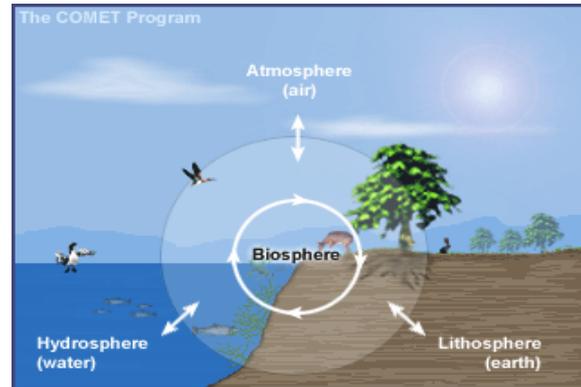


Εικόνα 2.2: Τροπόσφαιρα – Στρατόσφαιρα – Μεσόσφαιρα (μικρή ένθετη εικόνα) και μεταβολή του ύψους της τροπόπαυσης (μεγάλη εικόνα).

τροπόσφαιρα όσο και στην στρατόσφαιρα που βρίσκεται πάνω από την τροπόσφαιρα και διαχωρίζεται από αυτή μέσω της τροπόπαισης. (SEINFELD AND PANDIS, 1998), (Εικόνα 2.2).

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

Η συγκέντρωση των ιχνοενώσεων στην ατμόσφαιρα ρυθμίζεται από ποικίλες διεργασίες: Αρχικά επιδρούν οι επιμέρους εκπομπές από την λιθόσφαιρα και τη βιόσφαιρα αλλά και τις ανθρώπινες δραστηριότητες προς την ατμόσφαιρα με μεταφορά των ενώσεων σε αυτήν. Η μεταφορά αυτή συνοδεύεται από ένα πλήθος χημικών μετατροπών αλλά και αποθήκευσης σε σταθερότερες χημικά ενώσεις (με μεγαλύτερο χρόνο παραμονής) στην ατμόσφαιρα. Οι σταθερές αυτές ενώσεις καλούνται δεξαμενές. Τέλος οι ενώσεις αυτές απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα με την υγρή και την ξηρή εναπόθεση. Είναι λοιπόν φανερό πως τα χημικά στοιχεία μετατρέπονται στις διάφορες μορφές τους, διερχόμενα από διάφορα μέσα (λιθόσφαιρα, βιόσφαιρα, ατμόσφαιρα)(εικόνα 2.3) ακολουθώντας πολλές φορές κυκλική πορεία. Το σύνολο αυτό των μεταφορών και χημικών μετατροπών περιγράφεται από τον όρο βιογεωχημικοί κύκλοι.



Εικόνα 2.3: Βιογεωχημικοί κύκλοι

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

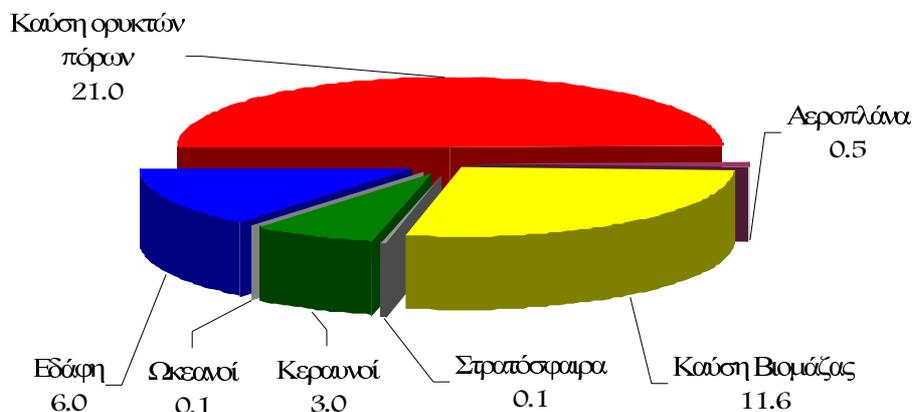
Η συγκεκριμένη διατριβή εστιάζει στον ατμοσφαιρικό κύκλο του αζώτου και ειδικότερα στις ενώσεις που εμπλέκονται σε αυτόν στην τροπόσφαιρα με κύρια έμφαση στη νιτρική ρίζα (NO_3^-). Η επιλογή του κύκλου αυτού οφείλεται στην ιδιάζουσα σημασία του. Το δραστικό άζωτο είναι πολύ σημαντικό για τη χημεία της τροπόσφαιρας αφού καταλύει τις αντιδράσεις παραγωγής του

όζοντος (CRUTZEN, 1970, 1974, SEINFELD AND PANDIS, 1998). Τα επίπεδα του μονοξειδίου (NO) αλλά και του διοξειδίου του αζώτου (NO₂) ρυθμίζουν την παραγωγή ή κατανάλωση του O₃ στην τροπόσφαιρα. Επιπλέον το άζωτο αποτελεί σημαντικό θρεπτικό συστατικό στο νερό της θάλασσας (KROM ET AL., 1995, ΚΟΥΒΑΡΑΚΙΣ ET AL., 2001).

2.1 Χημεία της τροπόσφαιρας – συνοπτική περιγραφή.

Το πλανητικό στρώμα ανάμειξης (Planetary Boundary Layer, PBL), είναι η περιοχή της ατμόσφαιρας στην οποία ζούμε και στην οποία χημικές ενώσεις όπως οξείδια του αζώτου (μονοξείδιο και διοξείδιο του αζώτου), καθώς και πτητικές οργανικές ενώσεις (Volatile Organic Compounds, VOCs) ελευθερώνονται τόσο από ανθρωπογενείς δραστηριότητες όσο και από φυσικές διεργασίες. Οι εκπομπές των ενώσεων αυτών στην ατμόσφαιρα όπως προαναφέρθηκε οδηγούν στην δημιουργία ενός πολύπλοκου συστήματος φυσικών και χημικών μετασχηματισμών οι οποίοι, με τη σειρά τους, έχουν σαν αποτέλεσμα την δημιουργία του όζοντος ή και άλλων ενώσεων ρυπαντών (LIU ET AL., 1987, CARSEY ET AL., 1997). Οι μετασχηματισμοί αυτοί συνδέονται επίσης με φαινόμενα όπως η όξινη βροχή (SCHWARTZ, 1989) και η παραγωγή δευτερογενών οργανικών σωματιδίων που επιδρούν στο ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας και επηρεάζουν το κλίμα, την ορατότητα και την ανθρώπινη υγεία (PANDIS ET AL., 1992, ΚΑΝΑΚΙΔΟΥ ET AL., 2005).

Τα οξείδια του αζώτου (NO_x = NO + NO₂) εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα είτε μέσω φυσικών διεργασιών (έδαφος, καύσεις βιομάζας, κεραυνοί) είτε μέσω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων (καύσεις οχημάτων, καύση ορυκτών πόρων, βιομηχανικές δραστηριότητες) (εικόνα 2.4).



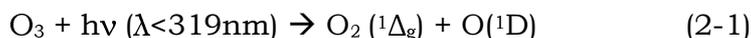
Εικόνα 2.4: Πηγές των NO_x σε Tg/y [Wang et al., 1998]

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

Η απομάκρυνση τόσο των NO_x όσο και των VOC στο πλανητικό στρώμα ανάμειξης πραγματοποιείται είτε με φυσικές διεργασίες (όπως είναι η υγρή και η ξηρή εναπόθεση, WESLEY AND HICKS, 2000, JACOB, 2000) είτε με χημικές διεργασίες βασική κατηγορία των οποίων αποτελεί η οξείδωση τους από ελεύθερες ρίζες όπως είναι οι ρίζες υδροξυλίου (OH) και οι νιτρικές ρίζες (NO₃) ή από μόρια όζοντος (O₃) (GEYER ET AL., 2001, BERRESHEIM ET AL., 2003, VREKOUSSIS ET AL., 2004, ATKINSON ET AL., 2005). Στο εδάφιο που ακολουθεί παρουσιάζονται οι χημικές αντιδράσεις που σχετίζονται με την δημιουργία και καταστροφή των ριζών OH και NO₃ στην ατμόσφαιρα.

2.2 Ελεύθερες ρίζες – Υδροξύλιο (OH).

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



όπου O(¹D) και O₂ (¹Δ_g) είναι το ατομικό και μοριακό οξυγόνο, στη διηγερμένη του κατάσταση. Το μεγαλύτερο όμως μέρος του διηγερμένου ατομικού οξυγόνου που παράγεται μέσω της αντίδρασης (2-1) οδηγείται στην βασική ατομική κατάσταση του μέσω των συγκρούσεων του με μόρια αέρα (μοριακό άζωτο και μοριακό οξυγόνο).



Το κλάσμα των ατόμων $\text{O}(^1\text{D})$ που συμμετέχει στην δημιουργία OH , εξαρτάται από την συγκέντρωση των υδρατμών. Έτσι για παράδειγμα στο θαλάσσιο στρώμα ανάμειξης, περίπου 10% των $\text{O}(^1\text{D})$ παράγουν OH (SEINFELD AND PANDIS, 1998).

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



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

Μια άλλη αντίδραση παραγωγής των OH είναι αυτή με τις υδροπερόξυ ρίζες (HO_2) σε περιβάλλοντον πλούσιο σε μονοξείδιο του αζώτου (NO) (WINER AND BIERMANN, 1994).

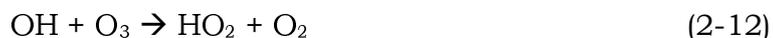


Βέβαια οι ρίζες υδροξυλίου δεν πρέπει να μελετώνται μεμονωμένα αφού αποτελούν μέρος ενός συζευγμένου συστήματος ενώσεων, των HO_x (OH και HO_2), των NO_x (NO , NO_2) και του όζοντος. Τα επίπεδα των NO_x καθορίζουν και την πορεία δράσης των OH .

Συγκεκριμένα, σε περιβάλλον φτωχό σε NO_x επικρατούν οι αντιδράσεις (SEINFELD AND PANDIS, 1998):



Το παραγόμενο HO₂ συμμετέχει στην καταστροφή του όζοντος (SEINFELD AND PANDIS, 1998) σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Εναλλακτικά το HO₂ μπορεί να αντιδράσει με επιπλέον HO₂ (δίνοντας υπεροξειδίο του υδρογόνου) ή με οργανικές περόξυ ρίζες (δίνοντας οργανικά υδροπεροξειδία). Η φωτόλυση του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂) αποτελεί μια επιπλέον πηγή OH στην τροπόσφαιρα.

Σε περιβάλλον πλούσιο σε NO_x η υδροπερόξυ ρίζα συμμετέχει στην αντίδραση (2-6) οπότε οι παραχθείσες ρίζες υδροξυλίου ανατροφοδοτούν τις αντιδράσεις (2-7) και (2-9) παράγοντας επιπλέον ρίζες HO₂ και CH₃O₂. Οι μέθυλο-περόξυ ρίζες με τη σειρά τους αντιδρούν με NO δίνοντας φορμαλδεΐδη (HCHO) (SEINFELD AND PANDIS, 1998):



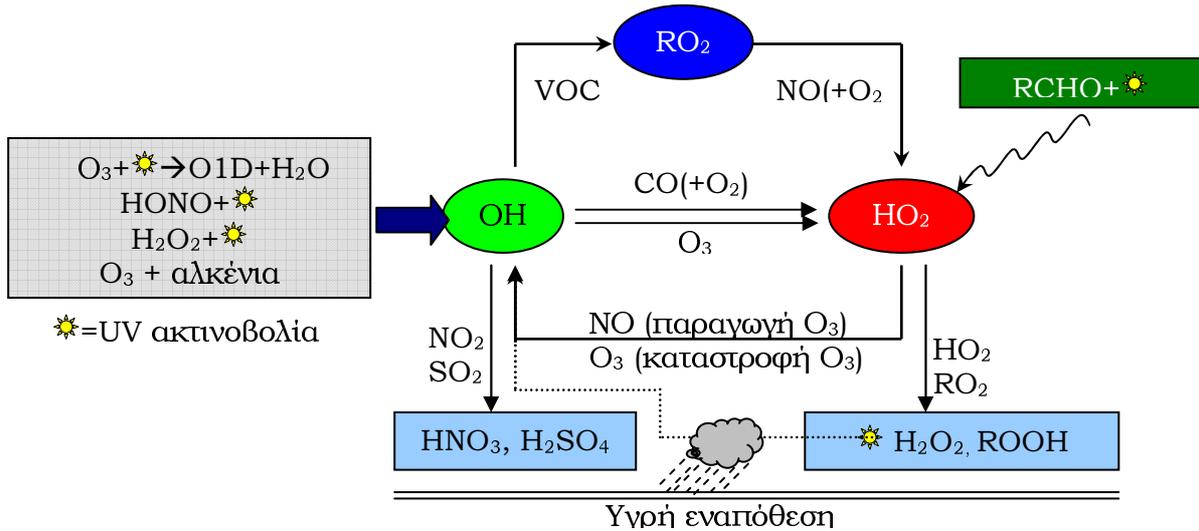
Η φωτόλυση της φορμαλδεΐδης αποτελεί συμπληρωματική αλλά σημαντική πηγή παραγωγής των ελεύθερων ριζών HO_x στην αρχή της ημέρας σε ρυπασμένες περιοχές.



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

Οι ρίζες υδροξυλίου αποτελούν ένα από τα κύρια μέσα αυτοκαθαρισμού της ατμόσφαιρας, καθόσον ρυθμίζουν την απομάκρυνση και κατά συνέπεια τον λόγο ανάμειξης πολλών ιχνοενώσεων στην ατμόσφαιρα. Πιο συγκεκριμένα οι ρίζες υδροξυλίου μπορούν να αντιδράσουν με ένα πλήθος οργανικών ενώσεων εκκινώντας την αποικοδόμηση τους (ATKINSON, 1989, 1994, 1997, 2000, ATKINSON ET AL., 1997, 2005) στην ατμόσφαιρα.

Τέλος η αντίδραση τους με διοξείδιο του αζώτου και με διοξείδιο του θείου (και ένα πλήθος οργανικών ενώσεων) οδηγεί στην δημιουργία ενώσεων χαμηλής πιητικότητας όπως το νιτρικό οξύ (ATKINSON, 2000) και το θειικό οξύ (αλλά και οργανικά οξέα) που με τη σειρά τους συμμετέχουν στο σχηματισμό σωματιδίων (KULMALA, 2003) στην ατμόσφαιρα τα οποία και απομακρύνονται μέσω ξηρής και υγρής εναπόθεσης. Στην παρακάτω εικόνα (2.5) παρουσιάζονται απλοποιημένα οι διαδικασίες που προαναφέρθηκαν.



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

2.3 Νιτρικές ρίζες (NO₃).

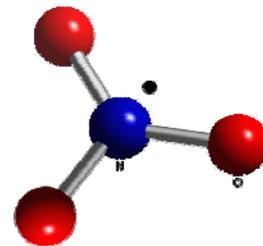
Ενώ η παραγωγή των ριζών OH γίνεται κυρίως μέσω φωτολυτικών διεργασιών με αποτέλεσμα οι λόγοι ανάμειξης τους την κατά τη διάρκεια της νύχτας να είναι αμελητέοι, τη νύχτα τη σκυτάλη του κύριου οξειδωτικού την λαμβάνουν οι νιτρικές ρίζες (σχήμα 2.6).

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



και επομένως ο ρυθμός παραγωγής τους δίνεται από την σχέση:

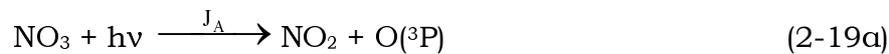
$$P_{\text{NO}_3} = k_{\text{NO}_2+\text{O}_3} \cdot [\text{NO}_2] \cdot [\text{O}_3] \quad [2-18]$$



Εικόνα 2.6: Δομή των νιτρικών ριζών

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

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



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

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

2.3.1 Ομογενείς αντιδράσεις των ριζών NO_3

-Αντίδραση με μονοξείδιο του αζώτου

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



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

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

-Αντιδράσεις με υδρογονάνθρακες

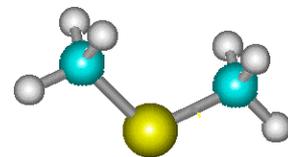
Παρόλο που σε γενικές γραμμές, οι σταθερές αντιδράσεων των νιτρικών ριζών με υδρογονάνθρακες υποδηλώνουν πιο αργές αντιδράσεις σε σχέση με τις αντίστοιχες των υδροξυλικών ριζών (ATKINSON, 2005), υπάρχουν αρκετοί υδρογονάνθρακες για τους οποίους ισχύει το ανάποδο. Μερικοί από αυτούς είναι τα μονοτερπένια, το ισοπρένιο, το διμέθυλοσουλφίδιο. Εκτενής ανάλυση της οξειδωτικής ικανότητας των ριζών NO₃ σε σχέση με αυτή των ριζών OH, παρουσιάζεται στο κεφάλαιο 6.

Σε γενικές γραμμές, οι ρίζες NO₃ αντιδρούν με τους υδρογονάνθρακες με τον μηχανισμό απόσπασης υδρογόνου με ταυτόχρονη παραγωγή νιτρικού οξέος.



όπου το R αντιπροσωπεύει ένα αλκύλιο. Οι βασικές οργανικές ενώσεις που δίνουν την (2-21) είναι τα αλκάνια και οι αλδεΐδες. Οι αντιδράσεις αυτές είναι κατά κανόνα αργές (ATKINSON, 2000, βλ. παράρτημα 1) αλλά τα προϊόντα τους έχουν μεγάλη περιβαλλοντική σημασία. Η αλκυλική ρίζα αντιδρά με O₂ για να δώσει άλκυλοπερόξυ ρίζες (RO₂) που αποτελούν ενδιάμεσες ενώσεις κλειδιά στην οξειδωτική ικανότητα της τροπόσφαιρας ενώ σε περιβάλλον πλούσιο σε NO_x παράγουν όζον (PENKETT ET AL., 1997, MONKS ET AL., 1998).

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

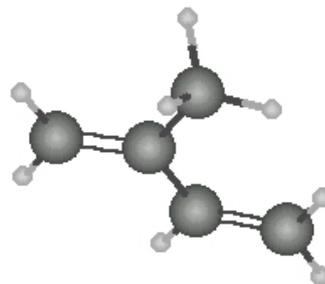


θεικών σωματιδίων στη θαλάσσια ατμόσφαιρα. Οι οδοί αποικοδόμησης του DMS είναι οι οξειδώσεις του από ρίζες υδροξυλίου, νιτρικές ρίζες και πιθανότατα οξυαλογονούχες ρίζες (FALBE ET AL., 2000). Η οξείδωση του DMS από τις ρίζες NO₃ συμβαίνει ως ακολούθως:



Εικόνα 2.7: Δομή του DMS

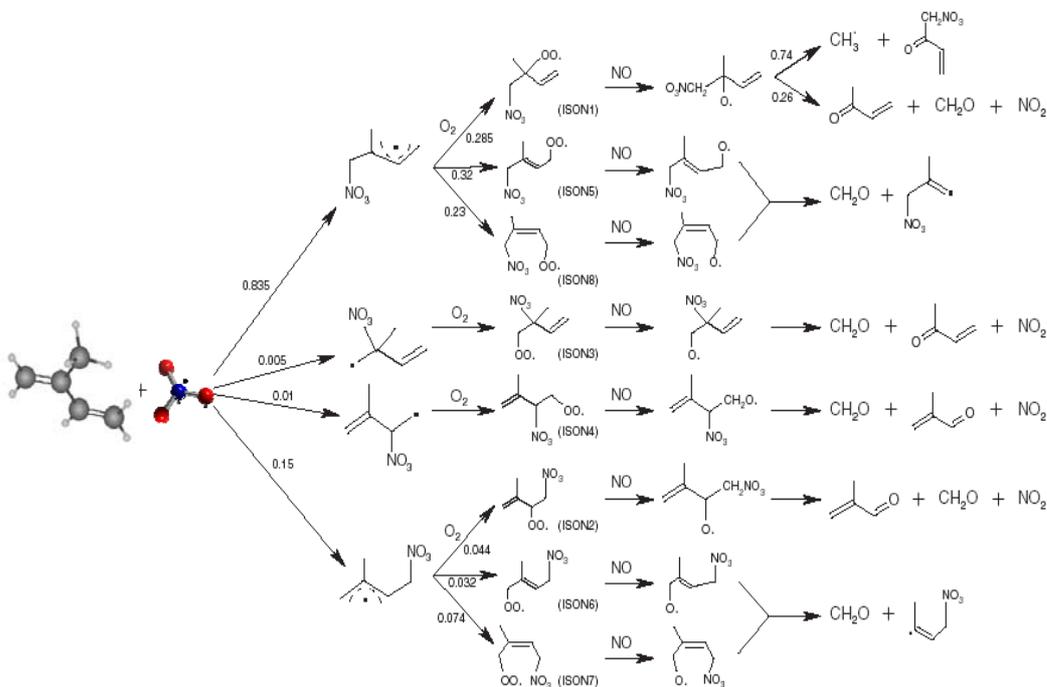
Με ακόρεστους υδρογονάνθρακες οι νιτρικές ρίζες δίνουν αντιδράσεις προσθήκης στον διπλό δεσμό. Κύριοι εκπρόσωποι των ενώσεων αυτών στο περιβάλλον είναι το ισοπρένιο (εικόνα 2.8), τα μονοτερπένια (FAN AND ZHANG, 2004) και μερικά βουτένια. Οι βιογενείς αυτές ενώσεις εκπέμπονται σε μεγάλες ποσότητες στην ατμόσφαιρα, 3.7 έως και 6.1 (Mt) ανά έτος, σε σύγκριση με τις ανθρωπογενείς εκπομπές οργανικών πτητικών ενώσεων που εκτιμώνται στα 0.2 Mt/έτος (GUENTHER ET AL., 1995, SIMPSON ET AL., 1999).



Τα προϊόντα των συγκεκριμένων αντιδράσεων είναι άλκυλο νιτρικές ρίζες (-C(ONO₂)=) που αντιδρούν με οξυγόνο σχηματίζοντας νίτρο-άλκυλο-περόξυ ρίζες και στη συνέχεια παράγωγα αζωτούχων ενώσεων.

Εικόνα 2.8: Δομή του ισοπρενίου

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



Εικόνα 2.9: Εναλλακτικά μονοπάτια της οξείδωσης του ισοπρενίου από τις νιτρικές ρίζες (FAN AND ZHANG, 2004)

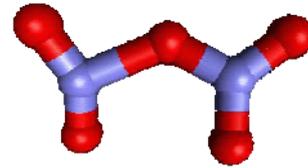
-Αντίδραση με διοξείδιο του αζώτου - σχηματισμός πεντοξειδίου του αζώτου

Το διοξείδιο του αζώτου έχει διπλή υπόσταση στην χημεία των νιτρικών ριζών. Από την μία αποτελεί το θεμέλιο λίθο στην δημιουργία τους, σύμφωνα με την αντίδραση (2-17). Από την άλλη το καταναλώνει δεσμεύοντας το ως πεντοξείδιο του αζώτου (N₂O₅):

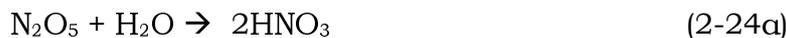


Αυτή η αντίδραση είναι αμφίδρομη εξαιτίας της θερμικής αποσύνθεσης του N₂O₅ σε NO₃ και NO₂ (WANGEBERG ET AL., 1997).

Το πεντοξείδιο του αζώτου αποτελεί βασικό συστατικό των συνολικών οξειδίων αζώτου (NO_y) στην ατμόσφαιρα. Βασική του ιδιότητα είναι ότι λειτουργεί σαν πηγή και δεξαμενή των ενώσεων αυτών αφού η δημιουργία του στην ατμόσφαιρα δεσμεύει τόσο τις νιτρικές ρίζες όσο και το διοξείδιο του αζώτου. Η απομάκρυνση του N₂O₅ γίνεται μέσω του μετασχηματισμού του σε νιτρικό οξύ. Αυτός συμβαίνει είτε ομογενώς είτε ετερογενώς. Στην αέρια φάση οι αντιδράσεις πρώτης και δεύτερης τάξης με υδρατμούς (WAHNER ET AL., 1998) που μπορεί να συμβούν είναι οι παρακάτω:



Εικόνα 2.10: Δομή του πεντοξειδίου του αζώτου



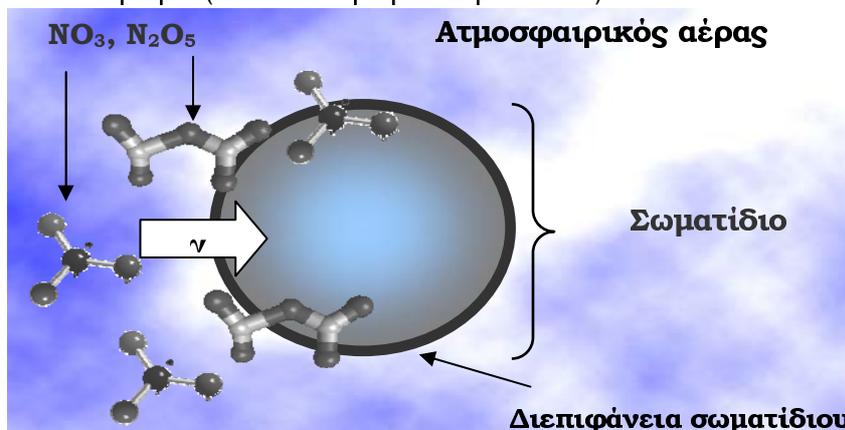
Για τις αντιδράσεις αυτές υπάρχει μεγάλη αβεβαιότητα τόσο όσον αφορά την θερμοκρασιακά εξαρτώμενη ταχύτητα τους όσο και με το κατά πόσο είναι ομογενείς ή ετερογενείς. Αντιθέτως υπάρχει βεβαιότητα ότι η αντίδραση 2-24α μπορεί να συμβεί ετερογενώς σε υδατική/σωματιδιακή φάση.

2.3.2 Ετερογενείς αντιδράσεις των νιτρικών ριζών

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

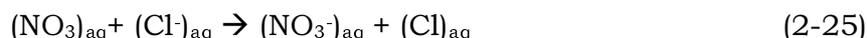
- α) Από τις φυσικοχημικές παραμέτρους των σωματιδίων.
- β) Από την θερμοκρασία.

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



Εικόνα 2.11: Ετερογενείς αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα

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



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

Όμοια με τις νιτρικές ρίζες, και το πεντοξείδιο του αζώτου εμπλέκεται σε ετερογενείς διεργασίες. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την τελική απομάκρυνση των NO_3 καθώς τερματίζει την αντιστρεπτή πορεία της αντίδρασης 2-23. Η σημασία της ετερογενούς απομάκρυνσης του N_2O_5 οδήγησε στο να γίνουν αρκετές έρευνες για την προσκόλληση του σε διάφορα μέσα. Βρέθηκε ότι το γ κυμαίνεται από 0.009 στους 293K για επιφάνεια νερού (STÜTZE AND HERRMANN, 2002) σε 0.03 στους 298K σε επιφάνειες θαλάσσιων σωματιδίων (για NaCl , ZETSCH ET AL., 1992) και ως 0.1 σε επιφάνεια H_2SO_4 (MOZURKEWICH AND CALVERT ET AL., 1988) και πάντα εξαρτάται και από τη σχετική υγρασία (HU AND ABBATT, 1997).

2.3.3 Ξηρή και υγρή εναπόθεση

Ξηρή εναπόθεση

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

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

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

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

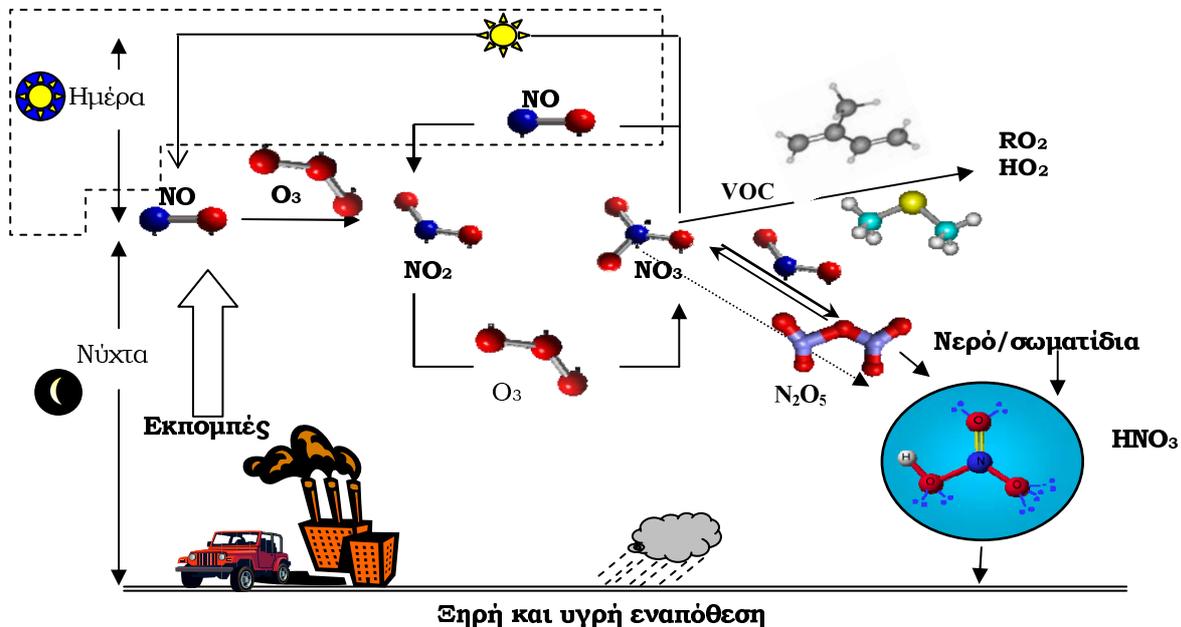
Περισσότερες πληροφορίες για την ξηρή εναπόθεση στην ατμόσφαιρα δίνονται από τους WESLEY AND HICKS (2000).

Υγρή εναπόθεση

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

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

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



Εικόνα 2.12: Χημεία των νιτρικών ριζών στην τροπόσφαιρα

2.4 Όζον (O₃)

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



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

Αντίθετα με την στρατόσφαιρα, στην τροπόσφαιρα όπου και διενεργούνται οι μελέτες της διατριβής αυτής το όζον έχει τον ρόλο του ρυπαντή. Μεγάλες συγκεντρώσεις O₃ στη τροπόσφαιρα μπορούν να οδηγήσουν σε αναπνευστικά προβλήματα και είναι ικανές να καταστρέψουν αρκετά φυτά. Το O₃ συμμετέχει σε ένα πλήθος αντιδράσεων με ανόργανες και οργανικές ενώσεις αποτελώντας ένα εκ των τριών κύριων οξειδωτικών της ενώ είναι και η πρωταρχική πηγή δημιουργίας τόσο των ριζών OH όσο και των νιτρικών ριζών που αποτελούν τα άλλα δύο κυριότερα οξειδωτικά μέσα στην ατμόσφαιρα. Όλα αυτά καθιστούν απαραίτητη την μελέτη και του όζοντος ειδικά σε μια περιοχή όπως είναι η Ανατολική Μεσόγειος με υψηλή φωτοχημική ταυτότητα. (ΚΟΥΒΑΡΑΚΙΣ ET AL., 2002, GERASOPOULOS ET AL., 2005a,b).

3^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ

Πειραματικό εδάφιο -Αναλυτικές τεχνικές

Εισαγωγή

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

3.1 Κριτήρια επιλογής τεχνικών ατμοσφαιρικών μετρήσεων

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

Όριο ανίχνευσης

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

Εξειδίκευση

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

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

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

3.2 Φασματοσκοπία απορρόφησης

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

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

Στον τύπο αυτό οι επιμέρους παράμετροι είναι οι:

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

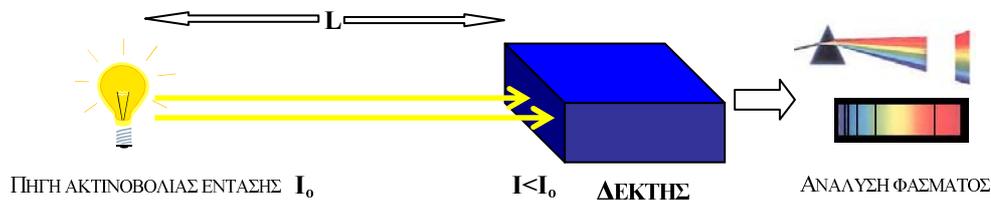
- ο C, η συγκέντρωση της ενώσης

Η συγκέντρωση με βάση τον παραπάνω τύπο υπολογίζεται από τον λόγο

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

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

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



Εικόνα 3.1: Αρχή φασματοσκοπίας απορρόφησης

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

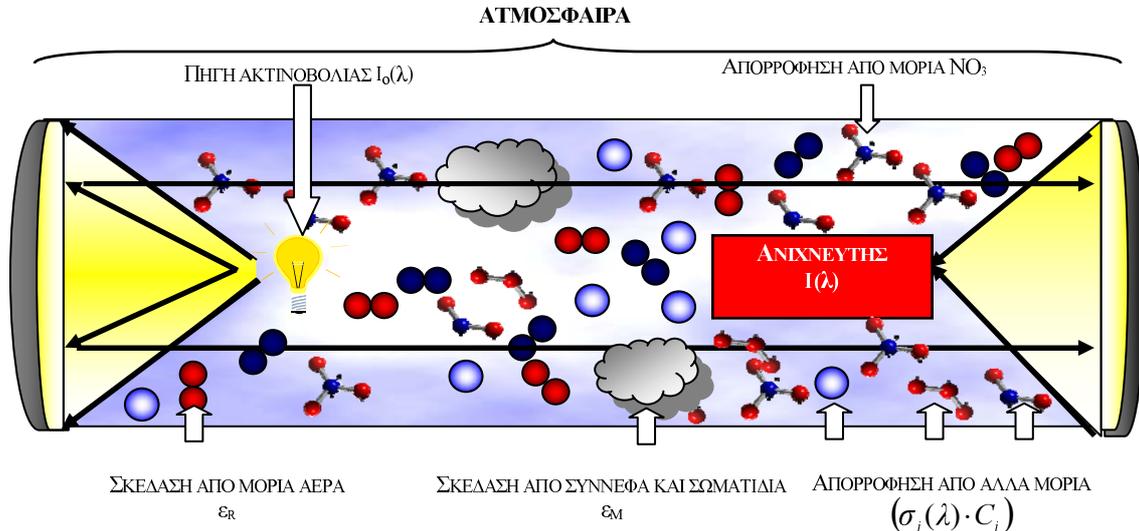
- ✓ Αποκλίσεις που οφείλονται στη σκέδαση από τα μόρια αέρα (*Σκέδαση Rayleigh*). Αποτέλεσμα της σκεδάσεως αυτής είναι η διαφοροποίηση της έντασεως ακτινοβολίας με την προσθήκη ενός επιπλέον παράγοντα εξασθένησης $\epsilon_R(\lambda) = \sigma_R(\lambda) \cdot C_{AIR}$ όπου ο όρος C_{AIR} είναι η συγκέντρωση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

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

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

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

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



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

3.3 Φασματοσκοπία διαφορικής οπτικής απορρόφησης (DOAS).

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

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

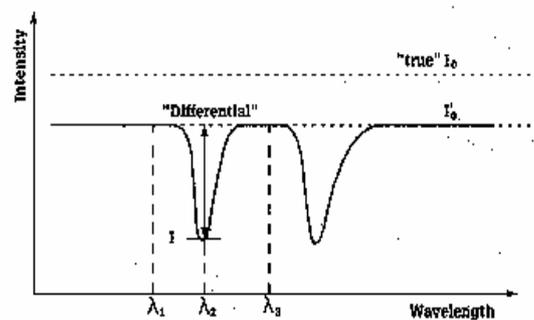
ακτινοβολίας I_0 ανεξαρτήτως της ύπαρξης ή όχι των επιθυμητών κορυφών απορρόφησης.

Η λύση του προβλήματος αυτού αντιμετωπίστηκε με την ανάπτυξη της διαφορικής απορρόφησης (εξ ου και ο όρος *differential* που δόθηκε στην φασματοσκοπία αυτή). Με βάση τη διαδικασία αυτή εισάγεται μία νέα ένταση ακτινοβολίας, η I_0' που ορίζεται σε μήκη κύματος λ_1 και λ_3 εκατέρωθεν μιας *σεικής* κορυφής απορρόφησης σε μήκος κύματος λ_2 . Η ένταση λοιπόν I_0' δίνεται από τον τύπο:

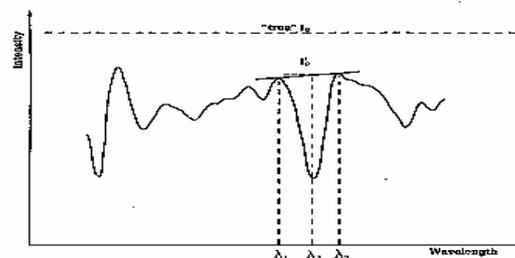
$$I_0' = I(\lambda_1) + [I(\lambda_3) - I(\lambda_1)] \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_3 - \lambda_1} \quad [3-4]$$

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

Στην πραγματικότητα όμως οι κορυφές που απορροφούν στην ατμόσφαιρα δεν βγαίνουν με την ιδεατή μορφή του σχήματος αυτού αφού όπως ήδη προαναφέρθηκε η επίδραση του αέρα μεταβάλλει την αρχική ένταση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας και μάλιστα κατά τρόπο μη γραμμικό. Πιο κοντά στην πραγματικότητα είναι το γράφημα 3.4. Όπως φαίνεται οι εντάσεις ακτινοβολίας εκατέρωθεν του μήκους κύματος λ_2 δεν βρίσκονται σε ευθεία παράλληλη της I_0 . Αυτό που είναι απαραίτητο να τονιστεί είναι πως η τεχνική της φασματοσκοπίας διαφορικής οπτικής απορρόφησης χρησιμοποιείται σε κορυφές οι οποίες είναι αρκετά οξείες σε περιοχές φάσματος που εναλλάσσονται μήκη κύματος έντονης απορρόφησης



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



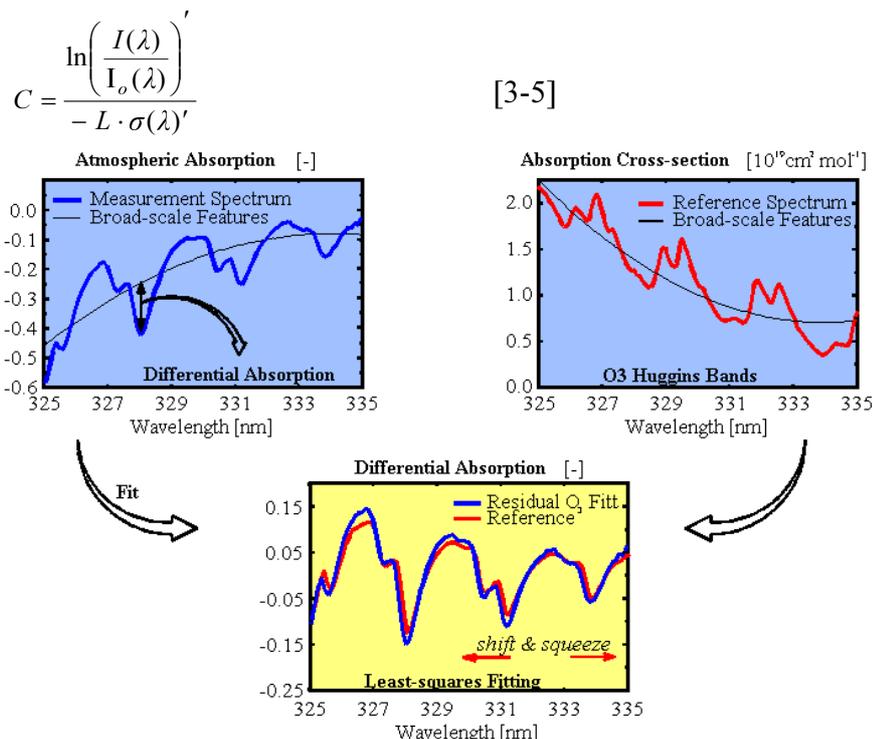
Γράφημα 3.4: Διαφορά της ακτινοβολίας I_0' σε σχέση με την αρχική I_0 (Πειραματική προσέγγιση)

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

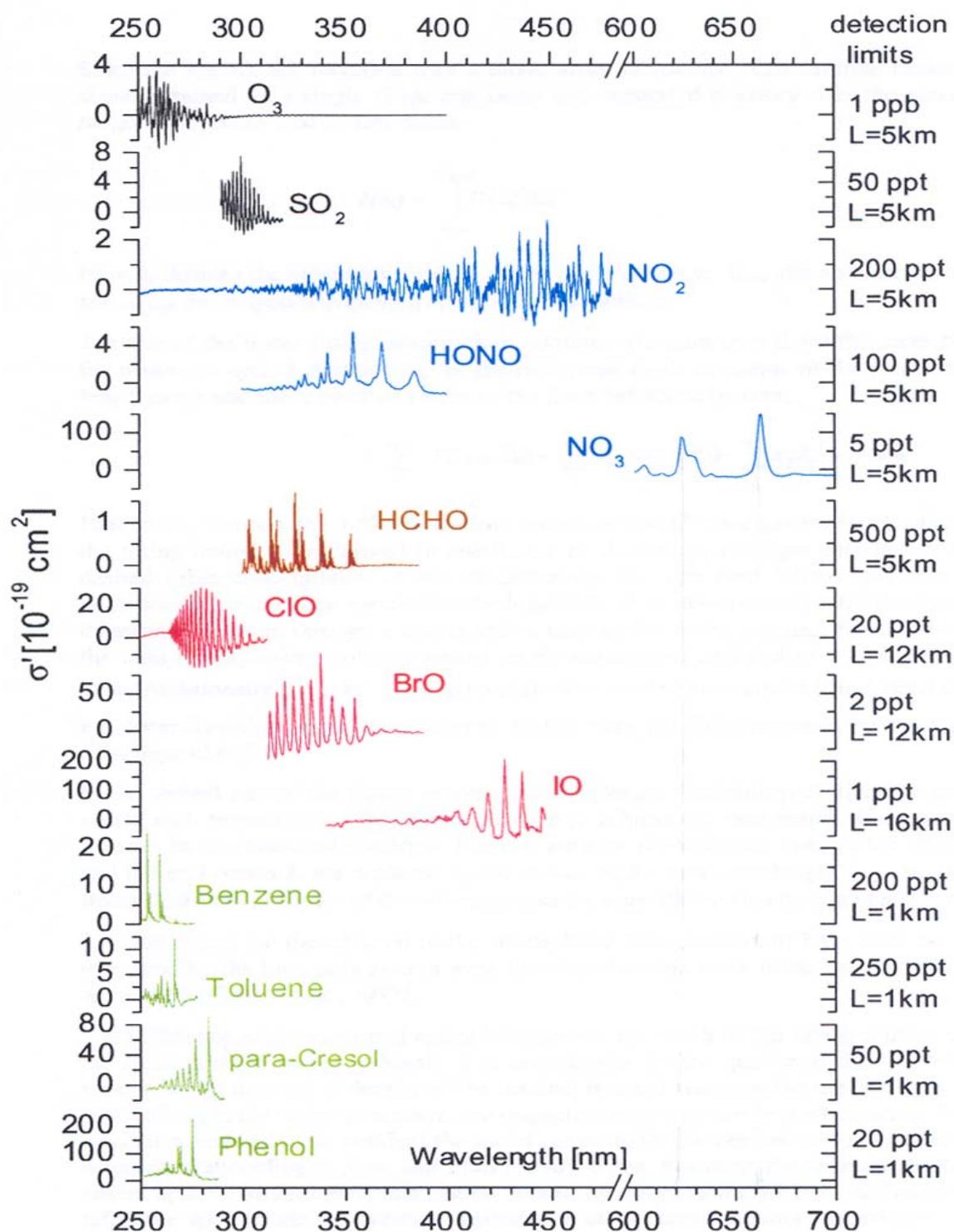
Επί του πρακτέου, ο διαχωρισμός αυτός επιτυγχάνεται με την προσαρμογή μίας πολυωνυμικής συνάρτησης f (STUTZ AND PLATT, 1996) στον λογάριθμο της έντασης ακτινοβολίας (εικόνα 3.5) μετασχηματίζοντας έτσι την ενεργό διατομή μιας ένωσης σε ένα τμήμα που εμφανίζει αργή μεταβολή σε σχέση με το μήκος κύματος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

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

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



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



Εικόνα 3.6: Διαφορικές ενεργές διατομές των O₃, SO₂, HONO, NO₃, HCHO, ClO, BrO, IO και μερικών οργανικών ενώσεων (<http://www.atmos.ucla.edu/~jochen/research/doas/DOAS.html>).

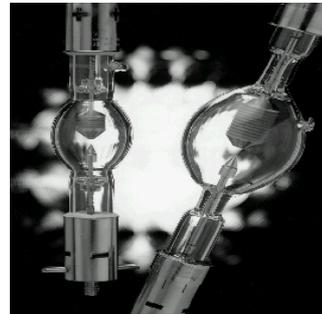
3.4 DOAS – οργανολογία

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

3.4.1 Πηγές φωτός

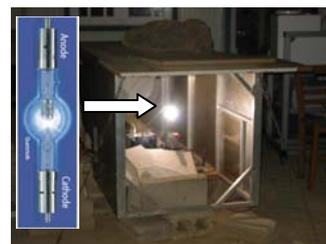
Οι πηγές φωτός στην φασματοσκοπία διαφορικής οπτικής απορρόφησης είναι 3 τύπων:

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



Εικόνα 3.7: Λαμπτήρες Xe

Στην περιοχή αυτή οι ανίχνευση των αερίων καθίσταται δύσκολη επειδή η κορυφές τους επικαλύπτονται από τις γραμμές του λαμπτήρα. Ο λαμπτήρας Xe χρησιμοποιείται στο συγκεκριμένο μηχάνημα (εικόνα 3.7&3.8). Η λειτουργία του στηρίζεται στην δημιουργία ενός φωτοβολταϊκού τόξου (μήκους μικρότερο του 1mm) ανάμεσα στην άνοδο και την κάθοδο μέσω ενός εκκινητή υψηλής τάσης ο οποίος ιονίζει το αέριο Ξένο. Όσο μικρότερη είναι η απόσταση της ανόδου από την κάθοδο, τόσο μικρότερη η διασπορά της ακτίνας (εικόνα 3.8). Η μελέτη της συμπεριφοράς των συγκεκριμένων λαμπτήρων (Hanovia, 500W) που



Εικόνα 3.8: Λάμπα Xe-πειραματική διάταξη



Εικόνα 3.9: Δέση φωτός του DOAS

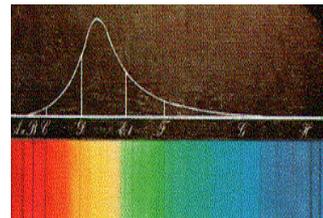
χρησιμοποιήθηκαν (PERNER D, προσωπική ενημέρωση) έδειξε ότι εμφανίζουν φασματικές γραμμές μέχρι και την περιοχή του ορατού. Η ένταση και η επέκταση των γραμμών αυτών μεταβάλλεται χρονικά καθιστώντας δύσκολη την απομάκρυνση τους κατά την ανάλυση των φασμάτων. Οι άλλες 2 πηγές φωτός που ακολουθούν περιγράφονται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

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



Εικόνα 3.10: Δέσμη ακτίνας laser

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



Εικόνα 3.11: Φασματικές γραμμές Fraunhofer

πάντοτε εύκολο να

3.4.2 Οπτικά μέρη του DOAS

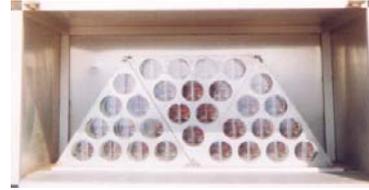
Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα παρακάτω μέρη:

1. Ο καθρέπτης ο οποίος ανακλά το φως που εκπέμπεται από το λαμπτήρα Xe. Στην ουσία πρόκειται για ένα τηλεσκοπικό παραβολικό καθρέπτη στον οποίο η πηγή φωτός βρίσκεται στο εστιακό του σημείο δημιουργώντας έτσι μια παράλληλη δέσμη φωτός (εικόνα 3.12).



Εικόνα 3.12: Κύριος παραβολικός καθρέπτης

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



Εικόνα 3.13:
Ανακλαστικοί καθρέπτες
(απόσταση 5.2km)

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



Εικόνα 3.14:
Συλλεκτικός καθρέπτης
και οπτική ίνα

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

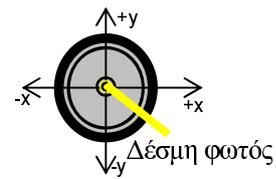
3.4.3 Μηχανικά και ηλεκτρονικά μέρη του DOAS

Ρότορες

Έγινε λόγος για την εκπομπή φωτός από το λαμπτήρα Xe και για την αρχική ανάκλαση στον κύριο τηλεσκοπικό καθρέπτη με αποτέλεσμα την δημιουργία παράλληλης δέσμης που κατευθύνεται στα κάτοπτρα. Στην συνέχεια οι ανακλαστικοί καθρέπτες οδηγούν την δέσμη αυτή πίσω σε ένα συλλεκτικό καθρέπτη και έπειτα στην οπτική ίνα. Σε κάθε μέτρηση όμως με τη

βοήθεια μιας υπορουτίνας μιας υπολογιστικής ρουτίνας (MFC – παράρτημα 2) ο συλλεκτικός καθρέπτης ρυθμίζεται ώστε το φως να λάβει την βέλτιστη θέση του σε σχέση με το κέντρο της οπτικής ίνας, μια θέση που μεταβάλλεται ανάλογα της υπάρχουσες ατμοσφαιρικές συνθήκες (πχ. δυνατός αέρας ο οποίος μπορεί να μετακινεί κατά μερικά χιλιοστά τη θέση των κατόπτρων). Το πρόγραμμα αυτό ελέγχει εκτός άλλων τους 3 βασικούς ρότορες του DOAS.

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



Εικόνα 3.15:
Διατομή οπτικής ίνας

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

Φασματοφωτόμετρο

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



Εικόνα 3.16: Φασματοφωτόμετρο

1. Είναι φασματοφωτόμετρο ολογραφικού πλέγματος από την Fa. America Holographic. Η φασματική περιοχή που αναλύει εντοπίζεται στα 240-800 nm.

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

Ανιχνευτής

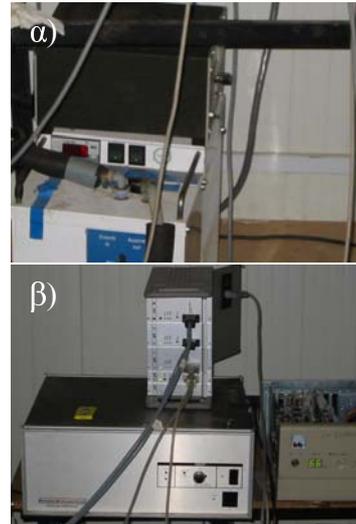
Ο *ανιχνευτής* είναι τύπου φωτοδιόδου-PDA (Photo Diode Array). Αποτελείται από 1024 φωτοδιόδους (εικόνα 3.17). Η κάθε φωτοδίοδος έχει πλάτος 25μm (η γραμμική διασπορά είναι 7nm/mm) αναλύοντας έτσι 150 nm φάσματος ανά μέτρηση. Η λειτουργία του ανιχνευτή αυτού στηρίζεται στο ότι ένας αριθμός ηλεκτρονίων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



Εικόνα 3.17: Φωτοδιόδοι - PDAs

Σύστημα ψύξης

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



Εικόνα 3.18: Ψύξη των φωτοδιόδων

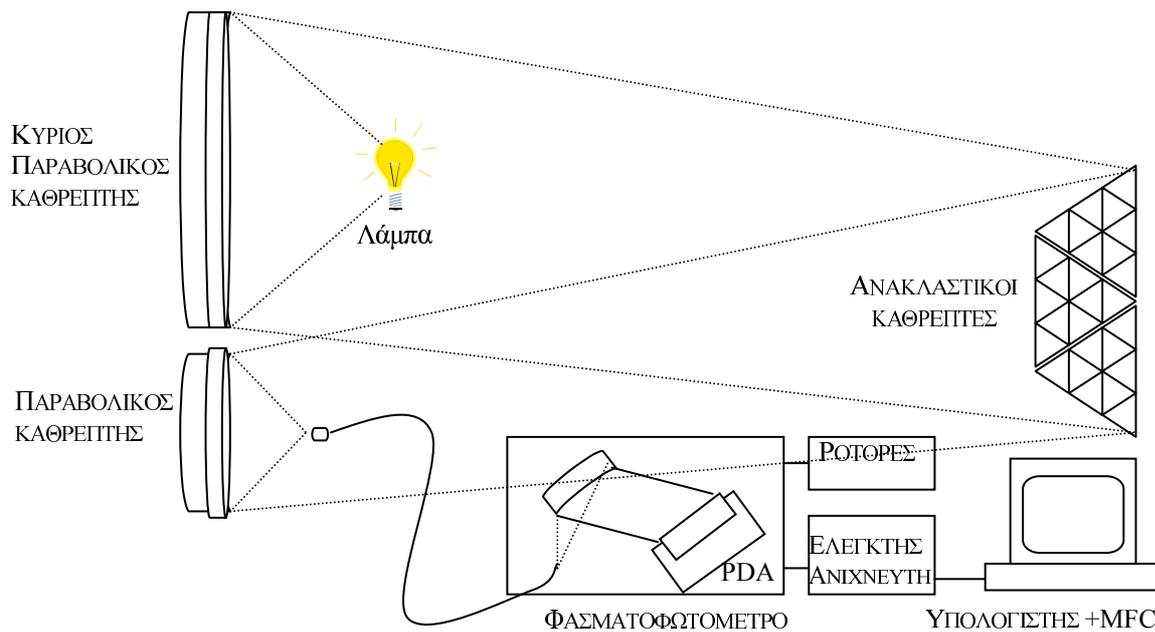
Αντλία κενού

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

Υπολογιστής

Ο ηλεκτρονικός υπολογιστής είναι το τελευταίο τμήμα της διάταξης του συστήματος. Χρησιμοποιεί στον έλεγχο της καθοδήγησης του μηχανήματος μέσω του λογισμικού προγράμματος (MFC) αλλά και στην αποθήκευση των δεδομένων τα οποία και αναλύονται. Το λογισμικό επιτρέπει την τροποποίηση όλων των παραμέτρων που είναι πρωταρχικού ενδιαφέροντος για τις μετρήσεις όπως για παράδειγμα ο χρόνος που θα αρχίζει η μέτρηση σε μία συγκεκριμένη περιοχή του φάσματος, η κίνηση του κάθε ρότορα και πολλές άλλοι παράμετροι. Το υπολογιστικό πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε δίνεται στο παράρτημα 2.

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



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

3.5 Διαδικασία ανάλυσης αποτελεσμάτων- DOAS

3.5.1 Βαθμονόμηση UV-VIS

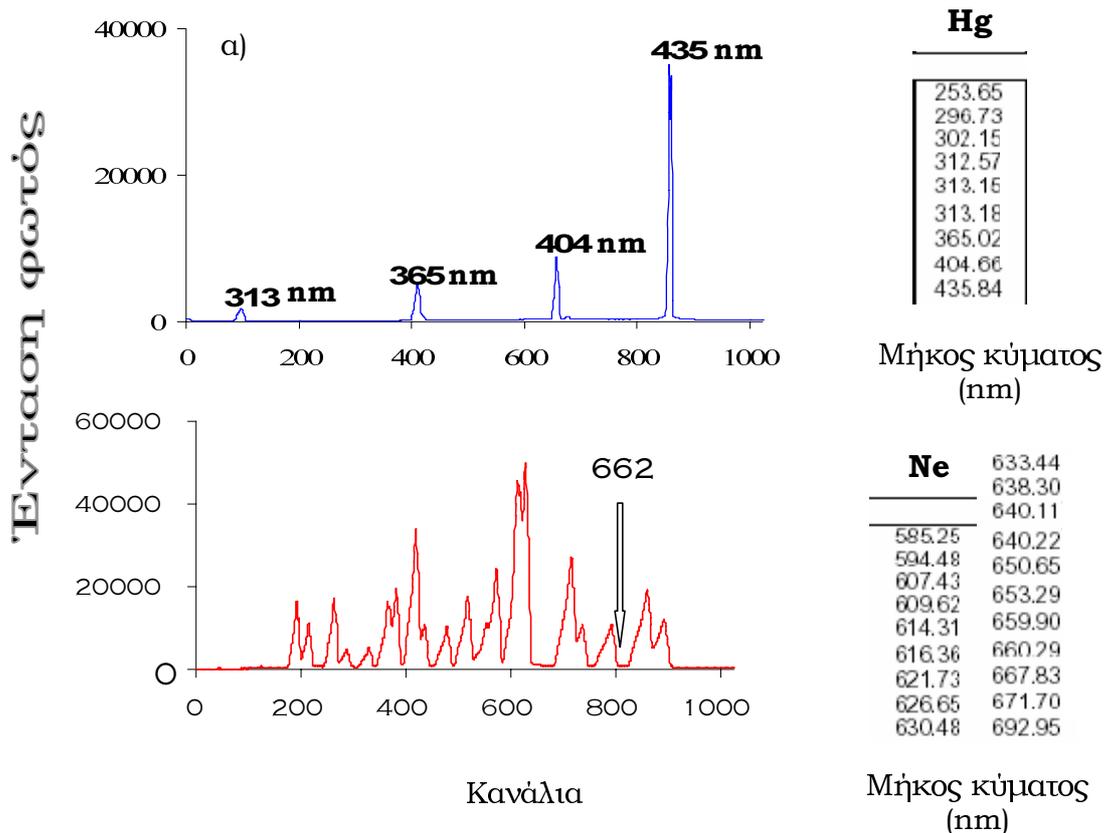
Ο άξονας x στο λογισμικό απεικόνισης των φασμάτων που λαμβάνονται μέσω του DOAS αντιπροσωπεύει κανάλια (και όχι μήκη κύματος) που προκύπτουν από την διάχυση του φάσματος στις 1024 φωτολινίες του ανιχνευτή. Το αρχικό στάδιο για την ανάλυση των αποτελεσμάτων είναι η βαθμονόμηση των καναλιών που παρουσιάζονται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

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

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



Εικόνα 3.20: Λάμπες Hg και Ne



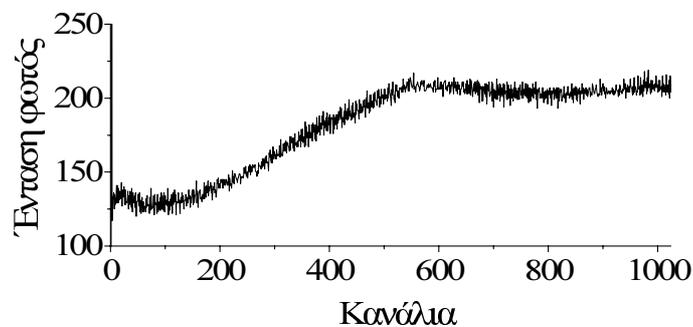
Εικόνα 3.21: Φασματικές γραμμές λυχνών Hg (**α**) και Ne (**β**). Δεξιά τους παρουσιάζονται οι κορυφές εκπομπής τους

3.5.2 Ηλεκτρονικός θόρυβος, φάσμα Fraunhofer, φάσμα λάμπιτρα Xe.

Μετά την βαθμονόμηση των καναλιών λαμβάνεται το φάσμα του ηλεκτρονικού θορύβου (*offset*) που προέρχεται από το σύνολο των μηχανημάτων. Αφού πρώτα καλυφθεί η οπτική ίνα με ένα μαύρο προστατευτικό περίβλημα, αρχίζει η διαδικασία σάρωσης για διάφορους χρόνους από ένα έως 5000s (1s, 2s, 3s, 5s, 25s, 100s, 1000s, 5000s). Η

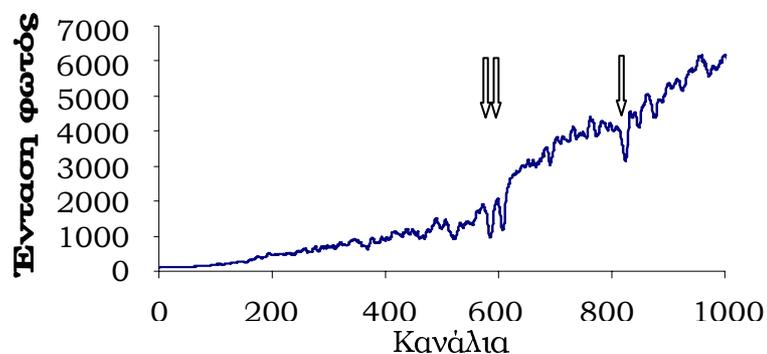
χρονική επιλογή της σάρωσης είχε βασικό γνώμονα την λήψη offset φασμάτων για όλες τις πιθανές πειραματικές ανάγκες που σχετίζονται με τη μέτρηση της έντασης ακτινοβολίας.

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



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

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



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

3.5.3 Πρότυπα φάσματα και ανάλυση φασμάτων

Πριν αρχίσουν οι μετρήσεις λαμβάνονται πρότυπα φάσματα, φάσματα δηλαδή που περιέχουν κορυφές που οφείλονται πέρα από τους διάφορους επιμέρους θορύβους σε μια μόνο ένωση (πχ νιτρικές ρίζες). Για αυτό χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνικές. Η πιο διαδεδομένη (και αυτή που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη) είναι η λήψη πρότυπου φάσματος NO_2 . Κυψελίδα που περιέχει NO_2 (εικόνα 3.24) τοποθετείται μεταξύ του λαμπτήρα και της οπτικής ίνας. Η οπτική ίνα ανατοποθετείται με μία σύνδεση κάθετα σε σχέση με το λαμπτήρα αντί παράλληλα όπως είναι η διάταξη της σε σχέση με τον συγκεντρωτικό καθρέπτη επιστροφής. Κατόπιν γίνεται σάρωση στον χρόνο που δίνει την βέλτιστη ένταση ακτινοβολίας. Στη συνέχεια τα πρότυπα φάσματα των ενώσεων O_3 , SO_2 , HCHO , HONO , OCIO , IO , BrO λαμβάνονται από μία βάση δεδομένων και μετατοπίζονται με βάση το πρότυπο φάσμα του διοξειδίου του αζώτου. Τα 4 πρώτα μπορεί να δημιουργηθούν εναλλακτικά και σε κυψελίδες ώστε να προσδιοριστούν. Τα πρότυπα φάσματα των ενώσεων έχουν την μορφή των ενεργών διατομών τους που παρουσιάστηκαν στην εικόνα 3.6.

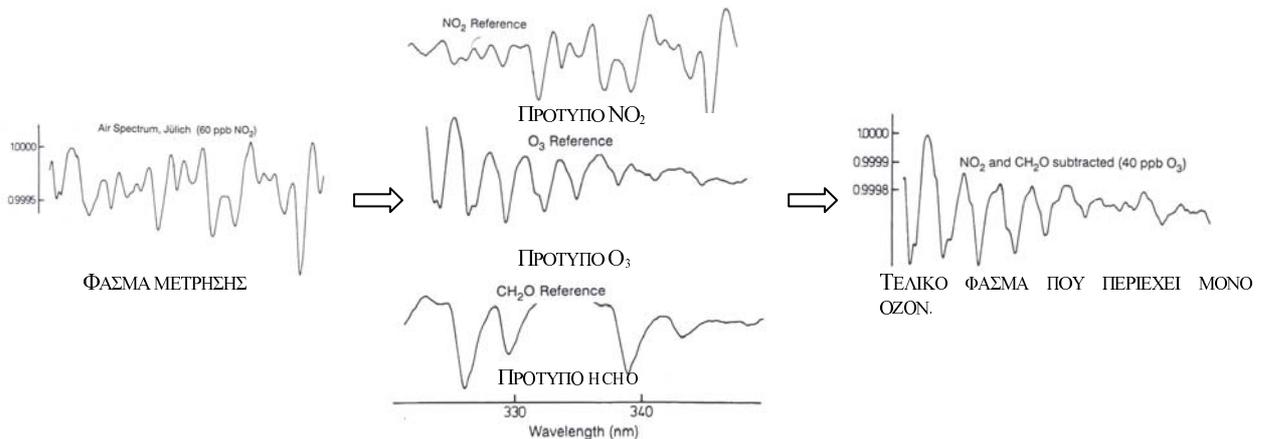


Εικόνα 3.24: Κυψελίδες πρότυπων αερίων – πχ NO_2

Για την εύρεση της οπτικής πυκνότητας και κατά συνέπεια της συγκέντρωσης που αντιστοιχεί στην κορυφή της προς μέτρηση ενώσεως (πχ O_3), από το φάσμα που λαμβάνεται (μέτρηση) αφαιρούνται:

1. Ο ηλεκτρονικός θόρυβος
2. Οι φασματικές γραμμές του λαμπτήρα Xe
3. Οι φασματικές γραμμές Fraunhofer
4. Προσαρμόζονται (ταυτόχρονα) με πολυωνυμική προσέγγιση τα πρότυπα φάσματα των ενώσεων εκείνων που απορροφούν στην περιοχική απορρόφηση της μετρούμενης ένωσης.
5. Το υπολειπόμενο φάσμα θα περιέχει μόνο την απορρόφηση που οφείλεται στην μετρούμενη ένωση (πχ O_3) του οποίου η οπτική πυκνότητα προσδιορίζεται με την βοήθεια της διαφορικής οπτικής ενεργού διατομής του $[\sigma'(\lambda)]$.

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

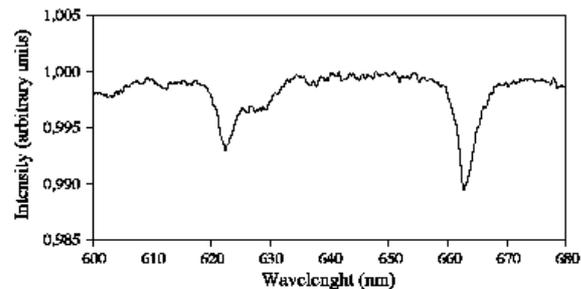


Εικόνα 3.25: Αριστερά παρουσιάζεται τμήμα φάσματος περιβαλλοντικού αέρα που περιέχει κνοευώσεις (O_3 , NO_2 , $HCHO$). Αφού πρώτα αφαιρεθούν ο ηλεκτρονικός θόρυβος, οι γραμμές της λάμπας και του ηλίου, προσαρμόζονται τα πρότυπα φάσματα των ενώσεων αυτών εκτός από την ένωση που μας ενδιαφέρει (O_3). Το τελικό φάσμα θα περιέχει μόνο την ένωση αυτή της οποίας η συγκέντρωση (40 ppbv) υπολογίζεται από την οπτική πυκνότητα των κορυφών σε σύγκριση με το πρότυπο φάσμα της.

3.5.4 Ανάλυση των φασμάτων για τον προσδιορισμό των νιτρικών ριζών.

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

Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει αρκετές μελέτες σχετικά με την εξάρτηση της ενεργού διατομής των νιτρικών ριζών από την θερμοκρασία και το μήκος κύματος με τα αποτελέσματα τους να διαφέρουν σημαντικά τόσο στις απόλυτες τιμές τους στους 298K όσο και στην εξάρτησή τους από τη



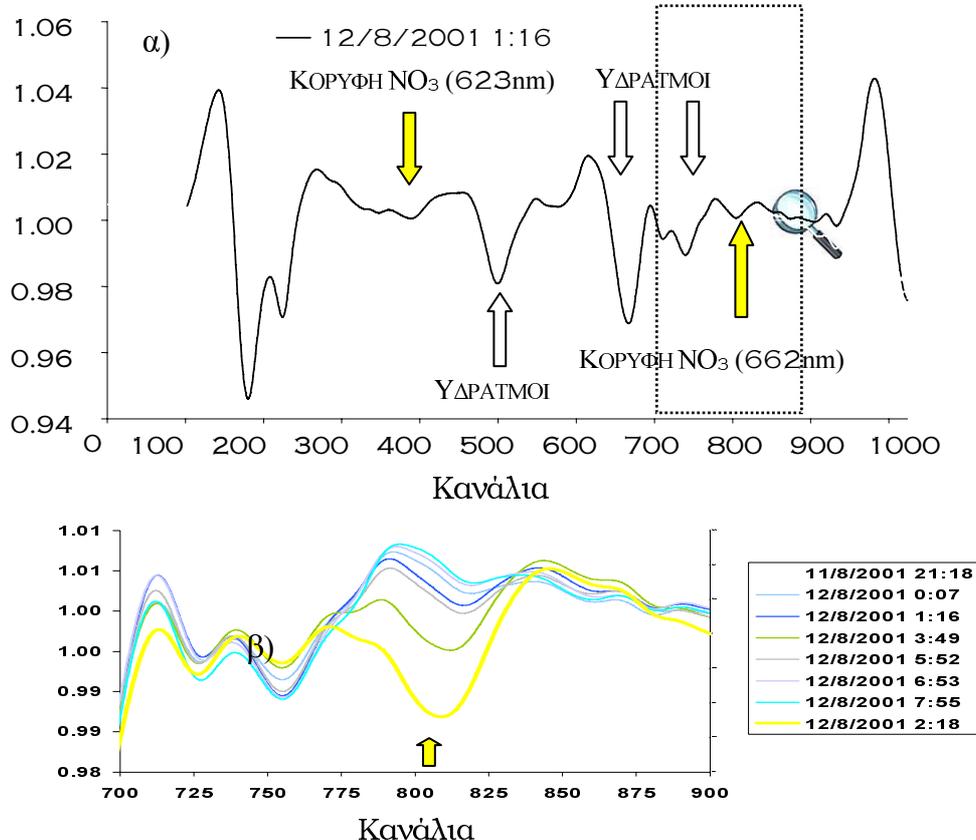
Εικόνα 3.26: Χαρακτηριστικό φάσμα απορρόφησης των νιτρικών ριζών στην περιοχή του ορατού

θερμοκρασία (MITCHELL ET AL., 1980, MAGNOTTA AND JOHNSON, 1980, RAVISHANKARA AND WINE, 1983, SANDER, 1986, RAVISHANKARA AND MAULDIN, 1986, CANDRELL ET AL., 1987, CANOSA-MAS ET AL., 1987, WAYNE AT AL., 1991). Στην παρούσα έρευνα χρησιμοποιήθηκε η σχετικά νεότερη βιβλιογραφική αναφορά (YOKELSON ET AL., 1994) σύμφωνα με την οποία η ενεργός διατομή των νιτρικών ριζών είναι ίση με $(2.23 \pm 0.22) \cdot 10^{-17} \text{cm}^2$ στους 298K και

εξαρτάται από τη θερμοκρασία σύμφωνα με την εξίσωση $\sigma_{\text{NO}_3} = (4.56 - 0.00788T)10^{-17} \text{cm}^2$.

Στην περιοχή μηκών κύματος από 600-680 nm, εκτός από τις κορυφές των νιτρικών ριζών, κορυφές απορρόφησης εμφανίζουν και το NO₂, οι υδρατμοί, και ο λαμπτήρας Xe. Οι ισχυρότερες κορυφές που αλληλοεπικαλύπτονται με αυτές της NO₃ ρίζας στην κόκκινη περιοχή του ορατού οφείλονται στους υδρατμούς. Το φάσμα της υγρασίας λαμβάνεται κατά τη διάρκεια της ημέρας δεδομένου του γεγονότος καθόσον (όπως και θα δειχθεί στην παρούσα διατριβή) οι συγκεντρώσεις της νιτρικής ρίζας την ημέρα βρίσκονται να είναι κάτω του ορίου ανίχνευσης ($3\sigma = 1.2 \text{ pptv}$).

Για την ανάκτηση των συγκεντρώσεων της νιτρικής ρίζας ακολουθείται ακριβώς η ίδια διαδικασία που αναλύθηκε στο παράδειγμα ευρέσεως της οπτικής πυκνότητας του όζοντος στην ατμόσφαιρα. Τα πρότυπα φάσματα που χρησιμοποιούνται είναι αυτά της υγρασίας, των νιτρικών ριζών και της πηγής φωτός. Επιλέγεται να γίνει η προσαρμογή των προτύπων μόνο για την περιοχή των 600-680nm που περιέχει τις δύο χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης της ρίζας NO₃. Το φάσμα στην περιοχή 600 έως 680nm και η μεγέθυνση στην περιοχή γύρω από τα 662nm φαίνονται στο σχήμα 3.27.



Εικόνα 3.27: Τυπικό φάσμα απορρόφησης στην περιοχή του ορατού στην περιοχή (α) 600-680nm και (β) στην περιοχή γύρω από τα 662nm (810 κανάλια) για τα οποία υπολογίζεται η μέγιστη απορρόφηση των νιτρικών ριζών. Στο παράδειγμα αυτό η μέγιστη τιμή των NO₃ για τις 12/8/2001 βρέθηκε ότι ήταν 37 pptv στις 2:18 πμ.

3.6 Βοηθητικές μετρήσεις

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

3.6.1 Αζωτούχες ενώσεις (NO , NO_y , NO_2 , NO_3^- , HNO_3)

Πέραν των νιτρικών ριζών μετρήθηκαν: Το μονοξείδιο και διοξείδιο του αζώτου (NO , NO_2), οι ενώσεις του δραστικού αζώτου (NO_y) τα νιτρικά ιόντα (NO_3^-) που βρίσκονται σε σωματιδιακή φάση και το νιτρικό οξύ (HNO_3). Οι αζωτούχες αυτές ενώσεις είναι πολύ σημαντικές καθόσον αποτελούν τις κύριες ενώσεις που εμπλέκονται στον ατμοσφαιρικό κύκλο του αζώτου που ρυθμίζει τόσο την παραγωγή του O_3 στην τροπόσφαιρα (NO/NO_2) όσο και την οξειδωτική της ικανότητα (NO_3) και την εναπόθεση θρεπτικών συστατικών ($\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$) στα οικοσυστήματα. Το διοξείδιο του αζώτου (μαζί με το όζον) αποτελεί ένωση κλειδί στον σχηματισμό των νιτρικών ριζών.

NO, NO_y

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

Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων αντλείται αέρας, εισέρχεται στον θάλαμο ανάμειξης του οργάνου όπου και αναμειγνύεται με όζον υψηλής συγκέντρωσης. Έτσι για κάθε NO που υπάρχει στον αέρα παράγεται ένα NO_2 σε διεγερμένη κατάσταση που κατά την αποδιέγερση του



Εικόνα 3.28: Ανιχνευτής NO/NO_y

παράγει φως. Η ένταση φωτός μετράται με έναν φωτοπολλαπλασιαστή και μετατρέπεται σε ηλεκτρονικό σήμα ανάλογο της συγκέντρωσης του NO.

Η μέτρηση των NO_y γίνεται αφού πρώτα όλες οι επιμέρους ενώσεις αναχθούν καταλυτικά με θερμαινόμενο Μολυβδένιο (450°C) σε NO. Το παραγόμενο μονοξείδιο του αζώτου προστίθεται στο ήδη υπάρχον στον αέρα NO, δίνει την αντίδραση με το όζον οπότε και μετράται με τον παραπάνω τρόπο. Το όριο ανίχνευσης του οργάνου αυτό τόσο για το NO όσο και για το NO₂ είναι της τάξης των 50 pptv. Παρά το μικρό αυτό όριο ανίχνευσης σε απομακρυσμένες περιοχές (όπως είναι η Φινοκαλιά) η συγκέντρωση του μονοξειδίου του αζώτου είναι μη ανιχνεύσιμη.

NO₂

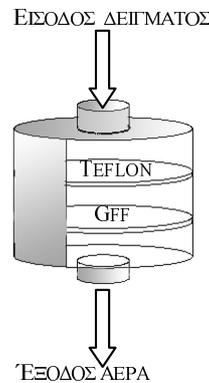
Το διοξείδιο του αζώτου μετράται με δύο τρόπους. Ο πρώτος τρόπος στηρίζεται στην διαφορική οπτική απορρόφηση (DOAS), μια διαδικασία που ήδη αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 3.5.3 με επιπλέον πρόσφατες αναφορές στην βιβλιογραφία (VREKOUSSIS ET AL., 2004, VREKOUSSIS ET AL., IN PREPARATION). Επιγραμματικά το NO₂ ανιχνεύεται στην περιοχή του υπεριώδους και η ενεργός διατομή που χρησιμοποιήθηκε για τον ποσοτικό προσδιορισμό του στα 405nm ήταν ίση με $6.38 \cdot 10^{-19} \text{cm}^2$ στους 298K (YOSHINO ET AL., 1997). Το όριο ανίχνευσης του NO₂ υπολογίστηκε στα 200 pptv. Πρέπει να τονιστεί εδώ πως λόγω δυσλειτουργίας των φωτοδιόδων, ένα πλήθος αποτελεσμάτων απορρίφτηκε ως χαμηλής αξιοπιστίας εξαιτίας του αυξημένου θορύβου προς σήμα (N/S) λόγου.

Εκτός της μεθόδου DOAS η μέτρηση του NO₂ στη Φινοκαλιά γίνεται (από 6/2005) μέσω του ανιχνευτή NO/NO_y με την προσαρμογή ενός φωτολυτικού μετατροπέα (Blue light Converter) καθόσον το NO₂ απορροφάει μπλε φως και για αυτό η παρουσία του NO₂ στον αέρα σχετίζεται με το κοκκινοπώ-καφέ χρώμα της ρύπανσης. Τα επίπεδα του μελετήθηκαν (NO₂-BLC) βρίσκονται σε συμφωνία με αυτά του DOAS (NO₂-DOAS) για τις αντίστοιχες περιόδους (VREKOUSSIS ET AL., IN PREPARATION).

NO₃⁻, HNO₃

Η μέτρηση του νιτρικού οξέος και των νιτρικών ανιόντων γίνεται με την μέθοδο της ιοντικής χρωματογραφία. Ο αέριος δειγματολήπτης (εικόνα 3.29)

αποτελείται από 2 σειρές φίλτρων. Ο αντλούμενος αέρας διαχέει φίλτρα Teflon (για την δέσμευση των NO_3^-) και Glass Fiber Filters-GFF (εμποτισμένα με Na_2CO_3 για την δέσμευση του HNO_3). Τα φίλτρα αυτά στη συνέχεια αναλύονται στο εργαστήριο.



Εικόνα 3.29: Αέριος δειγματολήπτης δέσμευσης $\text{NO}_3^-/\text{HNO}_3$

3.6.2 Όζον (O_3)

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

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

$$\text{είναι ίσος με } \frac{1}{\tau(\text{NO}_3^-)} = \frac{[\text{NO}_2] \cdot [\text{O}_3] \cdot k_{\text{NO}_2, \text{O}_3}}{[\text{NO}_3^-]} \quad [32]$$

3.6.3 Μετεωρολογία

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

- 1) Αυτά μας δίνουν ενδείξεις για την προέλευση των μελετούμενων αερίων μαζών
- 2) Είδαμε στο κεφάλαιο 2 ότι οι NO_3^- ρίζες αναμένεται να εξαρτώνται τόσο από τη θερμοκρασία όσο και από τη σχετική υγρασία της ατμόσφαιρας. Σε

τι βαθμό αυτές οι επιδράσεις συμβαίνουν και στο πεδίο θα μελετηθεί στην παρούσα διατριβή.

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

3.6.3 Σταθερές φωτόλυσης διοξειδίου του αζώτου ($J(\text{NO}_2)$) και όζοντος ($J(\text{O}^1\text{D})$)

Οι δύο αυτές σταθερές φωτοδιάσπασης αποτελούν την κινητήρια δύναμη της τροποσφαιρικής φωτοχημείας και μετρώνται με ακτινικά ραδιόμετρα. Σχετική για την παρούσα διατριβή με τις ενώσεις του αζώτου που μελετώνται στην αέρια φάση είναι η σταθερά $J(\text{NO}_2)$, η σταθερά δηλαδή φωτόλυσης της αντίδρασης $\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$. Όπως φαίνεται η αντίδραση αυτή επηρεάζεται αποκλειστικά από την ύπαρξη του φωτός και είναι υπεύθυνη για τον σχηματισμό του O_3 (αντίδραση 2-27). Το $J(\text{NO}_2)$ ακολουθεί πιστά τη διακύμανση της φωτεινότητας από την ανατολή μέχρι την δύση του ηλίου (άρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πιστοποίηση των ωρών κατά τις οποίες λαμβάνουν χώρα που λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις των νιτρικών ριζών). Αντίστοιχα, σχετική τόσο με το όζον όσο και με τις ρίζες υδροξυλίου είναι η σταθερά φωτόλυσης του όζοντος, $J(\text{O}^1\text{D})$, όπως αναφέρθηκε και στις αντιδράσεις του 2^{ου} κεφαλαίου. Η γνώση της είναι απαραίτητη τόσο για την κατανόηση της χημείας των ατμοσφαιρικών αντιδράσεων όσο και για την ορθή εκτίμηση των ριζών υδροξυλίου από τις υπολογιστικές προσομοιώσεις με το μοντέλο (βλ. κεφάλαιο 6).

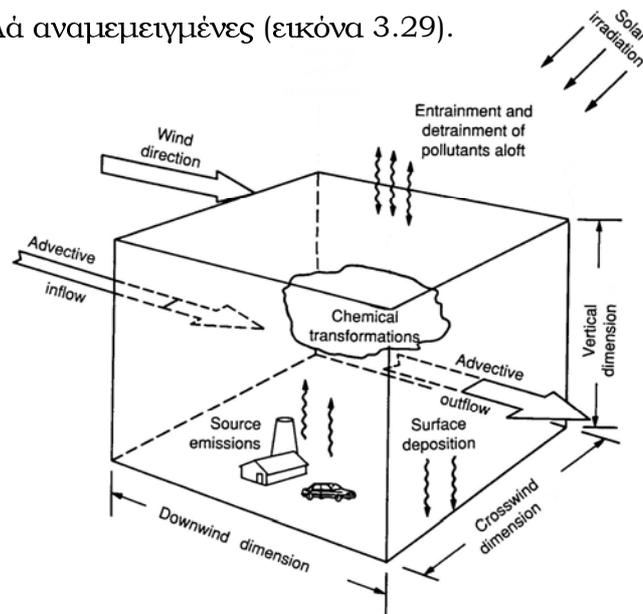
3.6.4 Ραδόνιο-222 (^{222}Rn)

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

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

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

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



Εικόνα 3.29: Μοντέλο 0 διαστάσεων

Στο μοντέλο 0 διαστάσεων που χρησιμοποιήσαμε για την παρούσα μελέτη, η επίλυση των διαφορικών εξισώσεων που περιγράφουν τις χημικές αντιδράσεις γίνεται με τη χρήση ενός υπολογιστικού πακέτου Facsimile (Harwell and Didcot, 1994). Το μοντέλο είναι ικανό να περιγράψει τη χημεία της ατμόσφαιρας λαμβάνοντας υπόψη την ανόργανη χημεία και την αποικοδόμηση των C₁-C₅ οργανικών ενώσεων βάσει 400 περίπου αντιδράσεων που εμπλέκουν 200 ενώσεις.

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

Πρέπει να σημειωθεί πως οι συγκεντρώσεις που χρησιμοποιεί το μοντέλο προέρχονται από πειραματικά δεδομένα. Οι ενώσεις των οποίων οι μετρήσεις εισήχθησαν στο μοντέλο ήταν οι: NO, NO₂, O₃, CO, JO¹D, JNO₂, και οι φυσικοί και μετεωρολογικοί παράμετροι, θερμοκρασία, RH, και η ταχύτητα ανέμου. Τα αποτελέσματα του μοντέλου για αυτές τις μεταβλητές και παραμέτρους εξομοιώθηκαν ανά ώρα με τις παρατηρηθείσες τιμές. Για την παρούσα μελέτη οι τιμές των VOC εισήχθησαν στο μοντέλο ως μέσες ημερήσιες και νυχτερινές τιμές. Στα συνολικά αποτελέσματα συμπεριλαμβάνονται ενώσεις η μέτρηση των οποίων είναι πειραματικώς δύσκολη (πχ, NO₃, N₂O₅, HO₂, OH, RO_x). Περισσότερες πληροφορίες για το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε (αναλυτική περιγραφή του χημικού σχήματος) βρίσκονται στις εργασίες (POISSON ET AL., 2001, TSIGARIDIS AND KANAKIDOU, 2002, VREKOUSSIS ET AL., 2004).

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

Επιπλέον στοιχεία για τον κώδικα Facsimile που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζονται στο παράρτημα 3.

4^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ

Ημερήσια και εποχιακή διακύμανση των νιτρικών ριζών στην ανατολική μεσόγειο

Μέρος της παρούσας εργασίας αναλύεται στην αναφορά (Vrekoussis et al., 2004, Vrekoussis et al 2005c) και έχει παρουσιαστεί στα συνέδρια [12,13,14] (βλ. Βιογραφικό σημείωμα)

Σύντομη εισαγωγή

Η ικανότητα της ατμόσφαιρας να αυτοκαθαρίζεται από διάφορους ρυπαντές είναι μια σημαντική ιδιότητα του περιβάλλοντος για την διαφύλαξη της ποιότητας της ατμόσφαιρας, που επηρεάζεται από χημικούς και φυσικούς μετασχηματισμούς ιχνοενώσεων ακολουθούμενη από την εναπόθεση τους. Οι κυριότερες οξειδωτικές ενώσεις που ρυθμίζουν την αυτόκαθαριστική ιδιότητα της ατμόσφαιρας είναι οι υδροξυλικές ρίζες (OH), οι νιτρικές ρίζες (NO₃) και το όζον (O₃). Ο οξειδωτικός τους ρόλος εμφανίζεται κατά τη διάρκεια της ημέρας για τις ρίζες υδροξυλίου, κατά τη διάρκεια της νύχτας για τις νιτρικές ρίζες και καθ' όλη τη διάρκεια του εικοσιτετραώρου για το όζον.

Η σπουδαιότητα των νιτρικών ριζών απορρέει από 3 παράγοντες:

1. Αντιδρούν με ένα πλήθος πτητικών οργανικών ενώσεων εκκινώντας έτσι την διάσπαση τους (ATKINSON, 2000).
2. Αποτελούν ένα σημαντικό μονοπάτι απομάκρυνσης των οξειδίων του αζώτου (NO_x = NO + NO₂, ALLAN ET AL., 1999) μετατρέποντας τα σε νιτρικό οξύ και νιτρικά ανιόντα (BROWN ET AL., 2004, VREKOUSSIS ET AL., 2005a)
3. Συνδέονται με την παραγωγή περόξυ ριζών και ριζών υδροξυλίου κατά τη διάρκεια της νύχτας (PLATT ET AL., 1990, SALISBURY ET AL., 2001).

Παρά την μεγάλη σημασία των νιτρικών ριζών λόγω της συμμετοχής τους στις παραπάνω διαδικασίες που αφορούν ομογενείς αντιδράσεις στην αέρια φάση (όπως είναι η οξείδωση υδρογονανθράκων) αλλά και ετερογενείς αντιδράσεις (όπως είναι ο μετασχηματισμός των νιτρικών ριζών σε νιτρικό οξύ και νιτρικά ανιόντα), οι σχετικές εργασίες που έχουν γίνει μελετώντας την

εποχιακή μεταβολή των ενώσεων αυτών είναι ελάχιστες (HEINZ ET AL., 1996, ALLAN ET AL., 1999) και μάλιστα πολύ περιορισμένες χρονικά.

Πρέπει να τονιστεί πως η μέτρηση ελεύθερων ριζών στην ατμόσφαιρα δεν είναι μια απλή και εύκολη υπόθεση κυρίως λόγω του πολύ χαμηλού λόγου ανάμειξης τους στην ατμόσφαιρα σε συνδυασμό με την μεγάλη μεταβλητότητα τους τόσο χωρικά όσο και χρονικά. Εστιάζοντας στη νιτρική ρίζα, τα προβλήματα αυτά ξεπεράστηκαν με την χρήση της φασματοσκοπίας απορρόφησης (PLATT ET AL., 1983) στην οποία μια μέτρηση αποτελεί τον μέσο όρο ολοκλήρωσης αρκετών επιμέρους στιγμιαίων μετρήσεων που λαμβάνουν χώρα σε μία οπτική διαδρομή μερικών χιλιομέτρων κατά τη διάρκεια περίπου 20 λεπτών (ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3). Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται και αναλύονται οι μετρήσεις που έλαβαν χώρα στον σταθμό του Πανεπιστημίου Κρήτης στη Φινοκαλιά του νομού Λασιθίου (VREKOUSSIS ET AL., 2005B).

4.1 Σταθμός περιβαλλοντικών μετρήσεων – Φινοκαλιά

Ο σταθμός της Φινοκαλιάς Λασιθίου Κρήτης γεωγραφικά βρίσκεται στο νοτιότερο άκρο της Ευρώπης (35.3'N, 25.3'E, εικόνα 4.1). Η θέση του είναι 70 km ανατολικά του Ηρακλείου Κρήτης (137000 κάτοικοι) και 25 km δυτικά του Αγίου Νικολάου (19000 κάτοικοι). Όπως προκύπτει από τη μελέτη της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας που χαρακτηρίζει την περιοχή, ο σταθμός αποτελεί κομβικό σημείο λόγω της εναλλαγής αέριων μαζών διαφορετικής προέλευσης (ΜΙΧΑΛΟΠΟΥΛΟΣ ET AL., 1997, ΚΟΥΒΑΡΑΚΙΣ ET AL., 2000, LELIEVELD ET AL., 2002, VREKOUSSIS ET AL., 2005C). Αποτελεί έτσι τον ιδανικό τόπο μέτρησης αέριων μαζών διαφορετικής χημικής σύστασης. Η προέλευση των ανέμων χωρίζονται σε τέσσερις κατηγορίες (εικόνα 4.2):



Εικόνα 4.1: Χάρτης της Ευρώπης. Το βέλος δείχνει την περιοχή της Κρήτης

1. Στους βόρειους – βορειοδυτικούς οι οποίοι διέρχονται από την Ελλάδα και την κεντρική Ευρώπη συνεπώς είναι μεταφορείς ρυπαντών όπως είναι για παράδειγμα το διοξείδιο του αζώτου και το όζον.

2. Στους νότιους – νοτιοανατολικούς και νοτιοδυτικούς που αντίστοιχα μεταφέρουν αυξημένο φορτίο σκόνης.
3. Στους βορειοανατολικούς οι οποίοι διέρχονται από την Τουρκία και αποτελούν κράμα των δύο παραπάνω κατηγοριών
4. Στους δυτικούς οι οποίοι επηρεάζονται κύρια από τη θάλασσα (Δυτική και Κεντρική Μεσόγειο).

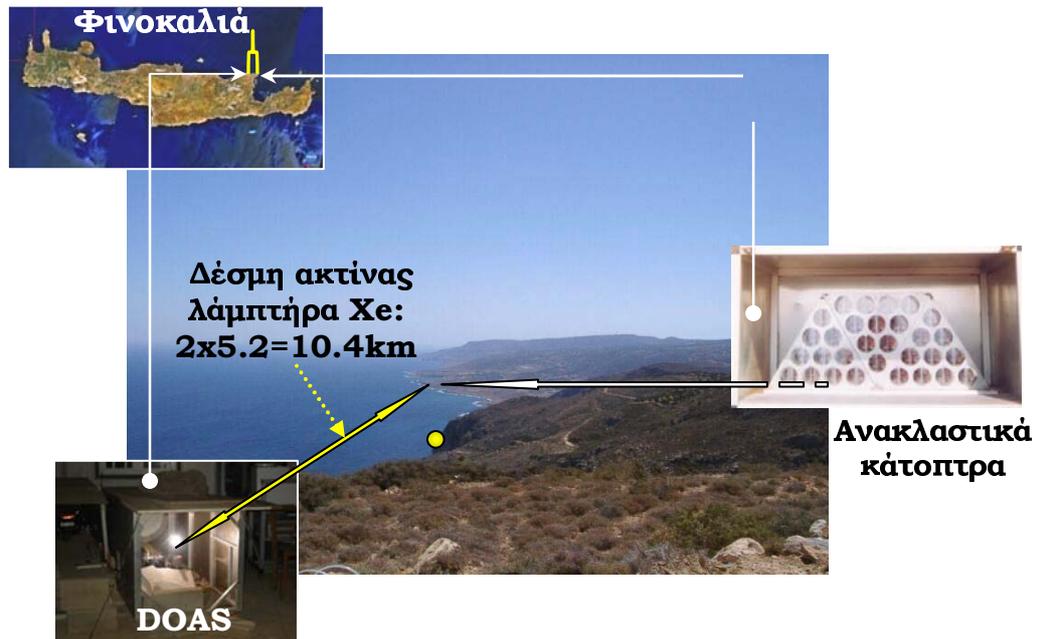


Εικόνα 4.2: Διαχωρισμός της πορείας των αέριων μαζών σε 4 βασικές κατηγορίες (βλ. Κείμενο)

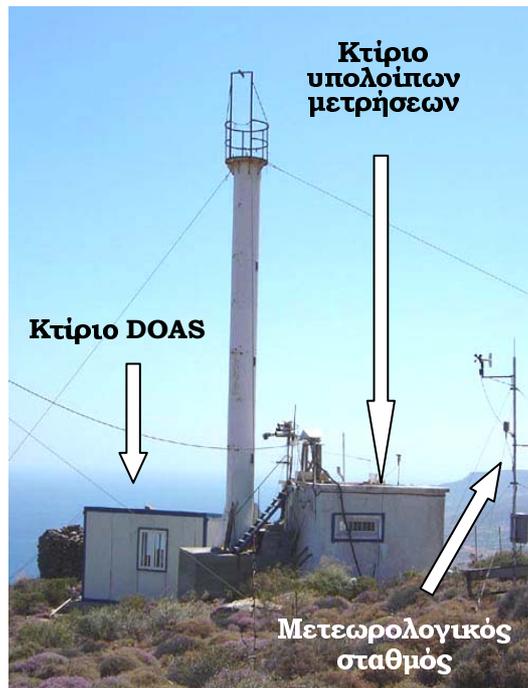
Επιπλέον επειδή η περιοχή της Φινοκαλιάς βρίσκεται μακριά από άμεσες ανθρωπογενείς δραστηριότητες, ο σταθμός μπορεί να χαρακτηριστεί ως σταθμός υποβάθρου ειδικότερα όταν η ταχύτητα του ανέμου είναι χαμηλή ($<3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) και επομένως η μεταφορά ρυπασμένων αέριων μαζών ελαχιστοποιείται.

Για τη μέτρηση των νιτρικών ριζών αλλά και του διοξειδίου του αζώτου χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία μακράς οπτικής διαδρομής. Η οπτική διαδρομή είχε συνολικό μήκος 10.4 km (εικόνα 4.3). Οι υπόλοιπες μετρήσεις (ενδεικτικές των οποίων είναι αυτές του O_3 , NO_y , CO , JO^1D , JNO_2 , VOCs , μετεωρολογικά δεδομένα, Ραδονίο (^{222}Rn), συλλογή αέριων δειγμάτων με

φίλτρα) έγιναν στις εγκαταστάσεις του σταθμού όπως απεικονίζονται στην φωτογραφία 4.4.



Εικόνα 4.3: Δέση ακτίνας DOAS. Οι ανακλαστικοί καθρέπτες απείχαν συνολικά 10.4km από την πηγή φωτός (προς τα ανατολικά του σταθμού)



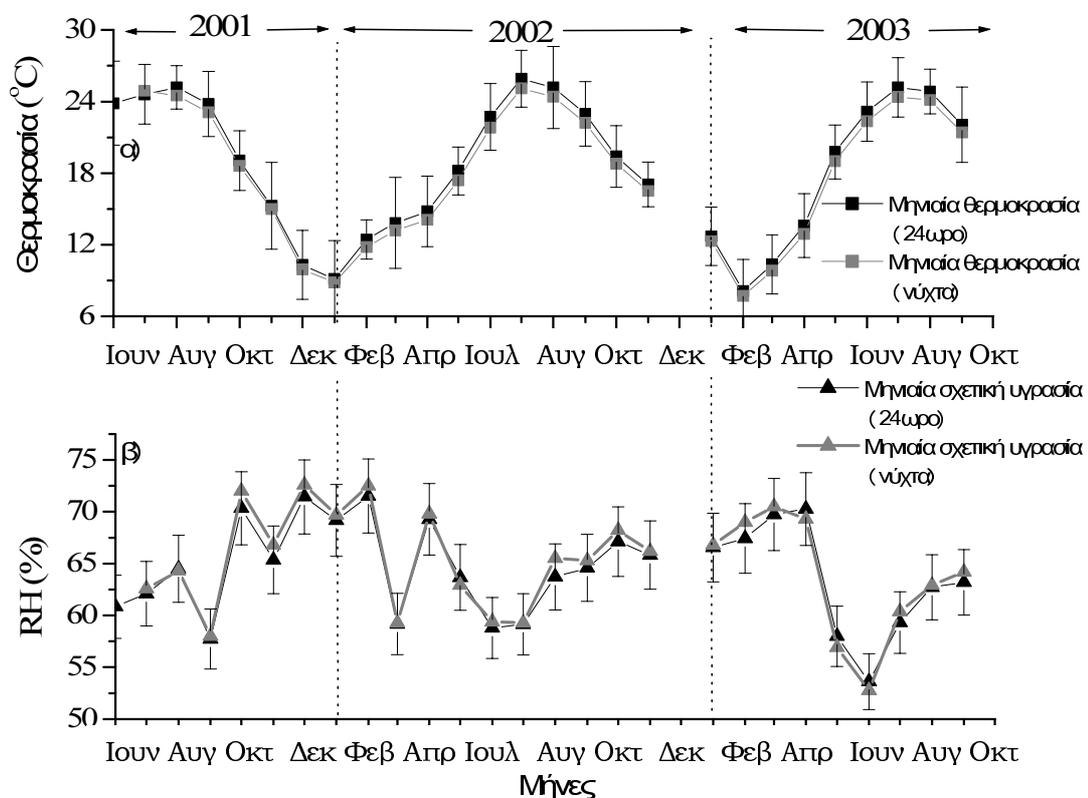
Εικόνα 4.4: Εγκαταστάσεις του περιβαλλοντικού σταθμού της Φινοκαλιάς

4.2 Κλιματολογία της περιοχής

Οι μετρήσεις των νιτρικών ριζών διήρκεσαν περισσότερο από δύο χρόνια (Ιούνιος 01 – Οκτώβρης 03). Στο διάστημα αυτό καταγράφηκαν παράγοντες

όπως η θερμοκρασία του αέρα (στα 150m), η σχετική υγρασία, η ταχύτητα και διεύθυνση του ανέμου για την συνολική επισκόπηση της μετεωρολογίας της περιοχής. Οι μετρήσεις αυτές είχαν αρχικό βήμα διάρκειας 5 λεπτών.

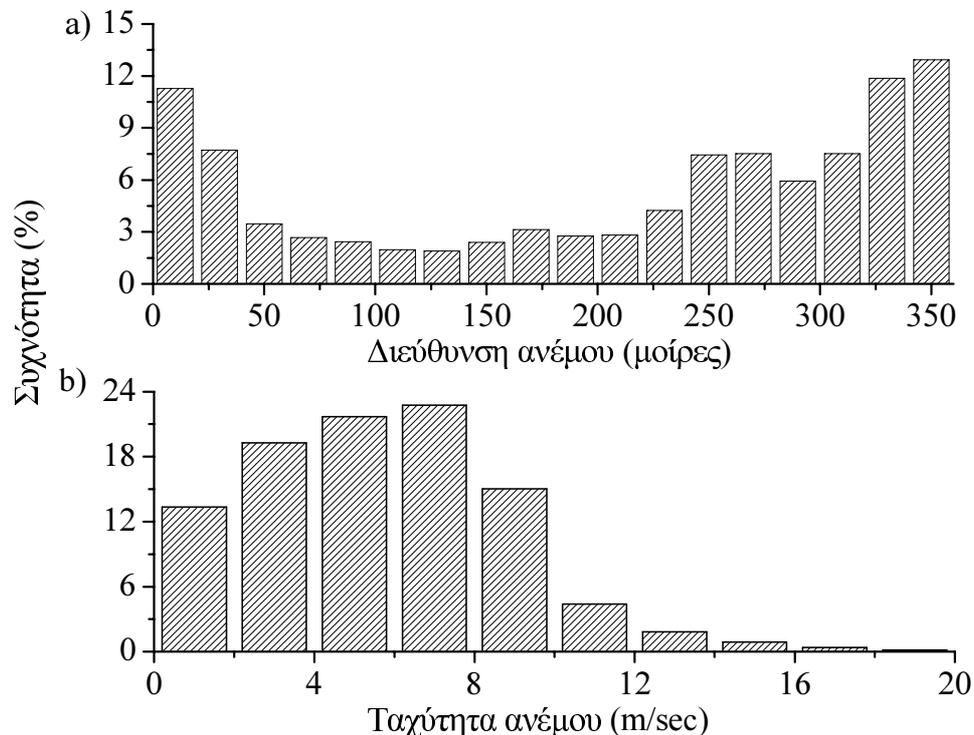
Η θερμοκρασία την περίοδο αυτή κυμάνθηκε από -1.5°C έως 42.8°C με τη μέση τιμή της να είναι ίση με $18.6 \pm 6.2^{\circ}\text{C}$. Η διακύμανση της υγρασίας ήταν από 6.2 έως 99.9% με μέση τιμή $64.2 \pm 15.4\%$. Το κάτω όριο της υγρασίας αντιπροσωπεύει ξηρές μάζες αέρα ενώ το πάνω όριο αντιστοιχεί σε μάζες αέρα κορεσμένες σε υδρατμούς. Τα 5λεπτα μετεωρολογικά δεδομένα ομαδοποιήθηκαν έπειτα με μηνιαίο βήμα ενώ παράλληλα χωρίστηκαν και σε δύο υποκατηγορίες: Η μία μηνιαία χρονοσειρά αφορούσε τις 24ώρες τιμές της θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας και η άλλη μόνο τις νυχτερινές (κυρίως από τις 20:00-8:00_{LT}-Οι ώρες που γίνονται οι αναλύσεις είναι πάντοτε τοπικές ώρες οπότε εφεξής θα παραλείπεται το _{LT}). Ο διαχωρισμός αυτός έγινε με σκοπό να συγκριθούν οι τιμές κατά τις περιόδους του 24ώρου που εμφανίζονται οι νιτρικές ρίζες σε σχέση με την μέση μηνιαία τιμή ολόκληρων των 24ώρων. Τα αποτελέσματα απεικονίζονται στο διάγραμμα που ακολουθεί:



Εικόνα 4.5: Μέση μηνιαία μεταβολή της θερμοκρασίας (α) και της σχετικής υγρασίας (β) με βάση τις τιμές του 24ώρου (μαύρη γραμμή) και των νυχτερινών ωρών (γκρι γραμμή) για την περίοδο Ιούνιος 2001-Οκτώβρης 2003.

Όπως απορρέει από την εικόνα 4.5 οι δύο υποκατηγορίες δεν εμφανίζουν μεγάλες διαφορές μεταξύ τους. Ποσοτικώς η διαφορά τους είναι 0.8°C για την θερμοκρασία και 0.7% για τη σχετική υγρασία αντίστοιχα με ψηλότερη μέση θερμοκρασία και μικρότερη σχετική υγρασία κατά το 24ωρο από ότι κατά τη νύχτα. Οι μετεωρολογικές αυτές παράμετροι εμφανίζουν συγκεκριμένη εποχικότητα οι τιμές της θερμοκρασίας έχουν το μέγιστο τους τον Ιούλιο και το ελάχιστο τον Ιανουάριο-Φεβρουάριο. Η σχετική υγρασία εμφανίζει αντίθετη τάση λαμβάνοντας τις ψηλότερες τιμές κατά τη διάρκεια των υγρών εποχών (φθινόπωρο και χειμώνας) και τις χαμηλότερες τις ξηρές περιόδους (άνοιξη και καλοκαίρι).

Εξετάζοντας τώρα τους ανέμους που διέρχονται από την Φινοκαλιά διαφαίνεται πως ο σταθμός κυριαρχείται από βόρειους ανέμους (συμπεριλαμβανομένων και των βορειοανατολικών και βορειοδυτικών) με αποτέλεσμα αέριες μάζες οι οποίες περνάνε από ρυπασμένες περιοχές όπως είναι η κεντρική Ευρώπη, τα Βαλκάνια και η Τουρκία να επηρεάζουν άμεσα την περιοχή. Αυτό παρουσιάζεται στην εικόνα 4.6α στην οποία εμφανίζεται το ποσοστό των επιμέρους ανέμων ανάλογα με την διεύθυνση τους.



Εικόνα 4.6: Συχνότητα εμφάνισης (%) της διεύθυνσης του ανέμου (**α**) και της ταχύτητας του ανέμου (**β**)

Τα πεντάλεπτα δεδομένα της ταχύτητας του ανέμου είχαν εύρος από 0.1m·s⁻¹ (υπό πλήρη άπνοια) έως 34.2m·s⁻¹ (που αντιστοιχεί σε ταχύτητα

120km·h⁻¹). Η συχνότητα τους εμφανίζεται στην εικόνα 4.6β. Από αυτή μπορούν να εξαχθούν δύο συμπεράσματα:

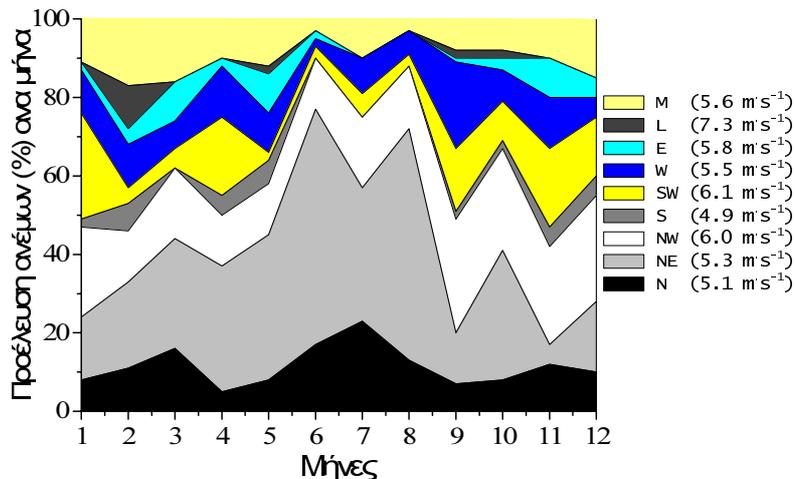
1) Το μέγιστο της συχνότητας εμφάνισης της ταχύτητας ανέμου είναι ίσο με 24% και αντιστοιχεί στην ταχύτητα των 6-8m·s⁻¹.

2) Οι νυχτερινές τιμές της ταχύτητας του ανέμου παρουσιάζουν συχνότητα κατανομής ανέμων αρκετά διαφορετική της 24ωρης κατανομής τους (η διαφοροποίηση αυτή δεν αναπαραστάθηκε γραφικά στο σχήμα 4.6) ενώ και η ημερήσια μεταβολή τους (βλέπε §4.5) εμφανίζει χαρακτηριστική διακύμανση παραπέμποντας σε ύπαρξη θαλάσσιας αύρας.

Η μέση μηνιαία τιμή εξαγομένη από τις νυχτερινές τιμές είναι ίση της 24ωρης (5.8m·s⁻¹) γεγονός που οδηγεί σε μια ένδειξη πως η μεταφορά ρύπων την νύχτα είναι ίσης σημασίας με αυτή της ημέρας.

Ενισχυτικό στοιχείο των όσων ειπώθηκαν σχετικά με τις πορείες των αέριων μαζών στην περιοχή αποτελεί η ανάλυση που έγινε στην διεύθυνση των μαζών με την βοήθεια του μοντέλου HYSPLIT- (*hysplit single particle Lagrangian intergraded trajectory model* www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html), που επιτρέπει τον υπολογισμό τρισδιάστατων ρετροπορειών αερίων μαζών.

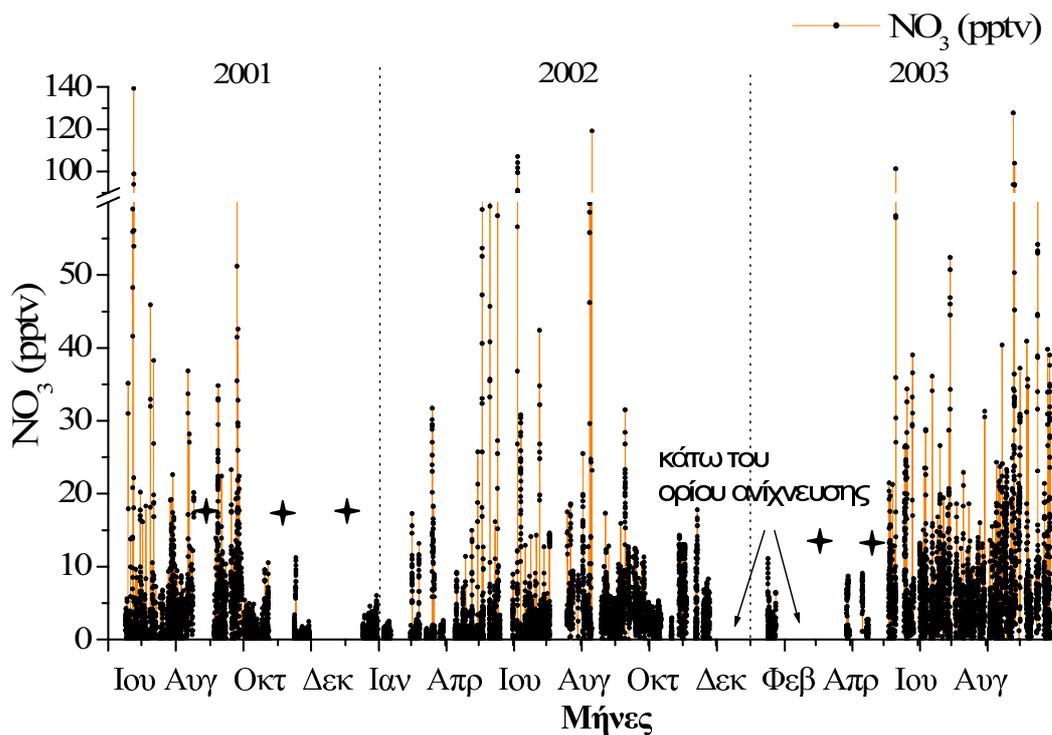
Η ομαδοποίηση ανάλογα με τον τομέα προέλευσης τους των αντίστροφων πορειών των ανέμων διάρκειας 5 ημερών έδειξε πως οι βόρειοι άνεμοι (N+NW+NE) εμφανίζονται πιο συχνά από τις άλλες κατηγορίες (εικόνα 4.7). Με παρενθέσεις, δεξιά του σχήματος, φαίνεται η μέση ταχύτητα των ανέμων η οποία αντιστοιχεί στους διάφορους τομείς προέλευσης των ανέμων που καταλήγουν στην Φινοκαλιά.



Εικόνα 4.7: Ποσοστό εμφάνισης ανέμων συγκεκριμένων διευθύνσεων ανά μήνα. Στα δεξιά του γραφήματος παρουσιάζεται η μέση ταχύτητα των ανέμων ανά τομέα προέλευσης τους. Οι τομείς αυτοί είναι: M=Μεικτός, L=Τοπικός, E=Ανατολικός, W=Δυτικός, SW=Νοτιοδυτικός, S=Νότιος, NW=Βορειοδυτικός, NE=Βορειοανατολικός, N=Βόρειος

4.3 Μετρήσεις χημικών ενώσεων (NO_3 , NO_2 , O_3)

Οι μετρήσεις των νιτρικών ριζών διήρκεσαν 392 νύκτες από τον Ιούνιο του 2001 μέχρι και τον Σεπτέμβρη του 2003. Από αυτές οι 336 είχαν τιμές NO_3 μεγαλύτερες του ορίου ανίχνευσης (1.2 pptv). Συνολικά έγιναν 12.809 μετρήσεις που προήρθαν από 243.371 φάσματα DOAS τα οποία και αναλύθηκαν. Κάθε τελική μέτρηση NO_3 προέρχεται από 19 επιμέρους στιγμιαίες μετρήσεις κατά μια χρονική περίοδο 10 έως 30 λεπτά αναλόγως της ορατότητας ανάμεσα στην πηγή ακτινοβολίας και τους ανακλαστικούς καθρέπτες. Η βέλτιστη ορατότητα επέτρεψε την αύξηση του πλήθους των τελικών μετρήσεων σε έξι ανά ώρα ενώ η μειωμένη ορατότητα επέφερε την δραστική μείωση των τελικών μετρήσεων σε 0 έως 2 ανά ώρα. Τα αποτελέσματα των τελικών μετρήσεων NO_3 παρουσιάζονται στην εικόνα 4.8.



Εικόνα 4.8: Μετρήσεις νιτρικών ριζών στη Φινοκαλιά κατά την περίοδο Ιουνίου 2001 - Οκτώβρη 2003. Το σύμβολο ✦ δηλώνει είτε δυσλειτουργία του DOAS είτε απουσία μετρήσεων.

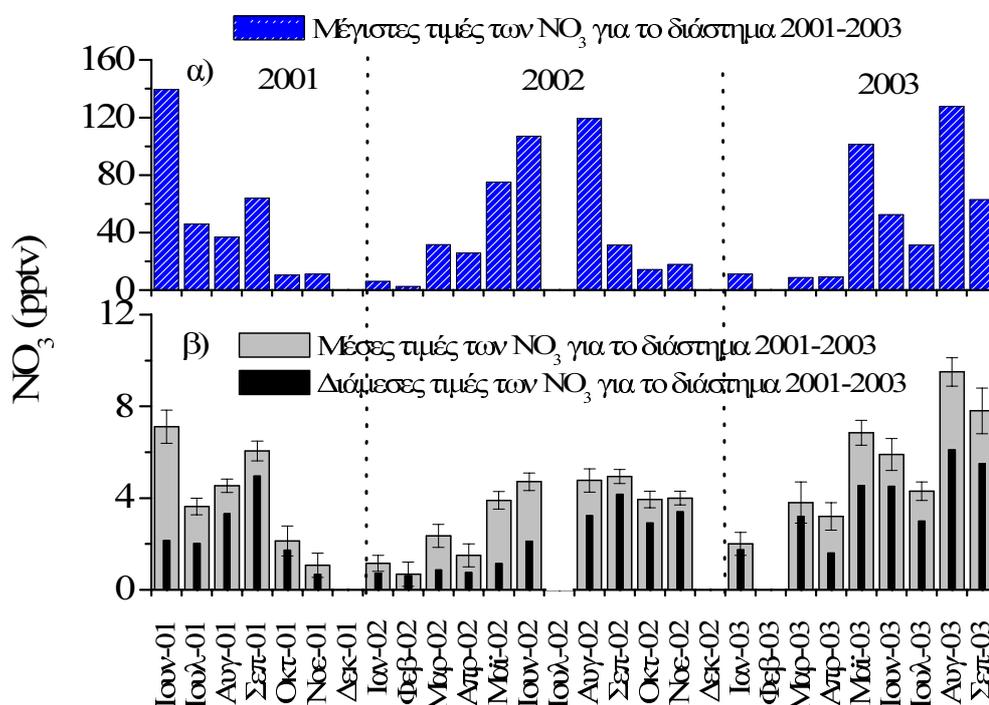
Η μέση ετήσια νυχτερινή τιμή των νιτρικών ριζών για την περίοδο αυτή προσδιορίστηκε στα 4.2 ± 2.3 pptv. Μόνο σε 8 περιπτώσεις οι νιτρικές ρίζες μετρήθηκαν να έχουν λόγο ανάμειξης μεγαλύτερο των 100 pptv. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται μερικά συνοπτικά στατιστικά στοιχεία για το

σύνολο των μετρήσεων των νιτρικών ριζών που διεξήχθησαν την περίοδο 2001-2003.

NO ₃	Τιμή
Μέση τιμή-average-	4.2 pptv
Τυπική απόκλιση-sd-	2.3 pptv
Διάμεση τιμή-median-	3.1 pptv
Μέγιστη τιμή-max-	139 pptv
Ελάχιστη τιμή-min-	DL
Σύνολο μετρήσεων	12809
Σύνολο φασμάτων	243371

Πίνακας 4π-1: Στατιστική ανάλυση των νιτρικών ριζών

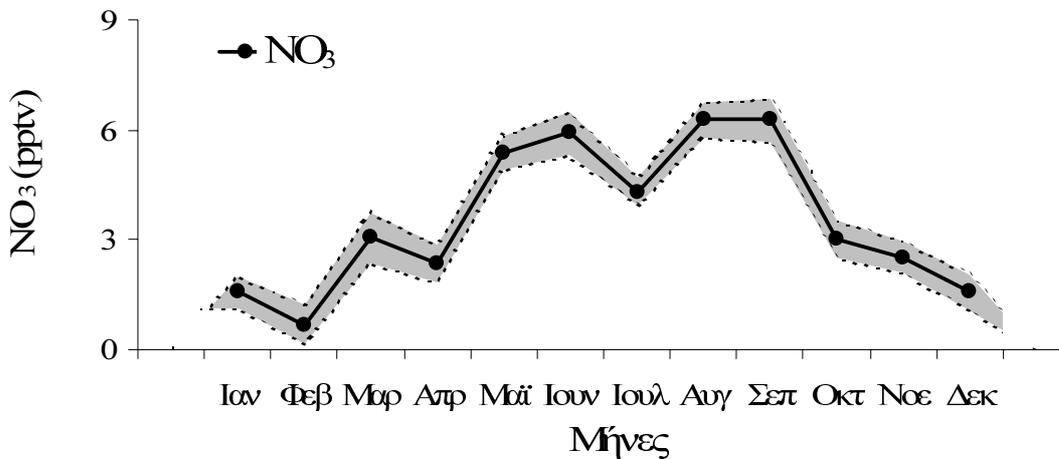
Η μηνιαία διακύμανση των τιμών των νιτρικών ριζών παρουσιάζεται στο σχήμα που ακολουθεί (εικόνα 4.9) σε συνδυασμό με τις διάμεσες τιμές τους, την τυπική τους απόκλιση αλλά και τις μέγιστες τιμές που παρατηρήθηκαν.



Εικόνα 4.9: Μέγιστες μηνιαίες τιμές των NO₃ (μπλε κολώνες - γράφημα **α**) σε συνδυασμό με τις μέσες και διάμεσες τιμές τους (γκρι και μαύρες κολώνες - γράφημα **β**). Η μαύρες γραμμές δείχνουν την τυπική απόκλιση των μέσων μετρήσεων.

Από τις τιμές αυτές διαφαίνεται ένας εποχιακός κύκλος μεταβολής των νιτρικών ριζών των οποίων τα μέσα μηνιαία επίπεδα κυμαίνονται από τιμές κοντά στο όριο ανίχνευσης τους (1.2 pptv) μέχρι και 10 pptv. Οι μέγιστες τιμές τους επίσης παρουσίασαν εποχιακή διακύμανση με την μεγαλύτερη από αυτές να σημειώνεται τον Ιούνιο του 2002 (139 pptv).

Οι τιμές αυτές ομαδοποιήθηκαν ανά μήνα για την εύρεση του ετήσιου κύκλου των νιτρικών ριζών (εικόνα 4.10).



Εικόνα 4.10: Μέση μηνιαία συγκέντρωση των νιτρικών ριζών στην τροπόσφαιρα της ανατολικής μεσογείου. Η γκρι επιφάνεια δείχνει την τυπική απόκλιση των μηνιαίων μετρήσεων.

Στην εικόνα αυτή φαίνεται πως οι νιτρικές ρίζες παρουσιάζουν την μέγιστη μέση τιμή τους κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού ενώ η ελάχιστη τιμή λαμβάνεται κατά τη διάρκεια του χειμώνα.

Οι μέσες και μέγιστες τιμές που βρέθηκαν για την περιοχή της Φινοκαλιάς συγκρίθηκαν με αντίστοιχες βιβλιογραφικές αναφορές που αφορούν ηπειρωτικές και παραθαλάσσιες περιοχές σε ρυπασμένες και μη συνθήκες και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον πίνακα που ακολουθεί:

Σταθμός μετρήσεων	Γεωγραφικό πλάτος και μήκος	Μέση νυχτερινή τιμή NO ₃ (ppbv)	Μέγιστη τιμή NO ₃ (ppbv)	Οπτική διαδρομή (km)	Μήνας/ εποχή	Έτος	Αναφορά
<i>Ηπειρωτικό στρώμα ανάμειξης</i>							
Lindenberg, Γερμανία	52°13'N 14°07'E	4.6	85	10	Φεβρουάριος - Σεπτέμβρης	1998	Geyer et al., 2001a
Lindenberg, Γερμανία	52°13'N 14°07'E	5.0	-	10	Μάρτης - Απρίλης	1998	Geyer et al., 2001a
Lindenberg, Γερμανία	52°13'N 14°07'E	5.7	-	10	Μάιος - Σεπτέμβρης	1998	Geyer et al., 2001a
<i>Θαλάσσιο στρώμα ανάμειξης</i>							
Kap Arkona (Rügen Island), Γερμανία	54°30'N 13°30'E	7.8	98	7.3	Απρίλης (1993)- Μάιος (1994)	1993/94	Heintz et al., 1996
Mace Head, Ιρλανδία	53°19'N 9°54'W	1-5 ^α 1-40 ^β	40	8.4	Ιούλιος/Αύγουστος	1996	Allan et al., 2000
Helgoland island,	54°2'N 7°9'E	Υ	40	3.6	Οκτώβριος	1996	Martinez et al., 2000
Mace Head, Ιρλανδία	53°19'N 9°54'W	1-5 ^α 1-40 ^β	40	8.4	Απρίλιος/Μάιος	1997	Allan et al., 2000
Tenerife, Ισπανία	28°40'N 16°05'W	-	20	9.3	Ιούνιος/Ιούλιος	1997	Allan et al., 2000
Φινοκαλιά, Ελλάδα	35°30'N, 25°70'E	4.5	37	10.4	Ιούλιος/Αύγουστος (MINOS)	2001	Vrekoussis et al., 2004
"	"	5.6	139.3	10.4	Καλοκαίρι (Ιούνιος-Αύγουστος)	2001	Παρούσα εργασία
"	"	3.4	64.1	10.4	Φθινόπωρο	2001	"
"	"	1.0	6.0	10.4	Χειμώνας	2002	"
"	"	2.9	75.2	10.4	Ανοιξη	2002	"
"	"	5.3	119.2	10.4	Καλοκαίρι	2002	"
"	"	4.7	31.5	10.4	Φθινόπωρο	2002	"
"	"	2.2	11.1	10.4	Χειμώνας	2003	"
"	"	5.1	101.4	10.4	Ανοιξη	2003	"
"	"	7.2	127.7	10.4	Καλοκαίρι	2003	"
"	"	7.8	62.9	10.4	Φθινόπωρο	2003	"

Πίνακας 4π-2: Βιβλιογραφικές αναφορές για τα επίπεδα των νιτρικών ριζών σε ηπειρωτικές και παραθαλάσσιες περιοχές (οι εκθέτες α,β,γ αντιστοιχούν σε (α) μη ρυπασμένο, (β) ημι-ρυπασμένο και (γ) ρυπασμένο περιβάλλον) όπως αυτά χαρακτηρίζονται από τους συγγραφείς τους και οι οποίες είχαν διάρκεια πάνω από ιήνα.

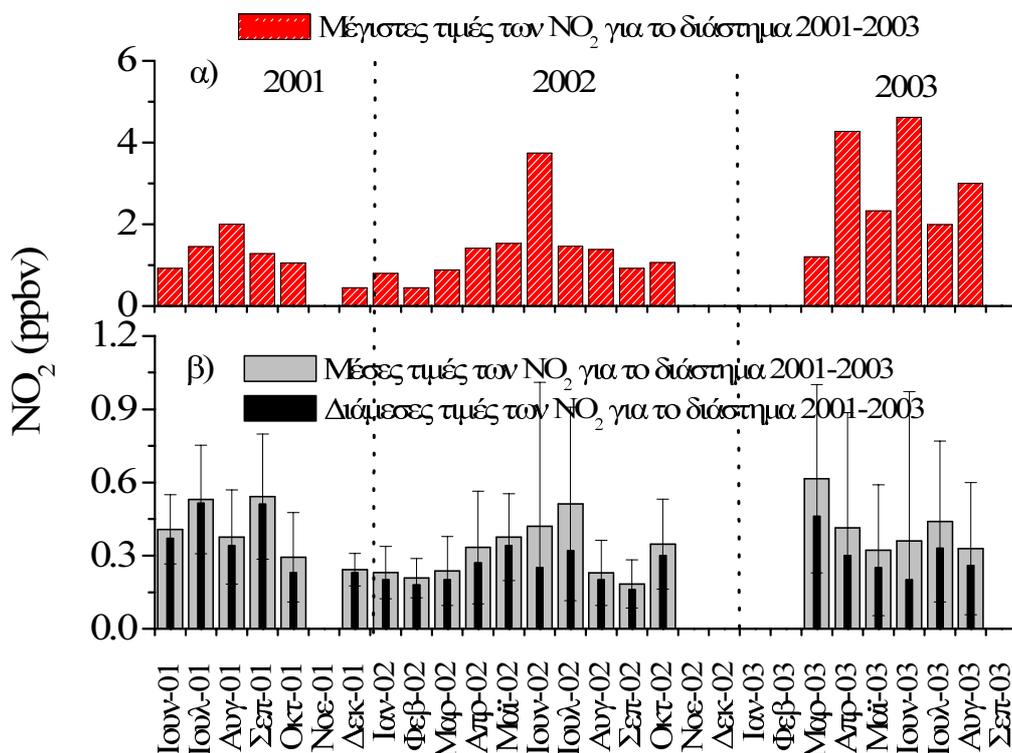
Όπως φαίνεται και από τον πίνακα αυτό οι τιμές που αναφέρονται για την Φινοκαλιά (παρούσα διατριβή και δημοσίευση υπό συγγραφή VREKOUSSIS ET AL., 2005B) αποτελούν την ευρύτερη χρονοσειρά δεδομένων για τις νιτρικές ρίζες που έχει αναφερθεί βιβλιογραφικά. Οι μέσες τιμές που μετρήθηκαν στην Φινοκαλιά κυμαίνονται στα όρια των αναφορών μετρήσεων στο θαλάσσιο στρώμα ανάμειξης μη ρυπασμένων και ημι-ρυπασμένων περιοχών ενώ βρίσκονται και σε συμφωνία με τις αναφορές στο ηπειρωτικό στρώμα ανάμειξης όπως για παράδειγμα στο Lindenberg της Γερμανίας. Πιθανή εξήγηση για τη συμφωνία των μετρήσεων με αυτές στο Lindenberg δίνεται από τα μονοπάτια απομάκρυνσης των νιτρικών ριζών που καθορίζουν τα επίπεδα των ριζών και θα συζητηθούν εκτενώς παρακάτω.

Όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή, οι βασικοί συντελεστές για την ύπαρξη των νιτρικών ριζών στην τροπόσφαιρα είναι το διοξείδιο του αζώτου και το όζον. Και οι δύο αυτές ενώσεις μετρήθηκαν για την περίοδο 2001-2003 για την πληρέστερη κατανόηση της χημείας που σχετίζεται με τις νιτρικές ρίζες.

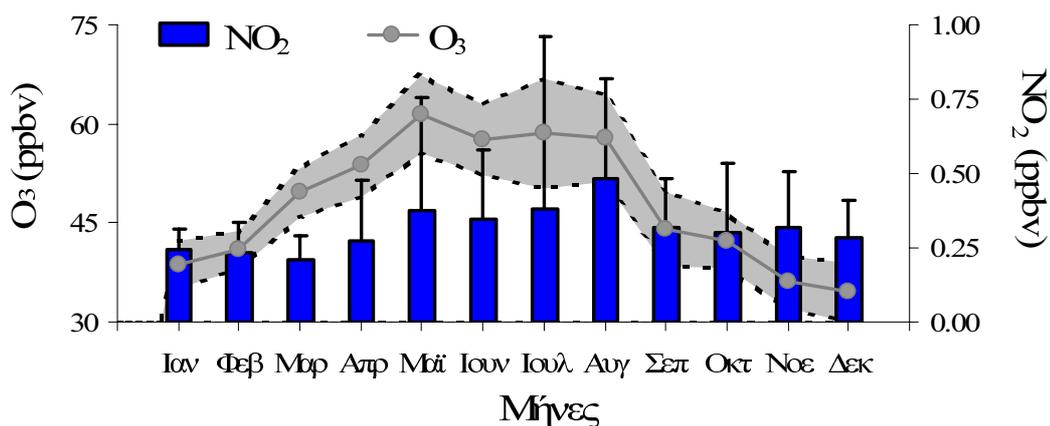
Το διοξείδιο του αζώτου μετρήθηκε παράλληλα με τις ρίζες NO₃ μεταβάλλοντας την περιοχική μέτρησης του φάσματος από το ορατό στο υπεριώδες με τη βοήθεια του προγράμματος MFC (παραρτήμα 2).

Η μέση μηνιαία, διάμεση και μέγιστη τιμή του NO₂ ανά μήνα παρουσιάζονται στην εικόνα 4.11. Η μέση ετήσια νυχτερινή τιμή του NO₂, υπολογίστηκε στα 0.31±0.13 ppbv και το εύρος τιμών του κυμαίνεται από κάτω του ορίου ανίχνευσης (<0.20 ppbv) μέχρι 5 ppbv.

Όπως και στην περίπτωση των νιτρικών ριζών οι μέσες μηνιαίες τιμές του NO₂ εμφανίζουν εποχιακή μεταβολή με τις χαμηλότερες τιμές να παρατηρούνται τον χειμώνα και τις ψηλότερες το καλοκαίρι (εικόνα 4.12). Οι αυξημένες τιμές του καλοκαιριού πιθανότατα συσχετίζονται με την αύξηση του ποσοστού των βορείων ανέμων (ΒΔ, Β, ΒΑ) άρα και της μεταφερόμενης ρύπανσης.



Εικόνα 4.11: Μέγιστες μηνιαίες νυκτερινές τιμές του NO₂ (κόκκινες στήλες – γράφημα **α**) σε συνδυασμό με τις μέσες και διάμεσες τιμές του (γκρι και μαύρες στήλες)(γράφημα **β**) . Η μαύρες γραμμές δείχνουν την τυπική απόκλιση των μέσων μετρήσεων.

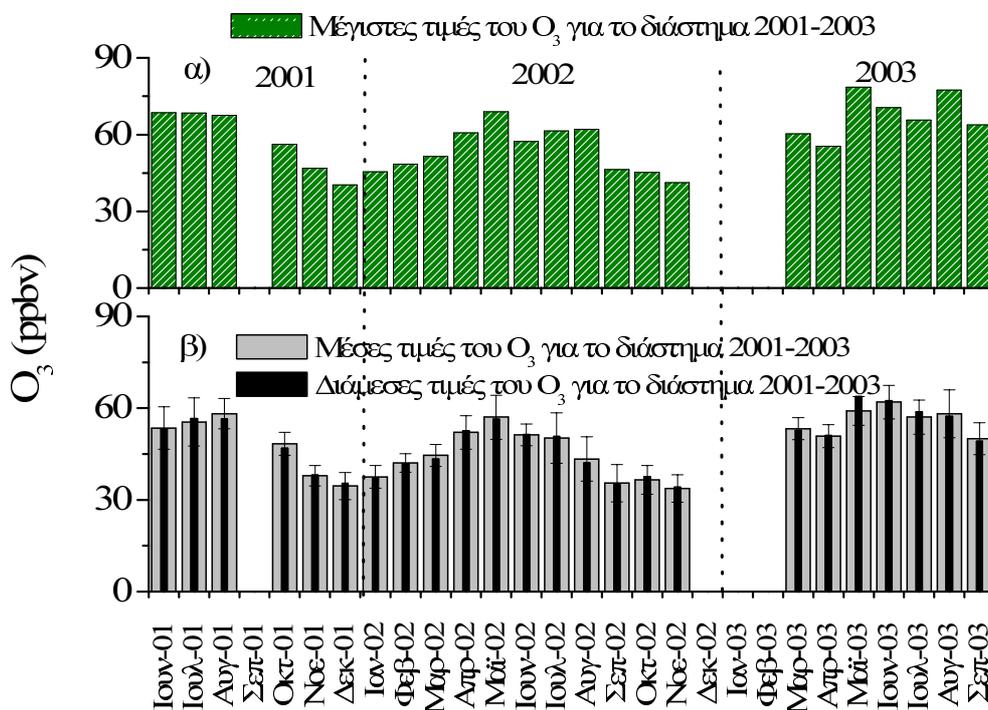


Εικόνα 4.12: Ετήσια διακύμανση των μηνιαίων συγκεντρώσεων του διοξειδίου του αζώτου (μπλε στήλες) και του όζοντος (Γκρι γραμμή). Οι μαύρες μπάρες και η γκρι περιοχή δείχνουν την τυπική απόκλιση των NO₂ και O₃ αντίστοιχα.

Το ενεργό άζωτο -NO_y- υπολογίστηκε να έχει μέση ετησία τιμή ίση με 1.03±0.23 ppbv. Πρέπει να τονιστεί πως το διοξείδιο του αζώτου, σύμφωνα τόσο με παρατηρήσεις κατά τη διάρκεια εντατικής δειγματοληψίας το καλοκαίρι του

2001 –Minos campaign- όσο και από συνεχόμενες μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν σε ετήσια βάση για το διάστημα 2001 – 2003, αποτελεί σημαντικό μέρος (30-40%) των συνολικών οξειδίων του αζώτου.

Το όζον τόσο κατά την περίοδο μετρήσεων των NO₃ (Ιουν 2001 – Οκτ 2003) καθώς και όπως απορρέει από την κλιματολογική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε για την ευρύτερη χρονική περίοδο 1997-2003 (ΚΟΥΝΑΡΑΚΙΣ ET AL., 2002, GERASOPOULOS ET AL., 2005) εμφανίζει σαφή εποχικότητα (εικόνες 4.12 και 4.13).



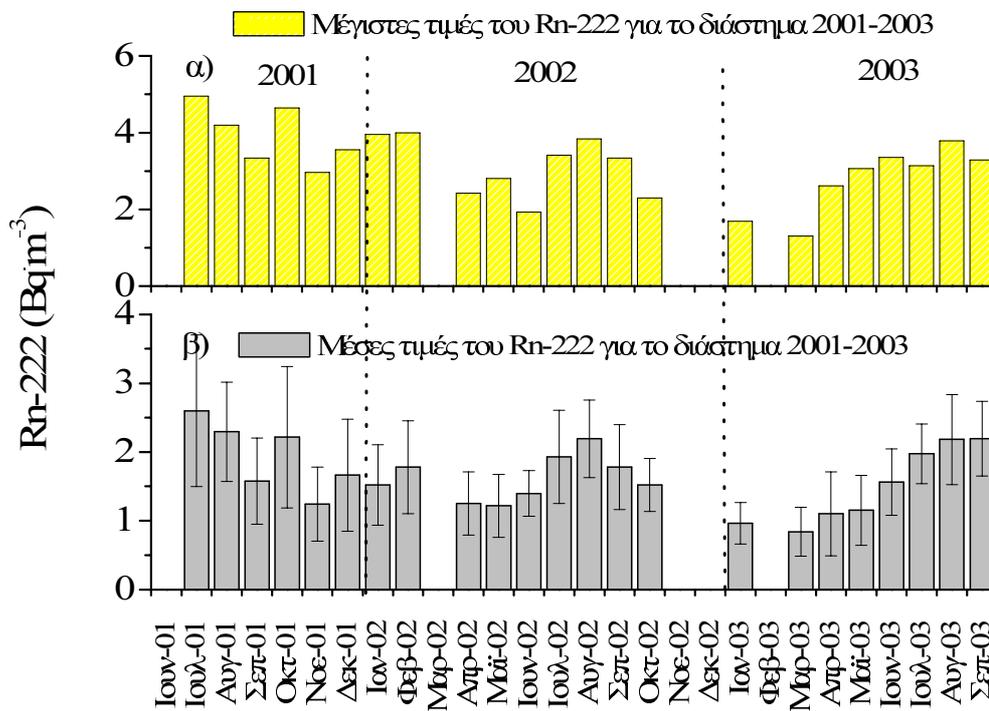
Εικόνα 4.13: Μέγιστες μηνιαίες νυχτερινές τιμές του O₃ (πράσινες κολώνες – γράφημα **α**) σε συνδυασμό με τις μέσες και διάμεσες τιμές του (γκρι και μαύρες κολώνες)(γράφημα **β**). Η μαύρες γραμμές δείχνουν την τυπική απόκλιση των μέσων μετρήσεων.

Αυτή αποδίδεται κυρίως στην μεταφορά του O₃ του ίδιου αλλά και των προδρόμων ενώσεων του από την ηπειρωτική Ευρώπη κατά τους καλοκαιρινούς μήνες που σχετίζεται άμεσα με την αύξηση των ΒΑ-ΒΔ ανέμων. Η μέση ετήσια νυχτερινή τιμή του O₃ υπολογίστηκε στα 48.4±8.8 ppbv με τις πεντάλεπτες τιμές του να κυμαίνονται από τα 22.9 μέχρι και τα 83.4 ppbv.

Τα αποτελέσματα αυτά και η συμμεταβλητότητα των ετήσιων κύκλων των NO₂ και O₃ σε σχέση με τον ετήσιο κύκλο των NO₃ δίνουν ένα πρώτο συμπέρασμα πως οι νιτρικές ρίζες βρίσκονται σε ένα σύστημα το οποίου οι

αλληλεπιδράσεις τόσο από χημικής πλευράς όσο και από κλιματολογικής χρήζει ιδιαίτερης προσοχής.

Εκτός από τις ενώσεις NO₂, NO₃ και O₃ μετρήθηκε η μηνιαία και εποχιακή διακύμανση του Ραδονίου-222 (εικόνα 4.14). Το Ραδόνιο-222, όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 3, αποτελεί μια ραδιενεργή ένωση που απελευθερώνεται από το έδαφος και έχει χρόνο ζωής περίπου 3 μέρες. Υψηλές τιμές ραδονίου υποδεικνύουν αυξημένη ηπειρωτική επίδραση στις αέριες μάζες ενώ πολύ χαμηλές τιμές συνδέονται με θαλάσσια επίδραση ή επίδραση από τα ψηλότερα στρώματα της ατμόσφαιρας.

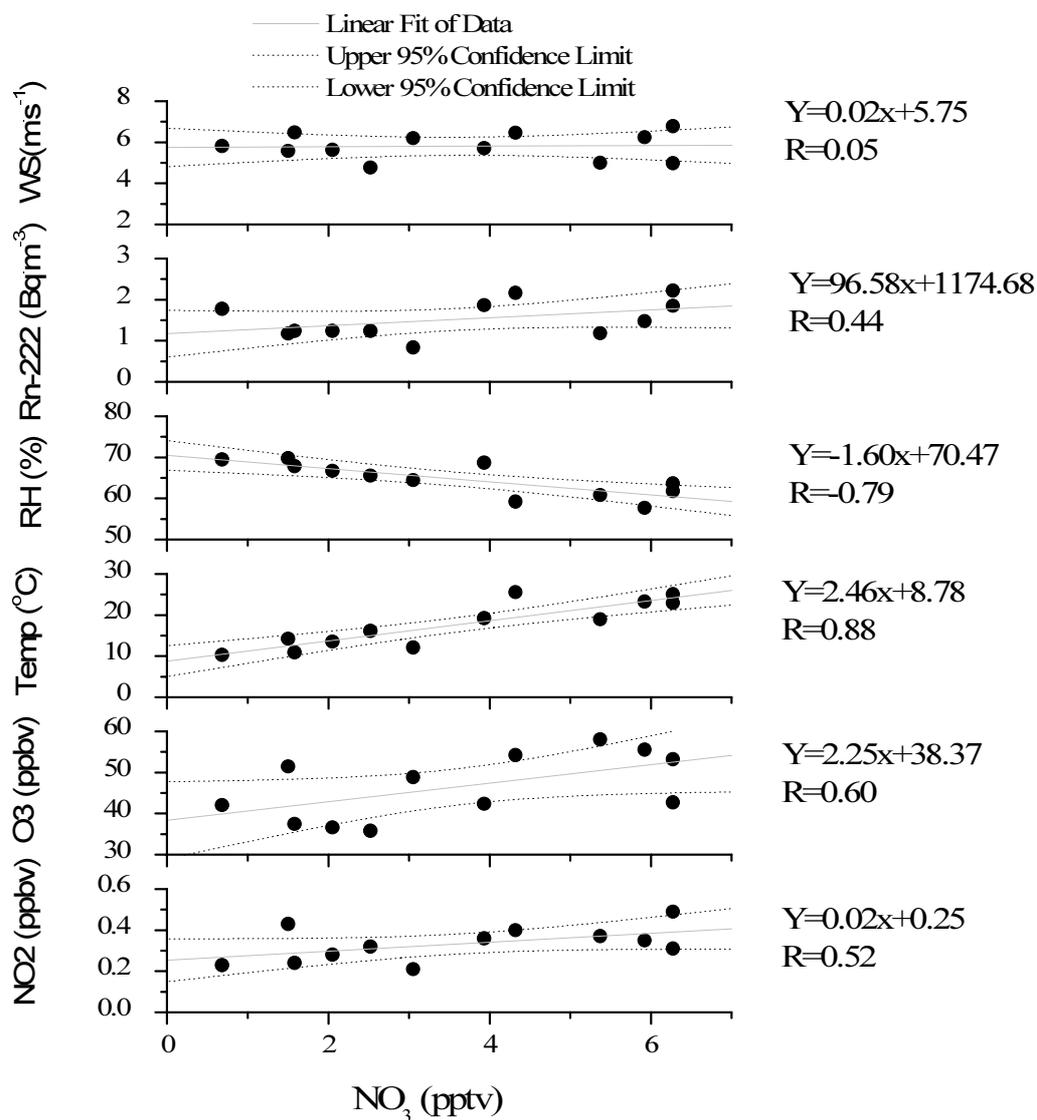


Εικόνα 4.14: Μέγιστες μηνιαίες τιμές του ²²²Rn τους (κίτρινες κολώνες – γράφημα **α**) σε συνδυασμό με τις μέσες τιμές του (γκρι κολώνες)(γράφημα **β**). Η μαύρες γραμμές δείχνουν την τυπική απόκλιση των μέσων μετρήσεων.

Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα αυτό το Ραδόνιο εμφανίζει εποχιακή διακύμανση. Οι μέσες μηνιαίες τιμές του κυμαίνονται από 1.0 έως 2.6 Bq·m⁻³ ενώ οι μέγιστες παρατηρηθείσες τιμές προσέγγισαν τα 5Bq·m⁻³. Η μέγιστη τιμή παρατηρήθηκε το καλοκαίρι του 2001 το οποίο χαρακτηρίστηκε από πολύ έντονους και συνεχόμενους βόρειους ανέμους.

4.4 Συσχετίσεις των δεδομένων σε εποχιακή/ετήσια βάση.

Τα δεδομένα αναλύθηκαν σε σχέση με την συσχέτιση των NO_3 με τις χημικές ενώσεις αλλά και τις μετεωρολογικές παραμέτρους που μετρήθηκαν. Συσχετίζοντας τις μέσες μηνιαίες τιμές, προέκυψαν οι γραμμικές εξισώσεις που παρουσιάζονται στην εικόνα 4.15.



Εικόνα 4.15: Η γκρι γραμμή δείχνει την γραμμικότητα που παρουσιάστηκε ανάμεσα στις μηνιαίες τιμές των NO_3 σε σχέση με τα: NO_2 , O_3 , T, RH, Rn-222, ws. Οι διακεκομμένες μαύρες γραμμές αντιστοιχούν στον 95% δείκτη εμπιστοσύνης των συσχετίσεων τους.

Όπως φαίνεται οι μελετηθείσες χημικές ενώσεις, η θερμοκρασία και το Ραδόνιο συσχετίζονται θετικά με τις νιτρικές ρίζες ενώ η σχετική υγρασία αρνητικά. Η ταχύτητα του ανέμου δεν έδειξε κάποια χαρακτηριστική κλίση συναρτήσεως των NO_3 ούτε και συσχέτιση με αυτά.

Την καλύτερη συσχέτιση με τις ρίζες NO_3 την παρουσίασαν η θερμοκρασία και η σχετική υγρασία με δείκτη συνάφειας (R) 0.88 και 0.79 αντίστοιχα. Το διοξείδιο του αζώτου και το όζον, πρόδρομες ενώσεις για τον σχηματισμό των NO_3 και το Ραδόνιο, παρουσίασαν γραμμική συσχέτιση με τις ρίζες NO_3 της οποίας ο δείκτης συνάφειας κυμάνθηκε από 0.44-0.60.

Εδώ πρέπει να τονίσουμε την εποχικότητα των μελετηθέντων παραμέτρων, χημικών ή μετεωρολογικών καθόσον οι συσχετίσεις που παρουσιάστηκαν βασίζονται σε μέσες τιμές. Σε τι βαθμό λοιπόν αυτές οφείλονται στην εποχιακή διακύμανση διαφόρων παραμέτρων και σε τι βαθμό σε πραγματική συσχέτιση/εξάρτηση των τιμών χρειάζεται περαιτέρω διερεύνηση.

4.5 Ημερήσιες διακυμάνσεις των μετεωρολογικών και χημικών παραμέτρων.

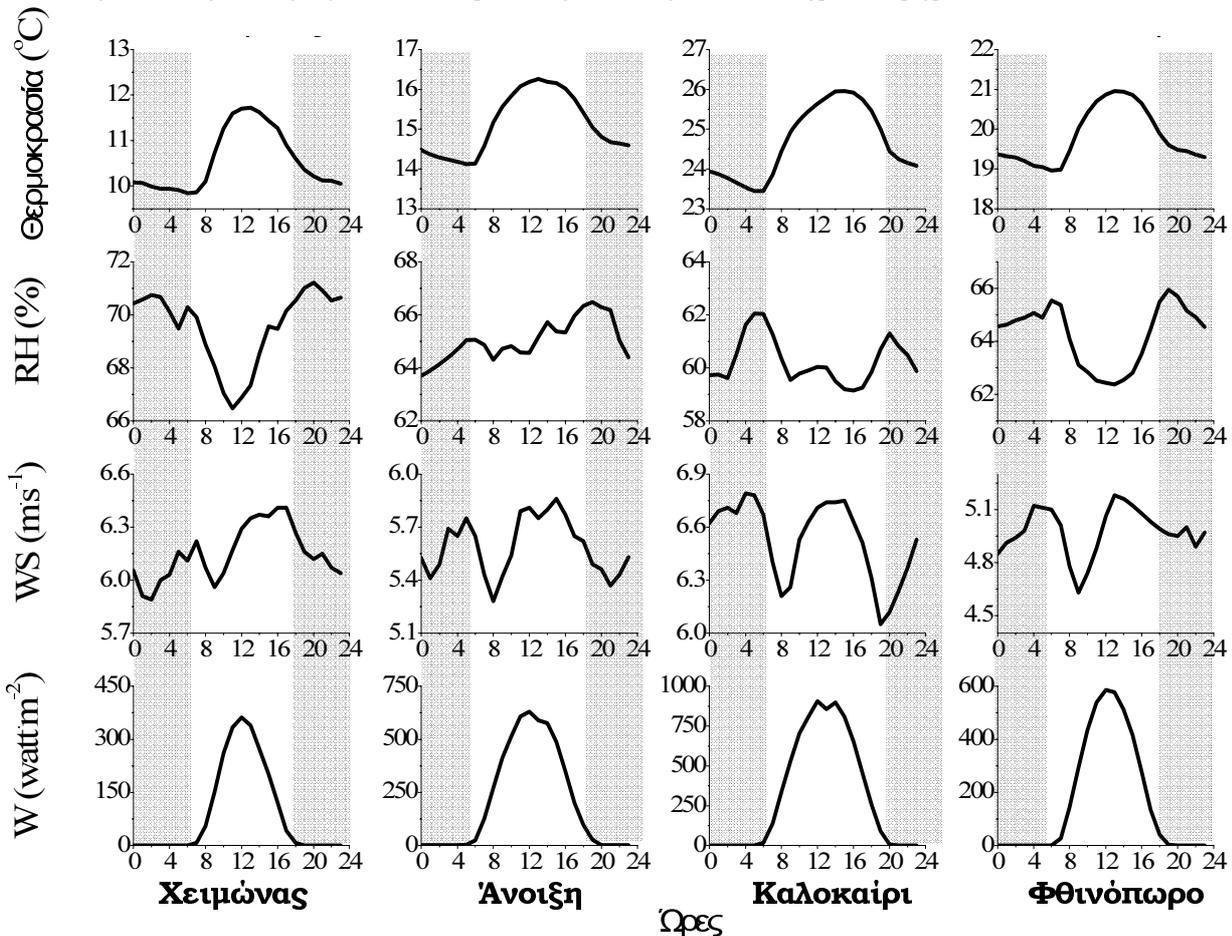
Για την διερεύνηση των παραπάνω δύο πιθανοτήτων οι χημικές ενώσεις και οι μετεωρολογικές παράμετροι που αναφέρθηκαν στις §4.2 και §4.3 αναλύθηκαν πέρα από την εποχιακή τους διακύμανση τους και σε 24ωρη εποχιακή βάση. Σε γενικές γραμμές οι παράμετροι αυτοί εμφανίζουν κοινές τάσεις ανεξαρτήτως περιόδου (εικόνα 4.16α και 4.16β) παρόλο που τα επίπεδα τους διαφέρουν (βλ. τον y άξονα κάθε διαγράμματος για τις 4 εποχές). Πιο συγκεκριμένα η μέση θερμοκρασία ανά εποχή αυξάνει με την ανατολή του ηλίου και παρουσιάζει μέγιστο γύρω στο μεσημέρι που μετατοπίζεται χρονικά αναλόγως την εποχή μέτρησης. Κατόπιν ακολουθεί μια προοδευτική μείωση της θερμοκρασίας μέχρι την ανατολή του ηλίου.

Η σχετική υγρασία έχει αντίθετη συμπεριφορά με την θερμοκρασία, με την ελάχιστη τιμή της να σημειώνεται κατά την διάρκεια του μεσημεριού. Εξαιρέση αποτελεί η άνοιξη κατά την οποία παρατηρήθηκε μια ομαλοποιημένη ανοδική τάση από τα μεσάνυχτα και κατά τη διάρκεια της μέρας ως την αρχή της νύχτας με απότομη μείωση κατά τις πρώτες ώρες της.

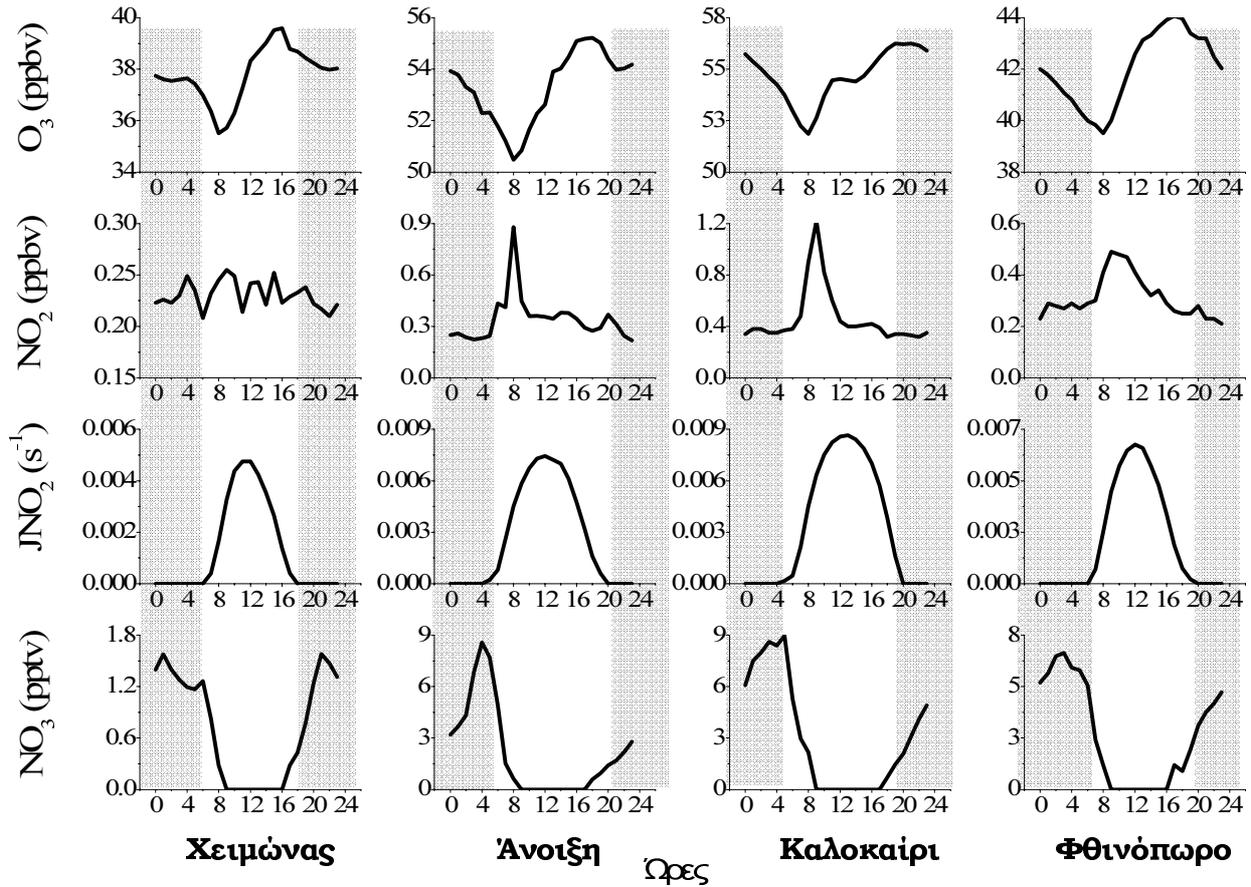
Η ταχύτητα του ανέμου εμφανίζει χαρακτηριστική ημερήσια μεταβολή. Την νύχτα αυξάνει μέχρι τις 4:00 το πρωί. Έπειτα παρουσιάζει μείωση μέχρι τις 8-9:00 το πρωί ενώ μετά αυξάνεται παράλληλα με την έναρξη της ηλιοφάνειας. Το μέγιστο παρατηρείται μεταξύ 11:00 και 16:00. Μια παρόμοια πτώση και άνοδος διαφαίνεται τις ώρες που ακολουθούν με την ελάχιστη τιμή να ακολουθεί την δύση του ηλίου. Η εξήγηση του κύκλου απορρέει από την μικροκλιματολογία της περιοχής χαρακτηριζόμενη κυρίως από την θαλάσσια και χερσαία αύρα (δημιουργία ανοδικών και καθοδικών ανέμων λόγω διαφορετικής πίεσεως εξαιτίας της μεταβολής της θερμοκρασίας στην ξηρά και την θάλασσα).

Η ημερήσια μεταβολή της ηλιακής ακτινοβολίας (W) αλλά και της φωτοδιάσπασης του NO₂ (JNO₂) χρησιμοποιήθηκε για την διαφοροποίηση των ημερησίων και νυχτερινών ωρών. Έτσι η διάρκεια της νύκτας προσδιορίστηκε σε 13-14 ώρες το χειμώνα, 11 την άνοιξη, 10 το καλοκαίρι και 11-12 το φθινόπωρο. Η μέγιστη τιμή της ηλιακής ακτινοβολίας μετατίθεται κατά μια ώρα από τον χειμώνα προς την άνοιξη, κατά μια επιπλέον ώρα το καλοκαίρι ενώ το φθινόπωρο το μέγιστο ταυτίζεται χρονικά με αυτό της άνοιξης.

α)



β)



Εικόνα 4.16: Μέσες εποχιακές - τοπικές 24ώρες διακυμάνσεις (α) των μετεωρολογικών παραμέτρων (Θερμοκρασία: T , RH , WS , W) και (β) χημικών ενώσεων (O_3 , NO_2 , JNO_2 , NO_3) στην περιοχή της Φινοκαλίας (οι σκιασμένες περιοχές δείχνουν τις νυχτερινές ώρες). Προσοχή πρέπει να δοθεί στη διαφορά στις κλίμακες ανά εποχή.

Η μελέτη των χημικών ενώσεων άμεσου ενδιαφέροντος (NO_2 , O_3 , και NO_3) σε 24ωρη εποχιακή βάση (εικόνα 4.16β) δείχνει ότι το όζον κατά τη διάρκεια και των 4 εποχών εμφανίζει την ίδια τάση παρόλο που οι μέσες τιμές του είναι διαφορετικές ανάλογα με την εποχή. Συνοπτικά, με την ανατολή του ηλίου παρατηρείται αύξηση όζοντος μέχρι το απόγευμα οπότε και λαμβάνει την μέγιστη τιμή του. Έπειτα μειώνεται συνεχώς μέχρι να φτάσει τις βραδυνές τιμές του. Η αυξομείωση αυτή αποδίδεται σε διάφορους παράγοντες όπως η μεταβολή στην ένταση του ανέμου και συνεπώς της μεταφοράς ρύπων (GERASOPOULOS ET AL., 2005α) και η τοπική φωτοχημεία (αύξηση της ηλιακής ακτινοβολίας ευνοεί την δημιουργία όζοντος μέσω της αντίδρασης ατομικού και μοριακού οξυγόνου).

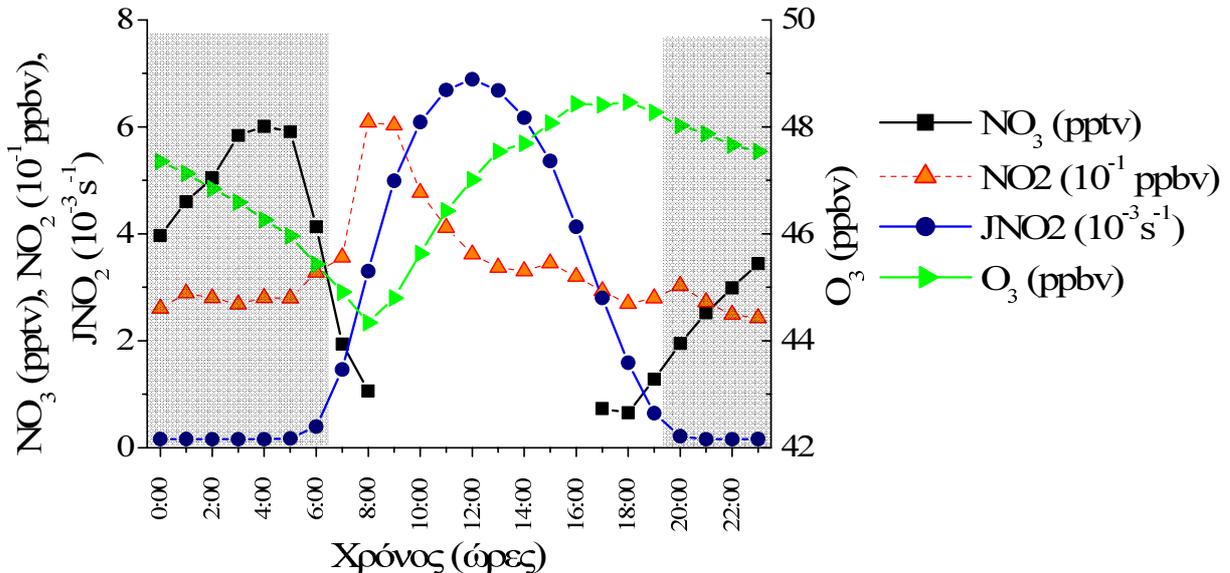
Το διοξείδιο του αζώτου την άνοιξη μέχρι και το φθινόπωρο δεν εμφανίζει έντονες μεταβολές πέρα από την μεγάλη αύξηση του τις πρώτες πρωινές ώρες

ακολουθούμενη από σχετικά γρήγορη πτώση προφανώς λόγω του μετασχηματισμού του σε άλλες NO_y ενώσεις όπως το νιτρικό οξύ και το περοξυακέτυλο νιτρίλιο. Η πρωινή αυτή αύξηση σχετίζεται με τη διάσπαση του νυκτερινού θαλάσσιου στρώματος ανάμειξης (*Nocturnal Marine Boundary Layer: NMBL*). Οι ρυπασμένες αέριες μάζες που βρίσκονται πάνω από το NMBL, εισέρχονται σε αυτό κατά τη διάσπαση του, η οποία και σηματοδοτείται από την άνοδο της θερμοκρασίας (TRAINER ET AL., 1987, TRAINER ET AL., 1993). Το χειμώνα δεν παρατηρείται η μεγάλη αυτή πρωινή αύξηση στο λόγο ανάμειξης του NO_2 πιθανότατα λόγω χαμηλότερων θερμοκρασιακών μεταβολών οι οποίες έχουν σαν αποτέλεσμα τη μικρή μεταβολή του MBL της ατμόσφαιρας. Παράλληλα τα επίπεδα του NO_2 την εποχή αυτή είναι αρκετά χαμηλότερα από αυτά άλλων εποχών κυρίως επειδή τις άλλες εποχές οι άνεμοι χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερο ποσοστό βόρειας προέλευσης.

Οι νιτρικές ρίζες εμφανίζονται αποκλειστικά την διάρκεια της νύχτας με την μέγιστη τιμή τους να παρατηρείται το διάστημα 2:00 με 5:00 το πρωί όπως φαίνεται και από τα πειραματικά αποτελέσματα όπου παρατηρείται αντίστροφη συσχέτιση τόσο με τη σταθερά φωτοδιάσπασης όσο και με την ηλιακή ακτινοβολία (εικόνα 4.16). Παρουσία φωτός ($W > 0$) οι NO_3 ρίζες φωτοδιασπώνται ενώ επιπλέον αντιδρούν με το ατμοσφαιρικό NO προς σχηματισμό NO_2 . Στο διάγραμμα που ακολουθεί (4.17) παρουσιάζεται η μέση ετήσια 24ωρη μεταβολή των νιτρικών ριζών παράλληλα με αυτές της σταθεράς φωτοδιάσπασης, του διοξειδίου του αζώτου, σε σχέση με τη σταθερά φωτοδιάσπασης του διοξειδίου του αζώτου, του όζοντος και του NO_2 . Παρατηρείται ότι:

1. Η έστω και μικρή αύξηση του JNO_2 σηματοδοτεί την μείωση των NO_3 ενώ η μείωση του συνοδεύεται από την αύξηση των NO_3 .
2. Τα επίπεδα του NO_2 αυξομειώνονται κατά τη διάρκεια της νύχτας. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το διοξείδιο του αζώτου διαδραματίζει διπλό ρόλο και μάλιστα αντικρουόμενο στη χημεία των νιτρικών ριζών. Από τη μία αποτελεί πρόδρομη ένωση για τη δημιουργία τους (μαζί με το O_3). Από την άλλη συντελεί στην απομάκρυνση τους αντιδρώντας μαζί τους προς σχηματισμού πεντοξειδίου του αζώτου. Η μεγάλη αύξηση του NO_2 που παρατηρείται στις 8:00 το πρωί (με ταυτόχρονη μείωση του όζοντος) οφείλεται στην προαναφερόμενη μεταβολή στο NMBL.
3. Η μείωση που παρατηρείται στο όζον στο τέλος της ημέρας παράλληλα με την αύξηση των νιτρικών ριζών πρέπει να εξεταστεί προσεκτικά γιατί αφενώς

η καταστροφή του όζοντος οδηγεί στην δημιουργία NO_3 αφετέρου τη νύχτα καταναλώνεται κυρίως μέσω της εναπόθεσης του (GERASOPOULOS ET AL., 2005b). Συνεπώς η παρατηρούμενη αυτή μείωση στο όζον είναι πιθανότερο να οφείλεται στην εναπόθεση του παρά στη χημική κατανάλωση του από το NO_2 προς σχηματισμό NO_3 .

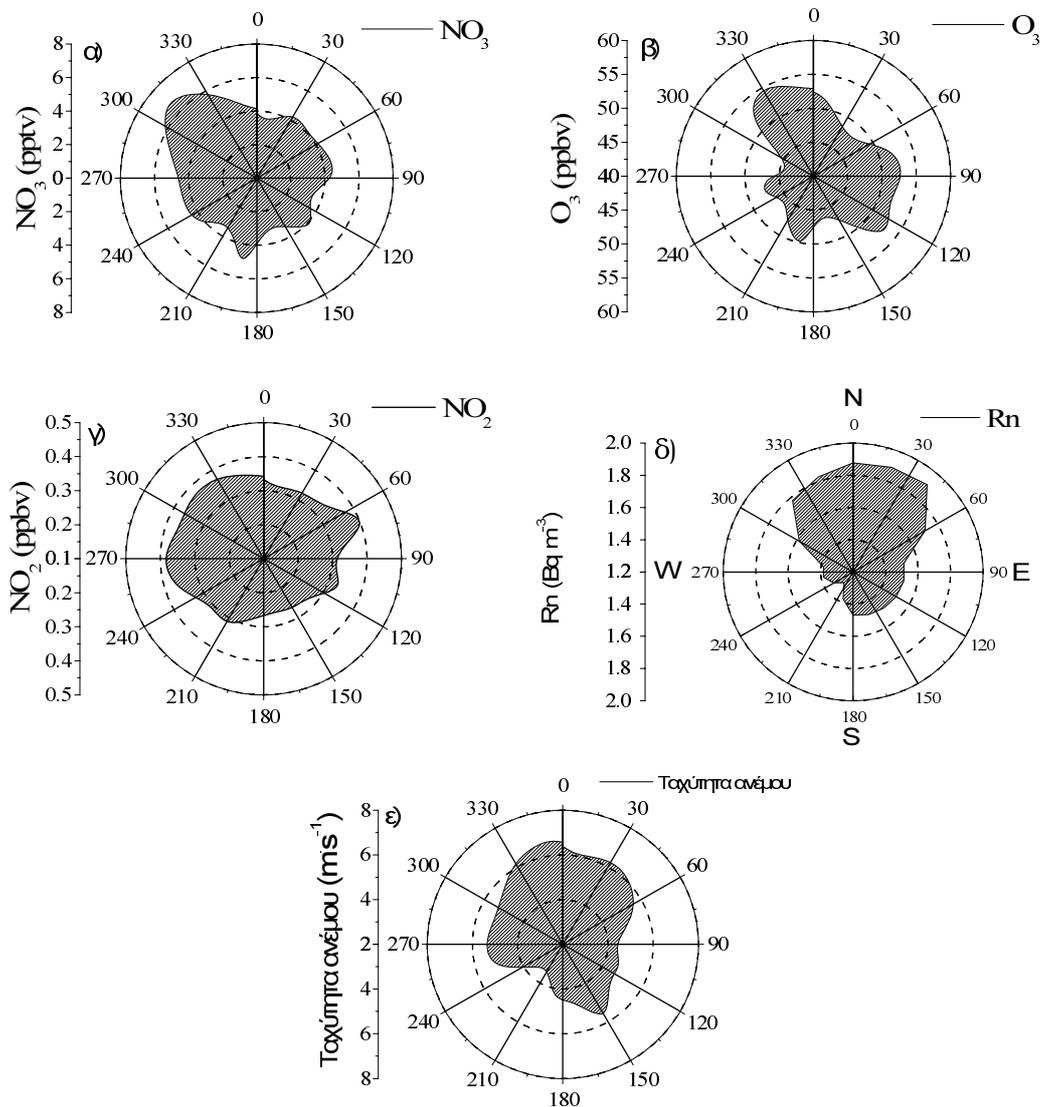


Εικόνα 4.17: Μέση ετήσια 24ωρη μεταβολή των νιτρικών ριζών (τετράγωνα) της φωτοδιάσπασης του NO_2 (κύκλοι), και του λόγου ανάμειξης του NO_2 (τρίγωνα). Στον άξονα στα δεξιά του διαγράμματος παρουσιάζεται η μέση ετήσια 24ωρη διακύμανση του όζοντος (πλάγια τρίγωνα). Οι σκιασμένες περιοχές δείχνουν τις νυκτερινές ώρες.

4.6 Ανάλυση των μετρήσεων σε συνάρτηση με την κλιματολογία της περιοχής.

4.6.1 Συσχέτιση των μετρήσεων με την διεύθυνση του ανέμου και τις οπισθοπορείες των αέριων μαζών.

Για να μελετηθεί η σπουδαιότητα της ταυτόχρονης διακύμανσης της διεύθυνσης του ανέμου σε σχέση με τα μετεωρολογικά και χημικά δεδομένα σχεδιάστηκαν τα αντίστοιχα ροδογράμματα που παρουσιάζονται στην εικόνα 4.18. Τα διαγράμματα αυτά πρέπει να ερμηνευτούν συμπληρωματικά με τις διάφορες πηγές προέλευσης των ανέμων που παρουσιάστηκαν στην εικόνα 4.2.

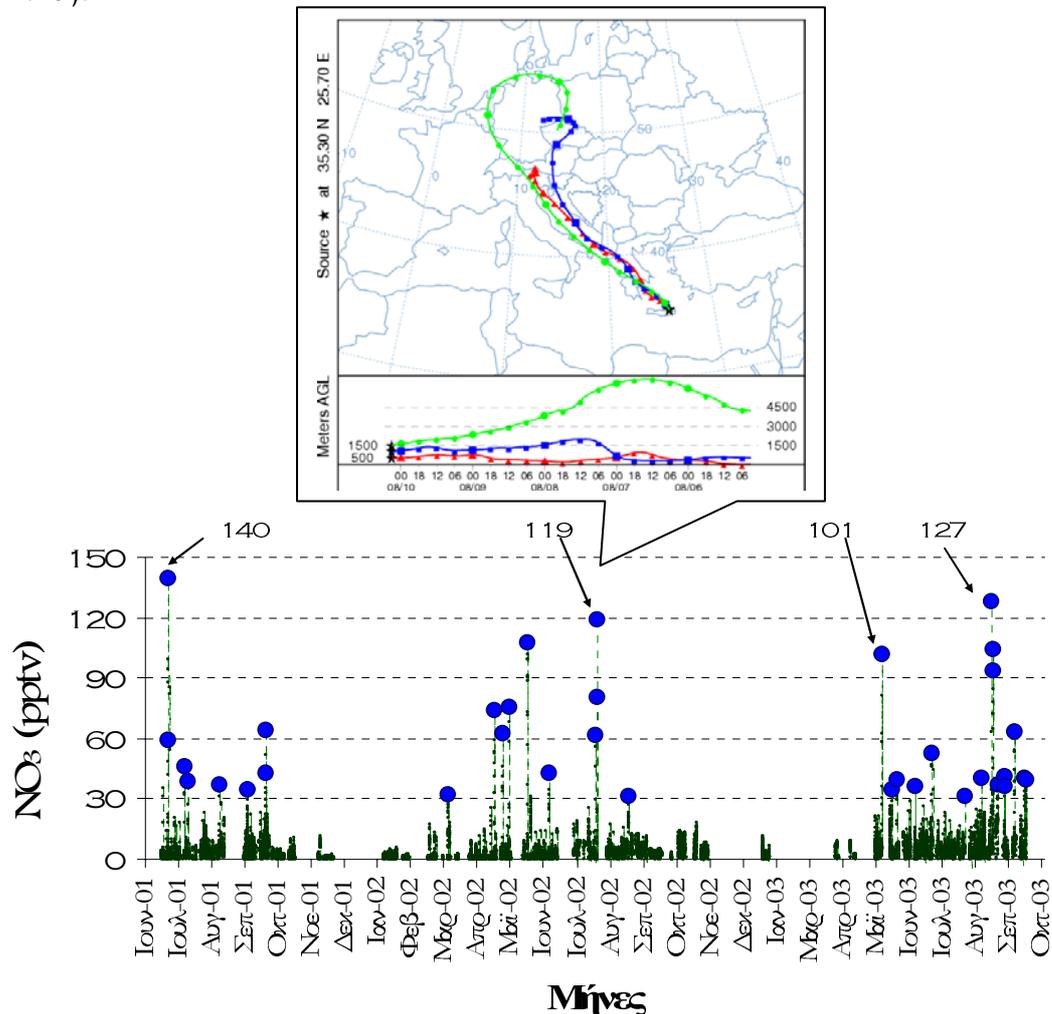


Εικόνα 4.18(α-ε) : Διακυμάνσεις της διεύθυνσης του ανέμου παράλληλα με αυτές α) των νιτρικών ριζών, β) του όζοντος, γ) του διοξειδίου του αζώτου δ) του Ραδονίου και ε) της ταχύτητας του ανέμου.

Τα παραπάνω ροδογράμματα δίνουν την μέση τιμή όλων των παραμέτρων που αναλύονται (πχ οι νιτρικές ριζές), ανά μεταβολή 5 μοιρών διεύθυνσης ανέμου (από 0-360 μοίρες). Όπως φαίνεται από την εικόνα 4.18α οι νιτρικές ριζές εμφανίζουν λόγο ανάμειξης μέχρι και δύο φορές μεγαλύτερο όταν οι αέριες μάζες έχουν βορειοδυτική πορεία σε σχέση με άλλες κατευθύνσεις.

Για την καλύτερη εκτίμηση της επίδρασης του ανέμου στην μεταβολή του λόγου ανάμειξης των νιτρικών ριζών διεξήχθη ξεχωριστή ανάλυση των αντίστροφων πορειών των αέριων μαζών που περνούσαν πάνω από τον σταθμό,

όλων των περιπτώσεων εκείνων στις οποίες οι NO₃ ρίζες είχαν τιμή μεγαλύτερη των 30 pptv. Εντοπίστηκαν συνολικά 32 περιπτώσεις την περίοδο 2001-2003 που είχαν κορυφές τιμές NO₃ που ξεπερνούσαν το προαναφερθέν όριο (εικόνα 4.19).



Εικόνα 4.19: Στο κάτω μέρος της εικόνας παρουσιάζονται οι μετρήσεις των νιτρικών ριζών κατά το διάστημα 2001-2003 στην οποία έχουν σημειωθεί (μπλε κύκλοι) οι περιπτώσεις που οι τιμές τους ξεπερνούσαν τα 30 pptv. Στο πάνω μέρος της εικόνας εμφανίζεται η ανάλυση της οπισθοπορείας των αέριων μαζών (διάρκειας 5 ημερών) για μία εξ αυτών σύμφωνα με την οποία οι άνεμοι διέρχονται από την περιοχή της Αττικής.

Η ανάλυση όλων των επιμέρους κορυφών έδειξε πως ένα μεγάλο ποσοστό (90%) αυτών συσχετίζεται με βόρειους ανέμους των οποίων η δράση μπορεί να είναι άμεση ή έμμεση ανάλογα το ύψος από το οποίο προσεγγίζουν το σταθμό (§4.7). Οι υπόλοιπες περιπτώσεις προερχόταν από ανέμους που είχαν τοπική και μικτή προέλευση. Η μέση τιμή ανά τομέα/προέλευση των τιμών των νιτρικών ριζών που υπερβαίνουν τα 30 pptv ήταν 64 ± 37 pptv για τους

βόρειοδυτικούς, 50 ± 38 pptv για τους βόρειους, 55 ± 24 pptv για τους βορειοανατολικούς και 48 ± 10 pptv για τους τοπικούς και μικτής προέλευσης ανέμους. Από τις τιμές αυτές και την τυπική απόκλιση τους φαίνεται πως η τοπική επίδραση συνδέεται με κορυφές νιτρικών ριζών μικρότερου λόγου ανάμειξης σε σχέση με αυτές που αντιστοιχούν σε μεταφερόμενους ρύπους από την Κεντρική Ευρώπη, τα Βαλκάνια, και την Τουρκία. Από τις μεταφερόμενες μάζες αέρα που διέρχονται από τον σταθμό της Φινοκαλιάς ιδιαίτερης σημασίας είναι οι προερχόμενες από την Αθήνα (περίπτωση της πλειονότητας των βορειοδυτικών ανέμων) κατά τις οποίες οι τιμές των νιτρικών ριζών παρουσιάζουν χαρακτηριστική αύξηση μέχρι και 40%.

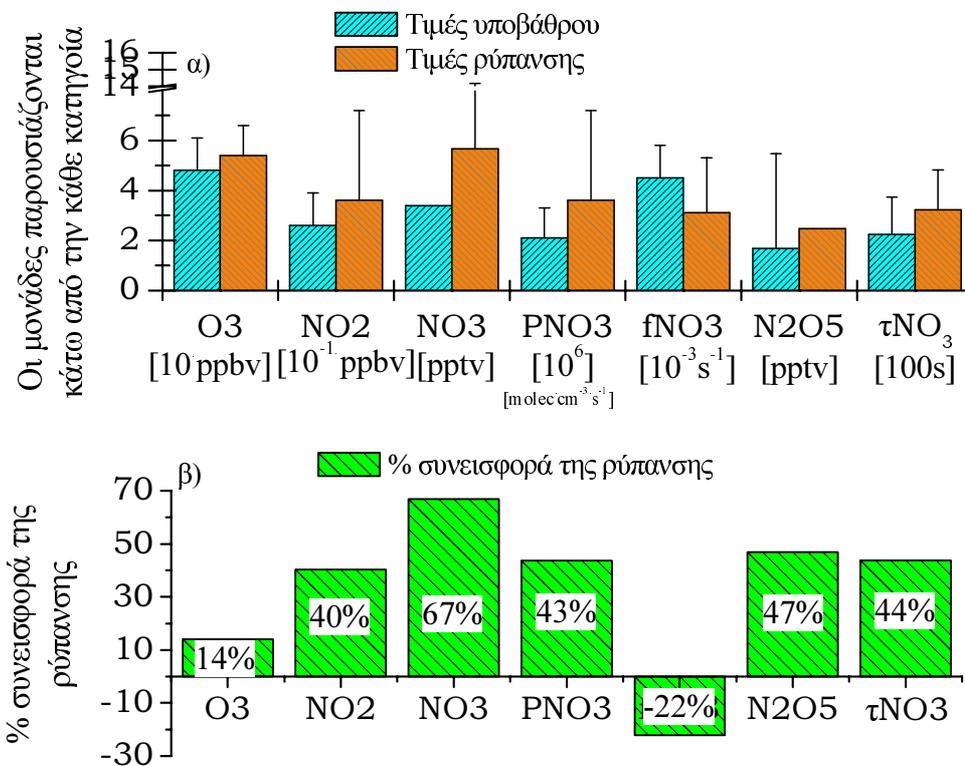
Το όζον όπως φαίνεται και από το σχήμα 4.18β για την συγκεκριμένη περίοδο των μετρήσεων είναι αυξημένο υπό συνθήκες ταυτόσημες με αυτές που αναλύθηκαν για τις νιτρικές ρίζες. Από την άλλη το διοξείδιο του αζώτου δεν εμφάνισε κάποια ιδιαίτερη τάση (4.18γ) παρόλο που μια σχετικά μικρή διαφοροποίηση της τάξης των 100 pptv συνδέεται με ανέμους που διέρχονται από την Ιταλία, την Ελλάδα και την Τουρκία.

Για την πειραματική πιστοποίηση της ηπειρωτικής προέλευσης των αερίων μαζών έγιναν μετρήσεις Ραδονίου-222 με χρονικό βήμα δύο ωρών. Η ομαδοποίηση των τιμών του Ραδονίου σε σχέση με την διεύθυνση ανέμου (ροδόγραμμα 4.18δ) έδειξε πως οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις του παρατηρήθηκαν οφείλονταν σε βόρειας προέλευσης ανέμους.

Τέλος η ίδια ανάλυση διεξήχθη και για την ταχύτητα του ανέμου. Ακόμα και αυτός ο παράγοντας συσχετίζεται θετικά με την ύπαρξη βοριάδων γεγονός που ενισχύει τα όσα ήδη έχουν γραφτεί για μεταφερόμενη ρύπανση στην περιοχή. Η μέση τιμή της ταχύτητας του ανέμου ξεπερνάει τα $6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ κάτω από τις συνθήκες αυτές. Η τιμή αυτή αντιστοιχεί σε περίπου $22 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ ή καλύτερα σε $520 \text{ km} \cdot \text{d}^{-1}$. Λαμβάνοντας υπόψη πως ο χρόνος ζωής αρκετών ρυπαντών στην ατμόσφαιρα είναι της τάξης των ημερών γίνεται κατανοητό πως η ταχύτητα αυτή του ανέμου αρκεί για να οδηγήσει τους ρυπαντές αυτούς (πχ όζον, περοξυακέτυλο-νιτρίλιο) από την ηπειρωτική Ευρώπη και Ελλάδα στην περιοχή.

4.6.2 Επίδραση των συνθηκών υποβάθρου και ρύπανσης στα επίπεδα του όζοντος, του διοξειδίου του αζώτου και των νιτρικών ριζών αλλά και σχετικών παραμέτρων τους.

Από όλα τα παραπάνω υπολογίζονται οι χαρακτηριστικές μέσες νυχτερινές τιμές των NO_3 , NO_2 , O_3 αλλά και των ιδιοτήτων και ενώσεων που σχετίζονται με τα NO_3 όπως ο ρυθμός παραγωγής των νιτρικών (P_{NO_3}), ο ρυθμός αποικοδόμησης τους (f_{NO_3}) και το πεντοξείδιο του αζώτου σε συνθήκες επιπέδων υποβάθρου (απουσία ρύπων – προέλευση αέριων μαζών από τη θάλασσα) και σε συνθήκες μεταφοράς ρύπανσης (Εικόνα 4.20). Για τις τρεις τελευταίες παραμέτρους δίνονται επεξηγήσεις και εκτενή αναφορά στο υποκεφάλαιο 4.9.



Εικόνα 4.20: Το διάγραμμα (α) απεικονίζει τα επίπεδα των τιμών των O_3 , NO_2 , NO_3 , P_{NO_3} , f_{NO_3} , N_2O_5 και τ_{NO_3} τόσο σε συνθήκες υποβάθρου (γαλάζιες κολώνες) όσο και σε ρυπασμένες συνθήκες (πορτοκαλί κολώνες). Το διάγραμμα (β) δείχνει την σχετική συνεισφορά (%) της ρύπανσης των τιμών του διαγράμματος (α) σε σχέση με τις συνθήκες υποβάθρου.

Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα αυτό, οι ρυπασμένες μάζες αέρα (κριτήριο επιλογής των οποίων αποτελεί η διέλευση τους από ρυπασμένες περιοχές όπως είναι για παράδειγμα η κεντρική Ευρώπη) είναι επιβαρυνμένες στις υπό μελέτη ενώσεις σε σχέση με τις αντίστοιχες υπό συνθήκες υποβάθρου

(όταν οι άνεμοι έχουν μόνο θαλάσσια προέλευση). Έτσι κατά μέση τιμή το όζον παρουσίαζε αύξηση 14%, το NO₂ 40%, και οι νιτρικές ρίζες 67% σε ρυπασμένες αέριες μάζες σε σχέση με τις τιμές υποβάθρου.

Οι υπόλοιπες παράμετροι αναφέρονται στα αντίστοιχα εδάφια της §4.9.

4.7 Συνεισφορά της χημείας και της μετεωρολογίας στα επεισόδια υψηλών επιπέδων NO₃

Για την διασαφήνιση των παραγόντων και των εμπλεκόμενων (μηχανισμών) διεργασιών που επιδρούν στη μεταβολή των παρατηρούμενων επιπέδων των νιτρικών ριζών στο στρώμα ανάμειξης της ατμόσφαιρας της περιοχής επιλέχθηκαν να αναλυθούν δύο περιπτώσεις κατά τις οποίες οι συγκεντρώσεις των νιτρικών ριζών ήταν αυξημένες.

Περιστατικό 1: Εισροή αερίων μαζών από ψηλότερα στρώματα της ατμόσφαιρας (intrusion) (εικόνα 4.21)

Ημερομηνία: 4-5/6/2002

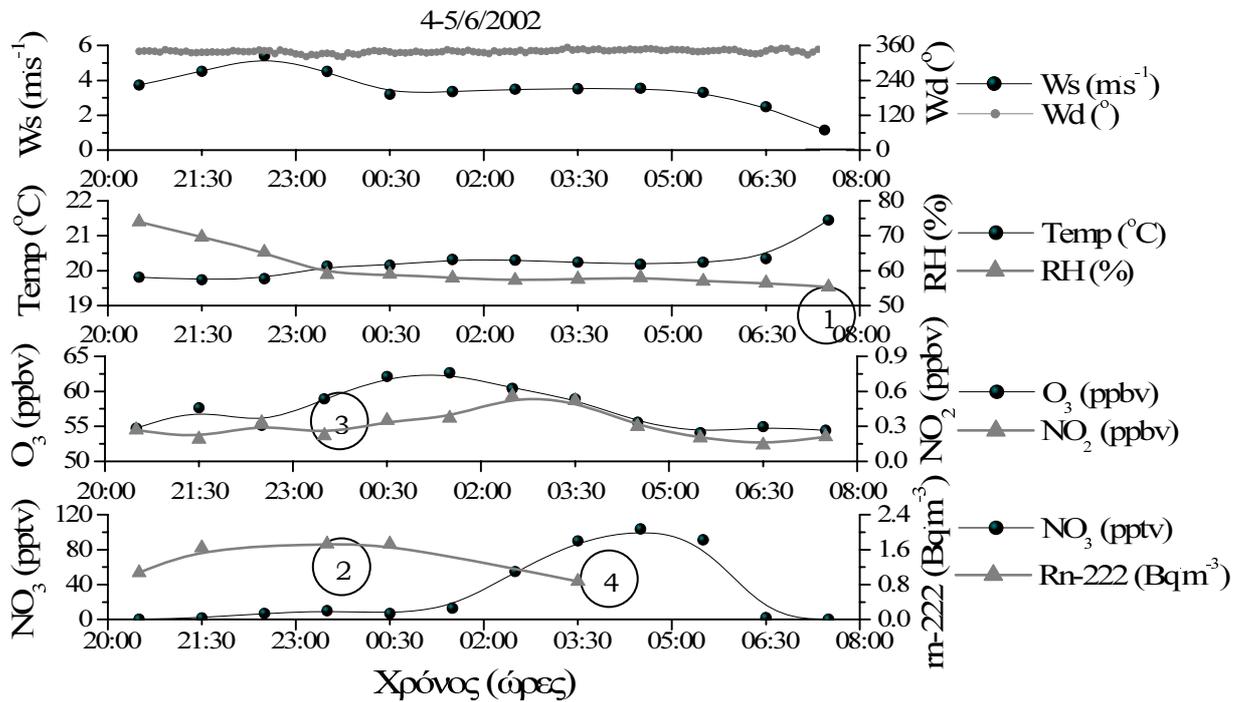
Μέγιστη ωριαία τιμή νιτρικών ριζών: 104ppbv

Η περίπτωση αυτή είναι μια κλασική περίπτωση εισροής σχετικά ξηρών αερίων μαζών από ψηλά πλούσιων σε O₃ και φτωχών σε ηπειρωτικής προέλευσης Ραδόνιο. Όταν μια αέρια μάζα βρίσκεται πάνω από το στρώμα ανάμειξης (στη συγκεκριμένη περίπτωση πάνω από το νυχτερινό θαλάσσιο στρώμα ανάμειξης) και για κάποιο λόγο διεισδύσει σε αυτό (πχ λόγω μεταβολής στην πίεση και στη θερμοκρασία) τότε αυτό έχει σαν επακόλουθα:

1. Την μείωση της σχετικής υγρασίας (από 75 πήγε στο 55%).
2. Την μείωση του Ραδονίου-222 (έπεσε κατά 800mBq·m⁻³).
3. Την αύξηση των επιπέδων του όζοντος (παρατηρήθηκε αύξηση κατά 7ppbv).

Όλες αυτές οι μεταβολές που παρατηρήθηκαν (εικόνα 4.21) σχετίζονται με την καθίζηση μιας αέριας μάζας της ελεύθερης τροπόσφαιρας η οποία λόγω ύψους ήταν πιο ξηρή, πιο πλούσια σε όζον και χαμηλότερης περιεκτικότητας σε Ραδόνιο-222 από την επιφανειακή αέρια μάζα (CARSLAW ET AL., 1997).

Το αντίκτυπο όλων αυτών των μεταβολών είναι η δημιουργία πρόσφορου εδάφους για την αύξηση του ρυθμού παραγωγής των νιτρικών ριζών (αύξηση O₃) και μείωση του ρυθμού αποικοδόμησης τους (μείωση σχετικής υγρασίας, ελαχιστοποίηση των ετερογενών απωλειών (βλ. κεφάλαιο 4.9).



Εικόνα 4.21: (Περίπτωση εισροής αερίων μαζών από την ελεύθερη τροπόσφαιρα) - Λόγοι ανάμειξης των NO₃ (pptv), Rn-222 (Bq·m⁻³), O₃ (ppbv), NO₂ (ppbv) και τα επίπεδα της θερμοκρασίας (°C), σχετικής υγρασίας (RH), ταχύτητας ανέμου (m·s⁻¹) και διεύθυνσης της διεύθυνσης ανέμου (°) την νύχτα 4-5 Ιουνίου 2002. Με τους αριθμημένους κύκλους σημειώνεται η πτώση της σχετικής υγρασίας (1), η μείωση του Ραδονίου-222 (2), η άνοδος του όζοντος (3) και η επακόλουθη άνοδος των νιτρικών ριζών.

Πράγματι όλα τα παραπάνω οδήγησαν στην αύξηση του λόγου ανάμειξης των νιτρικών ριζών από τιμές λίγο μεγαλύτερες του ορίου ανίχνευσης τους στα 105 pptv. Συνεργατικά λειτούργησε και το γεγονός ότι η διεύθυνση του ανέμου παρέμεινε σταθερή (βόρεια) καθόλη τη διάρκεια του περιστατικού. Η καταστροφή τους επήλθε από την έναρξη της φωτοχημείας με την ταυτόχρονη αύξηση του μονοξειδίου του αζώτου (βλ. §5.3.2).

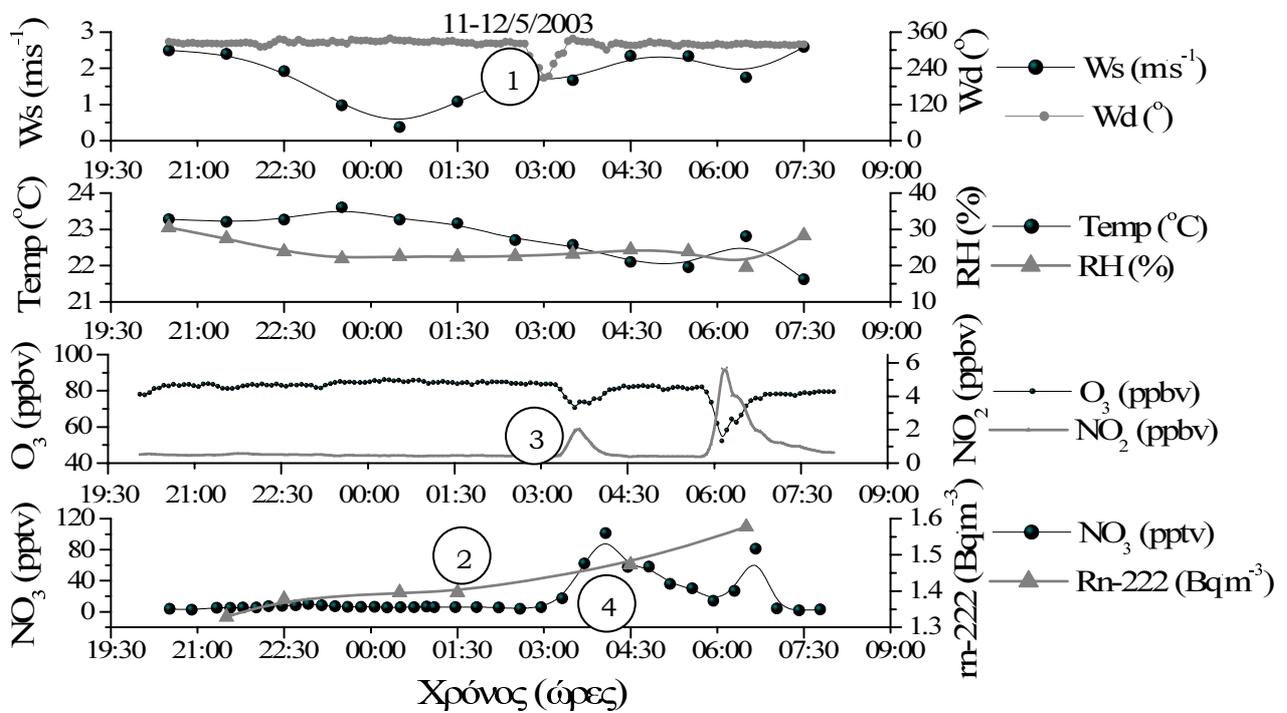
Περιστατικό 2: Έλευση ρυπασμένων αερίων μαζών (εικόνα 4.22)

Ημερομηνία: 11-12/5/2003

Επίπεδα νιτρικών ριζών (μέγιστα): 101 pptv

Η δεύτερη αυτή περίπτωση σχετίζεται με τη μεταφορά αερίων ρύπων από την Ελλάδα και την Κεντρική Ευρώπη. Αντίθετα με την προηγούμενη περίπτωση, η διεύθυνση του ανέμου μεταβάλλεται την ώρα της ανόδου των

νιτρικών ριζών. Έτσι η αρχική αμιγώς θαλάσσια νοτιοδυτική διεύθυνση μετατρέπεται σε βόρεια. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα 1) την άνοδο των επιπέδων του NO₂ από 0.2 σε 6.0 ppbv (βλ. εικόνα 4.22) ενώ 2) η σχετική υγρασία (25%) δεν μεταβλήθηκε γεγονός αντικρουόμενο με την προηγούμενη περίπτωση. Ο κοινός παρονομαστής πάντως ήταν ότι και στις δύο περιπτώσεις η σχετική υγρασία είχε χαμηλή τιμή. 3) Άλλη διαφοροποίηση που ταυτόχρονα αποτέλεσε πιστοποίηση της μεταφοράς αερίων μαζών ηπειρωτικής προέλευσης ήταν η αύξηση των τιμών του Ραδονίου-222. Αυτές οι παρατηρήσεις συνοψίζονται στην εικόνα 4.22. Μάλιστα χαρακτηριστική είναι η βραχεία άνοδος που προκλήθηκε για δεύτερη φορά στις νιτρικές ρίζες λίγο πριν το ξημέρωμα εξαιτίας της δεύτερης απότομης ανόδου του διοξειδίου του αζώτου.



Εικόνα 4.22: (Περίπτωση μεταφοράς ρυπασμένων αερίων μαζών) Λόγοι ανάμειξης των NO₃ (pptv), Rn-222 (Bq·m⁻³), O₃ (ppbv), NO₂ (ppbv) και τα επίπεδα της θερμοκρασίας (°C), σχετικής υγρασίας (RH), ταχύτητας ανέμου (m·s⁻¹) και διακύμανσης της διεύθυνσης ανέμου (°) την νύχτα 11-12 Μαΐου 2003. Με τους αριθμημένους κύκλους σημειώνεται η πτώση της μεταβολή της διεύθυνσης ανέμου (1), η αύξηση του Ραδονίου-222 (2), η μεγάλη άνοδος του διοξειδίου του αζώτου (3) και η επακόλουθη άνοδος των νιτρικών ριζών.

4.8 Στατιστική συσχέτιση ανάμεσα στις νιτρικές ρίζες, τις χημικές παραμέτρους (O_3 , NO_2) και την μετεωρολογία (T , RH , ws , Rn).

Όπως ήδη αναφέρθηκε αρκετοί είναι οι παράγοντες οι οποίοι φαίνεται πως συνδέονται με τα επίπεδα των νιτρικών. Για να διερευνηθεί ο ατομικός ρόλος των παραμέτρων στον καθορισμό των συγκεντρώσεων των νιτρικών ριζών πραγματοποιήθηκε ανάλυση απλής και πολλαπλής παλινδρόμησης (single and multiple regression analysis) στο σύνολο των αποτελεσμάτων. Η ανάλυση αυτή περιορίστηκε μόνο στις νυχτερινές ώρες αφού όπως αναφέρθηκε οι νιτρικές ρίζες έχουν τιμές πάνω του ορίου ανίχνευσης τους μόνο κατά το διάστημα αυτό, και πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα με την μεγαλύτερη δυνατή ανάλυση που αντιστοιχεί σε 11000 τιμές NO_3 . Ξεχωριστή ανάλυση έγινε επίσης έχοντας απομακρύνει, από όσες από τις παραμέτρους ήταν εφικτό και ορθό, τον παράγοντα της εποχικότητας. Ο λόγος είναι πως μια παράμετρος μπορεί να εμφανίζει συμμεταβλητότητα με κάποια άλλη όχι επειδή συνδέεται με αυτή αλλά μέσω της κοινής τους εξάρτησης από μια τρίτη (εποχικότητα πχ λόγω θερμοκρασίας) που τελικά κατευθύνει και τις δύο. Η απομάκρυνση της εποχικότητας έγινε με την μέθοδο των κινούμενων μέσων όρων.

4.8.1 Ανάλυση απλής παλινδρόμησης (Single regression analysis)

Οι συντελεστές συσχετισμού κατέδειξαν: σημαντικό συσχετισμό των νιτρικών ριζών (99% όριο εμπιστοσύνης) με το όζον ($R=0.13$, $N=9845$), το NO_2 ($R=0.21$, $N=8808$), τη θερμοκρασία ($R=0.26$, $N=9737$), τη σχετική υγρασία ($R=-0.18$, $N=9737$) και την ταχύτητα του ανέμου ($R=0.10$, $N=9737$). Μη σημαντικοί συσχετισμοί προέκυψαν με το Rn . Με την αφαίρεση της εποχικότητας τόσο από το όζον όσο και από την θερμοκρασία οι υπολογιζόμενοι συντελεστές συσχετισμού με το NO_3 μειώθηκαν αρκετά (0.08 και 0.17, αντίστοιχα) εξακολουθώντας ωστόσο να είναι σημαντικοί στο 99% επίπεδο εμπιστοσύνης, γεγονός που καταδεικνύει τον ρόλο της κοινής τους εποχικότητας με τις νιτρικές ρίζες.

Εν κατακλείδι, τα αποτελέσματα της ανάλυσης απλής παλινδρόμησης: έδειξαν 1) ότι σημαντικότερος συσχετισμός των νιτρικών ριζών βρέθηκε με το NO_2 , 2) οι επίσης σημαντικοί συσχετισμοί με όζον και θερμοκρασία

εμπεριέχουν την εποχική τους συμμεταβλητότητα, ενώ 3) αρνητικός συσχετισμός προέκυψε μόνο με την σχετική υγρασία.

4.8.2 Ανάλυση πολλαπλής παλινδρόμησης (multiple regression analysis)

Για την εκτίμηση της σχετικής συνεισφοράς των παραπάνω παραγόντων στον λόγο ανάμειξης των νιτρικών ριζών, πραγματοποιήθηκε πλέον της απλής παλινδρόμησης και η αντίστοιχη πολλαπλή. Το διοξείδιο του αζώτου, το όζον, η θερμοκρασία, η σχετική υγρασία και η ταχύτητα του ανέμου επιλέχθηκαν βάσει της απλής παλινδρόμησης ως ανεξάρτητες μεταβλητές για την πρόβλεψη της συγκέντρωσης των νιτρικών ριζών. Οι παράμετροι που προέκυψαν σημαντικοί από το υπολογιστικό μοντέλο για όριο εμπιστοσύνης 95% ήταν το NO₂, η θερμοκρασία και η σχετική υγρασία. Η ανάλυση αυτή επαναλήφθηκε με τις τρεις αυτές παραμέτρους αφαιρώντας τις “εξαιρετικές τιμές” (outliers). Το κριτήριο χαρακτηρισμού τους προέκυψε μετά από ανάλυση των υπολοίπων της εξαρτημένης μεταβλητής (NO₃) σε σχέση με την πρόβλεψη του μοντέλου και οι τιμές εκτός των ορίων ±2σ (τυπική απόκλιση των υπολοίπων) εξαιρέθηκαν.

Η βέλτιστη γραμμική εξίσωση που εκφράζει την μεταβλητότητα των NO₃ είναι η:

$$\text{NO}_3 = (0.80 \pm 0.04) \cdot \text{NO}_2 + (0.17 \pm 0.01) \cdot T + (-0.037 \pm 0.004) \cdot \text{RH} + (3.1 \pm 0.4) \quad [4-1]$$

[NO₂ (ppbv), T (°C), RH (%), NO₃ (pptv)]

Η σχετική συνεισφορά των τριών αυτών εξαρτημένων μεταβλητών είναι NO₂:T:RH/8:7:5 όπως εκφράστηκε από τους συντελεστές συσχέτισης και η συνολική μεταβλητότητα που εξηγείται από τις τρεις μεταβλητές είναι 11% εξαιρετικά σημαντική λαμβάνοντας υπ’ όψιν το πλήθος των δεδομένων (N=8217).

Η ανάλυση πολλαπλής παλινδρόμησης κατέδειξε πως η εξάρτηση των νιτρικών ριζών στην ευρύτερη περιοχή οφείλεται κυρίως στην μεταβολή του NO₂, της θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας. Η σχετική υγρασία συσχετίζεται αρνητικά με τις νιτρικές ρίζες (όπως αναδείχθηκε και στην παράγραφο 4.7.1) και η εξήγηση είναι απλή αν σκεφτεί κανείς πως οι νιτρικές ρίζες μειώνονται με την αύξηση της υγρασίας καθώς το σχηματιζόμενο πεντοξείδιο του αζώτου αντιδρά στην υδατική επιφάνεια των σωματιδίων προς σχηματισμό νιτρικού οξέος οπότε και δεν μπορεί να δώσει την αντιστρεπτή

αντίδραση δημιουργίας των ριζών NO₃ (αντίδραση 2-23). Χρησιμοποιώντας τιμές όζοντος και θερμοκρασίας αφαιρώντας την εποχιακή τους διακύμανση τότε ο ρόλος της θερμοκρασίας υποβαθμίζεται, γεγονός που συντείνει προς το συμπέρασμα πως η θετική εξάρτηση με την θερμοκρασία οφείλεται κυρίως στην κοινή εποχικότητα με τις νιτρικές ρίζες. Ωστόσο, σε καμιά περίπτωση το γεγονός αυτό δεν εμποδίζει την ανάδειξη της σημαντικότητας του όζοντος (επίσης κοινή εποχιακή μεταβολή). Το O₃ εξακολουθεί να μην εμφανίζεται σημαντικός παράγοντας για τα επίπεδα των νιτρικών ριζών πιθανώς γιατί βρίσκεται σε περίσσεια στην περιοχή και άρα οι αυξομειώσεις του δεν επηρεάζουν άμεσα τις αντίστοιχες των νιτρικών ριζών.

Συνοψίζοντας και συνδυάζοντας τις δύο αναλύσεις (απλή και πολλαπλή παλίνδρομη) το συμπέρασμα που εξάγεται είναι οι νιτρικές ρίζες είναι περισσότερο ευαίσθητες από πλευρά χημικών όρων στο NO₂ και από πλευρά μετεωρολογικών όρων στην σχετική υγρασία.

4.9 Ρυθμός παραγωγής (P_{NO_3}), ρυθμός αποικοδόμησης (f_{NO_3}) και χρόνος ζωής τους (τ_{NO_3}) των νιτρικών ριζών.

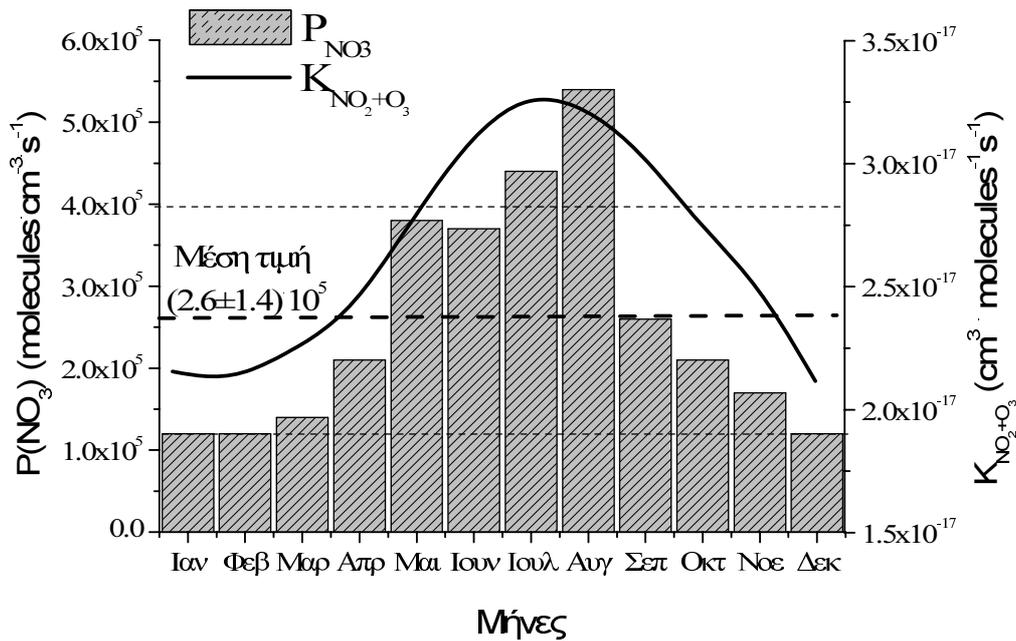
Ο ρυθμός παραγωγής και αποικοδόμησης των νιτρικών ριζών και ο χρόνος ζωής τους υπολογίζονται και αναλύονται σε εποχιακή και ετήσια βάση. Η σπουδαιότητα τους απορρέει από τη χρησιμότητα τους για την κατανόηση της ομογενούς και ετερογενούς χημείας των νιτρικών ριζών.

4.9.1 Ρυθμός παραγωγής νιτρικών ριζών (P_{NO_3}) στην τροπόσφαιρα.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στην εισαγωγή οι νιτρικές ρίζες στην ατμόσφαιρα παράγονται από την αντίδραση διοξειδίου του αζώτου με όζον (αντίδραση 2-17). Ο ρυθμός παραγωγής τους υπολογίζεται από την εξίσωση $P_{NO_3} = \kappa_{NO_2+O_3} \cdot [NO_2][O_3]$ και εξαρτάται επιπλέον από την θερμοκρασία μέσω

της αντίδρασης $\kappa_{NO_2+O_3} = 1.2 \cdot 10^{-13} \cdot e^{\left[\frac{-2450}{T}\right]}$ (T σε K, ATKINSON ET AL., 2004B).

Αξίζει να σημειωθεί ότι θερμοκρασιακές μεταβολές της τάξης των 40 βαθμών όπως αυτές που παρατηρήθηκαν κατά την διάρκεια των μετρήσεων, θα είχαν σαν αποτέλεσμα παρόμοια μεταβολή του ρυθμού παραγωγής των νιτρικών ριζών κατά 3.5 φορές εάν τα επίπεδα των NO_2 και O_3 παρέμεναν σταθερά. Για τις περιβαλλοντικές συνθήκες που επικρατούσαν στην Ανατολική Μεσόγειο το διάστημα Ιούνιος 2001 – Οκτώβρης 2003 υπολογίστηκε ο πραγματικός ρυθμός παραγωγής των νιτρικών ριζών. Οι μέσες μηνιαίες τιμές του P_{NO_3} παρουσιάζονται στην εικόνα 4.23.



Εικόνα 4.23: Ρυθμός παραγωγής των νιτρικών ριζών σε μηνιαία βάση (κολώνες) συγκρινόμενες με την σταθερά αντίδρασης NO_2+O_3 (καμπύλη γραμμή). Οι οριζόντιες γραμμές δίνουν τη μέση ετήσια τιμή του P_{NO_3} και την τυπική του απόκλιση.

Η μέση ετήσια τιμή του ρυθμού παραγωγής των νιτρικών ριζών υπολογίστηκε να είναι ίση με $(2.6 \pm 1.4) \cdot 10^5 \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ή $8.2 \cdot 10^{12} \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{y}^{-1}$. Σημαντικό συμπέρασμα που εξάγεται από τους υπολογισμούς αυτούς είναι πως οι χειμωνιάτικες τιμές είναι κατά 4 φορές μικρότερες των καλοκαιρινών και επομένως η πρωτογενής παραγωγή των νιτρικών ριζών κλιματολογικώς ευνοείται τις θερμές περιόδους. Οι αντίστοιχες τιμές που προέκυψαν από την αρχική ανεπεξέργαστη βάση δεδομένων με βήμα δειγματοληψιών 5 λεπτά για το όζον και τη θερμοκρασία και 10-30 λεπτά για τα NO_2 και NO_3 επέτρεψαν τον υπολογισμό των όριων διακύμανσης του P_{NO_3} που ήταν από $5.0 \cdot 10^4 \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ μέχρι και $5.5 \cdot 10^6 \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

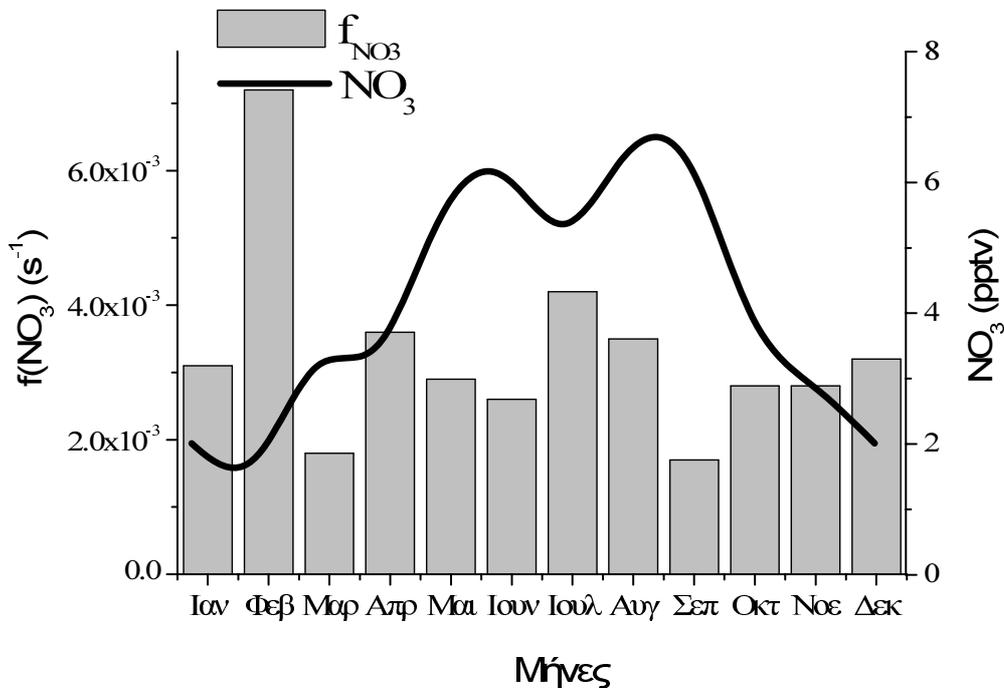
Πρέπει να αναφερθεί πως ο ρυθμός παραγωγής των νιτρικών ριζών εξαρτάται άμεσα από την προέλευση των ανέμων όπως φαίνεται στην εικόνα 4.20 για ρυπασμένη και μη κατάσταση. Σε συνθήκες ρύπανσης ο ρυθμός παραγωγής (P_{NO_3}) αυξάνει έως και 43% σε σχέση με τον αντίστοιχο που παρατηρείται για τις τιμές υποβάθρου.

4.9.2 Ρυθμός αποικοδόμησης νιτρικών ριζών (f_{NO_3}) στην τροπόσφαιρα.

Υποθέτοντας ότι οι NO_3 ρίζες βρίσκονται σε κατάσταση ισορροπίας και γνωρίζοντας τους ρυθμούς παραγωγής μπορεί να υπολογιστεί ο ρυθμός αποικοδόμησης τους (ή αλλιώς ο ρυθμός με τον οποίο οι νιτρικές ρίζες απομακρύνονται με ομογενείς και ετερογενείς αντιδράσεις από την τροπόσφαιρα) βάση με την εξίσωση:

$$\frac{d(NO_3)}{dt} = P_{NO_3} - [NO_3] \cdot f_{NO_3} = 0 \quad [4-2]$$

Εξ'ού ο ρυθμός αποικοδόμησης των νιτρικών ριζών υπολογίζεται ως ο λόγος $P_{NO_3}/[NO_3]$. Κατά την περίοδο των μελετών, ο λόγος αυτός είχε μέση ετήσια τιμή ίση με $(3.7 \pm 1.4) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ενώ η ετήσια διακύμανση του δεν παρουσίασε κάποια χαρακτηριστική τάση (εικόνα 4.24).



Εικόνα 4.24: Ρυθμός αποικοδόμησης των νιτρικών ριζών σε μηνιαία βάση (κολώνες) συγκρινόμενος με το λόγο ανάμειξης των νιτρικών ριζών (γραμμή).

Τα αντίστοιχα κατώτατα και ανώτατα όρια του f_{NO_3} για το σύνολο των μετρήσεων πεδίου ήταν $8.2 \cdot 10^{-5}$ με $3.8 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$. Το άνω όριο του f_{NO_3} υπολογίστηκε για τον Φεβρουάριο όταν ο ρυθμός παραγωγής των νιτρικών ριζών είναι αρκετά μεγάλος και η συγκέντρωση των NO_3 πολύ μικρή κοντά στο όριο ανίχνευσης τους (εικόνα 4.24). Αντίθετα το κάτω όριο του f_{NO_3} προήλθε από τον συνδυασμό του χαμηλού ρυθμού παραγωγής των NO_3 και της μεγάλης συγκέντρωσης τους όπως για παράδειγμα η περίπτωση του Σεπτεμβρίου. Τον μήνα αυτό οι νιτρικές ρίζες διατηρούν τα καλοκαιρινά τους επίπεδα ενώ η θερμοκρασία μειώνεται και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την ταυτόχρονη μείωση του ρυθμού παραγωγής τους (P_{NO_3}).

Ένα σημαντικό πόρισμα εξάγεται από το διάγραμμα 4.20. Σύμφωνα με τις τιμές του διαγράμματος αυτού, ο ρυθμός αποικοδόμησης των νιτρικών ριζών είναι αυξημένος (κατά 22%) όταν επικρατούν συνθήκες υποβάθρου με ανέμους που δεν περνάνε πάνω από ρυπασμένες περιοχές σε σχέση με τον αντίστοιχο που παρατηρείται όταν οι άνεμοι χαρακτηρίζονται ως ρυπασμένοι. Αυτό δηλώνει πως όταν οι άνεμοι είναι θαλάσσιες προέλευσης είναι πιο πλούσιοι σε ενώσεις που οδηγούν στην αποικοδόμηση των νιτρικών ριζών οι οποίες μπορεί να είναι είτε θαλάσσιες πτητικές ενώσεις (ΛΙΑΚΑΚΟΥ ET AL., 2005) που εμπλέκονται σε ομογενείς αντιδράσεις κατανάλωσης NO_3 είτε αυξημένα σωματίδια (Καλυβίτης, Ν., προσωπική συζήτηση) είτε συνδυασμός και των δύο.

4.9.3 Χρόνος ζωής των νιτρικών ριζών (τ_{NO_3}) στην τροπόσφαιρα.

Έχοντας υπολογίσει το ρυθμό αποικοδόμησης των νιτρικών ριζών μπορεί κανείς εύκολα να υπολογίσει τον χρόνο ζωής τους ο οποίος είναι ίσος με

$$\tau_{\text{NO}_3} = \frac{1}{f_{\text{NO}_3}}. \text{ Για το διάστημα των δειγματοληψιών βρέθηκε πως ο μέσος ετήσιος}$$

χρόνος ζωής των ενώσεων αυτών είναι ίσος με $270 \pm 124 \text{ s}$, χρόνος που αντιστοιχεί σε $4.5 \pm 2.0 \text{ min}$. Όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις μελετήθηκαν οι ακραίες περιπτώσεις για τις οποίες οι νιτρικές ρίζες εμφάνισαν τον μεγαλύτερο και τον μικρότερο χρόνο ζωής που καταγράφηκε για το σύνολο των μετρήσεων. Έτσι ο μεγαλύτερος χρόνος ζωής τους ίσος με 3.4 ώρες (5/6/2002) αντιστοιχεί στις τιμές: $\text{NO}_3=93 \text{ pptv}$, $\text{O}_3=54 \text{ ppbv}$, $\text{NO}_2=200 \text{ pptv}$, $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ και $\text{RH}=60\%$. Μία μόλις ώρα μετά την παραπάνω μέτρηση οι νιτρικές

ρίζες μειώθηκαν δραστικά στα 2 pptv ενώ οι υπόλοιπες παράμετροι παρέμειναν σταθερές με αποτέλεσμα ο χρόνος ζωής τους να μειωθεί στα 35 δευτερόλεπτα.

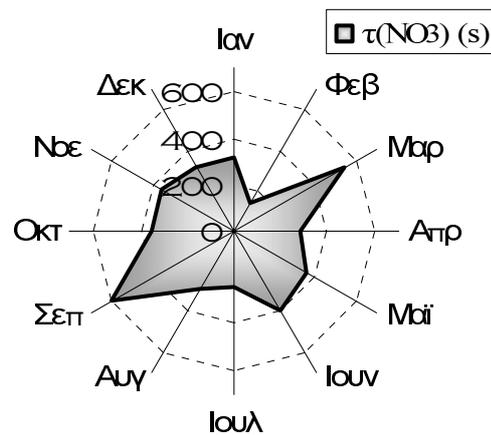
Ο μικρότερος χρόνος ζωής των NO₃ ριζών και παρεμφερείς τιμές του βρέθηκαν για εκείνες τις περιπτώσεις που οι νιτρικές ρίζες κυμαίνονταν κοντά στο όριο ανίχνευσης τους (1.2 pptv) και η συγκέντρωση του διοξειδίου του αζώτου ήταν μεγαλύτερη των 2.5 ppbv, τιμή 8 φορές ψηλότερη από την μέση ετήσια νυχτερινή τιμή (0.31 ppbv) που υπολογίστηκε για τα 2 χρόνια των μετρήσεων.

Το αντίστοιχο ροδόγραμμα της μεταβολής του ετήσιου χρόνου ζωής των νιτρικών ριζών ανά μήνα (εικόνα 4.25) δεν χαρακτηρίζεται από εποχιακή τάση όπως προηγούμενες παράμετροι σχετιζόμενοι με την ένωση αυτή. Πιθανή εξήγηση του γεγονότος αυτού είναι ότι οι πορείες καταστροφής των νιτρικών ριζών εξεφραζόμενες συνολικά μέσω του ρυθμού αποικοδόμησης f_{NO_3} διαφέρουν στο είδος και στην ένταση τους.

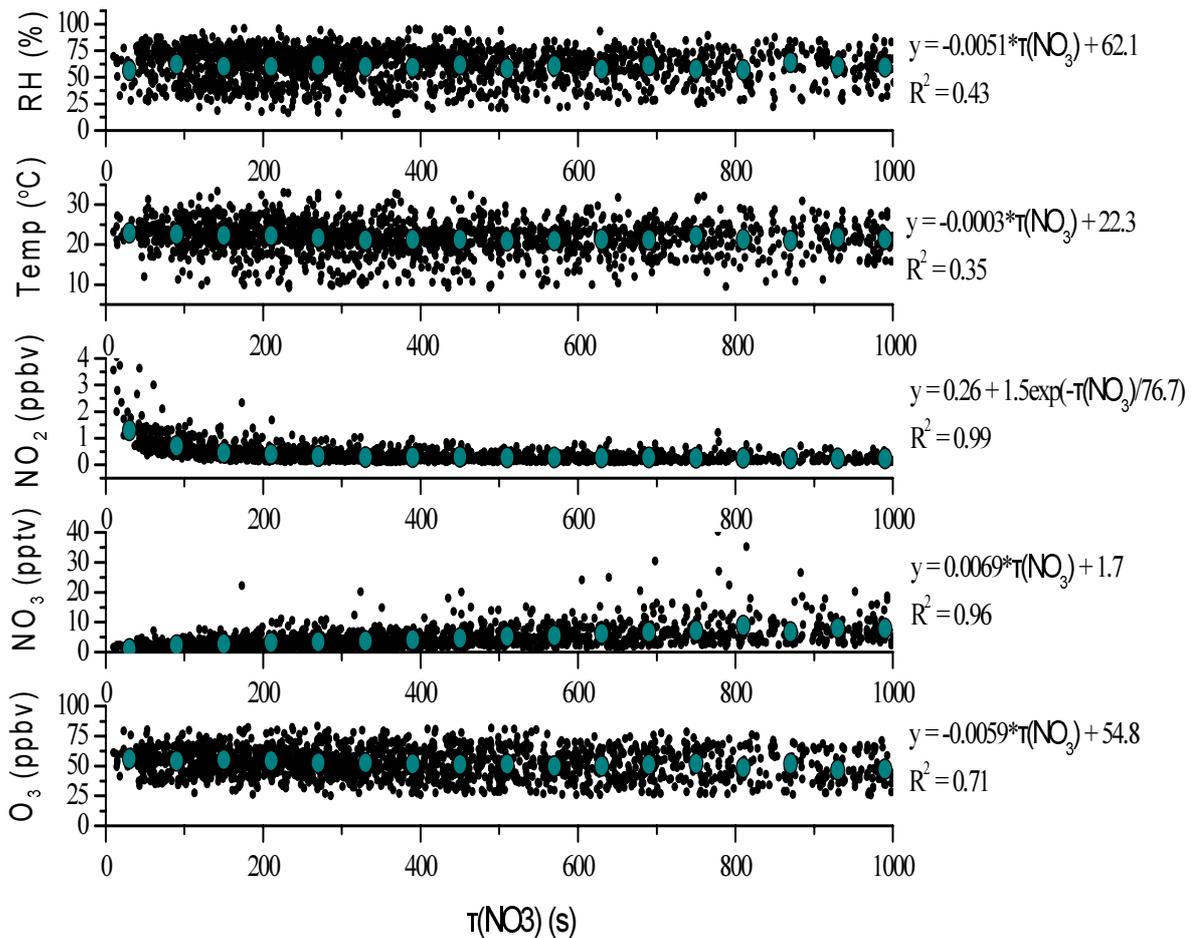
Έτσι για παράδειγμα η αύξηση των συγκεντρώσεων των πτητικών οργανικών ενώσεων είναι σε θέση να οδηγήσει στην καταστροφή των NO₃. Παρόμοια επίδραση μπορεί να έχει η αύξηση της βροχόπτωσης που μπορεί να απομακρύνει τις ρίζες μέσω του πεντοξειδίου του αζώτου.

Επιπλέον ο χρόνος ζωής των νιτρικών ριζών σε μη ρυπασμένη ατμόσφαιρα (κατά μέσο όρο περίπου 1.2min) υπολογίστηκε σημαντικά μικρότερος (44%) υπό συνθήκες ρύπανσης (εικόνα 4.20). Αυτό οφείλεται στο ότι η f_{NO_3} είναι μεγαλύτερη στην κατάσταση υποβάθρου μειώνοντας έτσι το χρόνο παραμονής των NO₃ στην τροπόσφαιρα, όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα.

Επειδή ο χρόνος ζωής των νιτρικών ριζών υποδεικνύει τη δραστική συμμετοχή των νιτρικών ριζών σε χημικές διεργασίες όπως η οξείδωση υδρογονανθράκων και ο μετασχηματισμός και η απομάκρυνση των οξειδίων του αζώτου, διερευνήθει επισταμένως η συσχέτιση του με την σχετική υγρασία, την θερμοκρασία, το NO₂, το όζον και τις ρίζες NO₃ (εικόνα 4.26).



Εικόνα 4.25: Ετήσια διακύμανση του χρόνου ζωής των νιτρικών ριζών



Εικόνα 4.26: Γραμμική συσχέτιση του όζοντος, του διοξειδίου του αζώτου, των νιτρικών ριζών, της θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας με το χρόνο ζωής των νιτρικών ριζών (βλ. κείμενο).

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα αυτό η συγκέντρωση των νιτρικών ριζών σχετίζεται γραμμικά με το χρόνο ζωής τους. Πρέπει να τονιστεί πως εξαιτίας της μεγάλης διασποράς των αρχικών τιμών (μαύροι κύκλοι) έγινε ομαδοποίηση των τιμών ανά λειπτό του $\tau_{(\text{NO}_3)}$ (μεγάλοι κύκλοι). Η συσχέτιση που παρατηρήθηκε ήταν θετική δηλαδή αύξηση του χρόνου ζωής των νιτρικών ριζών είχε σαν αποτέλεσμα την ανίχνευση μεγαλύτερων συγκεντρώσεων NO_3 στην τροπόσφαιρα.

Το όζον παρουσίασε αρνητική συσχέτιση με το χρόνο ζωής των νιτρικών ριζών που σημαίνει πως ενώ από τη μια δρα συνεργατικά στον σχηματισμό των NO_3 από την άλλη επηρεάζει αρνητικά το χρόνο τ_{NO_3} πιθανόν μέσω παραγωγής περόξυ ριζών από αντιδράσεις οζονόλυσης οργανικών πιητικών ενώσεων οι οποίες (βλ. κεφάλαιο 7) μπορούν να αντιδράσουν με τις νιτρικές ρίζες οδηγώντας στη χημική κατανάλωση τους.

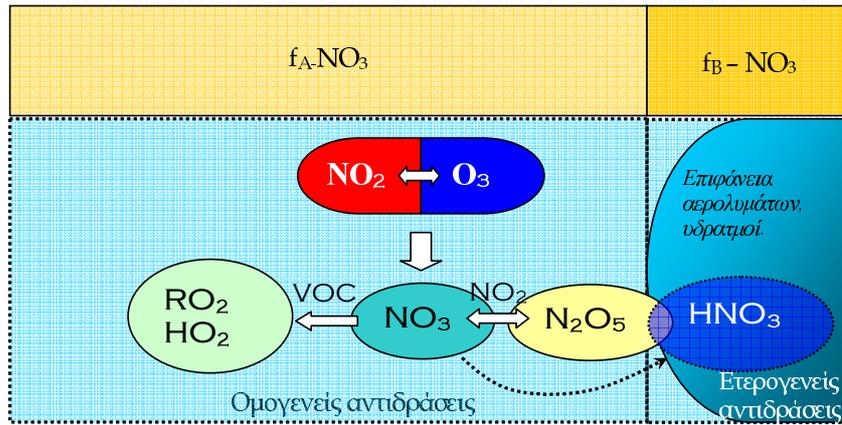
Το διοξείδιο του αζώτου εμφάνισε τη σημαντικότερη συσχέτιση με το $t(\text{NO}_3)$ η οποία ήταν εκθετική αύξηση του t_{NO_3} με μείωση του NO_2 . Η συσχέτιση αυτή αναλύεται παρακάτω στην ενότητα 4.10 λόγω της μεγάλης σημασίας της.

Η σχετική υγρασία παρουσιάζει αρνητική συσχέτιση με τον χρόνο ζωής των νιτρικών ριζών. Η αύξηση της σχετικής υγρασίας στην τροπόσφαιρα οδηγεί στην απομάκρυνση των NO_3 μέσω ετερογενών αντιδράσεων στην επιφάνεια των αερολυμάτων. Τέλος η θερμοκρασία δεν παρουσιάζει συγκεκριμένη συσχέτιση με τη μεταβολή του χρόνου ζωής - t_{NO_3} - παρουσιάζοντας αυξομειώσεις στην κλίση συσχέτισης. Αυτό εξηγείται επειδή οι περισσότερες ταχύτητες αντιδράσεων των νιτρικών ριζών στην τροπόσφαιρα αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας μειώνοντας έτσι το χρόνο ζωής t_{NO_3} ενώ από την άλλη μεγάλες θερμοκρασίες οδηγούν την αντίδραση [2-23] προς τα αριστερά διασπώντας το πεντοξείδιο του αζώτου όπως φαίνεται στην §5.3.2.

4.10 Άμεσοι και έμμεσοι μηχανισμοί απομάκρυνσης των NO_3 από το στρώμα ανάμειξης της ατμόσφαιρας.

Η γνώση της φύσης των μηχανισμών απομάκρυνσης των νιτρικών ριζών από το στρώμα ανάμειξης της ατμόσφαιρας είναι απαραίτητη για τις αναλύσεις που θα ακολουθήσουν σχετικά με την απομάκρυνση των NO_x και των VOC από την ατμόσφαιρα και αποτελεί καινοτόμα πληροφορία (που απορρέει από την μοναδικότητα της εκτενούς χρονοσειράς των νιτρικών ριζών) για την ημι-ρυπασμένη περιοχή της Φινοκαλιάς.

Όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή του κεφαλαίου, δύο είναι τα κύρια μονοπάτια απομάκρυνσης των νιτρικών ριζών. Το ένα είναι το *άμεσο* με ρυθμό αποικοδόμησης f_A και το άλλο το *έμμεσο* με ρυθμό αποικοδόμησης f_B . Τα μονοπάτια αυτά συνδέονται το μὲν f_A με τις αντιδράσεις των νιτρικών ριζών κυρίως με πτητικές οργανικές ενώσεις, αλλά και με NO κοντά στις πηγές του όπου αυτό είναι διαθέσιμο τη νύχτα αλλά και με περόξυ ρίζες (RO_2 και HO_2) το δε f_B με την απομάκρυνση των οξειδίων του αζώτου από την αέρια φάση με σχηματισμό N_2O_5 και μετέπειτα παραγωγή νιτρικού οξέος. Το σχήμα 4.27 απεικονίζει μια απλοϊκή αναπαράσταση των δεξαμενών των NO_3 .



Εικόνα 4.27: Κύριοι άμεσοι (f_A) και έμμεσοι (f_B) μηχανισμοί απομάκρυνσης των νιτρικών ριζών στην τροπόσφαιρα

Ο μέσος χρόνος ζωής των νιτρικών ριζών όπως υπολογίστηκε στην προηγούμενη ενότητα είναι αρκετά μικρός (5 λεπτά). Αυτό σε συνδυασμό με το ότι ο σταθμός μετρήσεων (Φινοκαλιά) είναι αρκετά μακριά από πρωτογενείς πηγές NO_x οδηγεί στο συμπέρασμα πως η παραγωγή και η καταστροφή των νιτρικών ριζών βρίσκονται σε κατάσταση ισορροπίας. Κατά συνέπεια θα πρέπει ο ρυθμός παραγωγής να είναι ίσος με τον ρυθμό αποικοδόμησης τους.

Η παραγωγή των NO_3 περιορίζεται στις αντιδράσεις του NO_2 με το όζον [2.17] και ο σχηματισμό του N_2O_5 [2.23] και τις Σ[2-21] όπου Σ δηλώνει το άθροισμα όλων των επιμέρους αντιδράσεων των NO_3 με VOC και την αντίδραση με το NO όπου αυτό είναι διαθέσιμο τη νύχτα δηλαδή πολύ κοντά σε πηγές ρύπανσης. Η τελευταία αυτή αντίδραση αγνοείται παρακάτω λόγω της τοποθεσίας του σταθμού της Φινοκαλιάς (απομακρυσμένη περιοχή). Η συνολική ισορροπία δίνεται από τη σχέση:

$$\kappa_{\text{NO}_2+\text{O}_3} \cdot [\text{NO}_2] \cdot [\text{O}_3] + \kappa_{-(\text{NO}_2+\text{NO}_3)} [\text{N}_2\text{O}_5] = \kappa_{\text{NO}_2+\text{NO}_3} \cdot [\text{NO}_2] [\text{NO}_3] + f_A [\text{NO}_3] \quad [4-3\alpha]$$

Στην κατάσταση ισορροπίας επίσης ισχύει για το N_2O_5 ότι:

$$\kappa_{\text{NO}_2+\text{NO}_3} \cdot [\text{NO}_2] [\text{NO}_3] = \kappa_{-(\text{NO}_2+\text{NO}_3)} [\text{N}_2\text{O}_5] + f_B [\text{N}_2\text{O}_5] \quad [4-3\beta]$$

Και:

$$k_{\text{eq}(2.23)} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{NO}_2] [\text{NO}_3]} \quad [4-3\gamma]$$

Από τις 3 αυτές εξισώσεις εξαγεται ότι:

$$[\text{NO}_3] = \frac{P_{\text{NO}_3}}{f_A + [\text{NO}_2] \cdot k_{\text{eq}(2.23)} \cdot f_B} \quad [4-4]$$

Η εξίσωση [4-4] και οι εφαρμογές της αποτελούν το κλειδί για την διερεύνηση της ύπαρξης ομογενών ή/και ετερογενών αντιδράσεων απομάκρυνσης των NO_3 που λαμβάνουν χώρα σε μία περιοχή.

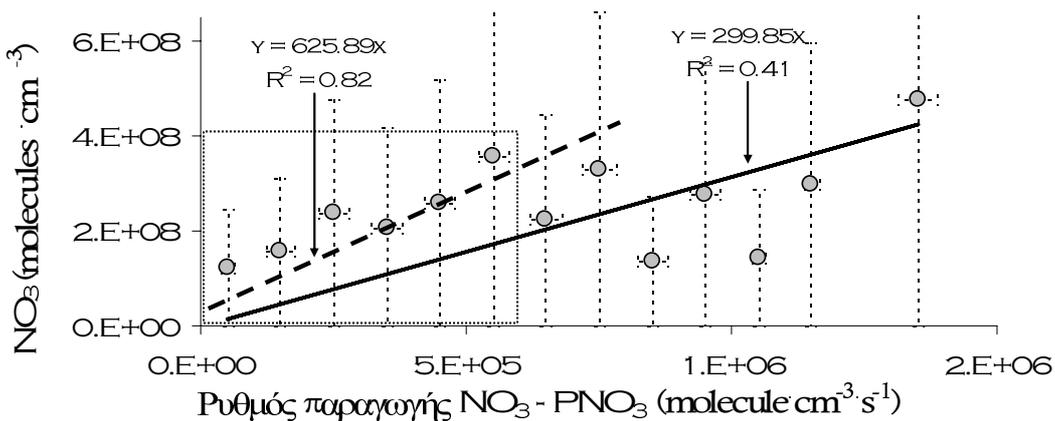
4.10.1 Άμεσοι μηχανισμοί απομάκρυνσης των NO_3 στην Ανατολική Μεσόγειο

Η εξίσωση [4-4] αν αγνοηθούν οι μηχανισμοί έμμεσης απομάκρυνσης των NO_3 ($f_B = 0$) έπεται στην

$$[\text{NO}_3] = \frac{P_{\text{NO}_3}}{f_A} \quad [4-4a].$$

Σε αυτή την περίπτωση ο λόγος ανάμειξης των NO_3 είναι ευθέως ανάλογος της παραγωγής των νιτρικών ριζών και του χρόνου ζωής τους ($f_A^{-1} = \tau_{\text{NO}_3}$). Η μαθηματική έκφραση της σχέσης αυτής είναι μία ευθεία της μορφής $y=ax$ όπου $y=[\text{NO}_3]$, $x=P_{(\text{NO}_3)}$ και $a=1/f_A$.

Η εφαρμογή της σχέσης αυτής στη βάση δεδομένων της περιόδου 2001-2003 αν και έδειξε θετική συσχέτιση των $[\text{NO}_3]$ και P_{NO_3} εντούτοις εμφάνισε μεγάλη διασπορά γεγονός λογικό αν λάβει κανείς υπόψη του πως το σύνολο των δεδομένων (πάνω από 12000 τιμές NO_2 , O_3 , NO_3) προέρχεται από διαφορετικές τεχνικές με διαφορετική ακρίβεια. Για την εξομάλυνση της διασποράς υπολογίστηκε η αντιστοιχούσα μέση NO_3 (σε $\text{molecules}\cdot\text{cm}^{-3}$) ανά μονάδα P_{NO_3} ίση με $10^5 \text{ molecules}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$. Η διαδικασία αυτή έδωσε για τις άμεσες απομακρύνσεις των νιτρικών ριζών την γραμμική εξίσωση $[\text{NO}_3] = 299.85 \cdot P_{\text{NO}_3}$ με συντελεστή τετραγωνικής συνάφειας ίσο με 0.41 (εικόνα 4.28).



Εικόνα 4.28: Συσχέτιση της συγκέντρωσης των νιτρικών ριζών με το ρυθμό παραγωγής των νιτρικών ριζών ως ένδειξη άμεσων μηχανισμών απομάκρυνσης (πχ αντιδράσεις με VOC). Η διακεκομμένη γραμμή δείχνει τη γραμμικότητα για την επιλεγμένη περιοχή (βλ. κείμενο, ενώ η συνεχής για το σύνολο των τιμών.)

Η κλίση δίνει και τον μέσο χρόνο ζωής που οφείλεται στους άμεσους

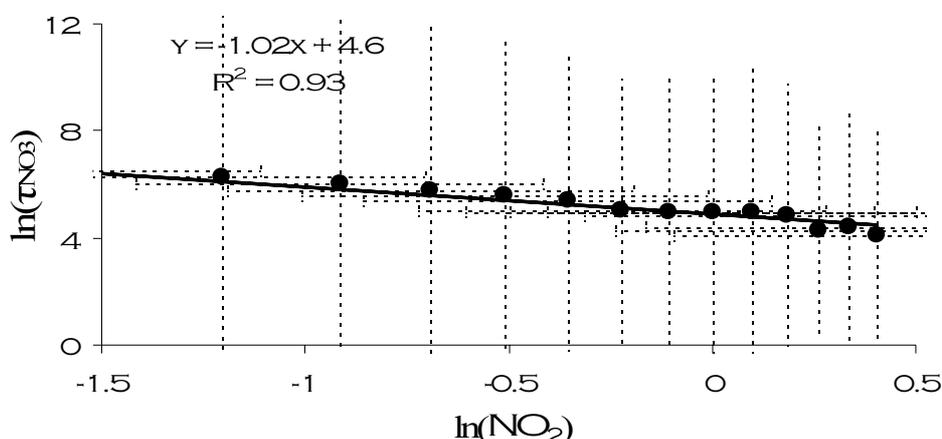
μηχανισμούς απομάκρυνσης και προσδιορίζεται στα 5.0 ± 1.6 λεπτά. Η τιμή αυτή μπορεί να οδηγήσει σε λάθος συμπεράσματα αν παραλληλιστεί με αυτή που προέκυψε από το ρυθμό αποικοδόμησης f_{NO_3} και ήταν ίση με 4.5 λεπτά (ενότητα 4.9.2). Ο λόγος είναι ότι η τετραγωνική συνάφεια (0.41, N=13) δεν είναι στατιστικώς σημαντική έτσι ώστε να παραπέμπει σε πιθανή ερμηνεία ότι επειδή οι χρόνοι είναι ίσοι, σε ετήσια κλίμακα κυριαρχούν οι άμεσοι μηχανισμοί απομάκρυνσης. Αντιθέτως αν εστιάσει κανείς στο τμήμα εκείνο των δεδομένων που παρατηρείται γραμμικότητα υψηλής τετραγωνικής συνάφειας ίση με 0.82 (για $P_{\text{NO}_3} < 5 \cdot 10^5 \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ και $[\text{NO}_3] < 4 \cdot 10^5 \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-3}$) (εικόνα 4.28 – ορθογώνιο παραλληλόγραμμο) ο χρόνος ζωής είναι ίσος με 10.5min.

4.10.2 Μηχανισμοί έμμεσης απομάκρυνσης των NO_3 στην Ανατολική Μεσόγειο

Για την εύρεση της σχέσης που εκφράζει τις έμμεσες απομακρύνσεις των NO_3 στην τροπόσφαιρα, αντικαθίσταται στην [4-4] το f_A με το 0. Η εξίσωση που προκύπτει είναι της μορφής $\tau_{\text{NO}_3} = \frac{1}{[\text{NO}_2] \cdot k_{\text{eq}(2.23)} \cdot f_B}$ [4-4β], η οποία ανήκει στη

γενική κατηγορία των $y=1/ax$ ($y=\tau_{\text{NO}_3}$, $x=[\text{NO}_2]$, $a=\text{σταθερά}$) ή αλλιώς στην $\ln y = -\ln(ax) = -\ln(a) - \ln(x)$.

Όπως έχει αναφερθεί το τ_{NO_3} υπολογίζεται ως $P(\text{NO}_3)/\text{NO}_3$. Για να παρακαμφτεί η μεγάλη διασπορά τιμών στην παρούσα ανάλυση όπως και στην προηγούμενη ενότητα έγινε ομαδοποίηση των δεδομένων ανά 100ppbv NO_2 και η συσχέτιση (εικόνα 4.29) έδωσε την εξίσωση $\ln[\tau_{\text{NO}_3}] = -1.02 \cdot \ln[\text{NO}_2] + 4.83$ ($R^2=0.93$), της οποίας η κλίση απέχει ελάχιστα από τη θεωρητική τιμή -1 (που αντιστοιχεί στην $\ln y = -\ln(ax) = -\ln(a) - \ln(x)$).



Εικόνα 4.29: Συσχέτιση της λογαριθμικής συγκέντρωσης του διοξειδίου του αζώτου με τον λογάριθμο του χρόνου ζωής των νιτρικών ριζών ως ένδειξη των έμμεσων απομακρύνσεων των NO_3 (για NO_2 σε ppbv και τ_{NO_3} σε s)

Σύμφωνα με τη μέση ετήσια τιμή του NO_2 , ο χρόνος ζωής από τους έμμεσους μηχανισμούς απομάκρυνσης υπολογίζεται να είναι ίσος με $5.5 \pm 2.2 \text{ min}$ (για $\text{NO}_2 = 0.31 \text{ ppbv}$).

4.10.3 Μηχανισμοί απομάκρυνσης των NO_3 στην Ανατολική Μεσόγειο ανά εποχή.

Από την προηγούμενη συζήτηση ένα πρώτο συμπέρασμα που εξάγεται είναι ότι η κυριότερη οδός απομάκρυνσης των νιτρικών ριζών είναι η έμμεση λόγω ετερογενούς χημείας του N_2O_5 , αντίδραση που οδηγεί στην δημιουργία νιτρικού οξέος. Εκτός όμως από το μονοπάτι της ετερογενούς απομάκρυνσης βρέθηκε πως και οι ομογενείς αντιδράσεις που σχετίζονται με την χημεία των νιτρικών ριζών συντελούν σημαντικά στην απομάκρυνση τους, πάντα μιλώντας για την περιοχή της Φινοκαλιάς. Η αβεβαιότητα ποσοτικής έκφρασης των παραπάνω οδήγησε στην περαιτέρω ανάλυση των αποτελεσμάτων σε εποχιακή βάση. Έτσι υπολογίστηκαν οι επιμέρους κλίσεις για τους άμεσες και έμμεσους μηχανισμούς απομάκρυνσης του NO_3 ξεχωριστά ανά εποχή και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον πίνακα 4π-3.

	$[\text{NO}_3] = f(P[\text{NO}_3])$	$\tau_A (\text{min})$	$\ln[\tau(\text{NO}_3)] = f(\ln[\text{NO}_2])$	$\tau_B (\text{min})$
Συνολικά	$y = 299.9x^* (R^2 = 0.41)$	5.0	$y = -1.0x + 4.6 (R^2 = 0.93)$	5.5
Χειμώνας	$y = 174.2x (R^2 = 0.08)$	2.9	$y = -1.5x + 2.8 (R^2 = 0.78)$	3.1
Άνοιξη	$y = 520.2x (R^2 = 0.96)$	8.6	$y = -0.8x + 5.1 (R^2 = 0.38)$	5.7
Καλοκαίρι	$y = 202.5x (R^2 = 0.10^*)$	3.3	$y = -1.1x + 4.9 (R^2 = 0.88)$	4.2
Φθινόπωρο	$y = 199.6x (R^2 = 0.25)$	3.3	$y = -1.4x + 3.3 (R^2 = 0.92)$	2.0

(*) Βλ. κείμενο §4.10.1

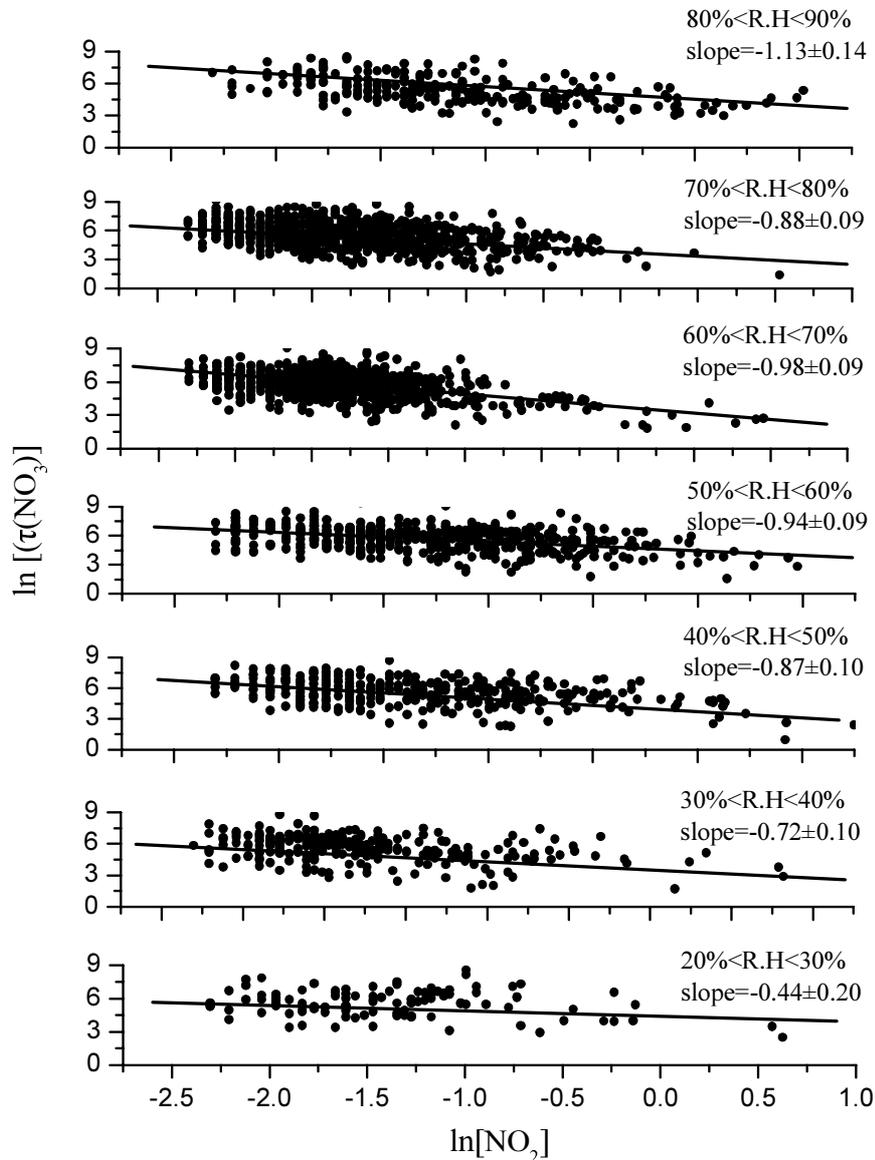
Πίνακας 4π-3: Εποχιακή ανάλυση των άμεσων και έμμεσων μηχανισμών απομάκρυνσης των NO_3 μέσω της μαθηματικής ανάλυσης της ενότητας 4.10. Για τις εξισώσεις αυτές οι μονάδες είναι P_{NO_3} ($\text{molecules cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$), NO_3 (molecules cm^{-3}), τ_{NO_3} (s) και NO_2 (ppbv)

Από την ανάλυση αυτή με βάση τους συντελεστές τετραγωνικής συνάρτησης διαπιστώθηκε πως ο χειμώνας και το φθινόπωρο χαρακτηρίζονται, σχεδόν αποκλειστικά, από τον ρυθμό αποικοδόμησης f_B . Αντίθετα η άνοιξη είναι η

μοναδική περίοδος που παρατηρείται πλήρη αλλαγή της οδού αποικοδόμησης αφού η συσχέτιση της συγκέντρωσης των νιτρικών ριζών με τον ρυθμό παραγωγής τους είναι σημαντική. Μάλιστα στην περίπτωση αυτή υπολογίστηκε πως ο χρόνος ζωής των νιτρικών ριζών είναι ίσος με 8.6min τιμή που δηλώνει πως υπό συνθήκες περιορισμένης ετερογενούς απομάκρυνσης τους οι NO₃ ρίζες παραμένουν περισσότερο χρόνο στην ατμόσφαιρα.

Κατά το καλοκαίρι οι έμμεσοι μηχανισμοί απομάκρυνσης των NO₃ είναι σημαντικοί ενώ οι αντίστοιχοι άμεσοι εμφανίζονται αμελητέοι (R²=0.10). Αυτό τελικά όπως αποδείχτηκε ήταν εν μέρει αληθές. Για την περίοδο αυτή υπάρχουν δύο εμφανείς διαφορετικές υποομάδες δεδομένων, των οποίων η ανάλυση ως ολότητα αλλοιώνει το τελικό αποτέλεσμα. Η μία υποομάδα παρουσιάζει κλίση (P_{NO₃} συναρτήσεως των NO₃) ίση με 106s και τετραγωνική συνάφεια 0.05. Η άλλη έχει κλίση 321s με R²=0.99 και για αυτή τη δεύτερη υποομάδα οι αντιδράσεις άμεσης απομάκρυνσης είναι σημαντικές. Άρα κατά τους καλοκαιρινούς μήνες είναι σημαντικές τόσο οι αντιδράσεις άμεσης απομάκρυνσης των NO₃ όσο και οι έμμεσες οι οποίες συνδέονται με το σχηματισμό του N₂O₅ και την ετερογενή απομάκρυνση του.

Σε ετήσια βάση από χρονική καθαρά άποψη οι έμμεσες απομακρύνσεις υπερτερούν. Το παραγόμενο N₂O₅ όμως ανάλογα την θερμοκρασία και τα επίπεδα της σχετικής υγρασίας μπορεί να οδηγήσει στον επανασχηματισμό των ριζών NO₃ (ψηλή θερμοκρασία) ή να τις απομακρύνει (ψηλή σχετική υγρασία) από την τροπόσφαιρα με τον σχηματισμό νιτρικού οξέος. Έτσι για την διαλεύκανση της “μοίρας” του πεντοξειδίου του αζώτου έγινε τμηματική ανάλυση των μηχανισμών έμμεσης απομάκρυνσης των νιτρικών ριζών συναρτήσεως της σχετικής υγρασίας (εικόνα 4.30).



Εικόνα 4.30: Μελέτη της μεταβολής του χρόνου ζωής (s) των νιτρικών ριζών σε σχέση με την συγκέντρωση του NO_2 (ppbv) σε διαφορετικές σχετικές υγρασίες (αυξανόμενες κατά 10%). Η έμμεση απομάκρυνση των NO_3 εξεφραζόμενη από την παρατηρούμενη κλίση είναι μεγαλύτερη (πλησιάζοντας μάλιστα την ιδανική τιμή της μονάδας) όσο μεγαλύτερες τιμές λαμβάνει η σχετική υγρασία.

Η βαθμιδωση της σχετικής υγρασίας ανά 10% έκανε εμφανή τη διαφορά στην κλίση των επιμέρους συσχετίσεων. Έτσι για τις χαμηλές υγρασίες (<30%) η κλίση απέχει αρκετά από την ιδανική τιμή -1 που λαμβάνει η εξίσωση [4-4β]. Με την προοδευτική αύξηση της σχετικής υγρασίας αυξάνεται κατ' απόλυτη τιμή και η κλίση η οποία και τελικώς για τα πολύ ψηλά επίπεδα υγρασίας έχει

τιμή ίση με -1.13 ± 0.14 . Αυτό που εξάγεται από τα παραπάνω είναι ότι η αυξημένη σχετική υγρασία είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την απομάκρυνση των NO_3 την νύχτα ευνοώντας μηχανισμούς αντιδράσεων που σχετίζονται με την μετατροπή των NO_3 σε N_2O_5 και τελικά σε νιτρικό οξύ (και νιτρικά ανιόντα).

Στα κεφάλαια που ακολουθούν (5^ο, 6^ο και 7^ο) γίνεται περαιτέρω επεξεργασία των δεδομένων των για να εξαχθούν πληροφορίες για τον κύκλο του αζώτου και την οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας.

5^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ

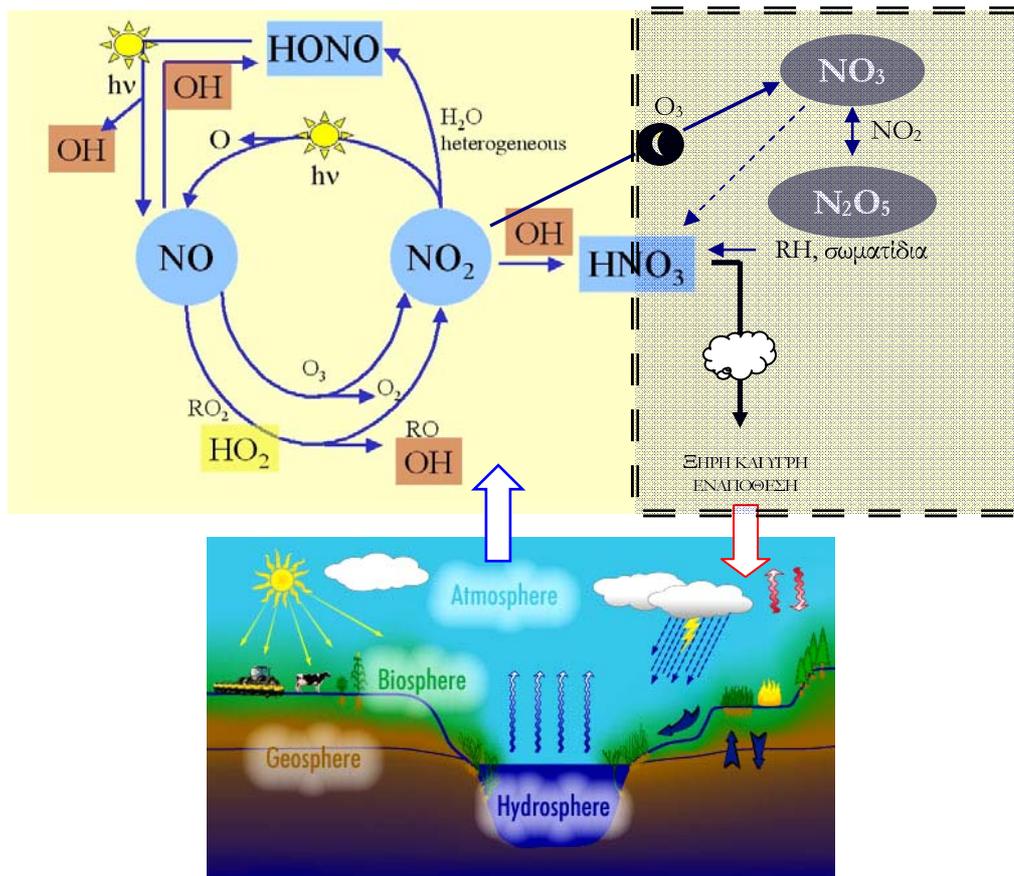
Ο ρόλος των νιτρικών ριζών στον κύκλο του αζώτου - Σχηματισμός νιτρικού οξέος και νιτρικών ανιόντων στο στρώμα ανάμειξης της ανατολικής μεσογείου

Μέρος της παρούσας εργασίας αναφέρεται στην αναφορά (Vrekoussis et al., 2005a) και έχει παρουσιαστεί στα συνέδρια [25,27,32] (βλ. Βιογραφικό σημείωμα).

Εισαγωγή

Ο βιογεωχημικός κύκλος του αζώτου (N) είναι μεγάλης σημασίας για την ατμόσφαιρα και τη βιόσφαιρα. Οι ενώσεις του ενεργού αζώτου ρυθμίζουν τα επίπεδα του τροποσφαιρικού όζοντος που αποτελεί επιβλαβή ρυπαντή και παράλληλα ένωση κλειδί στην οξειδωτική κατάσταση της ατμόσφαιρας. Οι ενώσεις αυτές απομακρύνονται, σε μεγάλο βαθμό, μέσω του σχηματισμού υδατοδιαλυτού νιτρικού οξέος και νιτρικών ανιόντων ακολουθούμενου από υγρή και ξηρή εναπόθεση (σχήμα 5.1). Η εναπόθεση αυτή καθίσταται σημαντική για την δημιουργία θρεπτικών συστατικών με τη μορφή διαλυτού ανόργανου αζώτου (Dissolved Inorganic Nitrogen), στην θαλάσσια βιόσφαιρα. Σε παγκόσμια κλίμακα εισροή DIN στους ωκεανούς εκτιμάται ότι είναι της ίδιας σημασίας μέσω των ποταμών και της ατμοσφαιρικής οδού (DUCE ET AL., 1991, JICKELLS ET AL., 1998)

Προηγούμενες μελέτες που έγιναν στην περιοχή της δυτικής και ανατολικής Μεσογείου (LOYE-PILOT ET AL., 1993, ΚΟΥΒΑΡΑΚΗΣ ET AL., 2001, ΚΡΟΜ ET AL., 2004) έδειξαν πως η λαμβανόμενη από την θάλασσα ποσότητα ατμοσφαιρικού αζώτου είναι ικανή για να ερμηνεύσει την μετρούμενη θαλάσσια βιογενή παραγωγή αζώτου. Με βάση μετρήσεις ενώσεων αζώτου διαφάνηκε (ΚΟΥΒΑΡΑΚΗΣ ET AL., 2001) πως μέχρι και 75% του DIN προέρχεται από την ατμοσφαιρική εναπόθεση νιτρικού οξέος και νιτρικών ανιόντων. Η κατανόηση συνεπώς του σχηματισμού των ενώσεων αυτών στην μεσογειακή ατμόσφαιρα έχει μεγάλη σημασία.



Εικόνα 5.1: Απλοποιημένη απεικόνιση του ατμοσφαιρικού κύκλου παραγωγής του νιτρικού οξέος και η αλληλεπίδραση του με τη βιόσφαιρα, υδρόσφαιρα και γεώσφαιρα. Οι διακεκομμένες γραμμές περικλύουν την χημεία που λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της νύχτας.

Οι ετερογενείς αντιδράσεις του νιτρικού οξέος σε επιφάνειες θαλάσσιων σωματιδίων και σε σκόνη είναι οι βασικές οδοί σχηματισμού νιτρικών ανιόντων (MARKAKI ET AL., 2003, METZGER ET AL., 2005). Κατά τη διάρκεια της ημέρας, η βασική αντίδραση παραγωγής του νιτρικού οξέος είναι η αντίδραση των ριζών υδροξυλίου με διοξείδιο του αζώτου. Τη νύχτα που ο λόγος ανάμειξης των ριζών υδροξυλίου είναι εξαιρετικά χαμηλός ($<10^5$ molecules·cm⁻³), η παραγωγή του νιτρικού οξέος γίνεται από τις νιτρικές ρίζες (που παράγονται από διοξείδιο του αζώτου και από όζον). Οι νιτρικές ρίζες αποσπούν ένα άτομο υδρογόνου από τις πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC) (κυρίως το διμεθυλσουλφίδιο – DMS – και σε μικρότερο βαθμό από αλδεΐδες και αλκάνια) σχηματίζοντας νιτρικό οξύ. Επιπλέον ετερογενείς αντιδράσεις των νιτρικών ριζών σε σωματίδια (HEINZ ET AL., 1996, ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.3.2) οδηγούν στην δημιουργία νιτρικών ανιόντων παρόλο που αυτή η διαδικασία έχει σχετικά μειωμένη ποσοστιαία σημασία. Μία άλλη

πηγή νιτρικού οξέος τη νύχτα είναι οι αντιδράσεις του πεντοξειδίου του αζώτου. Το τελευταίο σχηματίζεται από την αντίδραση του διοξειδίου του αζώτου με τις νιτρικές ρίζες και κατά την αντίδραση του με το νερό των σωματιδίων της ατμόσφαιρας παράγει νιτρικό οξύ (ATKINSON ET AL., 2004A). Οι ομογενείς αντιδράσεις του N_2O_5 με υδρατμούς (1^{ης} και 2^{ης} τάξης αντιδράσεις σε σχέση με τους υδρατμούς) είναι αρκετά αργές (ATKINSON ET AL., 2004B) και μόνο το ανώτατο όριο των σταθερών αντίδρασης τους έχει προσδιοριστεί (WAHNER ET AL., 1998).

Μελέτες πεδίου έδειξαν σημαντική συνεισφορά των νυχτερινών μηχανισμών στην παραγωγή των HNO_3 και NO_3^- (BROWN ET AL., 2004, VREKOUSSIS ET AL., 2004). Για πρώτη φορά στα πλαίσια της παρούσας εργασίας γίνεται αναφορά στην εποχιακή εξάρτηση της σχετικής συνεισφοράς των ημερήσιων και νυχτερινών μηχανισμών σχηματισμού του HNO_3 και NO_3^- στην ανθρωπογενώς επηρεαζόμενη θαλάσσια ατμόσφαιρα (VREKOUSSIS ET AL., 2005A). Πλέον αυτής ελάχιστες μόνο αναφορές έχουν γίνει για την εποχιακή διακύμανση των νιτρικών ριζών (HEINZ ET AL., 1996, ALLAN ET AL., 1999).

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η συσχέτιση της εποχιακής διακύμανσης των NO_3 , η οποία αποτελεί μοναδική χρονοσειρά για την ευρύτερη περιοχή της Μεσογείου, με τον σχηματισμό του νιτρικού οξέος και των νιτρικών ανιόντων που οδηγούν στην εναπόθεση διαλυτού ανόργανου αζώτου στην περιοχή αυτή.

5.1 Περιγραφή πειράματος

Η συγκεκριμένη ανάλυση του κεφαλαίου αυτού αποτελεί εφαρμογή των εποχιακών μετρήσεων των νιτρικών ριζών και των ιδιοτήτων τους (κεφάλαιο 4) με σκοπό την διασαφήνιση του ρόλου τους στον βιογεωχημικό κύκλο του αζώτου. Οι μετρήσεις που χρησιμοποιούνται για την παρούσα μελέτη αναφέρονται επιγραμματικά παρακάτω (για περισσότερες πληροφορίες βλ. κεφάλαιο 3) και περιλαμβάνουν χρονοσειρές των νιτρικών ριζών, του μονοξειδίου και διοξειδίου του αζώτου, των σταθερών φωτοδιασπάσεων JO^1D και JNO_2 και των μετεωρολογικών δεδομένων. Συγκεκριμένα:

Οι νιτρικές ρίζες μετρήθηκαν με την φασματοσκοπία μεγάλης οπτικής απόστασης (DOAS - 10.4km). Το σύνολο των μετρήσεων διεξήχθη στον περιβαλλοντικό σταθμό της Φινοκαλιάς από τον Ιούνιο του 2001 έως και τον

Σεπτέμβρη του 2003. Λεπτομέρειες για το σταθμό, τις μετρήσεις και την διαδικασία ανάλυσης τους (βασιζόμενη στην απορρόφηση των νιτρικών ριζών στα 623 και 662nm) δίνονται στα κεφάλαια 2 και 3 και σε αντίστοιχη βιβλιογραφική εργασία (VREKOUSSIS ET AL., 2004).

Το διοξείδιο του αζώτου μετρήθηκε επίσης με το DOAS και ανιχνεύτηκε από τις κορυφές του στο υπεριώδες. Ο μέσος θόρυβος (σ) των μετρήσεων προσδιορίστηκε στα 0.4 ± 0.1 και 65 ± 15 pptv για τα NO_3 και NO_2 , καθορίζοντας το όριο ανίχνευσης τους (3σ) στα 1.2 και τα 200 pptv αντίστοιχα. Ο χρόνος μέτρησης ήταν από 10-30 λεπτά για τις νιτρικές ρίζες και περίπου 10 λεπτά για το διοξείδιο του αζώτου.

Οι μετρήσεις του μονοξειδίου του αζώτου πραγματοποιήθηκαν ανά πεντάλεπτο με τη χρήση ανιχνευτή χημειοφωταύγειας (Thermo 42C analyzer) το οποίο και βαθμονομούταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα με ένα πρότυπο μονοξείδιο του αζώτου συγκέντρωσης 300 pptv. Το όριο ανίχνευσης του μηχανήματος είναι 25 pptv και το όριο εμπιστοσύνης τα 50 pptv (σύμφωνα με τον παρασκευαστή).

Οι σταθερές φωτόλυσης του όζοντος (JO^1D) και του διοξειδίου του αζώτου (JNO_2) μετρήθηκαν σε συνεχόμενη βάση ανά πέντε λεπτά με τη χρήση ακτινικών φωτομέτρων και η βαθμονόμηση τους γινόταν σε ετήσια βάση με ένα φασματοφωτόμετρο στη Juelich της Γερμανίας (B.Bohn προσωπική συζήτηση).

Το όζον μετρήθηκε ανά πεντάλεπτο με έναν ανιχνευτή Thermo 49C και βαθμονομήθηκε με ένα φωτομετρικά στο UV. Το μονοξείδιο του άνθρακα είχε βήμα μέτρησης ίσο με 20 λεπτά και ο ανιχνευτής του ήταν ένας Thermo 48C. Πρέπει να τονιστεί πως οι μετρήσεις του CO διορθώθηκαν σχετικά με την επίδραση των υδρατμών και βαθμονομήθηκαν με ένα πρότυπο CO 10 ppmv (ΚΟΥΒΑΡΑΚΙΣ ET AL., 2002).

Μη συνεχείς μετρήσεις νιτρικού οξέος και νιτρικών ιόντων (NO_3^-) έγιναν με την μέθοδο της συλλογής αέριων δειγμάτων σε φίλτρα με βήμα δειγματοληψίας 2-3 μέρες. Στη Φινοκαλιά, τα NO_3^- βρίσκονται αποκλειστικά με την μορφή αλάτων NaNO_3 και $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (και όχι NH_4NO_3 λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που επικρατούν στην περιοχή) οπότε η τεχνική αυτή μπορεί να διαχωρίσει επιτυχώς το HNO_3 και τα NO_3^- .

Τέλος οι μετεωρολογικές παράμετροι όπως η θερμοκρασία, η σχετική υγρασία η ταχύτητα και διεύθυνση ανέμου και η ηλιακή ακτινοβολία μετρήθηκαν με έναν αυτόματο μετεωρολογικό σταθμό με τα αποτελέσματά τους

να καταγράφονταν ανά πεντάλεπτο. Οι χρονοσειρές αυτές ομαδοποιήθηκαν για τη μελέτη των εποχιακών μεταβολών.

5.2 Περιγραφή μοντέλου (συνθήκες)

Για την παρούσα ανάλυση χρησιμοποιήθηκε ένα φυσικοχημικό μοντέλο 0 διαστάσεων ικανό να περιγράψει τη χημεία του θαλάσσιου στρώματος ανάμειξης (POISSON ET AL., 2001, VREKOUSSIS ET AL., 2004). Πιο συγκεκριμένα το μοντέλο λαμβάνει υπ' όψη του τόσο αντιδράσεις στην αέρια φάση (αυτές της ανόργανης χημείας, του CO, και των C₁-C₅ υδρογονανθράκων με ρίζες OH, NO₃ και O₃)(POISSON ET AL., 2001, BARDOUKI ET AL., 2003) όσο και ετερογενείς αντιδράσεις (TSIGARIDIS ET AL., 2002, VREKOUSSIS ET AL., 2004). Οι αρχικές συνθήκες του χημικού μοντέλου προσομοίωσης βασίστηκαν σε μέσες εποχιακές μετρήσεις των O₃, CO, NO, NO₂, JNO₂ και JO¹D. Για το διοξείδιο του αζώτου χρησιμοποιήθηκαν οι νυκτερινές τιμές που μετρήθηκαν με το DOAS ενώ οι ημερήσιες τιμές του υπολογίστηκαν από το μοντέλο. Επιπλέον εισήχθησαν και οι λόγοι ανάμειξης αρκετών VOC (ισοπρένιο, αιθάνιο, προπένιο, αιθάνιο, προπάνιο και βουτάνιο) τα επίπεδα των οποίων βασίστηκαν σε μέσες μετρήσεις διάρκειας 8 μηνών στη Φινοκαλιά (Φεβρουάριος – Οκτώβρης 2004: MIHALOPOULOS AND BONSANG, αδημοσίευτα αποτελέσματα και ΛΙΑΚΑΚΟΥ ET AL., 2005) και στην Δυτική Μεσόγειο (PLASS-DÜMLER ET AL., 1992). Οι μέσες τιμές των επιφανειών των σωματιδίων εξήχθησαν από μετρήσεις με σωματιδιακό αναλυτή (Scanning Mobility Particle Size Analyser, SMPS) οι οποίες διεξήχθησαν από τον Ιουλίου 2004 έως και τον Ιανουάριο του 2005 (KALIVITIS AND MIHALOPOULOS, αδημοσίευτα αποτελέσματα) τα οποία συμπληρώθηκαν από μετρήσεις σωματιδιακής μάζας (KOULOURI AND MIHALOPOULOS, αδημοσίευτα αποτελέσματα) και διορθώθηκαν για τη μετρηθείσα ατμοσφαιρική σχετική υγρασία. Βρέθηκε ότι η συγκέντρωση σωματιδιακής επιφάνειας κυμαίνεται από 200 μέχρι 280 $\mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$ το χειμώνα και το καλοκαίρι αντίστοιχα. Όλες οι λεπτομέρειες για την παραμετροποίηση που αφορά τις ετερογενείς απώλειες παρουσιάζονται στον πίνακα π1-2 στο παράρτημα 1.

Σχετικά με το διμεθυλοσουλφίδιο, λαμβάνεται υπ' όψη η ροή του από τη θάλασσα προς την ατμόσφαιρα που υπολογίζεται από την εποχιακή συγκέντρωση του που μετρήθηκε στο νερό της θάλασσας και το συντελεστή ανταλλαγής αερίων μέσω της διεπιφάνειας θάλασσας-ατμόσφαιρας που εξαρτάται από την ταχύτητα του ανέμου (LISS AND MERLIVAT, 1986). Οι τιμές

της συγκέντρωσης του θαλάσσιου DMS πάρθηκαν από σχετική εργασία (ΚΟΥΒΑΡΑΚΙΣ ET AL., 2002) για την Ανατολική Μεσόγειο ενώ η ταχύτητα ανέμου αποτελεί μέρος των μετεωρολογικών παρατηρήσεων.

5.3 Αποτελέσματα και συζήτηση

5.3.1 Εποχιακή μεταβολή των NO_3 , NO , NO_2 , O_3 , HNO_3 , NO_3^- , $J(O^1D)$.

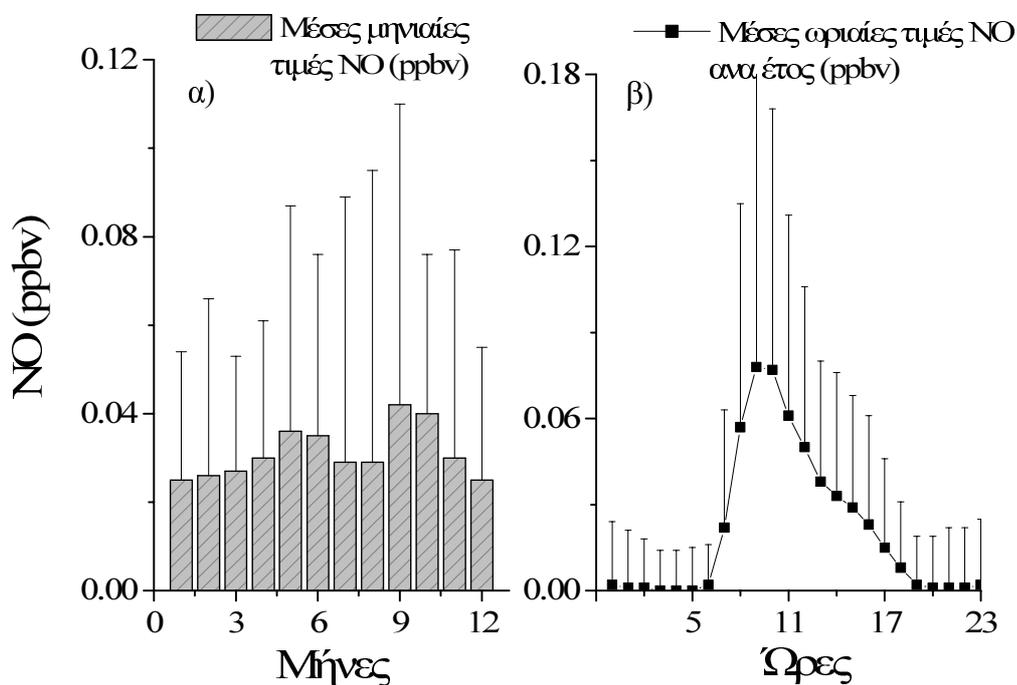
Επειδή το πλήθος των πειραματικών αποτελεσμάτων που χρησιμοποιήθηκαν εκτός από το μονοξείδιο του αζώτου, το νιτρικό οξύ και τα νιτρικά ανιόντα παρουσιάστηκαν τόσο σε 24ωρη όσο και σε εποχιακή βάση, στο προηγούμενο κεφάλαιο, στο παρόν εδάφιο παρατίθεται μόνο ένας συγκεντρωτικός πίνακας των εποχιακών μεταβολών τους (Πίνακας 5-1).

Το μονοξείδιο του αζώτου δεν συμπεριλήφθηκε στη μελέτη του κεφαλαίου 4 καθώς οι τιμές του τη διάρκεια της νύχτας στην περιοχή είναι συστηματικά κάτω του ορίου ανίχνευσης του. Η εποχιακή και 24ωρη μεταβολή του παρουσιάζονται στις εικόνες 5.2α και 5.2β.

	Χειμώνας	Άνοιξη	Καλοκαίρι	Φθινόπωρο
Διάρκεια νύχτας (ώρες)	13.7	11.3	10.3	13.0
Θερμοκρασία (°C) [§]	10.8±3.6	14.8±4.2	24.4±2.9	19.8±4.3
Σχετική υγρασία [§]	68.5±13.3	64.0±18.2	59.8±15.3	64.4±14.8
O_3 (ppbv)	37.4±6.4	49.7±9.6	55.5±9.5	43.4±9.0
NO_2 (ppbv) [§] mean	0.20±0.16	0.42±0.49	0.56±0.60	0.37±0.25
NO (pptv)	25±42	27±38	33±46	41±61
N_2O_5 (pptv) ^{*§}	2.4±2.0	3.7±2.3	3.0±2.5	2.0±1.0
N_2O_5 (pptv) - 0-D μοντέλο [§]	2.6±0.9	2.3±1.5	2.2±1.5	2.2±1.6
NO_3 (pptv) [§]	1.2±1.2	3.7±0.9	5.6±1.2	4.6±1.1
NO_3 (pptv) 0-D μοντέλο [§]	2.5±0.9	2.8±1.6	7.6±4.5	5.1±3.2
OH (cm^{-3}) 0-D μοντέλο	$1.3 \pm 0.7 \cdot 10^6$	$2.0 \pm 1.4 \cdot 10^6$	$3.7 \pm 2.8 \cdot 10^6$	$2.5 \pm 1.7 \cdot 10^6$
$HNO_3 + NO_3^-$ ^{**}	0.39	0.67	1.02	0.53
$HNO_3 + NO_3^-$ 0-D μοντέλο	0.40±0.01	0.58±0.03	0.88±0.01	0.64±0.03

Πίνακας 5π-1: Εποχιακή μεταβολή των λόγων ανάμειξης των O_3 , NO_2 , NO , N_2O_5 , NO_3 , OH , HNO_3 , NO_3^- στη Φιννοκαλιά, Κρήτη. Τα [§] NO_2 , [§] N_2O_5 , [§] NO_3 , [§]σχετική υγρασία και [§]θερμοκρασία αναφέρονται στις μέσες νυκτερινές τιμές τους. Για όλες τις άλλες ενώσεις δίνονται μέσες 24ωρες τιμές. *Υπολογισμένες τιμές βασισμένες στις παρατηρήσεις χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η ετερογενής χημεία (βλ. 5.3.2)

** Διάμεσες τιμές



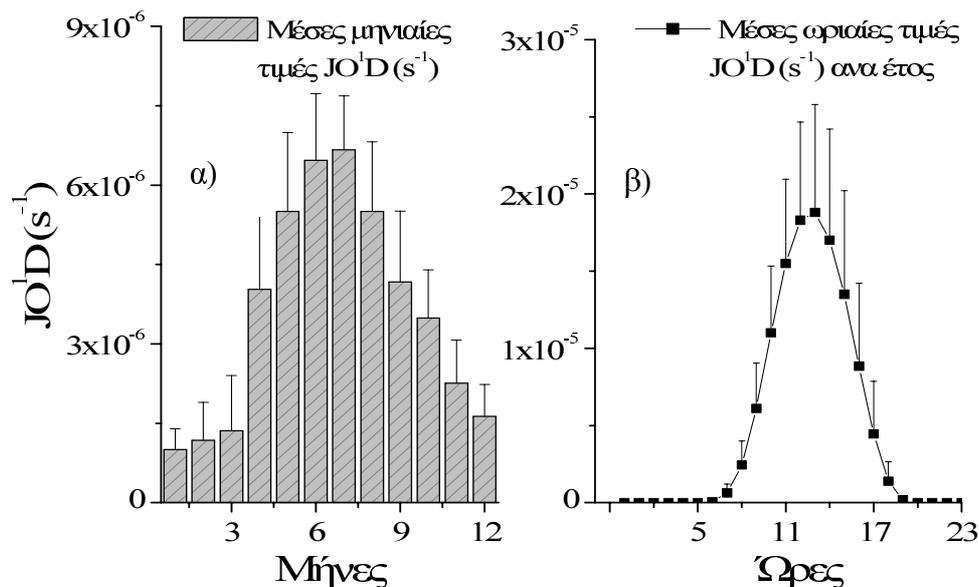
Εικόνα 5.2: Ετήσια (α) και μέση 24ωρη (β) διακύμανση του NO. Οι μπάρες δείχνουν την τυπική απόκλιση των μετρήσεων

Όπως φαίνεται στην εικόνα 5.2α το μονοξείδιο του αζώτου παρουσιάζει αυξημένες τιμές την περίοδο του καλοκαιριού και του φθινοπώρου σε σχέση με την άνοιξη και το καλοκαίρι. Επιπλέον οι τιμές του παρουσιάζουν χαρακτηριστική αύξηση τις πρωινές ώρες (εικόνα 5.2β) με την κορύφωση τους στις 9:00-10:00 λαμβάνοντας τη μέγιστη μέση τιμή τους (70 ppbv) ενώ μετά ακολουθεί δραστική μείωση του μέχρι τις 19:00 οπότε και εξαφανίζεται.

Οι διάμεσες τιμές των μετρήσεων του νιτρικού οξέος και των νιτρικών ανιόντων παρουσιάζονται ανά εποχή στον πίνακα 5π-1.

Πρέπει να τονιστεί πως προηγούμενες μελέτες για την περιοχή (BERRESHEIM ET AL., 2003, VREKOUSSIS ET AL., 2004 και κεφάλαιο 6) βασισμένες στις μετρήσεις της σταθεράς φωτοδιάσπασης του όζοντος JO^1D (εικόνα 5.3), του μονοξειδίου του αζώτου και της συγκέντρωσης των υδρατιμών έδειξαν πως τα επίπεδα των παρατηρούμενων ριζών υδροξυλίου (καλοκαίρι 2001) προσεγγίζονται με μεγάλη ακρίβεια από το μοντέλο προσομοίωσης που χρησιμοποιήθηκε. Τα προσομοιωμένα επίπεδα τους παρουσιάζονται στον πίνακα 5-1 (και στην εικόνα 6.11) ενώ στην εικόνα 5.3 παρουσιάζεται η μέση εποχιακή και 24ωρη μεταβολή της σταθεράς φωτοδιάσπασης του όζοντος.

Όπως μπορεί εύκολα να παρατηρηθεί στην εικόνα αυτή, η σταθερά JO^1D παρουσιάζει χαρακτηριστική εποχικότητα (όπως άλλωστε και οι τιμές του όζοντος – εικόνα 4.12) με τις μεγαλύτερες τιμές της να σημειώνονται τις περιόδους με την εντονότερη ηλιοφάνεια (καλοκαιρινοί μήνες). Η 24ωρη διακύμανση του JO^1D καθορίζεται επίσης από την παρουσία η όξι φωτός με την μέγιστη μέση ωριαία τιμή να είναι ίση με $1.9 \cdot 10^{-5} s^{-1}$ και να σημειώνεται στις 13:00.



Εικόνα 5.3: Ετήσια (α) και μέση 24ωρη (β) διακύμανση του JO^1D . Οι μπάρες δείχνουν την τυπική απόκλιση των μετρήσεων

5.3.2 Πεντοξείδιο του αζώτου (N_2O_5)

Το πεντοξείδιο του αζώτου είναι ένα πολύ σημαντικό μόριο καθώς αποτελεί τον συνδετικό κρίκο ανάμεσα στις αντιδράσεις ομογενούς και ετερογενούς φάσης που λαμβάνουν χώρα κατά το μετασχηματισμό των NO_3 σε νιτρικό οξύ και NO_3^- . Για να αποσαφηνιστεί ο ρόλος του στην παραγωγή του νιτρικού οξέος και των νιτρικών ιόντων στη περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου είναι αναγκαίο να υπολογιστούν τα επίπεδα του N_2O_5 για την περίοδο των μετρήσεων (2001-2003).

Ο λόγος ανάμιξης του N_2O_5 εξάγεται από τις μετρήσεις των νιτρικών ριζών και του διοξειδίου του αζώτου βάσει της θερμοκρασιακά μεταβαλλόμενης αντίδρασης

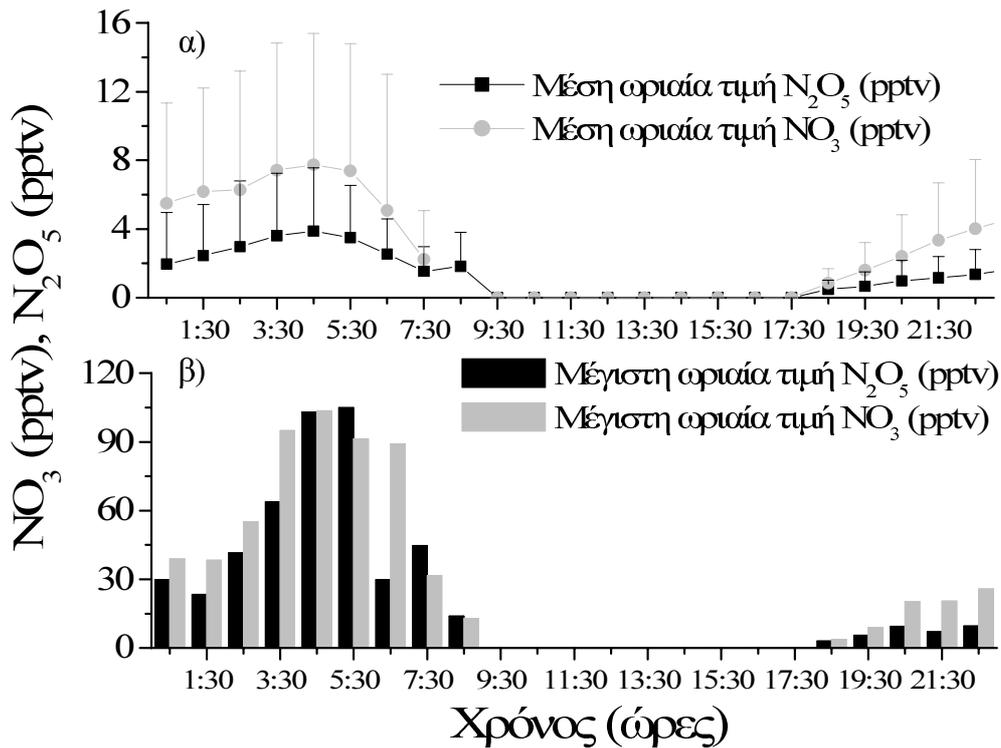


της οποίας η σταθερά ισορροπίας είναι ίση με:

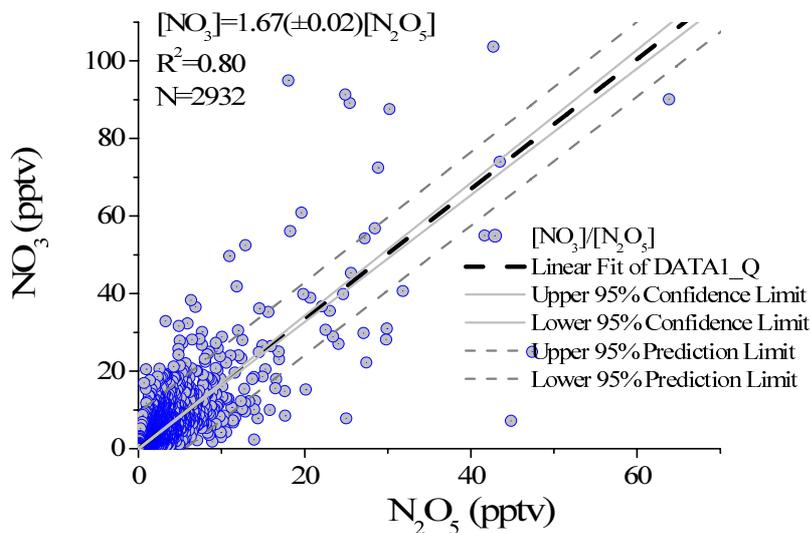
$$k_{\text{eq-NO}_3+\text{NO}_2} = 3.0 \cdot 10^{-27} \cdot \exp\left[\frac{(10990)K}{T}\right] \text{cm}^3 \text{molecules}^{-1} \quad (\text{WAENGBERG ET AL., 1997, SANDER ET AL., 2003}).$$

SANDER ET AL., 2003).

Η 24ωρη διακύμανση του N_2O_5 ακολουθεί την αντίστοιχη των νιτρικών ριζών (εικόνα 5.4) με τη σχετική κλίση $[\text{NO}_3]/[\text{N}_2\text{O}_5]$ των συνολικών τιμών είναι ίση με 1.7 ± 0.2 ($R^2=0.80$)(εικόνα 5.5).

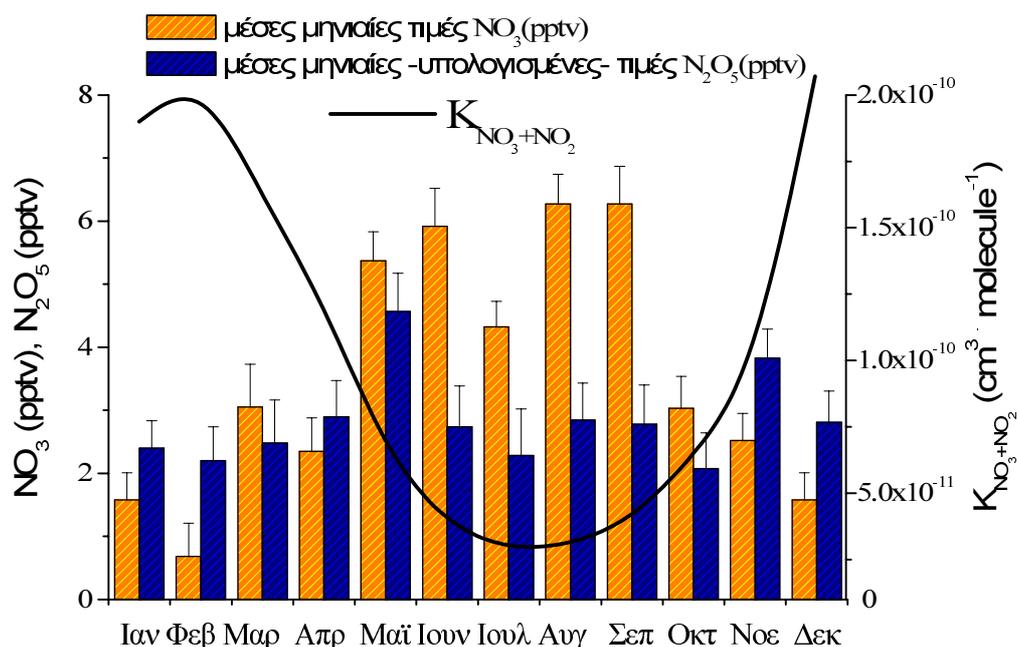


Εικόνα 5.4: Μέσες ωριαίες τιμές της συγκέντρωσης του πεντοξειδίου του αζώτου (τετράγωνο) σε σύγκριση με την αντίστοιχη των νιτρικών ριζών (κύκλοι) (α) και οι μέγιστες τιμές τους ανά ώρα (γκρι και μαύρες κολώνες αντίστοιχα) (β).



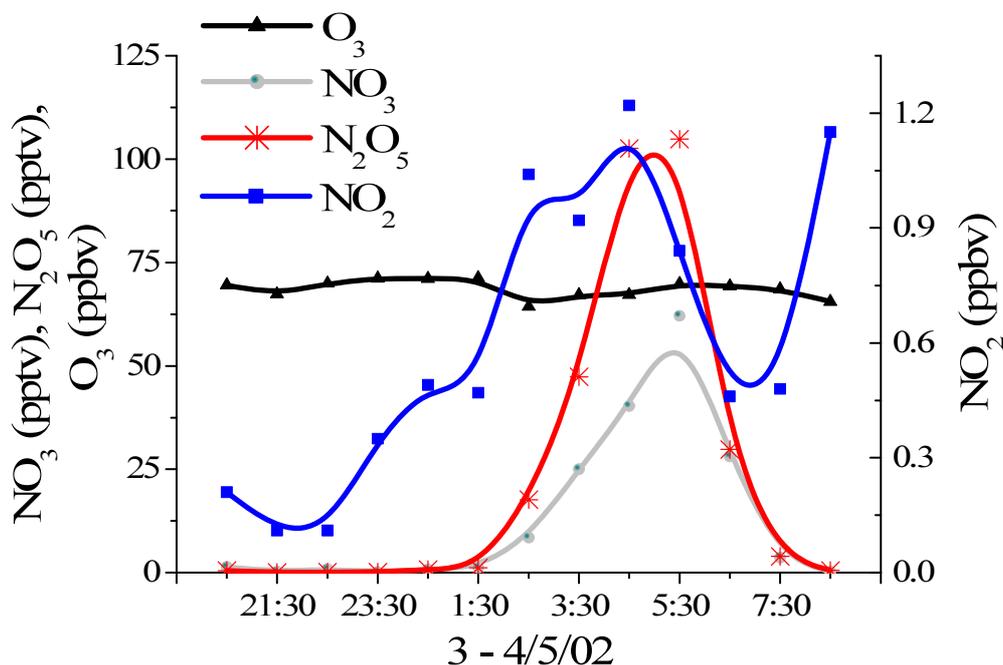
Εικόνα 5.5: Γραμμική συσχέτιση (μαύρη διακεκομμένη γραμμή) των συνολικών δεδομένων των νιτρικών ριζών και του πεντοξειδίου του αζώτου όπως αυτή προέκυψε από το λόγο των μέσων ωριαίων τιμών των συγκεντρώσεών τους. Οι συνεχείς γκρι γραμμές δείχνουν του 95% δείκτη εμπιστοσύνης και οι διακεκομμένες γκρι γραμμές το 95% όριο πρόβλεψης.

Αναλόγως των συνθηκών που επικρατούν στη τροπόσφαιρα η αντιστρεπτή αντίδραση [2-23] αποτελεί σημαντική δεξαμενή των νιτρικών ριζών. Πρέπει να τονιστεί πως η αύξηση της θερμοκρασίας έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση του N_2O_5 μετατοπίζοντας την ισορροπία της αντίδρασης [2-23] προς τα αριστερά. Οι ακραίες τιμές που παρατηρήθηκαν στην θερμοκρασία από -1.5 έως 42.8 °C είναι σε θέση να μεταβάλλουν την σταθερά ισορροπίας κατά 234 φορές καθιστώντας την αντίδραση σχηματισμού του N_2O_5 πολύ πιο σημαντική το χειμώνα σε σχέση με το καλοκαίρι (εικόνα 5.6).



Εικόνα 5.6: Μέσες μηνιαίες τιμές των υπολογισμένων από την αντίδραση 2.23 N_2O_5 (μπλε κολώνες) σε σχέση με τις μέσες μηνιαίες τιμές των μετρημένων NO_3 (πορτοκαλί κολώνες). Η μαύρη γραμμή αναπαριστά την μεταβολή της σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης $NO_3 + NO_2 \rightleftharpoons N_2O_5$ από την οποία φαίνεται ότι οι μεγαλύτερες τιμές της παρατηρούνται τον χειμώνα εξαιτίας των χαμηλότερων περιβαλλοντικών θερμοκρασιών (βλ. κείμενο).

Η μέση ετήσια τιμή του πεντοξειδίου του αζώτου υπολογίστηκε να είναι ίση με 2.8 ± 1.5 ppbv ενώ η απόλυτη μέγιστη ήταν ίση με 105 ppbv. Η μέγιστη αυτή τιμή προήλθε αποκλειστικά από την απότομη αύξηση των τιμών του NO_2 η οποία οδήγησε στην αύξηση της συγκέντρωσης των NO_3 και επαγωγικά του N_2O_5 . Για λόγους κατανόησης σχεδιάστηκε το γράφημα 5.7 το οποίο παρουσιάζει την παραπάνω περιγραφή αναπαριστώντας μόνο τις ενώσεις NO_3 , NO_2 , N_2O_5 και O_3 .



Εικόνα 5.7: Μέση ετήσια μεταβολή της συγκέντρωσης των ενώσεων N_2O_5 (κόκκινη γραμμή), NO_3 (γκρι γραμμή), O_3 (μαύρη γραμμή) και NO_2 (μπλέ γραμμή – δεξιός άξονας) το βράδυ της 3 με 4/5/02 κατά το οποίο εμφανίστηκε το απόλυτο μέγιστο του N_2O_5 .

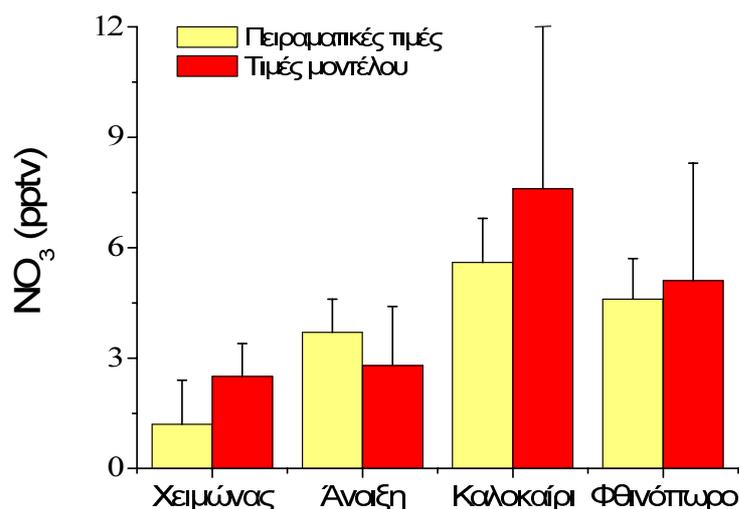
Κατ' απόλυτη τιμή το N_2O_5 δεν παρουσιάζει ετήσια διακύμανση με τις τιμές του να παραμένουν σχετικά αμετάβλητες. Αυτό πάντως που εξάγεται από το γράφημα 5.6 είναι ότι ο λόγος NO_3/N_2O_5 είναι μεγαλύτερος της μονάδας τους θερμούς μήνες (Μάιος-Οκτώβρης). Αντίθετα την περίοδο των κρύων μηνών γίνεται ίσος ή και μικρότερος της μονάδας αυξάνοντας έτσι την αποτελεσματικότητα του N_2O_5 ως δεξαμενή των οξειδίων του αζώτου.

Μία άλλη παράμετρος που επηρεάζει την μεταβολή του N_2O_5 στην τροπόσφαιρα είναι η διαφοροποίηση του βάσει των τιμών που λαμβάνει σε συνθήκες υποβάθρου και σε συνθήκες ρύπανσης. Στην δεύτερη περίπτωση τα αποτελέσματα είναι αυξημένα έως και 47% (βλ. εικόνα 4.20) γεγονός πολύ σημαντικό αφού όσο περισσότερο N_2O_5 δημιουργείται τόσο πιο μεγάλες είναι οι πιθανότητες απομάκρυνσης NO_x από την ατμόσφαιρα με την μορφή νιτρικού οξέος και νιτρικών ανιόντων.

5.3.3 Σύγκριση των πειραματικών δεδομένων με το μοντέλο 0 διαστάσεων.

Προσομοίωση των νιτρικών ριζών με το 0D μοντέλο

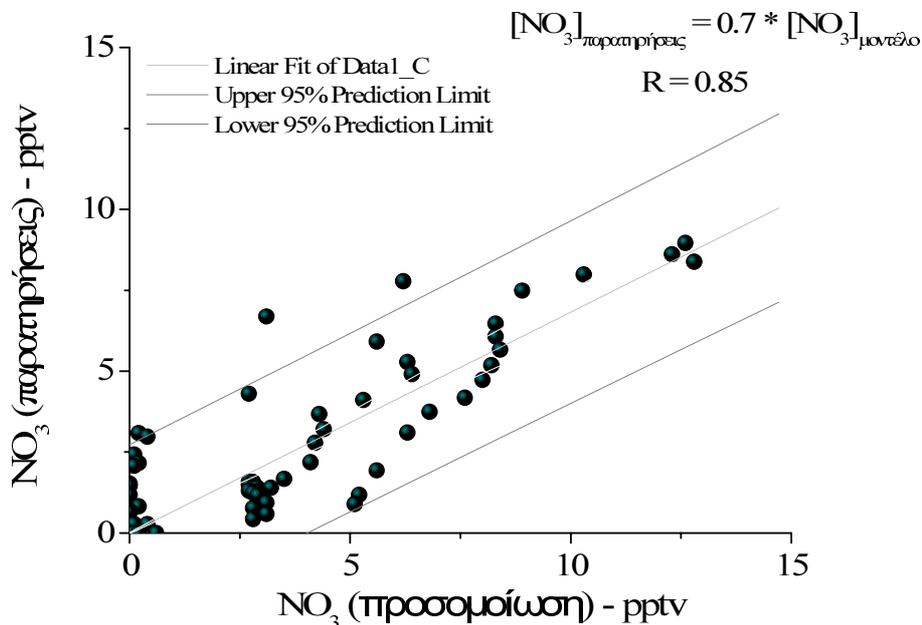
Τα πειραματικά αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στα κεφάλαια 4 και 5 συγκρίνονται με τις τιμές οι οποίες εξάγονται από το μοντέλο μηδέν διαστάσεων που παρουσιάστηκε στις §3.7 και §5.2. Για τις προσομοιώσεις που έγιναν δημιουργήθηκε βάση πειραματικών δεδομένων με εποχιακή ανάλυση για χρήση στο υπολογιστικό μοντέλο. Οι προσομοιώσεις ήταν ικανές να αναπαραστήσουν την παρατηρηθείσα εποχιακή διακύμανση των νιτρικών ριζών. Μάλιστα οι τιμές του μοντέλου βρίσκονται σε συμφωνία με τις πειραματικές συμπεριλαμβανομένων και των τυπικών τους αποκλίσεων (εικόνα 5.8).



Εικόνα 5.8: Παρατηρήσεις και αποτελέσματα προσομοίωσης του μοντέλου 0 διαστάσεων για τις μέσες εποχιακές τιμές των νιτρικών ριζών κατά την περίοδο 2001-2003.

Παρόμοια ανάλυση έγινε και για την ημερήσια διακύμανση τους σε εποχιακό επίπεδο. Έτσι συγκρίθηκαν οι μέσες νυκτερινές τιμές των πειραματικών τιμών (όπως παρουσιάστηκαν στην εικόνα 4.16β) με τα αντίστοιχα αποτελέσματα προσομοίωσης. Παρατηρήθηκε (εικόνα 5.9) μια σημαντική συσχέτιση των τιμών (και ορθή αναπαραγωγή των ημερήσιων κύκλων των NO_3) αν και το μοντέλο όπως φαίνεται και από την κλίση της ευθείας υπερεκτιμά τις παρατηρήσεις των νιτρικών ριζών κατά 30%. Αυτό μπορεί να οφείλεται τόσο στην παράλειψη στο μοντέλο της οριζόντιας μεταφοράς των

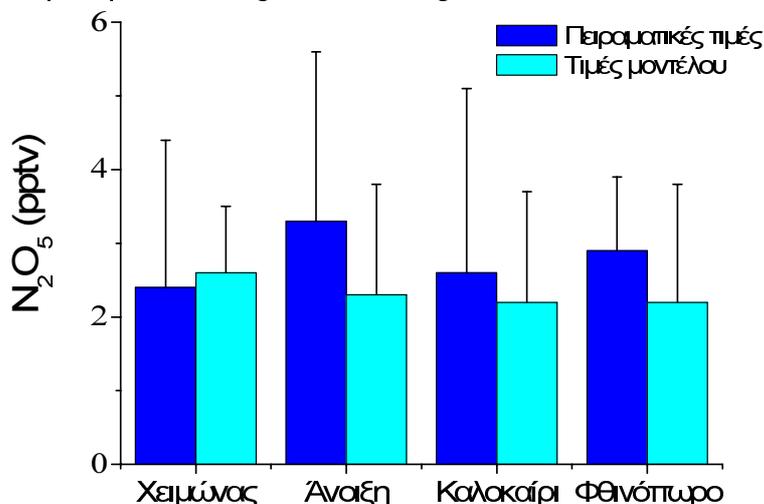
οργανικών πτητικών ενώσεων που αποικοδομούν τις ρίζες NO_3 ή στα βιβλιογραφικά κενά που υπάρχουν σχετικά με την κατανόηση της χημείας των νιτρικών ριζών τόσο στην αέρια όσο και στην σωματιδιακή φάση (πχ ομογενείς αντιδράσεις ανάμεσα στο πεντοξείδιο του αζώτου και υδρατμούς).



Εικόνα 5.9: Παρατηρήσεις και αποτελέσματα προσομοίωσης του μοντέλου 0 διαστάσεων για τις μέσες νυκτερινές εποχιακές τιμές των νιτρικών ριζών. Κάθε σημείο παρατηρήσεων αντιστοιχεί σε περίπου 200 εικοσάλεπτες μετρήσεις με το DOAS.

Προσομοίωση του πεντοξειδίου του αζώτου με το 0D μοντέλο

Πέρα από τις νιτρικές ρίζες υπολογίστηκε μέσω των προσομοιώσεων και η εποχιακή μεταβολή του πεντοξειδίου του αζώτου.



Εικόνα 5.10: Πειραματικές τιμές, αποτελέσματα προσομοίωσης του μοντέλου 0 διαστάσεων και τυπικές αποκλίσεις για τις μέσες εποχιακές τιμές του N_2O_5 για την περίοδο 2001-2003.

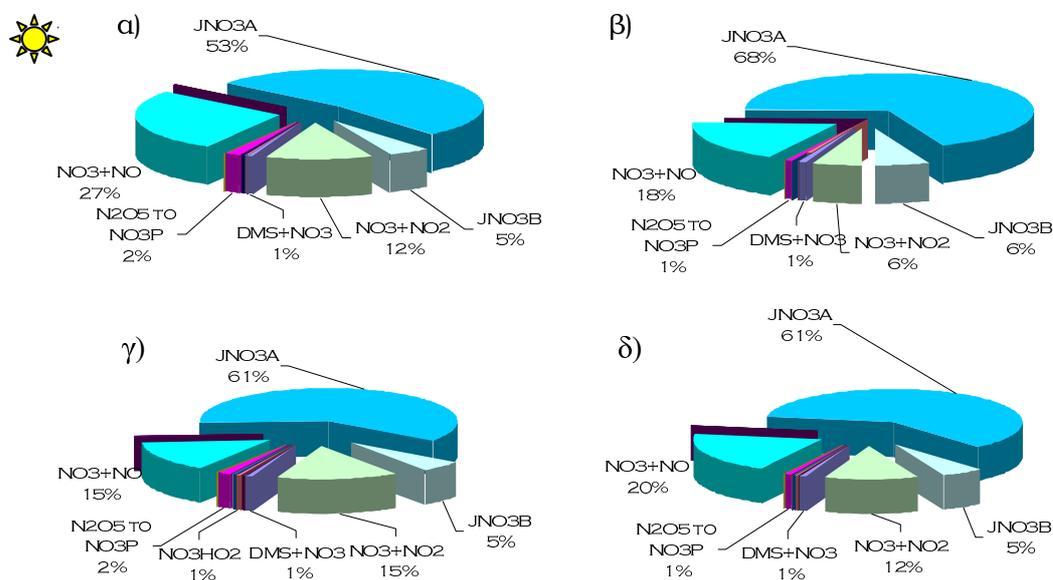
Όπως φαίνεται και στην εικόνα 5.10 αν και το μοντέλο δεν προβλέπει την πειραματική μεταβολή στις εποχιακές τιμές του N_2O_5 αφού παραμένει σχεδόν σταθερό και τις 4 εποχές, εντούτοις οι τιμές του κυμαίνονται αρκετά κοντά στις πειραματικές όπως αυτές καταγράφηκαν μέσω του υπολογισμού τους από την συγκέντρωση των NO_3 , NO_2 και την σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης [23].

Οι δύο παραπάνω συσχετισμοί ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα και στις προσομοιώσεις είχαν διπλό σκοπό:

1. Την αξιολόγηση του μοντέλου να εκτιμά επαρκώς τα πειραματικά επίπεδα των NO_3 και N_2O_5 στην τροπόσφαιρα που πρωτύτερα λόγω έλλειψης μετρήσεων των ενώσεων αυτών ήταν πρακτικώς ανέφικτη. Η αρκετά ικανοποιητική εκτίμηση των επιπέδων των NO_3 και των N_2O_5 με το μοντέλο (λαμβάνοντας υπόψη και τις τυπικές τους αποκλίσεις) μας επιτρέπει να χρησιμοποιήσουμε το μοντέλο για την πρόβλεψη των συγκεντρώσεων τους κατά περιόδους έλλειψης πειραματικών δεδομένων.
2. Στη συνέχεια το πιστοποιημένο μοντέλο χρησιμοποιήθηκε για την κατανόηση χημικών διεργασιών σχετιζομένων με τον ατμοσφαιρικό κύκλο του αζώτου στην περιοχή. Για παράδειγμα εκτιμήθηκε το ποσοστό αποικοδόμησης των νιτρικών ριζών ως συμπλήρωμα της πειραματικής έρευνας που έγινε για την περιοχή (§4.10) δίνοντας της ποσοτικό και όχι μόνο ποιοτικό χαρακτήρα.

Αποικοδόμηση νιτρικών ριζών στην ημι-ρυπασμένη περιοχή της Φινοκαλιάς.

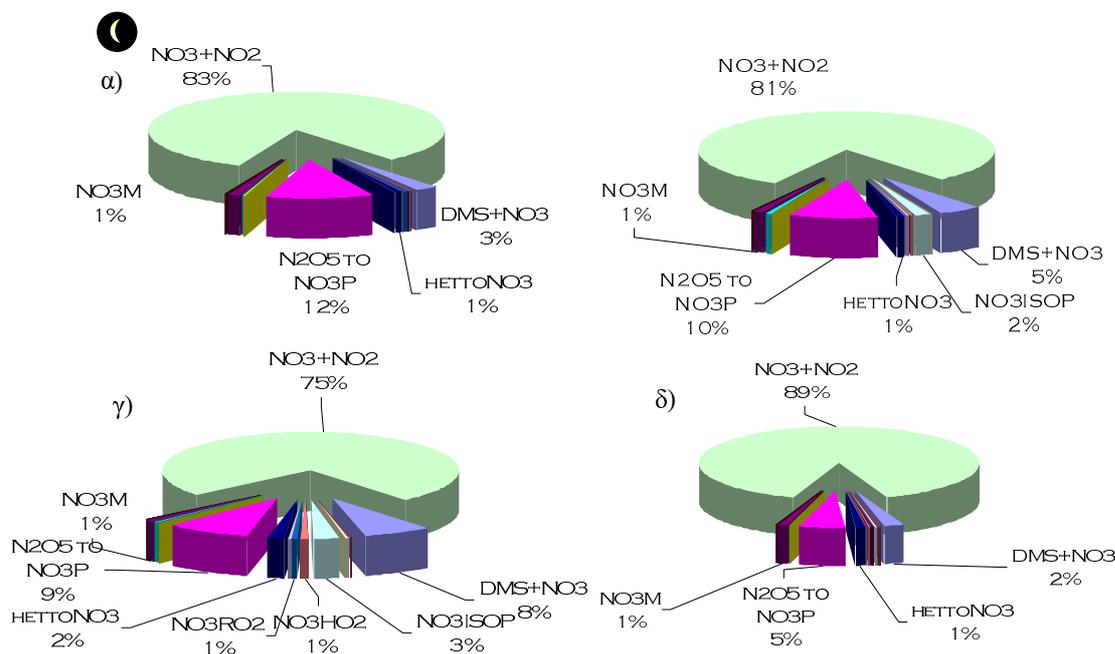
Η αποικοδόμηση των νιτρικών ριζών λαμβάνει χώρα όλο το 24ωρο. Ποια όμως είναι η πιο σημαντική αντίδραση η οποία και καθορίζει την ημερήσια καταστροφή τους και έχει σαν αποτέλεσμα οι τιμές τους να είναι κάτω του ορίου ανίχνευσης (1.2 pptv) της αναλυτικής τεχνικής; Ποιες αντιδράσεις συμμετέχουν στην απομάκρυνση τους από την ατμόσφαιρα κατά τη νύχτα; Για την απάντηση αυτών των ερωτημάτων έγιναν 4 ανεξάρτητες προσομοιώσεις, μία χαρακτηριστική κάθε εποχής. Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν φαίνονται στα γραφήματα (5.11, 5.12 και 5.13) που ακολουθούν.



Εικόνα 5.11: Μονοπάτια αποικοδόμησης των νιτρικών ριζών κατά την διάρκεια της ημέρας, του χειμώνα (α), την άνοιξη (β), το καλοκαίρι (γ) και το φθινόπωρο (δ).

Κυρίαρχη συνεισφορά στην ημερήσια αποικοδόμηση των νιτρικών ριζών έχουν οι δύο αντιδράσεις [2-19α,β] φωτόλυσης τους καταστρέφοντας το 58-74% των νιτρικών ριζών τους ανάλογα με την εποχή. Οι άλλες δύο σημαντικές πηγές αποικοδόμησης τους είναι η αντίδραση με τα οξειδία του αζώτου (NO και NO_2) ενώ μικρή έως αμελητέα συνεισφορά, πάντοτε μιλώντας για την διάρκεια της ημέρας, έχουν οι αντιδράσεις των NO_3 με DMS , με HO_2 και η ετερογενής απομάκρυνση του N_2O_5 δημιουργώντας νιτρικά ανιόντα.

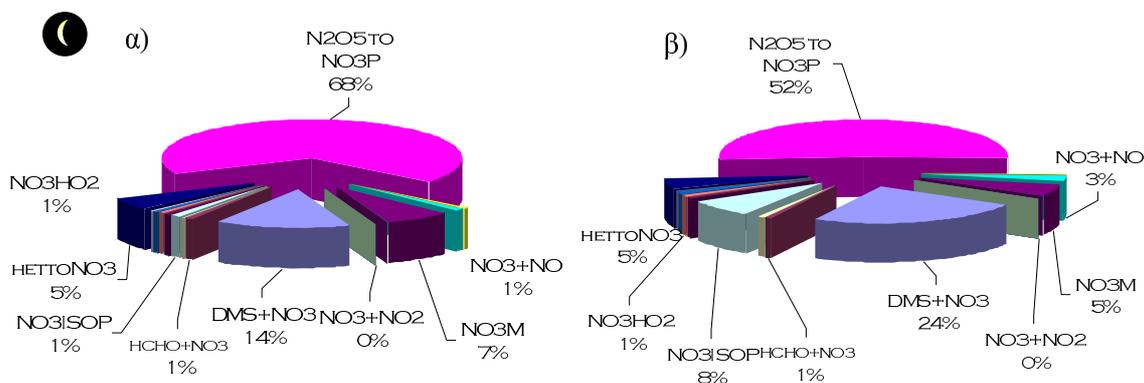
Κατά τη διάρκεια της νύχτας το σκηνικό αλλάζει άρδην (εικόνα 5.12). Όπως είναι λογικό η φωτόλυση των νιτρικών ριζών σταματάει να λαμβάνει χώρα το βράδυ. Τη σκυτάλη στην αποικοδόμηση τους την αποκτά η ομογενής αντίδραση με το NO_2 , η οποία δίνει πεντοξείδιο του αζώτου. Η αντίδραση αυτή κυριαρχεί και στις 4 εποχές (75-89%) με τη μικρότερη συνεισφορά της να υφίσταται το καλοκαίρι και την άνοιξη.

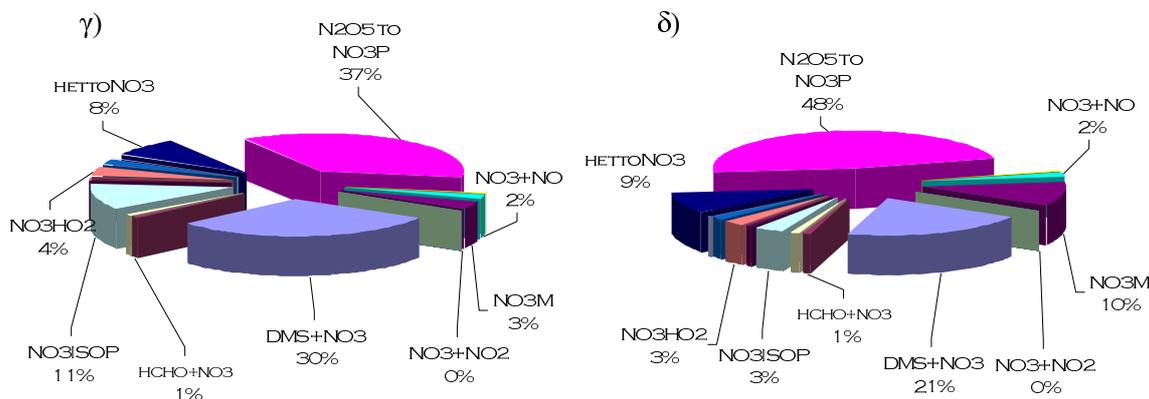


Εικόνα 5.12: Μονοπάτια αποικοδόμησης των νιτρικών ριζών κατά την διάρκεια της υύχτας, του χειμώνα (α), την άνοιξη (β), το καλοκαίρι (γ) και το φθινόπωρο (δ)

Επειδή το N_2O_5 διασπάται δίνοντας ξανά νιτρικές ρίζες (με φωτοδιάσπαση τη μέρα και θερμική διάσπαση με την αύξηση της θερμοκρασίας) είναι άρρηκτα συνδεδεμένο με τις νιτρικές ρίζες (κοινή δεξαμενή). Συνεπώς για την μελέτη των πραγματικών απωλειών του συστήματος αυτού είναι απαραίτητο να αφαιρεθεί από τα παραπάνω διαγράμματα η αμφίδρομη αντίδραση καταστροφής και δημιουργίας των NO_3 από το NO_2 και το N_2O_5 αντίστοιχα.

Τα αποτελέσματα ύστερα από την απομάκρυνση της αντίδρασης $NO_2 + NO_3$ παρουσιάζονται στην εικόνα 5.13:





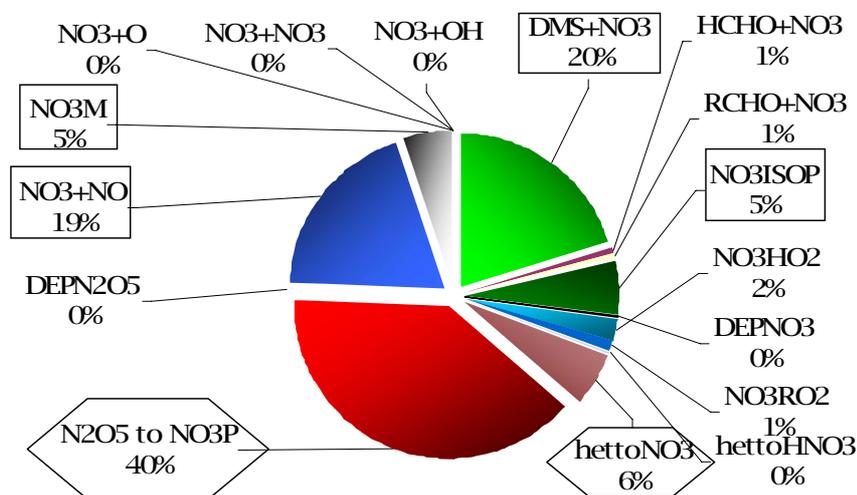
Εικόνα 5.13: Μονοπάτια αποικοδόμησης των νιτρικών ριζών και του πεντοξειδίου του αζώτου κατά την διάρκεια της νύχτας, εξαιρουμένης της αντίδρασης $\text{NO}_2 + \text{NO}_3$, τον χειμώνα (α), την άνοιξη (β), το καλοκαίρι (γ) και το φθινόπωρο (δ)

Όπως φαίνεται και στην εικόνα αυτή η κύρια πηγή απομάκρυνσης των νιτρικών ριζών από την τροπόσφαιρα της ανατολικής μεσογείου (στην περιοχή της Φινοκαλιάς) είναι οι ετερογενείς αντιδράσεις σχηματισμού NO_3^- από N_2O_5 (αναγραφόμενες ως N_2O_5 to NO_3P) και σε μικρότερο βαθμό από νιτρικές ρίζες (HettoNO_3) οι οποίες αποικοδομούν συνολικά το 73%, 57%, 45% και 57% το χειμώνα, την άνοιξη, το καλοκαίρι και το φθινόπωρο αντίστοιχα κατά την περίοδο της νύχτας.

Τα δεδομένα αυτά βρίσκονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της παραγράφου 4.10 στην οποία βρέθηκε πειραματικά ότι η έμμεση αποικοδόμηση των νιτρικών ριζών είναι πολύ σημαντική τον χειμώνα και το φθινόπωρο ενώ την άνοιξη και το καλοκαίρι οι άμεσες δεξαμενές τους γίνονται και αυτές σημαντικές.

Οι ολόήμερες τιμές αυτών των ποσοστών αν εξαιρεθούν οι φωτοδιασπάσεις των NO_3 κυμαίνονται από 57% το χειμώνα μέχρι 40% το καλοκαίρι με μέση τιμή το 46% (εικόνα 5.14). Στην περίπτωση αυτή οι ομογενείς απώλειες των νιτρικών ριζών είναι 20% λόγω της αντίδρασης με DMS, 19% λόγω αντίδρασης με μονοξείδιο του αζώτου (για το οποίο πρέπει να τονιστεί πως αν και τα επίπεδα του είναι χαμηλά εντούτοις η συμμετοχή του στην αντίδραση με τις νιτρικές ρίζες είναι η κύρια οδός αποικοδόμησης τους στην αρχή και το τέλος της νύχτας) και μέχρι 10% για το ισοπρένιο (με μέση τιμή ίση με 5%). Μικρή συμμετοχή έχει και η αντίδραση θερμικής διάσπασης (NO_3M) σε $\text{NO} + \text{O}_2$. Τα νούμερα αυτά όπως είναι λογικό αποτελούν μέσες ετήσιες τιμές οπότε και

περικλείουν μεγάλη (χρονική) διακύμανση. Επιπλέον δεν περιλαμβάνουν τις ομογενείς αντιδράσεις του N_2O_5 με υδρατμούς, οι οποίες θα προστεθούν στις ετερογενείς απώλειες κυρίως τις βρόχινες περιόδους. Η παράληψη αυτή οφείλεται στη πολύ μεγάλη βιβλιογραφική τους αβεβαιότητα.



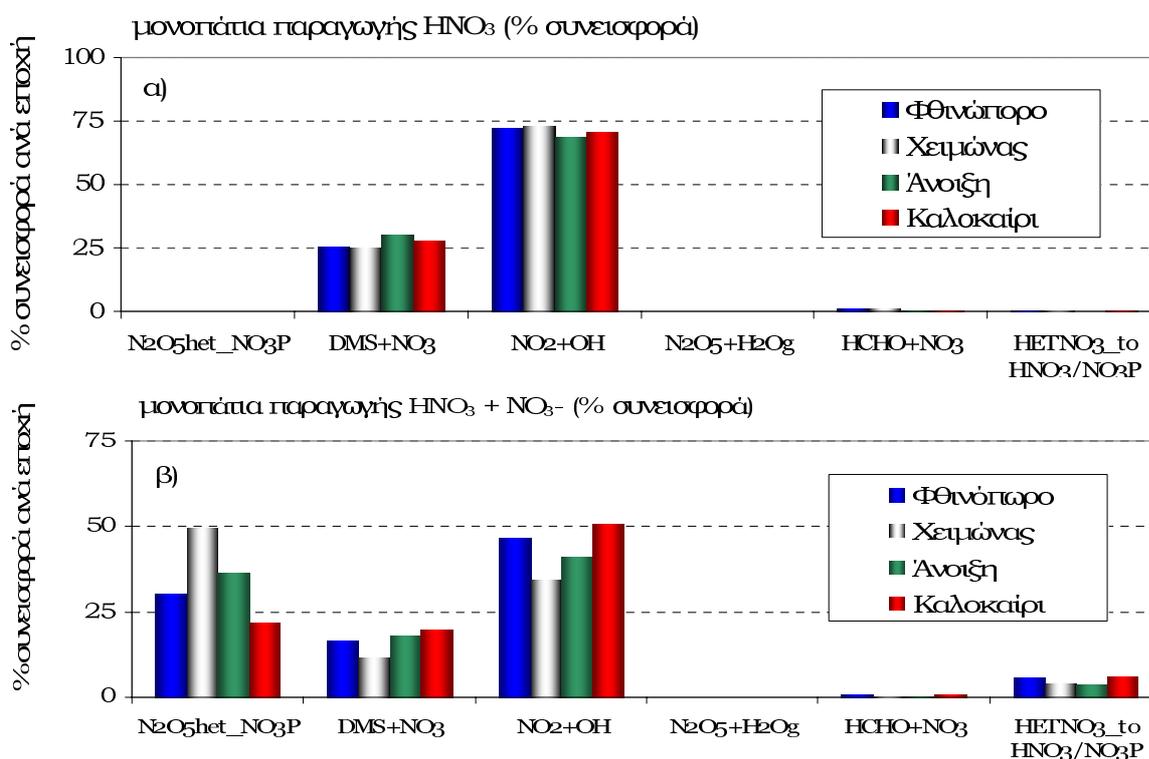
Εικόνα 5.14: Μέσο ετήσιο ποσοστό αποικοδόμησης της δεξαμενής NO_3 και N_2O_5 από τις ομογενείς και ετερογενείς αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην Ανατολική Μεσόγειο.

5.4 Συμμετοχή των νιτρικών ριζών στο σχηματισμό νιτρικού οξέος και νιτρικών ανιόντων

Με βάση τις πραγματοποιηθείσες προσομοιώσεις, η σημαντικότερη αντίδραση παραγωγής του νιτρικού οξέος (P_{HNO_3}) σε 24ωρη βάση είναι η αντίδραση του διοξειδίου του αζώτου με τις ρίζες υδροξυλίου (Εικόνα 5.15α). Αναλόγως την εποχή ο μηχανισμός αυτός είναι υπεύθυνος για το 68-73% της P_{HNO_3} . Επιπλέον η οξείδωση του DMS από τις νιτρικές ρίζες συνεισφέρει κατά περίπου 25% στον 24ωρο σχηματισμό του νιτρικού οξέος. Μια άλλη αντίδραση που μπορεί να συνεισφέρει μέχρι 20% είναι η ομογενής αντίδραση απομάκρυνσης του N_2O_5 με υδρατμούς η οποία όπως αναφέρθηκε προηγουμένως δεν συμπεριλήφθηκε στις προσομοιώσεις που παρουσιάζονται στο παρόν κεφάλαιο. Η εκτίμηση αυτή πάντως βασίστηκε στο ανώτατο όριο της ταχύτητας αυτών των αντιδράσεων (μια πρώτου και μία δεύτερου βαθμού ως προς τη συγκέντρωση των υδρατμών) (WAHNER ET AL., 1998) και σε επιπλέον

προσομοιώσεις που δεν παρουσιάζονται εξαιτίας της αβεβαιότητας τους. Όλες οι άλλες αντιδράσεις της αέριας φάσης είναι ελάσσονος σημασίας.

Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν καθαρά πως η χημεία που λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της νύχτας συνεισφέρει σε μεγάλο βαθμό στην παραγωγή του νιτρικού οξέος. Παρόλα αυτά όταν εξεταστεί η συνολική παραγωγή του νιτρικού οξέος και των νιτρικών ανιόντων, ο ρόλος της χημείας της νύχτας μεγαλώνει ακόμα περισσότερο συμμετέχοντας κατά 65% τον χειμώνα και 55% το καλοκαίρι (εικόνα 5.15β).

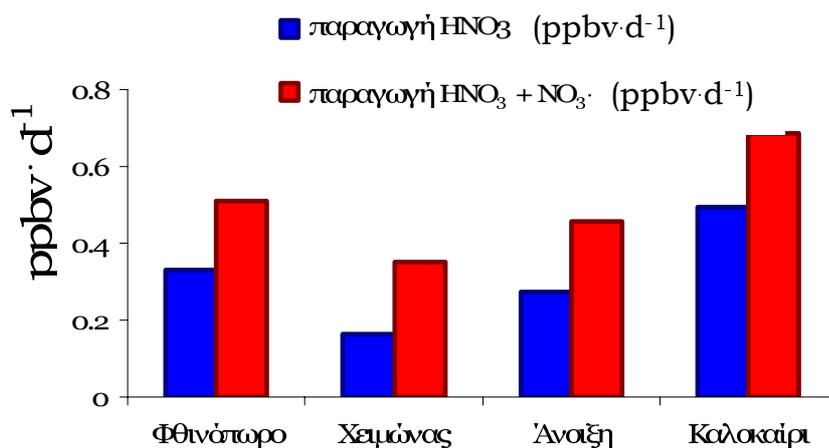


Εικόνα 5.15: (%) Συνεισφορά της ετερογενούς και ομογενούς χημείας στην εποχιακή παραγωγή του (α) νιτρικού οξέος και (β) αθροίσματος του νιτρικού οξέος και των νιτρικών ανιόντων.

N₂O₅het_NO₃P: Ετερογενής μετατροπή του N₂O₅ σε νιτρικά ανιόντα, DMS+NO₃: Παραγωγή HNO₃ από αντίδραση του DMS με τις NO₃ ρίζες NO₂+OH: Παραγωγή HNO₃ τις ρίζες OH και το NO₂, N₂O₅+H₂O_g: Δεν συμπεριλαμβάνεται στις προσομοιώσεις, HCHO+NO₃: Παραγωγή HNO₃ από αντίδραση των NO₃ με HCHO, HETNO₃_toHNO₃/NO₃P: Ετερογενείς αντιδράσεις ριζών NO₃ που παράγουν HNO₃ και NO₃⁻ (2 διαφορετικές πορείες).

Κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, της άνοιξης και του φθινοπώρου, περιόδοι με έντονη φωτοχημική δραστηριότητα στην περιοχή, η ομογενής αντίδραση του NO₂ με OH σε αέρια φάση είναι αυτή η οποία αποτελεί το κύριο μονοπάτι δημιουργίας του αθροίσματος HNO₃ + NO₃⁻ (που θα το ονομάζουμε από εδώ και πέρα -P_{total})(εικόνα 5.15β). Είναι αξιοσημείωτο ότι το χειμώνα, περίοδο με

χαμηλή φωτοχημική δραστηριότητα (συνεπώς και με χαμηλότερα επίπεδα OH), οι ετερογενείς αντιδράσεις του N_2O_5 κυριαρχούν παράγοντας σχεδόν το μισό P_{total} . Οι άμεσες ετερογενείς αντιδράσεις των νιτρικών ριζών δίνουν ένα μικρό αλλά όχι αμελητέο ποσοστό της τάξης του 6%. Λαμβάνοντας υπόψη και την αντίδραση των νιτρικών ριζών με το DMS συμπεραίνεται πως σε ετήσια βάση, η χημεία που λαμβάνει χώρα τη μέρα και τη νύχτα είναι ίσης σημασίας. Ο μέσος ρυθμός παραγωγής του HNO_3 αλλά και του P_{total} που υπολογίστηκε για τις 4 εποχές παρουσιάζεται στην εικόνα 5.16.



Εικόνα 5.16: Μέση εποχιακή παραγωγή του νιτρικού οξέος (μπλε κολώνες) και του αθροίσματος του νιτρικού οξέος και των νιτρικών ανιόντων (κόκκινες κολώνες) σε $ppbv \cdot d^{-1}$

Άλλο σημαντικό συμπέρασμα που εξήχθη από την παρούσα ανάλυση ήταν ότι στην περιοχή της Φινοκαλίας (αντιπροσωπευτική για την Ανατολική Μεσόγειο) το ένα τρίτο της νυχτερινής παραγωγής του P_{total} (από 15 έως και 65% αναλόγως της εποχής) οφείλεται στην αντίδραση των NO_3 με το διμεθύλοσουλφίδιο που είναι βιογενής ένωση εκλυόμενη από το θαλάσσιο νερό. Όταν εξετάζεται η συνεισφορά της αντίδρασης αυτής σε 24ωρη βάση το ποσοστό αυτό πέφτει στο 17%.

Αναλόγως την εποχή οι νιτρικές ρίζες υπολογίζονται ότι είναι 2.7, 3.9, 5.4 και 8.5 φορές πιο δραστικές στην οξείδωση του DMS τη διάρκεια του καλοκαιριού, της άνοιξης, του φθινοπώρου και του χειμώνα όπως θα αναλυθεί στο κεφάλαιο 6. Αυτό δείχνει πόσο σημαντική είναι η χημική αλληλεπίδραση ανάμεσα στις ανθρωπογενείς και βιογενείς δραστηριότητες. Οι εκπομπές του DMS και ο σχετικός ρόλος τους στην παραγωγή του νιτρικού οξέος μεγιστοποιούνται το καλοκαίρι ενώ αντίθετα το χειμώνα οι ετερογενείς αντιδράσεις, οι οποίες δίνουν NO_3^- , είναι περισσότερο αποτελεσματικές.

Σύννοψη κεφαλαίου

Για να διερευνηθεί η ατμοσφαιρική συμπεριφορά των νιτρικών ριζών (NO_3) ως πηγή νιτρικού οξέος (HNO_3) και νιτρικών ανιόντων (NO_3^-) στην ανατολική μεσόγειο, διεξήχθησαν μετρήσεις νιτρικών ριζών στην Κρήτη για διάστημα μεγαλύτερο των δύο χρόνων (κεφάλαιο 3). Συμπληρωματικές μετρήσεις και μετεωρολογικές παράμετροι χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση των παρατηρήσεων. Η νυχτερινή παραγωγή του νιτρικού οξέος και των νιτρικών σωματιδίων που οφείλεται στις νιτρικές ρίζες, βρέθηκε πως κυμαίνεται από 50-65% της συνολικής παραγωγής ανάλογα με την εποχή. Το υπολειπόμενο ποσοστό είναι προϊόν των υδροξυλικών ριζών (OH) που αντιδρούν με διοξείδιο του αζώτου. Σε ετήσια βάση, περίπου 17% της παραγωγής των HNO_3 και NO_3^- προέρχεται από την αντίδραση των νιτρικών ριζών με το διμεθυλοσουλφίδιο (υδρογονάνθρακας θαλάσσιας προέλευσης). Αυτό τονίζει την σημαντική αλληλεπίδραση των βιογενών και ανθρωπογενών ενώσεων που έχει σαν αποτέλεσμα των παραγωγή θρεπτικών συστατικών.

6^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ

Ο ρόλος των νιτρικών ριζών στην οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας

Μέρος της παρούσας εργασίας αναλύεται στις αναφορές (Vrekoussis et al., 2004 και Vrekoussis et al., 2005c) και έχει παρουσιαστεί στα συνέδρια [5,11,13,19] (βλ. Βιογραφικό σημείωμα).

Εισαγωγή

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

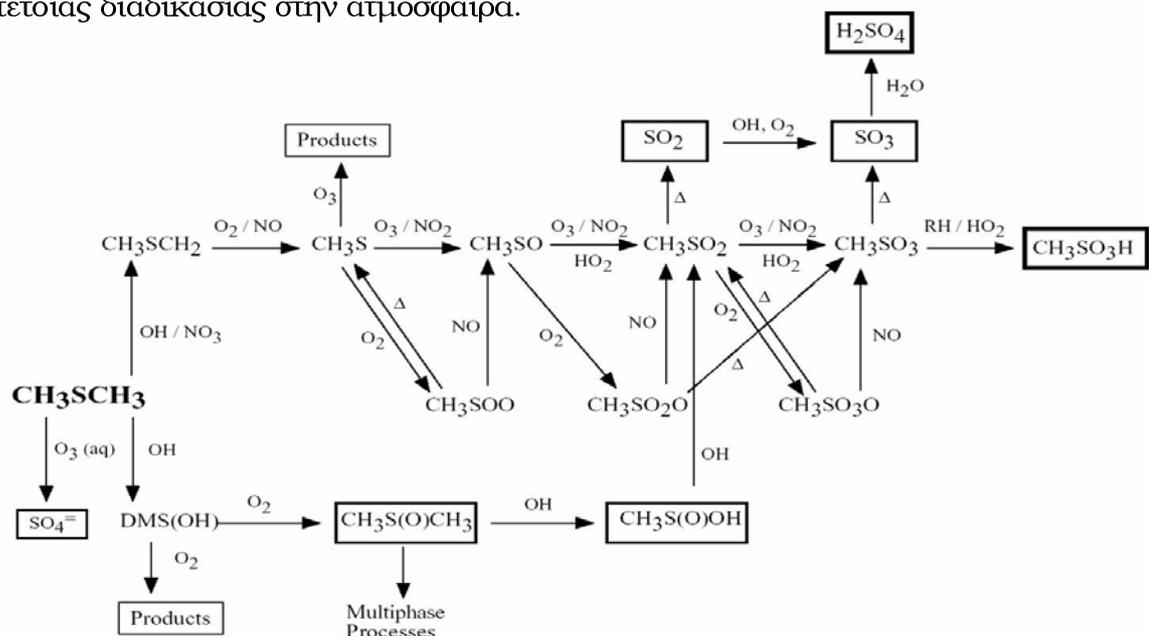
Οι ενώσεις αυτές όπως έχει αναφερθεί στο κεφάλαιο 2 και πειραματικώς αποδειχθεί για την περιοχή των μετρήσεων (BERRESHEIM ET AL., 2003, VREKOUSSIS ET AL., 2004, VREKOUSSIS ET AL., 2005C) δρουν συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα του 24ώρου. Αυτά είναι οι ώρες ηλιοφάνειας για τη ρίζα υδροξυλίου, οι νυχτερινές ώρες για τις νιτρικές ρίζες και το σύνολο του 24ώρου για το όζον. Παρόλα αυτά υπό καθεστώς ιδιαίτερας ευνοϊκών συνθηκών ικανών να επηρεάσουν το ρυθμό παραγωγής τους έχουν αναφερθεί τιμές μεγαλύτερες των ορίων μέτρησης τους τόσο για τις ρίζες OH κατά τη διάρκεια της νύκτας όσο για τις νιτρικές ρίζες τη διάρκεια της ημέρας (PLATT ET AL., 1990, GEYER ET AL., 2003).

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

Το έναυσμα για την πραγματοποίηση της έρευνας αυτής δόθηκε μέσω της υλοποίησης του προγράμματος Mediterranean Intensive Oxidant Study (MINOS) το οποίο έλαβε χώρα στον περιβαλλοντικό σταθμό της Φινοκαλίας για το διάστημα 28 Ιουλίου – 18 Αυγούστου 2001. Ένας από τους κύριους στόχους του προγράμματος ήταν να διασαφηνίσει την συνεισφορά τόσο των OH όσο και των NO₃ στη χημεία της τροπόσφαιρας σε μία περιοχή, η οποία βρίσκεται στο σταυροδρόμι αερίων μαζών διαφορετικής προέλευσης άρα και χημικής σύστασης, και της οποίας το ενεργειακό ατμοσφαιρικό ισοζύγιο έχει σημαντικά διαταραχθεί από τις ανθρώπινες δραστηριότητες όπως έδειξαν θεωρητικοί υπολογισμοί (LELIEVELD ET AL., 2002).

Ένα πλήθος ατμοσφαιρικών μετρήσεων έλαβε χώρα την περίοδο αυτή. Μερικές από αυτές αφορούσαν την διαπίστωση των επιπέδων υδρογονανθράκων τόσο ανθρωπογενούς όσο και βιογενούς προέλευσης (SALISBURY ET AL., 2003). Αυτό έδωσε την δυνατότητα της συνεκτίμησης, όπου ήταν δυνατό, της επίδρασης των OH, NO₃ και O₃ στα επίπεδα των VOC όπως αυτά καθορίστηκαν πειραματικά, γνώσης αναγκαίας για την εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων των διαφόρων οργανικών ρύπων. Η ποσοστιαία αυτή συνεισφορά είναι χρήσιμη επίσης για την κατανόηση των πολύπλοκων μηχανισμών οξείδωσης διάφορων VOC σε ατμοσφαιρικές συνθήκες.

Αν και δεν αποτελεί μέλημα της παρούσας εργασίας η εύρεση των μηχανισμών αντίδρασης ανάμεσα στα οξειδωτικά και τα VOC, ενδεικτικά αναφέρονται στην παρακάτω εικόνα (6.1) τα μονοπάτια οξείδωσης του διμέθυλοσουλφιδίου (CH₃SCH₃: DMS) για να τονιστεί η πολυπλοκότητα μιας τέτοιας διαδικασίας στην ατμόσφαιρα.



Εικόνα 6.1: Μονοπάτια αποικοδόμησης του διμέθυλοσουλφιδίου στην ατμόσφαιρα μέσω των μηχανισμών απόσπασης και προσθήκης.

Το διμέθυλοσουλφίδιο αποτελεί χαρακτηριστικό υδρογονάνθρακα σε θαλάσσιο περιβάλλον όπως αυτό της παρούσας μελέτης. Το DMS είναι η κυρίαρχη βιογενής ένωση θείου η οποία εκλύεται στην ατμόσφαιρα. Σχηματίζεται από βιολογικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στη θάλασσα. Η περιβαλλοντική του σημασία είναι διπλή αφού συμμετέχει στην παραγωγή αιωρούμενων σωματιδίων που εξελίσσονται σε πυρήνες συμπίκνωσης συννέφων (CCN) κατά συνέπεια στη μεταβολή της οξύτητας του βρόχινου νερού. Το DMS μελετήθηκε εκτενώς ύστερα από τη διατύπωση της υπόθεσης CLAW σχετικά με την επίδραση των προϊόντων οξείδωσης του στο κλίμα (CHARLSON ET AL., 1987). Οι PLATT & LE BRAS (1997) πρότειναν ότι το DMS (σε θαλάσσιες περιοχές) στον ειδοχαρακτηρισμό των συνολικών οξειδίων του αζώτου (NO_y). Οι CANTRELL ET AL., (1996) έδειξαν ότι η οξείδωση του DMS από τις ρίζες NO_3 συνδέεται με την δημιουργία RO_2 ενώ οι ALLAN ET AL., (1999,2000) βρήκαν ότι τα επίπεδα του DMS καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό το ποσοστό απομάκρυνσης των νιτρικών ριζών από το περιβάλλον.

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

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

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

6.1 Περιγραφή πειράματος

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

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

Οι ρίζες υδροξυλίου μετρήθηκαν με επιλεκτική φασματοσκοπία μάζας ιοντικού/χημικού ιονισμού (SI/CIMS-Chemical Ionization Mass Spectrometry) από τους συνεργάτες στο πρόγραμμα MINOS, Berresheim H, Plass-Dümler C και Elste T. Η τεχνική μέτρησης τους περιγράφεται αναλυτικά στην εργασία των Berresheim et al. (2003) και στις αναφορές που υπάρχουν σε αυτήν. Οι μετρήσεις των ριζών υδροξυλίου πραγματοποιήθηκαν το διάστημα 2-22 Αυγούστου 2001.

Η δειγματοληψία του DMS έγινε σε 6λιτρα ανοξειδωτά μεταλλικά κυλινδρικά δοχεία (με πίεση 5bar) και η ανάλυση τους με ένα σύστημα αέριου χρωματογράφου συζευγμένο με ανιχνευτή FPD (NGUYEN ET AL., 1990, SCIARE ET AL., 2001, ΚΟΥΒΑΡΑΚΙΣ AND ΜΙΧΑΛΟΠΟΥΛΟΣ, 2002B, BARDOUKI ET AL., 2003). Η επιλογή των δοχείων αυτών έγινε με σκοπό να εξαιρεθούν οι απώλειες του DMS από οξειδώσεις. Ο χρόνος κατακράτησης του DMS στην κολώνα του αέριου χρωματογράφου επέτρεπε την ανάλυση ενός δείγματος την ώρα (συνολικά έγιναν 490 ατμοσφαιρικές μετρήσεις) με όριο ανίχνευσης το 1 pptv. Επιπλέον πληροφορίες για τις μετρήσεις αυτές δίνονται από τους BARDOUKI ET AL. (2003).

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

Το σύνολο των μετρήσεων της παρούσας μελέτης, οι τεχνικές μέτρησης και τα όρια ανίχνευσης τους δίνονται στον πίνακα 6π-1.

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

Πίνακας 6π-1: Μετρήσεις χημικών ενώσεων και μετεωρολογικών παραμέτρων σχετικές με την παρούσα μελέτη.

Εκτός από τις μετρήσεις αυτές μία πολύ σημαντική παράμετρος που μετρήθηκε ήταν η επιφάνεια των σωματιδίων (BARDOUKI ET AL., 2003, SCHNEIDER ET AL., 2004) τα αποτελέσματα της οποίας αναφέρονται στο αντίστοιχο υποκεφάλαιο που ακολουθεί. Η επιφάνεια των σωματιδίων είναι απαραίτητη για την περιγραφή των ετερογενών αντιδράσεων από το φυσικοχημικό μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε για την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων (βλ. παράρτημα 1).

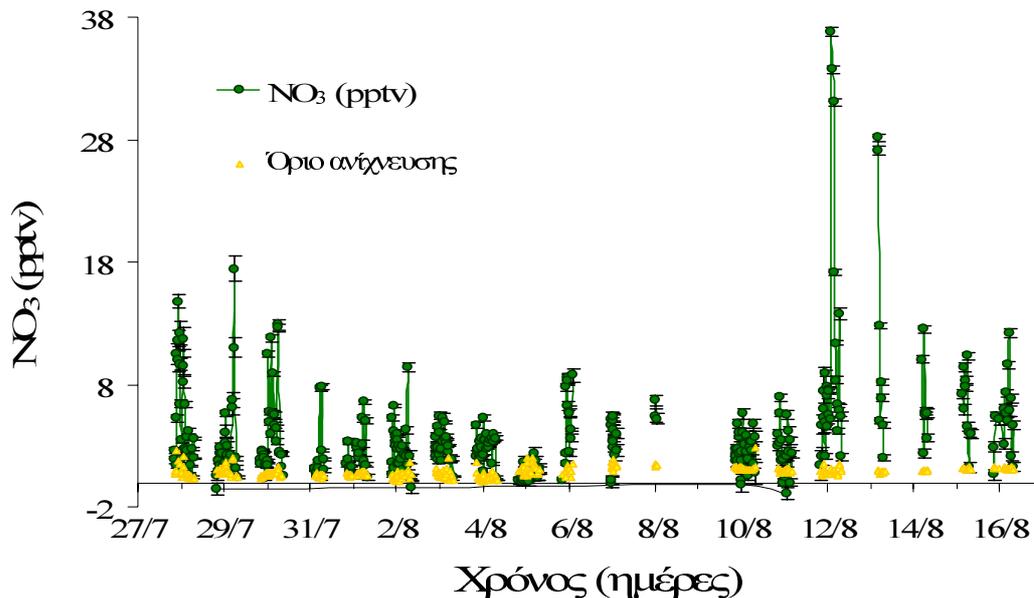
6.2 Αποτελέσματα και συζήτηση

6.2.1 Χρονοσειρές των NO₃, OH και O₃ καθώς και άλλων ενώσεων κατά τη διάρκεια του προγράμματος μετρήσεων MINOS

Νιτρικές ρίζες

Οι μετρήσεις των νιτρικών ριζών για το διάστημα αυτό κυμάνθηκαν από τιμές κάτω του ορίου ανίχνευσης τους (το οποίο κατά την περίοδο αυτή ήταν κατά μέσο όρο 1.5 pptv) μέχρι τα 37 pptv (εικόνα 6.2). Το μέγιστο τους

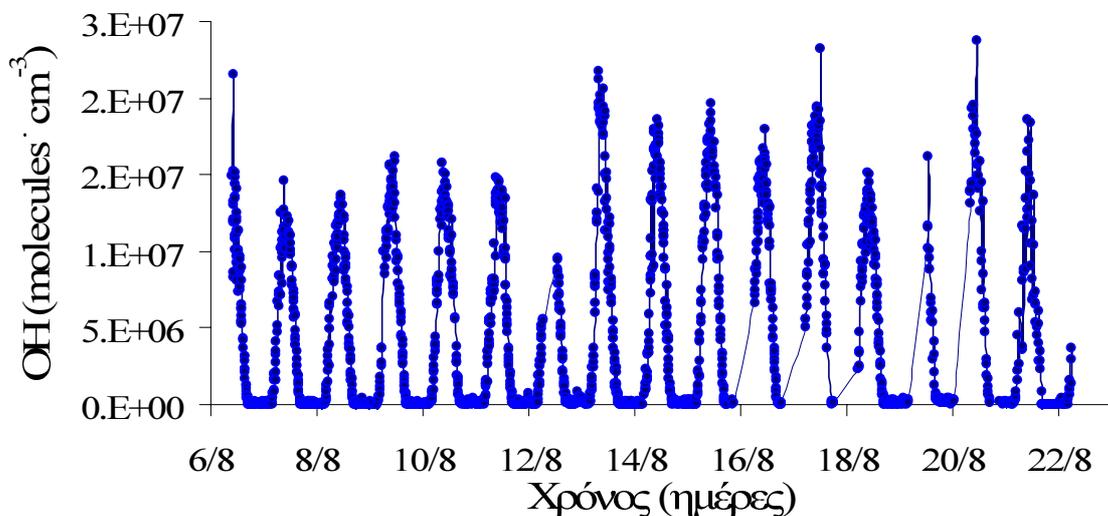
παρατηρήθηκε τη νύχτα 11-12 Αυγούστου 2001, ενώ η μέση τιμή τους κατά τη διάρκεια της νύχτας ήταν ίση με 4.5 ± 0.5 pptv.



Εικόνα 6.2: Χρονοσειρά των νιτρικών ριζών (σε pptv) στη Φινοκαλιά κατά τη διάρκεια του προγράμματος MINOS το καλοκαίρι του 2001 και το αντίστοιχο όριο ανίχνευσης τους.

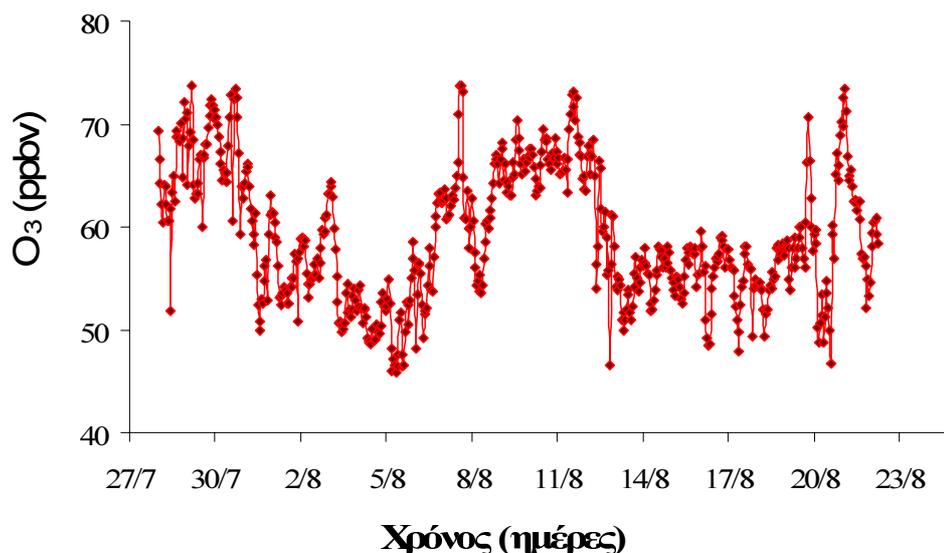
Ρίζες υδροξυλίου

Οι ρίζες υδροξυλίου για το διάστημα 2-22/8/2001 κυμάνθηκαν από το όριο ανίχνευσης τους ($2.5 \cdot 10^5$ molecules·cm⁻³) κατά τη διάρκεια της νύχτας μέχρι τα $2.5 \cdot 10^7$ molecules·cm⁻³ το μεσημέρι (εικόνα 6.3). Η μέση τιμή τους σε 24ωρη βάση ήταν ίση με $4.5 \pm 1.1 \cdot 10^6$ molecules·cm⁻³ ενώ λαμβάνοντας υπόψη μόνο τις ημερήσιες ώρες ήταν σχεδόν διπλάσια ($9.3 \pm 1.0 \cdot 10^6$ molecules·cm⁻³).



Εικόνα 6.3: Χρονοσειρά των ριζών υδροξυλίου (σε molecules·cm⁻³) στη Φινοκαλιά κατά τη διάρκεια του προγράμματος MINOS

Τέλος το όζον είχε μέση τιμή 59.3 ± 6.4 ppbv με μέγιστη και ελάχιστη ωριαία τιμή ίση με 74 και 45 ppbv αντίστοιχα. Όπως φαίνεται στην εικόνα 6.4 κατά την περίοδο του προγράμματος MINOS το O_3 παρουσίασε μεγάλη διακύμανση που αποδόθηκε στη διέλευση από το σταθμό μαζών αέρα διαφορετικής προέλευσης και σύστασης (LELIEVELD ET AL., 2002, SALISBURY ET AL., 2003).



Εικόνα 6.4: Χρονοσειρά του όζοντος (σε ppbv) στη Φινοκαλιά κατά τη διάρκεια του προγράμματος MINOS το καλοκαίρι του 2001.

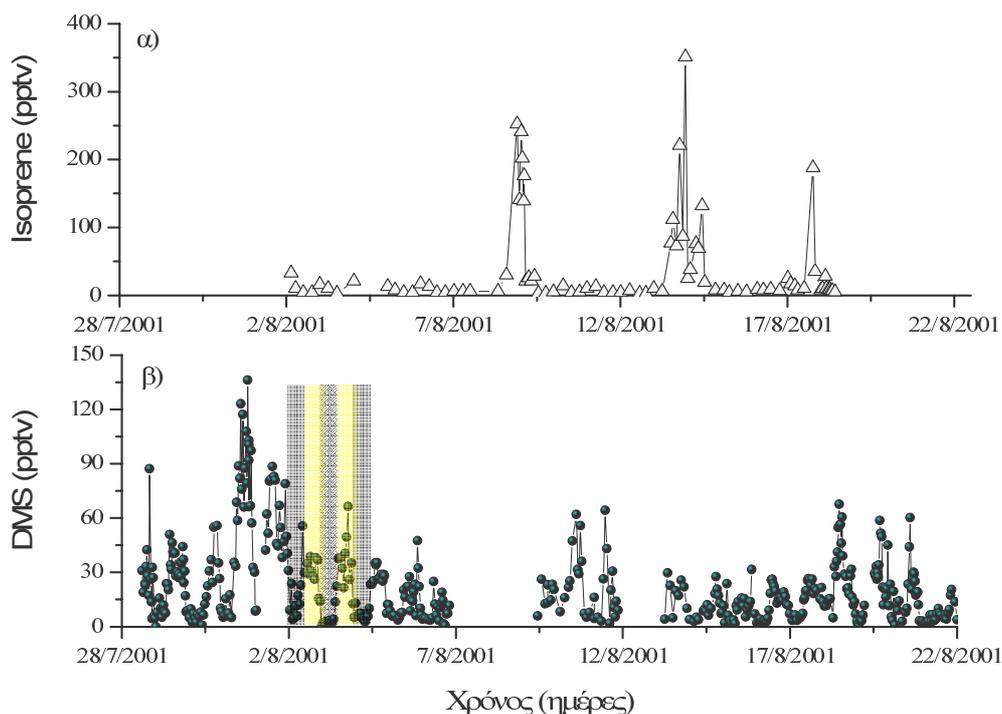
Στον πίνακα 6π-2 παρουσιάζονται συγκριτικά τα επίπεδα και των τριών οξειδωτικών σε ημερήσια, νυχτερινή και 24ωρη βάση όπως αυτά καταγράφηκαν από τις μετρήσεις κατά τη διάρκεια του προγράμματος MINOS.

Ένωση ($\text{molecules}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Ημέρα	Νύχτα	24ωρο
	$\text{molecules}\cdot\text{cm}^{-3}$		
OH	$9.5 \cdot 10^6$	<DL	$4.5 \cdot 10^6$
NO_3	<DL	$1.1 \cdot 10^8$	$5.0 \cdot 10^7$
O_3	$1.4 \cdot 10^{12}$	$1.5 \cdot 10^{12}$	$1.5 \cdot 10^{12}$

Πίνακας 6π-2: Σύγκριση των επιπέδων των OH, NO_3 και O_3 στην Ανατολική Μεσόγειο (DL=όριο ανίχνευσης).

Μετρήσεις DMS, ισοπρενίου, επιφάνειας σωματιδίων και νιτρικού οξέος

Ακολουθεί η παρουσίαση των αποτελεσμάτων των δύο κυριότερων υδρογονανθράκων της περιοχής (ΚΟΥΒΑΡΑΚΙΣ ET AL., 2002B,C, ΛΙΑΚΑΚΟΥ ET AL., 2005), του διμέθυλοσουλφιδίου (ΒΑΡΔΟΥΚΙ ET AL., 2003) και του ισοπρενίου (Gros V, προσωπική συζήτηση) (εικόνα 6.5).

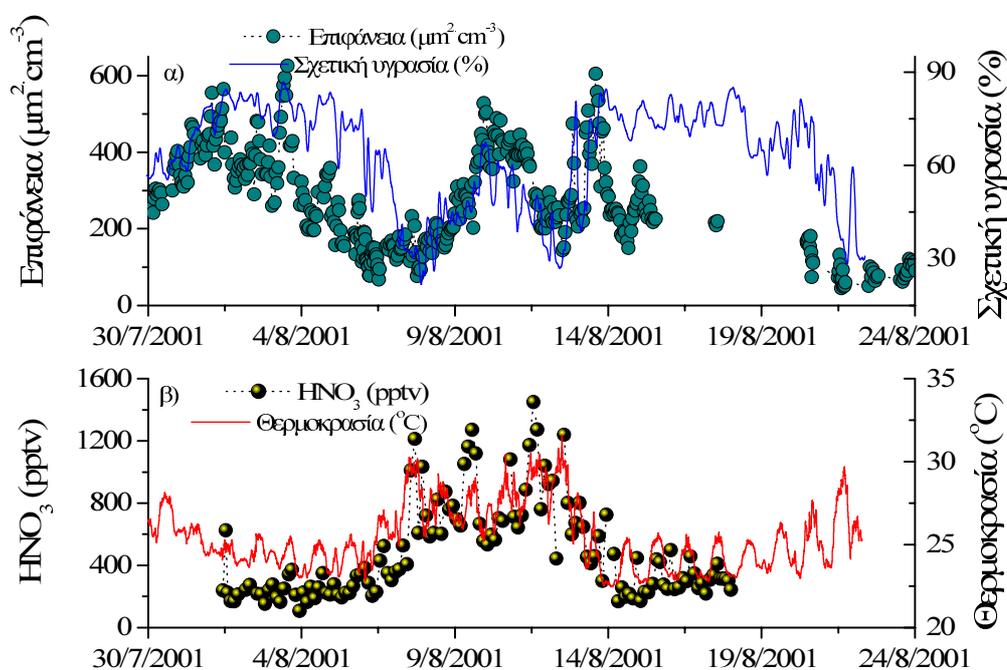


Εικόνα 6.5: Χρονοσειρά του ισοπρενίου (σε ppbv) **(α)** και του DMS (σε ppbv) **(β)** στη Φινοκαλιά κατά τη διάρκεια του προγράμματος MINOS. Οι γκρι και κίτρινες κολώνες δείχνουν (ενδεικτικά για τις 2-4/8/2001) τη διαφοροποίηση στα επίπεδα του DMS τις νυκτερινές και ημερήσιες ώρες αντίστοιχα.

Η μέση τιμή του DMS για την περίοδο αυτή ήταν 30.7 ± 21.0 ppbv. Η τιμή αυτή βρίσκεται κοντά στις τιμές που έχουν μετρηθεί για την περιοχή (GANOR ET AL., 2000, ΚΟΥΒΑΡΑΚΙΣ AND ΜΙΧΑΛΟΠΟΥΛΟΣ, 2002B) ενώ αυτή του διακύμανση των επιπέδων των μετρήσεων. Παρόλα αυτά η τιμή αυτή είναι συνεπής με τη μέση ετήσια τιμή των 60 ppbv για την περιοχή (ΛΙΑΚΑΚΟΥ ET AL., 2005). Οι μέσες τιμές άλλων υδρογονανθράκων όπως αυτοί μετρήθηκαν για την περιοχή έχουν παρουσιαστεί αλλού (GROS ET AL., 2003, SALISBURY ET AL., 2003).

Ακολουθεί η γραφική αναπαράσταση της επιφάνειας των σωματιδίων και της συγκέντρωσης του νιτρικού οξέος, δύο παραγόντων ιδιαίτερως σημαντικών για την βελτιστοποίηση των υπολογιστικών προσομοιώσεων του μοντέλου O

διαστάσεων, καθώς επίσης και της μετεωρολογίας της περιοχής εξεφρασμένης από την θερμοκρασία και τη σχετική υγρασία της περιοχής.



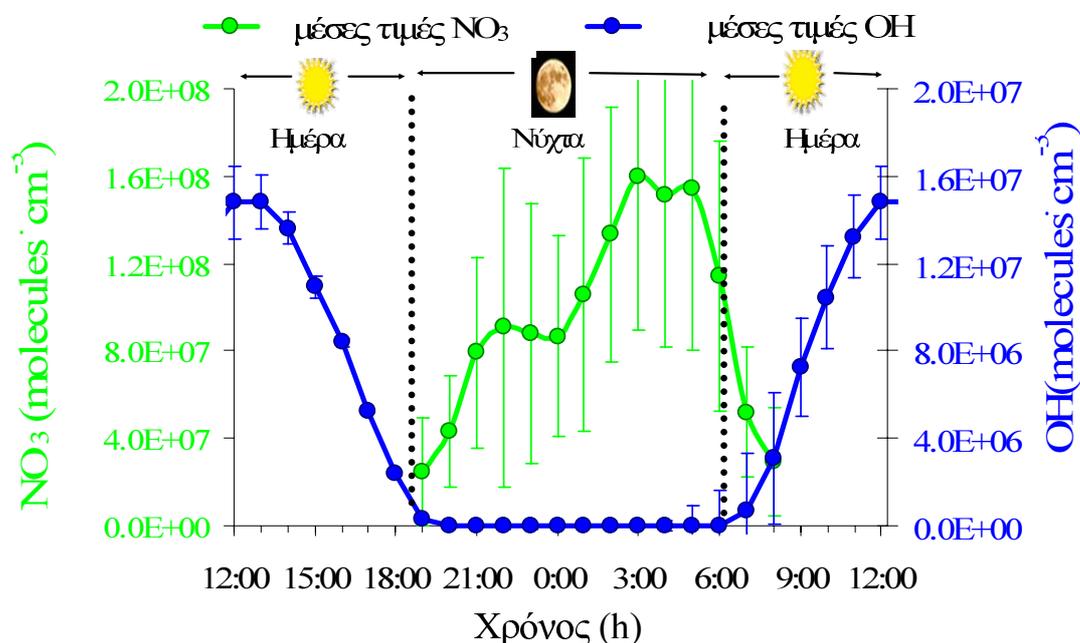
Εικόνα 6.6: Χρονοσειρά της μεταβολής (α) της επιφάνειας σωματιδίων (σε $\mu\text{m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$) (αριστερός άξονας) και της σχετικής υγρασίας (%) (δεξιός άξονας) και (β) της συγκέντρωσης του νιτρικού οξέος (pptv) (αριστερός άξονας) και της θερμοκρασίας ($^{\circ}\text{C}$) (δεξιός άξονας) την περίοδο του MINOS.

Το διάγραμμα 6.6α εμφανίζει τη σχετική υγρασία (συνεχής γραμμή) να καθορίζει τη διακύμανση της επιφάνειας των σωματιδίων (κύκλοι). Αυτή με την σειρά της συσχετίζεται αρνητικά με την συγκέντρωση του νιτρικού οξέος (εικόνα 6.6β) αποδεικνύοντας ότι όσο μεγαλύτερες τιμές λαμβάνει η σχετική υγρασία τόσο λιγότερο νιτρικό οξύ παραμένει στην αέρια φάση αφού μετατρέπεται σε νιτρικά ανιόντα.

6.2.2 Ημερήσια διακύμανση των NO_3 , OH και O_3 κατά τη διάρκεια του MINOS.

Ύστερα από την παρουσίαση των μετρηθέντων χρονοσειρών των παραπάνω ενώσεων (των οποίων οι μέσες ωριαίες τιμές τους θα χρησιμοποιηθούν στο μοντέλο 0-διαστάσεων) ακολουθεί η ανάλυση τους σε

24ωρη βάση με σκοπό την εκτίμηση της συμμετοχής των νιτρικών ριζών (και των άλλων οξειδωτικών) στην οξείδωση των υδρογονανθράκων. Έτσι υπολογίστηκαν τα μέσα 24ωρα επίπεδα των NO_3 και των OH (εικόνα 6.7).



Εικόνα 6.7: Μέση 24 διακύμανση των νιτρικών ριζών (πράσινη γραμμή) και των ριζών υδροξυλίου (μπλε γραμμή) σε molecules cm^{-3} .

Και οι δύο ελεύθερες ρίζες έδειξαν ότι εμφανίζουν σαφή ημερήσια διακύμανση με τα επίπεδα των OH να έχουν μέση μέγιστη τιμή στις 13:00 ίση με $1.5 \cdot 10^7 \text{ molecules cm}^{-3}$ ενώ η αντίστοιχη των NO_3 παρατηρήθηκε στις 03:00 και ήταν ίση με $1.7 \cdot 10^8 \text{ molecules cm}^{-3}$. Η διαφορά αυτή στα επίπεδα τους είναι σημαντική αν λάβει κανείς υπόψη ότι οι περισσότερες αντιδράσεις των VOC με τις νιτρικές ρίζες είναι 5 με 1000 φορές πιο αργές σε σχέση με τις ρίζες OH (ενώ περίπου 3-4 τάξεις μεγέθους γρηγορότερες από αυτές με το όζον) στηριζόμενοι στη σύνοψη κινητικών δεδομένων από την ιστοσελίδα IUPAC (βλ. βιβλιογραφία). Επομένως διαφορά μιας τάξης μεγέθους στα παρατηρούμενα επίπεδα NO_3 και OH είναι καταλυτική για την αποικοδόμηση μέσω οξείδωσης αρκετών πτητικών οργανικών ενώσεων.

6.3 Οξείδωση DMS και άλλων VOC από τις νιτρικές ρίζες.

Πριν προχωρήσουμε στη συσχέτιση μεταξύ των μετρήσεων οργανικών πτητικών ενώσεων και νιτρικών ριζών που παρουσιάζουν μεγάλη γεωγραφική και χρονική διακύμανση πρέπει να δούμε πού ακριβώς πραγματοποιήθηκαν

αυτές οι μετρήσεις. Οι οργανικές πιητικές ενώσεις μετρήθηκαν στα 150m πάνω από την επιφάνεια της θάλασσας, όπου βρίσκεται ο περιβαλλοντικός σταθμός μετρήσεων της Φινοκαλιάς (εικόνα 6.8). Από την άλλη για τις μετρήσεις των νιτρικών ριζών η οπτική διαδρομή του φωτός του DOAS ξεκινούσε από το σταθμό μετρήσεων, 150m πάνω από τη θάλασσα, και έφτανε στους ανακλαστικούς καθρέπτες τοποθετημένους περίπου 5m πάνω από το επίπεδο της θάλασσας. Συνεπώς για να μπορέσουμε να συσχετίσουμε τις δύο σειρές μετρήσεων πρέπει τουλάχιστον τα πρώτα 150m της ατμόσφαιρας να είναι καλά αναμεμιγμένα.

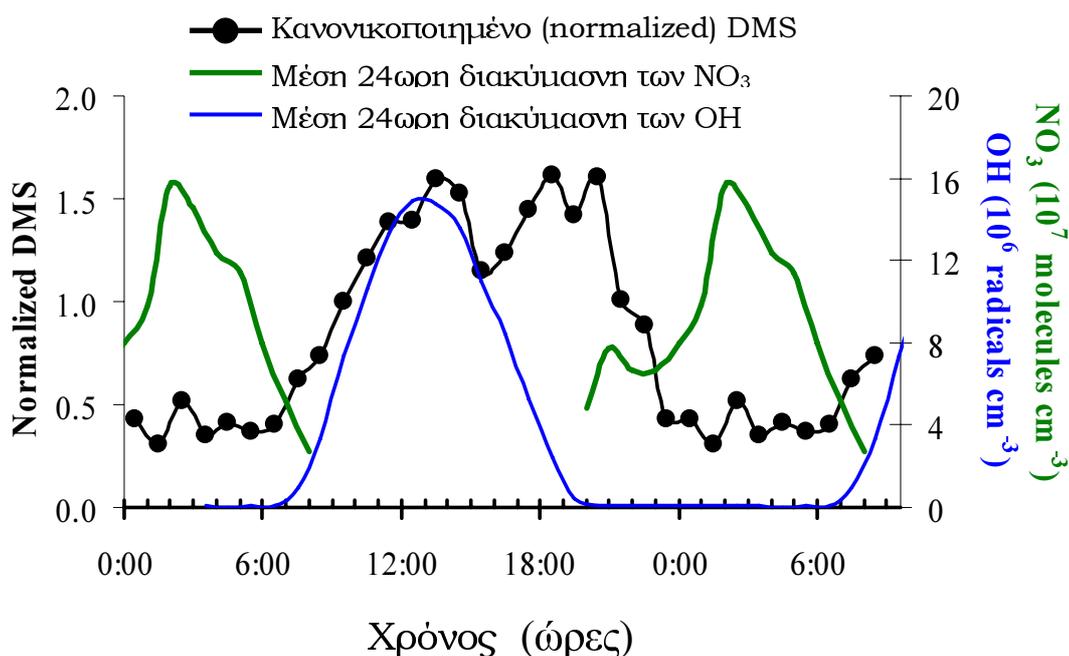


Εικόνα 6.8: Υψομετρική απόσταση των καθρεπτών (επίπεδο θάλασσας) και του DOAS (150m).

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

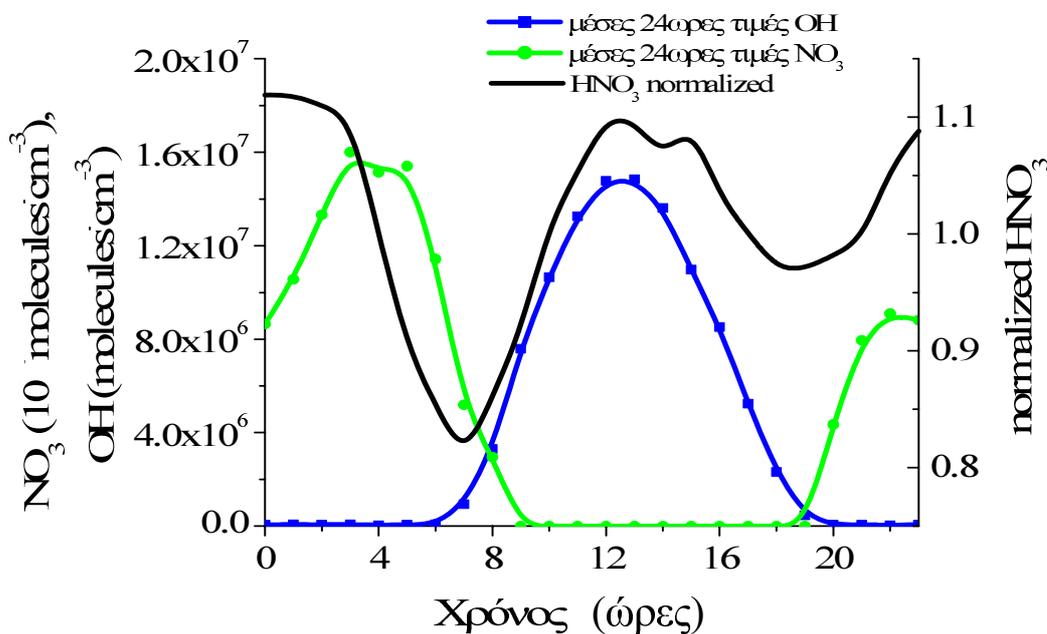
Η ημερήσια διακύμανση του DMS σε σχέση με τις ρίζες OH και NO_3 παρουσιάζεται στην εικόνα 6.9. Στην εικόνα αυτή δίνονται οι κανονικοποιημένες (normalized) τιμές του DMS που προκύπτουν από την διαίρεση της μέσης τιμής κάθε ώρας με την μέση ημερήσια τιμή εξαλείφοντας έτσι διακυμάνσεις της ένωσης που οφείλονται σε μεταβολές της ανά μέρα. Περίπου 3 ώρες μετά τη δύση του ηλίου, το DMS μειώνεται περίπου 6 φορές γεγονός που συμβαίνει ταυτόχρονα με την έναρξη σχηματισμού των NO_3 . Η μεταβολή αυτή λοιπόν οφείλεται τόσο στην οξείδωση του από τις νιτρικές ρίζες (που δίνει νιτρικό οξύ με μηχανισμό απόσπασης υδρογόνου) όσο και στην αραιώση του (DMS) από ηπειρωτικό αέρα ο οποίος έχει σαν αποτέλεσμα την

μείωση της ροής του κατά 30% (BARDOUKI ET AL., 2003). Η εξαφάνιση των νιτρικών ριζών λόγω φωτοδιάσπασης τους και αντίδρασης τους με το ατμοσφαιρικό μονοξείδιο του αζώτου συνοδεύεται από αύξηση των επιπέδων του DMS. Οι χαμηλές συγκεντρώσεις DMS που παρατηρούνται στις 15:00 αποδίδονται στην αντίδραση του DMS με τις ρίζες OH ενώ η αύξηση που λαμβάνει χώρα μετά σχετίζεται πιθανότητα με την απουσία επαρκών επιπέδων και των δύο ριζών για να το οξειδώσουν.



Εικόνα 6.9: 24ωρη διακύμανση των νιτρικών ριζών (πράσινη πυκνή γραμμή – άξονας στα δεξιά) και των ριζών υδροξυλίου (μπλε λεπτή γραμμή – άξονας στα δεξιά) (σε molecules cm⁻³) και του κανονικοποιημένου DMS (άξονας στα αριστερά – μαύρες κύκλοι).

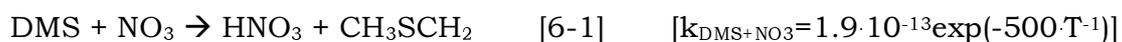
Η διακύμανση αυτή του DMS παρατηρήθηκε για το σύνολο των μετρήσεων που έλαβαν χώρα κατά τη διάρκεια του MINOS. Με βάση τα παρατηρούμενα μέσα επίπεδα των NO₃ και OH υπολογίζεται πως η οξείδωση που λαμβάνει χώρα τη νύχτα είναι κατά 75% σημαντικότερη για την απομάκρυνση του DMS σε σχέση με την ημερήσια (§6.5). Ενδεικτικό γράφημα που υποστηρίζει την παραπάνω διαδικασία παραγωγής νιτρικού οξέος τη νύχτα από τις NO₃ ρίζες με μηχανισμό απόσπασης H από μια οργανική ένωση είναι αυτό της εικόνας 6.10.



Εικόνα 6.10: 24ωρη διακύμανση των νιτρικών ριζών (πράσινη γραμμή-κύκλοι – άξονας στα αριστερά σε $10 \text{ molecules cm}^{-3}$), των ριζών υδροξυλίου (μπλε γραμμή – τετράγωνα– άξονας στα αριστερά σε molecules cm^{-3}) και του κανονικοποιημένου HNO_3 (άξονας στα δεξιά – μαύρη γραμμή).

Σε αυτή παρουσιάζονται η 24ωρη διακύμανση των επιπέδων των νιτρικών ριζών και των υδροξυλικών ριζών και της κανονικοποιημένης τιμής του νιτρικού οξέος. Η αύξηση της τιμής του νιτρικού οξέος τη νύχτα είναι ένδειξη χημικής παραγωγής του. Αν δεν υπήρχε αυτή τότε η μοναδική αντίδραση παραγωγής του (αντίδραση των OH με διοξείδιο του αζώτου) θα οδηγούσε στην προοδευτική μείωση του HNO_3 τη νύχτα (λόγω των ετερογενών διαδικασιών μετατροπής του σε NO_3^-). Βέβαια το ποσοστό του αέριου νιτρικού οξέος που παράγεται δεν προέρχεται αποκλειστικά από την αντίδραση του DMS με τις ρίζες NO_3 αλλά και από ένα πλήθος συμπληρωματικών διεργασιών (βλ. κεφάλαιο 5).

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



υπολογίζεται ο μέσος χρόνος ζωής των νιτρικών ριζών που είναι ίσος με 22min. Ο χρόνος αυτός υπερβαίνει κατά 450% τον συνολικό χρόνο ζωής που υπολογίστηκε πειραματικά στο κεφάλαιο (§4.10). Αυτό δηλώνει πως η

αντίδραση με το DMS δεν αποτελεί τη μοναδική πορεία απώλειας των NO_3 (όπως έδειξε και η προσομοίωση του κεφαλαίου 5.3.2). Έτσι οι NO_3 ρίζες αναμένεται να απομακρυνθούν από την περιοχή και μέσω αντιδράσεων με το ισοπρένιο, τα τερπένια και τις αλδεΐδες καθώς και μέσω ετερογενών αντιδράσεων για τις οποίες ήδη αναφέρθηκε ο ρόλος τους (Κεφάλαιο 5). Κατά τη διάρκεια των δειγματοληψιών δεν μετρήθηκαν τερπένια αν και ο ρόλος τους αναμένεται να είναι μικρός αφού η χλωρίδα του σταθμού είναι μικρή (χαμηλοί θάμνοι).

Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι οι αντιδράσεις στην αέρια φάση παίζουν μικρό ρόλο στο συνολικό ισοζύγιο των νιτρικών ριζών καθιστώντας για μία ακόμα φορά πρωταγωνιστικές τις ετερογενείς αντιδράσεις του N_2O_5 σε επιφάνειες σωματιδίων.

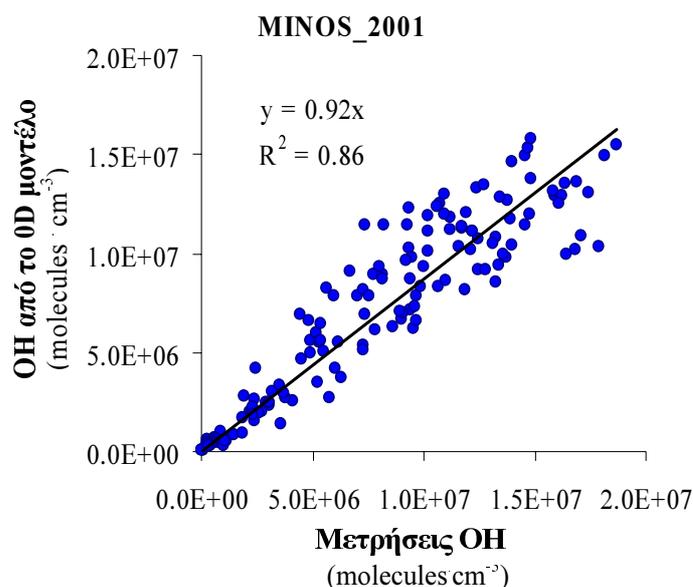
6.4 Αποτελέσματα μοντέλου

Τα αποτελέσματα του μοντέλου και η πιστότητα στην προσομοίωση των εποχιακών τιμών των NO_3 και των N_2O_5 έχουν ήδη αναφερθεί στο κεφάλαιο 5. Είναι λογικό ότι όσο πιο βραχύ είναι το διάστημα για το οποίο γίνεται η προσομοίωση (πχ αντί εποχιακό βήμα να υπολογιστεί το ωριαίο) τόσο δυσκολότερη είναι αυτή ειδικά όταν πρόκειται για ενώσεις οι οποίες μεταβάλλονται πολύ γρήγορα. Ο λόγος είναι ότι το μοντέλο δεν είναι ευαίσθητο σε μεταβολές που σχετίζονται με μεταφορά αερίων μαζών εξ ορισμού ενώ αντίθετα σε εποχιακή βάση μεγαλύτερο ρόλο παίζει η χημεία, η θερμοκρασία και η υγρασία. Κατά συνέπεια η εκτίμηση μιας ένωσης όπως είναι οι ρίζες υδροξυλίου σε ωριαία βάση αποτέλεσε μια πραγματική πρόκληση της οποίας η αναγκαιότητα διεκπεραίωσης προέκυψε από την οριοθέτηση του επόμενου στόχου της διατριβής.

Αυτός δεν ήταν άλλος από τη δημιουργία μιας βάσης δεδομένων που θα περιείχε τα μηνιαία επίπεδα των OH, NO_3 και όζοντος έτσι ώστε μπορεί να εκτιμηθεί η σχετική συνεισφορά τους στην οξείδωση ενός πλήθους πτητικών οργανικών ενώσεων κυρίως για την περίοδο των μετρήσεων της παρούσας εργασίας 2001-2003.

6.4.1 Εκτίμηση των επιπέδων των OH μέσω του φυσικοχημικού μοντέλου 0 διαστάσεων.

Με τη χρήση του υπολογιστικού μοντέλου (VREKOUSSIS ET AL., 2004) βρέθηκε πως οι παράγοντες που καθορίζουν δραστικά τη μεταβολή των συγκεντρώσεων των OH είναι η σχετική υγρασία, η σταθερά φωτόλυσης του όζοντος, το μονοξείδιο και διοξείδιο του αζώτου και το μονοξείδιο του άνθρακα χωρίς ωστόσο να κρίνονται ως μη απαραίτητες άλλες μετρήσεις όπως για παράδειγμα τα επίπεδα των VOC, η θερμοκρασία και η ταχύτητα ανέμου. Η προσομοίωση για τις πειραματικές συνθήκες του MINOS όπως αυτές παρουσιάστηκαν στο παρόν κεφαλαίο, έδωσε ικανοποιητικότητα αποτελέσματα αναπαράγοντας όχι μόνο τα συνολικά επίπεδα των ριζών OH (όπως άλλωστε και των νιτρικών ριζών) αλλά και την 24ωρη μεταβολή τους. Η συσχέτιση των πειραματικών και των υπολογισμένων από το μοντέλο τιμών που προέκυψαν από την προσομοίωση παρουσιάζεται στην εικόνα 6.11.

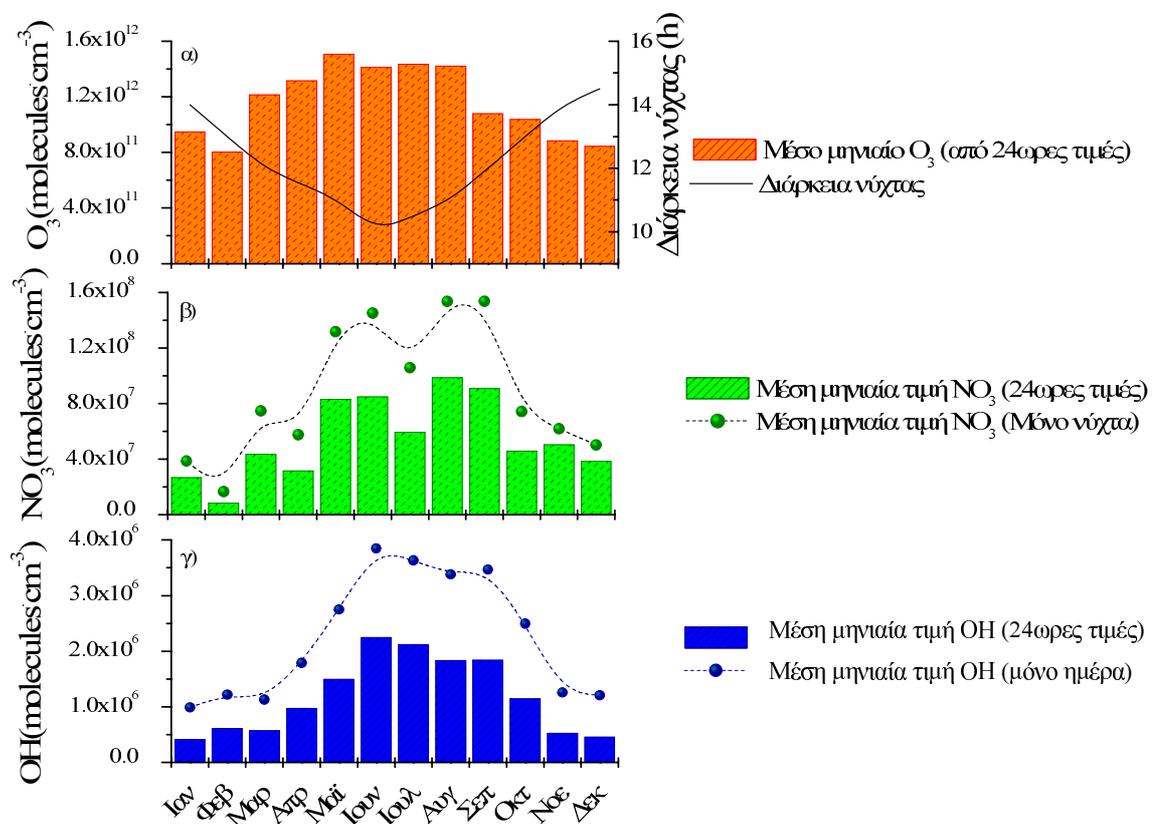


Εικόνα 6.11: Συσχέτιση ανάμεσα στις πειραματικές τιμές των OH και σε αυτές που εξήχθησαν από την προσομοίωση μέσω του 0-D υπολογιστικού μοντέλου.

Όπως φαίνεται το μοντέλο υποεκτιμά τις παρατηρήσεις κατά 8% ποσοστό που κυμαίνεται μέσα στα όρια της αβεβαιότητας των μετρήσεων (20%), (BERRESHEIM ET AL., 2003).

6.4.3 Προσομοίωση των μηνιαίων επιπέδων των OH.

Η πολύ καλή αυτή γραμμικότητα μεταξύ μετρήσεων και αποτελεσμάτων του μοντέλου για όλη την περίοδο του MINOS έδωσε την δυνατότητα να μπορέσουν αναπαραχθούν τα μηνιαία επίπεδα των OH για πρώτη φορά για την περιοχή. Αυτό έγινε αλλάζοντας τις αρχικές συνθήκες στο μοντέλο στις επικρατούσες μέσες τιμές ανά μήνα εισάγοντας τις μέσες για τον κάθε μήνα απαραίτητες ωριαίες πειραματικές παραμέτρους (NO , NO_2 , CO , RH , JO^1D). Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης παρουσιάζονται στην εικόνα 6.12 συγκριτικά με τα μέσα μηνιαία επίπεδα του όζοντος και των νιτρικών ριζών όπως αυτά μετρήθηκαν κατά τη διάρκεια της περιόδου 2001-2003.



Εικόνα 6.12: Μέσες μηνιαίες τιμές (α) του όζοντος (παρατηρήσεις πεδίου) καθώς τη διάρκεια της ημέρας (κολώνες) και κατά τη διάρκεια της νύχτας (γραμμή), (β) των NO_3 (παρατηρήσεις πεδίου) και (γ) των OH (προσομοιώσεις). Όλες οι χημικές ενώσεις είναι εκφρασμένες σε molecules cm^{-3} .

Η διακύμανση των μέσων μηνιαίων επιπέδων του όζοντος στην περιοχή περιγράφεται από τους ΚΟΥΒΑΡΑΚΙΣ ET AL. (2002A) και GERASOPOULOS ET AL. (2005A,B). Η αντίστοιχη των NO_3 ριζών έχει ήδη συζητηθεί στο κεφάλαιο 4. Τα μέσα μηνιαία επίπεδα των ριζών υδροξυλίου μελετώνται και παρουσιάζονται για

πρώτη φορά σε μηνιαία βάση για την περιοχή. Η ετήσια τιμή των ριζών OH προσδιορίστηκε στα $1.2 \cdot 10^6$ και $2.3 \cdot 10^6$ molecules·cm⁻³ για τις 24ώρες και τις ημερήσιες τιμές της αντίστοιχα. Οι μέγιστες τιμές των υδροξυλικών ριζών υπολογίζονται για το μήνα Ιούνιο ενώ σε γενικές γραμμές οι τιμές τους κατηγοριοποιούνται στις χαμηλές (Οκτώβρης – Μαρτίος) με μέση τιμή $5 \cdot 10^5$ molecules·cm⁻³ και στις υψηλές (Απρίλης-Σεπτέμβρης) με μέση τιμή ίση με $1.5 \cdot 10^6$ molecules·cm⁻³.

6.5 Οξειδωτική ικανότητα των OH, NO₃ και O₃ και χρόνοι αποικοδόμησης των VOC.

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

$$\text{OxiCap} = d \frac{[\text{VOC}]}{dt} = k_{\text{VOC-X}} [\text{VOC}] \cdot [\text{X}] \quad [6-2]$$

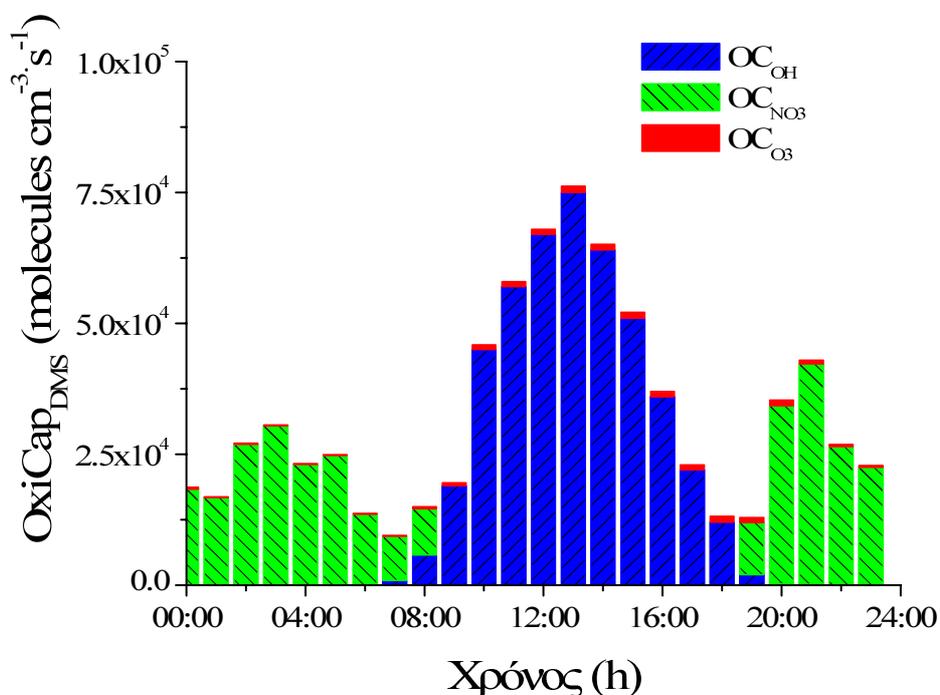
όπου,

$$\text{X} = [\text{O}_3], [\text{OH}], [\text{NO}_3].$$

Γίνεται κατανοητό πως για την εκτίμηση της συνολικής οξειδωτικής ικανότητας των X σε σχέση με κάποιο υδρογονάνθρακα θα πρέπει να είναι γνωστοί οι λόγοι ανάμειξης όλων των επιμέρους οξειδωτικών X, η συγκέντρωση του υδρογονάνθρακα και να είναι γνωστή η μεταξύ τους σταθερά ταχύτητας αντίδρασης. Για αυτούς τους υπολογισμούς δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι μέσες μηνιαίες τιμές των παραπάνω παραγόντων με οποιαδήποτε (μη συνεχόμενες) μετρήσεις VOC εξαιτίας της πιθανής εξομάλυνσης της μεταβλητότητας των νυχτερινών και των ημερήσιων επιπέδων του υδρογονάνθρακα. Αντίθετα η [6-2] μπορεί να εφαρμοστεί σε μηνιαίο ή και εποχιακό επίπεδο όταν υπάρχουν ή προσομοιώνονται υπολογιστικά οι μέσες 24ώρες τιμές των ενώσεων του άμεσου ενδιαφέροντος.

Η σχέση αυτή εφαρμόστηκε ενδεικτικά για την εύρεση της οξειδωτικής ικανότητας της ατμόσφαιρας σε σχέση με το DMS λόγω της μεγάλης περιβαλλοντικής της σημασίας και τα αποτελέσματα της παρουσιάζονται στο γράφημα 6.13.

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



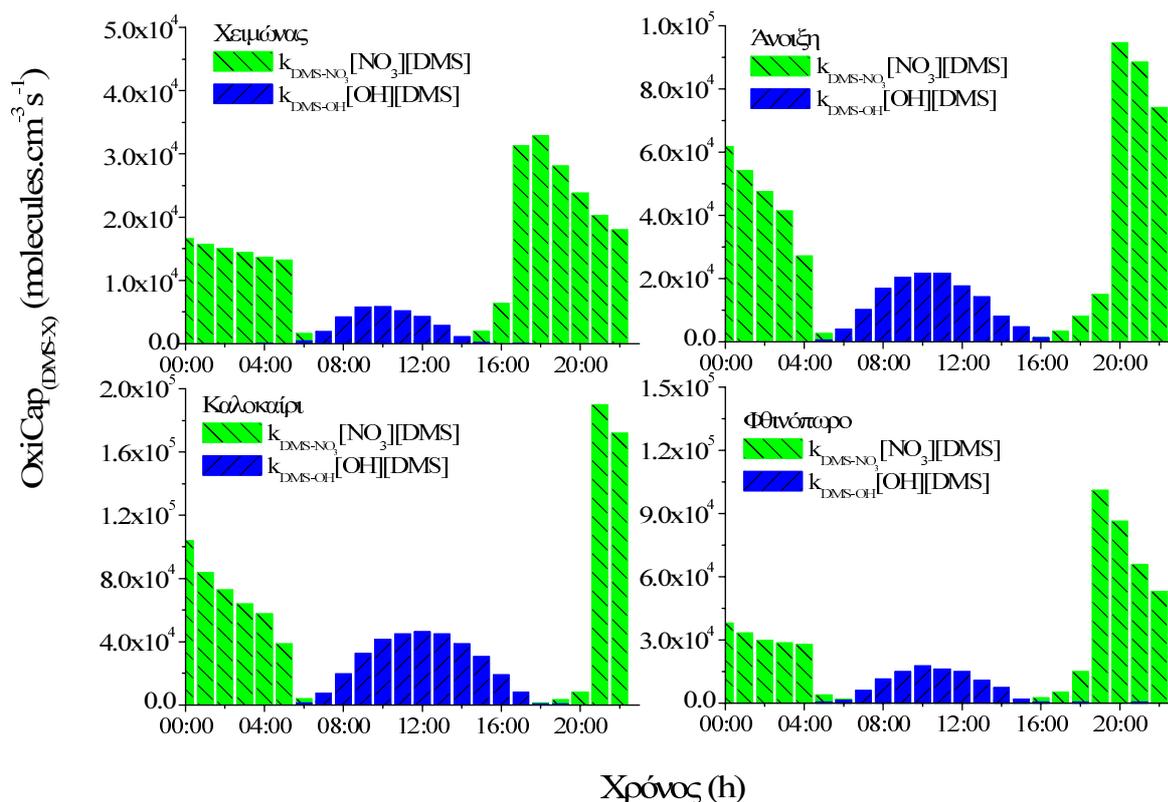
Εικόνα 6.13: Οξειδωτική ικανότητα ($molecules\ cm^{-3}\ s^{-1}$) των νιτρικών ριζών (πράσινες κολώνες), των ριζών υδροξυλίου (μπλε κολώνες) και του όζοντος (κόκκινες κολώνες) σε σχέση με το DMS κατά την περίοδο του MINOS.

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

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

Κατόπιν η παράμετρος OxiCap προσδιορίζεται ανά εποχή από τις μέσες εποχιακές 24ωρες τιμές του DMS, των νιτρικών ριζών και των ριζών υδροξυλίου και τα αποτελέσματα της παρουσιάζονται στο γράφημα της εικόνας 6.14. Το όζον απαλείφθηκε από το γράφημα επειδή η συνεισφορά του στην οξείδωση του DMS (εικόνα 6.13) ήταν μηδαμινή.

Η εποχιακή ανάλυση της οξειδωτικής ικανότητας της ατμόσφαιρας για το DMS δείχνει ότι το DMS οξειδώνεται σε μεγαλύτερο βαθμό από τις νιτρικές ρίζες κατά τις τέσσερις εποχές με λόγους $\text{OxiCap}_{\text{DMS-NO}_3}/\text{OxiCap}_{\text{DMS-OH}}$ μεγαλύτερους της μονάδας και ίσους με 2.7, 3.9, 5.4 και 8.5 φορές για το καλοκαίρι, την άνοιξη, το φθινόπωρο και το χειμώνα αντίστοιχα (εικόνα 6.14) για την περίοδο 2001-2003.



Εικόνα 6.14: Οξειδωτική ικανότητα ($\text{molecules cm}^{-3} \text{s}^{-1}$) των νιτρικών ριζών (πράσινες κολώνες) και των ρίζες υδροξυλίου (μπλε κολώνες) σε σχέση με το DMS σε εποχιακή βάση για την περίοδο 2001-2003.

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

$$f_{\text{VOC-X}} = [\text{X}] \cdot k_{\text{VOC-X}} \quad [6-3]$$

Η σχέση αυτή δίνει το ρυθμό με τον οποίο μια ένωση οξειδώνεται από μια άλλη και όχι την ποσότητα που οξειδώνεται όπως αυτή προσδιορίζεται από την οξειδωτική ικανότητα (OxiCap). Η εφαρμογή της σχέσεως [6-3] έγινε για ένα πλήθος οργανικών ενώσεων διαφόρων κατηγοριών όπως αλκάνια, αλκένια, αλκίνια και αρωματικοί υδρογονάνθρακες σε ετήσια βάση και τα αποτελέσματα της παρουσιάζονται στον πίνακα 6π.3.

Τα αποτελέσματα αυτού του πίνακα έχουν και ποσοτικό και ποιοτικό χαρακτήρα καθώς αναγράφεται η απόλυτη τιμή του ρυθμού αποικοδόμησης των επιμέρους ενώσεων $-f_{\text{VOC-X}}$ καθώς και η σχετική συνεισφορά των οξειδωτικών (%) στο συνολικό ρυθμό αποικοδόμησης τους. Πρέπει να τονιστεί πως η ανάλυση αυτή διεξήχθη ενδεικτικά σε ετήσια βάση λαμβάνοντας υπόψη για τους υπολογισμούς τις μέσες ετήσιες 24ωρες τιμές των NO_3 , OH , και O_3 και τις σταθερές αντιδράσεων τους με τους αντίστοιχους υδρογονάνθρακες (ATKINSON ET AL., 2005, IUPAC 2005). Η θερμοκρασία που χρησιμοποιήθηκε αντιστοιχεί στους 298K θερμοκρασία στην οποία είναι διαθέσιμα τα περισσότερα κινητικά δεδομένα. Τονίζεται ότι η ίδια ανάλυση θα μπορούσε να γίνει και με μικρότερο χρονικό βήμα χωρίς ωστόσο να παρέχει σημαντικές πρόσθετες πληροφορίες για την παρούσα διατριβή.

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

Πίνακας 6π-3: Ρυθμός 24ωρης αποικοδόμησης (s^{-1}) από τις ρίζες υδροξυλίου, τις νιτρικές ρίζες και το όζον για έξι βασικές κατηγορίες οργανικών ενώσεων. Με κίτρινο χρώμα σημειώνονται οι ενώσεις για τις οποίες οι νιτρικές ρίζες συμμετέχουν πάνω από 10% στην οξείδωσή τους και με σκούρα γράμματα το κυρίαρχο οξειδωτικό ανά ένωση.

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

Από τους παραπάνω υπολογισμούς μπορούμε να εξάγουμε και το χρόνος ζωής (τ) μίας ένωσης (Y) όταν αυτή αποικοδομείται αποκλειστικά μέσω της ομογενούς οξείδωσης της. Ο χρόνος ζωής (τ_{Y-X}) υπολογίζεται ως ο αντίστροφος λόγος του ρυθμού αποικοδόμησης ($f_{\text{VOC-X}}$). Οι χρόνοι ζωής των παραπάνω πτητικών ενώσεων υπολογίστηκαν για τις μέσες ημερήσιες και 24ωρες τιμές των ριζών υδροξυλίου, για τις μέσες νυχτερινές και 24ωρες τιμές των νιτρικών ριζών και για τις μέσες ολόήμερες τιμές του όζοντος και τα αποτελέσματα τους συνοψίζονται στον πίνακα 6π-4. Οι τιμές τους κυμαίνονται αναλόγως του οξειδωτικού και της ένωσης από μερικά λεπτά μέχρι χιλιάδες χρόνια.

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

Πίνακας 6π-4: Χρόνος ζωής 43 πτητικών οργανικών ενώσεων όπως αυτός καθορίζεται από την οξειδωση τους αποκλειστικά από τις ρίζες υδροξυλίου, τις νιτρικές ρίζες και το όζον με βάση τις 24ωρες μέσες τιμές των οξειδωτικών (πρώτος αριθμός) και με βάση τις μέσες ημερήσιες (για τα OH), νυκτερινές (για τα NO₃) τιμές (δεύτερος αριθμός). Η μέση τιμή του όζοντος παρέμεινε σταθερή καθόλη τη διάρκεια του 24ώρου.

Σύντομη σύνοψη

Κατά τη διάρκεια του προγράμματος MINOS (Mediterranean Intensive Oxidant Study – 28 Ιουλίου με 18 Αυγούστου 2001) πραγματοποιήθηκαν εντατικές μετρήσεις των 3 κύριων οξειδωτικών ενώσεων της ατμόσφαιρας στον περιβαλλοντικό σταθμό της Φινοκαλιάς. Οι μετρήσεις αυτές αφορούσαν την παρατήρηση της διακύμανσης και την καταγραφή των επιπέδων, των νιτρικών ριζών (μετρήσεις DOAS), των ριζών υδροξυλίου (με φασματοσκοπία μάζας χημικού ιονισμού) και του όζοντος (με ανιχνευτή υπεριώδους). Η σειρά αυτή των μετρήσεων αποτέλεσε και την πρώτη χρονικά ολοκληρωμένη μελέτη της οξειδωτικής ικανότητας της περιοχής (καλύπτοντας και τα 3 οξειδωτικά) με τις νιτρικές ρίζες να εμφανίζουν συγκεντρώσεις μέχρι και $9.0 \cdot 10^8 \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-3}$, τις ρίζες υδροξυλίου μέχρι $2.5 \cdot 10^7 \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-3}$ και το όζον μέχρι και $1.9 \cdot 10^{12} \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Παράλληλες δειγματοληψίες υδρογονανθράκων στην περιοχή έδειξαν ότι οι παρατηρούμενες νιτρικές ρίζες συμμετέχουν ενεργά στην οξείδωση των VOC, όπως είναι το διμεθυλοδουλφιδίου, που αποτελεί το σημαντικότερο βιογενή υδρογονάνθρακα της περιοχής, σχηματίζοντας ταυτόχρονα νιτρικό οξύ και νιτρικά ανιόντα. Μάλιστα για το DMS υπολογίστηκε ότι οι νιτρικές ρίζες είναι πιο δραστικές μέχρι και 8 φορές (το χειμώνα) σε σχέση με την αντίστοιχη των OH.

Οι παρατηρήσεις των ριζών υδροξυλίου αυτής της περιόδου και η αρκετά συνεπής αναπαραγωγή των επιπέδων τους μέσω ενός μοντέλου 0 διαστάσεων έδωσαν την δυνατότητα της δημιουργίας μιας μοναδικής παγκοσμίως μηνιαίας και εποχιακής βάσης δεδομένων ικανή να περιγράψει την οξείδωση ενός πλήθους πηκτικών οργανικών ενώσεων από τα τρία προαναφερθέντα οξειδωτικά της ατμόσφαιρας προβλέποντας έτσι τον αντίστοιχο αναμενόμενο χρόνο ζωής τους.

7^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ

Ταυτόχρονες παρατηρήσεις νιτρικών και περόξυ ριζών στο νυχτερινό στρώμα ανάμειξης της Ανατολικής Μεσογείου

Μέρος της παρούσας εργασίας έχει παρουσιαστεί στα συνέδρια [16,28] ενώ το σύνολο της ετοιμάζεται για 2 δημοσιεύσεις σε έγκριτα επιστημονικά περιοδικά (βλ. Βιογραφικό σημείωμα).

Εισαγωγή-Θεωρητική προσέγγιση

Στην κατώτερη τροπόσφαιρα, τόσο οι αστικές όσο και οι απομακρυσμένες περιοχές χαρακτηρίζονται από εκπομπές βιογενών και ανθρωπογενών πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC), που λαμβάνουν χώρα παράλληλα με τις εκπομπές των οξειδίων του αζώτου (NO_x, βλ. κεφάλαιο 2). Αντίδραση με την υδροξυλική ρίζα αποτελεί πρωταρχική πορεία οξείδωσης των VOC ενώ το βράδυ το ρόλο του κύριου οξειδωτικού διαδραματίζουν οι νιτρικές ρίζες σε συνεργασία με το όζον.

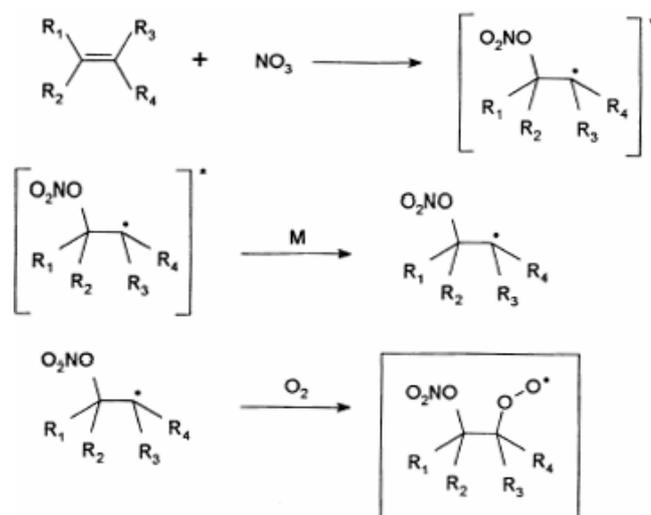
Παρόλο που οι αντιδράσεις με τις ρίζες OH είναι κατά κανόνα ταχύτερες σε σχέση με τις αντίστοιχες των νιτρικών ριζών (και πολύ γρηγορότερες από αυτές του όζοντος - ATKINSON ET AL., 2005), εντούτοις υπάρχουν αρκετοί πτητικοί υδρογονάνθρακες για τους οποίους παραβιάζεται αυτός ο κανόνας (βλ. κεφάλαιο 6). Μερικοί από αυτούς είναι το διμεθυλοσουλφίδιο (DMS), το ισοπρένιο, τα μονοτερπένια, μερικά αλκένια και αρωματικές ενώσεις (ATKINSON ET AL., 2005). Αυτό σε συνδυασμό με το γεγονός ότι ο λόγος ανάμειξης των NO₃ για την περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου μπορεί να είναι μέχρι και 150 φορές μεγαλύτερος από αυτόν των OH, με μέγιστες τιμές [NO₃]=3.7·10⁹ molecules·cm⁻³ (Παρούσα μελέτη) και [OH]=2.4·10⁷ molecules·cm⁻³ (BERRESHEIM ET AL., 2003), καθιστά τις νιτρικές ρίζες το κύριο οξειδωτικό ενώσεων για τις οποίες οι σταθερές αντιδράσεων με τις NO₃ και OH είναι παρεμφερείς (πχ. α-πινένιο).

Τα κύρια προϊόντα της αντίδρασης των υδρογονανθρακών με τα παραπάνω οξειδωτικά είναι οι περόξυ ρίζες [RO_x=Σ(RO₂+HO₂)] όπου το R αντιπροσωπεύει

οργανική ομάδα (κυρίως άλκυλο ή άκυλο-ομάδες). Οι ρίζες ROx είναι πολύ σημαντικές στην ατμοσφαιρική χημεία γιατί:

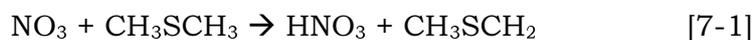
1. Σχετίζονται με την δημιουργία τροποσφαιρικού όζοντος κατά τη διάρκεια της ημέρας (CANTRELL ET AL., 1997).
2. Αποτελούν πηγή ριζών OH τη νύχτα (PLATT ET AL., 1990).
3. Αποτελούν σημαντικές ενδιάμεσες ενώσεις στις αντιδράσεις οξείδωσης που λαμβάνει χώρα και τη μέρα και τη νύχτα (MONKS, 2005), οι οποίες και συμμετέχουν στον αυτοκαθαρισμό της ατμόσφαιρας.

Ακολουθεί ένα παράδειγμα οξείδωσης ακόρεστου υδρογονάνθρακα από τις ρίζες NO₃ (εικόνα 7.1) στην οποία οι νιτρικές ρίζες δίνουν αντίδραση προσθήκης στον διπλό δεσμό.



Εικόνα 7.1: Οξείδωση ακόρεστου υδρογονάνθρακα από τις νιτρικές ρίζες και παραγωγή νιτροπερόξυ ριζών (WAYNE ET AL., 1991)

Περόξυ ρίζες δίνει επίσης και η οξείδωση του DMS της οποίας το αρχικό στάδιο ακολουθεί το μηχανισμό απόσπασης υδρογόνου.

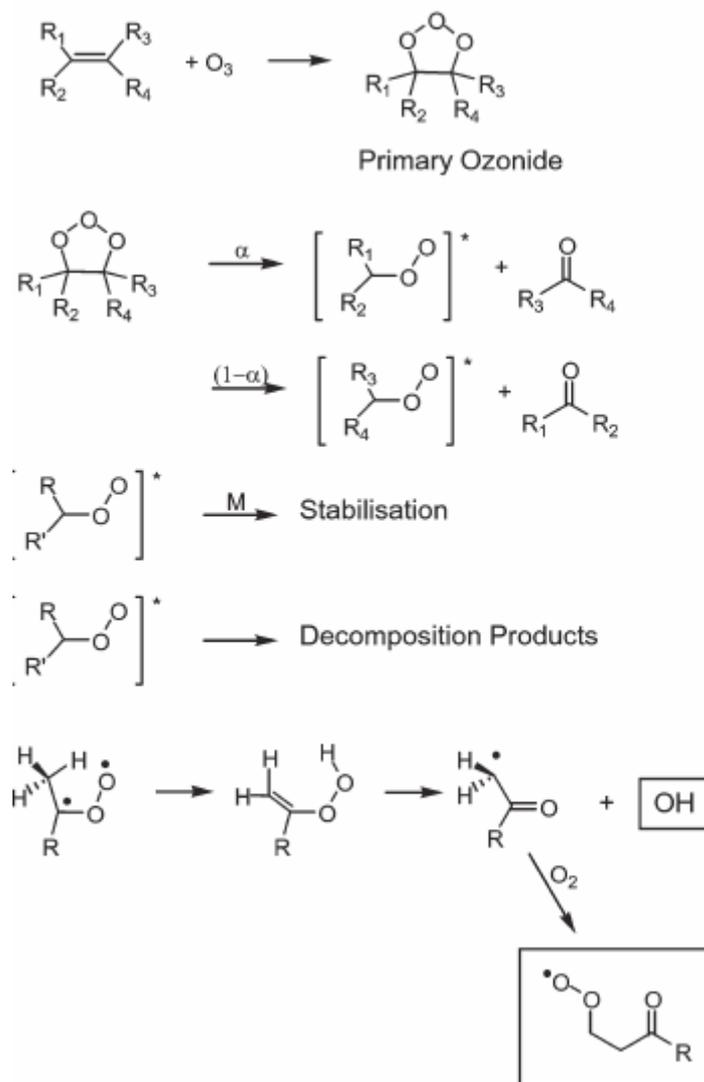


Με τον ίδιο μηχανισμό αντιδρούν και οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες (και οι αλδεΐδες) σύμφωνα με την γενική αντίδραση:



Ένας άλλος μηχανισμός παραγωγής περόξυ ριζών τη διάρκεια της νύχτας είναι η αντίδραση αλκενίων με όζον (PAULSON AND ORLANDO, 1996, SALISBURY ET AL., 2001). Ο μηχανισμός αντίδρασης τους παρουσιάζεται στην εικόνα 7.2.

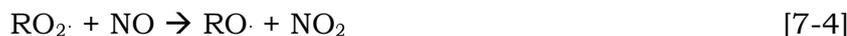
Ο μηχανισμός αυτός μπορεί να διαχωριστεί στα ακόλουθα στάδια: Αρχικά το όζον δίνει αντίδραση προσθήκης στο διπλό δεσμό του αλκενίου σχηματίζοντας ένα ασταθές οζονίδιο (ozonide). Αυτό γρήγορα μετασχηματίζεται σε μια ή δυο καρβονυλικές ενώσεις και στα ενδιάμεσα δίριζα Criegee [(R₁)(R₂)C(O₂)]. Τα τελευταία με τη σειρά τους μπορούν να ακολουθήσουν 2 πορείες. Μπορούν να σταθεροποιηθούν έπειτα από την σύγκρουση τους με κάποιο τρίτο σώμα (M) ή να αποσυντεθούν σε άλλα προϊόντα. Η αποσύνθεση αυτή σχετίζεται και με την δημιουργία υδροπερόξυ και υδροξυλικών ριζών τη διάρκεια της νύχτας (SALISBURY ET AL., 2001).



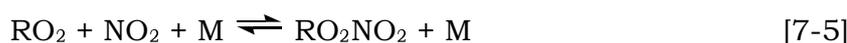
Εικόνα 7.2: Οξειδωση αλκενίων από τα μόρια όζοντος (SALISBURY ET AL., 2001)

Οι περόξυ-ρίζες καταστρέφονται με τις παρακάτω αντιδράσεις:

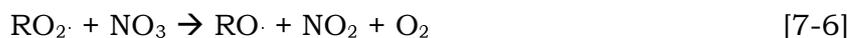
-Αντίδραση με μονοξείδιο του αζώτου (ειδικά σε περιοχές με αυξημένες ανθρωπογενείς εκπομπές NO_x κατά τη διάρκεια της μέρας)



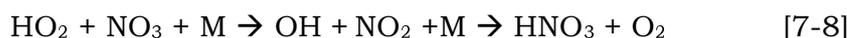
-Αντίδραση με διοξείδιο του αζώτου



-Αντίδραση με νιτρικές ρίζες



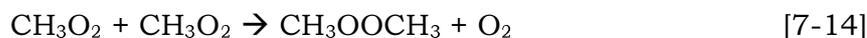
Αντικαθιστώντας το R με την μεθυλική ρίζα οι περαιτέρω αντιδράσεις με μοριακό οξυγόνο δίνουν υδροπερόξυ ρίζες αποτελώντας μια ακόμα πηγή OH την νύχτα:



Αντιδρούν με υδροπερόξυ ρίζες προς σχηματισμό αλκυλοϋδροπεροξειδίων.



Τέλος μπορούν να αντιδράσουν με τον εαυτό τους ή άλλες περόξυ ρίζες δίνοντας τις αντιδράσεις τερματισμού της χημικής τους πορείας:



Αρκετές είναι οι έρευνες με υπολογιστικά μοντέλα οι οποίες έχουν ασχοληθεί με την παραγωγή των RO_x και OH τη διάρκεια της νύχτας (πχ. PLATT ET AL., 1990, WAYNE ET AL., 1991, CANOSA-MAS ET AL., 1992, MIHELIC ET AL., 1993, CARSLAW ET AL., 1997B, BEY ET AL., 2001). Εντούτοις ελάχιστες είναι αυτές οι οποίες αναφέρουν παρατηρήσεις περόξυ-ριζών κατά τη διάρκεια της νύχτας (CANTRELL ET AL., 1997, CLEMITSCHAW ET AL., 1997, KANAYA ET AL., 1999). Ακόμα λιγότερες είναι οι ταυτόχρονες παρατηρήσεις των περόξυ και νιτρικών ριζών.

Πιο συγκεκριμένα, οι MIHELIC ET AL. (1993) βρήκαν για το Schauinsland στη Γερμανία (δασική περιοχή) μια μικρή αρνητική συσχέτιση ανάμεσα στις RO_x και τις NO₃ ρίζες για λόγους ανάμειξης των RO_x και NO₃ μέχρι και 40 pptv και 0-10pptv αντίστοιχα. Το συμπέρασμα που εξήχθη ήταν πως η αρνητική συσχέτιση ήταν προϊόν του πολύπλοκου χημικού συστήματος RO_x και NO₃. Οι CARSLAW ET AL. (1997), ανέφεραν μία θετική συσχέτιση ανάμεσα στις ρίζες NO₃ και RO_x για το θαλάσσιο στρώμα ανάμειξης του παρατηρητηρίου Weybourne στο βόρειο Norfolk της Αγγλίας. Οι μετρήσεις

διεξήχθησαν την άνοιξη και το φθινόπωρο του 1994 και οι μέγιστες τιμές που παρατηρήθηκαν για τις ρίζες NO_3 και RO_x ήταν 25 και 6 ppbv αντίστοιχα. Η θετική συσχέτιση των ριζών αυτών αποδόθηκε κύρια στην αντίδραση παραγωγής RO_x από οξείδωση VOC μέσω NO_3 ριζών και όζοντος. Τέσσερα χρόνια αργότερα μια καινούργια εργασία δημοσιεύτηκε από τους SALISBURY ET AL. (2001) για το Mace Head της Ιρλανδίας σχετικά με την παραγωγή περοξυ ριζών από νιτρικές ρίζες και όζον. Τα συμπεράσματα της μελέτης αυτής ήταν ότι δεν παρατηρείται καμία συσχέτιση ανάμεσα στις δύο αυτές κατηγορίες ριζών αποτέλεσμα του ότι τα RO_x καταστρέφονται και παράγονται από τις νιτρικές ρίζες. Ένα επιπλέον συμπέρασμα της έρευνας αυτής ήταν ότι ο άνεμος ηπειρωτικής προέλευσης καθιστούσε το όζον ως το κύριο οξειδωτικό των αλκενίων ενώ ο άνεμος θαλάσσιας προέλευσης τις νιτρικές ρίζες.

Τέλος μια πιο πρόσφατη έρευνα των GEYER ET AL., (2003) στο Pabstthum της Γερμανίας, μέτρησε επίπεδα RO_2 μέχρι 22 ppbv ενώ η μέγιστη τιμή των NO_3 ήταν 70 ppbv. Η συμμετοχή των νιτρικών ριζών στα συνολικά RO_2 της περιοχής βρέθηκε να είναι ίση με 77% ενώ ένα 12% των RO_x αποδόθηκε στο όζον και το υπολειπόμενο ποσοστό συνδέθηκε με τις ρίζες υδροξυλίου. Αυτές οι μετρήσεις ανέδειξαν θετική συσχέτιση ανάμεσα στις ρίζες NO_3 και RO_x που αποδόθηκε στη δράση του μονοξειδίου του αζώτου ως κοινή πηγή αποικοδόμησης και των δύο ριζών.

Όπως μπορεί κανείς εύκολα να διαπιστώσει από τα παραπάνω, υπάρχει μεγάλη βιβλιογραφική αβεβαιότητα για τα επίπεδα των RO_x και τους μηχανισμούς που τα κατά τη διάρκεια της νύχτας αφού και οι τέσσερις προαναφερθείσες έρευνες κατέληξαν σε διαφορετικά συμπεράσματα. Σε αυτό πάντως συνετέλεσε και η ανομοιότητα των περιοχών όπου έλαβαν χώρα οι μετρήσεις.

Το κεφάλαιο αυτό ασχολείται με την ταυτόχρονη παρατήρηση των νιτρικών ριζών και των περόξυ ριζών όπως αυτή καταγράφηκε κατά τη διάρκεια της εντατικής δειγματοληψίας RALI (Radical and Lidar measurements) που έλαβε χώρα τον Αύγουστο και Σεπτέμβρη του 2003. Επιπλέον γίνεται μια σύντομη συσχέτιση των εποχιακών τιμών των νιτρικών ριζών (VREKOUSSIS ET AL., 2005c, ΠΑΡΟΥΣΑ ΔΙΑΤΡΙΒΗ) με τις εποχιακές νυχτερινές τιμές των RO_x όπως αυτές αναπαράγονται από το μοντέλο και μετρήθηκαν πειραματικά.

7.1 Περιγραφή των μετρήσεων.

Οι μετρήσεις τόσο κατά τη διάρκεια της εντατικής δειγματοληψίας (RALI) όσο και κατά το σύνολο των εποχιακών παρατηρήσεων έγιναν στις εγκαταστάσεις του περιβαλλοντικού σταθμού της Φινοκαλιάς του Πανεπιστημίου Κρήτης.

Οι νιτρικές ρίζες όπως ήδη ειπώθηκε μετρήθηκαν με την διαφορική φασματοσκοπία μεγάλης οπτικής διαδρομής (long path DOAS). Λεπτομέρειες για τις λοιπές μετρήσεις δίνονται στο κεφάλαιο 3. Οι μετρήσεις των περόξυ ριζών (RO_x) στην ατμόσφαιρα δεν έχουν περιγραφεί στα προηγούμενα κεφάλαια γιατί χρησιμοποιούνται αποκλειστικά και μόνο για την ανάλυση και ερμηνεία των αποτελεσμάτων του κεφαλαίου αυτού και για αυτό συνοψίζονται παρακάτω.

Οι περόξυ ρίζες μετρήθηκαν για πρώτη φορά από τους CANTRELL ET AL., (1984) με την μέθοδο PERCA (PEroxy Radical Chemical Amplification). Με τη μέθοδο αυτή περίσσεια μονοξειδίου του αζώτου (3ppm) χρησιμοποιείται για την μετατροπή και του HO₂ και των RO₂ σε NO₂. Τα συμπληρωματικά προϊόντα της αντίδρασης αυτής είναι οι ρίζες RO και OH. Η ρίζα RO μετατρέπεται γρήγορα σε HO₂ και κάποια καρβονυλική ή αλδεϋδική ένωση, ενώ η παραγόμενη υπεροξειδική ρίζα αντιδρά περαιτέρω με το NO. Η ρίζα OH καταλύεται από περίσσεια μονοξειδίου του άνθρακα για να δώσει:



Ο κύκλος συνεχίζεται και ο αριθμός των μορίων NO₂ που σχηματίζονται από τις αρχικές περόξυ ρίζες ανά περόξυ ρίζα, δίνει την παράμετρο “μήκους αλυσίδας αντιδράσεων” (Chain length, CHL), CANTRELL ET AL., 1993.

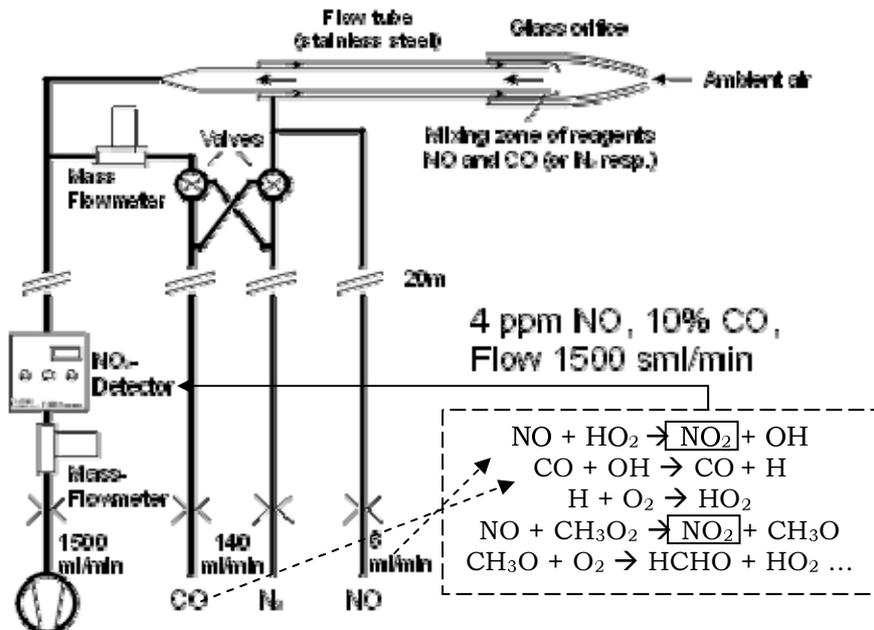
Το παραχθέν διοξείδιο του αζώτου οδηγείται σε έναν ανιχνευτή χημειοφωταύγειας για τον οποίο το όριο ανίχνευσης είναι 0.5 pptv με υπολογισμένη αβεβαιότητα 30%.

Υπάρχουν δύο σημαντικές παρατηρήσεις που πρέπει να λάβει κανείς υπόψη του κατά τη διεξαγωγή μετρήσεων με την μέθοδο PERCA:

1. Η τεχνική PERCA αδυνατεί να διαφοροποιήσει την ταυτότητα των ατμοσφαιρικών RO_x αφού όλες οι ενώσεις της κατηγορίας αυτής μετατρέπονται σε HO₂ και τελικά σε NO₂. Ως εκ τούτου ο διαχωρισμός τους προκύπτει από τα υπολογιστικά μοντέλα προσομοίωσης.
2. Οι μετρήσεις πρέπει να διορθώνονται σε σχέση με την μεταβολή της συγκέντρωσης των υδρατμών στην ατμόσφαιρα η οποία επηρεάζει άμεσα την

παράμετρο CHL, (Mihele and Hastie, 1998) και συνεπώς τα αποτελέσματα που λαμβάνονται.

Η εικόνα που ακολουθεί δείχνει την οργανολογία (PERCA του Max Planck Institute της Mainz) που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση των RO_x στη Φινοκαλιά στα πλαίσια της παρούσας εργασίας.

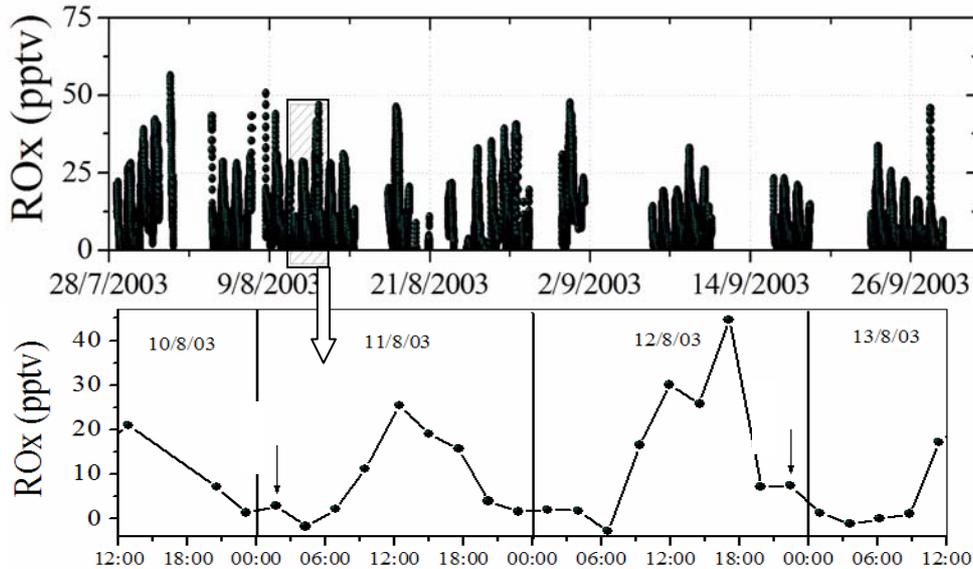


Εικόνα 7.3: Οργανολογία μέτρησης ριζών RO_x στην ατμόσφαιρα. Στα δεξιά αναγράφονται συνοπτικά οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια των μετρήσεων.

Όπως εξηγήθηκε τα αέρια NO και CO συμμετέχουν στις αντιδράσεις που αναγράφονται στην εικόνα 7.3 και το τελικό παραγόμενο NO₂ μετράται από τον ανιχνευτή χημειογωταύγειας με την κάθε μέτρηση να έχει διάρκεια ένα λεπτό.

7.2 Αποτελέσματα και συζήτηση

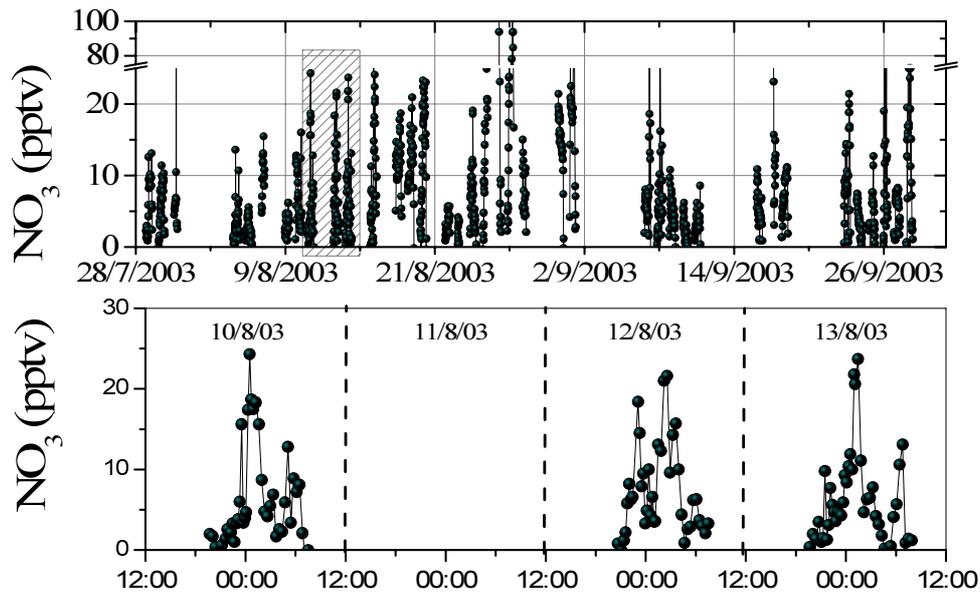
Για την κατανόηση των διεργασιών οξείδωσης των πτητικών οργανικών ενώσεων κατά τη διάρκεια της νύκτας και την εύρεση των επιπέδων των περόξυ ριζών στο στρώμα ανάμειξης της τροπόσφαιρας της Ανατολικής Μεσογείου πραγματοποιήθηκαν εντατικές δειγματοληψίες περόξυ ριζών στα πλαίσια του προγράμματος RALI στη Φινοκαλιά. Κατά τη διάρκεια τους προσδιορίστηκαν τα ημερήσια και νυχτερινά επίπεδα των RO_x (εικόνα 7.4)



Εικόνα 7.4: Το πάνω διάγραμμα απεικονίζει όλες τις μετρήσεις των RO_x (pptv) που πραγματοποιήθηκαν από 28/7/2003-29/9/2003. Το κάτω διάγραμμα αποτελεί μεγέθυνση του σκιαγραφημένου ορθογωνίου κατά την οποία φαίνονται τόσο τα ημερήσια όσο και τα νυκτερινά επίπεδα των RO_x στην περιοχή.

Για το σύνολο των 33 ημερών που πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις οι μέσες συγκεντρώσεις των RO_x ήταν 11.3 ± 8.3 pptv σε 24ωρη βάση (μέση τιμή 46000 δεδομένων) και 5.6 ± 3.4 pptv σε νυκτερινή βάση (μέση τιμή 19000 δεδομένων). Οι μετρήσεις επέτρεψαν και τον προσδιορισμό της διακύμανσης των RO_x κατά τη διάρκεια της ημέρας. Αυτή καθορίζεται από την απότομη αύξηση τους κατά το ξημέρωμα, την κορύφωση των τιμών τους το μεσημέρι (στις περισσότερες περιπτώσεις) και την προοδευτική μείωση τους μέχρι τη δύση του ηλίου. Η μείωση αυτή είτε συνεχιζόταν μέχρι και το επόμενο ξημέρωμα είτε διακοπτόταν από μια μικρότερης έντασης αύξηση των RO_x με τον κύκλο να ολοκληρώνεται και σε αυτή τη περίπτωση με την έναρξη της ηλιοφάνειας. Η διακύμανση αυτή δείχνει παραγωγή RO_x με διαφορετικούς μηχανισμούς, που λαμβάνουν χώρα την ημέρα (δράση OH, O₃) και τη νύχτα (δράση NO₃ και O₃).

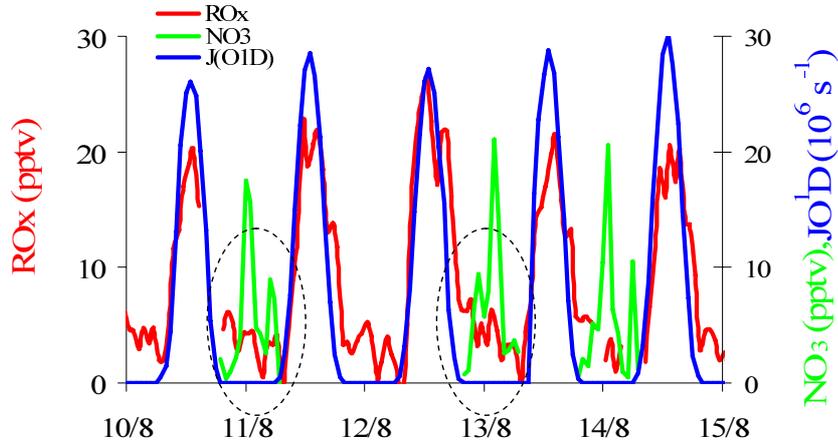
Παράλληλα με τις περόξυ ρίζες μετρήθηκαν και τα επίπεδα των νιτρικών ριζών για διάστημα 40 ημερών (εικόνα 7.5) με τη μέση νυκτερινή τιμή τους να είναι ίση με 8.7 ± 4.2 pptv. Τονίζεται πως οι τιμές τους ξεπέρασαν το όριο ανίχνευσης των 1.2pptv και τις 40 ημέρες των μετρήσεων.



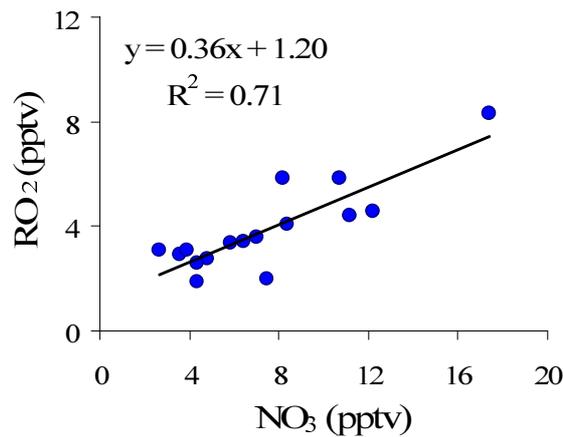
Εικόνα 7.5: Το πάνω διάγραμμα απεικονίζει όλες τις μετρήσεις των NO_3 (pptv) για τη χρονική περίοδο του RALI. Το κάτω διάγραμμα αποτελεί μεγέθυνση του σκιαγραφημένου ορθογωνίου για την ίδια περίοδο με τη μεγέθυνση της εικόνας 7.4

Για να διερευνηθεί η συσχέτιση ή μη των νιτρικών ριζών με τις περόξυ ρίζες για την οποία όπως προαναφέρθηκε υπάρχει σημαντική αντίφαση στη βιβλιογραφία, αναλύθηκε η παράλληλη μεταβολή των χρονοσειρών και των δύο αυτών ριζών καθόλη τη διάρκεια των δειγματοληψιών. Βρέθηκε ότι υπάρχουν διαστήματα, όπως για παράδειγμα οι νύχτες 10-11/8/2003 και 12-13/8/2002 (εικόνα 7.6α,β) κατά τις οποίες υπάρχει σαφής θετικός συσχετισμός ανάμεσα στα NO_3 και τα RO_x . Επίσης υπάρχουν νύχτες όπως οι 14-15/9/2003 και 17-18/9/2003 (εικόνα 7.7α,β), στις οποίες οι νιτρικές ρίζες μεταβάλλονται αντίθετα με τις ρίζες υδροξυλίου.

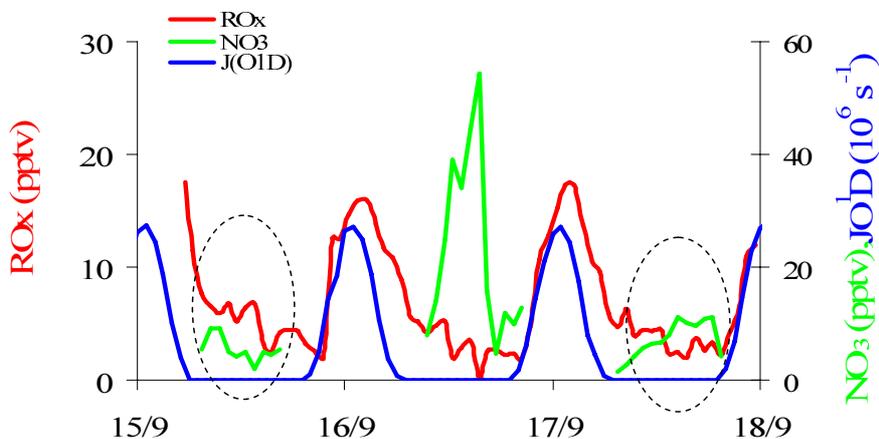
Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι για τη μαθηματική διαπίστωση της συσχέτισης RO_x - NO_3 όπως αυτή περιγράφεται στις εικόνες 7.6β και 7.7β ήταν απαραίτητο να υπολογιστούν οι μέσες τιμές των RO_x (μετρήσεις με χρονικό βήμα 1 λεπτό) έτσι ώστε να αντιπροσωπεύουν το βήμα των μετρήσεων των νιτρικών ριζών (συνήθως 20 λεπτά).



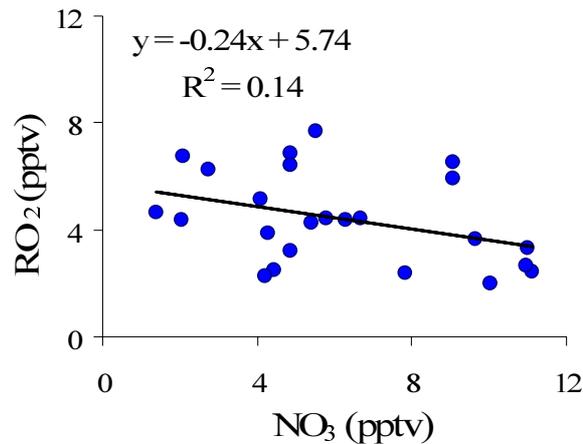
Εικόνα 7.6(α): Διακύμανση των περόξυ ριζών σε σχέση με αυτή των νιτρικών ριζών και της σταθεράς φωτόλυσης του όζοντος. Η τελευταία χρησιμοποιήθηκε ως κριτήριο για την ύπαρξη ή όχι φωτοχημικής δραστηριότητας. Οι διακεκομμένες ελλείψεις δείχνουν δύο χαρακτηριστικές νύχτες με σαφή συσχετισμό των NO_3 και RO_x .



Εικόνα 7.6(β): Γραμμική θετική συσχέτιση των νιτρικών ριζών (ppTv) και των περόξυ ριζών (ppTv) όπως αυτή παρατηρήθηκε κατά τις νύχτες των διακεκομμένων ελλείψεων της εικόνας 7.6α.



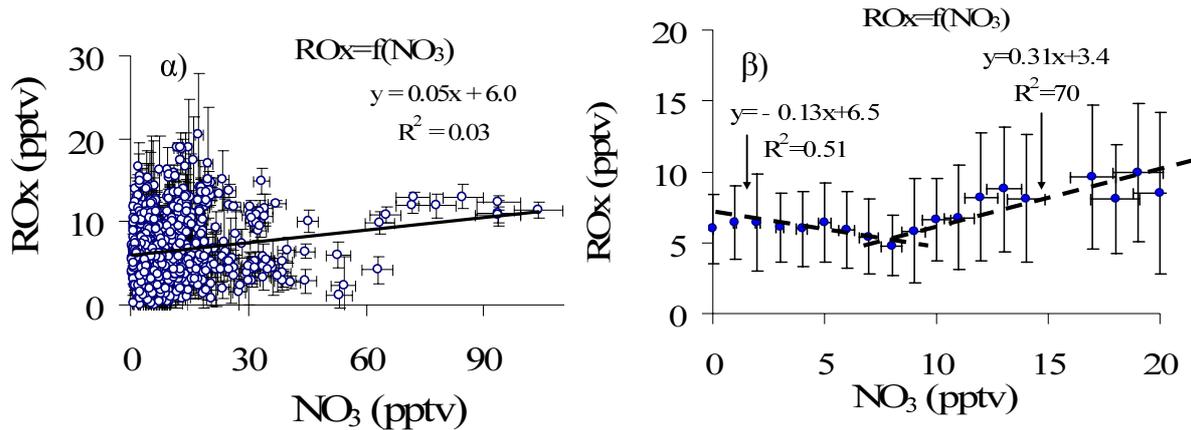
Εικόνα 7.7(α): Όμοια με την 7.6α. Οι διακεκομμένες ελλείψεις δείχνουν δύο χαρακτηριστικές νύχτες με σαφή αρνητική συσχέτιση των NO_3 και RO_x .



Εικόνα 7.7(β): Γραμμική αρνητική συσχέτιση των νιτρικών ριζών (pptv) και των περόξυ ριζών (pptv) όπως αυτή παρατηρήθηκε στις 15 και 17/9/2003.

Η βασική διαφοροποίηση των δύο αυτών περιόδων ήταν οι άνεμοι οι οποίοι τις χαρακτήριζαν. Έτσι η πρώτη περίοδος κυριαρχούταν από βόρειας προέλευσης ανέμους ενώ η δεύτερη από νοτιάδες. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα τα επίπεδα των νιτρικών ριζών να είναι μεγαλύτερα στην πρώτη περίπτωση. Η πρώτη παρατήρηση λοιπόν είναι ότι οι τιμές των RO_x είναι πιθανό να εμφανίζουν θετική συσχέτιση με τις ριζές NO_3 όταν οι τιμές των νιτρικών ριζών είναι αυξημένες. Ποιο όμως είναι το όριο των νιτρικών ριζών που καθορίζει αν θα υπάρχει θετική ή αρνητική συσχέτιση με τις περόξυ ριζές;

Για την διερεύνηση του ερωτήματος αυτού έγινε η γραφική παράσταση της συσχέτισης του συνόλου των δεδομένων NO_3-RO_x (εικόνα 7.8α). Η αρχική συσχέτιση των 1000 κοινών τιμών έδωσε γραμμικότητα με μικρό δείκτη τετραγωνικής συνάφειας και με μικρή θετική κλίση. Η μεγάλη αβεβαιότητα λόγω της διασποράς των δεδομένων συμπεριλαμβανομένης και της τυπικής απόκλισης των μετρήσεων δεν μπορούσε να οδηγήσει σε κάποιο ασφαλές συμπέρασμα. Γι' αυτό πραγματοποιήθηκε μια ομαδοποίηση των τιμών των RO_x ανά 1 pptv NO_3 (εικόνα 7.8β). Βρέθηκε ότι για την περίοδο αυτή και για τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο επίπεδο εδάφους υπάρχει ένα κρίσιμο σημείο των NO_3 (8pptv) στο οποίο η συσχέτιση των NO_3 με τα RO_x αλλάζει κλίση. Κάτω των 8 pptv η αύξηση των νιτρικών ριζών οδηγεί σε μείωση των περόξυ ριζών ενώ πάνω από τα 8 pptv των NO_3 είναι εμφανής η θετική συσχέτιση των NO_3 και των RO_x .



Εικόνα 7.8: Γραμμική συσχέτιση (α) του συνόλου των νυκτερινών μετρήσεων νιτρικών ριζών και των περόξυ ριζών συμπεριλαμβανομένων και των τυπικών αποκλίσεων των μετρήσεων τους και (β) των ομαδοποιημένων τιμών των RO_x ανά 1 ppbv NO₃. Οι τυπικές αποκλίσεις στην περίπτωση αυτή προκύπτουν από την σχετική ομαδοποίηση (βλ. κείμενο).

Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται εν μέρει σε συμφωνία με τις περισσότερες εκ των αναφορών που παρουσιάστηκαν στην εισαγωγή σχετικά με την συσχέτιση (ή μη) των NO₃ και των RO_x αφού καλύπτουν τόσο τις περιπτώσεις της θετικής συσχέτισης (CARSLAW ET AL. 1997, GEYER ET AL. 2003) και της αρνητικής συσχέτισης (MIHELIC ET AL. 1993) όσο και της μη καθορισμένης συσχέτισης (SALISBURY ET AL. 2001).

Ποιος όμως είναι ο λόγος για τον οποίο δεν παρατηρείται μια ενιαία τάση στις μεταβολές του συστήματος στην περιοχή,

Η απάντηση έρχεται από την ίδια τη χημεία που συνοψίστηκε στην εισαγωγή του κεφαλαίου. Αν το χημικό σύστημα της περιοχής κατευθύνονταν μόνο από τις αντιδράσεις $VOC + NO_3 \rightarrow RO_2 + \text{προϊόντα}$, τότε αυτό που θα ήταν αναμενόμενο είναι να κυριαρχεί η θετική γραμμική εξάρτηση των RO₂ από τα NO₃ γιατί η αύξηση των NO₃ θα οδηγούσε την αντίδραση προς τα δεξιά προς την παραγωγή RO_x. Για να μη συμβαίνει αυτό πειραματικά σημαίνει πως τα παραχθέντα RO_x αντιδρούν περαιτέρω μέσω ταχύτερων αντιδράσεων σε σχέση με την παραγωγή τους από τα NO₃. Οι αντιδράσεις που σχετίζονται με την καταστροφή των RO_x πέρα από τις αντιδράσεις τερματισμού [7-10 / 7-14] είναι αυτές με το μονοξείδιο του αζώτου που δίνει RO και διοξείδιο του αζώτου [7-4], η αντίδραση με το διοξείδιο του αζώτου που δίνει RO₂NO₂ [7-5] και η αντίδραση με NO₃ [7-6] που δίνει τα ίδια προϊόντα όπως αυτή με το NO. Από αυτές οι σημαντικότερες είναι η δεύτερη και η τρίτη καθώς για την πρώτη τα μηδενικά επίπεδα του μονοξειδίου του αζώτου στην περιοχή της Φινοκαλιάς τη νύχτα

λόγω απουσίας τοπικών πηγών ρύπανσης, είναι απαγορευτικά για την πραγματοποίησή της.

Μάλιστα η αντίδραση με τα NO_3 έχει καθαρά ανταγωνιστικό χαρακτήρα με αυτή της παραγωγής RO_x μέσω αντίδρασης των NO_3 με πτητικές οργανικές ενώσεις αφού στην περίπτωση αυτή οι νιτρικές ρίζες επιδρούνε ταυτόχρονα και στη παραγωγή και στη καταστροφή των RO_x .

Επιπλέον η αντίδραση των RO_x με το NO_2 περιορίζει τα διαθέσιμα επίπεδα του NO_2 , που θα αντιδρούσαν με O_3 , για την παραγωγή νιτρικών ριζών αφού τα δεσμεύει με τη μορφή RO_2NO_2 .

Όλα τα παραπάνω έχουν σαν αποτέλεσμα την απώλεια της θετικής συσχέτισης μεταξύ RO_x και NO_3 . Από την παρούσα μελέτη για τις συνθήκες του πειράματος RALI, αναδείχθηκε ότι υπάρχει κομβικό/κρίσιμο σημείο των δ pptv NO_3 μετά το οποίο εμφανίζεται η θετική συσχέτιση μεταξύ NO_3 και RO_x . Πολλά είναι τα πιθανά αίτια αυτής της συμπεριφοράς.

Δύο από αυτά προέρχονται από τις συνθήκες που ευνοούν την αύξηση των τιμών των νιτρικών ριζών όπως είναι η χαμηλή σχετική υγρασία και τα υψηλά επίπεδα διοξειδίου του αζώτου. Η χαμηλή σχετική υγρασία από τη μία σχετίζεται με την μείωση των απωλειών των νιτρικών ριζών (μέσω ετερογενούς απομάκρυνσης του N_2O_5). Από την άλλη με παρόμοιο τρόπο καταστέλλονται και οι ετερογενείς αντιδράσεις απομάκρυνσης των περόξυ ριζών (κυρίως των ριζών του υπεροξειδίου του υδρογόνου) γεγονός που εξάγεται μέσω προσομοιώσεων με το μοντέλο με διαφοροποίηση της τιμής του συντελεστή γ_{RO_2} που είναι εξαιρετικά αβέβαιος (IUPAC, 2005). Και τα δύο μαζί συνηγορούν στη συνεργατική αύξηση που παρατηρείται όταν οι νιτρικές ρίζες λαμβάνουν αυξημένες συγκεντρώσεις.

Επιπλέον οι αυξημένες τιμές του NO_2 συνδυάζονται ως επί το πλείστον με μεταφερόμενη ρύπανση στην περιοχή και επαγωγικά με μεταφορά πτητικών οργανικών ενώσεων. Περισσότερα VOC σε συνδυασμό με τα αυξημένα επίπεδα των NO_3 οδηγούν στην αυξημένη παραγωγή RO_2 .

Τέλος είναι πιθανό το κομβικό αυτό σημείο να σχετίζεται με τη μεταβολή της θερμοκρασίας και επομένως με την διαφοροποίηση των σταθερών και των ταχυτήτων αντίδρασης σύμφωνα με τις οποίες πραγματοποιείται η αποικοδόμηση των VOC προς RO_2 και η περαιτέρω αποικοδόμηση τους σε άλλα προϊόντα. Για παράδειγμα υπολογίστηκε πως η συνολική ταχύτητα αντίδρασης που χαρακτηρίζει την καταστροφή των CH_3O_2 (που αποτελεί και την κύρια οργανική περόξυ ρίζα της περιοχής - §7.3) μέσω των σταθερών

αντίδρασης (CARSLAW ET AL., 1997, ATKINSON ET AL., 2005, IUPAC, 2005) με τον εαυτό της, τα NO_3 , το HO_2 το NO και το NO_2 είναι ίση με $2.5 \cdot 10^4 \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

Για τον υπολογισμό της χρησιμοποιήθηκαν οι συγκεντρώσεις $[\text{NO}_3]=8\text{ppbv}$, $[\text{NO}]=1\text{ppbv}$, $[\text{HO}_2]=1\text{ppbv}$ και $[\text{CH}_3\text{O}_2]=4\text{ppbv}$ και $\text{DMS}=5\text{ppbv}$. Αν συγκριθεί το νούμερο αυτό με την οξειδωτική ικανότητα των NO_3 για το DMS (μέση καλοκαιρινή τιμή ίση με $4.0 \cdot 10^4 \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) φαίνεται πως το χημικό σύστημα που περικλείει τις αντιδράσεις της περιοχής χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερες ταχύτητες παραγωγής RO_2 από ότι κατανάλωσης. Το καταλυτικό σημείο για τη μεταβολή αυτής της τάσης σύμφωνα με τον παραπάνω συλλογισμό είναι η μεταβολή του ρυθμού παραγωγής των RO_x . Αυτή θα μειωθεί 1) αν μειωθούν τα επίπεδα των νιτρικών ριζών, 2) αν μειωθούν τα επίπεδα του DMS (ή/και των υπολοίπων VOC της περιοχής και 3) αν η θερμοκρασία αυξηθεί. Περαιτέρω επεξεργασία των δεδομένων απαιτεί λεπτομερέστερες και ταυτόχρονες μετρήσεις του DMS και των άλλων VOC, που δυστυχώς δεν ήταν διαθέσιμες κατά το πρόγραμμα RALI. Από τα πειραματικά δεδομένα προκύπτει πως για την περιοχή της Φινοκαλιάς (την καλοκαιρινή περίοδο) οι συνολικές ταχύτητες παραγωγής των RO_x είναι μικρότερες από αυτές της κατανάλωσης για τιμές NO_3 μικρότερες των 8ppbv και μεγαλύτερες για τιμές NO_3 μεγαλύτερες των 8 ppbv .

7.3 Αποτελέσματα του μοντέλου 0 διαστάσεων

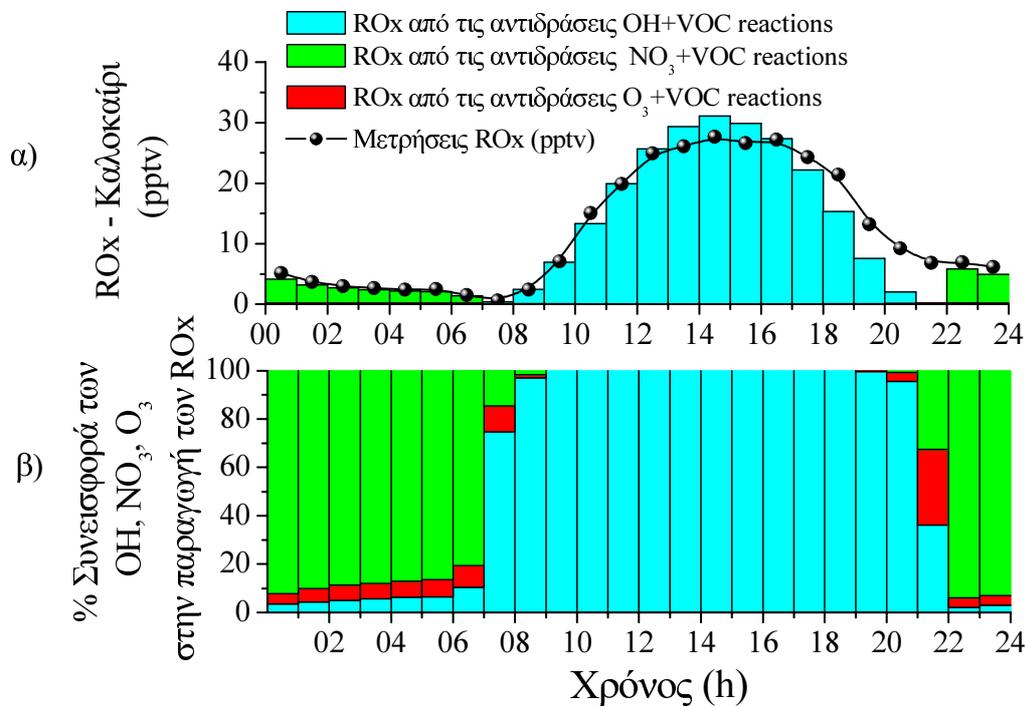
Για την ανάλυση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε επιπλέον το μοντέλο 0 διαστάσεων όπως αυτό περιγράφηκε από τους VREKOUSSIS ET AL. (2004) και σκιαγραφείται στο παράρτημα 3. Βασικός σκοπός των προσομοιώσεων ήταν να διερευνηθεί η ταυτότητα των RO_x της περιοχής για την περίοδο της νύχτας εσπάζοντας α) στο οξειδωτικό το οποίο τα παρήγαγε σε δύο ακραίες εποχιακές περιόδους όπως ήταν το καλοκαίρι (αυξημένη φωτοχημική δραστηριότητα) και ο χειμώνας (χαμηλή φωτοχημική δραστηριότητα) β) στον ειδοχαρακτηρισμό των RO_x στις επιμέρους ενώσεις από τις οποίες απαρτίζονται.

Για την επίτευξη του πρώτου σκέλους έγιναν 3 διαφορετικές προσομοιώσεις.

1. Η κύρια προσομοίωση έλαβε υπ' όψη της και τα 3 οξειδωτικά, που παράγουν RO_x .

2. Μία προσομοίωση έγινε χωρίς τις αντιδράσεις όζοντος, που παράγουν RO_x.
3. Μία προσομοίωση πραγματοποιήθηκε χωρίς τις αντιδράσεις νιτρικών ριζών, που παράγουν RO_x.

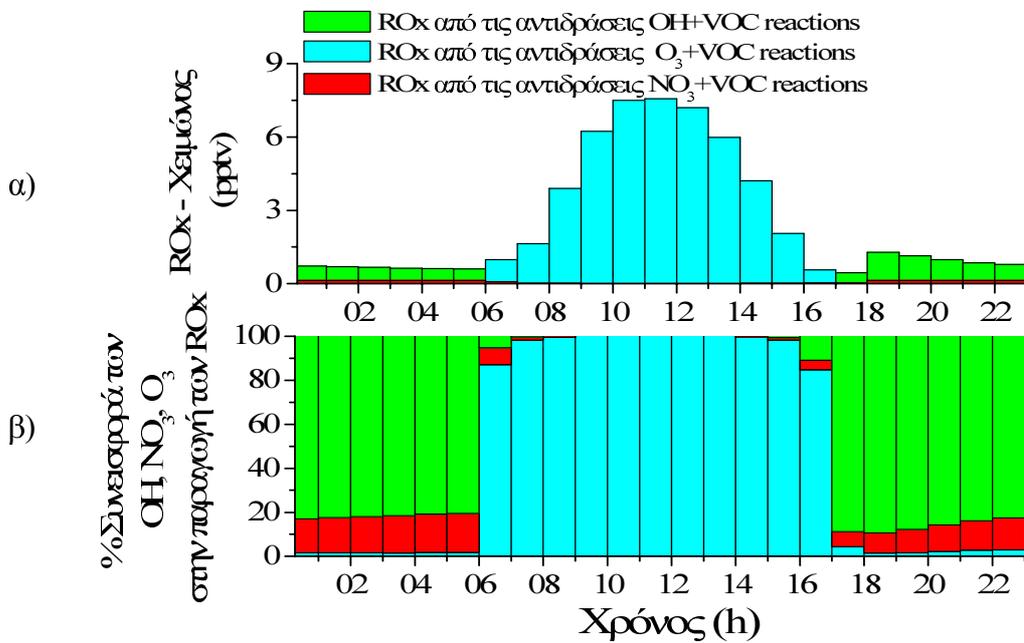
Η ανάλυση των αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων αυτών έδειξε πως όπως αναμενόταν, οι λόγοι ανάμειξης των RO_x καθορίζονται από τις ρίζες OH κατά τη διάρκεια της ημέρας (σε ποσοστό 95%) και από τις νιτρικές ρίζες κατά τη διάρκεια της νύχτας (κατά 88%) (εικόνα 7.9). Η συνεισφορά του όζοντος στα νυχτερινά επίπεδα των RO_x ήταν πολύ μικρή, μέχρι 7%, ενώ ισάξια συνεισφορά φαίνεται πως έχουν και οι ρίζες υδροξυλίου τις ώρες αυτές παρά την πολύ μικρή συγκέντρωση που υπολογίζεται από το μοντέλο ($<2 \cdot 10^4$ molecules cm⁻³).



Εικόνα 7.9: Συνεισφορά (α) των νιτρικών ριζών (πράσινες στήλες), των ριζών υδροξυλίου (γαλάζιες στήλες) και του όζοντος (κόκκινες στήλες) στα επίπεδα των RO_x (ppbv) κατά το καλοκαίρι και (β) η αντίστοιχη σχετική συνεισφορά τους. Με κύκλους και μαύρη γραμμή (7.9α) απεικονίζεται η διακύμανση των πειραματικών τιμών όπως αυτά μετρήθηκαν κατά τη διάρκεια του προγράμματος RALI.

Οι διαφορές που προκύπτουν επαναλαμβάνοντας την ίδια διαδικασία για το χειμώνα είναι αρκετές. Αφενός τα επίπεδα των RO_x κατά τη διάρκεια του χειμώνα όπως υπολογίζονται από το μοντέλο (αλλά όπως προκύπτει και από πειραματικές μετρήσεις εποχιακών RO_x στη Φινοκαλιά) είναι σημαντικά χαμηλότερα από αυτά του καλοκαιριού τόσο την ημέρα όσο και τη νύχτα (εικόνα 7.10). Από τις τιμές της νύχτας (μέγιστη τιμή 1.5 ppbv) προκύπτει ότι και πάλι το κύριο οξειδωτικό είναι οι νιτρικές ρίζες, με τη διαφορά ότι η

συμμετοχή του όζοντος ενδυναμώνεται και φτάνει μέχρι και 15%. Τέλος, η νυχτερινή συμμετοχή των ριζών OH καταστέλλεται αφού συνολικά δίνει μόνο το 1% των αντίστοιχων RO_x.

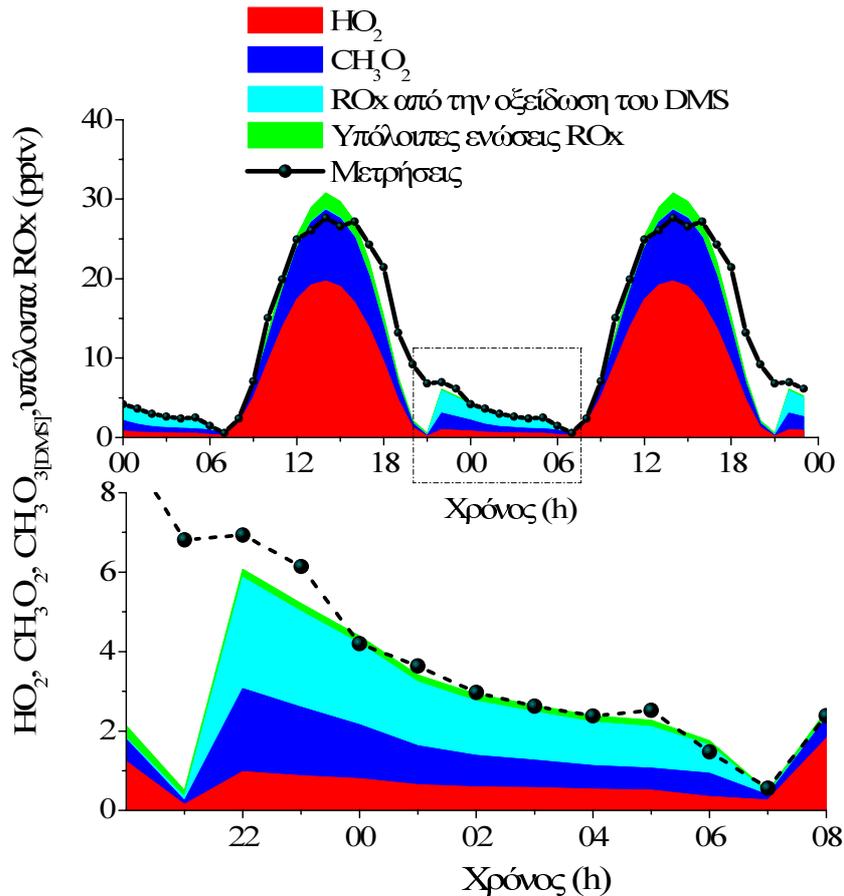


Εικόνα 7.10: Συνεισφορά (α) των νιτρικών ριζών (πράσινες κολώνες), των ριζών υδροξυλίου (γαλάζιες κολώνες) και του όζοντος (κόκκινες κολώνες) στα επίπεδα των RO_x (pptv) κατά το χειμώνα και (β) η αντίστοιχη σχετική συνεισφορά τους.

Το τελευταίο σκέλος του κεφαλαίου αυτού διερευνά το ποιες ενώσεις και σε ποιο ποσοστό απαρτίζουν τα συνολικά μετρούμενα RO_x. Αυτά, όπως έχει ειπωθεί, είναι το άθροισμα των οργανικών περόξυ ριζών (RO₂) και της ρίζας του υπεροξειδίου του υδρογόνου (HO₂). Η εύρεση του ειδοχαρακτηρισμού των RO_x έγινε για την καλοκαιρινή περίοδο. Το μοντέλο υπολογίζει αναλυτικά 19 διαφορετικές περόξυ ρίζες και το άθροισμα τους είναι αυτό που αναφέρεται ως RO_x και συγκρίνεται με τις μετρήσεις. Οι υπολογισμοί αυτοί δείχνουν ότι από τις 19 αυτές διαφορετικές ρίζες RO_x δύο μονάχα, οι HO₂ και CH₃O₂ κυριαρχούν όπως φαίνεται στο σχήμα 7.11.

Κατά τη διάρκεια της νύχτας (7.11β) η σημαντικότερη μορφή RO_x είναι αυτή των μέθυλο-περόξυ ριζών με συμμετοχή ίση με το 68% των συνολικών RO_x. Μάλιστα βρέθηκε ότι η ρίζα αυτή είχε διπλή υπόσταση. Από τη μία ένα μεγάλο κομμάτι της, 40%, προερχόταν από την οξείδωση του DMS (γαλάζιο χρώμα) ενώ το υπολειπόμενο ποσοστό προερχόταν από την οξείδωση διαφόρων άλλων πτητικών οργανικών ενώσεων.

Δεύτερη σε σημασία είναι η ένωση HO_2 με μέση νυκτερινή συμμετοχή ίση με 24% ενώ το υπόλοιπο 8% οφείλεται σε διάφορες άλλες μορφές οργανικών περόξυ ριζών. Πρέπει να τονιστεί πάντως πως κατά τη διάρκεια της ημέρας η σχετική συνεισφορά των επιμέρους RO_x ενώσεων αλλάζει με το HO_2 να κυριαρχεί σε ποσοστό 66% ενώ δεύτερη σημαντικότερη ένωση είναι η μεθυλο-περόξυ ρίζα (25%), η οποία όμως δεν παράγεται από την οξείδωση του DMS αλλά από άλλα VOC.



Εικόνα 7.11: Ειδοχαρακτηρισμός (α) των συνολικών RO_x (σε 24ωρη βάση) στις επιμέρους ενώσεις που τα απαρτίζουν και (β) νυκτερινών τιμών των RO_x . Με κόκκινο χρώμα σημειώνεται η συμμετοχή των ριζών HO_2 , με μπλε των μεθυλο-περόξυ ριζών, με γαλάζιο των ριζών που προκύπτουν από την οξείδωση του DMS και με πράσινο τα υπόλοιπα RO_2 της περιοχής.

7.4 Σύνοψη κεφαλαίου

Στο κεφάλαιο αυτό εξετάστηκε από πειραματικής απόψεως η ύπαρξη ενώσεων της γενικότερης κατηγορίας των περόξυ ριζών με τα επίπεδα τους να εμφανίζουν μέση τιμή ίση με 5.6 ± 3.4 ppt. Η νυκτερινή μεταβολή τους, όταν

αυτή συμβαίνει, δεν συσχετίζεται πάντοτε θετικά με τις νιτρικές ρίζες. Αυτό φάνηκε τόσο στη διερεύνηση της συσχέτισης του συστήματος NO_3/RO_x σε μικρό χρονικό διάστημα (ανά ημέρα) όσο και στα συνολικά δεδομένα για τα οποία εμφανίστηκε μια θετική κλίση μικρής σπουδαιότητας. Η ομαδοποίηση όμως των δεδομένων έδειξε πως υπάρχει μια κρίσιμη τιμή συγκέντρωσης των νιτρικών ριζών κάτω της οποίας η συσχέτιση μεταξύ NO_3 και RO_x γίνεται αρνητική και πάνω από αυτή γίνεται θετική.

Οι εξηγήσεις που δόθηκαν για αυτή τη διαφοροποίηση στηρίζονται στο γίνεσθαι των περόξυ-ριζών τόσο κατά τη δημιουργία τους όσο και κατά την καταστροφή τους αν και περαιτέρω επεξεργασία των δεδομένων θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί αν είχαν πραγματοποιηθεί μετρήσεις VOC για την περίοδο του RALI.

Τέλος με τη βοήθεια του φυσικοχημικού μοντέλου 0-D υπολογίστηκε πως η σημαντικότερη οξειδωτική ένωση που παράγει RO_x στην περιοχή των μετρήσεων τη νύχτα είναι οι νιτρικές ρίζες καθώς η συμμετοχή του όζοντος είναι πολύ μικρή. Επιπλέον βρέθηκε ότι η κύρια ένωση των RO_x κατά τη νύχτα είναι η μέθυλο-περόξυ ρίζα (CH_3O_2), η οποία προέρχεται κατά 60% από την αντίδραση του DMS με τις νιτρικές ρίζες.

8^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ

Σύνοψη-Συμπεράσματα

Οι νιτρικές ρίζες μαζί με τις ρίζες υδροξυλίου και το όζον αποτελούν τους ρυθμιστές της ικανότητας της ατμόσφαιρας να αυτοκαθαρίζεται από διάφορους ρυπαντές τόσο ανθρωπογενούς όσο και βιογενούς προέλευσης. Κατά τη διάρκεια της παρούσας διατριβής μελετήθηκε ο σχηματισμός και το γίνεσθαι των νιτρικών ριζών στην ατμόσφαιρα της Ανατολικής Μεσογείου που αποτελεί κομβικό σημείο διέλευσης αερίων μαζών από την Ευρώπη, την Ασία και την Αφρική.

Για το σκοπό αυτό διεξήχθησαν μετρήσεις πεδίου μακράς διάρκειας στο θαλάσσιο στρώμα ανάμειξης της Φινοκαλιάς Κρήτης, κατά το διάστημα Ιούνιος 2001 - Ιούλιος 2003. Η περιοχή είναι ιδανική για μετρήσεις υποβάθρου εξαιτίας της μεγάλης απόστασης από τα αστικά κέντρα του νησιού.

Η τεχνική μέτρησης των νιτρικών ριζών στηρίχθηκε στη φασματοσκοπία απορρόφησης αφού εμφανίζουν χαρακτηριστικές κορυφές στην περιοχή του ορατού και συγκεκριμένα στα 623 και 662nm. Οι μετρήσεις έγιναν με τη βοήθεια ενός συστήματος διαφορικής φασματοσκοπίας οπτικής απορρόφησης (DOAS). Συνολικά ελήφθησαν περίπου 240000 φάσματα νιτρικών ριζών κατά τη διάρκεια των δειγματοληψιών, τα οποία αναλύθηκαν αργότερα.

Πλέον των μετρήσεων αυτών πραγματοποιήθηκαν συμπληρωματικές μετρήσεις χημικών ενώσεων όπως NO, NO₂, HNO₃, NO₃⁻, O₃, CO, Rn-222, VOC, ROx, σταθερών φωτοδιάσπασης του όζοντος και του διοξειδίου του αζώτου και μετεωρολογικών παραμέτρων όπως θερμοκρασία, σχετική υγρασία, ταχύτητα και διεύθυνση ανέμου και ηλιακή ακτινοβολία με σκοπό τη βέλτιστη κατανόηση της χημείας που σχετίζεται με τις νιτρικές ρίζες. Δημιουργήθηκε έτσι μια μεγάλη βάση δεδομένων, πολύτιμη για την μελέτη της οξειδωτικής ικανότητας της ατμόσφαιρας, που μας επέτρεψε να επιτύχουμε τους αρχικούς στόχους της ερευνητικής εργασίας.

8.1 Επίπεδα, διακύμανση και χρόνος ζωής των νιτρικών ριζών.

✚ Με την ανάλυση των φασμάτων DOAS, που συλλέξαμε, εκτιμήσαμε τη μέση τιμή των νιτρικών ριζών στη περιοχή μας σε 4.2 ± 2.3 pptv ενώ η μέγιστη παρατηρηθείσα τιμή τους για τα 2 χρόνια μετρήσεων (2001-2003) ήταν 139 pptv.

✚ Οι ρίζες NO_3 στη περιοχή μας εμφανίζουν τόσο ημερήσια (24ωρη) όσο και εποχιακή διακύμανση. Η ημερήσια χαρακτηρίζεται από μηδενικά επίπεδα NO_3 κατά τη διάρκεια της ημέρας και από την κορύφωση τους κατά τη διάρκεια της νύχτας με το μέγιστο να εμφανίζεται στις 3:00-5:00 τοπική ώρα.

✚ Η εποχιακή διακύμανση παρουσιάζει μέγιστες τιμές NO_3 τους καλοκαιρινούς μήνες και ελάχιστες τους χειμερινούς. Παρόμοια εποχιακή συμπεριφορά χαρακτήρισε την μεταβολή του NO_2 , του O_3 , της θερμοκρασίας και του ραδονίου, ενώ αντίστροφη διακύμανση είχε η σχετική υγρασία.

✚ Από την ανάλυση των δεδομένων τόσο με τη βοήθεια της διεύθυνσης του ανέμου όσο και με τη χρήση του προγράμματος Hysplit για την αναπαραγωγή των οπισθοπορειών (back trajectories) των αέριων μαζών που καταλήγουν στην περιοχή, βρέθηκε πως οι λόγοι ανάμειξης των νιτρικών ριζών σχετίζονται με συνθήκες τόσο μεταφερόμενης ρύπανσης από τους βορειοδυτικούς, βόρειους και βορειοανατολικούς τομείς (Κεντρική Ευρώπη, Βαλκάνια και Τουρκία) όσο και τοπικής ρύπανσης (από το Ηράκλειο) αν και η τελευταία σχετίζεται μόλις με το 10% των περιπτώσεων κατά τις οποίες παρατηρήθηκαν αυξημένα επίπεδα NO_3 .

✚ Απότομη μεταβολή στα επίπεδα των νιτρικών ριζών σχετίστηκε κυρίως με δυο διαφορετικούς μηχανισμούς προέλευσης αερίων μαζών στην περιοχή: την εισροή αερίων μαζών από την ελεύθερη τροπόσφαιρα στο νυχτερινό επιφανειακό στρώμα ανάμειξης και την (οριζόντια) μεταφορά ρυπασμένων αερίων μαζών από μεγάλη απόσταση. Παρά τη διαφορετική τους δράση και οι δύο αυτοί μηχανισμοί μπορούν να οδηγήσουν στην αύξηση της συγκέντρωσης των νιτρικών ριζών στη περιοχή μας.

✚ Μέσω στατιστικής ανάλυσης με απλή και πολλαπλή παλινδρόμηση των μετρήσεων των ριζών NO_3 και των σχετιζόμενων χημικών και μετεωρολογικών παραμέτρων, αναδείχθηκαν τρεις κύριοι παράγοντες που χαρακτηρίζουν την μεταβολή των νιτρικών ριζών στο αναλυόμενο σύνολο των 8500 κοινών δεδομένων για όλους τους μελετώμενους παράγοντες. Αυτοί είναι: α) Το διοξείδιο του αζώτου, η αύξηση της συγκέντρωσης του οποίου οδηγεί σε αύξηση των συγκεντρώσεων των νιτρικών ριζών μέσω της αντίδρασης παραγωγής τους ($\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3$) β) Η σχετική υγρασία, η αύξηση της οποίας οδηγεί σε μείωση

των λόγων ανάμειξης των NO₃ εξαιτίας της ετερογενούς απομάκρυνσης του παραγόμενου N₂O₅ (το οποίο βρίσκεται σε ισορροπία με τις NO₃ ρίζες) και γ) Η θερμοκρασία, της οποίας όμως η επίδραση εμφανίζεται να είναι έμμεση λόγω της διακύμανσής της με άλλες σχετιζόμενες παραμέτρους, όπως μεταφερόμενη ρύπανση και εποχικότητα στις εκπομπές.

✚ Με βάση τις μετρήσεις του διοξειδίου του αζώτου, του όζοντος και της θερμοκρασίας υπολογίστηκε η εποχιακή διακύμανση του ρυθμού παραγωγής των νιτρικών ριζών ($P_{NO_3} = k_{NO_2+O_3}[NO_2][O_3]$) με μέγιστα την καλοκαιρινή περίοδο και ελάχιστα το χειμώνα. Ο μέσος ετήσιος ρυθμός παραγωγής τους προσδιορίστηκε στα $2.6 (\pm 1.4) \cdot 10^5 \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ή αλλιώς $38 \text{ pptv} \cdot \text{h}^{-1}$.

✚ Από το ρυθμό παραγωγής των NO₃ ριζών, τη συγκέντρωσή τους και υποθέτοντας κατάσταση ισορροπίας υπολογίστηκε ο ρυθμός αποικοδόμησης τους ($f_{NO_3} = P_{NO_3} \cdot [NO_3]^{-1}$). Η μέση ετήσια τιμή του βρέθηκε ίση με $3.7 (\pm 1.4) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ χωρίς κάποια εποχικότητα που υποδηλώνει κύρια κατανάλωση των NO₃ ριζών από ετερογενείς αντιδράσεις.

✚ Αυτοί οι υπολογισμοί επέτρεψαν και την εκτίμηση του χρόνου ζωής των νιτρικών ριζών ($\tau_{NO_3} = f_{NO_3}^{-1}$) ίσο με $270 \pm 124 \text{ s}$ (μέση ετήσια τιμή) ήτοι $4.5 \pm 2.0 \text{ min}$ χωρίς εμφανή εποχιακή διακύμανση.

✚ Τόσο ο ρυθμός αποικοδόμησης όσο και ο χρόνος ζωής των NO₃ παρουσιάζουν διαφοροποίηση σε ρυπασιμένες ή μη αέριες μάζες. Συγκεκριμένα παρατηρείται μείωση του χρόνου ζωής των NO₃ σε ρυπασιμένες αέριες μάζες, όπως αυτές που προέρχονται από τα Βαλκάνια και τη Βόρεια και Κεντρική Ευρώπη, που αποδίδεται στην αύξηση των επιπέδων των σωματιδίων αλλά και των οργανικών πιητικών οργανικών ενώσεων. Σε συνθήκες ρύπανσης παρατηρείται αύξηση των νιτρικών ριζών κατά 40% σε σχέση με τις συνθήκες υποβάθρου ενώ ανάλογη αύξηση παρουσιάζει και ο ρυθμός παραγωγής τους P_{NO_3} .

✚ Περαιτέρω ανάλυση των πειραματικών δεδομένων έδειξε ότι το κύριο μονοπάτι απομάκρυνσης των νιτρικών ριζών από την ατμόσφαιρα σε ετήσια βάση είναι μέσω ετερογενών αντιδράσεων (μέσω σχηματισμού του πεντοξειδίου του αζώτου). Παρόλα αυτά η άμεση απομάκρυνσή τους μέσω ομογενών αντιδράσεων με πιητικές ενώσεις δεν είναι αμελητέα ειδικά για τις περιόδους της άνοιξης (οπότε και κυριαρχεί) και του καλοκαιριού.

8.2 Επιπτώσεις των νιτρικών ριζών .

Μετά τη τεκμηρίωση των επιπέδων των ριζών NO_3 και τη κατανόηση των διακυμάνσεων τους στην ατμόσφαιρα της Ανατολικής Μεσογείου διερευνήθηκε η εμπλοκή των ριζών NO_3 στην φυσικοχημεία της ατμόσφαιρας και συγκεκριμένα: I) την απομάκρυνση αζώτου της ατμόσφαιρας με τη μορφή HNO_3 και νιτρικών ανιόντων, II) την οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας και III) τον σχηματισμό περόξυ ριζών.

I) Συμμετοχή των νιτρικών ριζών στη παραγωγή HNO_3 και NO_3^-

Ο συνδυασμός πειραματικών δεδομένων με αριθμητικές προσομοιώσεις μέσω κατάλληλου φυσικοχημικού μοντέλου 0-διαστάσεων, ανάδειξε το ρόλο του πεντοξειδίου του αζώτου (N_2O_5) ως αποθηκευτική ένωση για τις NO_3 ρίζες κατά τους ψυχρούς μήνες ενώ κατά τους θερινούς μήνες οι συγκεντρώσεις των NO_3 είναι μεγαλύτερες. Τα μέσα ετήσια επίπεδα του πεντοξειδίου του αζώτου βρέθηκαν ίσα με 2.8 ± 1.5 pptv τιμή που είναι 33% χαμηλότερη των νιτρικών ριζών (4.2 ± 2.3 pptv).

✚ Καταρχάς το φυσικοχημικό μοντέλο αποτιμήθηκε αξιόπιστο στη προσομοίωση των επιπέδων των NO_3 , N_2O_5 , $\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$ όσο και την εποχιακή διακύμανση τους. Εκτιμήθηκε ότι, κατά μέσο όρο, το 96% της ημερήσιας αποικοδόμησης των νιτρικών ριζών οφείλεται στην φωτόλυση τους και τις αντιδράσεις τους με το μονοξείδιο και διοξείδιο του αζώτου. Κατά τη νύχτα το 75-89% των NO_3 ριζών, αναλόγως της εποχής, δεσμεύεται από την αντίδραση $\text{NO}_3 + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_5$.

✚ Μεταξύ των ομογενών αντιδράσεων των νιτρικών ριζών διακρίνεται αυτή με το μονοξείδιο του αζώτου, που παρά τα χαμηλά επίπεδα του NO στην περιοχή συνδέεται με το 19% της καταστροφής των NO_3 και επιδρά κύρια στην αρχή και το τέλος της νύχτας. Εκτός από το NO οπουδαιό ρόλο στην απομάκρυνση των NO_3 παίζουν οι αντιδράσεις με τις πτητικές οργανικές ενώσεις με κύριους εκφραστές της, στην περιοχή, το διμέθυλοσουλφίδιο (20%) και το ισοπρένιο (5%). Όλες οι άλλες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα (θερμική διάσπαση των NO_3 , αντιδράσεις με HO_2 , φορμαλδεΐδη και άλλες αλδεΐδες και περόξυ-ρίζες) συνδέονται με το 10% της συνολικής ετήσιας απομάκρυνσης των NO_3 .

✚ Θεωρώντας το N_2O_5 και τις νιτρικές ρίζες ως μία δεξαμενή (κάτι που συμβαίνει στην πραγματικότητα λόγω της γρήγορης αλληλομετατροπής τους)

τότε οι κυρίαρχες αντιδράσεις αποικοδόμησης της δεξαμενής $\text{NO}_3/\text{N}_2\text{O}_5$ είναι οι ετερογενείς αντιδράσεις σχηματισμού νιτρικού οξέος και νιτρικών ανιόντων καταστρέφοντας μέχρι και το 73% των συγκεντρώσεών τους το χειμώνα.

✚ Σε ετήσια βάση οι ετερογενείς αντιδράσεις καταστρέφουν το 46% της δεξαμενής $\text{NO}_3/\text{N}_2\text{O}_5$. Σημαντικό ρόλο για την καταστροφή των NO_3 βρέθηκε επίσης να διαδραματίζουν και οι ομογενείς αντιδράσεις απομακρύνοντας το υπολειπόμενο 54%.

✚ Η νυκτερινή αντίδραση των NO_3 με το DMS δίνει το 25-30% του παραγόμενου νιτρικού οξέος ενώ το 68-73% της παραγωγής του HNO_3 λαμβάνει χώρα την ημέρα μέσω αντίδρασης των ριζών υδροξυλίου με το διοξείδιο του αζώτου.

✚ Όταν όμως εξεταστεί η συνολική παραγωγή του νιτρικού οξέος και των νιτρικών ανιόντων, που υπολογίστηκε να έχει μέγιστη τιμή ίση με $0.7 \text{ ppbv}\cdot\text{d}^{-1}$ κατά το καλοκαίρι, οι νιτρικές ρίζες εμφανίζονται να διαδραματίζουν πρωταρχικό ρόλο ελέγχοντας περίπου το 60% της συνολικής παραγωγής, που συμβαίνει κατά τη διάρκεια της νύχτας, ενώ το υπόλοιπο 40% προέρχεται από την αντίδραση $\text{NO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HNO}_3$, που λαμβάνει χώρα την ημέρα. Επιπλέον το DMS αντιδρώντας με τις ρίζες NO_3 συμμετέχει κατά το ένα τρίτο (15% έως και 65% ανάλογα με την εποχή) στη νυκτερινή συνολική παραγωγή του HNO_3 και των NO_3^- αναδεικνύοντας έτσι σημαντική αλληλεπίδραση ανάμεσα ανθρωπογενών και βιογενών εκπομπών (NO_x και DMS αντίστοιχα).

II) Συμμετοχή των νιτρικών ριζών στην οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας

Κατά τη διάρκεια του προγράμματος MINOS το καλοκαίρι του 2001, οι παράλληλες μετρήσεις νιτρικών ριζών, ριζών υδροξυλίου και όζοντος, που πραγματοποιήθηκαν σε συνδυασμό με συμπληρωματικές χημικές και μετεωρολογικές παραμέτρους, έδειξαν ότι τα μέσα νυκτερινά επίπεδα των νιτρικών ριζών ($1.10 \cdot 10^8 \pm 1.3 \cdot 10^7 \text{ molecules}\cdot\text{cm}^{-3}$) είναι 12 φορές μεγαλύτερα από τα αντίστοιχα ημερήσια των ριζών υδροξυλίου ($9.3 \pm 1.0 \cdot 10^6 \text{ molecules}\cdot\text{cm}^{-3}$) και πολύ μικρότερα από αυτά του όζοντος ($1.5 \cdot 10^{12} \text{ molecules}\cdot\text{cm}^{-3}$). Με βάση τα παρατηρηθέντα μέσα επίπεδα των NO_3 και OH , η οξείδωση του DMS που λαμβάνει χώρα τη νύχτα από τις ρίζες NO_3 είναι κατά 75% σημαντικότερη από αυτή από τις ρίζες OH .

Το μοντέλο 0-D διαστάσεων αποδείχτηκε ικανό να προσομοιώνει ικανοποιητικά τόσο τις παρατηρηθείσες τιμές OH όσο και την 24ωρη διακύμανση τους. Κρίσιμοι παράμετροι για αξιόπιστες προσομοιώσεις αναδείχθηκαν η σχετική υγρασία, η σταθερά φωτόλυσης του όζοντος, το μονοξειδίο και διοξειδίο του αζώτου και το μονοξειδίο του άνθρακα. Η επιτυχημένη προσομοίωση των μετρήσεων του καλοκαιριού του 2001, επέτρεψε τον υπολογισμό των 24ωρων μηνιαίων επιπέδων των OH, τα οποία σε συνδυασμό με τα αντίστοιχα επίπεδα των NO₃ και του όζοντος εκφράζουν το μεγαλύτερο μέρος της οξειδωτικής ικανότητας της ατμόσφαιρας.

Με βάση αυτές τις προσομοιώσεις και σε συνδυασμό με την μηνιαία 24ωρη διακύμανση του DMS υπολογίστηκε η εποχιακή οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας για το DMS. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι λόγοι $OxiCap_{DMS-NO_3}/OxiCap_{DMS-OH}$ είναι ίσοι με 2.7, 3.9, 5.4 και 8.5 για το καλοκαίρι, την άνοιξη, το φθινόπωρο και το χειμώνα αντίστοιχα δείχνοντας με τον τρόπο αυτό ότι οι νιτρικές ρίζες είναι το κύριο οξειδωτικό του DMS και σε εποχιακή βάση. Ο υπολογισμός του ρυθμού αποικοδόμησης για 43 πτητικές οργανικές ενώσεις διαφόρων κατηγοριών έδειξε πως τα αλκάνια, τα αλκίνια και οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες για τις οξειδωτικές συνθήκες της ατμόσφαιρας της περιοχής οξειδώνονται αποκλειστικά από τις υδροξυλικές ρίζες. Τα αλκένια, αναλόγως την ένωση οξειδώνονται σε μεγάλο ποσοστό και από τα τρία προαναφερθέντα οξειδωτικά. Τέλος για τα τερπένια και το διμέθυλοσουλφίδιο η αποικοδόμηση τους γίνεται κυρίως από τις νιτρικές ρίζες. Ο χρόνος ζωής των 43 αυτών ενώσεων κυμαίνεται από 5 λεπτά για την οξείδωση του γ-τερπενίου από τις νιτρικές ρίζες μέχρι και πάνω από 2679 χρόνια για την περίπτωση της οξείδωσης αλκανίων από όζον.

III) Συσχέτιση ανάμεσα στις νιτρικές ρίζες και τις περόξυ ρίζες.

Οι αντιδράσεις των ριζών NO₃ με τις πτητικές οργανικές ενώσεις κατά τη νύχτα παράγουν περόξυ ρίζες ($ROx = \Sigma RO_2 + HO_2$) που μετρήθηκαν στα πλαίσια του προγράμματος RALI το καλοκαίρι του 2003. Η μετρηθείσα μέση ημερήσια τιμή των ROx είναι περίπου διπλάσια της νυχτερινής, η οποία όμως είναι αισθητά μεγαλύτερη του ορίου ανίχνευσης υποδεικνύοντας την ύπαρξη αντιδράσεων οξείδωσης κατά τη διάρκεια της νύχτας. Παρόλα αυτά, οι περόξυ ρίζες δεν εμφανίζονται να έχουν σαφή συσχέτιση με τις νιτρικές ρίζες καθώς υπήρχαν νύχτες στις οποίες τα NO₃ και ROx είχαν θετική συσχέτιση και άλλες που παρουσίαζαν αρνητική συσχέτιση. Η ομαδοποίηση των ROx ανά 1 pptv των

NO₃ ανάδειξε την ύπαρξη ενός κομβικού σημείου – κρίσιμης συγκέντρωσης (8 pptv NO₃) πάνω από την οποία παρατηρήθηκε ταυτόχρονη αύξηση των NO₃ και των RO_x ενώ κάτω από αυτήν η αύξηση του ενός συνοδεύεται από την μείωση του άλλου. Αυτή η παρατήρηση που ισχύει για τις συγκεκριμένες συνθήκες που επικρατούν στη μελετηθείσα περιοχή δείχνει ότι οι μηχανισμοί αποικοδόμησης των περόξυ ριζών (από NO, NO₂, NO₃, RO₂ και HO₂) υπερτερούν σε σχέση με τους ρυθμούς παραγωγής τους από τις νιτρικές ρίζες όταν ο λόγος ανάμιξης των NO₃ είναι κάτω από 8 pptv ενώ το ανάποδο συμβαίνει όταν ο λόγος ανάμιξης των NO₃ είναι μεγαλύτερος των 8 pptv.

Φυσικοχημικές προσομοιώσεις με το υπολογιστικό μοντέλο 0-διαστάσεων επέτρεψαν την ικανοποιητική αναπαράσταση των μετρηθέντων επιπέδων RO_x τόσο την ημέρα όσο και τη νύχτα. Οι προσομοιώσεις επέτρεψαν τον υπολογισμό της συμμετοχής των 3 κύριων οξειδωτικών στην παραγωγή των RO_x. Έτσι υπολογίστηκε ότι κατά την ημέρα τα RO_x παράγονται σχεδόν αποκλειστικά από αντιδράσεις των OH με οργανικές πτητικές ενώσεις (95%) ενώ το όζον συμμετέχει μόνο κατά το 5%. Κατά τη νύχτα οι ρίζες RO_x δημιουργούνται σε ποσοστό 88% από αντιδράσεις με τις ρίζες NO₃ με το υπόλοιπο 12% να παράγεται κυρίως μέσω των ενδιάμεσων Criegee των αντιδράσεων των αλκενίων (και του ισοπρενίου) με το όζον.

Τέλος η ταυτότητα των RO_x της περιοχής όπως αυτής υπολογίστηκε μέσω των προσομοιώσεων του μοντέλου έδειξε ότι η βασική μορφή των RO_x τη νύχτα είναι η ρίζα CH₃O₂ (περίπου το 70% των συνολικών RO_x) η οποία δημιουργείται σε ποσοστό περίπου 40% από την οξείδωση του DMS από νιτρικές ρίζες. Το υπόλοιπο ποσοστό καλύπτεται κύρια από τις ρίζες HO₂ και σε πολύ μικρό ποσοστό από RO₂ με διαφορετικές υποκατεστημένες R ομάδες.

Περαιτέρω έρευνα

Στη παρούσα εργασία αποδείξαμε την σημαντική συμμετοχή των ριζών NO₃ τόσο στην οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας όσο και στην νυχτερινή παραγωγή του HNO₃ και των NO₃⁻ στην Ανατολική Μεσόγειο. Η ερώτηση που εύλογα τίθεται είναι η έκταση της επίδρασης των NO₃ σε παγκόσμια κλίμακα. Για να δημιουργήσουμε μια ολοκληρωμένη εικόνα για το ρόλο τους, είναι αναγκαίο να μελετήσουμε τόσο την κατακόρυφη κατανομή τους μέσα στη τροπόσφαιρα όσο και τη γεωγραφική τους διακύμανση στο επιφανειακό στρώμα ανάμιξης.

Συγκεκριμένα αναμένεται η συγκέντρωση των NO_3 να μεταβάλλεται με το ύψος και να διαφέρει από τις μετρήσεις εδάφους λόγω της χαμηλότερης υγρασίας και σωματιδιακού φορτίου (με αποτέλεσμα οι ετερογενείς αντιδράσεις να είναι διαφορετικής έντασης στην ελεύθερη τροπόσφαιρα από ότι στο στρώμα ανάμιξης). Επίσης διαφοροποιήσεις από τις παρατηρήσεις που παρουσιάσαμε στη παρούσα διατριβή αναμένονται τόσο σε δασικές περιοχές με σημαντικές εκπομπές βιογενών οργανικών πτητικών ενώσεων (π.χ τερπενίων), όσο και σε αστικές περιοχές με σημαντικές εκπομπές οξειδίων του αζώτου που τις καθιστούν περιοχές παραγωγής ψηλών ποσοτήτων νιτρικού οξέος και νιτρικών ανιόντων.

Τρισδιάστατα μοντέλα μεταφοράς και χημείας μπορούν να μας δώσουν κάποιες αρχικές απαντήσεις στα παραπάνω ερωτήματα, που δε μπορούν να απαντηθούν με πεποίθηση παρά μόνο με συνέργια μοντέλων προσομοίωσης, που χρησιμοποιούν τα τελευταία κινητικά δεδομένα και με μετρήσεις πεδίου, κατά τη διάρκεια κατάλληλα προγραμματισμένων πειραμάτων πεδίου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Allan, B.J., N. Carslaw, H. Coe, R. Burgess, and J.M.C. Plane (1999). *Observations of the Nitrate Radical in the marine boundary layer*. J. Atmos. Chem. 33, 129-154.
- Allan, B. J., Mc Figgans, G., Plane, J. M. C., Coe, H. and McFadyen, G. G.: (2000). *The nitrate radical in the remote marine boundary layer*, J. Geophys. Res., 105, D19, 24 191–24 204.
- Atkinson R., (1989). *Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds*. J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 1, 1-246.
- Atkinson R., (1994). *Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds*, J. Phys. Chem Ref. Data, Monograph 2, 1-216.
- Atkinson, R., (1997). *Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds. 1. Alkanes and alkenes*, J. Phys. Chem. Ref. Data, 26, 215-290.
- Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson, J. A. Kerr Jr., M. J. Rossi and J. Troe, (1997). *Evaluated kinetic, photochemical and heterogeneous data for atmospheric chemistry: Supplement V*, J. Phys. Chem. Ref. Data, 26, 521-1011.
- Atkinson, R., (2000). *Atmospheric chemistry of VOCs and NOx*, Atmos. Environ., 34, 2063-2101.
- Atkinson, R., et al., (2004a). *Summary of Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry*, J. Phys. Chem. Ref. Data, 29, 167, 2000, updated web version <http://www.iupackinetic.ch.cam.ac.uk/>.

- Atkinson, R., et al., **(2004b)**. *Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I – gas phase reactions of Ox, HOx, NOx and SOx species*, Atmos. Chem. Phys., 4, 1461–1738.
- Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi, and J. Troe, **(2005)**. *Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II – reactions of organic species*, Atmos. Chem. Phys. Discuss. 5, 6295–7168.
- Bardouki, H., H. Berresheim, M. Vrekoussis, J. Sciare, G. Kouvarakis, C. Oikonomou, J. Schneider, and N. Mihalopoulos, **(2003)**. *Gaseous (DMS, DMSO, SO₂, H₂SO₄, MSA) and particulate (MS⁻ and SO₄²⁻) sulfur compounds during the MINOS campaign*, Atmos. Chem. Phys., 3, 1871–1886.
- Berresheim, H., C. Plass-Dülmer., T. Elste., N. Mihalopoulos and F. Rohrer, **(2003)**. *OH in the coastal boundary layer of Crete during MINOS: Measurements and relationship with ozone photolysis*, Atmos. Chem. Phys., 3, 639–649.
- Bey, I., B. Aumont, and G. Toupance, **(2001)**. *A modelling study of the nighttime radical chemistry in the lower continental troposphere, 2, Origin and evolution of HOx*, J. Geophys. Res., 106, 9991 – 10001.
- Bongartz, A., J. Kames, F. Welter, and U. Schurath, **(1991)**. *Near-UV Absorption Cross Sections and Trans/Cis Equilibrium of Nitrous Acid*, J. Phys. Chem., 95, 1076 - 1082.
- Brown, S. S., H. Stark, T.B. Ryerson, E.J. Williams, D.K. Nicks Jr., M. Trainer, F.C. Fehsenfeld, and A.R. Ravishankara, **(2004)**. *Nitrogen oxides in the nocturnal boundary layer: Simultaneous in situ measurements of NO₃, N₂O₅, NO₂, NO, and O₃*, J. Geophys. Res., 108(D9), 4299, doi:10.1029/2002JD002917.

- Brown S.S., J.E. Dibb, H. Stark, M. Aldener, M. Vozella, S. Whitlow, E.J. Williams, B.M. Lerner, R. Jakoubek, A.M. Middlebrook, J.A. DeGouw, C. Warneke, P.D. Goldan, W.C. Kuster, W.M. Angevine, D.T. Sueper, P.K. Quinn, T.S. Bates, J.F. Meagher, F.C. Fehsenfeld, A.R. Ravishankara, (2004). *Nighttime removal of NO_x in the summer marine boundary layer*, Geophys. Res. Lett., 31, L07108.
- Canosa-Mas, C.E., M. Fowles, P.J. Houghton, and R.P. Wayne, (1987). *Absolute absorption cross section measurements on NO₃*, J. Chem. Soc. Faraday II, 83, 1465-1474.
- Canosa-Mas, C.E., P.S. Monks, and R.P. Wayne, (1992). *Temperature dependence of the reaction of the nitrate radical with but-1-ene*, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 88, 11– 14.
- Cantrell, C. A., D. Stedman, and G. Wendel, (1984). *Measurements of atmospheric peroxy radicals by chemical amplification*, Anal. Chem., 56, 1496-1502.
- Cantrell, C.A., J.A. Davidson, R.E. Shetter, B.A. Anderson, and J.G. Calvert, (1987). *The temperature invariance of the NO₃ absorption cross-section in the 662 nm region*, J. Phys. Chem., 91, 5858-5863.
- Cantrell, C.A., R.E. Shetter, J.A. Lind, A.H. McDaniel, J.G. Calvert, D.D. Parrish, F.C. Fehsenfeld, and M.P. Buhr, (1993). *An improved chemical amplifier technique for peroxy radical measurements*, J. Geophys. Res., 98, 2897-2909.
- Cantrell C. A., R. Shetter, J. Calvert, F. Eisele, and D. Tanner, (1996). *Some consideration of the origin of nighttime peroxy radicals observed in MLOPEX 2c*, J. Geophys. Res., 102, D13, 15899-15913, July 20.
- Carsey, T. P., D.D. Churchill, M.L. Farmer, C.J. Fischer, A.A. Pszenny, V.B. Ross, E.S. Saltzman, M. Springer-Young, and B. Bonsang, (1997). *Nitrogen oxides and ozone production in the North Atlantic marine boundary layer*, J. Geophys. Res., 102, 10653-10665.

- Carslaw, N., J.M.C Plane, H. Coe, and E. Cuevas, (**1997a**). *Observation of the nitrate radical in the free troposphere*, J. Geophys .Res., 102, D9, 10613-10622, May 20.
- Carslaw, N., L.J. Carpenter, J.M.C. Plane, B.J. Allan, R.A. Burgess, K.C. Clemitshaw, H. Coe, S.A. Penkett, (**1997b**). *Simultaneous observations of nitrate and peroxy radicals in the marine boundary layer* J. Geophys. Res., 102 , D15 , 18917 (97JD00399).
- Charlson, R.J., J.E. Lovelock, M.O. Andreae, and S.G. Warren, (**1987**). *Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate*, Nature, 326, 655–661.
- Clemitshaw, K.C., L.J. Carpenter, S.A. Penkett, and M.E. Jenkin, (**1997**). *A calibrated radical chemical amplifier for ground-based tropospheric measurements*, J. Geophys. Res., 102, 25405– 25416.
- Cofer, W. R., V.G. Collins, and R. Talbot (**1985**). *Improved aqueous scrubber for collection of soluble atmospheric trace gases*, Environ. Sci. Technol., 19, 557–560.
- Cox, R.A., R.G. Derwent, (**1976**). *The ultra-violet absorption spectrum of gaseous nitrous acid*, J. Photochem., 6, 23-34.
- Crutzen, P.J., (**1970**). *The influence of nitrogen oxide on the atmospheric ozone content*, Quart. J. R. Met. Soc., 96, 320-325.
- Crutzen, P.J., (**1974**). *Photochemical reaction initiated by and influencing ozone in unpolluted tropospheric air*, Tellus-B, 26, 45 - 55.
- Davis, D., G. Chen, A. Bandy, D. Thornton, F. Eisele, L. Mauldin, D. Tanner, D. Lenschow, H. Fuelberg, B. Huebert, J. Heath, A. Clarke, and D. Blake (**1999**). *Dimethyl sulfide oxidation in the equatorial Pacific: Comparison of model simulations with field observations for DMS, SO₂*,

- H₂SO₄(g)*, *MSA(g)*, *and MS*, *and NSS*, J. Geophys. Res., 104, 5765–5784.
- DeMore, W. B., S.P. Sander, C.J. Howard, A.R. Ravishankara, D.M. Golden, C.E. Kolb, R.F. Hampson, M.J. Kurylo, M.J. Molina, (**1997**). *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling*, Evaluation Number 12, JPL Publication 97-4, NASA.
- Dimitroulopoulou, C. and A.R.W. Marsh (**1997**). *Modelling studies of NO₃ nighttime chemistry and its effects on subsequent ozone formation*, Atmos. Environ., 31, 3041–3057.
- Duce, R. A., P.S. Liss, J.T. Merrill, E.L. Atlas, P. Buat-Menard, B.B. Hicks, J.M. Miller, J.M. Prospero, R. Arimoto, T.M. Church, W. Ellis, J.N. Galloway, L. Hansen, T.D. Jickells, A.H. Knap, K.H. Reinhardt, B. Schneider, A. Soudine, J.J. Tokos, S. Tsunogai, R. Wollast, M. Zhou, (**1991**). *The atmospheric input of trace species to the world ocean*, Global Biogeochemical Cycles, 5, 193-259.
- Falbe-Hansen H., S. Sorensen, N. Jensen, T. Pedersen, J. Hjorth, (**2000**). *Atmospheric gas-phase reaction of dimethylsulphoxide and dimethylsulphone with OH and NO₃ radicals, Cl atoms and ozone*. Atmos. Environ. 34, 1543-1551.
- Fan, J., and R. Zhang, (**2004**). *Atmospheric oxidation of Isoprene*, Environ. Chem., 1, 140-149.
- Ganor, E., H.A. Foner, H.G. Bingemer, R. Udisti, and I. Setter (**2000**). *Biogenic sulphate generation in the Mediterranean Sea and its contribution to the sulphate anomaly in the aerosol over Israel and in the Eastern Mediterranean*, Atmos. Environ., 34, 3453– 3462.
- Gerasopoulos E., G. Kouvarakis, M. Vrekoussis, M. Kanakidou, and N. Mihalopoulos, (**2005a**). *Ozone variability in the marine boundary layer of the Eastern Mediterranean based on 7-year observations*, J. Geophys. Res., 110, D15309.

- Gerasopoulos E., G. Kouvarakis, M. Vrekoussis, C. Donoussis, M. Kanakidou, and N. Mihalopoulos, **(2005b)**. *Photochemical ozone production in the Eastern Mediterranean*, (submitted to Atmos. Environ).
- Geyer A, R. Ackermann, R. Dubois, B. Lohrmann, T. Muller, U. Platt, **(2001a)**. *Long term observation of nitrate radical in the continental boundary layer near Berlin*. Atmos. Environ. 35, 3619-3613.
- Geyer, A., B. Alicke, S. Konrad, T. Schmitz, J. Stutz, and U. Platt, **(2001β)**. *Chemistry and oxidation capacity of the nitrate radical in the continental boundary layer near Berlin*. J. Geophys. Res., 106, D8, 8013-8025.
- Geyer, A., K. Bächmann., A. Hofzumahaus, F. Holland., S. Konrad., T. Klüpfel., H.W. Pätz., D. Perner., D. Mihelcic., H.J. Schäfer., A. Volz-Thomas, and U. Platt., **(2003)**. *Nighttime formation of peroxy and hydroxyl radicals during the BERLIOZ campaign: Observations and modeling studies*, J. Geophys. Res., 108, D4, 8249, doi:10.1029/2001JD000656.
- Geyer, A., R. Ackerman, M. Martinez, H. Harder, W. Brune, P. Di Carlo, E. Williams, T. Jobson, S. Hall, R. Shetter, and J. Stutz, *Direct observations of daytime NO₃* **(2003)**. *Implications for urban boundary layer chemistry*, J. Geophys. Res.- Atmos., 108, D12, 4368, doi:10.1029/2002JD002967.
- Gros, V., J. Williams, J.A. van Aardenne, G. Salisbury, R. Hofmann, M.G. Lawrence, R. von Kuhlmann, J. Lelieveld, M. Krol, H. Berresheim, J.M. Lobert, and E. Atlas **(2003)**. *Origin of anthropogenic hydrocarbons and halocarbons measured in the summertime European outflow (on Crete in 2001)*, Atmos. Chem. Phys., 3, 1223–1235.
- Guenther, A., C. Geron, T. Pierce, B. Lamb, P. Harley, and R. Fall, **(2000)**. *Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon*

monoxide, and oxides of nitrogen from North America, Atmos. Environ., 34, 2205-2230.

Guenther, A., C.N. Hewitt, D. Erickson, R. Fall, C. Geron, T. Graedel, P. Harley, L. Klinger, M. Lerdau, W.A. McKay, T. Pierce, R. Scholes, R. Steinbrecher, R. Tallamraju, J. Taylor and P. Zimmermann, (1995). *A global model of natural volatile organic compound emissions*, J. Geophys. Res., 100, 8873 - 8892.

Guenther, A., P. Zimmermann, L. Klinger, J. Greenberg, C. Ennis, K. Davis, W. Pollock, H. Westberg, G. Allwine, and C. Geron, (1996). *Estimates of regional natural volatile organic compound fluxes from enclosure and ambient measurements*, J. Geophys. Res., 101, 1345-1360.

Harwell and Didcot (1994). *FACSIMILE - Process and chemical reaction modeller, Technical reference*, AEA Technology, Oxfordshire, United Kingdom.

Heintz, F., U. Platt, H. Flentje, and R. Dubois, (1996). *Long term observation of Nitrate radicals at the Tor Stations, Kap Arkona (Rügen)*, J. Geophys. Res., 101, D17, 22891-22910, Oct. 20.

Hu, J.H. and J.P.D. Abbatt, (1997). *Reaction Probabilities for N₂O₅ hydrolysis on sulfuric acid and ammonium sulphate aerosols at room temperatures*, J. Phys. Chem., 101, 871.

International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)
<http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/>

Jacob, D.J., (2000). *Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone*, Atmos. Environ., 34, 2131-2159.

Jickells, T.D., (1998). *Nutrient biogeochemistry of the coastal zone*, Science, 284, 217-222.

- Kanakidou, M., J.H. Seinfeld, S.N. Pandis, I. Barnes, F.J. Dentener, M.C. Facchini, R. van Dingenen, B. Ervens, A. Nenes, C.J. Nielsen, E. Swietlicki, J.P. Putaud, Y. Balkanski, S. Fuzzi, J. Horth, G.K. Moortgat, R. Winterhalter, C.E.L. Myhre, K. Tsigaridis, E. Vignati, E. G. Stephanou, J. Wilson., (2005). *Organic aerosol and global climate modelling: A review*, Atmos. Chem. Phys., 5, 1053-1123. SRef-ID: 1680-7324/acp/2005-5-1053.
- Kanaya, Y., Y. Sadanaga, J. Matsumoto, U. K. Sharma, J. Hirokawa, Y. Kajii, and H. Akimoto, (1999). *Nighttime observation of the HO₂ radical by an LIF instrument at Oki island, Japan, and its possible origin*, Geophys. Res. Lett., 26, 2179– 2182.
- Kouvarakis, G., K. Tsigaridis, M. Kanakidou, and N. Mihalopoulos, (2000). *Temporal variations of surface regional background ozone over Crete Island in the southeast Mediterranean*. J. Geophys. Res., 105, D4, 4399–4408, JD900984.
- Kouvarakis, G., N. Mihalopoulos, A. Tselepides, S. Stavrakaki, (2001). *On the importance of atmospheric inputs of inorganic nitrogen species on the productivity of the eastern Mediterranean Sea*, Global Biogeochemical Cycles 15 (4): 805-817, Dec.
- Kouvarakis, G., M. Vrekoussis, N. Mihalopoulos, K. Kourtidis, B. Rappengluck, E. Gerasopoulos and C. Zerefos, (2002a). *Spatial and temporal variability of tropospheric ozone (O₃) in the boundary layer above the Aegean Sea (Eastern Mediterranean)*. J. Geophys. Res., 107, D18, 8137.
- Kouvarakis, G., and N. Mihalopoulos, (2002b). *Seasonal variation of dimethylsulfide in the gas phase and of methanesulfonate and non-sea-salt sulfate in the aerosol phase measured in the Eastern Mediterranean atmosphere*, Atmos. Environ., 36, 929-938.

- Kouvarakis, G., H. Bardouki, N. Mihalopoulos, (2002c). *Sulfur budget above the Eastern Mediterranean: relative contribution of anthropogenic and biogenic sources*, *Tellus - B*, 54 (3), 201-212 Jul.
- Krom, Md., S. Ellner, J. Vanriijn, A. Neori, (1995). *Nitrogen And Phosphorus cycling and Transformations In a prototype non polluting integrated mariculture System*, Eilat, Israel, *Marine Ecology-Progress Series*, 118 (1-3), 25-36 Mar.
- Krom, M.D., B. Herut, and R.F.C. Mantoura, (2004). *Nutrient budget for the Eastern Mediterranean: Implications for phosphorus limitation*, *Limnol Oceanogr.* 49 (5). 1582-1592.
- Kulmala, M., (2003). *How particles nucleate and grow*, *Science*, 302, 1000-1001.
- Lammel G, J.N. Cape, (1996). *Nitrous acid and nitrite in the atmosphere*, *Chemical Society Reviews* 25 (5), 361.
- Lelieveld, J., H. Berresheim, S. Borrmann, P.J. Crutzen, F.J. Dentener, H. Fischer, J. Feichter, P.J. Flatau, J. Heland, R. Holzinger, R. Kormann, M.G. Lawrence, Z. Levin, K. M. Markowicz, N. Mihalopoulos, A. Minikin, V. Ramanathan, M. de Reus, G.J. Roelofs, H.A. Scheeren, J. Sciare, H. Schlager, M. Schultz, P. Siegmund, B. Steil, E.G. Stephanou, P. Stier, M. Traub, C. Warneke, J. Williams, and H. Ziereis, (2002). *Global Air Pollution Crossroads over the Mediterranean*. *Science* 298 (5594), 794–799.
- Levy II, H., (1971). *Normal atmosphere: large radical and formaldehyde concentrations predicted*, *Science*, 173, 141–143.
- Liakakou, E., M. Vrekoussis, B. Bonsang, M. Kanakidou and N. Mihalopoulos, (2005). *Isoprene above the Eastern Mediterranean: Seasonal variation and contribution to the oxidation capacity of the atmosphere* (to be submitted to ACP).

- Liss, P. S. and Slater, P. G. (1974). Flux of gases across the air–sea interface. *Nature (Lond.)* 247, 181-184.
- Liu, S.C., M. Trainer, F.C. Fehsenfeld, D.D. Parrish, E.J. Williams, D.W. Fahey, G. Hübler, and P.C. Murphy, (1987). *Ozone production in the rural troposphere and the implications for regional and global ozone distributions*, *J. Geophys. Res.*, 92, 4191-4207.
- Logan, J. A., Prather, M. J., Wofsy, S. C., and McElroy, M. B. (1981). *Tropospheric chemistry: A global perspective*, *J. Geophys. Res.*, 86, 7210–7354.
- Loye-Pilot, M.D., J.M. Martin, and J. Morelli, (1990). *Atmospheric input of inorganic nitrogen to the Western Mediterranean*, *Biogeochemistry*, 9, 117-134.
- Magnotta, F. and H. S. Johnston, (1980). *Photodissociation quantum yields for the NO₃ free radical*, *Geophys. Res. Lett.*, 7, 769-772.
- Markaki, Z., K. Oikonomou, M. Kocak, G. Kouvarakis, A. Chaniotaki, N. Kubilay, and N. Mihalopoulos, (2003). *Atmospheric deposition of inorganic phosphorus in the Levantine Basin, Eastern Mediterranean: Spatial, temporal variability and its role on the productivity of the Eastern Mediterranean Sea*, *Limnol. Oceanogr.*, 48. 1557-1568.
- Martinez, M., Perner, D., Hackenthal, E., Kultzer, S., and Schultz, L., (2000). *NO₃ at Helgoland during the NORDEX campaign in October 1996*, *J. Geophys. Res.*, 105, D18, 22,685-22,695, Sept. 27.
- Metzger, S., N. Mihalopoulos and J. Lelieveld, (2005). *Importance of mineral cations and organics in gas-aerosol partitioning of reactive nitrogen compounds: Case study based on MINOS results*, *Atmos. Chem. Phys.* (to be submitted).

- Mihalopoulos, N., E. Stephanou, M. Kanakidou, S. Pilitsidis, and P. Bousquet, (1997). *Tropospheric aerosol ionic composition in the Eastern Mediterranean region*, *Tellus-B* 49 (3), 314–326.
- Mihelcic, D., D. Klemp, P. Müsgen, H. W. Pätz, and A. Volz-Thomas, (1993). *Simultaneous measurements of peroxy and nitrate radicals at Schauinsland*, *J. Atmos. Chem.*, 16, 313–335.
- Mihele, C.M., and D.R. Hastie, (1998). *The sensitivity of the radical amplifier to ambient water vapour*, *Geophys. Res. Lett.*, 25, 1911–1913.
- Mitchell, D. N., R. P. Wayne, P.J. Allan, R. P. Harrison, and R. J. Twin, (1980). *Kinetics and photochemistry of NO₃, 1. Absolute cross-section*, *J. Chem. Soc. Faraday II*, 76, 785-793.
- Monks, P. S., Carpenter, L. J., Penkett, S. A., Ayers, G. P., Gillett, R. W., Galbally, I. E., and Meyer, C. P (1998). *Fundamental ozone photochemistry in the remote marine boundary layer: The SOAPEX experiment, measurement and theory*, *Atmos. Environ.* 32, 3647–3664.
- Nguyen, B. C., Mihalopoulos, N., and Belviso, S. (1990). *Seasonal variation of atmospheric dimethylsulfide at Amsterdam island in the Southern Indian Ocean*, *J. Atmos. Chem.*, 11, 123–143.
- Monks, P. S., (2005). *Gas-phase radical chemistry in the troposphere*, *Chem. Soc. Rev.*, 34, 376–395.
- Mozurkewich, M. and J. G. Calvert, (1988). *Reaction probability of N₂O₅ on Aqueous Aerosols*, *J. Geophys. Res.*, 93, 15.889-15.896.
- Orlando J.J., Tyndall G.S., Moortgat G.K., Calvert J.G., (1993). *Quantum Yields For NO₃ Photolysis Between 570 And 635 nm*, *Journal Of Physical Chemistry* 97 (42): 10996-11000 Oct 21.

- Pandis, S. N., R. A. Harley, G. R. Cass, and J. H. Seinfeld, (1992). *Secondary Organic Aerosol Formation and Transport*, Atmos. Environ., 26, 2.269-2.282.
- Paulson, S. E., M. Y. Chung and A. S. Hasson, (1999). *OH radical formation from the gas-phase reaction of ozone with terminal alkenes and the relationship between structure and mechanism*, J. Phys. Chem, A, 103, 41, 8.125-8.138.
- Penkett, S. A., Monks, P. S., Carpenter, L. J., Clemitshaw, K. C., Ayers, G. P., Gillet, R.W., Galbally, I. E., and Meyer, C. P (1997). *Relationships between ozone photolysis rates and peroxy radical concentrations in clean marine air over the southern ocean*, J. Geophys. Res. 102 (D11), 12,805–12,817.
- Placet, M., C. Mann, R. Gilbert, and M. Niefer, (2000). *Emissions from stationary sources*, Atmos. Environ., 34, 2183-2204.
- Plass-Dülmer, C., M. Ratte, R. Koppmann, and J. Rudolph, (1992). C2-C9 Hydrocarbons in the Marine atmosphere during NATAC 91, paper presented at the NATAC 91 workshop, Odessa, Ukraine.
- Platt, U., D. Perner, G.W. Harris, A.M. Winer, J.N. Pitts, (1980). *Observations of nitrous acid in an urban atmosphere by differential optical absorption*, Nature, 285, 312-314.
- Platt, U., D. Perner, (1983). *Measurements of atmospheric trace gases by long path differential UV/VIS absorption spectroscopy*. Springer Series Optical Science, 39, 95-105.
- Platt, U., G. Le Bras, G. Poulet, J.P. Burrows and G.K. Moortgat, (1990). *Peroxy radicals from night-time reaction of NO₃ with organic compounds*, Nature, 348, 147-149.

- Platt U., (1994). *Differential Optical Absorption Spectroscopy. Air monitoring by spectroscopic techniques*. Chemical analysis series, 127, Wiley & sons.
- Platt, U., and G. Le Bras, (1997). *Influence of DMS on the NO_x-NO_y partitioning and the NO_x distribution in the marine background atmosphere*, Geophys. Res. Letters, 24, 1935–1938.
- Poisson, N., Kanakidou, M., Bonsang, B., Behmann, T., Burrows, J.P., Fischer, H., Golz, C., Harder, H., Lewis, A., Moortgat, G. K., Nunes, T., Pio, C. A., Platt, U., Sauer, F., Schuster, G., Seakins, P., Senzig, J., Seuwen, R., Trapp, D., Volz-Thomas, A., Zenker, T., and Zitzelberger, R. (2001). *The impact of natural non-methane hydrocarbon oxidation on the free radical and ozone budgets above a eucalyptus forest*, Chemosphere: Global Change Science, Elsevier Science, 3, 353–366.
- Ravishankara, A. R. and P. H. Wine, (1983). *Absorption cross section of NO₃ between 565 and 673 nm*, Chem. Phys. Lett., 101, 73-78.
- Ravishankara, A. R., and R. L. Mauldin III., *Temperature dependence of the NO₃ cross section in the 662 nm region*, J. Geophys. Res., 91, 8709-8712 (1986).
- Rudich Y, Talukdar R, Ravishankara A, Fox R. (1986). *Reactive uptake of NO₃ on pure water and ionic solutions*. Journal of Geophysical Research, 101, No D15, September, 21023-21031.
- Salisbury, G., Rickard, AR., Monks, PS., Allan, BJ., Bauguitte, S., Penkett, SA., Carslaw, N., Lewis, AC., Creasey, DJ., Heard, DE., Jacobs, PJ., Lee, JD., (2001). *Production of peroxy radicals at night via reactions of ozone and the nitrate radical in the marine boundary layer*, Journal Of Geophys. Res.-Atmos. 106 (D12): 12669-12687 Jun 27.
- Salisbury, G., Williams, J., Holzinger, R., Gros, V., Mihalopoulos, N., Vrekoussis, M., Sarda-Estève, R., Berresheim, H., vonKuhlmann, R., Lawrence, M., and Lelieveld, J., (2003). *Ground-based PTR-MS*

- measurements of reactive organic compounds during the MINOS campaign in Crete, July–August 2001*, Atmos. Chem. Phys., 3, 925–940.
- Sander, S. P., (1986). *Temperature dependence of the NO₃ absorption spectrum*, J. Phys. Chem., 90, 4.135-4.142.
- Sander, S.P. et al., (2003). *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation*, Number 14, JPL Publication 02-25, <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov/>.
- Schwartz S. E., (1989). *Acid deposition: Unravelling a regional phenomenon*, Science, 243, 753-763.
- Sciare, J. and Mihalopoulos, N. (2000). *A new technique for sampling and analysis of atmospheric dimethylsulfoxide (DMSO)*, Atmos. Environ., 34, 151–156,.
- Sciare, J., Baboukas, E., and Mihalopoulos, N. (2001). *Short-term variability of atmospheric DMS and its oxidation products at Amsterdam Island during summer time*, J. Atmos. Chem., 39, 281–302.
- Seinfeld J. and Pandis S., (1998). *Atmospheric Chemistry And Physics-From air pollution to climate change*. Wiley-Interscience publication.
- Sigrist M, (1994). *Introduction to environmental Sensing. Air monitoring by spectroscopic techniques. Chemical analysis series*, Vol 127, Wiley & sons.
- Simpson D, Winiwarter W, Borjesson G, Cinderby S, Ferreiro A, Guenther A, Hewitt CN, Janson R, Khalil MAK, Owen S, Pierce TE, Puxbaum H, Shearer M, Skiba U, Steinbrecher R, Tarrason L, Oquist MG., (1999). *Inventorying emissions from nature in Europe*, Geophys. Res. Atmos.104 (D7): 8113-8152 Apr 20.

- Schneider, J., S. Borrmann, A. G. Wollny, M. Bläsner, N. Mihalopoulos, K. Oikonomou, J. Sciare, A. Teller, Z. Levin, and D. R. Worsnop, (2004). *Online mass spectrometric aerosol measurements during the MINOS campaign (Crete, August 2001)*, Atmos. Chem. Phys., 4, 65-80.
- Stockwell, W.R., J. Calvert, (1983). *The mechanism of NO₃ and HONO formation in the nighttime chemistry of the urban atmosphere*, J. Geophys. Res., 88, 6673-6682.
- Stutz, J., and U. Platt, (1996). *Numerical analysis and error estimation of differential optical absorption measurements with least-squares methods*, Appl. Opt., 35, 6041-6053.
- Thomas, K., Volz-Thomas A., Mihelcic D., Smit H., Kley D. (1998). *On the exchange of NO₃ Radicals with aqueous solutions: Solubility and Sticking Coefficient*. Journal of Atmos. Chem 29, 17-43.
- Trainer, M., Williams E.J., Parrish D.D., Buhr M.P., Allwine E.J., Westberg H.H., Fehsenfeld F., Liu S.C., (1987). *Models and observations of The impact of natural hydrocarbons on rural ozone*, Nature 329 (6141): 705-707 Oct 22.
- Trainer, M., Parrish D., Buhr M., Norton R., Fehsenfeld F., Anlauf K., Bottenheim J., Tang Y., Wiebe H., Roberts J., Tanner R., Newman L., Bowersox V., Meagher J., Olszyna K., Rodgers M., Wang T., Berresheim H., Demerjian K., Roychowdhury U., (1993). *Correlation of ozone with NO_y in photochemically aged air*, J. Geophys. Res.-Atmos., 98 (D2): 2917-2925, Feb 20.
- Tsigaridis, K., and M. Kanakidou, (2002). *Importance of Volatile Organic Compounds Photochemistry Over a Forested Area in Central Greece*, Atmos. Environ., 36, 19, 3137-3146.
- Vrekoussis, M., M. Kanakidou, N. Mihalopoulos, P.J. Crutzen, J. Lelieveld, D. Perner, H. Berresheim and E. Baboukas, (2004). *Role of the NO₃ radicals in oxidation processes in the eastern Mediterranean*

- troposphere during the MINOS campaign*, Atmos. Chem. Phys., 4, 169-182.
- Vrekoussis, M., M. Kanakidou, H. Liakakou, P.J. Crutzen, J. Lelieveld, N. Mihalopoulos, **(2005a)**. *Chemical formation of HNO₃ and NO₃ in the anthropogenically influenced marine boundary layer of the Eastern Mediterranean* (Submitted to GRL).
- Vrekoussis, M., P.J. Crutzen, D. Perner, E. Gerasopoulos, J. Lelieveld, M. Kanakidou, N. Mihalopoulos, **(2005b)** *Seasonal NO₃ measurements in the Eastern Mediterranean's atmosphere* (to be submitted to ACP).
- Vrekoussis M., E. Liakakou, M. Kocak, N. Kubilayb, K. Oikonomou, J. Sciare, N. Mihalopoulos, **(2005c)**. *Seasonal variability of optical properties of aerosols in the Eastern Mediterranean*, Atmos. Environ. (in press at Atmos. Environ).
- Waengberg, I., T. Etzkorn, I. Barnes, U. Platt, and K. Becker, **(1997)**. *Absolute determination of the temperature behavior of the NO₂ + NO₃ + (M) → N₂O₅ + (M) equilibrium.*, J. Phys. Chem. A, 101, 9694-9698.
- Wahner, A., T.F. Mentel, and M. Sohn, Gas-phase reaction of N₂O₅ with water vapour, **(1998)**. *Importance of heterogeneous hydrolysis of N₂O₅ and surface desorption of HNO₃ in a large teflon chamber*, Geophys. Res. Lett., 25, 2.169-2.172.
- Wang, Y.H., D.J. Jacob, and J.A Logan, **(1998)**. *Global simulation of tropospheric O₃-NO_x-hydrocarbon chemistry, 1. Model formulation*. J. Geophys. Res., 103, 10713-10725.
- Wayne, R.P., et al., **(1991)**. *The nitrate radical: Physics, chemistry, and the atmosphere*, Atmos. Environ., 25A, 1-203.
- Wesely, M.L., B.B. Hicks, **(2000)**. *A review of the current status of knowledge on dry deposition*, Atmos. Environ. 34, 2261-2282.

Winer, A. M. and H. W. Biermann, (1994). *Long path differential optical absorption spectroscopy (DOAS) measurements of gaseous nitrous acid, NO₂, and HCHO in the California South Coast air basin*, Res. Chem. Intermed., 20, 423-445.

Yokelson, R. J., J. B. Burkholder, R. W. Fox, R. K. Talukdar, and A. R. Ravishankara, (1994). *Temperature dependence of the NO₃ radical*, J. Phys. Chem. 98, 13 144–13 150.

Zetsch, C. and W. Behnke, (1992). *Heterogeneous photochemical sources of atomic Cl in the atmosphere*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 96, 488-493.

Παράρτημα 1

Σταθερές αντιδράσεων των νιτρικών ριζών και του
νιτρικού οξέος στην ατμόσφαιρα

Πηγή : IUPAC

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

Αντίδραση	Σταθερά αντίδρασης (k)	k _(298K)
Παραγωγή νιτρικών ριζών		
NO ₂ + O ₃ → NO ₃ + O ₂	1.4x10 ⁻¹³ exp(-2470/T)	3.55x10 ⁻¹⁷
Παραγωγή νιτρικών ριζών από νιτρικό οξύ		
HNO ₃ + OH → NO ₃ + H ₂ O	R ₁ =2.4x10 ⁻¹⁴ exp(460/T) R ₂ =2.7x10 ⁻¹⁷ exp(2199/T) R ₃ =6.5x10 ⁻³⁴ exp(1335/T) AIR R=R ₁ +R ₃ /(1+R ₃ /R ₂)	1.54x10 ⁻¹³
Παραγωγή νιτρικών ριζών από την θερμική διάσπαση του N ₂ O ₅		
N ₂ O ₅ + M → NO ₂ + NO ₃ ^b	R ₁ =10 ⁻³ (T/300) ^{-3.5} exp(-11000/T) AIR R ₂ =9.7x10 ¹⁴ (T/300) ^{0.1} exp(-11080/T) F _c =0.35	5.02x10 ⁻²
N ₂ O ₅ (hv) → NO ₂ + NO ₃		
Απώλειες των NO ₃		
NO ₃ + NO ₂ → N ₂ O ₅ ^b	R ₁ = 3.6x10 ⁻³⁰ (T/300) ^{-4.1} AIR R ₂ =1.9x10 ⁻¹² (T/300) ^{0.2} F _c =0.35	1.41x10 ⁻¹²
NO ₃ + NO → 2 NO ₂	1.8x10 ⁻¹¹ exp(110/T)	2.6x10 ⁻¹¹
NO ₃ + NO ₃ → NO ₂ + NO ₂ + O ₂	8.5x10 ⁻¹³ exp(-2450/T)	2.3x10 ⁻¹⁶
NO ₃ (hv) → NO ₂ + O		
NO ₃ (hv) → NO + O ₂		
NO ₃ + O → NO ₂ + O ₂	1.7x10 ⁻¹¹	1.7x10 ⁻¹¹
NO ₃ → NO + O ₂	1.4x10 ⁻⁴	1.4x10 ⁻¹⁴
Αντιδράσεις με HO ₂ και RO ₂		
NO ₃ + HO ₂ → NO ₂ + OH + O ₂	4.x10 ⁻¹²	4.0x10 ⁻¹²
NO ₃ + RO ₂ ^c → NO ₂ + HO ₂ + προϊόντα	2.3x10 ⁻¹²	2.3x10 ⁻¹²
Αντιδράσεις με ακόρεστες πηητικές οργανικές ενώσεις		
NO ₃ + C ₂ H ₄ → Προϊόντα προσθήκης NO ₃	3.3x10 ⁻¹² exp(-2880/T)	2.12x10 ⁻¹⁶
NO ₃ + C ₃ H ₆ → Προϊόντα προσθήκης NO ₃	4.6x10 ⁻¹³ exp(-1155/T)	9.58x10 ⁻¹⁵
NO ₃ + ισοπρένιο → Προϊόντα προσθήκης	3.03x10 ⁻¹² exp(-446/T)	6.79x10 ⁻¹³
NO ₃ + MVK → Προϊόντα προσθήκης	4.7x10 ⁻¹⁶	4.7x10 ⁻¹⁶
Παραγωγή νιτρικού οξέος μέσω νιτρικών ριζών		
Αντίδραση με αλδεΐδες		
NO ₃ + HCHO → HNO ₃ + CO + HO ₂	5.8x10 ⁻¹⁶	5.8x10 ⁻¹⁶
NO ₃ + CH ₃ CHO → HNO ₃ + RO ₂	1.4x10 ⁻¹² exp(-1900/T)	2.4x10 ⁻¹⁵

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

^a: $K=R_1/(1+R_1/R_2)$ F_c^A όπου $A=(1/(1+\log(R_1/R_2))^2)$

^b: Αντίδραση ψευδο-πρώτου βαθμού σε σχέση με το ανώτερο όριο της συγκέντρωσης των (H₂O)_g

^c: R= CH₃, C₂ to C₅, 18 διαφορετικές ρίζες RO₂

^d: T θερμοκρασία σε Kelvin

Πίνακας Π1-2: Ετερογενείς αντιδράσεις που λαμβάνονται υπ'όψιν στο μοντέλο προσομοίωσης και οι σχετικές σταθερές γ (T σε K).

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

γ (IUPAC-web version 2005)

* κοντά στο ανώτερο αποδεκτό όριο.

	Αντίδραση	γ
K_{hetNO_3}	NO ₃ (g) → NO ₃ (part)	0.006
K_{het2NO_3}	NO ₃ (g) → HNO ₃ (g)	2.x10 ⁻⁴
$K_{hetN_2O_5}$	N ₂ O ₅ (g) → NO ₃ (part)	0.1 *
K_{hetHNO_3}	HNO ₃ (g) → NO ₃ (part)	0.0014
K_{hetHO_2}	HO ₂ (g) → loss	5.66x10 ⁻⁵ exp(1560/T)

Παράρτημα 2

Λογισμικό προσδιορισμού της συγκέντρωσης των χημικών ενώσεων από τα φάσματα DOAS με τη χρήση της γλώσσας προγραμματισμού MFC

!CF4 ERASING CELLS – STARTING PROCEDURE	25n	1,N
@STOP	1,1000022N	@IF (TYPE == 2)
	26n	22\$#
@CF1:	1,1000023N	3n
0n	27n	4,\$#
c	1,1000024N	4n
1n	28n	1,N
c	1,1000025N	@ENDIF
2n	29n	@IF (TYPE != 1) @BEEP
c	1,1000026N	@STOP
3n	1n	@ENDIF
c	1,19800N	21\$#
4n	@mscnext:	5n
c	1n	1,N
5n	1,N	@IF (TYPE == 2)
c	@WHILE (TYPE > 0)	22\$#
6n	1,N	4n
c	@ENDWHILE	5,\$#
7n	@GOSUB minus offset	5n
c	21\$#	1,N
8n	2n	@ENDIF
c	1,N	@IF (TYPE != 1) @BEEP
9n	@IF (TYPE == 2)	@STOP
c	22\$#	@ENDIF
@STOP	1n	21\$#
	2,\$#	6n
	2n	1,N
	1,N	@IF (TYPE == 2)
!DETERMINE PDA'S LIMITS THROUGH THE RESPECTIVE CHANNELS	@ENDIF	22\$#
@AF1:	@IF (TYPE != 1) @BEEP	5n
1,1023~	@STOP	6,\$#
@STOP	@ENDIF	6n
	21\$#	1,N
!LOADING AND SUBTRACTING ALL OFFSETS AND LAMP STRUCTURES – PRE- ANALYSIS OF DATA.	3n	@ENDIF
@F9:	1,N	@IF (TYPE != 1) @BEEP
21n	@IF (TYPE == 2)	@STOP
1,1000018N	22\$#	@ENDIF
22n	2n	21\$#
1,1000019N	3,\$#	7n
23n	3n	1,N
1,1000020N	1,N	@IF (TYPE == 2)
24n	@ENDIF	22\$#
1,1000021N	@IF (TYPE != 1) @BEEP	6n
	@STOP	7,\$#
	@ENDIF	7n
	21\$#	1,N
	4n	@ENDIF

<pre> @if (TYPE != 1) @BEEP @STOP @ENDIF 21\$# 8n 1,N @if (TYPE == 2) 22\$# 7n 8,\$# 8n 1,N @ENDIF @if (TYPE != 1) @BEEP @STOP @ENDIF 21\$# 9n 1,N @if (TYPE == 2) 22\$# 8n 9,\$# 9n 1,N @ENDIF @if (TYPE != 1) @BEEP @STOP @ENDIF 21\$# 10n 1,N @if (TYPE == 2) 22\$# 9n 10,\$# 10n 1,N @ENDIF @if (TYPE != 1) @BEEP @STOP @ENDIF N 21\$# 11n 1,N @if (TYPE == 2) N 22\$# 10n 11,\$# 11n 1,N @ENDIF @if (TYPE != 1) @BEEP @STOP @ENDIF 21\$# 12n 1,N </pre>	<pre> @if (TYPE == 2) 22\$# 11n 12,\$# 12n 1,N @ENDIF @if (TYPE != 1) @BEEP @STOP @ENDIF 21\$# 13n 1,N @if (TYPE == 2) 22\$# 12n 13,\$# 13n 1,N @ENDIF @if (TYPE != 1) @BEEP @STOP @ENDIF 21\$# 14n 1,N @if (TYPE == 2) 22\$# 13n 14,\$# 14n 1,N @ENDIF @if (TYPE != 1) @BEEP @STOP @ENDIF 21\$# 15n 1,N @if (TYPE == 2) 22\$# 14n 15,\$# 15n 1,N @ENDIF @if (TYPE != 1) @BEEP @STOP @ENDIF 21\$# 16n 1,N @if (TYPE == 2) 22\$# 15n 16,\$# 16n 1,N @ENDIF </pre>	<pre> @if (TYPE != 1) @BEEP @STOP @ENDIF 21\$# 17n 1,N @if (TYPE == 2) 22\$# 16n 17,\$# 17n 1,N @ENDIF @if (TYPE != 1) @BEEP @STOP @ENDIF 21\$# 18n 1,N @if (TYPE == 2) 22\$# 17n 18,\$# 18n 1,N @ENDIF @if (TYPE != 1) @BEEP @STOP @ENDIF 21\$# 19n 1,N @if (TYPE == 2) 22\$# 18n 19,\$# 19n 1,N @ENDIF @if (TYPE != 3) @BEEP @STOP @ENDIF 21\$# 20n 1,N @if (TYPE == 2) 22\$# 19n 20,\$# @ENDIF 20n @IF (TYPE == 0) -2,N @ENDIF !Addition of all individual spectra 0n c 1+ </pre>
--	--	--

2+	!Residuals	
3+	1n	18n
4+	2+	@IF (SCANS <= 19)
5+	3+	17n
6+	4+	1,1000~
7+	5+	-3,N
8+	6+	@IF (TYPE == 0)
9+	7+	1,N
10+	8+	@ENDIF
11+	9+	@IF (TYPE != 1)
12+	10+	@BEEP @STOP
13+	11+	@ENDIF
14+	12+	@IF (AVERAGE < 1.0e+03)
15+	13+	18n
16+	14+	1,N
17+	15+	@IF (TYPE == 2)
18+	16+	1,N
19+	17+	@ENDIF
!CORRECTING CHANNELS	18+	@GOTO verrauscht270
1n	19+	@ENDIF
@LOOP 19:	0u	18n
0:	N	1,N
1,n	@GOTO mscnext	@IF (TYPE == 2)
@NEXT	@RETURN	1,N
1n		@ENDIF
-35.64V	@minusoffset:	@ENDIF
2n	@IF(SCANS=1)	
-31.68V	21\$#	18n
3n	@ENDIF	215,800~
-27.72V	@IF(SCANS=2)	%
4n	22\$#	19u
-23.76V	@ENDIF	200j
5n	@IF(SCANS=3)	18n
-19.8V	23\$#	19#
6n	@ENDIF	!-3V
-15.84V	@IF(SCANS=5)	
7n	24\$#	@IF (SCANS <= 57)
-11.88V	@ENDIF	16n
8n	@RETURN	-2,N
-7.92V		@IF (TYPE == 2)
9n	!EVALUATION PROCEDURE	%
-3.96V	AT 270NM REGION	17u
11n	@F7:	200j
3.96V	!1,1200000N	16n
12n	!1,1202045N	17#
7.92V	!1,1202970N	2t
13n	1,2000000N	
11.88V	@LOOP 10000:	!-3V
14n	18n	
15.84V	1,270,N	
15n	@WHILE (NOT READY W)	17n
19.8V	@ENDWHILE	1,N
16n		18n
23.76V	@WHILE (INTTIME < 100)	205,810~
17n		!270,810~
27.72V	1,270,N	!270+Fraunhofer light
18n	@WHILE (NOT READY W)	28\$\$x
31.68V	@ENDWHILE	!9#
19n		10#
35.64V	@ENDWHILE	@ENDIF

16n	@GOTO verrauscht660	1,N
@IF (TYPE != 2)	@ENDIF	@ENDIF
17n	18n	@IF (TYPE != 1)
1,N	1,N	@BEEP @STOP
@ENDIF	@IF (TYPE == 2)	@ENDIF
@ENDIF	1,N	@IF (TYPE == 1)
18n	@ENDIF	@IF (AVERAGE < 5.0e+02)
215,800~	@ENDIF	18n
!280,800~	@ENDIF	1,N
!270 fit	18n	@IF (TYPE == 2)
27\$\$x	!200,500~	1,N
1F	700,900~	@ENDIF
2F	!295,500~	@GOTO verrauscht450
3F	%	@ENDIF
!4F	!100V	18n
@verrauscht270:	20\$\$g	1,N
@NEXT	66\$\$x	@IF (TYPE == 2)
@STOP	!Formats gia to 660	1,N
!EVALUATION PROCEDURE	8F	@ENDIF
AT 662NM REGION	9F	@ENDIF
@CF7:	@verrauscht660:	@ENDIF
20n	@NEXT	18n
\$\$N	@STOP	150,900~
1,6000000N	!EVALUATION PROCEDURE	%
@LOOP 10000:	AT 450NM REGION	19u
18n	@AF7:	200j
1,660,N	14n	18n
@WHILE (NOT READY W)	\$\$N	19#
@ENDWHILE	!1,1200000N	6V
@WHILE (INTTIME < 100)	!1,1202045N	@IF (SCANS <= 57)
1,660,N	!1,1202970N	16n
@WHILE (NOT READY W)	!1,1203628N	-2,N
@ENDWHILE	1,8000000N	@IF (TYPE == 2)
@ENDWHILE	@LOOP 10000:	%
18n	18n	17u
@IF (SCANS <= 19)	1,450,N	200j
17n	@WHILE (NOT READY W)	16n
1,1000~	@ENDWHILE	17#
-3,N	@WHILE (INTTIME < 100)	2t
@IF (TYPE == 0)	1,450,N	6V
1,N	@WHILE (NOT READY W)	17n
@ENDIF	@ENDWHILE	1,N
@IF (TYPE != 1)	@ENDWHILE	18n
@BEEP @STOP	@ENDWHILE	160,900~
@ENDIF	@ENDWHILE	!450+fraunhofer light
@IF (TYPE == 1)	18n	46\$\$x
@IF (AVERAGE < 5.0e+02)	@IF (SCANS <= 19)	!7#
18n	17n	8#
1,N	1,1000~	@ENDIF
@IF (TYPE == 2)	-3,N	16n
1,N	@IF (TYPE == 0)	@IF (TYPE != 2)
@ENDIF		17n
		1,N

@ENDIF	6F	@CF10:
@ENDIF	7F	@LOOP 10
18n	9F	c
160,875~	@verrauscht450:	1,n
!450	@NEXT	@NEXT
45\$\$x	@STOP	-10,n
5F		@STOP

Κώδικας MFC: Υπολογισμός των οπτικών πυκνοτήτων των NO₃ στην περιοχή 610-690nm και του διοξειδίου του αζώτου στην περιοχή των 400-460nm.
Το πρόγραμμα συνεχίζει ανά στήλη και έπειτα ανά σελίδα

Παράρτημα 3

Περιγραφή κώδικα Facsimile του 0-D μοντέλου

Η τελευταία έκδοση του μοντέλου όπως αυτή παρουσιάζεται στις αναφορές Vrekoussis et al., 2004 και Vrekoussis et al., 2005a δεν παρουσιάζεται στην πλήρη μορφή της αφού η έκταση της είναι απαγορευτική (πάνω από 50 σελίδες). Ακολουθεί συνοπτική περιγραφή των χαρακτηριστικών του κώδικα που χρησιμοποιήθηκε ενώ ο ίδιος ο κώδικας είναι διαθέσιμος σε όποιον ζητήσει πληροφορίες.

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

ΜΕΤΑΒΛΗΤΕΣ: 203 Ενώσεις

ΣΤΑΘΕΡΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΚΑΙ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΥ ΤΙΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΖΟΥΝ: 595

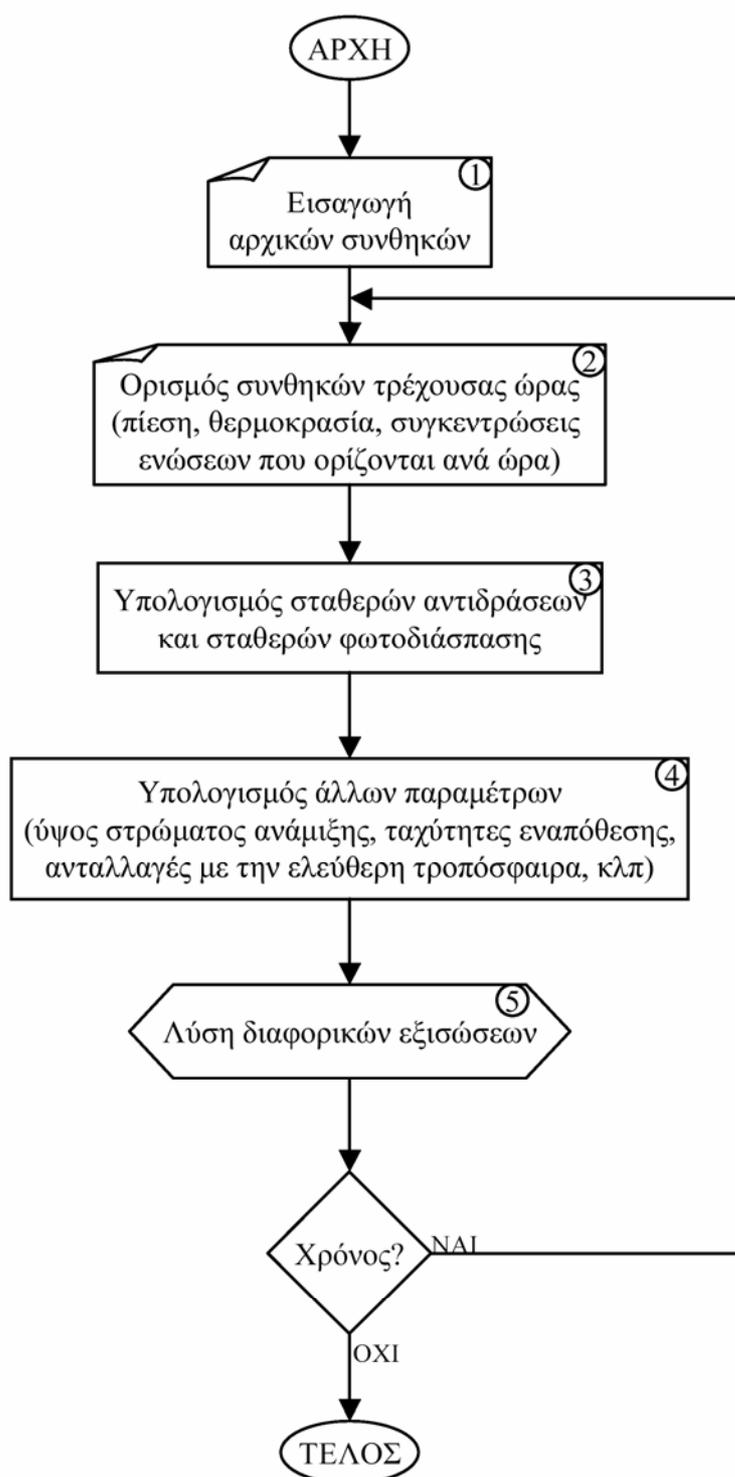
ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ:

- Ανόργανη χημεία (Ομογενείς και ετερογενείς αντιδράσεις).
- Χημεία του μεθανίου και των προϊόντων του
- Χημεία του αιθανίου και των προϊόντων του
- Χημεία του προπανίου και των προϊόντων του
- Χημεία του αιθυλενίου και των προϊόντων του
- Χημεία του προπυλενίου και των προϊόντων του
- Αντιδράσεις του ενδιάμεσων Criegee- CH_2OO και CH_3CHOO και των προϊόντων τους
- Χημεία του βουτανίου και των προϊόντων του
- Χημεία του ισοπρενίου και των προϊόντων του
- Χημεία του DMS και των προϊόντων του

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

Στη θέση 1 εισάγονται όλες οι αρχικές συνθήκες, ενώ στη θέση 2 διορθώνονται ανά ώρα με βάση τις παρατηρήσεις. Στις θέσεις 3 και 4 γίνονται οι υπολογισμοί των παραμέτρων που είναι απαραίτητες για την προσομοίωση των εκάστοτε περιβαλλοντικών συνθηκών, και στη θέση 5 γίνεται το μεγαλύτερο

μέρος των υπολογισμών (εκπομπές, χημικές αντιδράσεις, κατανομές μεταξύ φάσεων, εναπόθεση). Κάθε μία ώρα, εξετάζεται αν το μοντέλο πρέπει να συνεχίσει τους υπολογισμούς για μία ακόμα ώρα (θέση 'Χρόνος'). Αν ναι επιστρέφει στη θέση 2, αλλιώς οι υπολογισμοί τελειώνουν. Αξίζει να σημειωθεί, ότι για κάθε μία ώρα πραγματοποιούνται περίπου 2000 κύκλοι υπολογισμών των διαφορικών εξισώσεων (θέση 5).



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

ΣΥΝΤΟΜΟ ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

ΤΟΥ

ΒΡΕΚΟΥΣΗ ΜΙΧΑΛΗ

Εργαστήριο Περιβαλλοντικών και Χημικών Διεργασιών,
Τομέας Περιβάλλοντος και Αναλυτικής Χημείας
Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης
Ταχ. Θυρίδα 1470, 71409 Ηράκλειο Κρήτης
Tel: + 30-2810-393 662 Fax: + 30-2810-393 601
mvrek@chemistry.uoc.gr
Γεννημένος 12 Ιανουαρίου 1977, Αθήνα, Ελλάδα

ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ:

1994 (Ιούν.): Αποφοίτηση από το 37^ο Λύκειο Αθηνών με βαθμό δεκαοκτώ και εννέα δέκατα ($18\frac{9}{10}/20$)

1999(Ιούλ.): Πτυχίο χημείας από το τμήμα Χημείας της σχολής Θετικών και τεχνολογικών επιστημών του Πανεπιστημίου Κρήτης με “άριστα” (οκτώ και πενήντα πέντε εκατοστά 8,55/10).

2000-2005: Μεταπτυχιακός φοιτητής στο τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, ύστερα από γραπτές και προφορικές εξετάσεις.

2002 (Ιούν.): Δίπλωμα ειδίκευσης (Masters degree) στην Χημεία με τίτλο – *Συνεισφορά αζωτούχων ενώσεων στην οξειδωτική ικανότητα της ανατολικής μεσογείου.*

(24/11/05): Υποστήριξη διδακτορικής διατριβής (Ph.D) στην περιβαλλοντική και αναλυτική χημεία με τίτλο: *“Νιτρικές ρίζες – Ο ρόλος τους στον κύκλο του αζώτου και στην οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας της ανατολικής Μεσογείου”.*

ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΑΠΑΣΧΟΛΗΣΗ:

1996-1997: 6μηνη απασχόληση ως βοηθός εργαστηρίου στα εργαστήρια Οργανικής Χημείας

1997-1998: 6μηνη απασχόληση ως διαχειριστής υπολογιστικών συστημάτων στη βιβλιοθήκη του πανεπιστημίου

1998-1999: 12μηνη διπλωματική εργασία στην Τοξικολογία – Ιατρική. Η εργασία αυτή είχε τίτλο “Απενεργοποίηση μυκοτοξινών με τη χρήση νέων πολυμερικών ενώσεων βασισμένη σε αναλυτικές χημικές μεθόδους” και βαθμολογήθηκε με 10/10.

2000-2001: Βοηθός διδασκαλίας του μαθήματος 4^{ου} έτους “Έργαστήρια Αναλυτική Χημεία”

2000-2003: Βοηθός διδασκαλίας του μαθήματος 4^{ου} έτους “Αναλυτική Χημεία”

1999-2004: Πολλαπλές επισκέψεις στο ινστιτούτο Max Planck (Mainz) της Γερμανίας διάρκειας από 4-6 μήνες για εκμάθηση τεχνικών περιβαλλοντικών μετρήσεων.

1999-2004: Υπεύθυνος μετρήσεων του περιβαλλοντικού σταθμού της Φινοκαλίας του Πανεπιστημίου Κρήτης. Μετρήσεις πεδίου, εντατικές δειγματοληψίες, μετρήσεις φασματοσκοπίας απορρόφησης μεγάλης οπτικής διαδρομής, μετρήσεις ικνοστοιχείων, μετρήσεις ιδιοτήτων αερολυμάτων, μετεωρολογικές παρατηρήσεις και χρωματογραφικές αναλύσεις ήταν μερικά από τα σχετικά ενδιαφέροντα της θέσης αυτής.

2004-σήμερα: Επεξεργασία περιβαλλοντικών μετρήσεων του σταθμού της Φινοκαλίας και συγγραφή διδακτορικής διατριβής.

ΥΠΟΤΡΟΦΙΕΣ - Διακρίσεις:

- **1989-1994:** Μετάλλια και διπλώματα αριστείας από τους εκάστοτε Δημάρχους Αττικής και από την εκκλησία για αριστεία κατά τη μέση εκπαίδευση (Γυμνάσιο και Λύκειο).

- **1995-1998:** Υποτροφία από το ΙΚΥ για την άριστη επίδοση στις προπτυχιακές σπουδές (επί 3 συνεχή χρόνια) στο τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης.

- **1998-1999:** Υποτροφία από τον Βουλευτή Μ. Δρεπτάκη η οποία δίδεται στον φοιτητή που έχει την υψηλότερη βαθμολογική επίδοση λαμβάνοντας το πτυχίο του στα 4 χρόνια σπουδών.

- **2000-2001:** Υποτροφία DAAD για την εκπόνηση έρευνας στο ερευνητικό κέντρο Max Planck (Mainz, Γερμανία).

- **2000-2002:** Υποτροφία από το ΙΚΥ για την άριστη επίδοση στις μεταπτυχιακές σπουδές (μέσος όρος 7 μαθημάτων 9.5/10)

- **2002-2005:** Υποτροφία από το Ελληνική Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας για την εκπόνηση διδακτορικής διατριβής.

ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΑ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΑ:

1. “**PAUR II**”- Photochemical Activity and solar Ultraviolet Radiation), EU, Environment (1998-2000)
2. “**EI-CID**” (Evaluation of the Climatic Role of Dimethylsulfide DMS), EU, Environment (1999-2003)

3. **“ADIOS”** (Atmospheric Deposition and Impact of pollutants, key elements and nutrients on the Open Mediterranean Sea), EU, Environment (1999-2003)
4. **“PENED”** Oxidation Capacity of the Eastern Mediterranean Atmosphere, GSRT, (2002-2005)
5. **“MINOS”**: Mediterranean Intensive Oxidant Study
6. **“Pythagoras II”**: Study of the relative contribution of natural variability and anthropogenic influence to the levels and climatic role of aerosols and ozone over Eastern Mediterranean and on a Global scale with the use of a 3D model – (2005-σήμερα)

ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ:

1999 - σήμερα: Τακτικό μέλος της ένωσης Ελλήνων Χημικών

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ – ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ – ΠΑΡΑΠΟΜΠΕΣ :

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΔΙΕΘΝΗ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ (ΜΕ ΚΡΙΤΕΣ)

1. Kouvarakis, G., M.Vrekoussis, N.Mihalopoulos, K.Kourtidis, B.Rappengluck, E. Gerasopoulos and C. Zerefos. “*Spatial and temporal variability of tropospheric ozone (O₃) in the boundary layer above the Aegean Sea (Eastern Mediterranean)*”. Journal of Geophysical research letters, Vol 107, No D18, 8137 (2002).
2. Salisbury, G., J. Williams, R. Holzinger, L. Lange, X. Xu, N. Mihalopoulos, M. Vrekoussis, J. Sciare, H. Berresheim, M. Lawrence, R. von Kuhlmann and J. Lelieveld “*Ground-based PTR-MS measurements of reactive organic compounds during the MINOS campaign in Crete, July-August 2001*” A ,Atmos. Chem. Phys., 3, 911-948 (2003).
3. Bardouki, H., H.Berresheim, M.Vrekoussis, J. Sciare,G. Kouvarakis, C. Economou, N. Mihalopoulos “*Gaseous (DMS, MSA, SO₂, H₂SO₄ and DMSO) and particulate (sulfate and methanesulfonate) sulfur species*

- over the north eastern coast of Crete*". *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 1871-1886 (2003).
4. Vrekoussis, M., M. Kanakidou, N. Mihalopoulos, P. J. Crutzen, J. Lelieveld, D. Perner, H. Berresheim and E. Baboukas, "Role of the NO_3 radicals in oxidation processes in the eastern Mediterranean troposphere during the MINOS campaign" *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 169-182 (2004).
 5. Gerasopoulos E., Kouvarakis G., Vrekoussis M., Kanakidou M., and Mihalopoulos N., *Ozone variability in the marine boundary layer of the Eastern Mediterranean based on 7-year observations*, *J. Geophys. Res.*, Vol 110, D15309 (2005a).
 6. Vrekoussis, M., E. Liakakou, M. Koçak, N. Kubilay, J. Sciare, N. Mihalopoulos "Seasonal variability of optical properties of aerosols and their relation to meteorology and chemical composition in the eastern Mediterranean" (2005c - in press *Atmos. Environment*)
 7. Gerasopoulos E., Kouvarakis G., Vrekoussis M., C. Donoussis, Kanakidou M., and Mihalopoulos N., *Photochemical ozone production in the Eastern Mediterranean*, (2005b - submitted to *Atmospheric Environment*)
 8. Balis, D., V. Amiridis, S. Kazadzis, A. Papayannis, G. Tsaknakis, S. Tzortzakis, N. Kalivitis, M. Vrekoussis, M. Kanakidou, N. Mihalopoulos, G. Chourdakis, C. Pérez, J. Baldasano, M. Drakakis "Optical Characteristics of Desert Dust over Tte East Mediterranean during Summer" , (2005 - submitted to *Annales Geophysicae*)
 9. Vrekoussis, M., M. Kanakidou , H. Liakakou, P. J. Crutzen, J. Lelieveld, N. Mihalopoulos "Chemical formation of HNO_3 and NO_3^- in the anthropogenically influenced marine boundary layer of the Eastern Mediterranean" (2005a - Submitted to *Geophys. Research Letters*)
 10. Vrekoussis, M., P. Crutzen, D. Perner, T. Kluepfel, J. Lelieveld, M. Kanakidou, N. Mihalopoulos "Seasonal NO_3 measurements in the Eastern Mediterranean's atmosphere". (2005c -to be submitted to *ACP*).

11. Liakakou, E., M. Vrekoussis, B. Bonsang, M. Kanakidou and N. Mihalopoulos, Isoprene above the Eastern Mediterranean: Seasonal variation and contribution to the oxidation capacity of the atmosphere (2005- to be submitted to AE)
12. Gerasopoulos E., Kouvarakis, G., Babasakalis, P., Putaud, JP., Koulouri, E., Vrekoussis, M. and Mihalopoulos, N., *Particulate matter (PM₁₀) mass concentration in Crete, Greece: statistical assesment and chemical characterization* (2005c - to be submitted to AE).

ΥΠΟ ΣΥΓΓΡΑΦΗ:

13. Vrekoussis, M., N. Kalivitis., S. Myriokefalitakis, T. Kluepfel, M. Kanakidou, N. Mihalopoulos “*On the daytime and nighttime ROx measurements and modelling during the RALI campaign*” (in preparation-2006a).
14. Vrekoussis, M., N. Kalivitis., T. Kluepfel., M. Kanakidou, N. Mihalopoulos “*Seasonal ROx measurements in the Eastern Mediterranean’s atmosphere*” (in preparation-2006b).
15. Vrekoussis, M., L. Lange., J. Williams., C Economou., N. Mihalopoulos., and J. Lelieveld., “*The budget of reactive nitrogen species at ground based station on Crete during the MINOS 2001 campaign*” (in preparation-2006c).
16. Vrekoussis, M., E. Kassotaki., L. Lange., Z. Markaki, C. Ekonomou, M. Kanakidou, N. Mihalopoulos and J. Lelieveld “*Long term measurements of reactive nitrogen species on Crete*”. (in preparation-2006d).
17. Kanakidou, M., M. Vrekoussis, H. Berresheim, H. Bardouki, J. Sciare, G. Kouvarakis, C. Economou, J. Schneider, S. Borrmann, N. Mihalopoulos “*Gaseous (DMS, MSA, SO₂, H₂SO₄ and DMSO) and particulate (sulfate and methanesulfonate) sulfur species during the MINOS campaign: 2. Modeling approach*”. (in preparation 2006).

ΠΑΡΑΠΟΜΠΕΣ [42]:

1. Spatial and temporal variability of tropospheric ozone (O₃) in the boundary layer above the Aegean Sea (Eastern Mediterranean) [7].

2. Ground-based PTR-MS measurements of reactive organic compounds during the MINOS campaign in Crete, July-August 2001 [21].
3. Gaseous (DMS, MSA, SO₂, H₂SO₄ and DMSO) and particulate (sulfate and methanesulfonate) sulfur species over the north eastern coast of Crete [6].
4. Role of the NO₃ radicals in oxidation processes in the eastern Mediterranean troposphere during the MINOS campaign [7].
5. Ozone variability in the marine boundary layer of the Eastern Mediterranean based on 7-year observations [1].

ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΕΙΣ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ:

1. Vrekoussis M., 'Deactivation of mycotoxins, ochratoxin, zearalone, T2 by new polymeric material' 1st Greek symposium of forensic medicine and Toxicology, Thessaloniki, Greece (1998)(προφορική παρουσίαση).
2. Vrekoussis, M., "Oxide Bromine and Nitrate radical measurements by the technique of differential absorption spectroscopy – DOAS" 6th Greek post - graduate symposium, Kolibari (2000)(προφορική παρουσίαση).
3. Tsatsakis AM, A.K. Alegakis, M. Vrekoussis, M. I. Shtilman, M. Christakis-Hampsas, I.G. Vlachonikolis. "Kinetics and isothermal adsorption of ochratoxin on new polymeric materials 9th International Congress of Toxicology., Brisbane, Australia (2000).
4. Sciare, J., B. Bonsang, H. Bardouki, M. Vrekoussis, G.Kouvarakis and N. Mihalopoulos "Chemical and physical characterization of tropospheric aerosols in the eastern Mediterranean Sea. Results of El-CID" 8th European symposium -A changing atmosphere, Torino 17-20 September (2001).
5. Sciare, J., G. Kouvarakis, M. Vrekoussis, N. Mihalopoulos, G. Hoenninger, O. Sebastian and U. Platt "Importance of NO₃ radicals on the fate of atmospheric dimethylsulfide in the eastern Mediterranean sea. Results of the first El-CID". 8th European symposium -A changing atmosphere, Torino 17-20 September (2001).
6. H. Bardouki, M. Kanakidou, M. Vrekoussis, N. Mihalopoulos and J. Sciare "Characterization of DMS products in the eastern Mediterranean Sea.

Results of the first El-CID campaign. 8th European symposium - A changing atmosphere, Torino 17-20 September, (2001).

7. H. Bardouki, H. Berresheim, J. Sciare, G. Kouvarakis, M. Vrekoussis, K. Economou, N. Mihalopoulos “*Gaseous (DMS, MSA, SO₂, H₂SO₄ and DMSO) and particulate (sulfate and methanesulfonate) sulfur species during the MINOS campaign: 1. Experimental data*”. Atmospheric Chemistry within the Earth system. From regional pollution to Global Climate change - Joint IGAC-CACGP symposium, Crete (2002).
8. Kanakidou, M., M. Vrekoussis, H. Berresheim, H. Bardouki, J. Sciare, G. Kouvarakis, C. Economou, J. Schneider, S. Borrmann, N. Mihalopoulos “*Gaseous (DMS, MSA, SO₂, H₂SO₄ and DMSO) and particulate (sulfate and methanesulfonate) sulfur species during the MINOS campaign: 2. Modeling approach*”. Atmospheric Chemistry within the Earth system. From regional pollution to Global Climate change- Joint IGAC-CACGP symposium, Crete (2002).
9. Lutz, L., J. Williams, M. Lawrence, R. von Kuhlmann, M. Vrekoussis, C. Oikonomou, N. Mihalopoulos and J. Lelieveld “*The budget of reactive nitrogen species at ground based station on Crete during the MINOS 2001 campaign*” Atmospheric Chemistry within the Earth system. From regional pollution to Global Climate change- Joint IGAC-CACGP symposium, Crete (2002).
10. Salisbury, G., J. Williams, R. Holzinger, L. Lange, X. Xu, N. Mihalopoulos, M. Vrekoussis, J. Sciare, H. Berresheim, M. Lawrence, R. von Kuhlmann and J. Lelieveld “*Ground-based PTR-MS measurements of reactive organic compounds during the MINOS campaign in Crete, July-August 2001*” Atmospheric Chemistry within the Earth system. From regional pollution to Global Climate change- Joint IGAC-CACGP symposium, Crete (2002).
11. Vrekoussis, M., H. Berresheim, V. Baboukas, V. Gros, M. Kanakidou, J. Lelieveld and N. Mihalopoulos “*NO₃ measurements during MINOS campaign and their role in the oxidation capacity of Eastern Mediterranean atmosphere*” Atmospheric Chemistry within the Earth system. From regional pollution to Global Climate change- IGAC conference, Crete (2002).

12. Vrekoussis, M., D.Perner, T. Kluepfel, J. Lelieveld, M. Kanakidou¹, N. Mihalopoulos¹ “*Seasonal NO₃ measurements in the Eastern Mediterranean’s atmosphere*”. Atmospheric Chemistry within the Earth system. From regional pollution to Global Climate change- Joint IGAC-CACGP symposium, Crete (2002).
13. Vrekoussis, M., H. Berresheim, V. Baboukas, V. Gros, M. Kanakidou, J. Lelieveld and N. Mihalopoulos “*NO₃ measurements during MINOS campaign and their role in the oxidation capacity of Eastern Mediterranean atmosphere*”. 19th Greek Chemical Symposium, Heraklion, Greece (2002)- (προφορική παρουσίαση).
14. Vrekoussis, M., D.Perner, T. Kluepfel, J. Lelieveld, M. Kanakidou, N. Mihalopoulos “*Seasonal NO₃ measurements in the Eastern Mediterranean’s atmosphere*”. Oral presentation in 19th Greek Chemical Symposium, Heraklion, Greece (2002).
15. Bardouki, H., H.Berresheim, J. Sciare,G. Kouvarakis, M.Vrekoussis, C. Economou, N. Mihalopoulos “*Gaseous (DMS, MSA, SO₂, H₂SO₄ and DMSO) and particulate (sulfate and methanesulfonate) sulfur species during summer*”. 19th Greek Chemical Symposium, Heraklion, Greece (2002).
16. Vrekoussis, M., N. Kalivitis, N. Mihalopoulos, M. Kanakidou, T. Kluepfel, J. Lelieveld, G. Chourdakis “*Factors controlling the diurnal variation of ozone in the marine boundary layer of the Eastern Mediterranean during summertime.*” Quadrennial Ozone Symposium, Kos, (2004 - Oral presentation).
17. Gerasopoulos, E., G. Kouvarakis, M. Vrekoussis, M. Kanakidou, N. Mihalopoulos, “*Ozone variability in the marine boundary layer of the Eastern Mediterranean- A statistical approach*”. Quadrennial Ozone Symposium, Kos, (2004).
18. Balis, D., A. Papayannis, N. Kalivitis, G. Chourdakis, V. Amiridis, M. Vrekoussis, N. Mihalopoulos, M. Kanakidou, and G. Tsaknakis, “*Extinction of solar radiation over the east mediterranean under sahara dust influence*” 22nd Laser Lidar Conference, July 12 – 16, Matera, Italy (2004).

19. Vrekoussis, M., N. Mihalopoulos, M. Kanakidou, P.J. Crutzen, J. Lelieveld, “*Seasonal variability of NO₃ in the eastern Mediterranean atmosphere-contribution to the oxidizing capacity of the atmosphere*”, 8th international global atmospheric chemistry conference, New Zealand, (2004).
20. Kalivitis, N., M. Vrekoussis, G. Chourdakis, A. Xylouri, M. Kanakidou and N. Mihalopoulos “*Daily variability of the extinction of solar radiation by Sahara dust over the east Mediterranean*”; 8th international global atmospheric chemistry conference, New Zealand (2004).
21. Balis, D., A. Papayannis, N. Kalivitis, G. Chourdakis, V. Amoiridis, M. Vrekoussis, N. Mihalopoulos, M. Kanakidou, G. Tsaknakis, “*Extinction of solar radiation over the east mediterranean under sahara dust influence*”, 8th international global atmospheric chemistry conference, New Zealand (2004).
22. Liakakou,E., M. Vrekoussis, M.Κοçac, N. Kubilay, N. Mihalopoulos, “*Long-term measurements of optical and chemical characteristics of aerosols in the eastern Mediterranean*, 8th international global atmospheric chemistry conference, New Zealand,(2004)-(προφορική παρουσίαση).
23. Myriokefalitakis,S., M. Vrekoussis, N. Kalivitis, N. Mihalopoulos, M. Kanakidou “*Factors controlling the diurnal variation of ozone in the marine boundary layer of the Eastern Mediterranean during summertime*”, First French-German summer school at Ile d’Oleron, -France (2004).
24. Gerasopoulos, E., G. Kouvarakis, M.Vrekoussis, M .Kanakidou and N. Mihalopoulos “*Analysis of ozone trends in the East Mediterranean*”, 1st International Conference of Air Pollution and Combustion, CAPAC, Ankara, Turkey (2005).
25. Vrekoussis, M., M. Kanakidou, H. Liakakou, N. Mihalopoulos, P. J. Crutzen, and J. Lelieveld “*Relative contribution of day time and night time chemistry to the formation of HNO₃ and particulate NO₃ in the polluted marine boundary layer of the East Mediterranean*”, 9th International Conference On Environmental Science And Technology 1st - 3rd September, Rhodes Island, Greece (2005) -(προφορική παρουσίαση).

26. Gerasopoulos, E., G. Kouvarakis, M. Vrekoussis, M. Kanakidou and N. Mihalopoulos, “Analysis Of Ozone Trends In The East Mediterranean” 9th International Conference On Environmental Science And Technology 1st - 3rd September, Rhodes Island, Greece (2005) (προφορική παρουσίαση).
27. Vrekoussis, M., Liakakou, H., Mihalopoulos, N., Crutzen P.J., Lelieveld J., and Kanakidou, M., “*Nighttime Chemical Formation of HNO₃ and NO₃ in the Eastern Mediterranean Region*”_Accent-Atmospheric Composition Change The European Network Of Excellence, Urbino, Italy September 12th-16th (2005).
28. Vrekoussis, M., Kanakidou, M., Myriokefalitakis, S., Kalivitis N., Kluepfel, T., Lelieveld, J., and Mihalopoulos, N., “*Diel and seasonal variation of the peroxy radicals at the Eastern Mediterranean boundary layer*”_Accent-Atmospheric Composition Change The European Network Of Excellence, Urbino, Italy September 12th-16th, (2005)-(προφορική παρουσίαση).
29. Gerasopoulos, E., Kouvarakis, G., Vrekoussis, M., Donoussis, C., Kanakidou, M. and Mihalopoulos N., “*Ozone production rates derived from 7-Year observations in the Eastern Mediterranean and modelling*”, Accent-Atmospheric Composition Change The European Network Of Excellence, Urbino, Italy September 12th-16th (2005).
30. Bohn, B., H. Berresheim, W. Bloss, L. Clapp, K. C. Clemitshaw, G. Corlett, M. Gillmann , D. E. Heard, I. A. Mbakwe, F. Meixner, N. Mihalopoulos, P. S. Monks, C. Plass-Dülmer, A. S. H. Prevot, S. Sanghavi , R. Schmitt , G. Stange and M. Vrekoussis “*Actinic flux / Photolysis Frequency Measurement Intercomparison, A contribution to WP 11: Quality assurance*”, Accent-Atmospheric Composition Change The European Network Of Excellence, Urbino, Italy September 12th-16th (2005).
31. Vrekoussis, M., Kanakidou, M., Lelieveld, J., Crutzen P.J, and Mihalopoulos, N., “*Differential optical absorption spectroscopy (DOAS): A tool for quantifying nitrate radicals in the atmosphere*” The 4th International Conference on Instrumental Methods of Analysis Modern Trends and Applications, October, Iraklion, Crete GREECE (2005).
32. Vrekoussis M, Liakakou H, Mihalopoulos N, Crutzen P.J, Lelieveld J, and Kanakidou Maria, *On the daytime and nighttime chemical formation of*

HNO₃ and NO₃⁻ in the eastern mediterranean region, Intergrated Land Ecosystem – Atmosphere Process study iLEAPS 21-26 Jan (2006 - accepted)

ΠΡΑΚΤΙΚΑ ΣΥΝΕΔΡΙΩΝ:

1. Alegakis, AK., A.M Tsatsakis, M.Vrekoussis, M, I. Shtilman, M. Christakis-Hampsas, I.G. Vlachonikolis. “*Kinetics and isothermal adsorption of ochratoxin on new polymeric materials* 9th International Congress of Toxicology., Brisbane, Australia, TOXICOLOGY 164 (1-3): 173-174 Suppl. S JUL 8, (2001).
2. Gerasopoulos, E., G. Kouvarakis, M. Vrekoussis, M. Kanakidou, N. Mihalopoulos, “*Ozone variability in the marine boundary layer of the Eastern Mediterranean- A statistical approach*” Proceedings of the Quadrennial Ozone Symposium, 698-699, Kos, 1-8 June, (2004).
3. Vrekoussis, M., N. Kalivitis, N. Mihalopoulos, M. Kanakidou, T. Kluepfel J. Lelieveld, G. Chourdakis, “*Factors controlling the diurnal variation of ozone in the marine boundary layer of the Eastern Mediterranean during summertime*”, Proceedings of the Quadrennial Ozone Symposium, 153-154, Kos, 1-8 June, (2004).
4. Vrekoussis, M., M. Kanakidou, H. Liakakou, N. Mihalopoulos, P. J. Crutzen, and J. Lelieveld “*Relative contribution of day time and night time chemistry to the formation of HNO₃ and particulate NO₃ in the polluted marine boundary layer of the East Mediterranean*”, 9th International Conference On Environmental Science And Technology, 1617-1620, 1st - 3rd September, Rhodes Island, Greece, (2005).
5. Gerasopoulos, E., G. Kouvarakis, M. Vrekoussis, M. Kanakidou and N. Mihalopoulos, “*Analysis Of Ozone Trends In The East Mediterranean*” 9th International Conference On Environmental Science And Technology, 485-490, 1st - 3rd September 2005, Rhodes Island, Greece, (2005).
6. Vrekoussis, M., Kanakidou, M., Myriokefalitakis, S., Kalivitis, N., Kluepfel, T., Lelieveld, J. and Mihalopoulos, N., “*Diel and seasonal variation of the peroxy radicals at the Eastern Mediterranean boundary layer*”_Accent- Atmospheric Composition Change The European Network Of Excellence, Urbino, Italy September 12th-16th, 2005 (to be submitted).

ΥΠΟΤΡΟΦΙΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ:

- 2002**-Υποτροφία από τον Παγκόσμιο διεθνή Οργανισμό Ατμοσφαιρικής Χημείας για την συμμετοχή και δημοσίευση εργασιών στο συνέδριο IGAC (Crete 2002).
- 2004**-Υποτροφία από τον Παγκόσμιο διεθνή Οργανισμό Ατμοσφαιρικής Χημείας για την συμμετοχή και δημοσίευση εργασιών στο συνέδριο IGAC (New Zealand 2002).
- 2005**-Υποτροφία από το “ευρωπαϊκό δίκτυο αριότητας-αλλαγή ατμοσφαιρικής σύστασης” (ACCENT) για την συμμετοχή και δημοσίευση εργασιών στο συνέδριο ACCENT (Italy 2005).
- 2005**-Υποτροφία για συμμετοχή στο συνέδριο IMA 2005 (Crete 2005)

ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ:

Αγγλικά (proficient - Proficiency)

Γαλλικά (good – Certificat)

Γερμανικά (poor)

ΣΕΜΙΝΑΡΙΑ – ΆΛΛΕΣ ΓΝΩΣΕΙΣ:

- Προγραμματισμός Fortran.
- Προγραμματισμός Facsimile.
- Προγραμματισμός MFC (φασματοσκοπικό λογισμικό).
- Άριστη γνώση λογισμικού OFFICE (WORD 2003, EXCEL 2003, FRONTPAGE).
- Πολύ καλή γνώση μαθηματικών στατιστικών πακέτων: Origin 7.0, Statistica
- Συμμετοχή σε σεμινάρια διάρκειας 100 ωρών με θεματολογία: Ερευνητική μεθοδολογία, Διοίκηση της έρευνας και της καινοτομίας, Αποτίμηση της τεχνολογίας, Εκμετάλλευση E&T γνώσης και ενσωμάτωση της στην διαδικασία της οικονομικής και κοινωνικής ανάπτυξης χρηματοδοτούμενα από την Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας (ΓΓΕΤ)

ΆΛΛΕΣ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΕΣ:

Πτυχίο μονόσκαλου αρμονίου.

Πτυχίο δίσκαλου αρμονίου.

Τένις, υποβρύχιο ψάρεμα.

BRIEF SCIENTIFIC CV NOTE (VREKOSSIS MIHALIS)

Environmental Chemical Laboratory Processes,
Environmental and Analytical Chemistry Department,
University of Crete

PO BOX 2208, 71003 Heraklion, Voutes, Crete

Tel: + 30-2810-545 067

mvrek@chemistry.uoc.gr

Born, 12 Jan 1977, Single

EDUCATION:

1994 (June): High school graduation (37th public school of Athens) awarded with the grade of eighteen and nine tenth (18.9/20)

1999 (July): Chemistry degree from the University of Crete awarded with the grade of eight point fifty five at the scale of 10 (8,55/10) – with the characterization “excellent”.

2002 (June): MSc in Environmental and Analytical Chemistry (University of Crete) titled “Contribution of Nitrogen Species to the oxidizing capacity of the atmosphere”.

2005 (Nov): PhD in Environmental and Analytical chemistry (University of Crete) titled “Nitrate radicals (NO₃): Their contribution to the Nitrogen cycle and to the Oxidizing Capacity of the atmosphere”.

WORKING EXPERIENCE:

1996-1997: Six month – laboratory assistant in organic chemistry.

1997-1998: Six month – computer administrator at the university library.

1998-1999: One year diploma thesis in Toxicology (taken place at Medical school): “Deactivation of mycotoxins with new polymeric absorbents based on analytical chemical Procedures” (This thesis was graded with 10 in the scale of 10)

1999-2002: Invited (part time) researcher - educative visits at Max Planck Institute in Mainz.

2000-2001: Teaching assistant - Analytical Chemistry course

2000-2001: Teaching assistant - Analytical Chemistry laboratory course

2001-2002: Teaching assistant - Analytical Chemistry course

2002-2003: Teaching assistant - Analytical Chemistry course

1999-2004: Responsible of the Finokalia’s monitoring station. Field campaigns, optical absorption-spectroscopy measurements, trace gas measurements, ion

measurements, meteorological measurements were some of the tasks of this position.

2005-today: Post-doc researcher fellowship at the University of Crete, Greece

2006Oct-today: Post-doc researcher (Alexander von Humboldt Stipendium) – University of Bremen, Germany

RESEARCH INTERESTS:

MVs main interests are atmospheric Chemistry and Physics, radical measurements (eg. NO₃ and ROx radicals), physical and chemical properties of aerosols and radiative forcing, insights into the sulphur and nitrogen cycles, trace gases detection in the atmosphere, photochemistry studies (for example ozone formation from pollution sources), and modeling development and simulations.

PARTICIPATION IN RESEARCH PROGRAMS:

1. **“PAUR II”**- Photochemical Activity and solar Ultraviolet Radiation), EU, Environment (1998-2000)
2. **“EI-CID”** (Evaluation of the Climatic Role of Dimethylsulfide DMS), EU, Environment (1999-2003)
3. **“ADIOS”** (Atmospheric Deposition and Impact of pollutants, key elements and nutrients on the Open Mediterranean Sea), EU, Environment (1999-2003)
4. **“PENED”** Oxidation Capacity of the Eastern Mediterranean Atmosphere, GSRT, (2002-2005)
5. **“MINOS”**: Mediterranean Intensive Oxidant Study
6. **“Pythagoras II”**: Study of the relative contribution of natural variability and anthropogenic influence to the levels and climatic role of aerosols and ozone over Eastern Mediterranean and on a Global scale with the use of a 3D model – (2005-σήμερα)

AFFILIATIONS

1999 - Today: Member of the Greek Chemical Society

PEER REVIEWED PUBLICATIONS:

1. Kouvarakis, G., M.Vrekoussis, N.Mihalopoulos, K.Kourtidis, B.Rappengluck, E. Gerasopoulos and C. Zerefos. "Spatial and temporal variability of tropospheric ozone (O_3) in the boundary layer above the Aegean Sea (Eastern Mediterranean)". Journal of Geophysical research letters, Vol 107, No D18, 8137 (2002).
2. Salisbury, G., J. Williams, R. Holzinger, L. Lange, X. Xu, N. Mihalopoulos, M.Vrekoussis, J. Sciare, H. Berresheim, M. Lawrence, R. von Kuhlmann and J. Lelieveld "Ground-based PTR-MS measurements of reactive organic compounds during the MINOS campaign in Crete, July-August 2001" A ,Atmos. Chem. Phys., 3, 911-948 (2003).
3. Bardouki, H., H.Berresheim, M.Vrekoussis, J. Sciare,G. Kouvarakis, C. Economou, N. Mihalopoulos "Gaseous (DMS, MSA, SO_2 , H_2SO_4 and DMSO) and particulate (sulfate and methanesulfonate) sulfur species over the north eastern coast of Crete". Atmos. Chem. Phys., 3, 1871-1886 (2003).
4. Vrekoussis, M., M. Kanakidou, N. Mihalopoulos, P. J. Crutzen, J. Lelieveld, D. Perner, H. Berresheim and E. Baboukas, "Role of the NO_3 radicals in oxidation processes in the eastern Mediterranean troposphere during the MINOS campaign" Atmos. Chem. Phys., 4, 169-182 (2004).
5. Gerasopoulos E., Kouvarakis G., Vrekoussis M., Kanakidou M., and Mihalopoulos N., "Ozone variability in the marine boundary layer of the Eastern Mediterranean based on 7-year observations, J. Geophys. Res., Vol 110, D15309 (2005a).
6. Vrekoussis, M., E. Liakakou, M. Koçak, N. Kubilay, J. Sciare, N. Mihalopoulos "Seasonal variability of optical properties of aerosols and their relation to meteorology and chemical composition in the eastern Mediterranean" (2005c - in press Atmos. Environment)
7. Gerasopoulos E., Kouvarakis G., Vrekoussis M., C. Donoussis, Kanakidou M., and Mihalopoulos N., "Photochemical ozone production in the Eastern Mediterranean, (2005b - submitted to Atmospheric Environment)

8. Balis, D., V. Amiridis, S. Kazadzis, A. Papayannis, G. Tsaknakis, S. Tzortzakis, N. Kalivitis, M. Vrekoussis, M. Kanakidou, N. Mihalopoulos, G. Chourdakis, C. Pérez, J. Baldasano, M. Drakakis “*Optical Characteristics of Desert Dust over The East Mediterranean during Summer*” , (2005 - submitted to Annales Geophysicae)
9. Vrekoussis, M., M. Kanakidou , H. Liakakou, P. J. Crutzen, J. Lelieveld, N. Mihalopoulos ”*Chemical formation of HNO₃ and NO₃ in the anthropogenically influenced marine boundary layer of the Eastern Mediterranean*” (2005a - Submitted to Geophys. Research Letters)
10. Vrekoussis, M., P. Crutzen, D. Perner, T. Kluepfel, J. Lelieveld, M. Kanakidou, N. Mihalopoulos “*Seasonal NO₃ measurements in the Eastern Mediterranean’s atmosphere*”. (2005c –to be submitted to ACP).
11. Liakakou, E., M. Vrekoussis, B. Bonsang, M. Kanakidou and N. Mihalopoulos, Isoprene above the Eastern Mediterranean: Seasonal variation and contribution to the oxidation capacity of the atmosphere (2005– to be submitted to AE)
12. Gerasopoulos E., Kouvarakis, G., Babasakalis, P., Putaud, JP., Koulouri, E., Vrekoussis, M. and Mihalopoulos, N., *Particulate matter (PM₁₀) mass concentration in Crete, Greece: statistical assesment and chemical characterization* (2005c - to be submitted to AE).

IN PREPARATION:

13. Vrekoussis, M., N. Kalivitis., S. Myriokefalitakis, T. Kluepfel, M. Kanakidou, N. Mihalopoulos “*On the daytime and nighttime ROx measurements and modelling during the RALI campaign*” (in preparation-2006a).
14. Vrekoussis, M., N. Kalivitis., T. Kluepfel,, M. Kanakidou, N. Mihalopoulos “*Seasonal ROx measurements in the Eastern Mediterranean’s atmosphere*” (in preparation-2006b).
15. Vrekoussis, M., L. Lange., J, Williams., C Economou., N, Mihalopoulos., and J, Lelieveld., “*The budget of reactive nitrogen species at ground based station on Crete during the MINOS 2001 campaign*” (in preparation-2006c).

16. Vrekoussis, M., E. Kassotaki., L. Lange., Z. Markaki, C. Ekonomou, M. Kanakidou, N. Mihalopoulos and J. Lelieveld “*Long term measurements of reactive nitrogen species on Crete*”. (in preparation-2006d).
17. Kanakidou, M., M. Vrekoussis, H. Berresheim, H. Bardouki, J. Sciare, G. Kouvarakis, C. Economou, J. Schneider, S. Borrmann, N. Mihalopoulos “*Gaseous (DMS, MSA, SO₂, H₂SO₄ and DMSO) and particulate (sulfate and methanesulfonate) sulfur species during the MINOS campaign: 2. Modeling approach*”. (in preparation 2006).

CITATIONS [42]:

1. Spatial and temporal variability of tropospheric ozone (O₃) in the boundary layer above the Aegean Sea (Eastern Mediterranean) [7].
2. Ground-based PTR-MS measurements of reactive organic compounds during the MINOS campaign in Crete, July-August 2001 [21].
3. Gaseous (DMS, MSA, SO₂, H₂SO₄ and DMSO) and particulate (sulfate and methanesulfonate) sulfur species over the north eastern coast of Crete [6].
4. Role of the NO₃ radicals in oxidation processes in the eastern Mediterranean troposphere during the MINOS campaign [7].
5. Ozone variability in the marine boundary layer of the Eastern Mediterranean based on 7-year observations [1].

CONTRIBUTION TO ACADEMIC CONFERENCES (1998-TODAY):

1. Vrekoussis M., ‘*Deactivation of mycotoxins, ochratoxin, zearalone, T2 by new polymeric material*’ 1st Greek symposium of forensic medicine and Toxicology, Thessaloniki, Greece (1998)(προφορική παρουσίαση).
2. Vrekoussis, M., “*Oxide Bromine and Nitrate radical measurements by the technique of differential absorption spectroscopy – DOAS*” 6th Greek post - graduate symposium, Kolibari (2000)(προφορική παρουσίαση).
3. Tsatsakis AM, A.K. Alegakis, M. Vrekoussis, M. I. Shtilman, M. Christakis-Hampsas, I.G. Vlachonikolis. “*Kinetics and isothermal adsorption of ochratoxin on new polymeric materials* 9th International Congress of Toxicology., Brisbane, Australia (2000).

4. Sciare, J., B. Bonsang, H. Bardouki, M. Vrekoussis, G.Kouvarakis and N. Mihalopoulos "Chemical and physical characterization of tropospheric aerosols in the eastern Mediterranean Sea. Results of El-CID" 8th European symposium -A changing atmosphere, Torino 17-20 September (2001).
5. Sciare, J., G. Kouvarakis, M. Vrekoussis, N. Mihalopoulos, G. Hoenninger, O. Sebastian and U. Platt "Importance of NO₃ radicals on the fate of atmospheric dimethylsulfide in the eastern Mediterranean sea. Results of the first El-CID". 8th European symposium -A changing atmosphere, Torino 17-20 September (2001).
6. H. Bardouki, M. Kanakidou, M. Vrekoussis, N. Mihalopoulos and J. Sciare "Characterization of DMS products in the eastern Mediterranean Sea. Results of the first El-CID campaign. 8th European symposium - A changing atmosphere, Torino 17-20 September, (2001).
7. H. Bardouki, H.Berresheim, J. Sciare, G. Kouvarakis, M.Vrekoussis, K. Economou, N. Mihalopoulos "Gaseous (DMS, MSA, SO₂, H₂SO₄ and DMSO) and particulate (sulfate and methanesulfonate) sulfur species during the MINOS campaign: 1. Experimental data". Atmospheric Chemistry within the Earth system. From regional pollution to Global Climate change - Joint IGAC-CACGP symposium, Crete (2002).
8. Kanakidou,M., M.Vrekoussis, H. Berresheim, H. Bardouki, J. Sciare, G. Kouvarakis, C. Economou, J. Schneider, S. Borrmann, N. Mihalopoulos "Gaseous (DMS, MSA, SO₂, H₂SO₄ and DMSO) and particulate (sulfate and methanesulfonate) sulfur species during the MINOS campaign: 2. Modeling approach". Atmospheric Chemistry within the Earth system. From regional pollution to Global Climate change- Joint IGAC-CACGP symposium, Crete (2002).
9. Lutz, L., J. Williams, M. Lawrence, R.von Kuhlmann, M. Vrekoussis, C. Oikonomou, N. Mihalopoulos and J. Lelieveld "The budget of reactive nitrogen species at ground based station on Crete during the MINOS 2001 campaign" Atmospheric Chemistry within the Earth system. From regional pollution to Global Climate change- Joint IGAC-CACGP symposium, Crete (2002).

10. Salisbury, G., J. Williams, R. Holzinger, L. Lange, X. Xu, N. Mihalopoulos, M. Vrekoussis, J. Sciare, H. Berresheim, M. Lawrence, R. von Kuhlmann and J. Lelieveld “*Ground-based PTR-MS measurements of reactive organic compounds during the MINOS campaign in Crete, July-August 2001*” Atmospheric Chemistry within the Earth system. From regional pollution to Global Climate change- Joint IGAC-CACGP symposium, Crete (2002).
11. Vrekoussis, M., H. Berresheim, V. Baboukas, V. Gros, M. Kanakidou, J. Lelieveld and N. Mihalopoulos “*NO₃ measurements during MINOS campaign and their role in the oxidation capacity of Eastern Mediterranean atmosphere*” Atmospheric Chemistry within the Earth system. From regional pollution to Global Climate change- IGAC conference, Crete (2002).
12. Vrekoussis, M., D.Perner, T. Kluepfel, J. Lelieveld, M. Kanakidou¹, N. Mihalopoulos¹ “*Seasonal NO₃ measurements in the Eastern Mediterranean’s atmosphere*”. Atmospheric Chemistry within the Earth system. From regional pollution to Global Climate change- Joint IGAC-CACGP symposium, Crete (2002).
13. Vrekoussis, M., H. Berresheim, V. Baboukas, V. Gros, M. Kanakidou, J. Lelieveld and N. Mihalopoulos “*NO₃ measurements during MINOS campaign and their role in the oxidation capacity of Eastern Mediterranean atmosphere*”. 19th Greek Chemical Symposium, Heraklion, Greece (2002)- (προφορική παρουσίαση).
14. Vrekoussis, M., D.Perner, T. Kluepfel, J. Lelieveld, M. Kanakidou, N. Mihalopoulos “*Seasonal NO₃ measurements in the Eastern Mediterranean’s atmosphere*”. Oral presentation in 19th Greek Chemical Symposium, Heraklion, Greece (2002).
15. Bardouki, H., H.Berresheim, J. Sciare,G. Kouvarakis, M.Vrekoussis, C. Economou, N. Mihalopoulos “*Gaseous (DMS, MSA, SO₂, H₂SO₄ and DMSO) and particulate (sulfate and methanesulfonate) sulfur species during summer*”. 19th Greek Chemical Symposium, Heraklion, Greece (2002).
16. Vrekoussis, M., N. Kalivitis, N. Mihalopoulos, M. Kanakidou, T. Kluepfel, J. Lelieveld, G. Chourdakis “*Factors controlling the diurnal variation of ozone*

- in the marine boundary layer of the Eastern Mediterranean during summertime.* Quadrennial Ozone Symposium, Kos, (2004 - Oral presentation).
17. Gerasopoulos, E., G. Kouvarakis, M. Vrekoussis, M. Kanakidou, N. Mihalopoulos, “*Ozone variability in the marine boundary layer of the Eastern Mediterranean- A statistical approach*”. Quadrennial Ozone Symposium, Kos, (2004).
 18. Balis, D., A. Papayannis, N. Kalivitis, G. Chourdakis, V. Amiridis, M. Vrekoussis, N. Mihalopoulos, M. Kanakidou, and G. Tsaknakis, “*Extinction of solar radiation over the east mediterranean under sahara dust influence*” 22nd Laser Lidar Conference, July 12 – 16, Matera, Italy (2004).
 19. Vrekoussis, M., N. Mihalopoulos, M. Kanakidou, P.J. Crutzen, J. Lelieveld, “*Seasonal variability of NO₃ in the eastern Mediterranean atmosphere-contribution to the oxidizing capacity of the atmosphere*”, 8th international global atmospheric chemistry conference, New Zealand, (2004).
 20. Kalivitis, N., M. Vrekoussis, G. Chourdakis, A. Xylouri, M. Kanakidou and N. Mihalopoulos “*Daily variability of the extinction of solar radiation by Sahara dust over the east Mediterranean*”; 8th international global atmospheric chemistry conference, New Zealand (2004).
 21. Balis, D., A. Papayannis, N. Kalivitis, G. Chourdakis, V. Amoiridis, M. Vrekoussis, N. Mihalopoulos, M. Kanakidou, G. Tsaknakis, “*Extinction of solar radiation over the east mediterranean under sahara dust influence*”, 8th international global atmospheric chemistry conference, New Zealand (2004).
 22. Liakakou,E., M. Vrekoussis, M.Koçac, N. Kubilay, N. Mihalopoulos, “*Long-term measurements of optical and chemical characteristics of aerosols in the eastern Mediterranean*, 8th international global atmospheric chemistry conference, New Zealand,(2004)-(προφορική παρουσίαση).
 23. Myriokefalitakis,S., M. Vrekoussis, N. Kalivitis, N. Mihalopoulos, M. Kanakidou “*Factors controlling the diurnal variation of ozone in the marine boundary*

layer of the Eastern Mediterranean during summertime”, First French-German summer school at Ile d’Oleron, -France (2004).

24. Gerasopoulos, E., G. Kouvarakis, M.Vrekoussis, M .Kanakidou and N. Mihalopoulos “*Analysis of ozone trends in the East Mediterranean*”, 1st International Conference of Air Pollution and Combustion, CAPAC, Ankara, Turkey (2005).
25. Vrekoussis, M., M. Kanakidou, H. Liakakou, N. Mihalopoulos, P. J. Crutzen, and J. Lelieveld “*Relative contribution of day time and night time chemistry to the formation of HNO₃ and particulate NO₃ in the polluted marine boundary layer of the East Mediterranean*”, 9th International Conference On Environmental Science And Technology 1st - 3rd September, Rhodes Island, Greece (2005) -(προφορική παρουσίαση).
26. Gerasopoulos, E., G. Kouvarakis, M. Vrekoussis, M. Kanakidou and N. Mihalopoulos, “*Analysis Of Ozone Trends In The East Mediterranean*” 9th International Conference On Environmental Science And Technology 1st - 3rd September, Rhodes Island, Greece (2005) (προφορική παρουσίαση).
27. Vrekoussis, M., Liakakou, H., Mihalopoulos, N., Crutzen P.J., Lelieveld J., and Kanakidou, M., “*Nighttime Chemical Formation of HNO₃ and NO₃ in the Eastern Mediterranean Region*”_Accent-Atmospheric Composition Change The European Network Of Excellence, Urbino, Italy September 12th-16th (2005).
28. Vrekoussis, M., Kanakidou, M., Myriokefalitakis, S., Kalivitis N., Kluepfel, T., Lelieveld, J., and Mihalopoulos, N., “*Diel and seasonal variation of the peroxy radicals at the Eastern Mediterranean boundary layer*”_Accent-Atmospheric Composition Change The European Network Of Excellence, Urbino, Italy September 12th-16th, (2005)-(προφορική παρουσίαση).
29. Gerasopoulos, E., Kouvarakis, G., Vrekoussis, M., Donoussis, C., Kanakidou, M. and Mihalopoulos N., “*Ozone production rates derived from 7-Year observations in the Eastern Mediterranean and modelling*”, Accent-Atmospheric Composition Change The European Network Of Excellence, Urbino, Italy September 12th-16th (2005).

30. Bohn, B., H. Berresheim, W. Bloss, L. Clapp, K. C. Clemitshaw, G. Corlett, M. Gillmann, D. E. Heard, I. A. Mbakwe, F. Meixner, N. Mihalopoulos, P. S. Monks, C. Plass-Dülmer, A. S. H. Prevot, S. Sanghavi, R. Schmitt, G. Stange and M. Vrekoussis “*Actinic flux / Photolysis Frequency Measurement Intercomparison, A contribution to WP 11: Quality assurance*”, Accent-Atmospheric Composition Change The European Network Of Excellence, Urbino, Italy September 12th-16th (2005).
31. Vrekoussis, M., Kanakidou, M., Lelieveld, J., Crutzen P.J, and Mihalopoulos, N., “*Differential optical absorption spectroscopy (DOAS): A tool for quantifying nitrate radicals in the atmosphere*” The 4th International Conference on Instrumental Methods of Analysis Modern Trends and Applications, October, Iraklion, Crete GREECE (2005).
32. Vrekoussis M, Liakakou H, Mihalopoulos N, Crutzen P.J, Lelieveld J, and Kanakidou Maria, *On the daytime and nighttime chemical formation of HNO₃ and NO₃⁻ in the eastern mediterranean region, Intergrated Land Ecosystem - Atmosphere Process study iLEAPS 21-26 Jan (2006 - accepted)*

CONFERENCE PROCEEDINGS:

3. Alegakis, AK., A.M Tsatsakis, M.Vrekoussis, M, I. Shtilman, M. Christakis-Hampsas, I.G. Vlachonikolis. “*Kinetics and isothermal adsorption of ochratoxin on new polymeric materials* 9th International Congress of Toxicology., Brisbane, Australia, TOXICOLOGY 164 (1-3): 173-174 Suppl. S JUL 8, (2001).
4. Gerasopoulos, E., G. Kouvarakis, M. Vrekoussis, M. Kanakidou, N. Mihalopoulos, “*Ozone variability in the marine boundary layer of the Eastern Mediterranean- A statistical approach*” Proceedings of the Quadrennial Ozone Symposium, 698-699, Kos, 1-8 June, (2004).
5. Vrekoussis, M., N. Kalivitis, N. Mihalopoulos, M. Kanakidou, T. Kluepfel, J. Lelieveld, G. Chourdakis, “*Factors controlling the diurnal variation of ozone in the marine boundary layer of the Eastern Mediterranean during summertime*”, Proceedings of the Quadrennial Ozone Symposium, 153-154, Kos, 1-8 June, (2004).

6. Vrekoussis, M., M. Kanakidou, H. Liakakou, N. Mihalopoulos, P. J. Crutzen, and J. Lelieveld “*Relative contribution of day time and night time chemistry to the formation of HNO₃ and particulate NO₃ in the polluted marine boundary layer of the East Mediterranean*”, 9th International Conference On Environmental Science And Technology, 1617-1620, 1st - 3rd September, Rhodes Island, Greece, (2005).
7. Gerasopoulos, E., G. Kouvarakis, M. Vrekoussis, M. Kanakidou and N. Mihalopoulos, “*Analysis Of Ozone Trends In The East Mediterranean*” 9th International Conference On Environmental Science And Technology, 485-490, 1st - 3rd September 2005, Rhodes Island, Greece, (2005).
8. Vrekoussis, M., Kanakidou, M., Myriokefalitakis, S., Kalivitis, N., Kluepfel, T., Lelieveld, J. and Mihalopoulos, N., “*Diel and seasonal variation of the peroxy radicals at the Eastern Mediterranean boundary layer*” Accent-Atmospheric Composition Change The European Network Of Excellence, Urbino, Italy September 12th-16th, 2005 (to be submitted).

SCHOLARSHIPS FOR CONFERENCE PARTICIPATION:

2002 - Funding from the International Global Atmospheric Chemistry Organization for conference participation and publication (Greece).

2004 - Funding from the International Global Atmospheric Chemistry Organization for conference participation and publication (New Zealand).

2005 - Funding from the Atmospheric Composition Change, the European Network of Excellence for conference participation and publication (Italy).

2005 - Funding from the IMA conference participation and publication (Greece).

OTHER SCHOLARSHIPS

-One year stipendium from the Alexander Von Humboldt foundation **(2006-2007)**.

-Scholarship-financial support from PENED, concerning a 3 year duration - national program held by the Greek Secretary of Research and Technology **(2002-2005)**.

-Scholarship from I.K.Y for excellent performance during the post-graduate studies (Ph.D courses – **2001**)

-Short term scientific scholarship (DAAD) for scientific research in Germany **(2000)**.

-Scholarship from the Member of Parliament Mr. M Drettakis. (This award is given to the student who graduates on time (in 4/4 years), having the highest grade in the university – **1999**).

-Three scholarships given by the national institution of scholarships (I.K.Y) for the excellent performance in undergraduate studies (**1995-1999**).

-Awards from the mayor, the municipality of Athens and the church (**1989-1995**).

LANGUAGE KNOWLEDGE:

Greek (mother tongue)

English (proficient - Proficiency)

French (good – Certificat)

German (poor)

OTHER ACTIVITIES

Two scale keyboards instrument diploma.

One scale instrumental keyboard diploma.

Tennis

Underwater fishing.

