

Πανεπιστήμιο Κρήτης
Τμήμα Χημείας
Επιστήμες και Μηχανική Περιβάλλοντος



Μεταπτυχιακό δίπλωμα ειδίκευσης
**Διαχρονικές και εποχιακές διακυμάνσεις θερμοκηπικών
αερίων στο Φινοκαλιά στην ανατολική Μεσόγειο**

Νικόλαος Γιαλεσάκης

Υπεύθυνη Καθηγήτρια: Μαρία Κανακίδου

Ηράκλειο, Νοέμβριος 2019

Εξεταστική επιτροπή

Κανακίδου Μαρία, Καθηγήτρια, Πανεπιστήμιο Κρήτης (επιβλέπουσα)

Μιχαλόπουλος Νικόλαος, Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Περγαντής Σπυρίδων, Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Κρήτης

University of Crete
Department of Chemistry
Environmental Sciences and Engineering



Master thesis

**Interannual and seasonal variability of greenhouse gases at
Finokalia station in the East Mediterranean.**

Nikolaos Gialesakis

Master thesis supervisor: Maria Kanakidou

Heraklion, November 2019

Examining Committee

Kanakidou Maria, Professor, University of Crete (supervisor)

Mihalopoulos Nikolaos, Professor, University of Crete

Pergantis Spyridon, Professor, University of Crete.

Βιογραφικό

Προσωπικά στοιχεία:

Όνοματεπώνυμο: Νικόλαος Γιαλεσάκης

Ημερομηνία γέννησης: 27 Ιανουαρίου 1992

Τόπος γέννησης: Αθήνα, Ελλάδα.

Τόπος κατοικίας: Μεγάλου Βασιλείου 28, Ηράκλειο

Τηλέφωνο: 2810243306 - 6984155164

E-mail: g.nikos92@gmail.com

Εκπαίδευση:

- 2016: Πτυχίο Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης (Λίαν Καλώς 6.60)
- 2007: Πτυχίο αγγλικών lower, Πανεπιστήμιο Cambridge
- 2007: Πτυχίο αγγλικών lower, Πανεπιστήμιο Michigan
- 2007: Πτυχίο γερμανικών Zertifikat B1, Ινστιτούτο Goethe

Υπολογιστική εμπειρία:

- Γνώση διαχείρισης Microsoft Windows, Linux
- Γνώση χρήσης Microsoft Office, Origin, Adobe Photoshop
- Γνώση προγραμματισμού σε Fortran, Python

Ερευνητική εμπειρία:

2016: Διπλωματική εργασία στον τομέα της φυσικοχημείας στο Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας. Τίτλος: «Προσδιορισμός αναλογίας Mg-Ca σε ασβεστίτικα ορυκτά και υδατικά διαλύματα με φασματοσκοπία πλάσματος επαγόμενου από λέιζερ (LIBS). Ανάπτυξη μεθοδολογίας» υπό την επίβλεψη του καθηγητή Δημήτριου Άγγλου.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω το πανεπιστήμιο Κρήτης που με δέχτηκε ως μεταπτυχιακό φοιτητή καθώς και το εργαστήριο περιβαλλοντικών χημικών διεργασιών για τη δυνατότητα να μελετήσω θέματα που απασχολούν την παγκόσμια κοινότητα.

Έπειτα θα ήθελα να ευχαριστήσω την τριμελή μου επιτροπή που δέχτηκαν να αναλάβουν αυτή την εργασία και ήταν πάντα πρόθυμοι να βοηθήσουν στα προβλήματα που εμφανίστηκαν κατά τη διάρκεια της εργασίας. Το μεγαλύτερο ευχαριστώ είναι για την επιβλέπουσα καθηγήτρια μου, καθηγήτρια Μαρία Κανακίδου αρχικά για την μεγάλη ευκαιρία που μου έδωσε να εργαστώ στο εργαστήριό της και έπειτα για τη συνεχή στήριξή της σε όλες τις δύσκολες καταστάσεις που εμφανίστηκαν τόσο εντός εργαστηρίου όσο και εκτός αυτού.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στους Δρ. Γεώργιο Κουβαράκη, Δρ. Νικόλαο Καλυβίτη και Δρ. Γεώργιο Φανουργάκη για την πολύτιμη βοήθεια που μου πρόσφεραν όπως και τα υπόλοιπα άτομα του εργαστηρίου για την όμορφη συνεργασία και το ευχάριστο περιβάλλον.

Τέλος θέλω να ευχαριστήσω την οικογένεια που άφησα στην Αθήνα αλλά και την οικογένεια που βρήκα εδώ για τη συνεχή στήριξη και βοήθεια που μου παρείχαν όλα αυτά τα χρόνια.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η υπερθέρμανση του πλανήτη από την αύξηση των θερμοκηπικών αερίων, αποτελεί σημαντικό πρόβλημα τα τελευταία χρόνια. Οι συγκεντρώσεις τους αυξάνονται ραγδαία και καθοριστική επίδραση έχουν οι ανθρωπίνες δραστηριότητες. Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε μελέτη της ετήσιας και ημερήσιας διακύμανσης των θερμοκηπικών αερίων CO₂, CH₄, O₃ και του CO στην περιοχή της Μεσογείου από μετρήσεις που έγιναν στο σταθμό του Φινοκαλιά Κρήτης.

Τα επίπεδα του CO₂ κυμαίνονται από 392.7 έως 414.7 ppm, με μέσο όρο στα 405.1 ± 5.8 ppm για το διάστημα 06/2014-12/2018. Η ετήσια διακύμανση έδειξε μία αύξηση της τάξης των 2.6 ppm/yr για το διάστημα 2015-2018. Η εποχιακή διακύμανση δείχνει μέγιστες τιμές το χειμώνα και το φθινόπωρο και ελάχιστες την άνοιξη και το καλοκαίρι, ενώ δεν υπάρχει σημαντική ημερήσια διακύμανση.

Για το CH₄ ο μέσος όρος είναι στα 1929.2 ± 13.6 ppb και τα επίπεδα του κυμαίνονται από 1899.4 έως 1955.3 ppb για το διάστημα 06/2014-12/2018. Η μελέτη της ετήσιας διακύμανσης έδειξε μία αύξηση ίση με 7.1 ppb/yr για το διάστημα 2015-2018. Η εποχιακή διακύμανση δεν είναι έντονη αλλά παρατηρούνται υψηλότερες τιμές το καλοκαίρι και χαμηλότερες το χειμώνα. Η ημερήσια διακύμανση δεν είναι σημαντική.

Το CO κυμαίνεται από 90.5 έως 149.3 ppb με μέση τιμή στα 120.1 ± 14.9 ppb για το διάστημα 06/2014-12/2018. Η ετήσια διακύμανση για το μονοξείδιο του άνθρακα έδειξε μία μείωση της τάξης των 5 ppb/yr για το διάστημα 2015-2018. Η εποχιακή διακύμανση δείχνει μέγιστες τιμές το χειμώνα και ελάχιστες το καλοκαίρι. Η ημερήσια διακύμανση είναι πολύ μικρή και δε θεωρείται σημαντική.

Το O₃ έχει μέση τιμή ίση με 48.9 ± 6.7 ppb και οι τιμές του κυμαίνονται από τα 36.9 έως τα 62.9 ppb για το διάστημα 01/2014-12/2018. Λόγω του μικρού χρόνου ζωής στην ατμόσφαιρα δεν υπάρχει ξεκάθαρη τάση συμπεριφοράς της συγκέντρωσής του. Η εποχιακή διακύμανση δείχνει μέγιστες τιμές το καλοκαίρι και ελάχιστες το χειμώνα. Η ημερήσια διακύμανση είναι ελάχιστη και δε θεωρείται σημαντική.

Για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων, πραγματοποιήθηκε σύγκριση με μετρήσεις σταθμών από όλο τον κόσμο καθώς και προσπάθεια συσχέτισης με παράγοντες που επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις των θερμοκηπικών αερίων που μελετήθηκαν. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν η μέθοδος της πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης και το μοντέλο ρετροπορειών αερίων μαζών HYSPLIT του δικτύου NOAA.

SUMMARY

Global warming caused by rising greenhouse gases has been a major problem in recent years. Greenhouse gases concentrations increase rapidly and human activities have a decisive influence. In the present study, the annual and diurnal variation of CO₂, CH₄, O₃ and CO greenhouse gases in the Mediterranean region was measured at Finokalia station on Crete.

CO₂ levels range from 392.7 to 414.7 ppm, with an average of 405.1 ± 5.8 ppm for the period 06/2014-12/2018. The annual variation showed an increase of 2.6 ppm/yr for the period 2015-2018. Seasonal variation shows maximum values in winter and autumn and minimum values in spring and summer, with no significant diurnal variation.

For CH₄ the average is at 1929.2 ± 13.6 ppb and its levels range from 1899.4 to 1955.3 ppb for the period 06/2014-12/2018. The annual fluctuation study showed an increase of 7.1 ppb yr for the period 2015-2018. Seasonal variation is not strong but higher values are observed in summer and lower in winter. Diurnal variation is not significant.

CO ranges from 90.5 to 149.3 ppb with an average value of 120.1 ± 14.9 ppb for the period 06/2014-12/2018. The annual variation for carbon monoxide showed a decrease of 5 ppb / yr for the period 2015-2018. Seasonal variation shows maximum values in winter and minimum values in summer. Daily variation is very small and is not considered significant.

O₃ has an average value of 48.9 ± 6.7 ppb and ranges from 36.9 to 62.9 ppb for the period 01 / 2014-12 / 2018. Due to the short life span in the atmosphere there is no clear behavioral trend of its concentration. Seasonal variation shows maximum values in summer and minimum values in winter. Daily variation is minimal and is not considered significant.

For the interpretation of the results, a comparison was made with measurements at monitoring stations around the world. In addition, factor analysis has been performed to correlate the concentrations of the studied greenhouse gases with factors that are driving their variability. For this purpose, multiple linear regression and the HYSPLIT model of NOAA network that computes air mass back trajectories were used.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	10
1.1 Φαινόμενο του θερμοκηπίου.....	10
1.2. Κύκλος του άνθρακα	11
1.3. Διοξείδιο του άνθρακα.....	12
1.4. Μεθάνιο – CH ₄	15
1.5. Μονοξείδιο του άνθρακα - CO	17
1.6. Όζον – O ₃	18
2. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ.....	21
2.1. Επιφανειακές μετρήσεις	21
2.1.1. Περιβαλλοντικός σταθμός στο Φινοκαλιά.....	21
2.1.2. Άλλοι περιβαλλοντικοί σταθμοί.....	22
2.1.3. Μεθοδολογία μέτρησης συγκεντρώσεων θερμοκηπικών αερίων	25
2.2. Μεθοδολογία στατιστικών αποτελεσμάτων.....	29
2.2.1. Συγκεντρωτικός πίνακας	29
2.2.2. T-test.....	29
2.2.3. Πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση (Multiple Linear Regression).....	29
2.2.4. Μέθοδος για την αφαίρεση της εποχιακής διακύμανσης.....	30
3. ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ	33
3.1. Διοξείδιο του άνθρακα.....	33
3.1.1. Ετήσια μεταβλητότητα	33
3.1.2. Ημερήσια διακύμανση	36
3.1.3. Πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση	36
3.2. Μεθάνιο	39
3.2.1. Ετήσια διακύμανση	39
3.2.2. Ημερήσια διακύμανση	46
3.2.3. Πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση	47
3.3. Μονοξείδιο του άνθρακα.....	48
3.3.1. Ετήσια διακύμανση	49
3.3.2. Ημερήσια διακύμανση	55
3.3.3. Πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση	57
3.4. Όζον.....	59
3.4.1. Ετήσια διακύμανση	59
3.4.2. Ημερήσια διακύμανση	61
3.4.3. Πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση	62

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ	65
5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	68
6. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ	71

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Φαινόμενο του θερμοκηπίου

Η γη δέχεται ακτινοβολία από τον ήλιο ίση με 1368 W/m^2 . Περίπου 30% από την ακτινοβολία αυτή επιστρέφει στο διάστημα λόγω της ανακλαστικότητας του συστήματος γη-ατμόσφαιρα (συντελεστής albedo = 0.3).

Ο νόμος του Stefan-Boltzmann ($E=\sigma T^4$) συνδέει τη θερμοκρασία ενός σώματος με την ενέργεια που δέχεται (σε διατομή κάθετη στη διεύθυνση της ακτινοβολίας), όπου σ είναι η σταθερά του Boltzmann, ίση με $5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{ K}^{-4}$.

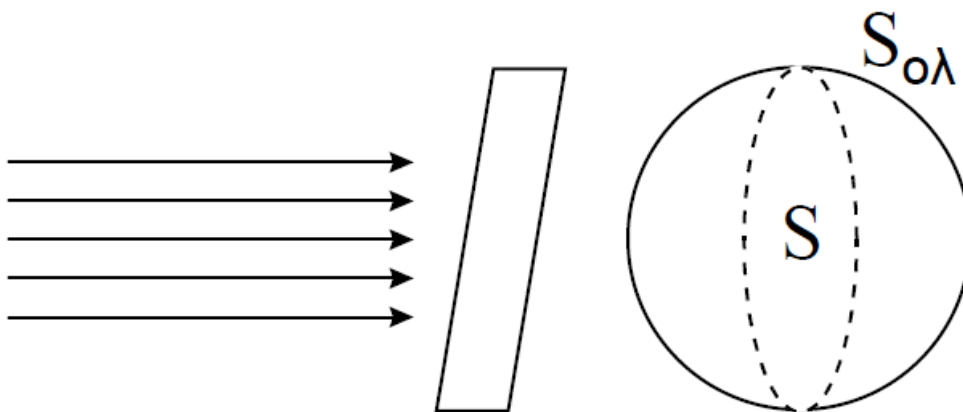
Επομένως:

$$E_{\eta\lambda} (1-\alpha) = \sigma T_1^4, \alpha = \text{Albedo}$$

$$\frac{1368}{4} (1 - 0.3) = \sigma T_1^4$$

$$4 = \frac{4\pi R^2}{\pi R^2} = \frac{S_{\text{ολ}}}{S}$$

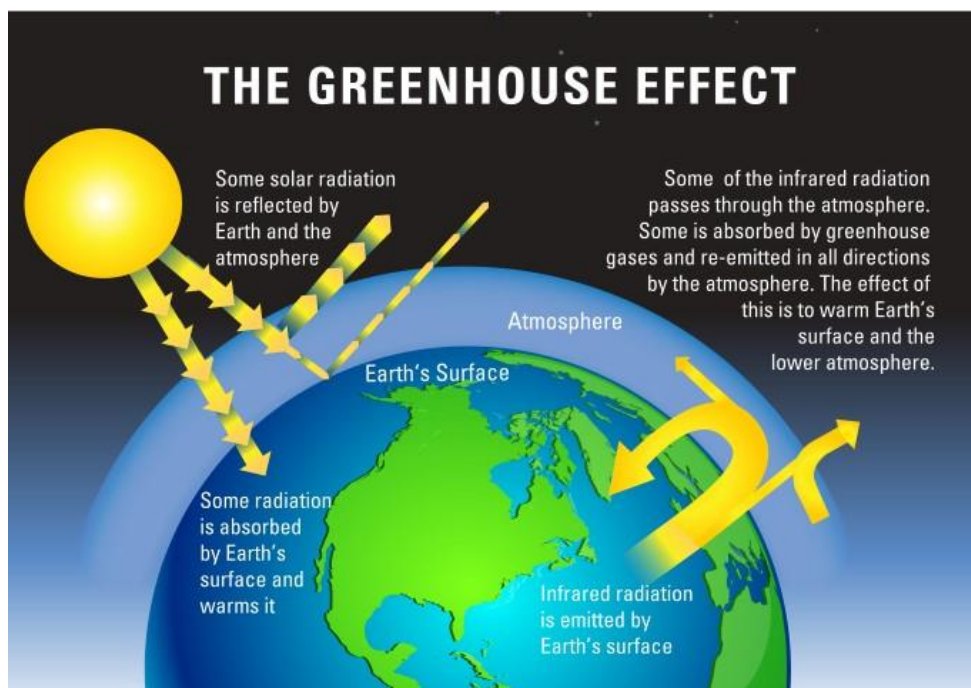
$$T_1 = 255^{\circ} \text{ K } (-18^{\circ} \text{ C})$$



Με βάση το παραπάνω ισοζύγιο, η μέση θερμοκρασία της γης θα ήταν -18° C και δε θα επέτρεπε ζωή στον πλανήτη. Όμως η παρατηρούμενη μέση θερμοκρασία είναι 15° C (288° K) και αυτό οφείλεται στο ότι το σύστημα γη-ατμόσφαιρα, δεσμεύει μέρος της εκπεμπόμενης από τη γη υπέρυθρης ακτινοβολίας, δημιουργώντας το φαινόμενο του θερμοκηπίου (Εικόνα 1.1). Αυτή η απορρόφηση οφείλεται σε μόρια που εμφανίζουν διπολική ροπή όπως το CO_2 , H_2O , CH_4 , N_2O , O_3 και χλωροφθοράνθρακες (CFC) και ονομάζονται θερμοκηπικά αέρια. Στα φυσικά επίπεδα των θερμοκηπικών αερίων, η δράση τους (φυσικό φαινόμενο του θερμοκηπίου) είναι ευεργετική για τη ζωή του πλανήτη.

Όμως λόγω των ανθρώπινων δραστηριοτήτων, (καύσεις ορυκτών καυσίμων, γεωργία, αποχέρωση εδαφών), οι συγκεντρώσεις των θερμοκηπικών αερίων αυξάνονται

ραγδαία και προκαλούν ενίσχυση στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και κατά συνέπεια, επιπλέον αύξηση της θερμοκρασίας.



Εικόνα 1.1. Το ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας και το φαινόμενο του θερμοκηπίου (www.royalsociety.org)

1.2. Κύκλος του άνθρακα

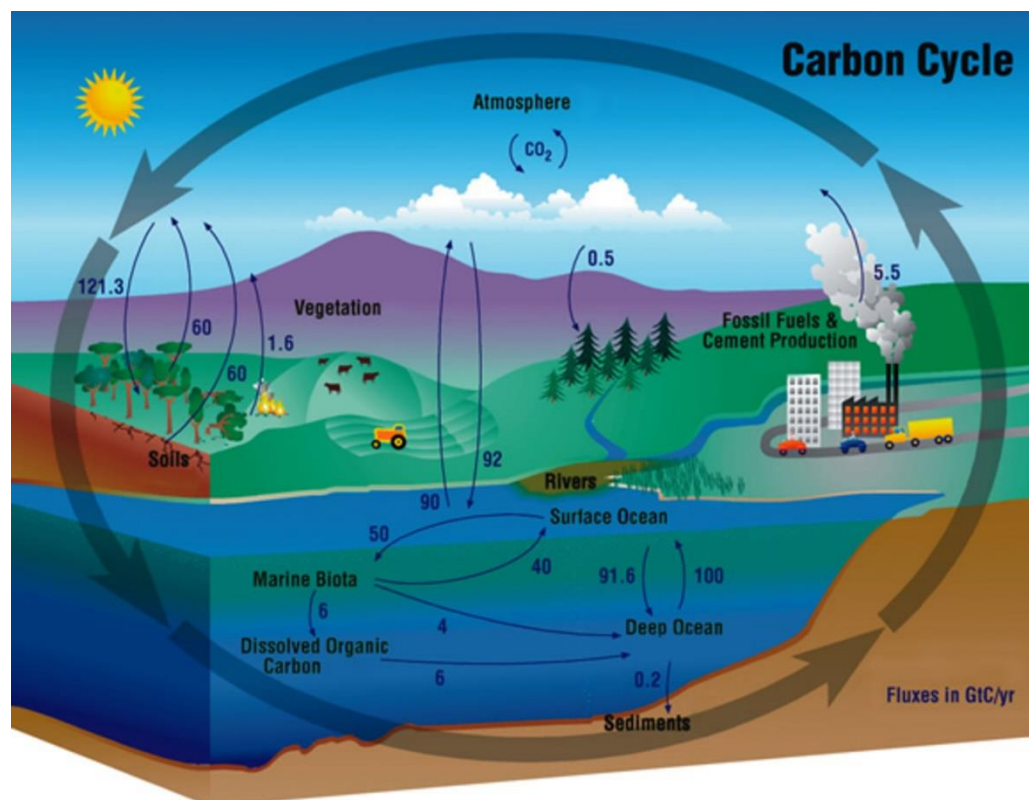
Στη Γη υπάρχουν μεγάλες ποσότητες άνθρακα οι οποίες ανακυκλώνονται μεταξύ των διάφορων αποθηκών του, δημιουργώντας τον κύκλο του άνθρακα. Οι βασικές διεργασίες που συμμετέχουν στο βιογεωχημικό κύκλο του άνθρακα, είναι η φωτοσύνθεση και η αναπνοή των φυτών, τόσο στην ξηρά όσο και στη θάλασσα (φυτοπλαγκτόν, βιολογική αντλία άνθρακα), αλλά και η δέσμευσή του στη θάλασσα με το σχηματισμό αλάτων (αντλία αλατότητας) (Εικόνα 1.2). Παράλληλα η εντεινόμενη χρήση ορυκτών καυσίμων λόγω των αυξανόμενων ενεργειακών αναγκών είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση των εκπομπών και συνεπώς και της συγκέντρωσης CO₂ στην ατμόσφαιρα. Οι μορφές του άνθρακα που συμμετέχουν στο βιογεωχημικό του κύκλο είναι:

- Ο ανόργανος άνθρακας με τη μορφή πετρωμάτων.
- Ο οργανικός άνθρακας που βρίσκεται στον οργανικό ιστό των οργανισμών.
- Ο άνθρακας της ατμόσφαιρας, κυρίως με τη μορφή των αερίων CO₂, CH₄ και CO αλλά και μη μεθανικών οργανικών πτητικών ενώσεων (NMVOC).

Ο άνθρακας στις παραπάνω μορφές εμφανίζεται σε διάφορα τμήματα του πλανήτη όπως:

- σε πετρώματα, κυρίως με τη μορφή ανθρακικού ασβεστίου,
- σε επιφανειακά και υπόγεια νερά, ωκεανούς,
- στο έδαφος,
- στην ατμόσφαιρα (κυρίως στη μορφή του διοξειδίου του άνθρακα),
- στη χλωρίδα, την πανίδα και τους μικροοργανισμούς.

Οι κύριες διαδρομές στον κύκλο του άνθρακα είναι η εναπόθεση του CO₂ από την ατμόσφαιρα στον ωκεανό, οι εκπομπές από τον ωκεανό προς την ατμόσφαιρα, η φωτοσύνθεση κατά την οποία καταναλώνεται CO₂ από την ατμόσφαιρα, η αναπνοή κατά την οποία παράγεται CO₂ και η καύση ορυκτών καυσίμων και βιομάζας κατά την οποία επίσης παράγεται CO₂.

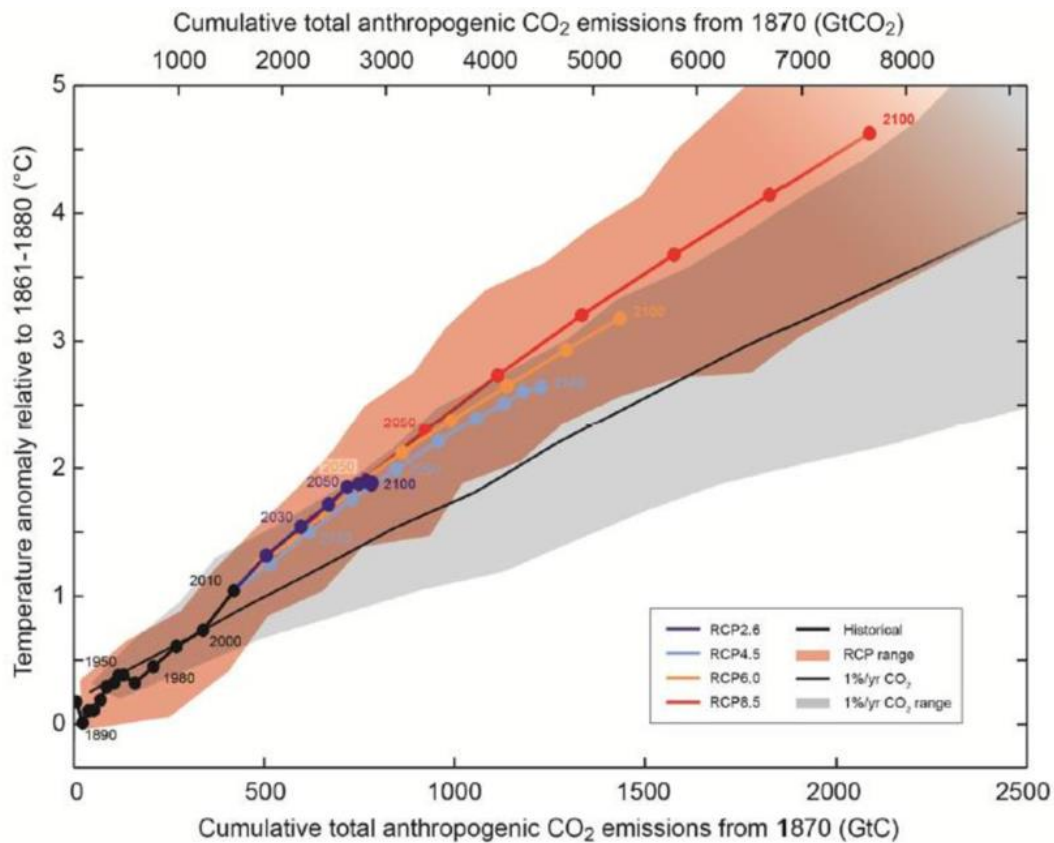


Εικόνα 1.2. Ο βιογεωχημικός κύκλος του άνθρακα. Τα βέλη δείχνουν ροές άνθρακα σε GtC/yr (airs.jpl.nasa.gov).

1.3. Διοξείδιο του άνθρακα

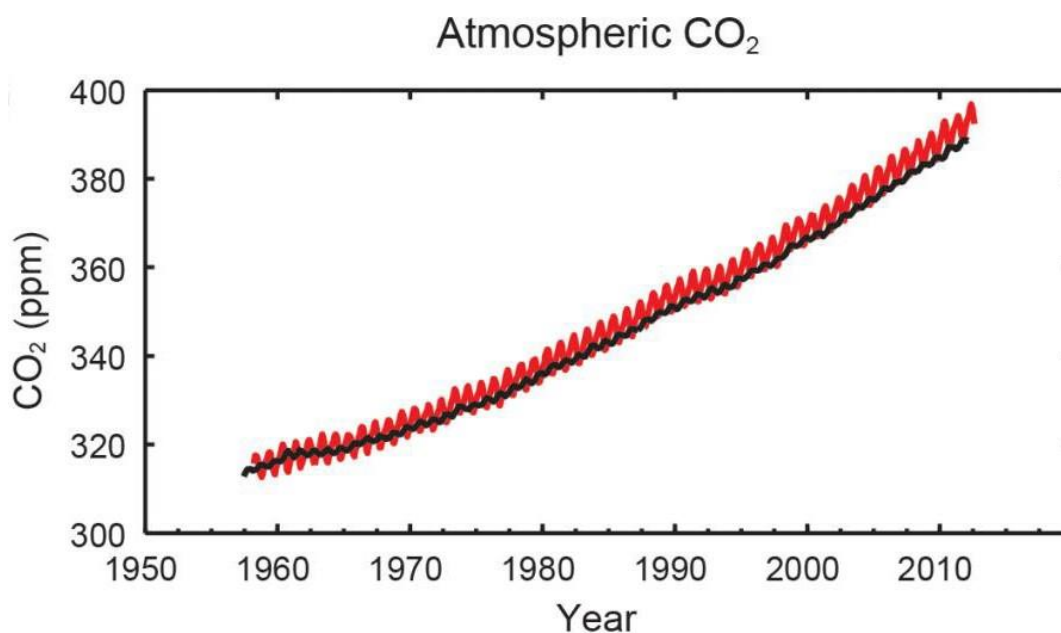
Το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) είναι ο κυριότερος συντελεστής του φαινομένου του θερμοκηπίου. Είναι μια χημική ένωση που αποτελείται από ένα άτομο άνθρακα ενωμένο ομοιοπολικά με δύο διπλούς δεσμούς με δύο άτομα οξυγόνου. Είναι ένα άχρωμο και άοσμο αέριο σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, το οποίο απορροφά την ακτινοβολία στην υπέρυθρη και εγγύς υπέρυθρη περιοχή του φάσματος (πχ. 13.1 μm-16.7 μm με μέγιστη απορρόφηση γύρω στα 15 μm).

Στη Γη υπάρχουν πεπερασμένες ποσότητες άνθρακα, οι οποίες ανακυκλώνονται με τον κύκλο του άνθρακα που προαναφέρθηκε. Το CO₂ αποτελεί υποπροϊόν όλων των καύσεων ορυκτών καυσίμων (κάρβουνου, πετρελαίου, φυσικού αερίου και βενζίνης) αλλά και του ξύλου. Μεγάλες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα εκπέμπονται από τα ηφαίστεια, τις θερμές πηγές αλλά και από τη διάλυση των ανθρακικών πετρωμάτων. Τα κυριότερα ανθρακικά ορυκτά είναι οι διάφορες ποικιλίες του ανθρακικού ασβεστίου (CaCO₃) όπως οι ασβεστόλιθοι και το μάρμαρο. Παράγεται ακόμα κατά την αποσύνθεση των οργανικών ουσιών και κατά την αναπνοή των φυτών και των ζώων.



Εικόνα 1.3. Συσσωρευτικές συνολικές ανθρωπογενείς εκπομπές του CO₂ από το 1870 σε GtC (IPCC, 2013)

Οι ανθρώπινες δραστηριότητες, όπως η καύση των ορυκτών καυσίμων, η παραγωγή τσιμέντου και η αποψίλωση των δασών (Εικόνα 1.3) έχουν προκαλέσει ραγδαία αύξηση της ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης του CO₂. Πριν από τη βιομηχανική επανάσταση, η παγκόσμια συγκέντρωση CO₂ ήταν στα 280 ppm, ενώ τα τελευταία χρόνια έχει ξεπεράσει τα 400 ppm (Εικόνα 1.4). Ο ρυθμός αύξησης του CO₂ συνεχίζει να ανεβαίνει ραγδαία καθώς από 0,7 ppm το χρόνο στα τέλη του 1950 έχει φτάσει στα 2,1 ppm το χρόνο.



Εικόνα 1.4. Αύξηση του ατμοσφαιρικού CO₂ στη Μαuna Loa ((19°32'N, 155°34'W – κόκκινο) και στο Νότιο Πόλο (89°59'S, 24°48'W – μαύρο) από το 1958 (IPCC, 2013).

Οι κυριότεροι μηχανισμοί απορρόφησης του CO₂ είναι η φωτοσύνθεση από τους φωτοσυνθετικούς οργανισμούς και η διάλυσή του στους ωκεανούς, που προκαλεί και όξυνση των επιφανειακών νερών των ωκεανών.

Κατά τη φωτοσύνθεση το νερό διαλύει και μεταφέρει το CO₂ μέχρι τα κύτταρα και τους χλωροπλάστες των φύλλων. Εκεί, με την ενέργεια του φωτός που απορροφούν οι φωτοδευσμειτικές ουσίες όπως η χλωροφύλλη, η ξανθοφύλλη και η φυκοκυανίνη, το νερό διασπάται στα στοιχεία του. Το οξυγόνο απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα, ενώ το ατομικό υδρογόνο δεσμεύεται από διάφορα ένζυμα. Με τη βοήθεια αυτών των ενζύμων, το υδρογόνο οδηγείται στις αντιδράσεις με το CO₂. Στο δεύτερο αυτό στάδιο, δεν απαιτείται ηλιακή ενέργεια και η βασική ουσία που παράγεται είναι η γλυκόζη. Εκτός από τα πράσινα φυτά και τα περισσότερα φύκη υπάρχουν και άλλοι οργανισμοί που είναι ικανοί να φωτοσυνθέτουν, όπως μερικά χρωμιστά τα οποία ανήκουν στο βασίλειο των Πρώτιστων. Πρόκειται για ευκαρυωτικούς οργανισμούς που διαθέτουν χλωροπλάστες και συνεπώς την ικανότητα να φωτοσυνθέτουν. Επίσης υπάρχουν ορισμένα βακτήρια όπως τα σιδηροβακτήρια και τα θειοβακτήρια τα οποία είναι ικανά να δεσμεύουν το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας και να συνθέτουν οργανικές ουσίες.

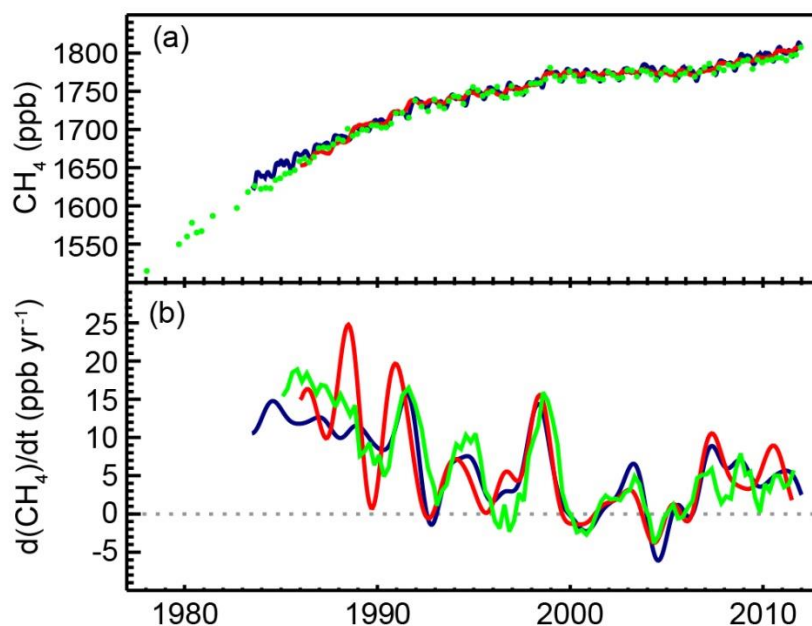
Στους ωκεανούς, η ανταλλαγή διοξειδίου του άνθρακα ελέγχεται κατά ένα μεγάλο μέρος από τη θερμοκρασία της επιφάνειας της θάλασσας, τα ρεύματα και τις βιολογικές διεργασίες της φωτοσύνθεσης και της αναπνοής. Το διοξείδιο του άνθρακα μπορεί εύκολα να διαλυθεί στον ωκεανό και να παραμείνει είτε στη μορφή HCO_3^- είτε στη μορφή CO_3^{2-} . Το ποσοστό διοξειδίου του άνθρακα που μπορεί να αποθηκεύσει ο ωκεανός, εξαρτάται από την ωκεάνια θερμοκρασία του νερού και το ποσό του διοξειδίου του άνθρακα που είναι ήδη παρόν. Οι χαμηλές θερμοκρασίες ευνοούν τη λήψη διοξειδίου του άνθρακα από την ατμόσφαιρα, ενώ οι θερμές θερμοκρασίες μπορούν να αναγκάσουν την επιφάνεια να απελευθερώσει το διοξείδιο του άνθρακα. Τα κύρια προς τα κάτω ρεύματα, που εμφανίζονται πέρα από το βόρειο Ατλαντικό, απορροφούν το διοξείδιο του άνθρακα και το

μεταφέρουν στο βαθύ ωκεανό. Τα ανοδικά κινούμενα ρεύματα στους τροπικούς κύκλους, μεταφέρουν το διοξείδιο του άνθρακα επάνω από το βάθος και το απελευθερώνουν στην ατμόσφαιρα.

Η έμβια ύλη στον ωκεανό καταναλώνει αλλά και απελευθερώνει τεράστιες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα. Η φωτοσύνθεση του φυτοπλαγκτού επιφέρει αύξηση της απορρόφησης ατμοσφαιρικού CO₂. Χαρακτηριστικά έχουμε κατά 150 – 200 ppb χαμηλότερες συγκεντρώσεις ατμοσφαιρικού CO₂ από ότι αν δεν υπήρχε το φυτοπλαγκτόν. Η φωτοσύνθεση πραγματοποιείται στο στρώμα ανάμειξης ή θερμοκλινές που ξεχωρίζει τα επιφανειακά από τα βαθιά νερά.

1.4. Μεθάνιο – CH₄

Το δεύτερο πιο σημαντικό αέριο που είναι υπεύθυνο για το φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι το μεθάνιο (CH₄). Αν και υπάρχει σε μικρότερες ποσότητες στην ατμόσφαιρα από το διοξείδιο του άνθρακα, απορροφά μεγαλύτερη ποσότητα ακτινοβολίας. Είναι το απλούστερο αλκάνιο και αποτελείται από ένα άτομο άνθρακα ενωμένο ομοιοπολικά με τέσσερις απλούς δεσμούς με τέσσερα άτομα υδρογόνου. Ο χρόνος ζωής του στην ατμόσφαιρα κυμαίνεται από 9-12 χρόνια. Οι συγκεντρώσεις του αυξάνονταν με ρυθμό της τάξης των 10-20 ppb/yr το 1980-1990, σταθεροποιήθηκαν γύρω στο 2000 και πρόσφατα αυξάνουν πάλι με ρυθμό περίπου 5 ppbv/yr (Εικόνα 1.5).



Εικόνα 1.5. (a). Μέση παγκόσμια συγκέντρωση του ατμοσφαιρικού μεθανίου (CH₄ dry-air mole fractions) από UCL (πράσινο: τέσσερις τιμές το χρόνο εκτός από πριν το 1984, όταν είναι μικρότερης και μεταβαλλόμενης συχνότητας), AGAGE (κόκκινο, μηνιαίες τιμές) και NOAA/ESRL/GMD (μπλε: σχεδόν εβδομαδιαίες τιμές). (b). Στιγμιαίοι ρυθμοί αύξησης παγκόσμιας μέσης ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης του CH₄ (Χρώματα όπως το (a)). (IPCC 2013, Κεφάλαιο 2).

Οι πηγές εκπομπής μεθανίου στην ατμόσφαιρα ποικίλουν και διακρίνονται σε ανθρωπογενείς και φυσικές πηγές. Οι εκπομπές μεθανίου από φυσικές πηγές καθορίζονται κυρίως από μετεωρολογικούς παράγοντες όπως η θερμοκρασία και οι κατακρημνίσεις. Φυσικές πηγές αποτελούν οι εξής:

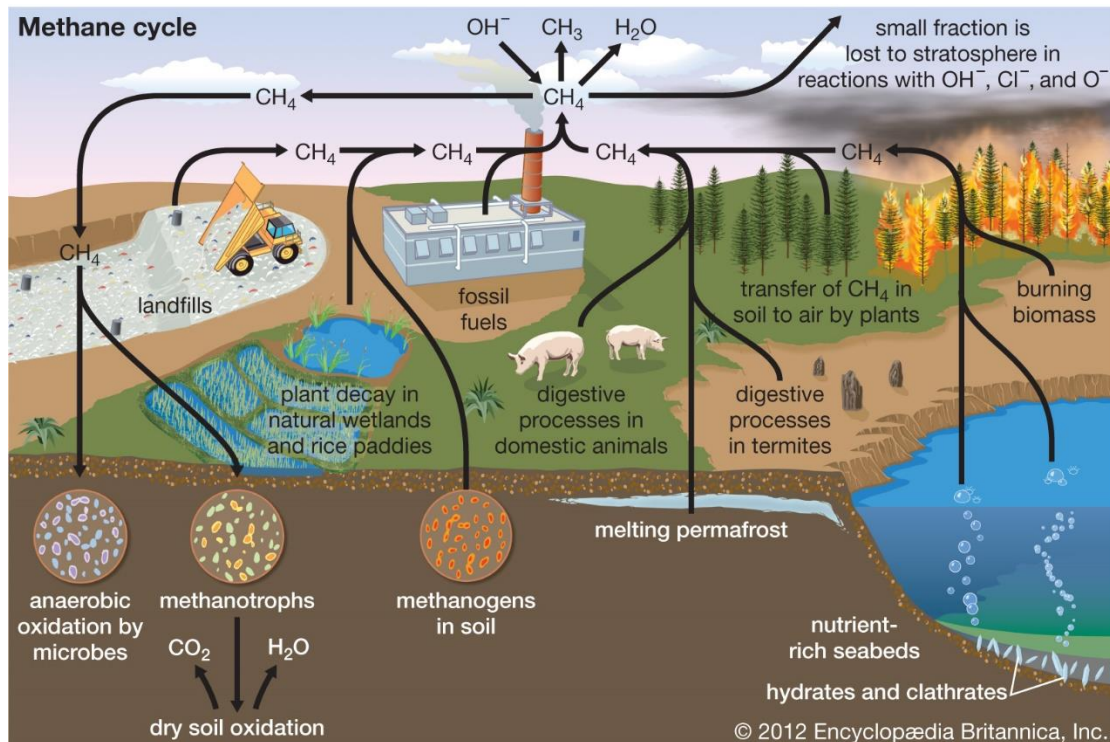
- Οι υδρότοποι (έλη, λίμνες) είναι οι φυσικοί βιότοποι των μεθανογόνων βακτηρίων, τα οποία παράγουν μεθάνιο κατά την αποσύνθεση οργανικής ύλης κάτω από ανοξικές συνθήκες.
- Οι τερμίτες οι οποίοι παράγουν μεθάνιο ως φυσικό προϊόν του πεπτικού συστήματος.
- Οι ωκεανοί, λόγω των αναερόβιων πεπτικών διεργασιών των θαλάσσιων οργανισμών.
- Το permafrost, το οποίο πρόκειται για μεγάλες επιφάνειες παγωμένου εδάφους και υπεδάφους στο οποίο βρίσκονται αποθηκευμένες μεγάλες ποσότητες οργανικής ύλης και κατά το λιώσιμο του πάγου απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα με τη μορφή μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα.
- Οι υπεδάφιοι και υποθαλάσσιοι υδρίτες μεθανίου, οι οποίοι αποτελούνται από μεθάνιο παγιδευμένο σε μία κρυσταλλική δομή νερού παρόμοια με αυτή του πάγου. Δημιουργούνται σε συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης και η μεταβολή τους προκαλεί διάσπαση της δομής των υδριτών και απελευθέρωση του μεθανίου.

Μεγάλες ποσότητες μεθανίου παράγονται από τις αγροτικές (κτηνοτροφία, καλλιέργειες) και τις βιομηχανικές δραστηριότητες του ανθρώπου. Οι κυριότερες ανθρωπογενείς πηγές είναι:

- Οι χώροι υγειονομικής ταφής, οι οποίοι παρέχουν ιδανικό περιβάλλον σε μεθανογόνα βακτήρια με μεγάλες ποσότητες οργανικής ύλης και αναερόβιες συνθήκες.
- Το φυσικό αέριο, του οποίου το μεθάνιο αποτελεί το κύριο συστατικό. Απώλειες φυσικού αερίου αναπόφευκτα συμβαίνουν κατά την παραγωγή, επεξεργασία, αποθήκευση και μεταφορά του.
- Το πεπτικό σύστημα των ζώων, κυρίως των βοοειδών.
- Τα ανθρακωρυχεία, όπου κατά τις εργασίες εξόρυξης άνθρακα από υπόγεια ή επιφανειακά κοιτάσματα, εκλύεται παγιδευμένο μεθάνιο.
- Η διαχείριση ζωικών λιπασμάτων (κοπριά), όπου κατά την αναερόβια αποσύνθεση του οργανικού υλικού της κοπριάς, σε μέρη επεξεργασίας υγρής σε δεξαμενές ή τεχνητές λίμνες, εκλύονται σημαντικά ποσά μεθανίου.
- Η επεξεργασία λυμάτων. Οι μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων απομακρύνουν τη διαλυτή οργανική ύλη, αιωρούμενα συστατικά, παθογόνους οργανισμούς και χημικούς ρυπαντές από τα αστικά και βιομηχανικά απόβλητα. Σε περιπτώσεις ανεπαρκούς οξυγόνωσης κατά τη διαδικασία εκλύεται μεθάνιο.
- Η παραγωγή και η επεξεργασία του πετρελαίου. Οι εργασίες αναζήτησης και άντλησης πετρελαίου συχνά συνδέονται με έκλυση φυσικού αερίου. Μεθάνιο εκλύεται και κατά τις διεργασίες διύλισης του ακάθαρτου πετρελαίου, όπως και κατά τη μεταφορά και αποθήκευσή του.
- Οι καλλιέργειες ρυζιού (ορυζώνες) που αποτελούν μία ιδιαίτερα σημαντική πηγή μεθανίου, καθώς οι οργανική ύλη του εδάφους αποσυντίθεται χωρίς αρκετό οξυγόνο.

Η κύρια πηγή κατανάλωσης του μεθανίου είναι η οξείδωση από ρίζες ΟΗ⁺ σε ποσοστό 90%. Επιπλέον πηγές κατανάλωσης αποτελούν τα μεθανοτροφικά βακτήρια, τα οποία σε έδαφος πλούσιο οξυγόνο μετατρέπουν το μεθάνιο σε φορμαλδεΰδη (4%), οι

αντιδράσεις με ρίζες Cl^- και O^- στη στρατόσφαιρα (3%) καθώς και αντιδράσεις με ρίζες Cl^- από τη θάλασσα (3%).



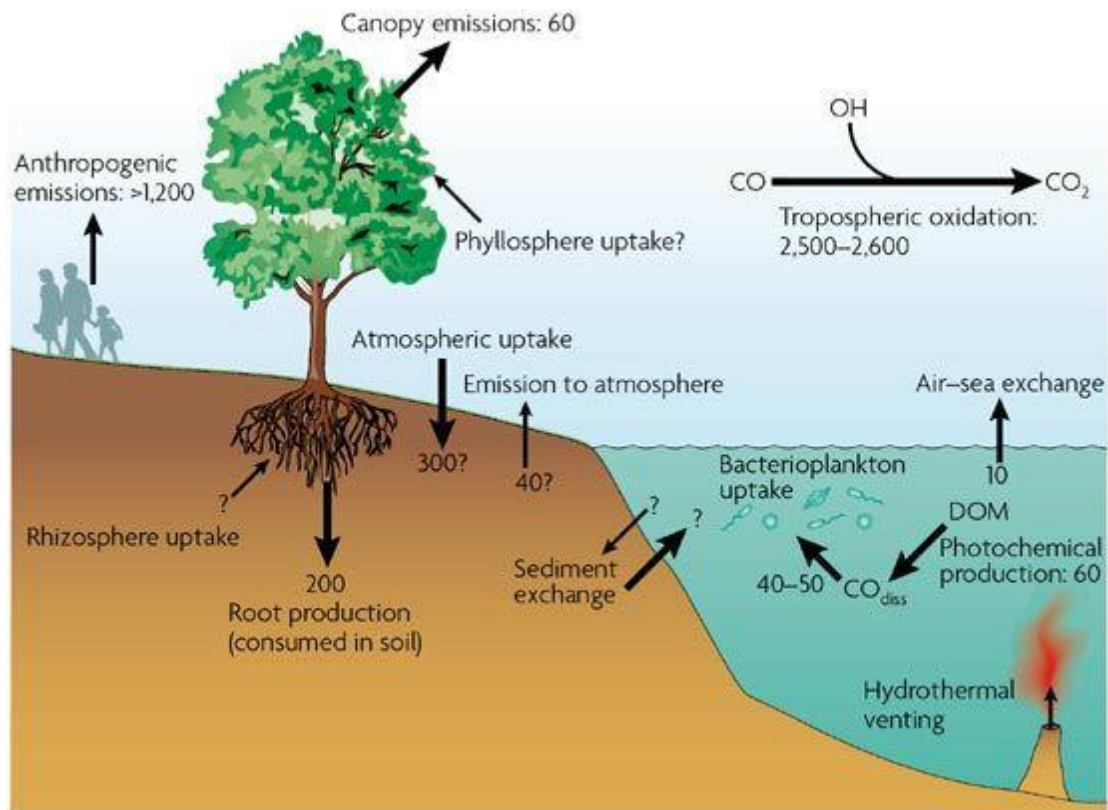
Εικόνα 1.6. Ο βιογεωχημικός κύκλος του μεθανίου (Encyclopedia Britannica 2012)

1.5. Μονοξείδιο του άνθρακα - CO

Το μονοξείδιο του άνθρακα είναι περισσότερο γνωστό ως εσωτερικός ρύπος, επικίνδυνος για την υγεία του ανθρώπου. Εκτός από τις επιπτώσεις που έχει για την υγεία, συμβάλει έμμεσα στην ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου, καθώς επηρεάζει τα επίπεδα τριών θερμοκηπικών αερίων. Αρχικά αντιδρά με τις ρίζες OH^- , το σημαντικότερο οξειδωτικό της ατμόσφαιρας και παράγει διοξείδιο του άνθρακα. Κατά δεύτερον με τις αντιδράσεις αυτές, μειώνει τις ρίζες OH^- από την ατμόσφαιρα και τις εμποδίζει από το να οξειδώσουν το μεθάνιο. Τρίτον συμβάλει σημαντικά στην παραγωγή του τροποσφαιρικού όζοντος, ενός ακόμα σημαντικού θερμοκηπικού αερίου το οποίο θα αναλυθεί στη συνέχεια.

Το μονοξείδιο του άνθρακα σχηματίζεται όπου υπάρχει καύση καυσίμων με βάση τον άνθρακα, δηλαδή καύση κάρβουνου, πετρελαίου, φυσικού αερίου και ξύλου. Σαν αποτέλεσμα, πολλές από τις ανθρώπινες δραστηριότητες συμβάλλουν στην εκπομπή του μονοξειδίου του άνθρακα με κυριότερες, τους κινητήρες καύσεις των αυτοκινήτων, τις αγροτικές φωτιές και τη βιομηχανική δραστηριότητα που αφορά την καύση ορυκτών καυσίμων. Φυσικές πηγές του μονοξειδίου του άνθρακα αποτελούν οι εκπομπές από τα ηφαίστεια και οι πυρκαγιές.

Σημαντικότερη διεργασία κατανάλωσης του μονοξειδίου του άνθρακα αποτελούν η αντίδραση με τις ρίζες OH^- προς σχηματισμό CO_2 στην τροπόσφαιρα, καθώς και η εναπόθεσή του στο έδαφος και τον ωκεανό.



Εικόνα 1.7. Πηγές και διεργασίες απομάκρυνσης του ατμοσφαιρικού μονοξειδίου του άνθρακα (*Nature Reviews*, February 2007, Volume 5 p.107-118)

1.6. Όζον – O₃

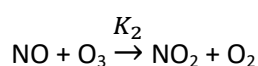
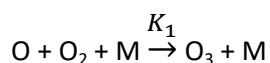
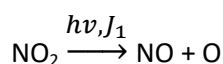
Το όζον είναι ένα μόριο που αποτελείται από τρία άτομα οξυγόνου ενωμένα με ομοιοπολικούς δεσμούς (O₃). Σε κανονικές συνθήκες είναι ένα αέριο με ελαφρώς γαλάζιο χρώμα και ευδιάκριτη οσμή.

Ανάλογα με το που βρίσκεται στην ατμόσφαιρα, το O₃ έχει διαφορετική δράση και διαφορετικές επιπτώσεις στο κλίμα. Το όζον που βρίσκεται στην στρατόσφαιρα (από 7-12 km και μέχρι 50-55 km ύψος) ονομάζεται στρατοσφαιρικό όζον, ενώ αυτό που βρίσκεται κοντά στο έδαφος και μέχρι τα 7-12 km, δηλαδή μετά στην τροπόσφαιρα, ονομάζεται τροποσφαιρικό όζον. Το O₃ στη στρατόσφαιρα είναι απαραίτητο για τη διατήρηση της έμβιας ζωής στον πλανήτη, καθώς απορροφά την επικίνδυνη υπεριώδη ακτινοβολία, θερμαίνοντας τη στρατόσφαιρα. Η μείωση του όζοντος στην στρατόσφαιρα λόγω των ανθρωπογενών εκπομπών αλογονανθράκων, γνωστή ως τρύπα του όζοντος, έχει επομένως επιφέρει ψύξη στη στρατόσφαιρα.

Το τροποσφαιρικό όζον χαρακτηρίζεται ως αέριος ρύπος. Λόγω της οξειδωτικής του δράσης, επιδρά στην ανάπτυξη των φυτών, μειώνοντας τη φωτοσυνθετική ικανότητά τους, καθώς και στο αναπνευστικό σύστημα του ανθρώπου. Το τροποσφαιρικό όζον έχει διπλό ρόλο στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Αρχικά ως θερμοκηπικό αέριο έχει την ικανότητα να δεσμεύει την υπέρυθη ακτινοβολία, συμβάλλοντας με αυτόν τρόπο στην ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου. Ταυτόχρονα επηρεάζει τα υπόλοιπα θερμοκηπικά αέρια καθώςον κατά τη φωτοδιάσπασή του, παράγεται O(¹D) το οποίο

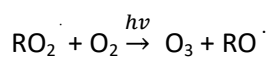
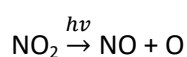
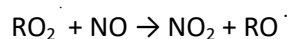
αντιδρά με τους υδρατμούς της ατμόσφαιρας παράγοντας ρίζες υδροξυλίου (OH[·]) που όπως αναφέρθηκε παραπάνω καταναλώνουν θερμοκηπικά αέρια όπως το μεθάνιο.

Το όζον μπορεί να παραχθεί και να καταναλωθεί μέσω φωτοχημείας. Σημαντικό ρόλο στον φωτολυτικό κύκλο του στην τροπόσφαιρα, έχουν τα οξειδία του αζώτου (NO_x), καθώς και ενώσεις όπως το μεθάνιο και το μονοξειδίο του άνθρακα. Οι κύριες αντιδράσεις παραγωγής και κατανάλωσης του τροποσφαιρικού όζοντος είναι:

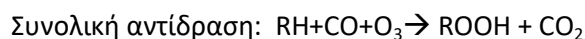
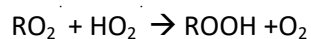
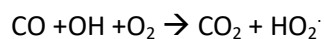
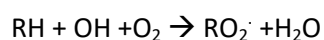
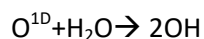
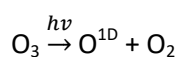


Για να επιτευχθεί παραγωγή O₃, πρέπει να υπάρχει παραγωγή NO₂ και καταστροφή NO από αντίδραση που δεν καταναλώνει όζον.

Η σημαντικότερη αντίδραση είναι της μορφής:



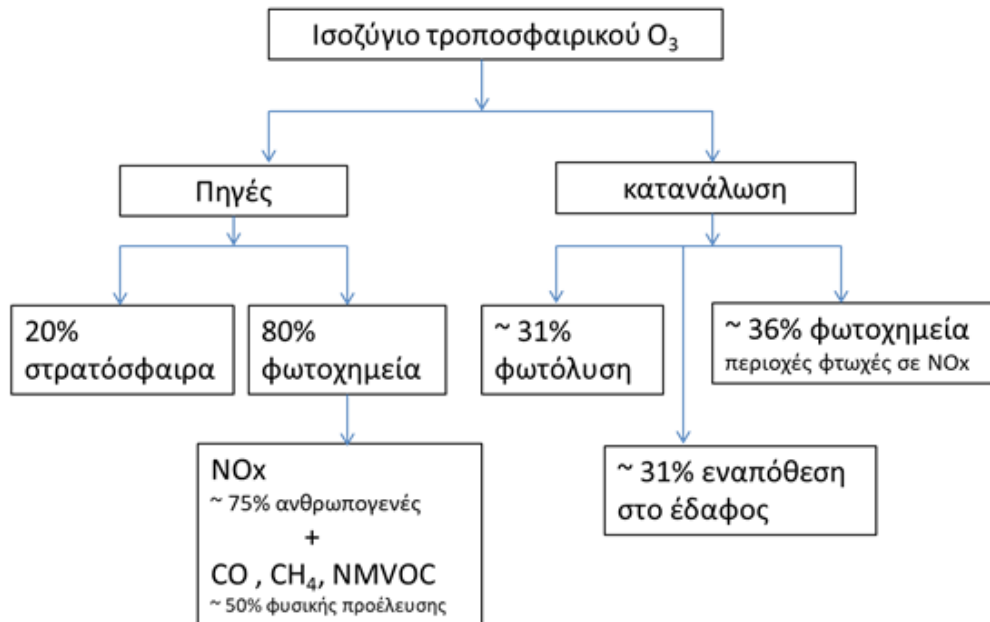
Αλκυλοπερόξυ και υδροπερόξυ (RO₂ ή HO₂) ρίζες παράγονται από την οξείδωση CH₄ και γενικά οργανικών πτητικών ενώσεων, ενώ η οξείδωση του CO παράγει μόνο υδροπερόξυ ρίζα. Ωστόσο σε περιβάλλον φτωχό σε οξειδία του αζώτου, μπορούν να αντιδράσουν με άλλες RO₂ ή HO₂ ρίζες, παράγοντας οργανικά υπεροξειδία (ROOH) ή άλλες οργανικές ενώσεις με τελικό αποτέλεσμα την κατανάλωση του O₃.



Οι ανθρώπινες δραστηριότητες συμβάλλουν στην αύξηση του μονοξειδίου του άνθρακα, του μεθανίου και των οξειδίων του αζώτου και κατά συνέπεια και του τροποσφαιρικού όζοντος. Πηγή τροποσφαιρικού όζοντος αποτελεί και η μεταφορά όζοντος από τη στρατόσφαιρα.

Κατανάλωση του όζοντος του όζοντος πραγματοποιείται και μέσω της φωτοδιάσπασής του σε δύο ενεργειακές καταστάσεις του οξυγόνου. Την κατάσταση υψηλής ενέργειας του οξυγόνου O¹D, η οποία αντιδρά με τους υδρατμούς της

ατμόσφαιρας και παράγει ρίζες υδροξυλίου, και την κατάσταση χαμηλής ενέργειας του οξυγόνου O^3P η οποία συμμετέχει στην αντίδραση επανασχηματισμού του όζοντος. Τέλος κατανάλωση του όζοντος πραγματοποιείται και μέσω της εναπόθεσής του στο έδαφος.



2. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Η παρούσα μελέτη επικεντρώθηκε στην περιοχή της ανατολικής Μεσογείου και κυρίως στον ελλαδικό χώρο. Για την κατανόηση των διακυμάνσεων των θερμοκηπικών αερίων υπό μελέτη, οι μετρήσεις από το σταθμό ατμοσφαιρικών μετρήσεων στο Φινοκαλιά, συγκρίθηκαν με αυτές από άλλους περιβαλλοντικούς σταθμούς στην Ευρώπη και ανά τον κόσμο.

2.1. Επιφανειακές μετρήσεις

2.1.1. Περιβαλλοντικός σταθμός στο Φινοκαλιά

Ο περιβαλλοντικός σταθμός ατμοσφαιρικών παρατηρήσεων στο Φινοκαλιά, λειτουργεί από το 1993 από το Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών (ΕΠΕΧΗΔΙ) του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης. Ο σταθμός αποτελεί σταθμό υποβάθρου και για αυτό είναι αντιπροσωπευτικός για την περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου. (<http://finokalia.chemistry.uoc.gr/>)

Κωδικός	Όνομα	Χώρα	Γεωγραφικό πλάτος	Γεωγραφικό μήκος	Υψόμετρο (m)
FKL	Finokalia Station	Ελλάδα	35.338	25.670	250



Εικόνα 2.1. Η θέση του σταθμού περιβαλλοντικών μετρήσεων στο Φινοκαλιά Λασιθίου



Εικόνα 2.2. Οι εγκαταστάσεις στο σταθμό του Φινοκαλιά Λασιθίου το 2016

2.1.2. Άλλοι περιβαλλοντικοί σταθμοί

Για να γίνει καλύτερη επεξήγηση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τις μετρήσεις και έλεγχο αποκλίσεων από τη φυσιολογική συμπεριφορά των θερμοκηπικών αερίων, έγινε σύγκριση με μετρήσεις από σταθμούς από όλο τον κόσμο (Πίνακας 2.1, Εικόνα 2.3). Οι μετρήσεις αυτές υπήρχαν στη βάση δεδομένων του NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration).

Πίνακας 2.1. Περιβαλλοντικοί σταθμοί με τους οποίους έγιναν συγκρίσεις

Κωδικός	Όνομα	Χώρα	Γεωγραφικό πλάτος	Γεωγραφικό μήκος	Υψόμετρο (m)
ALT	Alert, Nunavut	Καναδάς	82.451	-62.507	190.0
AMY	Anmyeon-do	Δημοκρατία της Κορέας	36.539	126.329	85.1
ASC	Ascension Island	Ηνωμένο Βασίλειο	-7.967	-14.400	85.0
ASK	Assekrem	Αλγερία	23.262	5.632	2710.0
AZR	Terceira Island, Azores	Πορτογαλία	38.766	-27.375	19.0
BHD	Baring Head Station	Νέα Ζηλανδία	-41.408	174.871	85.0
BKT	Bukit Kototabang	Ινδονησία	-0.202	100.318	845.0
BMW	Tudor Hill, Bermuda	Ηνωμένο Βασίλειο	32.265	-64.879	30.0

BRW	Barrow Atmospheric Baseline Observatory	Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής	71.323	-156.611	11.0
CBA	Cold Bay, Alaska	Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής	55.210	-162.720	21.3
CGO	Cape Grim, Tasmania	Αυστραλία	-40.683	144.690	94.0
CIB	Centro de Investigacion de la Baja Atmosfera (CIBA)	Ισπανία	41.810	-4.930	845.0
CPT	Cape Point	Νότια Αφρική	-34.352	18.489	230.0
CRZ	Crozet Island	Γαλλία	-46.434	51.848	197.0
DSI	Dongsha Island	Ταϊβάν	20.699	116.730	3.0
EIC	Easter Island	Χιλή	-27.160	-109.428	47.0
HPB	Hohenpeissenberg	Γερμανία	47.801	11.024	936.0
HUN	Hegyhatsal	Ουγγαρία	46.950	16.650	248.0
ICE	Storhofdi, Vestmannaeyjar	Ισλανδία	63.400	-20.288	118.0
IZO	Izana, Tenerife, Canary Islands	Ισπανία	28.309	-16.499	2372.9
KEY	Key Biscayne, Florida	Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής	25.665	-80.158	1.0
KUM	Cape Kumukahi, Hawaii	Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής	19.737	-155.012	0.3
LEF	Park Falls, Wisconsin	Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής	45.945	-90.273	472.0
LLN	Lulin	Ταϊβάν	23.470	120.870	2862.0
LMP	Lampedusa	Ιταλία	35.520	12.620	45.0
MEX	High Altitude Global Climate Observation Center	Μεξικό	18.984	-97.311	4464.0
MHD	Mace Head, County Galway	Ιρλανδία	53.326	-9.899	5.0
MID	Sand Island, Midway	Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής	28.210	-177.380	11.0
MLO	Mauna Loa, Hawaii	Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής	19.536	-155.576	3397.0
NAT	Farol De Mae Luiza Lighthouse	Βραζιλία	-5.795	-35.185	50.0
NMB	Gobabeb	Ναμίμπια	-23.580	15.030	456.0
NWR	Niwot Ridge, Colorado	Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής	40.053	-105.586	3523.0

OXK	Ochsenkopf	Γερμανία	50.030	11.808	1022.0
PAL	Pallas-Sammaltunturi, GAW Station	Φινλανδία	67.973	24.116	565.0
PSA	Palmer Station, Antarctica	Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής	-64.920	-64.000	10.0
RPB	Ragged Point	Μπαρμπάντος	13.165	-59.432	15.0
SEY	Mahe Island	Σεϋχέλλες	-4.682	55.532	2.0
SGP	Southern Great Plains, Oklahoma	Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής	36.607	-97.489	314.0
SHM	Shemya Island, Alaska	Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής	52.711	174.126	23.0
SMO	Tutuila	Αμερικανική Σαμόα	-14.247	-170.564	42.0
SPO	South Pole, Antarctica	Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής	-89.980	-24.800	2810.0
SUM	Summit	Γροιλανδία	72.596	-38.422	3209.5
SYO	Syowa Station, Antarctica	Ιαπωνία	-69.013	39.590	14.0
TAP	Tae-ahn Peninsula	Δημοκρατία της Κορέας	36.738	126.133	16.0
TIK	Hydrometeorological Observatory of Tiksi	Ρωσία	71.597	128.889	19.0
UTA	Wendover, Utah	Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής	39.902	-113.718	1327.0
UUM	Ulaan Uul	Μογγολία	44.452	111.096	1007.0
WIS	Weizmann Institute of Science at the Arava Institute, Ketura	Ισραήλ	29.965	35.060	151.0
WLG	Mt. Waliguan	Κίνα	36.288	100.896	3810.0
ZEP	Ny-Alesund, Svalbard	Νορβηγία και Σουηδία	78.907	11.888	474.0



Εικόνα 2.3. Οι σταθμοί μετρήσεων που χρησιμοποιήθηκαν για την παρούσα μελέτη (Πίνακας 2.1)

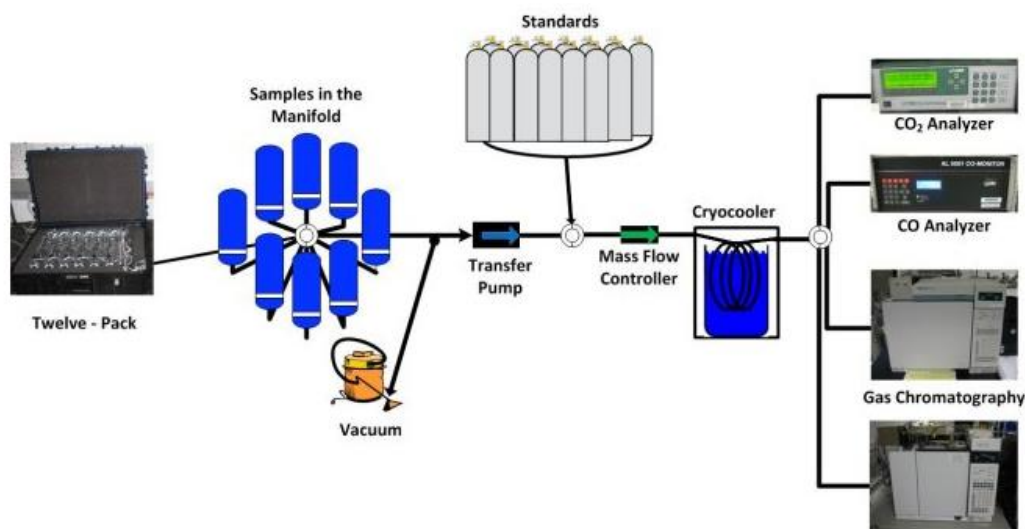
2.1.3. Μεθοδολογία μέτρησης συγκεντρώσεων θερμοκηπικών αερίων

Offline Μετρήσεις CO₂, CO και CH₄

Όλα τα αέρια αυτά (CO₂, CO και CH₄) μετρούνται με ένα σύστημα (Εικόνα 2.4). Ο αέρας από το δείγμα κατευθύνεται μέσω μίας σειράς σωληνώσεων στους διαφορετικούς αναλυτές που χρειάζονται για την ανάλυση του κάθε θερμοκηπικού αερίου. Μεταξύ κάθε δείγματος, αναλύεται αέρας από ένα πρότυπο ώστε να γίνει βαθμονόμηση του συστήματος.

Αρχικά τα δείγματα συνδέονται σε μία γραμμή εισόδου και ένας υπολογιστής ελέγχει αν υπάρχει διαρροή αερίου. Μία αντλία μεταφέρει το αέριο από το δείγμα στο σύστημα μέσω μίας βαλβίδας επιλογής. Όλα τα δείγματα και τα πρότυπα αέρια εισέρχονται στη βαλβίδα επιλογής. Η βαλβίδα σε συνδυασμό με τον υπολογιστή ρυθμίζουν ποιο αέριο θα προχωρήσει στο σύστημα. Ένας ελεγκτής ροής και μία βαλβίδα επιλογής αναλυτή, συνεργάζονται για να καθορίσουν τον όγκο αερίου που θα μετρηθεί από τον κάθε αναλυτή. Όταν η βαλβίδα ανοίξει για έναν αναλυτή, ο ελεγκτής ροής επιτρέπει έναν συγκεκριμένο όγκο αερίου να περάσει στον αναλυτή, ανάλογα με το θερμοκηπικό αέριο που μετρείται. Ενδιάμεσα στον ελεγκτή ροής και τη βαλβίδα επιλογής αναλυτή, υπάρχει ένα σύστημα

ψύξης ώστε το αέριο να απαλλαχθεί από τους υδατμούς που μπορούν να επηρεάσουν τις μετρήσεις.



Εικόνα 2.4. Σύστημα off-line προσδιορισμού των συγκεντρώσεων των CO_2 , CH_4 και CO .

Το κάθε θερμοκηπικό αέριο μετριέται από ένα διαφορετικό αναλυτή ο οποίος χρησιμοποιεί διαφορετικές τεχνικές:

- CO_2 : Απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας
- CO : Φθορισμός
- CH_4 : Αέρια χρωματογραφία

Απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας

Το CO_2 είναι ένα θερμοκηπικό αέριο που απορροφά υπέρυθρη ακτινοβολία. Αυτή του η ιδιότητα χρησιμοποιείται για τη μέτρησή του. Το όργανο που χρησιμοποιείται, ονομάζεται αναλυτής μη διασκορπισμένης υπέρυθρης ακτινοβολίας (Non-Dispersive Infrared analyzer: NDIR). Ο αέρας εισέρχεται σε ένα μικρό θάλαμο, στον οποίο κατευθύνεται υπέρυθρη ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος. Το μήκος κύματος ($4.255 \mu m$) επιλέγεται ώστε να το απορροφά μόνο το CO_2 και κανένα άλλο αέριο που βρίσκεται στον αέρα. Στο τέλος του θαλάμου, υπάρχει ένας ανιχνευτής, ο οποίος μετράει την ακτινοβολία που περνάει μέσα από τον αέρα. Η διάφορα ανάμεσα στην είσοδο και την έξοδο, είναι η ποσότητα υπέρυθρης ακτινοβολίας που απορροφάται από το CO_2 . Η ποσότητα της ακτινοβολίας που απορροφάται, είναι ανάλογη με την ποσότητα CO_2 που υπάρχει στον αέρα.

Φθορισμός

Για τη μέτρηση του CO , χρησιμοποιείται η ικανότητα φθορισμού που έχει. Στον αναλυτή που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση του CO , ο αέρας εισέρχεται σε ένα θάλαμο στον οποίο εκπέμπεται υπεριώδης ακτινοβολία σε συγκεκριμένο μήκος κύματος ($150 nm$).

Το CO απορροφά την υπεριώδη ακτινοβολία και την επανεκπέμπει ως φθορισμό σε ένα μεγαλύτερο μήκος κύματος, χαρακτηριστικό για το CO. Η ποσότητα του φθορισμού μετρείται από έναν ειδικό ανιχνευτή και είναι ανάλογη με την ποσότητα CO που βρίσκεται στον αέρα.

Αέρια Χρωματογραφία

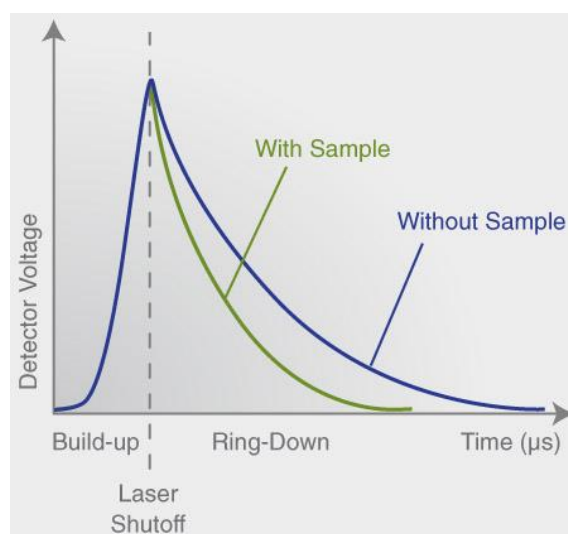
Για να γίνει η μέτρηση του CH₄, αρχικά πρέπει να διαχωριστεί από τα υπόλοιπα αέρια που υπάρχουν στον ατμοσφαιρικό αέρα. Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται μέσω της αέριας χρωματογραφίας. Ένα φέρον αέριο (κινητή φάση) μεταφέρει τον ατμοσφαιρικό αέρα σε ένα τριχοειδή σωλήνα επικαλυμμένο με ένα υλικό προσρόφησης (στατική φάση). Τα διαφορετικά αέρια ρέουν με διαφορετική ταχύτητα ανάλογα με το πόσο προσκολλούν στη στατική φάση. Το φέρον αέριο, το μήκος του σωλήνα και η κολλώδης ουσία ρυθμίζονται ανάλογα με τις ενώσεις που μετρούνται. Το κάθε αέριο κατευθύνεται προς έναν ανιχνευτή, ο οποίος θα προκαλέσει ιονισμό του αερίου. Τα ηλεκτρόνια είτε προκαλούν παραγωγή ρεύματος, είτε προκαλούν διαταραχή ενός σταθερού ρεύματος, με αποτέλεσμα τη δημιουργία σήματος σχετικού με την ποσότητα της ένωσης. Για την ανίχνευση του CH₄, χρησιμοποιείται ένας ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (Flame Ionization Detector: FID). Στον FID το έκλουσμα καίγεται με μία φλόγα H₂-αέρα μέχρι να ιονιστεί.

Online μετρήσεις CO₂, CO και CH₄

Εκτός από τη μέθοδο αυτή, τα τρία αέρια που προαναφέρθηκαν μπορούν μετρηθούν απευθείας από ένα όργανο που βασίζεται στη φασματοσκοπία απόσβεσης οπτικού αντηχείου (Cavity Ring Down Spectroscopy : CRDS). Στο CRDS, η δέσμη από μία δίοδο laser μίας συχνότητας εισέρχεται σε μία κοιλότητα που ορίζεται από δύο ή περισσότερους καθρέπτες υψηλής ανακλαστικότητας. Όταν το laser λειτουργεί, η κοιλότητα γεμίζει γρήγορα με το φως από το laser. Ένας γρήγορος φωτοανιχνευτής αντιλαμβάνεται τη μικρή ποσότητα που διαρρέει μέσα από ένα από τα κάτοπτρα για να παράγει ένα σήμα που είναι ανάλογο με την ένταση στην κοιλότητα. Όταν το σήμα του ανιχνευτή φτάσει σε ένα επίπεδο κατωφλίου, το laser συνεχούς κύματος σβήνει απότομα. Το φως που υπάρχει ήδη μέσα στην κοιλότητα συνεχίζει να αναπηδά ανάμεσα στους καθρέπτες (περίπου 100 000 φορές). Επειδή τα κάτοπτρα έχουν ελαφρώς λιγότερη από 100% ανακλαστικότητα, η ένταση του φωτός μέσα στην κοιλότητα, διαρρέει σταθερά και αποσβήνει με εκθετικό ρυθμό. Αυτή η απόσβεση μετράται σε πραγματικό χρόνο από τον ανιχνευτή και ο χρόνος που χρειάζεται για να γίνει η απόσβεση καθορίζεται μόνο από την ανακλαστικότητα των κατόπτρων.

Εάν ένα είδος αερίου που απορροφά την ακτινοβολία laser εισαχθεί στην κοιλότητα, προστίθεται ένας επιπλέον μηχανισμός απώλειας της ακτινοβολίας. Αυτό επιταχύνει το χρόνο απόσβεσης σε σύγκριση με μία κοιλότητα χωρίς οποιαδήποτε πρόσθετη απορρόφηση λόγω ενός αερίου. Το όργανο υπολογίζει αυτόματα και συνεχώς το χρόνο απόσβεσης του φωτός σε κοιλότητα με και χωρίς την απορρόφηση από το αέριο που μετράται (Εικόνα 2.5). Με αυτόν τον τρόπο παράγει ακριβείς, ποσοτικές μετρήσεις που λαμβάνουν υπόψη οποιαδήποτε απώλεια εντός κοιλοτήτων που μπορεί να μεταβάλλεται με την πάροδο του χρόνου και επιτρέπει την διάκριση των απωλειών λόγω απορρόφησης από τις απώλειες που οφείλονται στα κάτοπτρα. Τα τελικά δεδομένα συγκέντρωσης είναι

ιδιαιτέρως ακριβή, καθώς προέρχονται από τη διαφορά μεταξύ αυτών των χρόνων απόσβεσης και συνεπώς είναι ανεξάρτητα από τις διακυμάνσεις της έντασης του laser.



Εικόνα 2.5. Αρχή λειτουργίας του Cavity Ring Down Spectroscopy: CRDS. Διαφορά στο χρόνο απόσβεσης του φωτός με και χωρίς την απορρόφηση από το δείγμα.

Μετρήσεις O_3

Υπεριώδης ακτινοβολία

Για τις μετρήσεις του O_3 χρησιμοποιείται ένα όργανο που βασίζεται στην απορρόφηση της υπεριώδους ακτινοβολίας. Στο όργανο αυτό υπάρχουν δύο θάλαμοι που περιέχουν από ένα φωτόμετρο, το οποίο μετράει την απορρόφηση της υπεριώδους ακτινοβολίας από το O_3 στα 254 nm και σχετίζει την απορρόφηση του φωτός με τη συγκέντρωση του O_3 με βάση το νόμο των Beer-Lambert. Στον ένα θάλαμο εισέρχεται δείγμα αέρα με O_3 , ενώ στον άλλο εισέρχεται αέρας απαλλαγμένος από O_3 . Η συγκέντρωση του O_3 υπολογίζεται με βάση τη διαφορά της υπεριώδους ακτινοβολίας που μετράνε τα φωτόμετρα από τους δύο θαλάμους.



Εικόνα 2.6. Όργανο ανάλυσης όζοντος

2.2. Μεθοδολογία στατιστικών αποτελεσμάτων

2.2.1. Συγκεντρωτικός πίνακας

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας βρίσκονται κυρίως στη μορφή ημερήσιων, μηνιαίων και ετήσιων μέσων όρων. Η στατιστική ανάλυση έγινε με τη βοήθεια συγκεντρωτικών πινάκων.

Ο συγκεντρωτικός πίνακας είναι ένας στατιστικός πίνακας που συνοψίζει τα δεδομένα ενός πιο εκτεταμένου πίνακα (όπως από μία βάση δεδομένων ή ένα λογιστικό φύλλο). Αυτή η σύνοψη μπορεί να περιλαμβάνει άθροισμα των δεδομένων, μέσους όρους ή άλλα στατιστικά στοιχεία.

2.2.2. T-test

T-test ονομάζεται η παραμετρική στατιστική διαδικασία που ελέγχει τη στατιστική σημασία των διαφορών των μέσων όρων δύο δειγμάτων στην ίδια περίπτωση ή ενός δείγματος σε δύο διαφορετικές περιπτώσεις.

Η αρχική υπόθεση, ονομάζεται μηδενική υπόθεση. Η μηδενική υπόθεση δηλώνει ότι οι μέσες τιμές δύο ομάδων δεδομένων δεν είναι διαφορετικές. Επειδή συμβαίνουν αναπόφευκτα τυχαία σφάλματα, αναμένεται οι μέσες τιμές να μην είναι ακριβώς ίδιες, ακόμα και αν μετρείται η ίδια φυσική ποσότητα. Η στατιστική δίνει μία πιθανότητα η παρατηρούμενη διαφορά μεταξύ δύο μέσων τιμών να προέρχεται μόνο από τυχαίο πειραματικό σφάλμα.

Αρχικά ορίζεται ένα επίπεδο στατιστικής σημασίας, η πιθανότητα δηλαδή, της λανθασμένης απόρριψης της μηδενικής υπόθεσης. Η πιο συνηθισμένη τιμή είναι 5%. Με τη βοήθεια του κριτηρίου ελέγχου υπολογίζεται η «p-value», η οποία είναι η πιθανότητα που έχει η διαφορά των μέσων όρων να οφείλεται σε τυχαίους παράγοντες. Αν η p-value που προκύπτει είναι μικρότερη ή ίση με το καθορισμένο επίπεδο στατιστικής σημασίας, τότε η αρχική υπόθεση απορρίπτεται και θεωρείται ότι υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των όρων.

2.2.3. Πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση (Multiple Linear Regression)

Η πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση εξετάζει την εξάρτηση μίας μεταβλητής από n μεταβλητές. Η εξαρτημένη μεταβλητή θεωρείται τυχαία ενώ οι ανεξάρτητες μεταβλητές όχι. Το γραμμικό μοντέλο που προκύπτει, έχει τη μορφή:

$$Y_i = (B_0 \pm e_0) + (B_1 \pm e_1) X_1 + (B_2 \pm e_2) X_2 + (B_3 \pm e_3) X_3 + (B_n \pm e_n) X_n$$

Η τιμή B_0 είναι η τιμή του Y_i για $X=0$ και λέγεται διαφορά ύψους (intercept). Οι συντελεστές B των μεταβλητών X είναι η κλίση της ευθείας (slope). Οι τιμές e , είναι τα σφάλματα που προκύπτουν και θεωρούνται ανεξάρτητες, τυχαίες μεταβλητές.

Από το γραμμικό μοντέλο προκύπτουν οι προβλέψεις των Y_i και έχουν τη μορφή

$$\hat{Y}_i = \hat{B}_0 + \hat{B}_1 X_1 + \hat{B}_2 X_2 + \hat{B}_3 X_3 + \hat{B}_n X_n$$

Οι διαφορές των προβλεπόμενων τιμών \hat{Y}_i και των πραγματικών τιμών Y_i ονομάζονται κατάλοιπα ή εκτιμημένα σφάλματα.

Η εκτίμηση των συντελεστών B γίνεται με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων και συγκρίνει τις τιμές της μεταβλητής Y που προκύπτουν από το μοντέλο, με τις πραγματικές τιμές της. Η μεταβλητότητα του Y μπορεί να προσδιοριστεί από τρεις πηγές.

1. Την ολική μεταβλητότητα: $SST = \sum(Y_i - \bar{Y})^2$
2. Τη μεταβλητότητα από το γραμμικό μοντέλο: $SSR = \sum(\hat{Y}_i - \bar{Y})^2$
3. Τα κατάλοιπα: $SSE = \sum(Y_i - \hat{Y}_i)^2$

Ο Συντελεστής προσδιορισμού R^2 εκφράζει την αποδοτικότητα του μοντέλου στην επεξήγηση της παρατηρούμενης μεταβλητότητας των τιμών της μεταβλητής Y και υπολογίζεται από τη σχέση:

$$R^2 = \frac{SSR}{SST} = \frac{SST - SSE}{SST} = 1 - \frac{SSE}{SST}$$

Όσο μεγαλύτερη και πιο κοντά στο 1 είναι η τιμή του R^2 , τόσο καλύτερα προσδιορίζει το γραμμικό μοντέλο τη μεταβλητότητα. Ωστόσο δεν είναι πάντα το μοντέλο με το μεγαλύτερο R^2 το καλύτερο. Αυτό συμβαίνει επειδή το SSE θα μειώνεται όσο προστίθενται μεταβλητές στο μοντέλο (όποιες και αν είναι αυτές), το SST θα παραμένει σταθερό και ως τελικό αποτέλεσμα θα προκύπτει αύξηση του R^2 .

Για να αποφευχθεί αυτό το πρόβλημα, χρησιμοποιείται το προσαρμοσμένο R^2 (adjusted R^2) και υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\text{adj } R^2 = \frac{\frac{SSE}{N_{SSE}}}{\frac{SST}{N_{SST}}}$$

Όπου N_{SSE} και N_{SST} οι βαθμοί ελευθερίας των καταλοίπων και της ολικής μεταβλητότητας αντίστοιχα.

2.2.4. Μέθοδος για την αφαίρεση της εποχιακής διακύμανσης

Για την καλύτερη παρατήρηση των δεδομένων, ήταν απαραίτητη η αφαίρεση της εποχιακής διακύμανσης. Η αφαίρεση αυτή έγινε με τη βοήθεια ενός προγράμματος σε γλώσσα Python. Το πρόγραμμα έχει δύο παραμετροποιήσεις ανάλογα με το είδος του γραφήματος.

- 1- Αν η τάση του γραφήματος είναι εκθετική τότε θεωρεί ότι το γράφημα είναι αποτέλεσμα γινομένου:

Multiplicative Time Series = Base line x Trend x Seasonality x Error

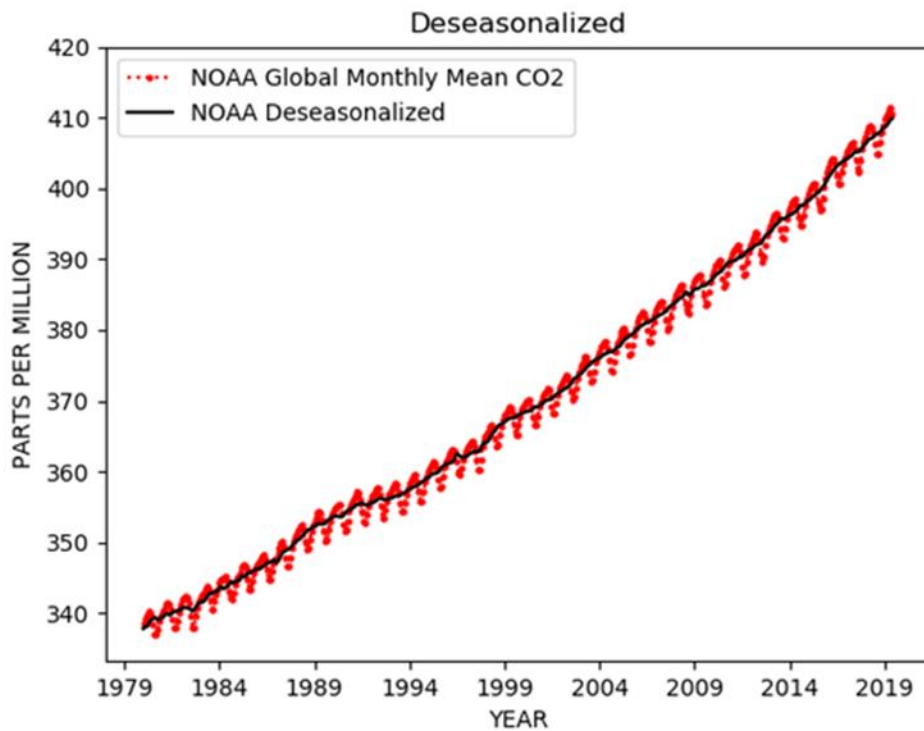
Η αφαίρεση της εποχιακής διακύμανσης γίνεται με τη διαίρεση Series/Seasonality

- 2- Αν η τάση του γραφήματος είναι γραμμική τότε θεωρεί ότι το γράφημα είναι αποτέλεσμα αθροίσματος:

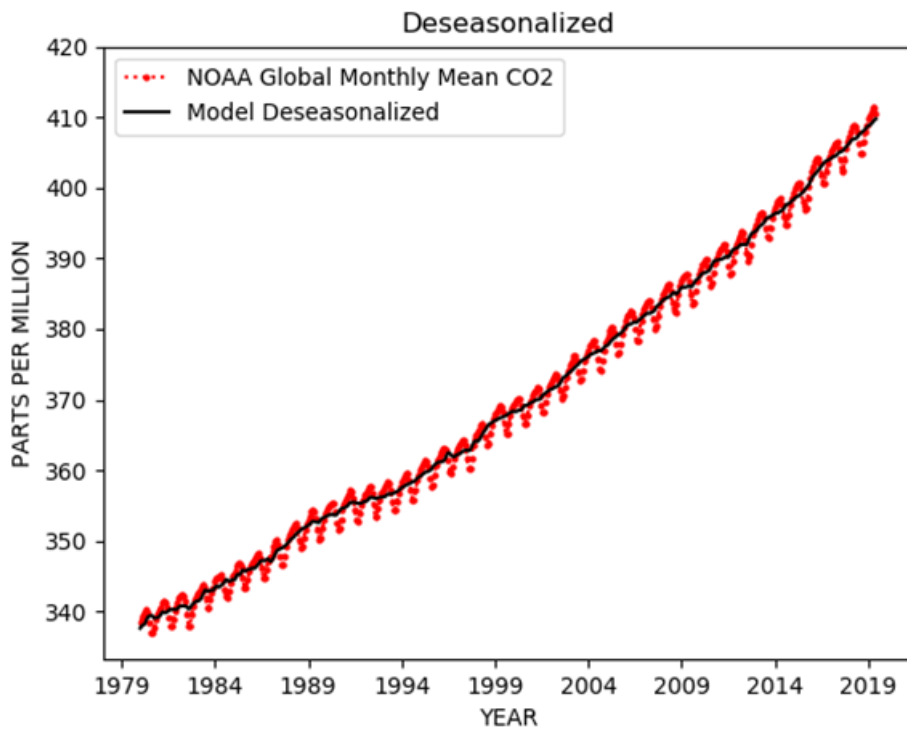
Additive Time Series = Base + Trend + Seasonality + Error

Η αφαίρεση της εποχιακής διακύμανσης γίνεται με την αφαίρεση Series – Seasonality.

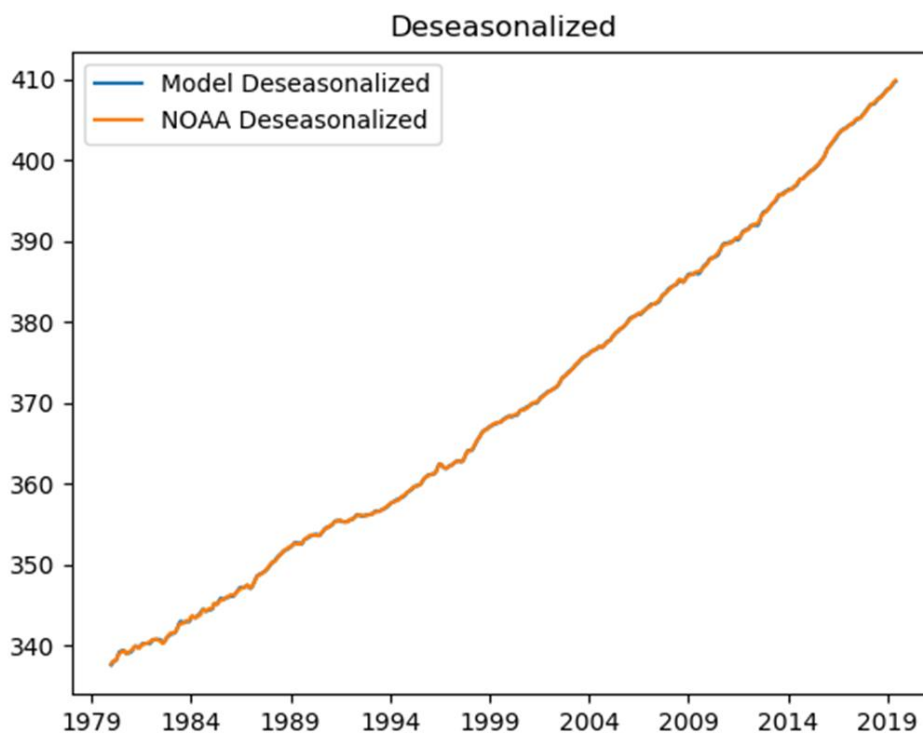
Για να εξακριβώσουμε ότι το πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε δίνει σωστά αποτελέσματα, τα συγκρίναμε με τα αποτελέσματα για το CO₂ του δικτύου NOAA για όλο τον κόσμο. Στην εικόνα 2.7 απεικονίζονται οι μέσες μηνιαίες τιμές CO₂ για όλο τον κόσμο με και χωρίς την εποχιακή διακύμανση με δεδομένα από το δίκτυο του NOAA. Τα δεδομένα από τα οποία δεν είχε αφαιρεθεί η εποχιακή διακύμανση τα χρησιμοποιήσαμε στο πρόγραμμα για να δούμε αν θα βγάλει τα ίδια αποτελέσματα με αυτά του δικτύου NOAA τα οποία φαίνονται στην εικόνα 2.8.



Εικόνα 2.8. Μέσες παγκόσμιες μηνιαίες τιμές CO₂ από το δίκτυο NOAA με και χωρίς εποχιακή διακύμανση όπως αυτές δίνονται από το δίκτυο NOAA.



Εικόνα 2.9. Μέσες παγκόσμιες μηνιαίες τιμές CO₂ όπου η εποχιακή διακύμανση έχει αφαιρεθεί με τη χρήση του προγράμματος *rython*, που αναπτύχθηκε για τη παρούσα μελέτη..



Εικόνα 2.10. Σύγκριση τιμών χωρίς εποχιακή διακύμανση από το δίκτυο NOAA και από το πρόγραμμα, που αναπτύχθηκε και χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα μελέτη..

Στην εικόνα 2.10 έγινε απευθείας σύγκριση των δύο μεθόδων και το γεγονός ότι η γραμμή από τη μέθοδο του NOAA επικαλύπτει τη γραμμή από το πρόγραμμα μας δείχνει ότι τα αποτελέσματα του προγράμματος ρυθην είναι σωστά και επομένως αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη παρούσα μελέτη.

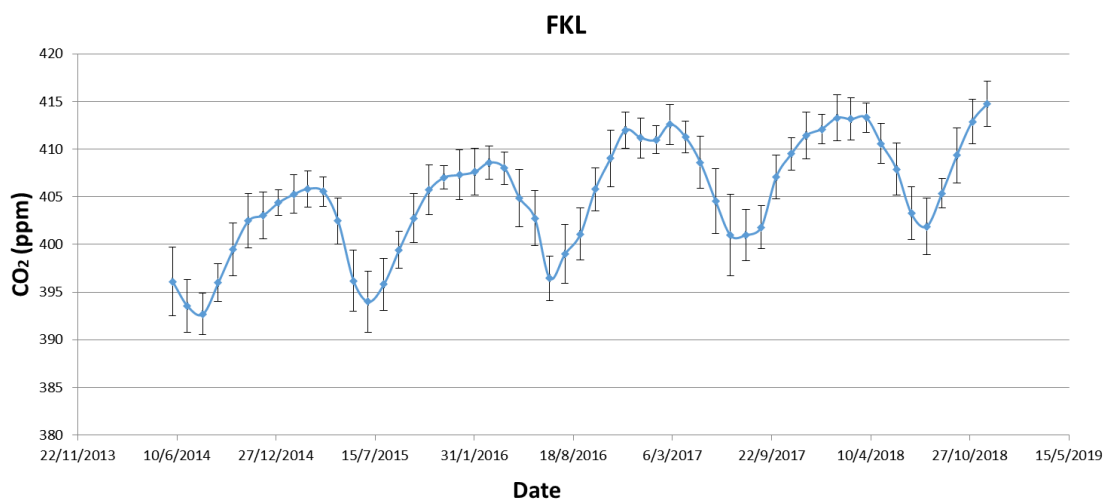
3. ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

Με βάση τις διαθέσιμες μετρήσεις από το σταθμό του Φινοκαλιά, πραγματοποιήθηκε μελέτη της συμπεριφοράς των θερμοκηπικών αερίων στην περιοχή από τον Ιούνιο του 2014 έως το Δεκέμβριο του 2018. Όλα τα δεδομένα των θερμοκηπικών αερίων είναι διαθέσιμα με χρονική ανάλυση μίας ώρας. Για τη διερεύνηση της συμπεριφοράς των θερμοκηπικών αερίων, υπολογίστηκαν οι μηνιαίοι μέσοι όροι. Αριθμητικοί μέσοι όροι μπορούν να πραγματοποιηθούν καθόσον οι μετρήσεις φαίνεται να ακολουθούν κανονική κατανομή, όπως αυτό παρουσιάζεται στο παράρτημα.

3.1. Διοξείδιο του άνθρακα

Οι μετρηθείσες τιμές του CO₂ κυμαίνονται από 392 ppm (10⁻⁶ v/v) έως 414 ppm. Για την καλύτερη διερεύνηση της συμπεριφοράς του CO₂, μελετήθηκαν η ετήσια και η ημερήσια μεταβλητότητα του και έγινε σύγκριση των παρατηρήσεων στο Φινοκαλιά με μετρήσεις σταθμών από όλο τον κόσμο.

3.1.1. Ετήσια μεταβλητότητα

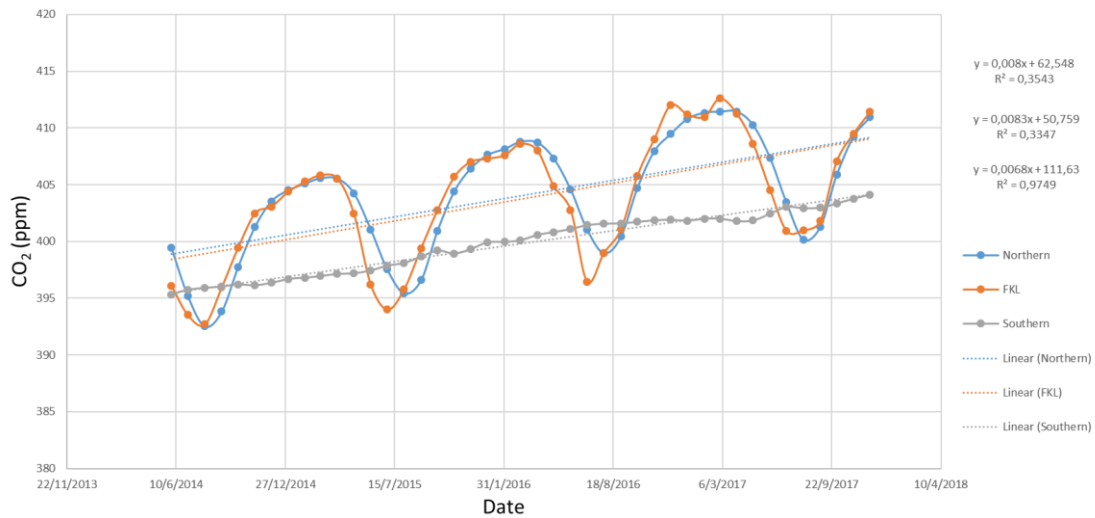


Εικόνα 3.1. Ετήσια μεταβλητότητα CO₂ για την περίοδο 06/2014-12/2018 από μετρήσεις του σταθμού Φινοκαλιά

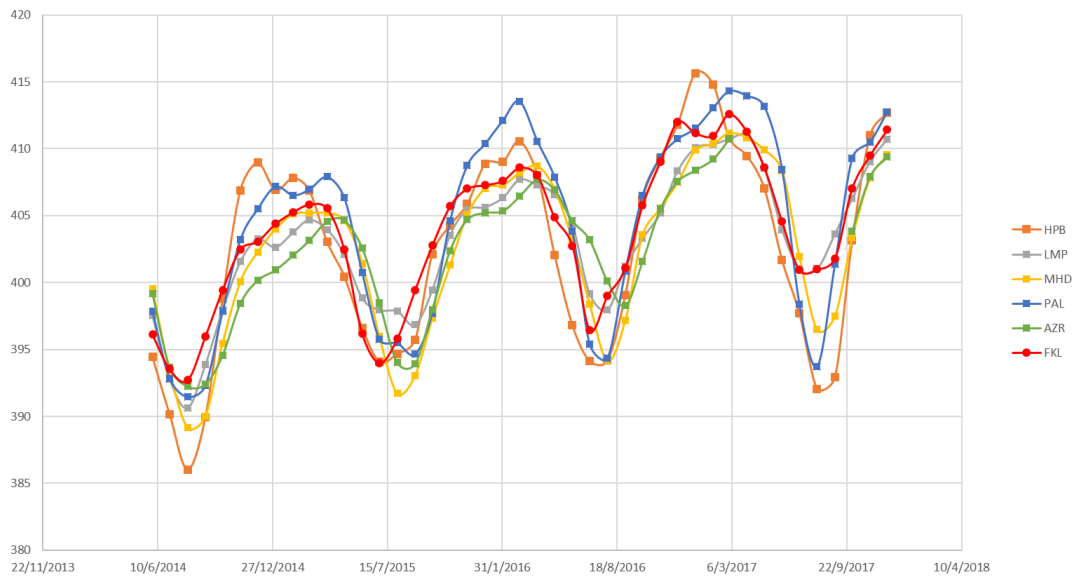
Στην εικόνα 3.1 φαίνεται η εποχιακή διακύμανση που παρουσιάζει το CO₂ με τις μέγιστες τιμές να εμφανίζονται το φθινόπωρο και το χειμώνα και τις ελάχιστες τιμές, την άνοιξη και το καλοκαίρι. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στην εξάρτηση του CO₂ από τη φωτοσύνθεση των φυτών. Η βλάστηση στο βόρειο ημισφαίριο ακμάζει κατά τους ανοιξιάτικους και καλοκαιρινούς μήνες, με αποτέλεσμα την αύξηση της φωτοσύνθεσης και κατά συνέπεια της μείωσης του CO₂ στην ατμόσφαιρα.

Στις εικόνες 3.2 και 3.3 πραγματοποιείται σύγκριση των τιμών CO₂ με τις μέσες παρατηρηθείσες τιμές από το δίκτυο μετρήσεων του NOAA για το βόρειο και το νότιο ημισφαίριο, καθώς και με σταθμούς από χώρες της Ευρώπης. Σκοπός είναι να αναδειχθεί κατά πόσο η παρατηρούμενη μεταβλητότητα στις συγκεντρώσεις του CO₂ στο Φινοκαλιά, οφείλεται σε τοπικούς, περιφερειακούς ή παγκόσμιους παράγοντες. Η σύγκριση πραγματοποιήθηκε για την περίοδο 06/2014-12/2017 λόγω μη διαθεσιμότητας μετρήσεων από τους σταθμούς του εξωτερικού για το έτος 2018. Η έλλειψη εποχιακής διακύμανσης

του νοτίου ημισφαιρίου οφείλεται στη μεγαλύτερη κάλυψή του από ωκεανούς και κατά συνέπεια έλλειψη ηπειρωτικής βλάστησης.



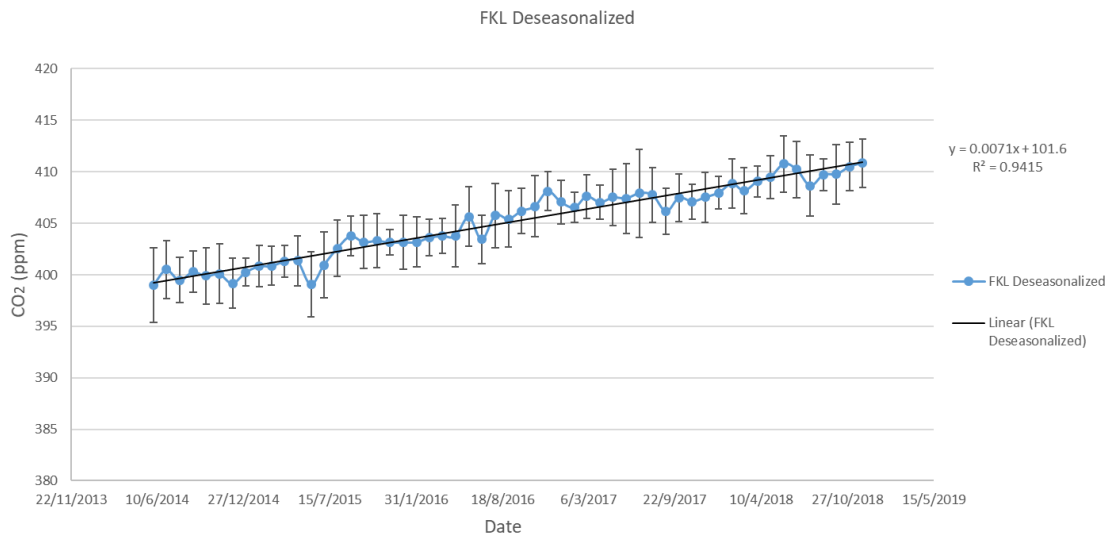
Εικόνα 3.2. Ετήσια διακύμανση του CO₂ για το βόρειο (μπλε) και νότιο (γκρι) ημισφαίριο και του σταθμού Φινοκαλιά (πορτοκαλί) για την περίοδο 06/2014-12/2017



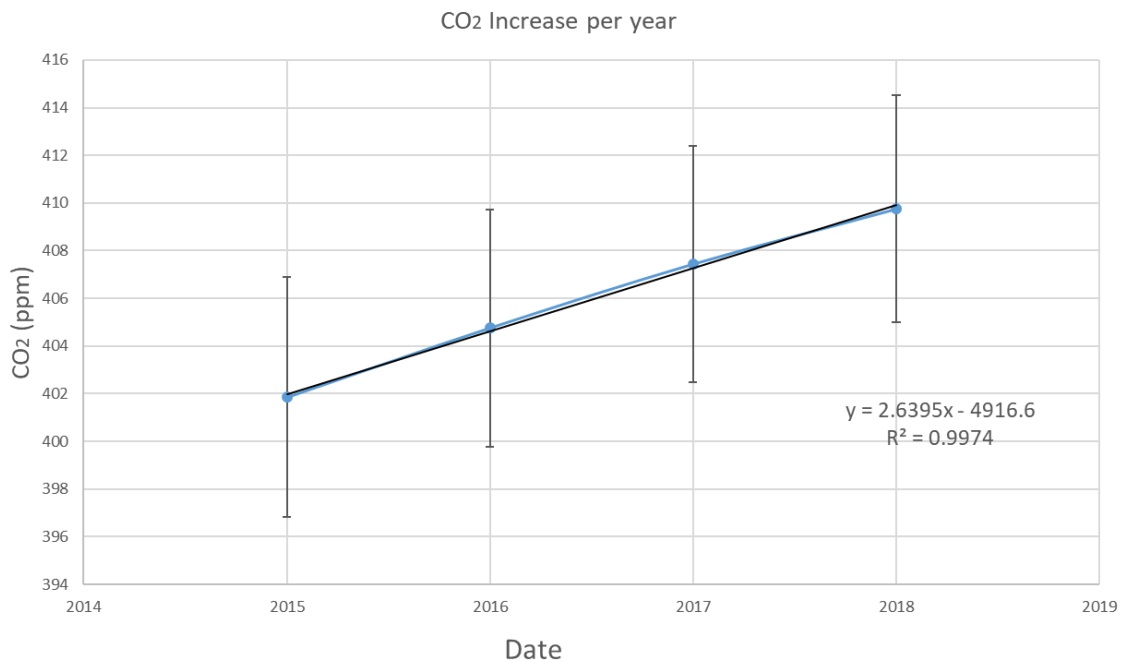
Εικόνα 3.3. Ετήσια διακύμανση του CO₂ σε σταθμούς της Ευρώπης. HPB (Hohenpeissenberg, Germany), LMP (Lampedusa, Italy), MHD (Mace Head, Ireland), PAL (Pallas-Sammaltunturi, Finland), AZR (Terceira Island, Portugal), FKL (Finokalia, Greece)

Το σημαντικότερο χαρακτηριστικό που παρατηρείται στην συμπεριφορά του CO₂, είναι η αυξητική τάση με την πάροδο του χρόνου η οποία αντιστοιχεί κατά προσέγγιση σε 2.6 ppm/yr και απεικονίζεται στην εικόνα 3.5. Το έτος 2014 δεν έχει συμπεριληφθεί καθώς οι μετρήσεις ξεκινούν από τον Ιούνιο και ο μέσος όρος δεν είναι αντιπροσωπευτικός του έτους. Αυτός ο ρυθμός αύξησης του CO₂ στο Φινοκαλιά είναι μεγαλύτερος των 2.11 ppm/yr, μέση αύξηση που καταγράφηκε από την NOAA κατά την δεκαετία 2005-2014. Η συνεχής

αύξηση στη συγκέντρωση του CO₂ οφείλεται στην ανθρώπινη δραστηριότητα όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή. Η αύξηση αυτή είναι πιο εμφανής όταν από την ετήσια διακύμανση αφαιρεθεί η εποχιακή διακύμανση, όπως φαίνεται στην εικόνα 3.4.



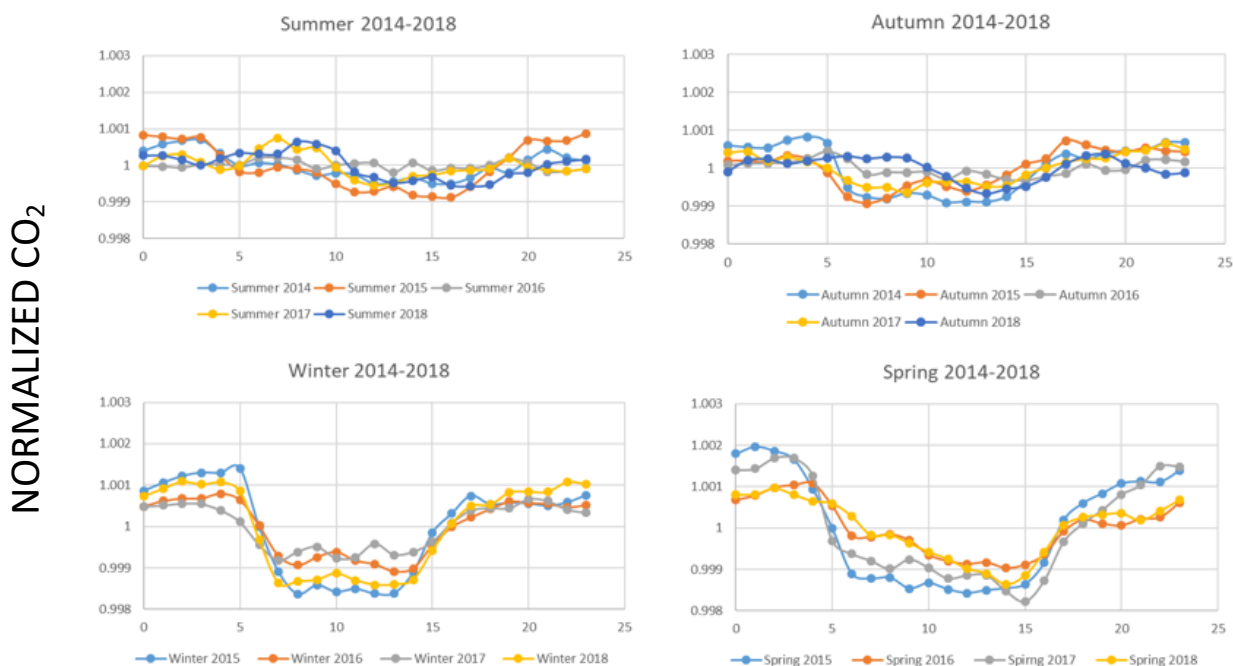
Εικόνα 3.4. Διαχρονική διακύμανση του CO₂ από το σταθμό Φινοκαλιά διορθωμένη από την εποχιακή διακύμανση



Εικόνα 3.5. Ετήσια αύξηση CO₂ όπως υπολογίστηκε με βάση τις παρατηρήσεις του σταθμού Φινοκαλιά για το διάστημα 2015-2018. Η κάθε τιμή αντιστοιχεί στο μέσο όρο του κάθε έτους και οι κατακόρυφες μπάρες στη τυπική απόκλιση.

3.1.2. Ημερήσια διακύμανση

Η ημερήσια διακύμανση του CO₂ διερευνήθηκε ανάλογα με την εποχή. Για αυτό οι συγκεντρώσεις έχουν κανονικοποιηθεί ως προς το μέσο όρο της κάθε εποχής του αντίστοιχου χρόνου.

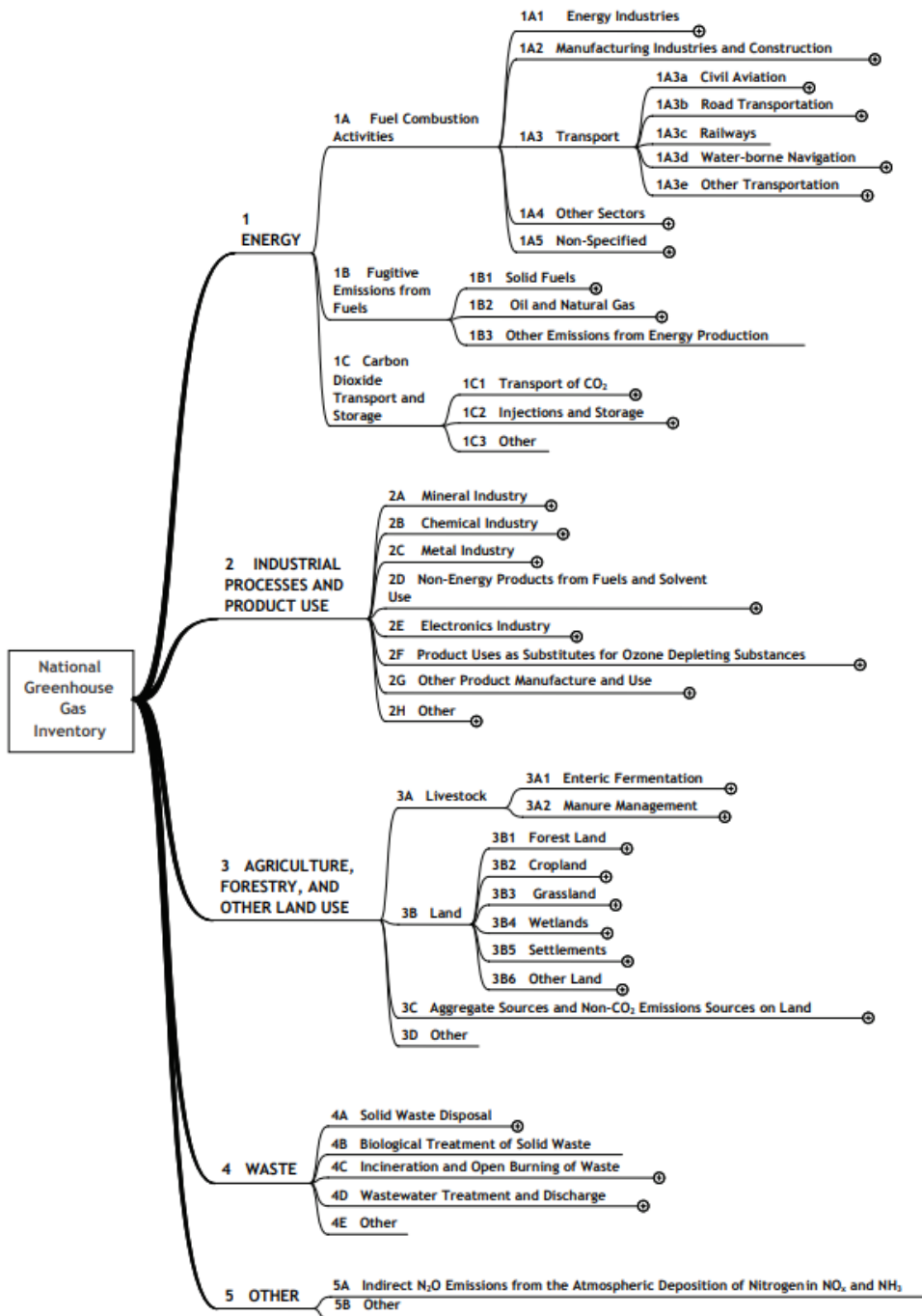


Εικόνα 3.6. Ημερήσια διακύμανση του CO₂ ανά εποχή για όλα τα έτη για το διάστημα 06/2014-12/2018

Από την εικόνα 3.6 παρατηρείται ότι δεν υπάρχει σημαντική ημερήσια διακύμανση για το CO₂ (< 0.4%). Η πιο μεγάλη ημερήσια διακύμανση (1.6 ppm) παρατηρείται κατά το χειμώνα και την άνοιξη. Την άνοιξη η διακύμανση αυτή οφείλεται στη φωτοσύνθεση, η οποία είναι πιο έντονη την άνοιξη, ενώ το χειμώνα πιθανώς οφείλεται στην αυξημένη καύση ξυλείας για θέρμανση, που λαμβάνει χώρα κυρίως τις βραδινές ώρες. Η ημερήσια διακύμανση μελετήθηκε με ακόμα έναν τρόπο. Όλες οι ωριαίες συγκεντρώσεις πρώτα κανονικοποιήθηκαν ως προς το μέσο όρο κάθε ημέρας και έπειτα υπολογίστηκε ο μέσος όρος για κάθε εποχή. Για το CO₂ δεν παρατηρήθηκε κάποια διαφορά ανάμεσα στους δύο τρόπους υπολογισμού. Η εικόνα με το δεύτερο τρόπο παρουσιάζεται στο παράρτημα (εικόνα 6.2).

3.1.3. Πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση

Για να γίνει καλύτερη εκτίμηση της μεταβλητότητας του CO₂ πραγματοποιήθηκε διερεύνηση της εξάρτησής του και από τις εκπομπές CO₂ από διαφορές πηγές για την περιοχή της Ελλάδας για το διάστημα 2002-2017 (<http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/submitViewTableAction.do>). Η κάθε κατηγορία περιλαμβάνει πολλές υποκατηγορίες οι οποίες παρουσιάζονται στην εικόνα 3.7.



Εικόνα 3.7. Κατηγορίες πηγών για εκπομπές θερμοκηπικών αερίων (2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories)

Στον πίνακα 3.1 φαίνονται τα αποτελέσματα από την ανάλυση της πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης. Το πρόσημο δείχνει τη διεύθυνση (θετική ή αρνητική) που έχει ο κάθε παράγοντας στο διοξείδιο του άνθρακα και το μέγεθος το πόσο πολύ το επηρεάζει. Η τιμή του adjusted R^2 εκφράζει το ποσοστό της μεταβλητότητας που εξηγεί το μοντέλο που προκύπτει.

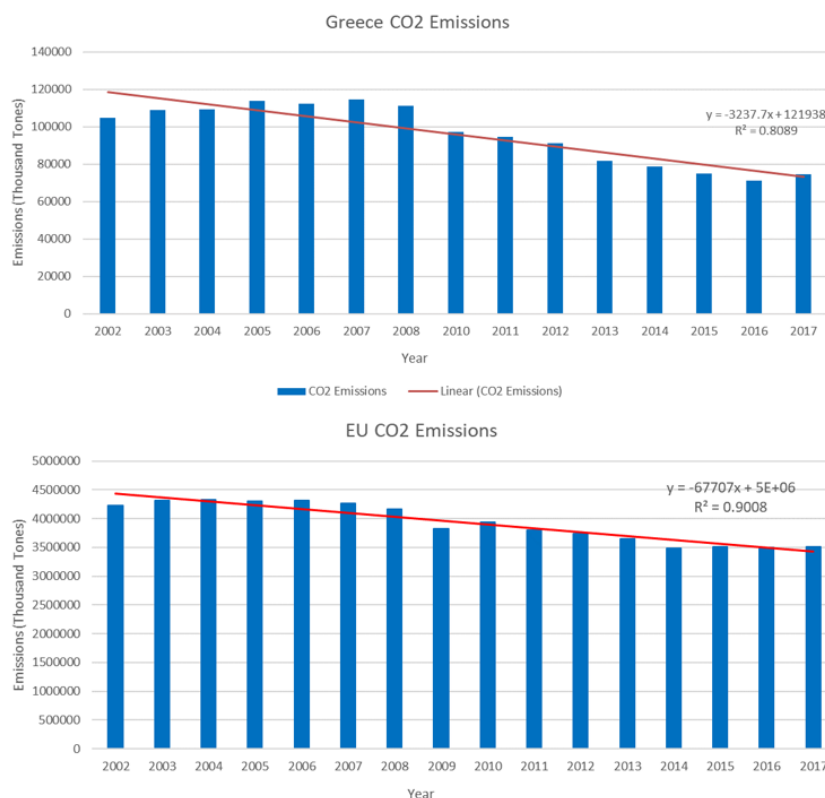
Πίνακας 3.1. Αποτελέσματα ανάλυσης από μέσες ετήσιες τιμές CO₂ και των άλλων παραμέτρων

		Regression Summary for Dependent Variable: CO2 (Sources gre R= ,91069792 R ² = ,82937069 Adjusted R ² = ,76111897 F(4, 10)=12,152 p<,00074 Std. Error of estimate: 4,6325					
N=15		Beta	Std. Err. of Beta	B	Std. Err. of B	t(10)	p-level
Intercept				428,8912	15,35876	27,92487	0,000000
Energy (Thousand Tones)		-0,848293	0,235322	-0,0005	0,00015	-3,60482	0,004809
Industrial processes (Thousand Tones)		0,077259	0,319144	0,0004	0,00177	0,24208	0,813609
Agricultural and land use (Thousand Tones)		0,045127	0,209892	0,0933	0,43414	0,21500	0,834087
Waste Management (Thousand Tones)		0,264686	0,220477	1,4508	1,20852	1,20051	0,257606

Η ανάλυση λόγω των υψηλών τιμών p-value για τη συσχέτιση των διάφορων πηγών με το CO₂ κρατά μόνο τις πηγές ενέργειας. Από τα αποτελέσματα της ανάλυσης προκύπτει το εξής μοντέλο.

$$\text{CO}_2 (\text{ppm}) = (428.9 \pm 15.4) - (0.0005 \pm 0.0001) \text{ Energy}$$

Το μοντέλο που προκύπτει εξηγεί το 76.1% της ετήσιας μεταβλητότητας του διοξειδίου του άνθρακα και το υπόλοιπο 23.9 % οφείλεται σε παράγοντες που δεν περιλαμβάνονται στο μοντέλο. Το αρνητικό πρόσημο που εμφανίζεται οφείλεται στο γεγονός ότι οι εκπομπές CO₂ από τις διάφορες πηγές, μειώνονται με την πάροδο των χρόνων (Εικόνα 3.8) ενώ η συγκέντρωση του CO₂ συνεχίζει να αυξάνει. Ωστόσο το CO₂ έχει πολύ μεγάλο χρόνο ζωής στην ατμόσφαιρα και οι αλλαγές στην ατμοσφαιρική συγκέντρωσή του λόγω της μείωσης των εκπομπών του δεν φαίνονται μέσα στο σύντομο σχετικά διάστημα των 15 χρόνων. Αναμένεται όμως κάποια αλλαγή στη τάση αύξησης του στην ατμόσφαιρα την οποία περιμένουμε να δούμε στα επόμενα χρόνια καθώς οι μετρήσεις στο Φινοκαλιά συνεχίζονται.

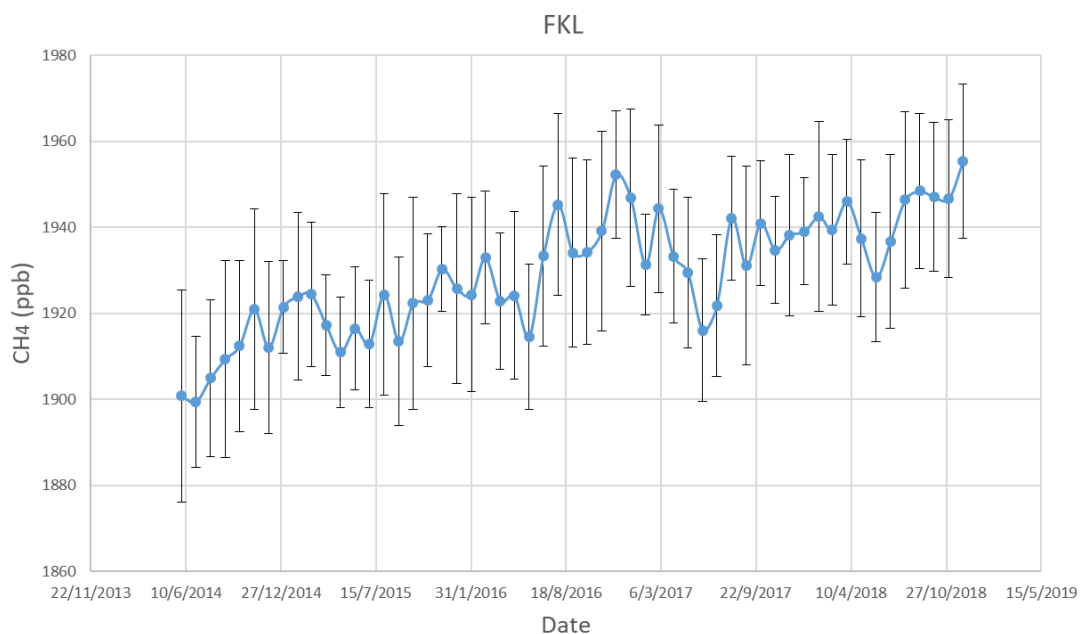


Εικόνα 3.8. Εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα για την περιοχή της Ελλάδας (πάνω) και των χωρών της Ευρωπαϊκής ένωσης (κάτω) σε χιλιάδες τόνους για το διάστημα 2002-2017

3.2. Μεθάνιο

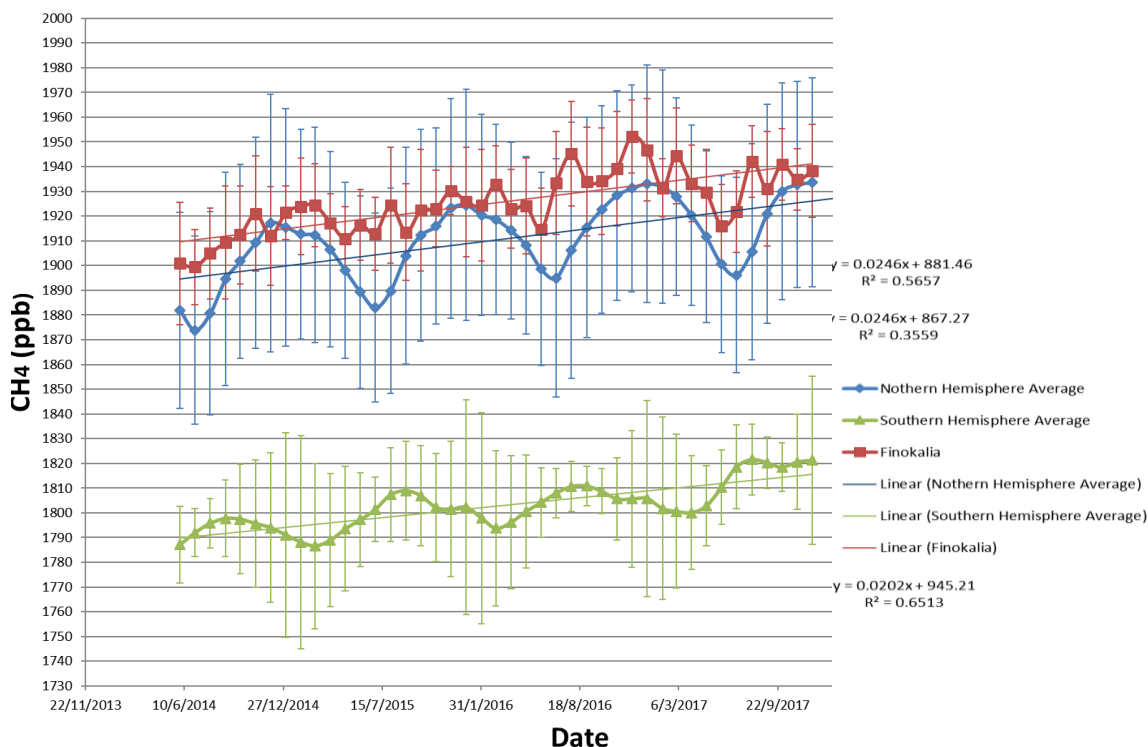
Οι μονάδες μέτρησης για το μεθάνιο είναι σε ppb. Για την καλύτερη διερεύνηση της συμπεριφοράς του, πραγματοποιήθηκε μελέτη της ετήσιας και ημερήσιας μεταβλητότητάς του και σύγκριση με μετρήσεις σταθμών από όλο τον κόσμο.

3.2.1. Ετήσια διακύμανση



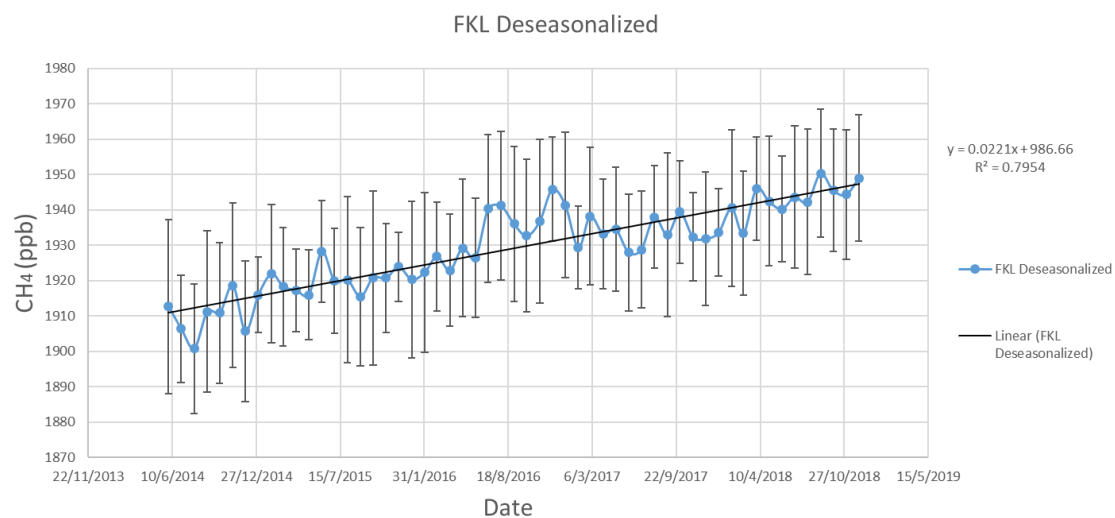
Εικόνα 3.9. Ετήσια διακύμανση CH₄ για την περίοδο 06/2014-12/2018 από μετρήσεις του σταθμού Φινοκαλιά με βάση μέσες μηνιαίες συγκεντρώσεις.

Από την εικόνα 3.9 δεν μπορεί να διακριθεί εύκολα η εποχιακή διακύμανση του μεθανίου, καθώς οι παράγοντες που το επηρεάζουν είναι πολλαπλής φύσεως τόσο πρωτογενείς εκπομπές ανθρωπογενούς και φυσικής προέλευσης όσο και δευτερογενή χημική κατανάλωση κυρίως από τις ρίζες υδροξυλίου (OH). Ωστόσο παρατηρούνται μέγιστες τιμές το χειμώνα και ελάχιστες τιμές το καλοκαίρι. Αυτές οι τιμές οφείλονται στην κατανάλωση του μεθανίου από τις ρίζες OH, οι οποίες βρίσκονται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα κατά τους καλοκαιρινούς και ανοιξιάτικους μήνες, λόγω της πιο έντονης ηλιακής ακτινοβολίας, με αποτέλεσμα να καταναλώνεται μεγαλύτερη ποσότητα μεθανίου. Στην εικόνα 3.10, όπου γίνεται σύγκριση των μετρήσεων στο σταθμό του Φινοκαλιά με τις τιμές από τους σταθμούς από το βόρειο και το νότιο ημισφαίριο, μπορεί να παρατηρηθεί ευκολότερα αυτή η μεταβλητότητα. Λόγω του μεγάλου χρόνου ζωής του CH₄ στην ατμόσφαιρα, κοιτάζοντας τη διακύμανση του σε παγκόσμιο επίπεδο, οι τοπικές ανθρωπογενείς δραστηριότητες δεν την επηρεάζουν σημαντικά και επομένως διαφαίνεται καλύτερα η εποχιακή διακύμανση του. Οι τιμές αφορούν το διάστημα από 06/2014-12/2017.

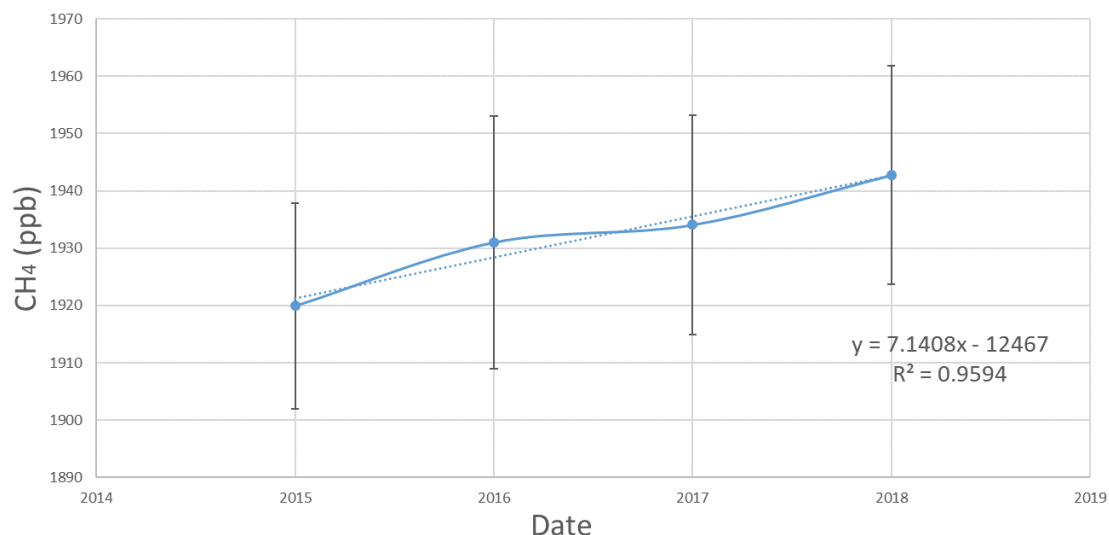


Εικόνα 3.10. Ετήσια διακύμανση του CH₄ στο βόρειο (μπλε) και νότιο (πράσινο) ημισφαίριο και στο σταθμό Φινοκαλιά (κόκκινο) για την περίοδο 06/2014-12/2017, παγκόσμια δεδομένα από τη βάση δεδομένων του NOAA (<https://www.esrl.noaa.gov/>)

Όπως και στην περίπτωση του CO₂, έτσι και για το CH₄, το σημαντικότερο χαρακτηριστικό που παρατηρείται στη συμπεριφορά του είναι η αυξητική τάση της συγκέντρωσής του με την πάροδο του χρόνου η οποία αντιστοιχεί κατά προσέγγιση σε 7.1 ppb/yr και απεικονίζεται στις εικόνες 3.11 και 3.12. Το έτος 2014 έχει αφαιρεθεί καθώς οι τιμές ξεκινούν από τον Ιούνιο και ο μέσος όρος δεν είναι αντιπροσωπευτικός του έτους. Αυτή η συνεχής αύξηση της συγκέντρωσής του, οφείλεται στην ανθρώπινη δραστηριότητα και μπορεί να διακριθεί καλύτερα όταν αφαιρεθεί η εποχιακή διακύμανση (Εικόνα 3.11.).

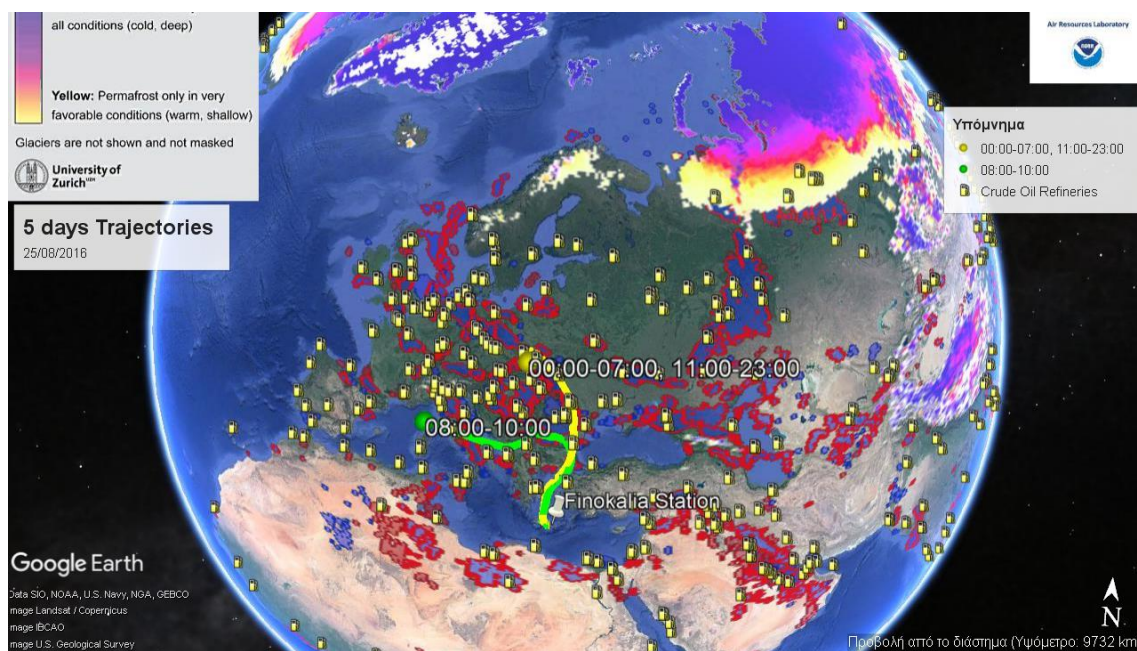


Εικόνα 3.11. Ετήσια διακύμανση της συγκέντρωσης του CH₄ στο σταθμό Φινοκαλιά διορθωμένη για την εποχιακή διακύμανση

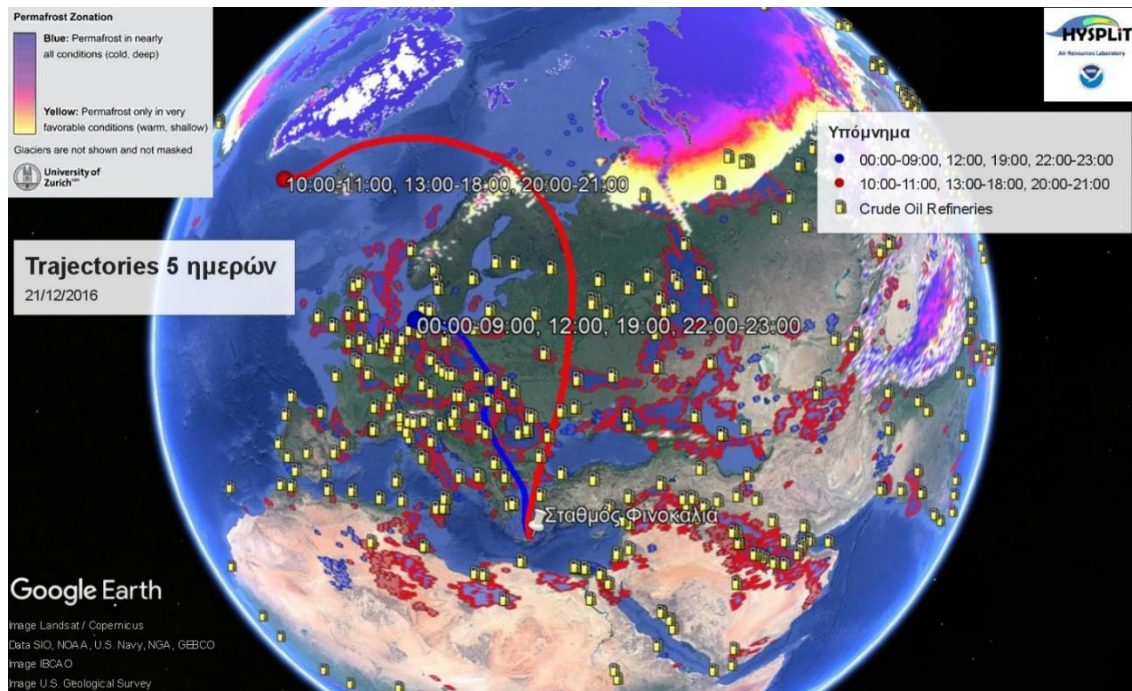


Εικόνα 2.12. Ετήσια αύξηση CH₄ από παρατηρήσεις του σταθμού Φινοκαλιά για το διάστημα 2015-2018. Η κάθε τιμή αντιστοιχεί στο μέσο όρο του κάθε έτους.

Επιπλέον διερεύνηση πραγματοποιήθηκε για τη διπλή κορυφή που εμφανίζεται τον Αύγουστο του 2016 και το Δεκέμβριο 2016/Ιανουάριο 2017. Αυτούς τους μήνες μετρήθηκαν ασυνήθιστα μεγάλες τιμές μεθανίου. Για να εξηγηθούν αυτές οι τιμές, αρχικά μελετήθηκε η προέλευση των αερίων μαζών για εκείνους τους μήνες μέσω του μοντέλου NOAA HYSPLIT trajectory (<https://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>). Για τους μήνες αυτούς επιλέχθηκαν οι ημέρες που εμφανίστηκαν οι μέγιστες συγκεντρώσεις CH₄ (Εικόνα 3.13, Εικόνα 3.14).



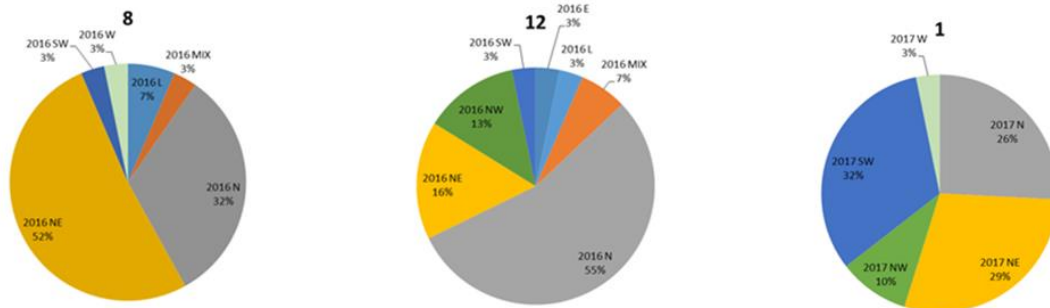
Εικόνα 3.13. Ρετροπορείες αερίων μαζών που φτάνουν στο σταθμό στο Φινοκαλιά για ύψος 250 m στις 25/08/2016. Τα κόκκινα και μπλε σύμβολα στο χάρτη αντιπροσωπεύουν τα σημεία άντλησης πετρελαίου, τα κίτρινα σύμβολα τα σημεία επεξεργασίας πετρελαίου, ενώ οι περιοχές με διαφορετικό χρωματισμό που φαίνονται στο υπόμνημα πάνω αριστερά είναι οι περιοχές με permafrost.



Εικόνα 3.14. Όπως η εικόνα 3.13. αλλά για βοριάδες, Trajectories αερίων μαζών 21/12/2016 για τα σύμβολα και τις χρωματικές κλίμακες βλέπε εικόνα 3.13.

Όπως φαίνεται από τις παραπάνω εικόνες, οι αέριες μάζες που φτάνουν στο σταθμό προέρχονται ή επηρεάζονται από σημεία επεξεργασίας και άντλησης πετρελαίου. Οι εκπομπές μεθανίου από τις περιοχές αυτές μεταφέρονται μέσω των ανέμων και λόγω του μεγάλου χρόνου ζωής του μεθανίου στην ατμόσφαιρα φτάνουν στο σταθμό, με αποτέλεσμα να παρατηρούνται οι αυξημένες τιμές μεθανίου που μετρούνται.

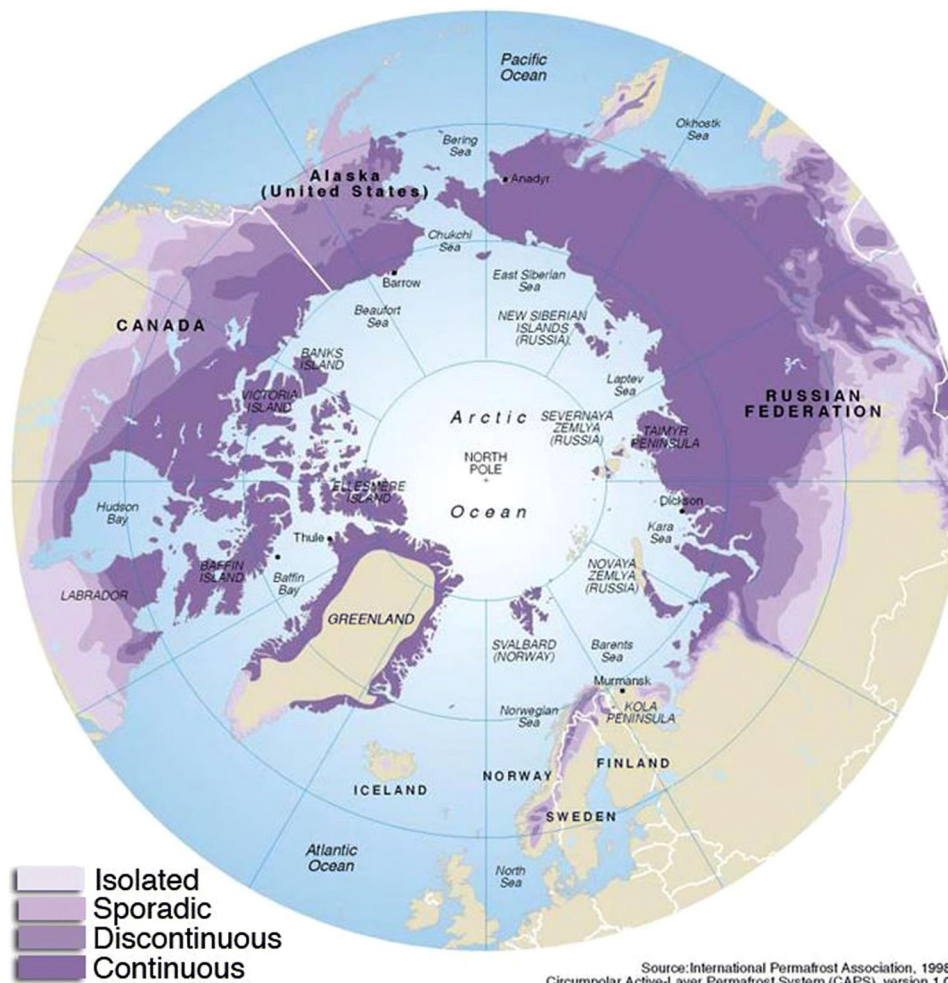
Εκτός όμως από τις εκπομπές που οφείλονται στο πετρέλαιο, διερευνήθηκε ακόμα ένας παράγοντας. Στην εικόνα 3.15 φαίνεται ότι κατά κύριο λόγο, οι άνεμοι που φτάνουν στο σταθμό, για τους μήνες που μελετήθηκαν, προέρχονται από το βορρά.



Εικόνα 3.15. Ποσοστά προέλευσης αερίων μαζών για τους μήνες Αύγουστο και Δεκέμβριο 2016 και Ιανουάριο 2017

Ένα μεγάλο κομμάτι του βόρειου τμήματος της Γης αποτελείται από παγωμένο έδαφος ένα φαινόμενο που ονομάζεται **permafrost** (Εικόνα 3.16.). Ως permafrost χαρακτηρίζεται το έδαφος το οποίο παραμένει παγωμένο (0°C) για τουλάχιστον δύο συνεχόμενα χρόνια. Αποτελείται από ένα συνδυασμό εδάφους, πέτρας και άμμου τα οποία συγκρατούνται από πάγο. Χωρίζεται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, το συνεχές και το μη συνεχές. Συνεχές permafrost ονομάζονται οι μεγάλες εκτάσεις εδάφους που παραμένουν παγωμένες ενώ το μη συνεχές permafrost είναι διασκορπισμένο σε

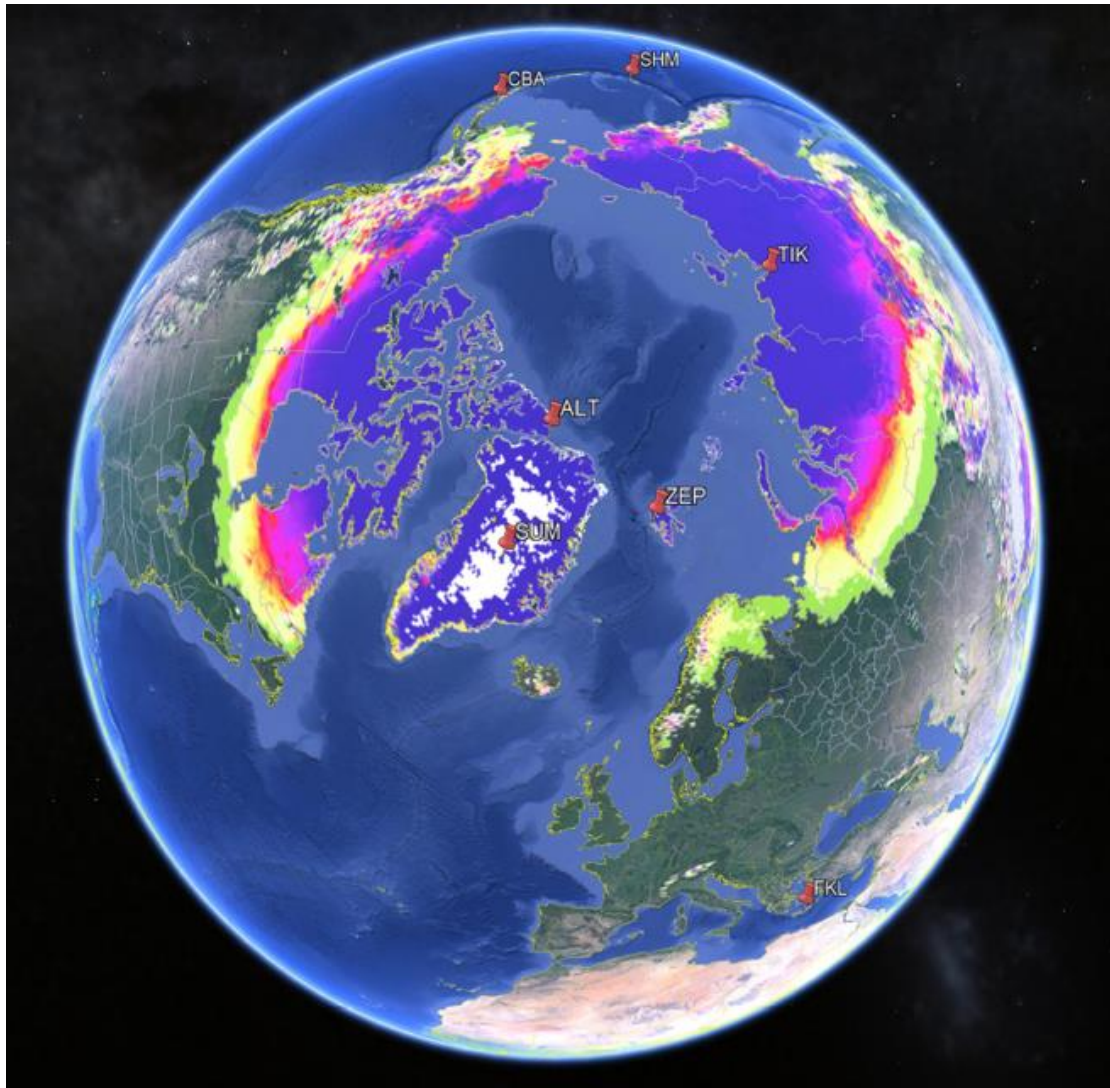
διαφορετικά τμήματα εδάφους λόγω π.χ. σκιάς που προκαλεί κάποιο βουνό ή πυκνή βλάστηση. Συνεχές permafrost εμφανίζεται στην περιοχή της Σιβηρίας στη Ρωσία ενώ μη συνεχές εμφανίζεται στην περιοχή του Cold Bay στην Αλάσκα.



Εικόνα 3.16. Περιοχές που καλύπτονται από permafrost (International Permafrost Association, <https://ipa.arcticportal.org/>)

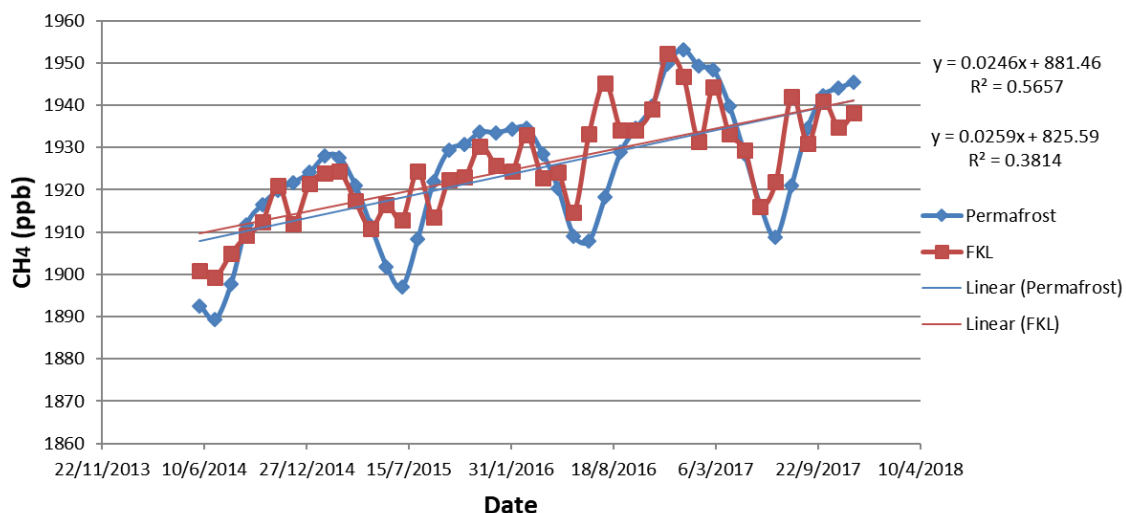
Σε αυτά τα εδάφη υπάρχει παγιδευμένη μεγάλη ποσότητα οργανικής ύλης η οποία κατά το λιώσιμο των πάγων αποικοδομείται και απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα με τη μορφή διοξειδίου του άνθρακα και μεθανίου. Το μεθάνιο απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα είτε από ασυνέχειες του εδάφους, που σχηματίζονται κατά το λιώσιμο των πάγων, κατά την αποικοδόμηση από μικροοργανισμούς της οργανικής ύλης που βρίσκεται παγιδευμένη και από υδρίτες μεθανίου. Οι **υδρίτες μεθανίου** είναι συμπλέγματα που αποτελούνται από μεθάνιο παγιδευμένο σε κρυσταλλικές δομές νερού που θυμίζουν πάγο. Ο σχηματισμός τους απαιτεί συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Με τη συνεχή αύξηση της θερμοκρασίας οι συνθήκες αυτές διαταράσσονται με αποτέλεσμα η δομή τους να καταστρέφεται και το παγιδευμένο μεθάνιο να απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα. (Knoblauch et al, 2018, Kohnert et al, 2017).

Για να μελετηθεί αν το μεθάνιο που απελευθερώνεται κατά το λιώσιμο του permafrost επηρεάζει τις τιμές που εμφανίζονται στο σταθμό πραγματοποιήθηκε σύγκριση των τιμών από το σταθμό, με τιμές από σταθμούς που βρίσκονται σε περιοχές με permafrost (Εικόνα 3.17).

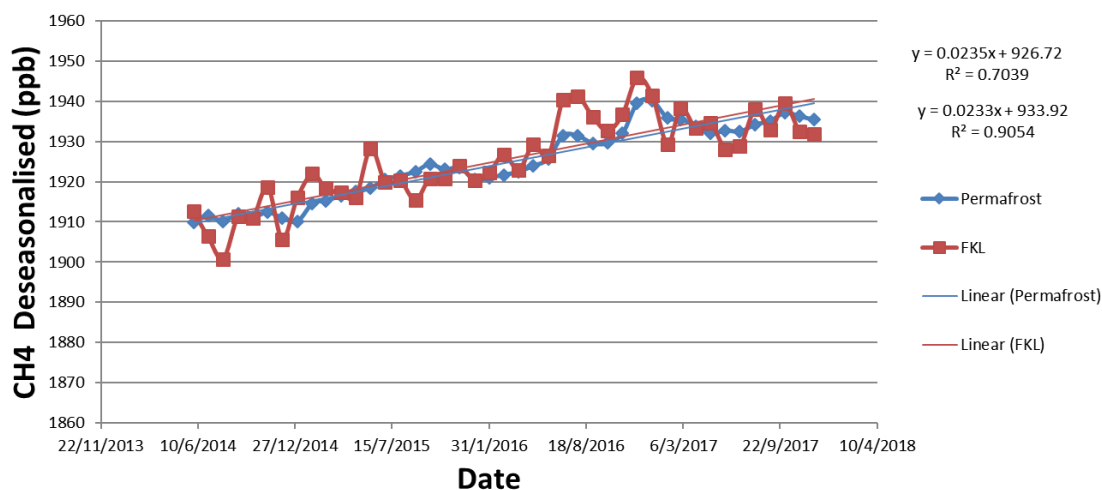


Εικόνα 3.17. Σταθμοί σε περιοχές με permafrost. CBA (Cold Bay Alaska), TIK (Hydrometeorological Observatory of Tiksi, Russia), ALT (Alert, Nunavut, Canada), SUM (Summit, Greenland), SHM (Shemya Island, Alaska), ZEP (Ny-Alesund, Svalbard, Norway and Sweden), FKL (Φινοκαλιάς, Κρήτη). Χρωματική κλίμακα όπως στην εικόνα 3.12.

Πραγματοποιήθηκε σύγκριση των συγκεντρώσεων που παρατηρήθηκαν στο σταθμό του Φινοκαλιά με τη μέση τιμή των τιμών από τους σταθμούς αυτούς για το διάστημα 06/2014-12/2017. Αρχικά συγκρίθηκε η ετήσια διακύμανση στο Φινοκαλιά και σε αυτούς του σταθμούς συνολικά. Αν και οι τιμές εμφανίζουν ομοιότητες στην διακύμανση, δεν συμφωνούν με τις υψηλές τιμές που καταγράφηκαν στο Φινοκαλιά κυρίως το μήνα Αύγουστο του 2016 (Εικόνα 3.18). Όταν όμως αφαιρέθηκε η εποχιακή διακύμανση, τότε παρόμοιες ανωμαλίες αλλά μικρότερης έντασης εμφανίστηκαν και στις μετρήσεις από τις περιοχές αυτές με αυξημένη συγκέντρωση τον Δεκέμβριο. Οι διαχρονικές τάσεις που προέκυψαν από τα γραφήματα ήταν παρόμοιες όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.19.



Εικόνα 3.18. Ετήσια διακύμανση του CH₄ του σταθμού Φινοκαλιά και των μετρήσεων σε σταθμούς των περιοχών με Permafrost (μέση τιμή των σταθμών CBA, TIK, ALT, SUM, SHM, ZEP) για το διάστημα 06/2014-12/2017



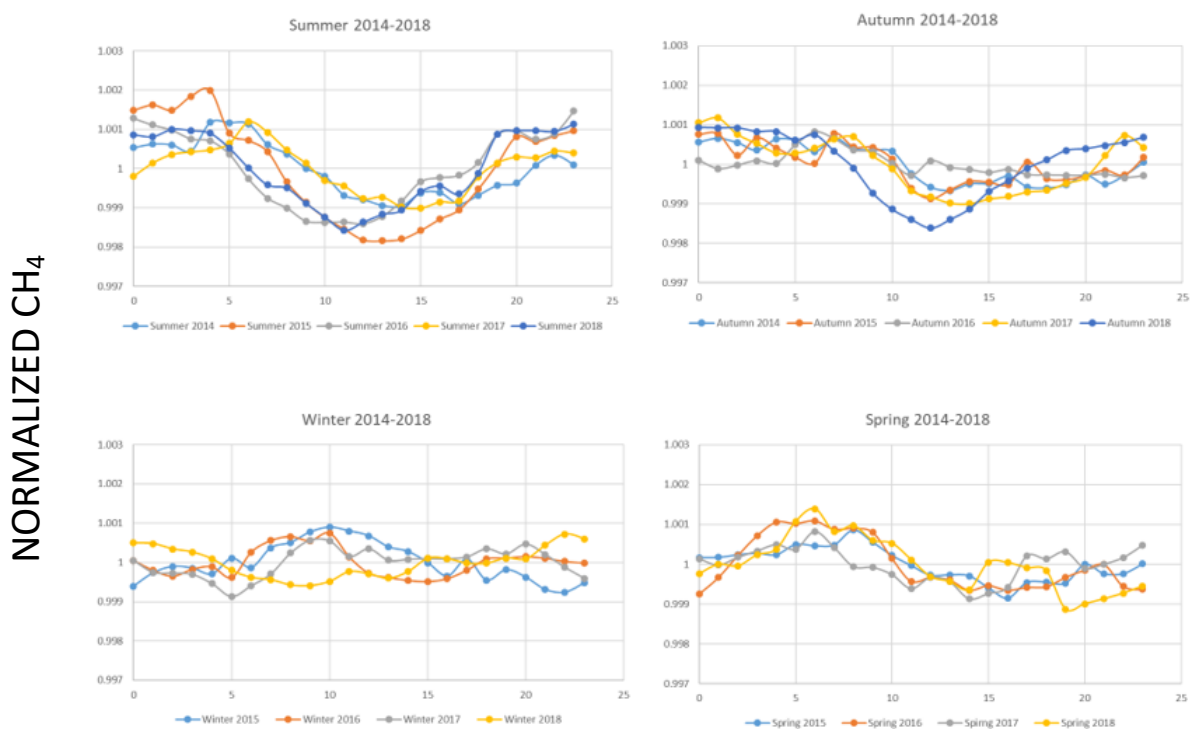
Εικόνα 3.19. Ετήσια διακύμανση του CH₄ διορθωμένη ως προς την εποχιακή διακύμανση του σταθμού Φινοκαλιά και των περιοχών permafrost για το διάστημα 06/2014-12/2017

Η κοινή συμπεριφορά που εμφανίζεται, δείχνει μια συσχέτιση ανάμεσα στις τιμές και πιθανά να μπορεί να εξηγήσει σε συνδυασμό με τις εκπομπές που οφείλονται στο πετρέλαιο τις μεγάλες τιμές που εμφανίζονται στις μετρήσεις του σταθμού το 2016.

Αν εστιάσουμε λοιπόν στην περίοδο του Αυγούστου 2016 – Δεκεμβρίου 2016 και στις διορθωμένες για εποχιακή διακύμανση τιμές (Εικόνα 3.19.), παρατηρούμε δύο μέγιστα στις συγκεντρώσεις του CH₄ με ελάχιστο τον Οκτώβριο του 2016, τόσο στο σταθμό του Φινοκαλιά όσο και στο μέσο όρο από τους σταθμούς των περιοχών με permafrost. Όμως τα μέγιστα αυτά είναι πιο έντονα στο Φινοκαλιά από τις άλλες περιοχές. Αφού εμφανίζονται στις διορθωμένες για εποχιακή διακύμανση τιμές, τα μέγιστα δε μπορεί να οφείλονται αποκλειστικά στην επίδραση των permafrost καθόσον οι γειτνιάζουσες περιοχές θα έπρεπε να είχαν την ίδια ή και μεγαλύτερη ανωμαλία από αυτή στο Φινοκαλιά. Επομένως οι ανωμαλίες που παρατηρούνται στο Φινοκαλιά πρέπει να οφείλονται επιπλέον των τυχόν επιδράσεων από περιοχές με permafrost, σε άλλες πηγές μεθανίου στη περιοχή ή στη μεταφορά αερίων μαζών εμπλουτισμένων σε CH₄ π.χ. από περιοχές επεξεργασίας πετρελαίου (Εικόνα 3.13., Εικόνα 3.14).

3.2.2. Ημερήσια διακύμανση

Η μελέτη της ημερήσιας διακύμανσης πραγματοποιήθηκε ανά εποχή. Οι συγκεντρώσεις έχουν κανονικοποιηθεί ως προς το μέσο όρο της κάθε εποχής του αντίστοιχου χρόνου.



Εικόνα 3.20. Ημερήσια διακύμανση των κανονικοποιημένων τιμών CH_4 ανά εποχή και ανά έτος το έτος για το διάστημα 06/2014-12/2018

Από την εικόνα 3.20 φαίνεται ότι δεν υπάρχει σημαντική ημερήσια διακύμανση για το CH_4 . Πιο έντονη και ομοιόμορφη από έτος σε έτος διακύμανση φαίνεται τους καλοκαιρινούς μήνες και σε δεύτερο βαθμό τους ανοιξιάτικους λόγω των περισσότερων ριζών υδροξυλίου ($\cdot OH$) που οφείλεται στην πιο έντονη ηλιακή ακτινοβολία. Μέγιστες τιμές παρατηρούνται τις πολύ πρωινές και βραδινές ώρες λόγω της απουσίας του ήλιου. Μέγιστη ημερήσια διακύμανση παρατηρήθηκε το καλοκαίρι του 2015 και είναι ίση με 0.4% δηλαδή περίπου 8 ppb. Όπως και για το CO_2 , η ημερήσια διακύμανση μελετήθηκε και με τον άλλο τρόπο υπολογισμού. Ούτε στην περίπτωση του μεθανίου παρατηρήσαμε κάποια διαφορά στη διακύμανση με το διαφορετικό τρόπο υπολογισμού (εικόνα 6.3 στο παράρτημα). Από την ημερήσια διακύμανση του μεθανίου, μπορούμε να υπολογίσουμε και τη συγκέντρωση των ριζών υδροξυλίου ($\cdot OH$) που θα μπορούσε να την εξηγήσει. Χρησιμοποιήσαμε την ημερήσια διακύμανση καταρχάς για το καλοκαίρι του 2015 και μετά για τα υπόλοιπα καλοκαίρια όπως φαίνεται στην εικόνα 3.20. Η εξίσωση που χρησιμοποιήσαμε ήταν η εξής:

$$\frac{\Delta C}{C_0} = e^{-k_{OH} \cdot OH \cdot t} \quad (1)$$

Η τιμή $\Delta C/C_0$ αντιστοιχεί στην διαφορά των κανονικοποιημένων τιμών για το διάστημα που επιλέξαμε (6:00-14:00), η τιμή k_{OH} αντιστοιχεί στη σταθερά της αντίδρασης και είναι ίση με $6.4 \times 10^{-15} \text{ (molecules/cm}^3\text{)}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Atkinson et al. 2006) ενώ το t αντιστοιχεί στο χρόνο που έχουμε επιλέξει, για την περίπτωση μας 8 ώρες (σε δευτερόλεπτα). Από την εξίσωση (1) η συγκέντρωση των ριζών υδροξυλίου ($\cdot OH$) υπολογίστηκε $1.63 \times 10^7 \text{ molecules/cm}^3$ για το

2015 και μεταξύ 5.43×10^6 και 1.09×10^7 molecules/cm³ για τα υπόλοιπα έτη. Οι τιμές αυτές είναι σε συμφωνία με τις τιμές που υπολογίστηκαν στο Berresheim et al. 2003.

3.2.3. Πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση

Για την περαιτέρω διερεύνηση της μεταβλητότητας του μεθανίου, μελετήθηκε η εξάρτησή του από τις πηγές εκπομπών μεθανίου στην περιοχή της Ελλάδας για το διάστημα 2002-2017.

Στον πίνακα 3.2 φαίνονται τα αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης που πραγματοποιήθηκε για τις ετήσιες τιμές του μεθανίου.

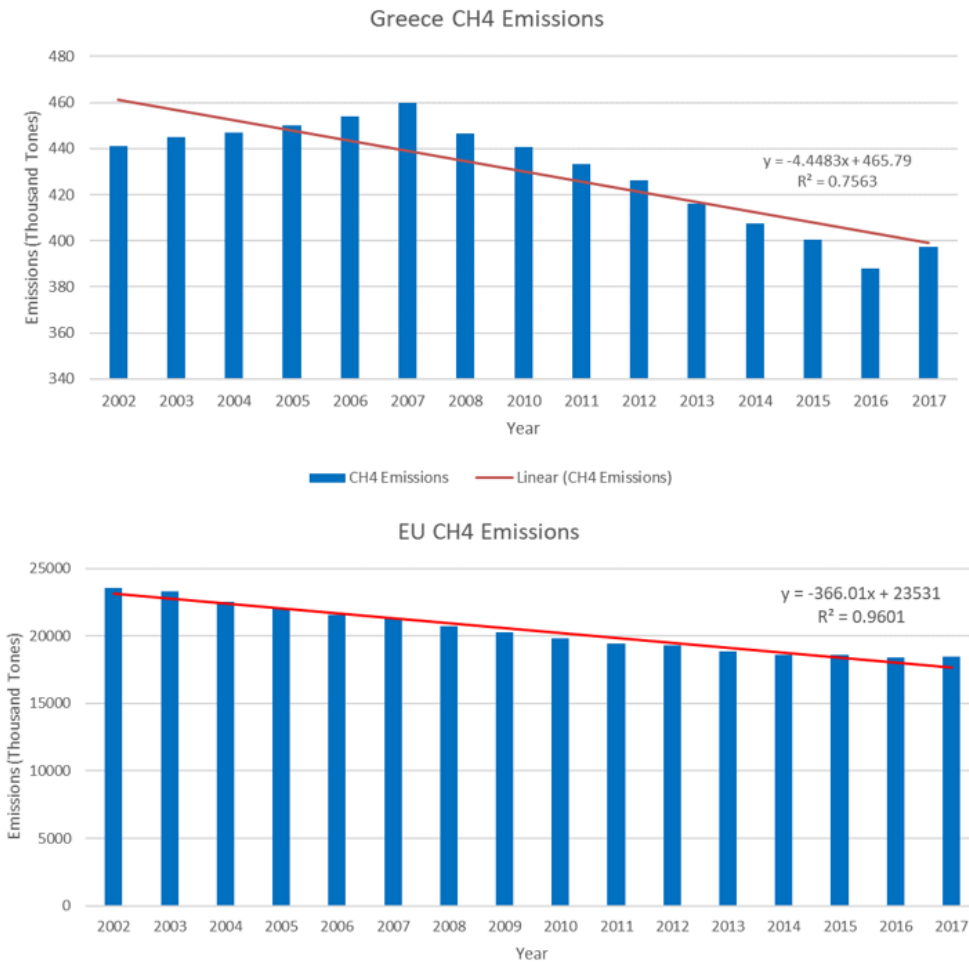
Πίνακας 3.2. Αποτελέσματα ανάλυσης από μέσες ετήσιες τιμές CH₄ και των άλλων παραμέτρων

		Regression Summary for Dependent Variable: CH ₄ (Sources gre					
		R= ,91258652 R ² = ,83281416 Adjusted R ² = ,76593982					
		F(4, 10)=12,453 p<,00067 Std.Error of estimate: 18,043					
N=15		Beta	Std.Err. of Beta	B	Std.Err. of B	t(10)	p-level
Intercept				2321,289	186,027	12,47825	0,000000
Energy (Thousand Tones)		-0,794442	0,159616	-2,804	0,563	-4,97720	0,000556
Industrial processes (Thousand Tones)		0,093015	0,273777	584,364	1719,995	0,33975	0,741074
Agricultural and land use (Thousand Tones)		-0,131801	0,170759	-1,554	2,014	-0,77186	0,458051
Waste Management (Thousand Tones)		-0,285375	0,207372	-1,604	1,165	-1,37615	0,198806

Η ανάλυση λόγω των υψηλών τιμών p-value για τη συσχέτιση των διάφορων πηγών με το CH₄ κρατά μόνο τις πηγές ενέργειας ως έχουσα στατιστική σημασία. Από τα αποτελέσματα της ανάλυσης προκύπτει το εξής μοντέλο.

$$\text{CH}_4 (\text{ppb}) = (2321.3 \pm 186.0) - (2.8 \pm 0.6) \text{ Energy}$$

Το ποσοστό της από έτος σε έτος μεταβλητότητας του μεθανίου που εξηγείται από το μοντέλο είναι 76.6%, ενώ το υπόλοιπο 23.4 % εξηγείται από παράγοντες που δεν συμπεριλαμβάνονται στο μοντέλο. Η αρνητική συσχέτιση που παρατηρείται οφείλεται στο γεγονός ότι οι εκπομπές μεθανίου από τις διάφορες πηγές, μειώνονται με τα χρόνια (Εικόνα 3.21.) ενώ οι συγκεντρώσεις του μεθανίου στην ατμόσφαιρα αυξάνονται.



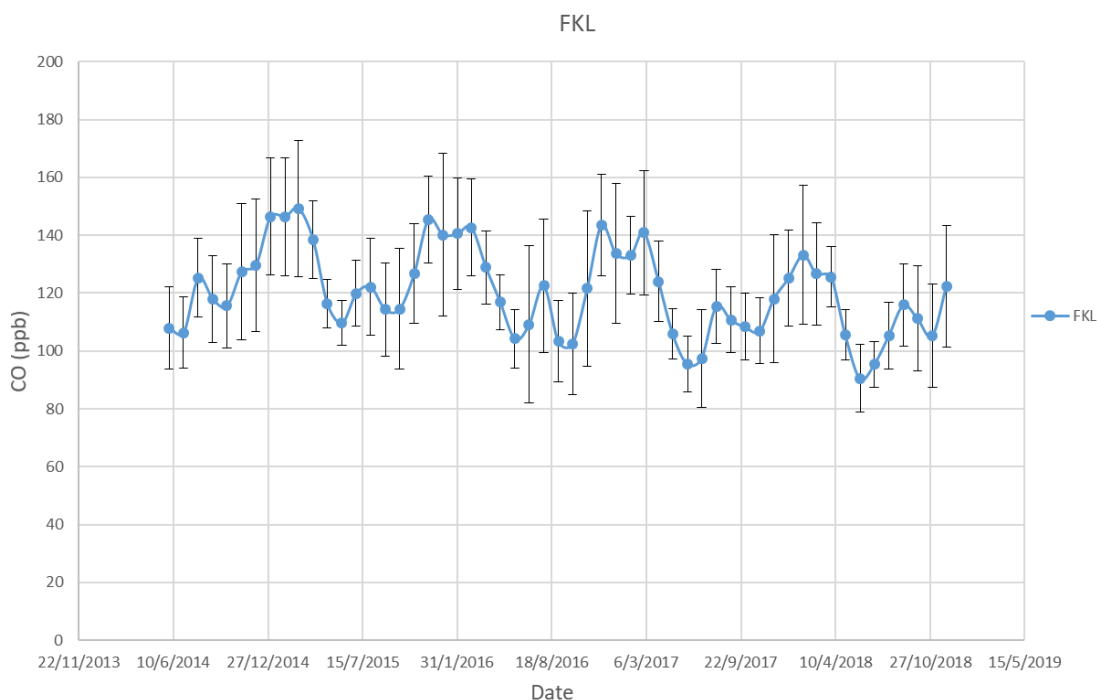
Εικόνα 3.21 Εκπομπές μεθανίου για την περιοχή της Ελλάδας και των χωρών της Ευρωπαϊκής ένωσης για το διάστημα 2002-2017

Το γεγονός ότι μειώνονται οι εκπομπές στην περιοχή με την πάροδο των χρόνων δε σημαίνει ότι θα μειώνεται και η συγκέντρωση του μεθανίου καθώς σημαντικό ρόλο παίζει η μεταφορά μέσω της αέριας κυκλοφορίας, καθώς και η απομάκρυνσή του μέσω των ριζών υδροξυλίου. Ο μεγάλος χρόνος ζωής του μεθανίου στην ατμόσφαιρα, της τάξης της δεκαετίας, έχει ως αποτέλεσμα τη χρονική υστέρηση στην απόκριση των ατμοσφαιρικών του συγκεντρώσεων στη μεταβολή της έντασης των πηγών του. Μείωση των εκπομπών επομένως αναμένεται βραχυπρόθεσμα να εμφανιστεί ως μείωση στην αυξητική τάση των συγκεντρώσεων και όχι ως μείωση στις συγκεντρώσεις αυτές καθ'αυτές. Αναμένεται ότι τα επόμενα χρόνια θα μας δοθεί η ευκαιρία με επιπλέον μετρήσεις να παρατηρήσουμε τέτοιες αλλαγές στη συμπεριφορά του CH₄ στο Φινοκαλιά.

3.3. Μονοξείδιο του άνθρακα

Οι μονάδες μέτρησης για το μονοξείδιο του άνθρακα είναι σε ppb. Για την καλύτερη διερεύνηση της συμπεριφοράς του, πραγματοποιήθηκε μελέτη της ετήσιας και ημερήσιας μεταβλητότητας του και σύγκριση με μετρήσεις σταθμών από όλο τον κόσμο.

3.3.1. Ετήσια διακύμανση

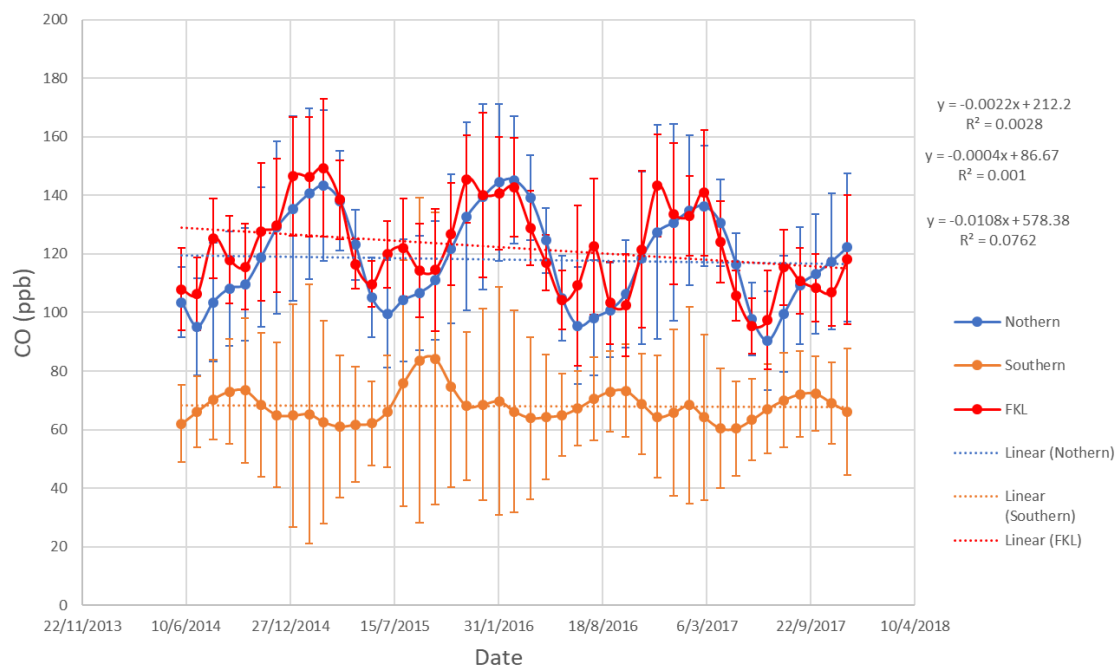


Εικόνα 3.22. Ετήσια διακύμανση CO με βάση τις μέσες μηνιαίες τιμές από μετρήσεις του σταθμού Φινοκαλιά για την περίοδο 06/2014-12/2018

Το διάγραμμα που προκύπτει από τα στατιστικά αποτελέσματα για το μονοξείδιο του άνθρακα αποτυγχάνει στο T-test που αναλύθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο με την τιμή p-value να είναι μεγαλύτερη από 0.005 που προτείνεται ως μέγιστη αποδεκτή τιμή για τη στατιστική σημασία για το διάστημα 99.5%. Ωστόσο αν δεχτούμε ένα διάστημα εμπιστοσύνης 95% τότε τα αποτελέσματά μας έχουν στατιστική σημασία και μπορούμε να βγάλουμε αρκετά συμπεράσματα.

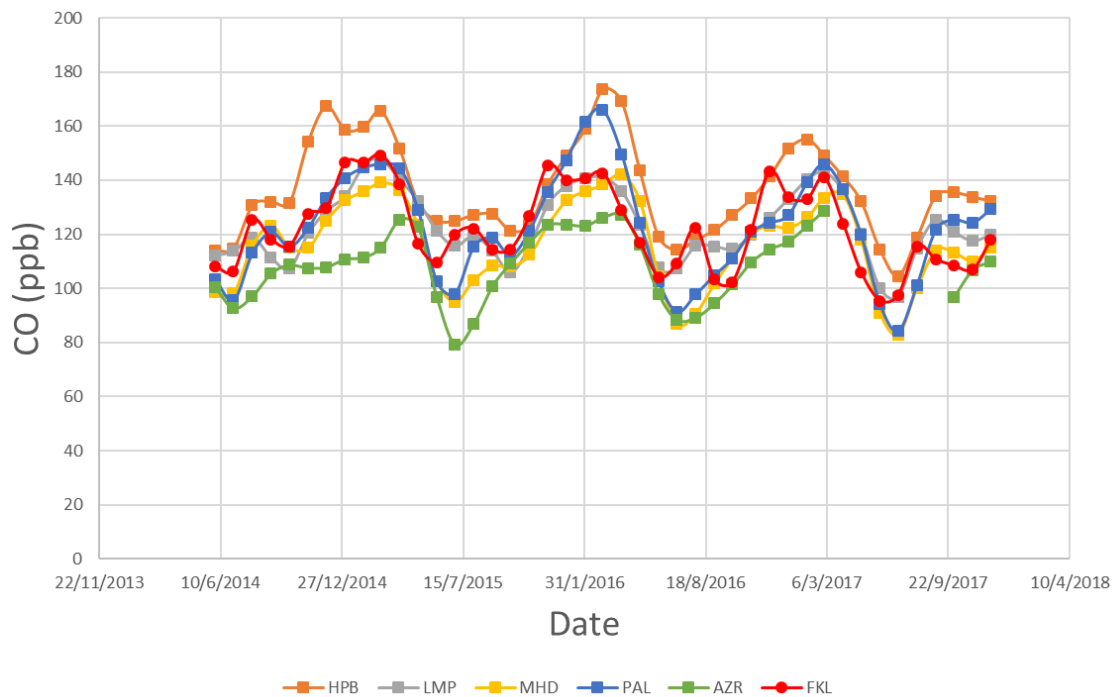
Οι τιμές παρουσιάζουν μια εποχικότητα με μέγιστα τους χειμερινούς μήνες και ελάχιστα τους καλοκαιρινούς μήνες. Η διακύμανση αυτή όπως και στην περίπτωση του μεθανίου οφείλεται στην κατανάλωση του μονοξειδίου του άνθρακα από τις ρίζες υδροξυλίου (OH) οι οποίες βρίσκονται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα κατά τους καλοκαιρινούς μήνες, λόγω της πιο έντονης ηλιακής ακτινοβολίας.

Στις εικόνες 3.23 και 3.24 η διαχρονική συμπεριφορά του μονοξειδίου του άνθρακα φαίνεται τόσο στο Φινοκαλιά όσο και σε παγκόσμιο επίπεδο στη σύγκριση των τιμών από το σταθμό με αυτές από το βόρειο και το νότιο ημισφαίριο και με σταθμούς από την Ευρώπη. Η σύγκριση πραγματοποιήθηκε για την περίοδο 06/2014-12/2017 λόγω έλλειψης διαθέσιμων μετρήσεων από τους σταθμούς του εξωτερικού για το έτος 2018.

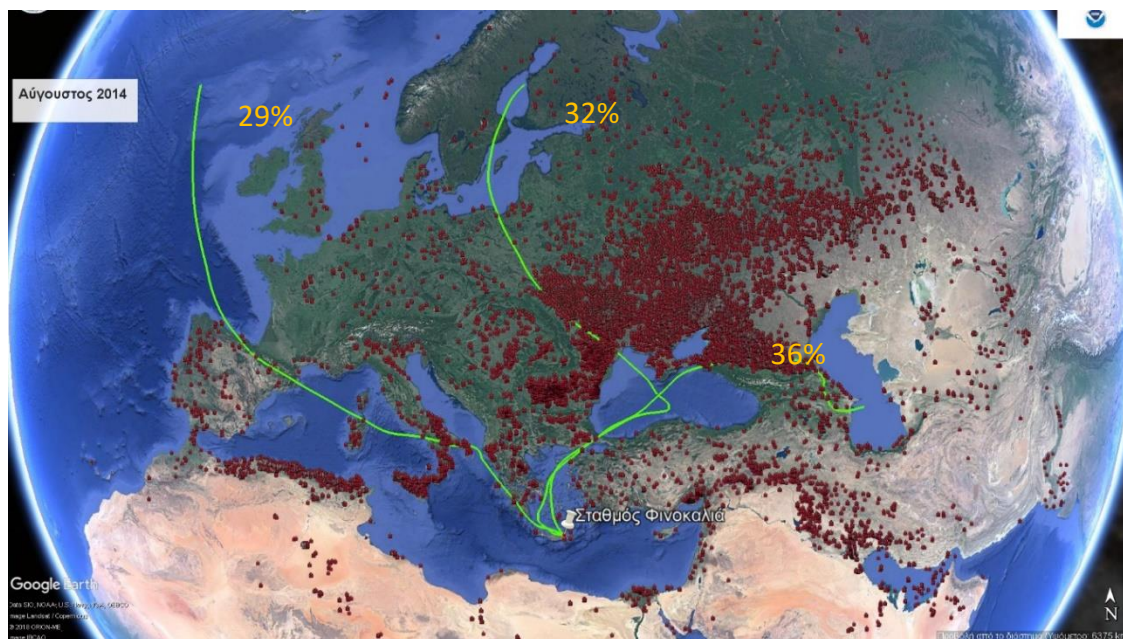


Εικόνα 3.23. Ετήσια διακύμανση του με βάση μηνιαίες τιμές από δεδομένα του δικτύου NOAA (<https://www.esrl.noaa.gov/>) για το βόρειο (μπλε) και νότιο (πορτοκαλί) ημισφαίριο και του σταθμού Φινοκαλιά (κόκκινο) για την περίοδο 06/2014-12/2017

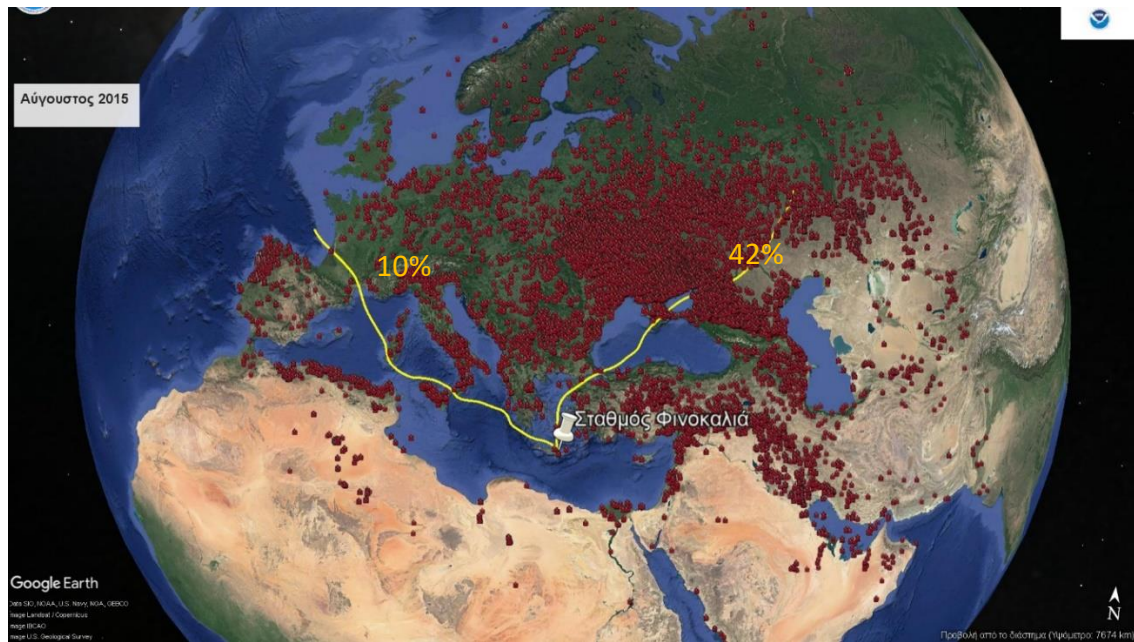
Οι τιμές κυμαίνονται από 90.5 ppb έως 149.3 ppb. Είναι εμφανώς μεγαλύτερες από του νοτίου ημισφαιρίου πράγμα που οφείλεται στη μειωμένη ανθρωπίνη δραστηριότητα των περιοχών αυτών. Στη σύγκριση με το βόρειο ημισφαίριο παρατηρούμε παρόμοια συμπεριφορά και συγκεντρώσεις με μοναδική εξαίρεση τα μέγιστα που εμφανίζονται στους καλοκαιρινούς μήνες και είναι μικρότερης έντασης από τα χειμερινά. Αυτό το φαινόμενο δεν εμφανίζεται μόνο στην περιοχή μας αλλά μπορούμε να το εντοπίσουμε και σε άλλους σταθμούς της Ευρώπης, όπως το σταθμό της Lampedusa, αλλά και το σταθμό του Pallas (Εικόνα 3.24.) Αυτά τα μέγιστα θεωρήσαμε ότι οφείλονται σε πυρκαγιές που συμβαίνουν στην Ελλάδα αλλά και στις γύρω περιοχές. Χρησιμοποιώντας τα δεδομένα για τις πυρκαγιές από τη βάση δεδομένων της NASA (<https://firms.modaps.eosdis.nasa.gov/>) καθώς και το μοντέλο του HYSPLIT του δικτύου NOAA (<https://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>) προσπαθήσαμε να διαπιστώσουμε αν η θεωρία μας ήταν και η σωστή.



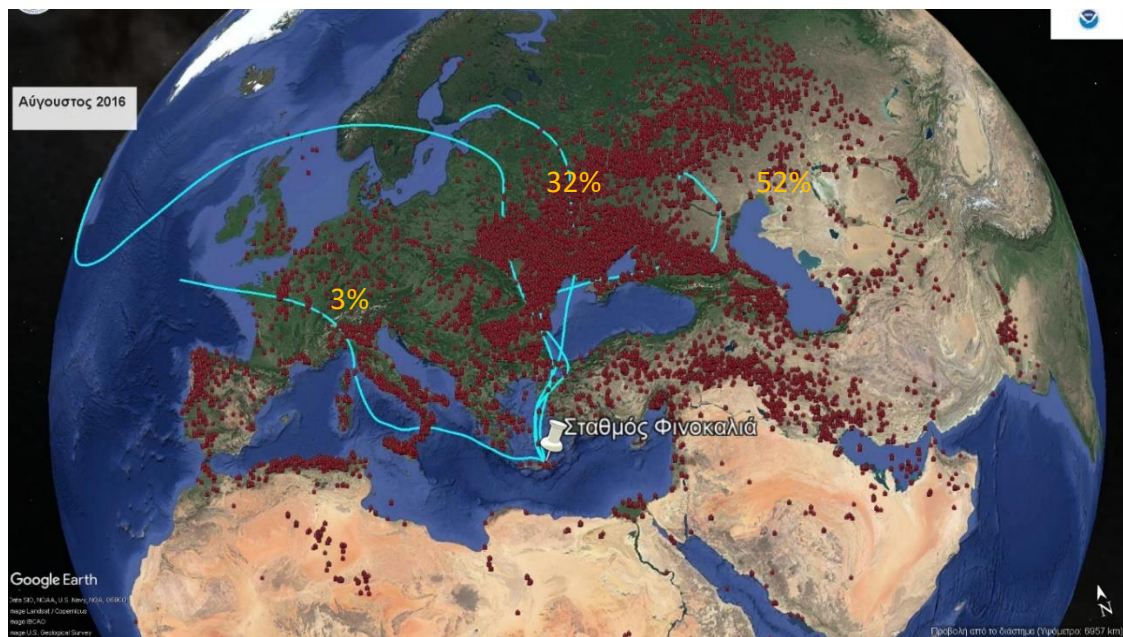
Εικόνα 3.24. Ετήσια διακύμανση σταθμών από χώρες της Ευρώπης. HPB (Hohenpeissenberg, Germany), LMP (Lampedusa, Italy), MHD (Mace Head, Ireland), PAL (Pallas-Sammaltunturi, Finland), AZR (Terceira Island, Portugal), FKL (Finokalia, Greece)



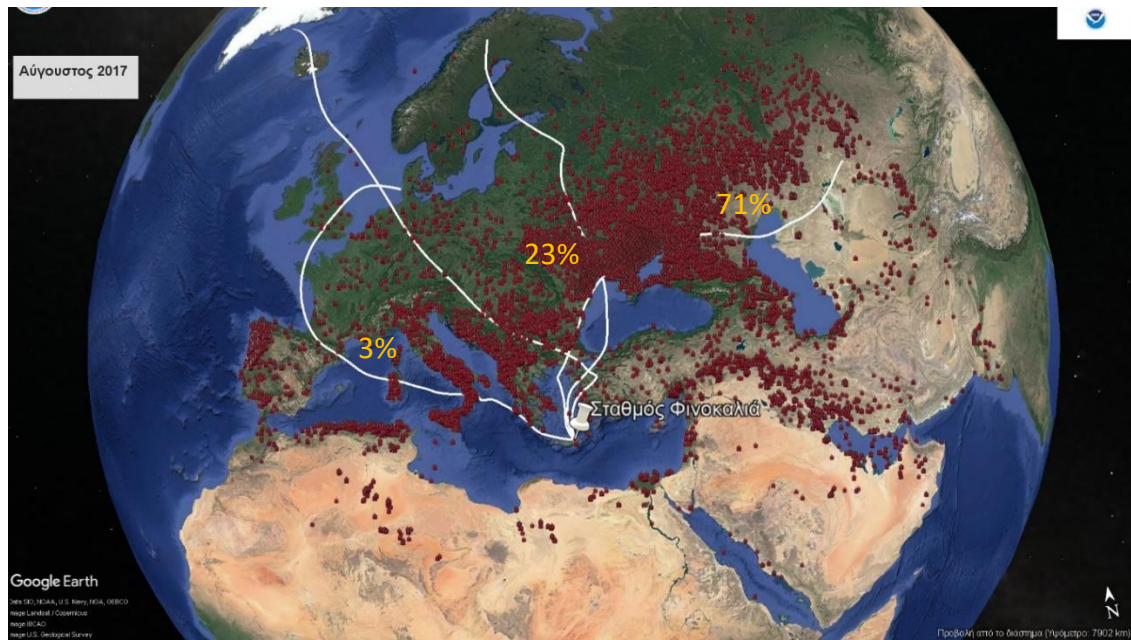
Εικόνα 3.25. Χαρακτηριστικές ρетроπορείες (Trajectories) 5 ημερών που φτάνουν στο Φινοκαλιά τον Αύγουστο 2014 για ύψος 250 m και τα ποσοστά εμφάνισής τους κατά τη διάρκεια του μήνα.



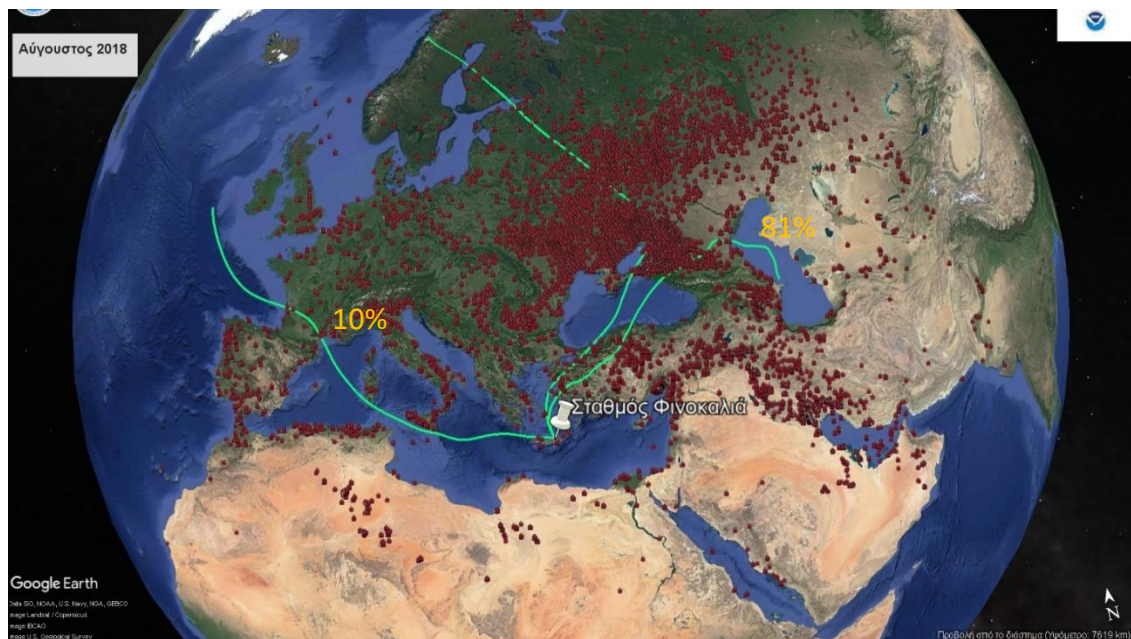
Εικόνα 3.26. Χαρακτηριστικές ρетроπορείες (Trajectories) 5 ημερών που φτάνουν στο Φινοκαλιά τον Αύγουστο 2015 για ύψος 250 m και τα ποσοστά εμφάνισής τους κατά τη διάρκεια του μήνα.



Εικόνα 3.27. Χαρακτηριστικές ρетроπορείες (Trajectories) 5 ημερών που φτάνουν στο Φινοκαλιά τον Αύγουστο 2016 για ύψος 250 m και τα ποσοστά εμφάνισής τους κατά η διάρκεια του μήνα.



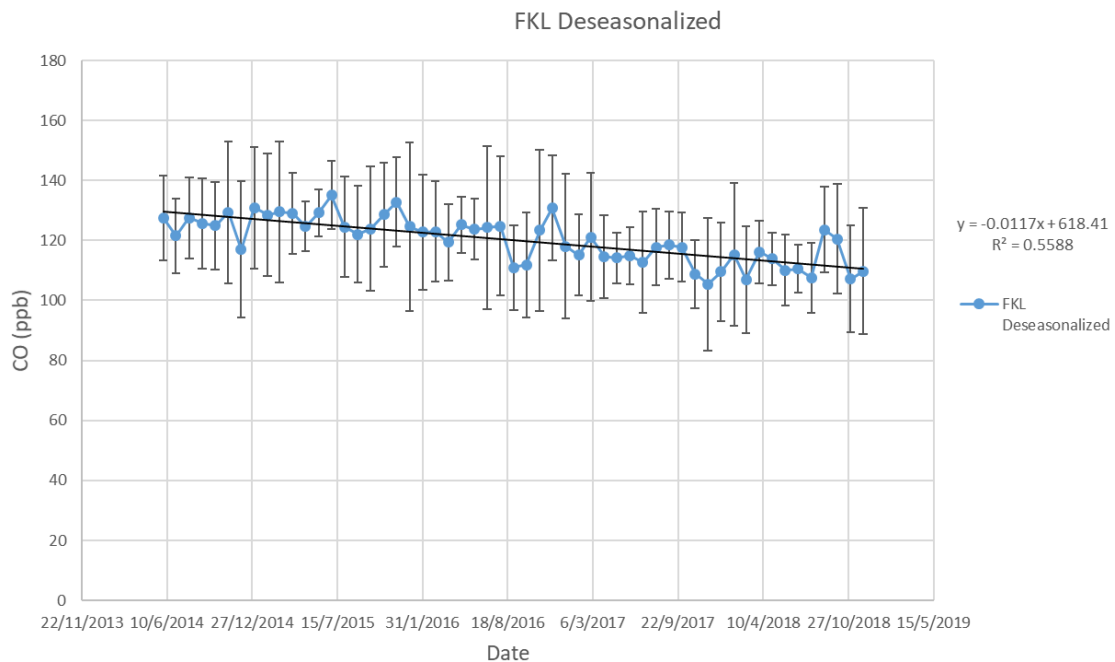
Εικόνα 3.28. Χαρακτηριστικές ρетроπορείες (Trajectories) 5 ημερών που φτάνουν στο Φινοκαλιά τον Αύγουστο 2017 για ύψος 250 m και τα ποσοστά εμφάνισής τους κατά τη διάρκεια του μήνα.



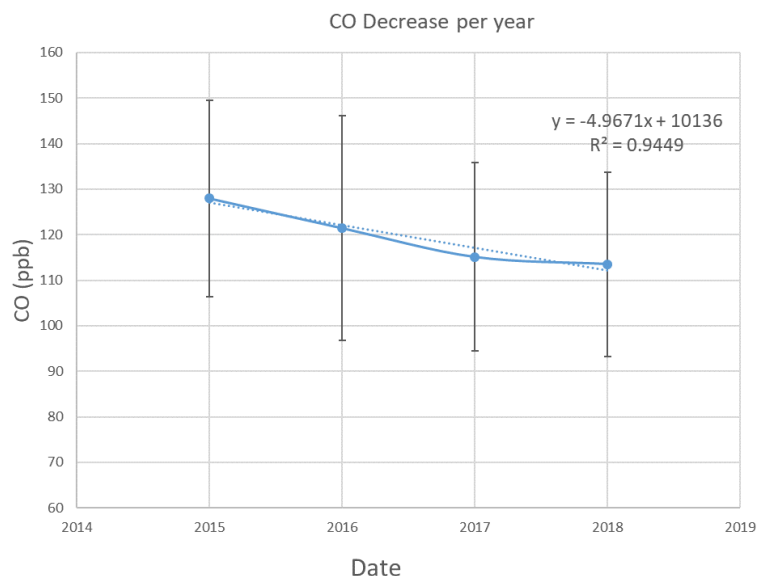
Εικόνα 3.29. Χαρακτηριστικές ρетроπορείες (Trajectories) 5 ημερών που φτάνουν στο Φινοκαλιά τον Αύγουστο 2018 για ύψος 250 m και τα ποσοστά εμφάνισής τους κατά τη διάρκεια του μήνα.

Όπως παρατηρούμε από τις εικόνες 3.25-3.29 οι πυρκαγιές είναι πολύ έντονες κυρίως στην περιοχή της Ρωσίας. Όλες αυτές οι πυρκαγιές (που εμφανίζονται στις εικόνες αυτές με κόκκινες κουκίδες) συμβάλουν σημαντικά στις συγκεντρώσεις του CO. Η ποσοτικοποίηση της επίδρασης τους απαιτεί περαιτέρω διερεύνηση με χρήση μοντέλων μεταφοράς και χημείας διότι παρόλο τον σημαντικό αριθμό αυτών των πυρκαγιών, η επίδρασή τους δεν είναι εμφανής σε όλες τις περιοχές της Ευρώπης. Τα γραφήματα με τα ποσοστά των ανέμων σε κάθε εικόνα βρίσκονται στο παράρτημα (εικόνα 6.1).

Στην εικόνα 3.30 έχει αφαιρεθεί η εποχιακή διακύμανση και φαίνεται μία μειωτική τάση με την πάροδο του χρόνου. Αυτή η τάση είναι ίση κατά προσέγγιση με 5.0 ppb/yr όπως φαίνεται στην εικόνα 3.31. Το έτος 2014 έχει αφαιρεθεί καθώς οι τιμές ξεκινούν από τον Ιούνιο και ο μέσος όρος δεν είναι αντιπροσωπευτικός του έτους. Η μειωτική τάση θα μπορούσε να οφείλεται σε αύξηση της φωτοχημικής κατανάλωσής του από ρίζες ·OH αλλά και άλλους παράγοντες (π.χ. μετεωρολογία). Η πιο πιθανή εξήγηση όμως είναι η μείωση των εκπομπών CO από ανθρωπογενείς πηγές. Αντίθετα με το CH₄ και το CO₂ που έχουν μεγάλους χρόνους ζωής στην ατμόσφαιρα (περί τη δεκαετία και εκατονταετία αντίστοιχα) το CO έχει πολύ μικρότερο χρόνο ζωής (μερικές μέρες μέχρι 1.5 μήνα περίπου ανάλογα με τις ατμοσφαιρικές συνθήκες) και επομένως ανταποκρίνεται γρηγορότερα από τα άλλα δύο θερμοκηπικά αέρια στις μεταβολές των εκπομπών του.

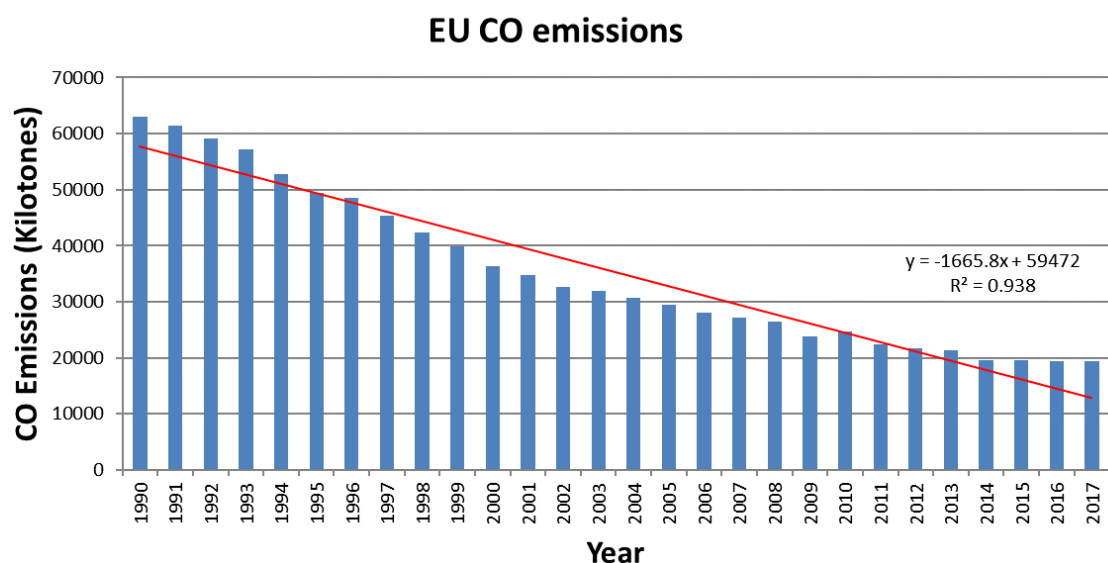


Εικόνα 3.30. Ετήσια διακύμανση του CO στο σταθμό Φινοκαλιά διορθωμένη για την εποχιακή διακύμανση

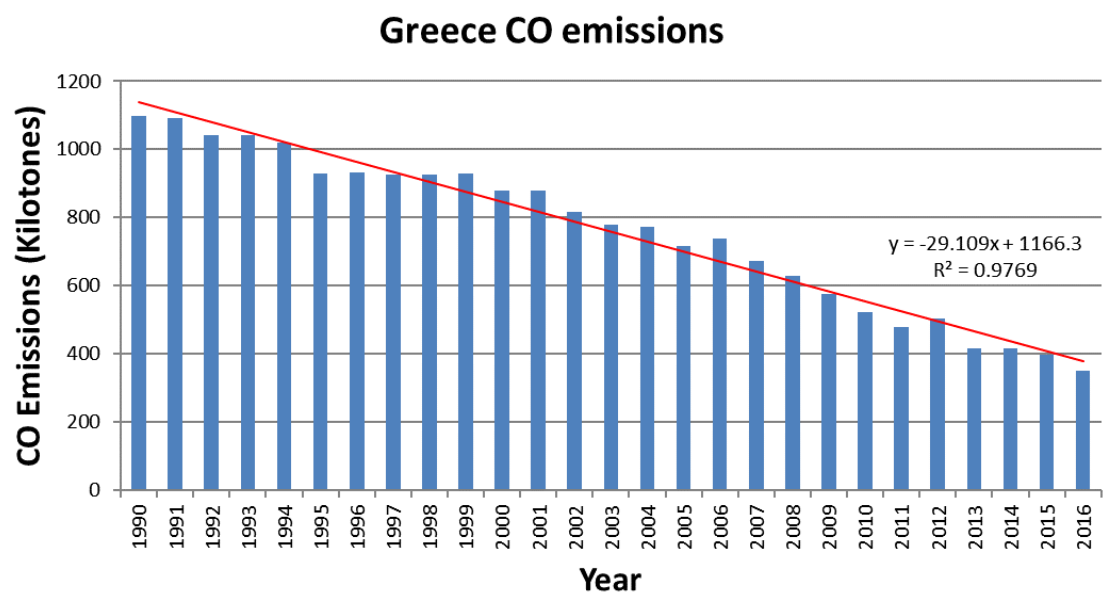


Εικόνα 3.31. Ετήσια μείωση CO από παρατηρήσεις του σταθμού Φινοκαλιά για το διάστημα 2015-2018. Η κάθε τιμή αντιστοιχεί στο μέσο όρο του κάθε έτους.

Με χρήση της βάσης δεδομένων του EMEP (<https://www.emep.int/>) μπορέσαμε να μελετήσουμε τη μείωση των εκπομπών CO από το 1990 έως το 2017 για τις χώρες της Ευρωπαϊκής ένωσης και από το 1990 έως το 2016 για την Ελλάδα και να βεβαιωθούμε ότι για τη μειωτική τάση που εμφανίζει το CO, σημαντικό ρόλο παίζει η μείωση των εκπομπών.



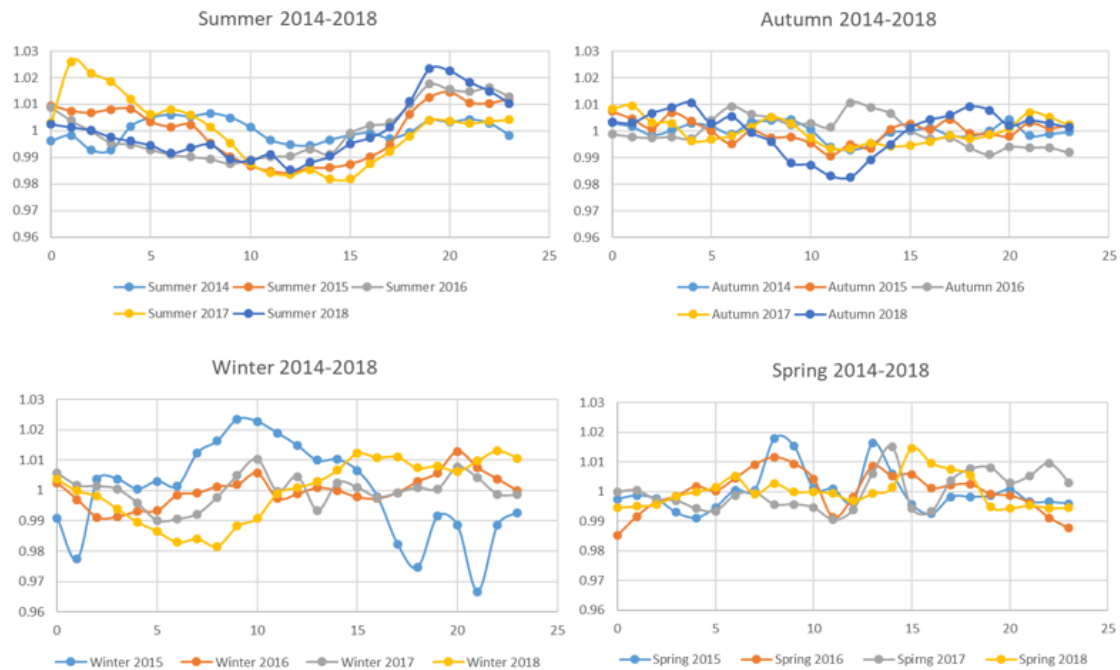
Εικόνα 3.32. Εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα για τις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης από το 1990-2017



Εικόνα 3.33. Εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα για τις χώρες της Ελλάδας από το 1990-2016

3.3.2. Ημερήσια διακύμανση

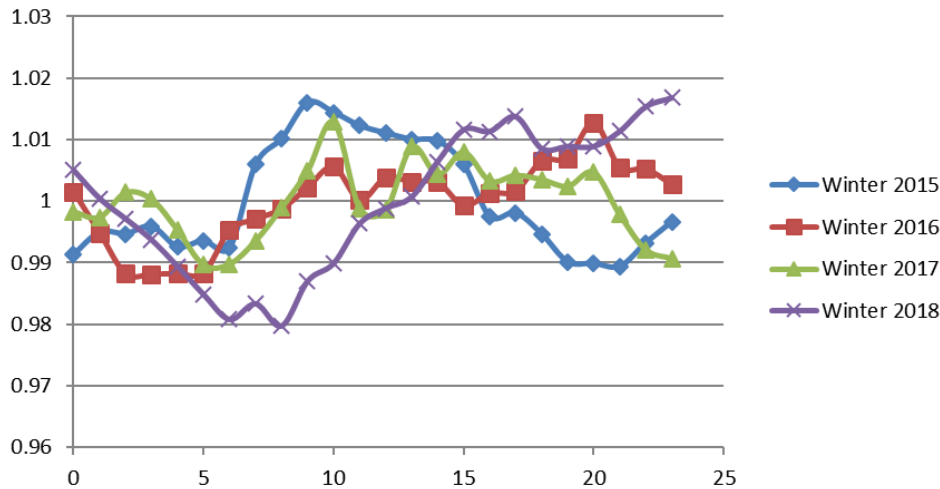
Η μελέτη της ημερήσιας διακύμανσης του CO στο Φινοκαλιά πραγματοποιήθηκε ανά εποχή. Οι τιμές έχουν κανονικοποιηθεί ως προς το μέσο όρο της κάθε εποχής του αντίστοιχου χρόνου.



Εικόνα 3.34.. Μέση ημερήσια διακύμανση του κανονικοποιημένου CO ανά εποχή και ανά έτος στο Φινοκαλιά για το διάστημα 06/2014-12/2018

Από την εικόνα 3.34 φαίνεται ότι δεν υπάρχει σημαντική ημερήσια διακύμανση για το CO. Πιο έντονη διακύμανση φαίνεται να υπάρχει το καλοκαίρι του 2017 και το χειμώνα του 2015 και είναι ίση με 5%, δηλαδή περίπου 6 ppb. Η διακύμανση του καλοκαιριού μπορεί να οφείλεται στη μεγαλύτερη δράση των ριζών υδροξυλίου λόγω της έντονης ηλιοφάνειας στους καλοκαιρινούς μήνες, είτε σε εκπομπές από πυρκαγιές που είναι πιο έντονες κατά την περίοδο του καλοκαιριού. Η διακύμανση του χειμώνα μπορεί να οφείλεται σε αυξημένες καύσεις ξυλείας λόγω θέρμανσης είτε σε καύσης ξερών ξύλων από αγροτικές δραστηριότητες. Η διπλή κορυφή που εμφανίζεται την άνοιξη του 2015 δεν μπορεί να εξηγηθεί από κάποια ατμοσφαιρική δραστηριότητα. Όπως και για τα άλλα δύο αέρια, η ημερήσια διακύμανση του CO υπολογίστηκε και με διαφορετικό τρόπο. (Όλες οι ωριαίες συγκεντρώσεις πρώτα κανονικοποιήθηκαν ως προς το μέσο όρο κάθε ημέρας και έπειτα υπολογίστηκε ο μέσος όρος για κάθε εποχή.) Εδώ μπορούμε να παρατηρήσουμε μία διαφορετική ημερήσια διακύμανση για το χειμώνα του 2015 (Εικόνα 3.35) που προκύπτει από το διαφορετικό τρόπο υπολογισμού. Για τις υπόλοιπες περιόδους δεν υπάρχουν έντονες διαφορές (εικόνα 6.4 στο παράρτημα).

Winter 2015-2018



Εικόνα 3.35 Ημερήσια διακύμανση CO για το χειμώνα 2015-2018. Όλες οι ωριαίες συγκεντρώσεις πρώτα κανονικοποιήθηκαν ως προς το μέσο όρο κάθε ημέρας και έπειτα υπολογίστηκε ο μέσος όρος για κάθε εποχή.

Από την ημερήσια διακύμανση του CO μπορούμε να υπολογίσουμε τη συγκέντρωση των ριζών υδροξυλίου (OH) που την εξηγούν, όπως ακριβώς έγινε και για το μεθάνιο. Επιλέξαμε καταρχάς το καλοκαίρι του 2017 στο οποίο βλέπουμε τη μέγιστη ημερήσια διακύμανση και έπειτα τα καλοκαίρια για τα υπόλοιπα έτη. Για το διάστημα 6:00-14:00 η συγκέντρωση των ριζών υδροξυλίου από την εξίσωση (1) υπολογίστηκε ίση με 7.34×10^6 molecules/cm³ για το καλοκαίρι του 2017 και κυμαίνεται από 1.21×10^6 έως 4.87×10^6 molecules/cm³ για τα υπόλοιπα έτη. Οι τιμές αυτές είναι σε συμφωνία με τις τιμές που υπολογίστηκαν στο Berresheim et al. 2003.

3.3.3. Πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση

Για τη διερεύνηση της μεταβλητότητας του μονοξειδίου του άνθρακα, μελετήθηκε η εξάρτησή του από ενώσεις με τις οποίες συμμετέχει σε αντιδράσεις παραγωγής ή κατανάλωσης και δείκτες από πηγές προέλευσης. Οι παράγοντες που χρησιμοποιήθηκαν είναι το όζον, το ραδόνιο, ο μαύρος άνθρακας αλλά και η ηλιακή ακτινοβολία.

Στον πίνακα 3.5 φαίνονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης για τις μηνιαίες τιμές του μονοξειδίου του άνθρακα για το διάστημα 2014-2017 λόγω έλλειψης διαθεσιμότητας τιμών των υπόλοιπων παραγόντων για το 2018.

Πίνακας 3.5. Αποτελέσματα πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης για το CO με βάση μηνιαίες τιμές

Regression Summary for Dependent Variable: CO (Finokalia_me R= ,82481584 R ² = ,68032117 Adjusted R ² = ,63465277 F(4,28)=14,897 p<,00000 Std.Error of estimate: 9,6648						
N=33	Beta	Std.Err. of Beta	B	Std.Err. of B	t(28)	p-level
Intercept			180,2761	14,54553	12,39392	0,000000
Ozone (ppb)	-0,437355	0,211501	-0,9505	0,45966	-2,06786	0,048005
BC (ng/m ₃)	0,594683	0,150151	0,0755	0,01907	3,96056	0,000467
W (W/m ₂)	0,015952	0,187708	0,0032	0,03752	0,08498	0,932880
Rn (bq/m ₃)	-0,775819	0,167401	-0,0281	0,00606	-4,63448	0,000075

Το διάστημα εμπιστοσύνης 95% βγάζει εκτός μοντέλου την ηλιακή ακτινοβολία. Η εξίσωση που προκύπτει είναι η εξής:

$$\text{CO (ppb)} = (180.3 \pm 14.5) + (-0.9 \pm 0.5) \text{O}_3 + (0.07 \pm 0.02) \text{BC} + (-0.03 \pm 0.01) \text{Rn}$$

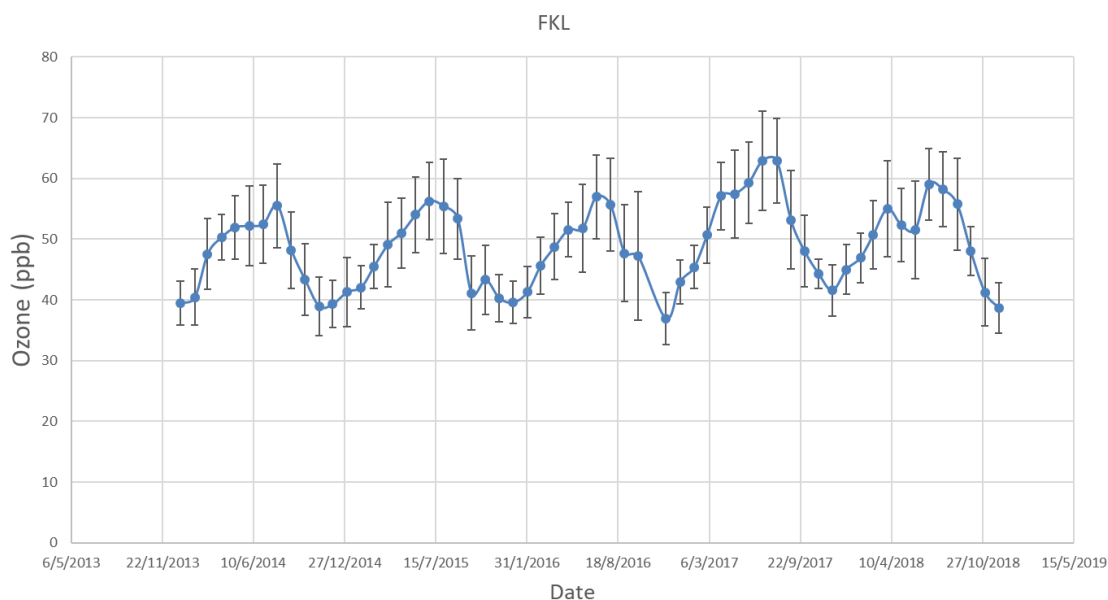
Η αρνητική συσχέτιση που προκύπτει με το όζον οφείλεται στην σχέση που έχουν τα δύο αέρια μεταξύ τους, καθώς το μονοξείδιο του άνθρακα καταναλώνεται και μέσω αντιδράσεων παράγεται όζον. Η αρνητική συσχέτιση με το ραδόνιο πιθανόν δείχνει ότι οι αέριες μάζες που φθάνουν στην περιοχή μας από τις ηπειρωτικές περιοχές μεταφέρουν ρύπους που καταναλώνουν το μονοξείδιο του άνθρακα. Τέλος η θετική συσχέτιση με το μαύρο άνθρακα μας δείχνει την εξάρτηση του μονοξειδίου του άνθρακα με πυρκαγιές που λαμβάνουν χώρα σε κοντινές περιοχές. Το ποσοστό της μεταβλητότητας του μονοξειδίου του άνθρακα που εξηγείται από το μοντέλο είναι 63.5%.

Για το CO η ανάλυση αυτή έγινε ξανά χωρίζοντας τα δεδομένα μας σε δύο κατηγορίες. Η μία κατηγορία ήταν για μεγάλες ταχύτητες ανέμου (Wind Speed >3 m/s) και η άλλη για χαμηλές ταχύτητες ανέμου (Wind Speed < 3 m/s). Με αυτόν τον τρόπο θέλαμε να εξετάσουμε την επίδραση των παραμέτρων που χαρακτηρίζουν διεργασίες απομακρυσμένες (μεταφερόμενες αέριες μάζες) ή τοπικές αντίστοιχα. Για την κατηγορία με τους έντονους ανέμους δεν υπήρχε μεγάλη διαφορά στα αποτελέσματα της ανάλυσης. Οι συσχετίσεις ήταν οι ίδιες και το ποσοστό που εξηγεί τη μεταβλητότητα είναι 7% μεγαλύτερη. Όταν έχουμε χαμηλές ταχύτητες ανέμου δεν υπάρχει καθόλου συσχέτιση με το όζον και η μεταβλητότητα που εξηγείται είναι 43%. Οι διαφορές που προκύπτουν, μας δείχνουν ότι οι μεταφερόμενες μάζες αέρα είναι κυρίως υπεύθυνες για τη διακύμανση του CO. Οι πίνακες με τις αναλύσεις για τις διαφορετικές ταχύτητες ανέμου παρατίθενται στο παράρτημα (πίνακες 6.1 και 6.2).

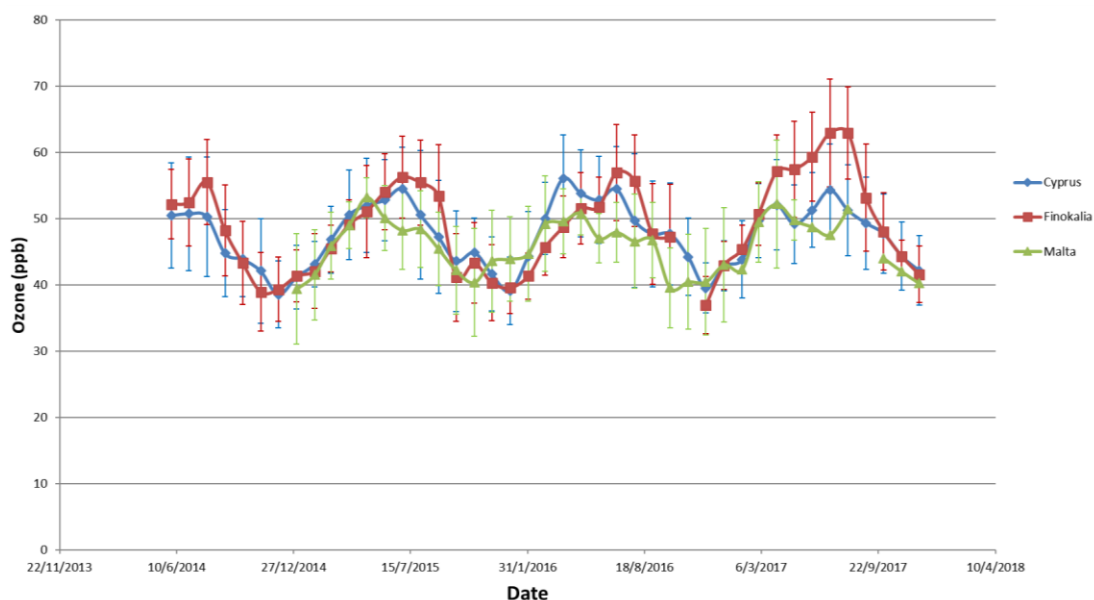
3.4. Όζον

Οι μονάδες μέτρησης για το όζον είναι σε ppb. Για την καλύτερη διερεύνηση της συμπεριφοράς του, πραγματοποιήθηκε μελέτη της ετήσιας και ημερήσιας μεταβλητότητάς του.

3.4.1. Ετήσια διακύμανση



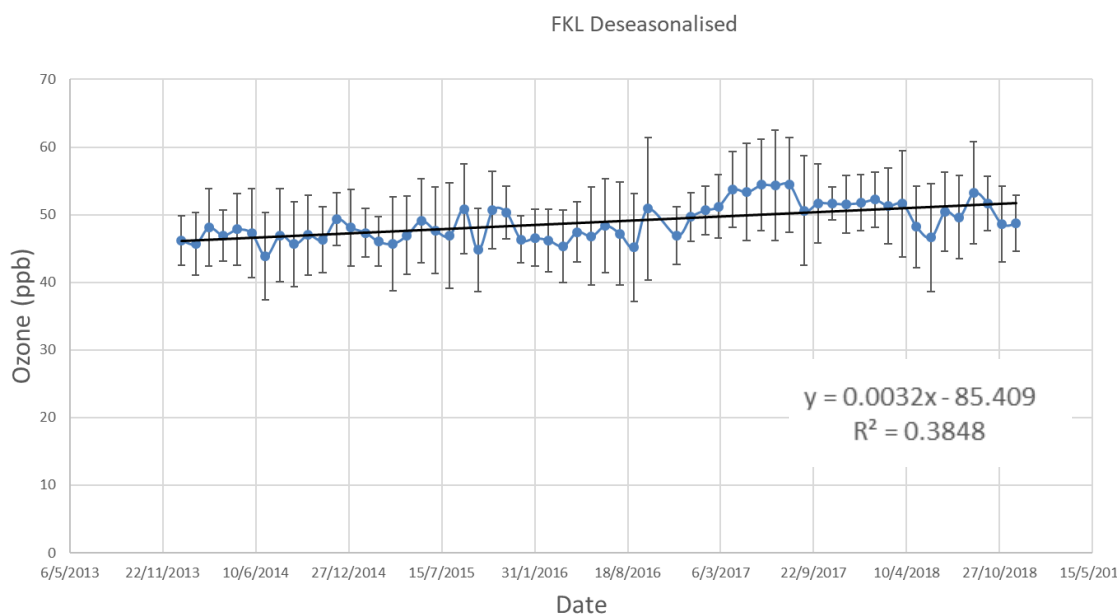
Εικόνα 3.36. Ετήσια διακύμανση O_3 για την περίοδο 06/2014-12/2018 από μετρήσεις του σταθμού Φινοκαλιά



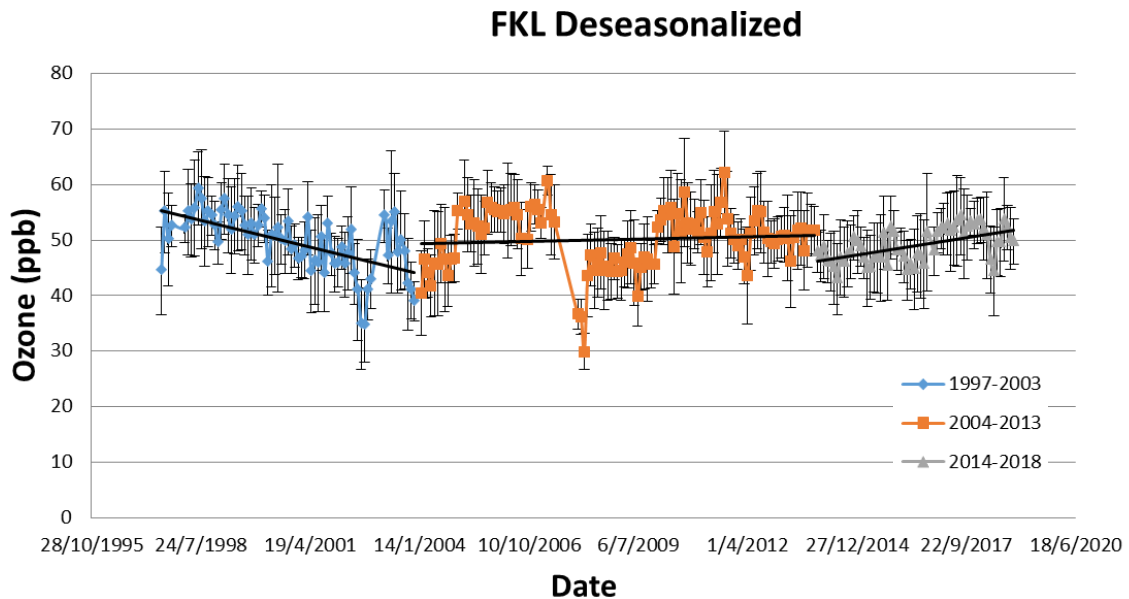
Εικόνα 3.37. Σύγκριση ετήσιας διακύμανσης O_3 με την ετήσια διακύμανση του σταθμού της Αγίας Μαρίνας στην Κύπρο και Gordan Lighthouse στη Μάλτα για την περίοδο 06/2014-12/2017. (<http://ebas.nilu.no/>)

Οι μέγιστες τιμές του όζοντος παρατηρούνται τους καλοκαιρινούς μήνες και οι ελάχιστες παρατηρούνται τους χειμερινούς μήνες. Σύμφωνα με τη μελέτη που πραγματοποιήθηκε στο Gerasoroulos et al. 2005 με μετρήσεις όζοντος στην περιοχή, παρατηρήθηκαν μέγιστες τιμές το καλοκαίρι (Ιούλιος) και ελάχιστες τιμές το χειμώνα (Δεκέμβριο). Επομένως οι τιμές μας είναι σε πλήρη συμφωνία. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και σε κοντινές περιοχές με τη δικιά μας όπως η Κύπρος και η Μάλτα. Αν και οι τιμές είναι κατά καιρούς διαφορετικές, η εποχιακή διακύμανση βρίσκεται σε συμφωνία. Το όζον σχετίζεται άμεσα με την ηλιακή ακτινοβολία και οι καλοκαιρινές συνθήκες που επικρατούν τόσο στη νότια Ελλάδα όσο και στις άλλες δύο περιοχές, ευνοούν έντονη φωτοχημική δραστηριότητα. Ωστόσο η ισορροπία του όζοντος στην τροπόσφαιρα μέσω της χημικής παραγωγής και καταστροφής εξαρτάται επίσης από τη διαθεσιμότητα των πρόδρομων ενώσεων.

Στην εικόνα 3.38 απεικονίζεται η ετήσια διακύμανση από την οποία έχει αφαιρεθεί η εποχιακή διακύμανση. Εμφανίζεται μία μικρή αυξητική τάση η οποία όμως λόγω του μικρού χρόνου ζωής που έχει το όζον δεν μπορεί να είναι αντιπροσωπευτική. Για αυτό το λόγο χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα από παλαιότερα έτη για να παρατηρήσουμε τις διαφορετικές τάσεις που εμφανίζει το όζον ανάμεσα στα χρόνια. (Εικόνα 3.39)



Εικόνα 3.38. Ετήσια διακύμανση για το O_3 στο σταθμό Φινοκαλιά διορθωμένη για την εποχιακή διακύμανση για την περίοδο 06/2014-12/2018

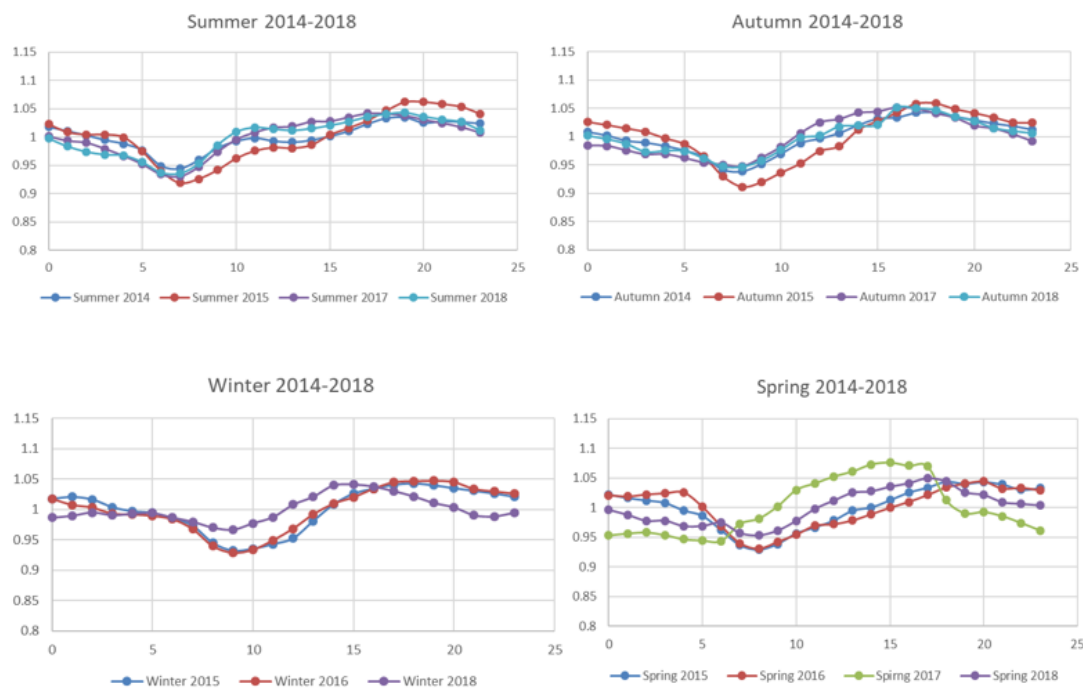


Εικόνα 3.39. Ετήσια διακύμανση για το O_3 στο σταθμό Φινοκαλιά διορθωμένη για την εποχιακή διακύμανση για την περίοδο 08/1997-12/2018

Την περίοδο 2007-2008 δεν υπάρχουν μετρήσεις από το σταθμό και για αυτό το λόγο υπάρχει αυτό το κενό στο διάγραμμα. Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα, δεν υπάρχει μία σταθερή τάση για το όζον αλλά σε ένα διάστημα 21 χρόνων αλλάζει εντελώς. Παρατηρούνται 3 τάσεις. Η πρώτη για το διάστημα 1997-2003 είναι μειωτική με εξαίρεση το 2003 όπου παρατηρείται αύξηση. Η τάση αυτή έχει αποδοθεί από του Gerasopoulos et al. (2005) σε μείωση των πηγών των οξειδίων του αζώτου στην δυτική, κεντρική και βορειοανατολική Ευρώπη και αλλαγές στη μετεωρολογία. Συγκεκριμένα κατά το 2002 επικράτησαν ψηλές βροχοπτώσεις στη κεντρική Ευρώπη που απομάκρυναν τις πρόδρομες ενώσεις του όζοντος και αποτέλεσμα τη μείωση του μεταφερόμενου όζοντος στη περιοχή μας, ενώ το 2003 ήταν ένα από τα πιο θερμά έτη με αποτέλεσμα τις εκ νέου ψηλές συγκεντρώσεις όζοντος. Έπειτα παρατηρείται μία σχετική σταθερότητα στη συγκέντρωση του όζοντος για το διάστημα 2004-2013. Ωστόσο και αυτό το διάστημα θα μπορούσαμε να το χωρίσουμε σε επιμέρους διαστήματα και να παρατηρήσουμε εναλλαγές στη συμπεριφορά του. Τέλος το διάστημα 2014-2018 παρατηρούμε μία μικρή αυξητική τάση στην συγκέντρωσή του. Αυτή η συμπεριφορά εξαρτάται τόσο από τους μετεωρολογικούς παράγοντες της κάθε περιόδου όσο και από τους αέριους ρύπους που μεταφέρονται στην περιοχή.

3.4.2. Ημερήσια διακύμανση

Η μελέτη για την ημερήσια διακύμανση του όζοντος πραγματοποιήθηκε ανά έτος αλλά και ανά εποχή και οι τιμές έχουν κανονικοποιηθεί ως προς το μέσο όρο κάθε εποχής για την καλύτερη παρατήρηση.



Εικόνα 3.40. Ημερήσια διακύμανση του κανονικοποιημένου O₃ ανά εποχή και ως προς το έτος για το διάστημα 06/2014-12/2018

Οι τιμές του Καλοκαιριού και Φθινοπώρου του 2016 και του Χειμώνα του 2017 δεν εμφανίζονται στα διαγράμματα λόγω έλλειψης αρκετών δεδομένων για τις ώρες 6:00-18:00 για εκείνη την περίοδο για να έχουν στατιστική σημασία. Από την εικόνα δεν διαφαίνεται έντονη ημερήσια διακύμανση. Η μεγαλύτερη διακύμανση εμφανίζεται το καλοκαίρι και το φθινόπωρο, είναι της τάξης του 1.5% και αντιστοιχεί σε λιγότερο από 1 ppb. Αυτό είναι χαρακτηριστικό περιοχών όπου το O₃ οφείλεται κυρίως σε μεταφερόμενη ρύπανση. Ωστόσο διακρίνονται μέγιστες τιμές κατά τις απογευματινές ώρες. Η διακύμανση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι η φωτοδιάσπαση του διοξειδίου του αζώτου ξεκινά νωρίτερα τις πρωινές ώρες από τη σταθερά φωτοδιάσπασης του όζοντος. Το απόγευμα, η σταθερά φωτοδιάσπασης του όζοντος πέφτει στο μηδέν νωρίτερα από ότι η σταθερά φωτοδιάσπασης του διοξειδίου του αζώτου. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να υπάρχει για ένα διάστημα, μέχρι το απόγευμα, σημαντική παραγωγή όζοντος χωρίς ταυτόχρονη κατανάλωση. (Gerasopoulos et al. 2006, Kanakidou et al. 2011, Kourtidis et al. 2002) με αποτέλεσμα το παρατηρούμενο απογευματινό μέγιστο στις συγκεντρώσεις του O₃.

3.4.3. Πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση

Για τη διερεύνηση της μεταβλητότητας του όζοντος, μελετήθηκε η εξάρτησή του από μετεωρολογικούς παράγοντες όπως η θερμοκρασία, η σχετική υγρασία και η ταχύτητα του ανέμου αλλά και από 'χημικούς' παράγοντες όπως ο μαύρος άνθρακας, η σταθερά φωτοδιάσπασης του NO₂ και το ραδόνιο. Η ηλιακή ακτινοβολία χρησιμοποιήθηκε και για τις δύο περιπτώσεις καθώς και φυσικούς παράγοντες επηρεάζει τη φωτοχημεία στην ατμόσφαιρα..

Στους πίνακες 3.7 και 3.8 φαίνονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν για τις μηνιαίες τιμές του όζοντος για το διάστημα 2014-2017 λόγω έλλειψης διαθεσιμότητας τιμών των υπόλοιπων παραγόντων για το 2018.

Πίνακας 3.7. Αποτέλεσμα πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης για το O₃ με βάση μηνιαίες τιμές χημικών παραγόντων

Regression Summary for Dependent Variable: Ozone (Finokalia) R= ,89848616 R ² = ,80727737 Adjusted R ² = ,77974557 F(4,28)=29,322 p<,00000 Std.Error of estimate: 3,4529						
N=33	Beta	Std.Err. of Beta	B	Std.Err. of B	t(28)	p-level
Intercept			26,811	2,454	10,92391	0,000000
BC (ng/m ₃)	0,061880	0,116104	0,004	0,007	0,53297	0,598257
JNO ₂ (1/s)	0,409309	0,135824	4042,530	1341,462	3,01352	0,005432
W (W/m ₂)	0,359952	0,142856	0,033	0,013	2,51968	0,017730
Rn (bq/m ₃)	0,279205	0,124408	0,005	0,002	2,24426	0,032903

Πίνακας 3.8. Αποτέλεσμα πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης για το O₃ με βάση μηνιαίες τιμές μετεωρολογικών παραγόντων

Regression Summary for Dependent Variable: Ozone (Finokalia) R= ,87026008 R ² = ,75735260 Adjusted R ² = ,72268869 F(4,28)=21,848 p<,00000 Std.Error of estimate: 3,8744						
N=33	Beta	Std.Err. of Beta	B	Std.Err. of B	t(28)	p-level
Intercept			43,34282	5,378209	8,05897	0,000000
Temp (°C)	0,376154	0,148807	0,61710	0,244127	2,52779	0,017402
RH (%)	-0,312456	0,107373	-0,23111	0,079419	-2,91001	0,007009
Ws (m/s)	0,040473	0,099110	0,16566	0,405656	0,40836	0,686113
W (W/m ₂)	0,466676	0,152033	0,04292	0,013983	3,06958	0,004726

Το όριο εμπιστοσύνης 95% θέτει εκτός μοντέλου το μαύρο άνθρακα για τους χημικούς παράγοντες και η εξίσωση που προκύπτει είναι η εξής:

$$O_3(\text{ppb}) = (26.8 \pm 2.4) + (4042.5 \pm 1341.5)JNO_2 + (0.03 \pm 0.01)W + (0.005 \pm 0.002)Rn$$

Η θετική συσχέτιση που προκύπτει με την ακτινοβολία και τη σταθερά φωτοδιάσπασης είναι η αναμενόμενη καθώς η φωτοχημεία είναι η σημαντικότερη πηγή παραγωγής όζοντος. Η θετική συσχέτιση που προκύπτει με το ραδόνιο δείχνει την σημαντική επιρροή της μεταφοράς αερίων μαζών από εκπομπές των ηπειρωτικών περιοχών. Το μοντέλο που προκύπτει εξηγεί το 78% της μεταβλητότητας του όζοντος.

Το όριο εμπιστοσύνης 95% θέτει εκτός μοντέλου την ταχύτητα του ανέμου για τους μετεωρολογικούς παράγοντες και η εξίσωση που προκύπτει είναι η εξής:

$$O_3(\text{ppb}) = (43.3 \pm 5.4) + (0.6 \pm 0.2)T + (-0.2 \pm 0.1)RH + (0.04 \pm 0.01)W$$

Η θετική συσχέτιση που προκύπτει με την ακτινοβολία και σε αυτήν την περίπτωση έχει την ίδια εξήγηση με την προηγούμενη περίπτωση. Η αρνητική συσχέτιση που προκύπτει με τη σχετική υγρασία μπορεί να αποδοθεί στην αύξηση του όζοντος λόγω μεταφοράς από την ελεύθερη τροπόσφαιρα, ξηρών αερίων μαζών από μεγαλύτερα υψόμετρα πλούσια σε όζον. Μπορεί επίσης να εξηγηθεί και από την κατανάλωση του O₃ με φωτοδιάσπαση σε O¹D το οποίο αντιδρά περαιτέρω για παραγωγή OH. Η θετική συσχέτιση με τη θερμοκρασία, πιθανώς οφείλεται στην αύξηση του ρυθμού χημικής καταστροφής πρόδρομων ενώσεων του όζοντος καθώς και στη θετική συσχέτιση που έχει η θερμοκρασία με την ακτινοβολία. Το μοντέλο που προκύπτει εξηγεί το 72.2% της μεταβλητότητας του όζοντος.

Όπως και στην περίπτωση του CO, χωρίσαμε τα δεδομένα ανάλογα με την ταχύτητα του ανέμου. Για τους χημικούς παράγοντες σε μεγάλες ταχύτητες ανέμου εμφανίστηκε

συσχέτιση με το μαύρο άνθρακα το οποίο δείχνει ότι υπάρχει συνεισφορά από τις εκπομπές από πυρκαγιές των γειτονικών περιοχών μέσω μεταφοράς. Επίσης το ποσοστό της διακύμανσης που εξηγείται είναι 86%, δηλαδή αρκετά μεγαλύτερο από αυτό όταν λαμβάνουμε υπόψη για την ανάλυση όλες τις ημέρες ανεξαρτήτως της ταχύτητας του ανέμου. Αυτό μας δείχνει πόσο σημαντική είναι η μεταφερόμενη ρύπανση για τα επίπεδα του όζοντος.

Σε χαμηλές ταχύτητες ανέμου, το όριο εμπιστοσύνης θέτει εκτός μοντέλου την ακτινοβολία. Το μοντέλο που προκύπτει δεν είναι αντιπροσωπευτικό για τα επίπεδα του όζοντος καθώς εξηγεί μόνο το 12% της διακύμανσής του. Αυτά τα ποσοστά μας δείχνουν ότι η διακύμανση του όζοντος στην περιοχή εξαρτάται σχεδόν αποκλειστικά από τη μεταφερόμενη ρύπανση. Για τους μετεωρολογικούς παράγοντες σε μεγάλες ταχύτητες ανέμου, εντός μοντέλου παραμένει το ραδόνιο και η ακτινοβολία, το οποίο πιθανά μας δείχνει τη σημασία που έχει η φωτοχημεία για τα επίπεδα του όζοντος με ρίπους που μεταφέρονται στην περιοχή από τις ηπειρωτικές περιοχές. Το ποσοστό της διακύμανσης που εξηγείται είναι περίπου 83%. Σε χαμηλές ταχύτητες ανέμου υπάρχει μία έντονη αρνητική συσχέτιση με τη σχετική υγρασία το οποίο εξηγείται από την κατανάλωση του O^1D από τους υδρατμούς για το σχηματισμό ριζών υδροξυλίου. Με αυτόν τον τρόπο δεν δίνεται η δυνατότητα στο O^1D να συμμετάσχει σε αντιδράσεις που θα οδηγήσουν σε επανασηματισμό όζοντος. Ωστόσο ούτε αυτό το μοντέλο είναι τόσο ενδεικτικό για το όζον καθώς εξηγείται μόλις το 38% της διακύμανσής του.

Σε όλες τις περιπτώσεις βλέπουμε πόσο σημαντική είναι η μεταφορά αερίων μαζών για τη διακύμανση του όζοντος κάτι το οποίο εκφράζεται κυρίως από τα ποσοστά επεξήγησης της ετήσιας διακύμανσης. Όλοι οι πίνακες που προκύπτουν για τις δυο κατηγορίες ταχύτητας ανέμου παρατίθενται στο παράρτημα (Πίνακες 6.3 έως 6.6).

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Στην παρούσα μελέτη μελετήθηκε η συμπεριφορά των θερμοκηπικών αερίων CO₂, CH₄, O₃ καθώς και του CO στην Ανατολική Μεσόγειο. Με δεδομένα από το περιβαλλοντικό σταθμό του Πανεπιστημίου Κρήτης στο Φινοκαλιά Λασιθίου έγινε διερεύνηση της ετήσιας μεταβλητότητας καθώς και της ημερήσιας μεταβλητότητας ανά εποχή. Για την καλύτερη κατανόηση των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε σύγκριση με δεδομένα από σταθμούς από όλο τον κόσμο του δικτύου NOAA. Για την παρατήρηση της ετήσιας μεταβλητότητας των ενώσεων αυτών, αφαιρέθηκε η εποχιακή διακύμανση με τη χρήση ενός προγράμματος που αναπτύχθηκε σε γλώσσα Python. Τέλος έγινε προσπάθεια συσχέτισης των μετρήσεων με παράγοντες που επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις των αερίων που μελετήσαμε, όπως οι διάφορες πηγές εκπομπών, καθώς και οι μετεωρολογικοί παράγοντες. Για αυτό χρησιμοποιήθηκε στατιστική ανάλυση με πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση.

Τα επίπεδα του CO₂ στο Φινοκαλιά κυμαίνονται από 392.7 έως 414.7 ppm και ο μέσος όρος είναι στα 405.1 ± 5.8 ppm για το διάστημα 06/2014-12/2018. Η ετήσια διακύμανση έδειξε μία αύξηση της τάξης των 2.6 ppm/yr. Η αύξηση αυτή οφείλεται στην ανθρώπινη δραστηριότητα, με εκπομπές που αυξάνουν τη συγκέντρωση του CO₂ (εκπομπές από αυτοκίνητα) καθώς και με τη μείωση των πηγών κατανάλωσής του (αποψίλωση των δασών). Οι εκπομπές ωστόσο μειώνονται με την πάροδο του χρόνου. Λόγω του μεγάλου χρόνου ζωής που έχει το CO₂ στην ατμόσφαιρα, το αποτέλεσμα αυτής της μείωσης θα φανεί σε βάθος χρόνου με αναμενόμενη μείωση στην αυξητική τάση των συγκεντρώσεών του. Η ετήσια διακύμανση που προκύπτει για το CO₂ εξηγείται κατά 76.1% από το μοντέλο που προκύπτει από την πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση και οφείλεται κυρίως στις εκπομπές που προκύπτουν από διαδικασίες για παραγωγή ενέργειας όπως καύσεις ορυκτών καυσίμων. Η εποχιακή διακύμανση όπως τη συγκρίναμε με αυτή του βορείου και του νοτίου ημισφαιρίου αλλά και με σταθμούς από διάφορες χώρες της Ευρώπης δείχνει την εξάρτηση του CO₂ από τη φωτοσύνθεση των φυτικών οργανισμών με μέγιστες συγκεντρώσεις CO₂ το χειμώνα και το φθινόπωρο και ελάχιστες τιμές το καλοκαίρι. Από τις μετρήσεις δεν παρατηρήθηκε σημαντική ημερήσια διακύμανση για το CO₂. Ωστόσο οι μεγαλύτερες διακυμάνσεις παρατηρήθηκαν το χειμώνα και την άνοιξη της τάξης του 0.4% που αντιστοιχεί σε 1.6 ppm. Πιθανώς οφείλονται σε καύση ξυλείας για θέρμανση ή αγροτικές δραστηριότητες για το χειμώνα και στη φωτοσύνθεση για την άνοιξη.

Τα επίπεδα του CH₄ στο Φινοκαλιά κυμαίνονται από 1899.5 έως 1955.3 ppb με μέσο όρο ίσο με 1920.2 ± 13.6 ppb για το διάστημα 06/2014-12/2018. Η μελέτη της ετήσιας διακύμανσης έδειξε μία αύξηση ίση με 7.1 ppb/yr για το διάστημα 2015-2018. Η αύξηση αυτή οφείλεται όπως και στην περίπτωση του CO₂ στην ανθρώπινη δραστηριότητα. Το μοντέλο που προκύπτει από την πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση δείχνει ότι η ετήσια μεταβλητότητα οφείλεται στις εκπομπές από πηγές ενέργειας, όπως καύσεις ορυκτών καυσίμων αλλά και διαρροές πετρελαίου και φυσικού αερίου. Το μοντέλο εξηγεί το 76.6% της ετήσιας μεταβλητότητας. Οι εκπομπές του CH₄ από τις ανθρώπινες δραστηριότητες μειώνονται με την πάροδο του χρόνου και οι επιπτώσεις αναμένεται να φανούν γρηγορότερα από ότι για το CO₂ καθώς ο χρόνος ζωής του μεθανίου στην ατμόσφαιρα είναι περίπου 10 χρόνια. Η εποχιακή διακύμανση όπως συγκρίθηκε με την αντίστοιχη του βορείου και του νοτίου ημισφαιρίου ήταν πιο κοντά σε αυτή του βορείου ημισφαιρίου, ωστόσο δεν ήταν τόσο έντονη. Αντίθετα οι συγκεντρώσεις στο Φινοκαλιά βρέθηκαν ψηλότερες από το μέσο όρο του βορείου ημισφαιρίου, υποδηλώνοντας σημαντικές πηγές

στην ευρύτερη περιοχή. Η μικρή εποχιακή διακύμανση που παρατηρείται, με μέγιστες τιμές το χειμώνα και ελάχιστες τιμές το καλοκαίρι, πιθανώς οφείλεται στην κατανάλωση από τις ρίζες υδροξυλίου οι οποίες υπάρχουν σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις τους καλοκαιρινούς μήνες. Τον Αύγουστο και το Δεκέμβριο του 2016 παρατηρήθηκαν μεγαλύτερες τιμές από τις αναμενόμενες. Η διερεύνηση έγινε μέσω ρετροπορειών 5 ημερών. Τα αποτελέσματα έδειξαν ανέμους που έρχονται από περιοχές με έντονη δραστηριότητα επεξεργασίας πετρελαίου καθώς και ανέμους από τις βόρειες περιοχές με permafrost. Και οι δύο περιπτώσεις μπορούν να εξηγήσουν αυτές τις αυξημένες τιμές αλλά απαιτείται επιπλέον διερεύνηση με χρήση δορυφορικών δεδομένων και μοντέλων μεταφορά και χημείας. Οι μετρήσεις δεν έδειξαν κάποια σημαντική ημερήσια διακύμανση. Η πιο έντονη διακύμανση παρατηρήθηκε τους καλοκαιρινούς μήνες, με μέγιστες τιμές τις πολύ πρωινές και βραδινές ώρες και ελάχιστες τιμές τις μεσημεριανές ώρες. Η διακύμανση είναι της τάξης του 0.4% δηλαδή 8 ppb και θα μπορούσε να εξηγηθεί από την κατανάλωση του από τις ρίζες OH των οποίων η συγκέντρωση υπολογίστηκε ότι θα έπρεπε να είναι ίση με 1.63×10^7 molecules/cm³.

Τα επίπεδα του CO κυμαίνονται από 90.53 έως 149.29 ppb με μέσο όρο ίσο με 120.1 ± 14.9 ppb για το διάστημα 06/2014-12/2018. Η ετήσια διακύμανση για το CO έδειξε μία μείωση της τάξης των 5 ppb/yr για το διάστημα 2015-2018. Αυτή η μείωση φαίνεται να σχετίζεται άμεσα με τη συνεχή μείωση των εκπομπών από ανθρωπογενείς πηγές. Από το μοντέλο που προκύπτει από την πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση, το αποτέλεσμα είναι ότι η ετήσια διακύμανση του CO εξηγείται κατά 63.5% εκπομπές που οφείλονται σε πυρκαγιές, σε αέριους ρύπους από τα ηπειρωτικά που καταναλώνουν το CO καθώς και σε άλλες αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχει και καταναλώνεται. Η εποχιακή του διακύμανση συγκρίθηκε με αυτή του βορείου και του νοτίου ημισφαιρίου, καθώς και με άλλες περιοχές της Ευρώπης. Η μελέτη αυτή έδειξε κοινή συμπεριφορά με το βόρειο ημισφαίριο και τις χώρες που το απαρτίζουν. Οι μέγιστες τιμές εμφανίζονται τους χειμωνιάτικους μήνες, ενώ οι ελάχιστες τιμές εμφανίζονται τους καλοκαιρινούς μήνες. Η συμπεριφορά αυτή όπως και στην περίπτωση του μεθανίου οφείλεται στην κατανάλωση από τις ρίζες υδροξυλίου, οι οποίες υπάρχουν σε μεγαλύτερη συγκέντρωση στην ατμόσφαιρα τους καλοκαιρινούς μήνες λόγω της πιο έντονης ηλιοφάνειας. Στην περιοχή μας ωστόσο εμφανίζονται κάποια τοπικά μέγιστα το καλοκαίρι. Αυτό το φαινόμενο εμφανίζεται και στην περιοχή της Lampedusa. Η μελέτη έγινε μέσω ρετροπορειών και παρατηρήθηκε ότι οι άνεμοι, για αυτές τις περιόδους, που φθάνουν στην περιοχή προέρχονται από περιοχές με έντονες πυρκαγιές, οι οποίες θα μπορούσαν να εξηγήσουν τις αυξημένες τιμές που εμφανίζονται το καλοκαίρι. Η χρήση μοντέλου μεταφοράς και χημείας είναι αναγκαία για να ποσοτικοποιηθεί με ακρίβεια αυτή η επίδραση. Η ημερήσια διακύμανση που προκύπτει από τις μετρήσεις δεν είναι σημαντική με τη μέγιστη να εμφανίζεται το καλοκαίρι του 2017 και μπορεί να αποδοθεί στη δράση των ριζών υδροξυλίου, των οποίων η συγκέντρωση υπολογίστηκε ίση κατά μέσο όρο με 7.34×10^6 molecules/cm³. Επίσης σημαντική ημερήσια διακύμανση εμφανίζεται και το χειμώνα του 2015 και πιθανώς οφείλεται σε αυξημένες καύσεις ξυλείας για θέρμανση ή για αγροτικές δραστηριότητες. Η μέγιστη ημερήσια διακύμανση είναι της τάξης του 5% και αντιστοιχεί σε 6 ppb.

Τέλος τα επίπεδα του O₃ κυμαίνονται από 36.9 έως 63.0 ppb και η μέση τιμή του είναι ίση με 48.9 ± 6.7 ppb. Λόγω του μικρού χρόνου ζωής του όζοντος στην ατμόσφαιρα και της αποκλειστικά δευτερογενούς (φωτοχημικής) παραγωγής του δεν διακρίνεται μία ξεκάθαρη τάση στη συγκέντρωσή του. Σε βάθος χρόνων όμως μπορούμε να διακρίνουμε περιόδους κατά τις οποίες αυξάνεται, μειώνεται και παραμένει σταθερό. Η αλλαγή αυτή

στη συμπεριφορά του O_3 μπορεί να οφείλεται τόσο σε μετεωρολογικούς παράγοντες όσο και στη μεταβολή στις εκπομπές πρόδρομων ενώσεων του, αέριων ρύπων που παράγονται ή (κυρίως) μεταφέρονται στην περιοχή. Για την ετήσια διακύμανση χωρίσαμε τους παράγοντες που την επηρεάζουν σε δύο κατηγορίες. Η κατηγορία με τους μετεωρολογικούς παράγοντες (θερμοκρασία, σχετική υγρασία, ηλιακή ακτινοβολία) μπόρεσε να εξηγήσει το 72% της μεταβλητότητας του όζοντος ενώ αυτό με τους χημικούς παράγοντες (σταθερά φωτοδιάσπασης NO_2 , Ραδόνιο, ηλιακή ακτινοβολία) το 78%. Σημαντικό ρόλο παίζει η φωτοχημεία με την ακτινοβολία και τη σταθερά φωτοδιάσπασης του NO_2 να έχουν θετική συσχέτιση με το όζον. Σημαντικό ρόλο παίζει επίσης και η μεταφορά αερίων μαζών από τα ηπειρωτικά (θετική συσχέτιση με το ραδόνιο) και η μεταφορά ξηρών αερίων μαζών από την ελεύθερη τροπόσφαιρα (αρνητική συσχέτιση με την σχετική υγρασία). Η εποχιακή διακύμανση συγκρίθηκε με σταθμούς από κοντινές περιοχές όπως η Κύπρος και η Μάλτα. Η συμπεριφορά του όζοντος και στις τρεις τοποθεσίες είναι κοινή, με μέγιστες τιμές τους καλοκαιρινούς μήνες και ελάχιστες τιμές τους χειμωνιάτικους μήνες. Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς το όζον σχετίζεται άμεσα με την ηλιακή ακτινοβολία και το κλίμα και των τριών περιοχών ευνοεί τη φωτοχημική δραστηριότητα. Η ημερήσια διακύμανση και για την περίπτωση του όζοντος δεν είναι σημαντική με τη μέγιστη να είναι κοντά στο 1.5% και να μην ξεπερνάει το 1 ppb. Η συμπεριφορά αυτή είναι χαρακτηριστική για τις περιοχές όπου η κύρια επίδραση για το O_3 είναι η μεταφερόμενη ρύπανση. Μέγιστες τιμές παρατηρούνται κατά της μεσημβρινές ώρες όπου είναι πιο έντονο το φως του ήλιου.

Για την καλύτερη ερμηνεία των αποτελεσμάτων υπάρχουν αρκετά πράγματα τα οποία μπορούν να γίνουν στο μέλλον. Αρχικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν δορυφορικές παρατηρήσεις από δορυφόρους όπως το OCO-2, το SCIAMACHY, MOPITT για την καλύτερη παρατήρηση των επεισοδίων με αυξημένες συγκεντρώσεις. Μπορεί επίσης να γίνει σύγκριση με το τρισδιάστατο μοντέλο χημείας και μεταφοράς παγκόσμιας κλίμακας TM4-ECPL για ερμηνεία των αποτελεσμάτων για το O_3 , το CH_4 και το CO . Άλλα και να γίνει χρήση ανάστροφων προσομοιώσεων (inverse modeling) για την ποσοτικοποίηση των εκπομπών π.χ. του CO από τις πυρκαγιές. Τέλος θα μπορούσαν να γίνουν μετρήσεις των ισοτόπων του άνθρακα και ανάλυση του λόγου C^{13}/C^{14} ο οποίος σχετίζεται με την προέλευση των εκπομπών και να ταυτοποιηθούν οι διαφορετικές πηγές.

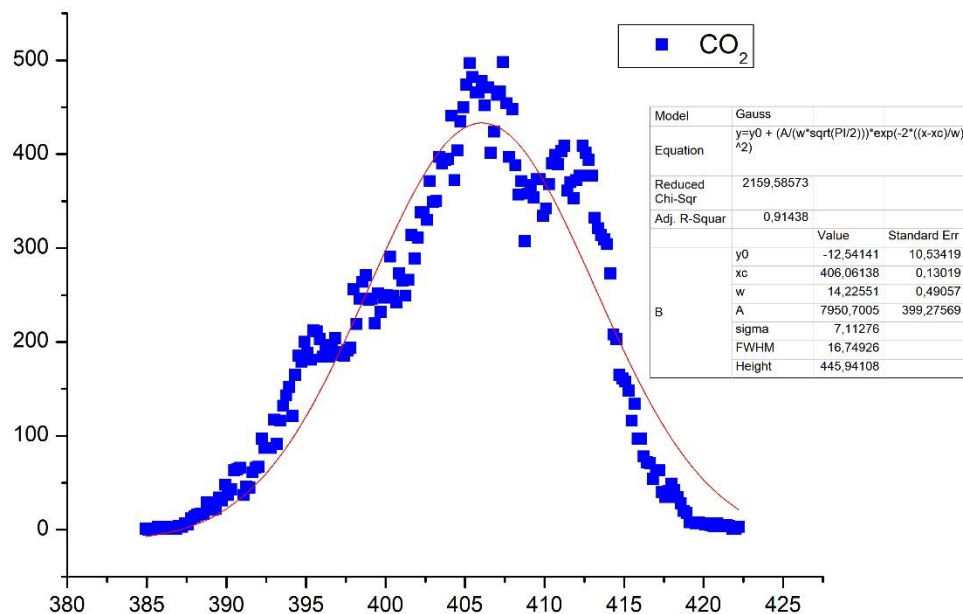
5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Bergamaschi, P., Houweling, S., Segers, A., Krol, M., Frankenberg, C., Scheepmaker, R. A., ... Gerbig, C. (2013). Atmospheric CH₄ in the first decade of the 21st century: Inverse modeling analysis using SCIAMACHY satellite retrievals and NOAA surface measurements. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, *118*(13), 7350–7369. <https://doi.org/10.1002/jgrd.50480>
- Berresheim, H., Plass-Dülmer, C., Elste, T., Mihalopoulos, N., & Rohrer, F. (2003). OH, in the coastal boundary layer of Crete during minos: Measurements and relationship with ozone photolysis. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *3*(3), 639–649. <https://doi.org/10.5194/acp-3-639-2003>
- Dlugokencky, E. J., Nisbet, E. G., Fisher, R., & Lowry, D. (2011). Global atmospheric methane: Budget, changes and dangers. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, *369*(1943), 2058–2072. <https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0341>
- Etminan, M., Myhre, G., Highwood, E. J., & Shine, K. P. (2016). Radiative forcing of carbon dioxide, methane, and nitrous oxide: A significant revision of the methane radiative forcing. *Geophysical Research Letters*, *43*(24), 12,614–12,623. <https://doi.org/10.1002/2016GL071930>
- Fletcher, S. E. M., & Schaefer, H. (2019). Rising methane: A new climate challenge. *Science*, *364*(6444), 932–933. <https://doi.org/10.1126/science.aax1828>
- Gerasopoulos, E., Kazadzis, S., Vrekoussis, M., Kouvarakis, G., Liakakou, E., Kouremeti, N., ... Mihalopoulos, N. (2012). Factors affecting O₃ and NO₂ photolysis frequencies measured in the eastern Mediterranean during the five-year period 2002-2006. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, *117*(22), 1–14. <https://doi.org/10.1029/2012JD017622>
- Gerasopoulos, E., Kouvarakis, G., Vrekoussis, M., Kanakidou, M., & Mihalopoulos, N. (2005). Ozone variability in the marine boundary layer of the eastern Mediterranean based on 7-year observations. *Journal of Geophysical Research D: Atmospheres*, *110*(15), 1–12. <https://doi.org/10.1029/2005JD005991>
- Gerasopoulos, E., Kouvarakis, G., Vrekoussis, M., Donoussis, C., Mihalopoulos, N., & Kanakidou, M. (2006). Photochemical ozone production in the Eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment*, *40*(17), 3057–3069. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.12.061>
- Im, U., Markakis, K., Poupkou, A., Melas, D., Unal, A., Gerasopoulos, E., ... Kanakidou, M. (2011). The impact of temperature changes on summer time ozone and its precursors in the Eastern Mediterranean. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *11*(8), 3847–3864. <https://doi.org/10.5194/acp-11-3847-2011>
- Jiang, Z., Worden, J. R., Worden, H., Deeter, M., Jones, D. B. A., Arellano, A. F., & Henze, D. K. (2017). A 15-year record of CO emissions constrained by MOPITT CO observations.

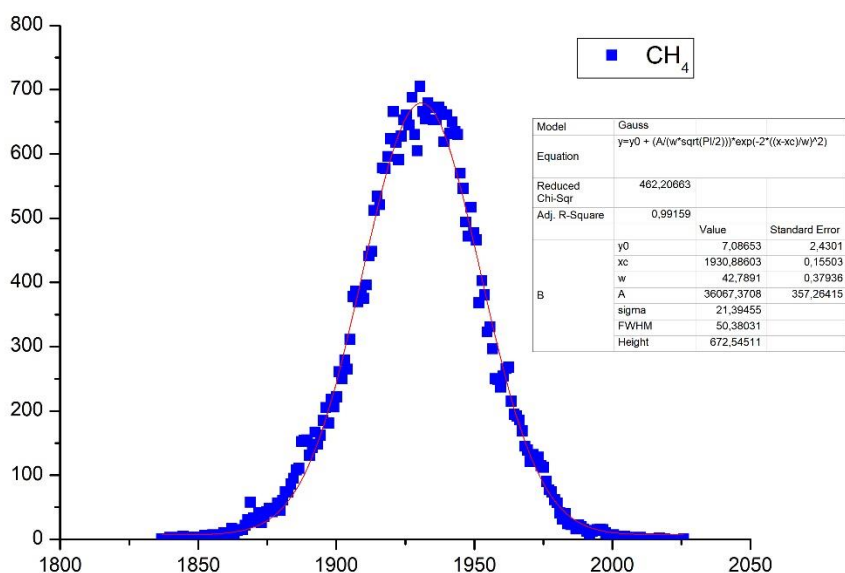
- Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(7), 4565–4583. <https://doi.org/10.5194/acp-17-4565-2017>
- Kanakidou, M., Mihalopoulos, N., Kindap, T., Im, U., Vrekoussis, M., Gerasopoulos, E., ... Moubasher, H. (2011). Megacities as hot spots of air pollution in the East Mediterranean. *Atmospheric Environment*, 45(6), 1223–1235. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.11.048>
- King, G. M., & Weber, C. F. (2007). Distribution, diversity and ecology of aerobic CO-oxidizing bacteria. *Nature Reviews Microbiology*, 5(2), 107–118. <https://doi.org/10.1038/nrmicro1595>
- Kirschke, S., Bousquet, P., Ciais, P., Saunois, M., Canadell, J. G., Dlugokencky, E. J., ... Zeng, G. (2013). Three decades of global methane sources and sinks. *Nature Geoscience*, 6(10), 813–823. <https://doi.org/10.1038/ngeo1955>
- Knoblauch, C., Beer, C., Liebner, S., Grigoriev, M. N., & Pfeiffer, E. M. (2018). Methane production as key to the greenhouse gas budget of thawing permafrost. *Nature Climate Change*, 1–4. <https://doi.org/10.1038/s41558-018-0095-z>
- Knoblauch, C., Beer, C., Liebner, S., Grigoriev, M. N., & Pfeiffer, E. M. (2018). Methane production as key to the greenhouse gas budget of thawing permafrost. *Nature Climate Change*, 1–4. <https://doi.org/10.1038/s41558-018-0095-z>
- Kohnert, K., Serafimovich, A., Metzger, S., Hartmann, J., & Sachs, T. (2017). Strong geologic methane emissions from discontinuous terrestrial permafrost in the Mackenzie Delta, Canada. *Scientific Reports*, 7(1), 3–8. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-05783-2>
- Kourtidis, K., Zerefos, C., Rapsomanikis, S., Simeonov, V., Balis, D., Perros, P. E., ... Drakou, R. (2002). Regional levels of ozone in the troposphere over eastern Mediterranean. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 107(18), 1–13. <https://doi.org/10.1029/2000JD000140>
- Kouvarakis, G., Tsigaridis, K., Kanakidou, M., & Mihalopoulos, N. (2000). Temporal variations of surface regional background ozone over Crete Island in the southeast Mediterranean. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 105(D4), 4399–4407. <https://doi.org/10.1029/1999JD900984>
- Lelieveld, J., Crutzen, P. J., & Dentener, F. J. (1998). Changing concentration, lifetime and climate forcing of atmospheric methane. *Tellus, Series B: Chemical and Physical Meteorology*, 50(2), 128–150. <https://doi.org/10.3402/tellusb.v50i2.16030>
- Lelieveld, J., Gromov, S., Pozzer, A., & Taraborrelli, D. (2016). Global tropospheric hydroxyl distribution, budget and reactivity. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(19), 12477–12493. <https://doi.org/10.5194/acp-16-12477-2016>
- Maasackers, J. D., Jacob, D. J., Sulprizio, M. P., Scarpelli, T. R., Nesser, H., Sheng, J. X., ... Parker, R. J. (2019). Global distribution of methane emissions, emission trends, and OH concentrations and trends inferred from an inversion of GOSAT satellite data for 2010–2015. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(11), 7859–7881. <https://doi.org/10.5194/acp-19-7859-2019>

- McNorton, J., Wilson, C., Gloor, M., Parker, R. J., Boesch, H., Feng, W., ... Chipperfield, M. P. (2018). Attribution of recent increases in atmospheric methane through 3-D inverse modelling. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(24), 18149–18168. <https://doi.org/10.5194/acp-18-18149-2018>
- Quéré, C., Andrew, R., Friedlingstein, P., Sitch, S., Hauck, J., Pongratz, J., ... Zheng, B. (2018). Global Carbon Budget 2018. *Earth System Science Data*, 10(4), 2141–2194. <https://doi.org/10.5194/essd-10-2141-2018>
- Rigby, M., Montzka, S. A., Prinn, R. G., White, J. W. C., Young, D., O’Doherty, S., ... Park, S. (2017). Role of atmospheric oxidation in recent methane growth. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 114(21), 5373–5377. <https://doi.org/10.1073/pnas.1616426114>
- Saunois, M., Bousquet, P., Poulter, B., Peregón, A., Ciais, P., Canadell, J. G., ... Zhu, Q. (2016). The global methane budget 2000–2012. *Earth System Science Data*, 8(2), 697–751. <https://doi.org/10.5194/essd-8-697-2016>
- Turner, A. J., Frankenberg, C., Wennberg, P. O., & Jacob, D. J. (2017). Ambiguity in the causes for decadal trends in atmospheric methane and hydroxyl. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 114(21), 5367–5372. <https://doi.org/10.1073/pnas.1616020114>
- Yoon, J., & Pozzer, A. (2014). Model-simulated trend of surface carbon monoxide for the 2001–2010 decade. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(19), 10465–10482. <https://doi.org/10.5194/acp-14-10465-2014>
- Zheng, W., Obrist, D., Weis, D., & Bergquist, B. A. (2016). Global Biogeochemical Cycles. *Global Biogeochemical Cycles*, 1475–1492. <https://doi.org/10.1002/2015GB005323>
- Zhou, M., Langerock, B., Vigouroux, C., Sha, M. K., Ramonet, M., Delmotte, M., ... De Mazière, M. (2018). Atmospheric CO and CH₄ time series and seasonal variations on Reunion Island from ground-based in situ and FTIR (NDACC and TCCON) measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(19), 13881–13901. <https://doi.org/10.5194/acp-18-13881-2018>

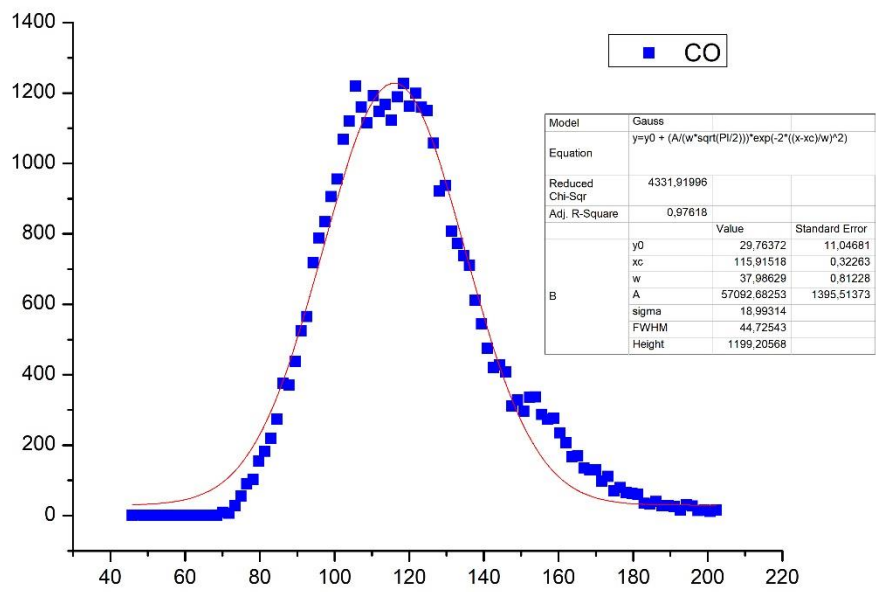
6. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ



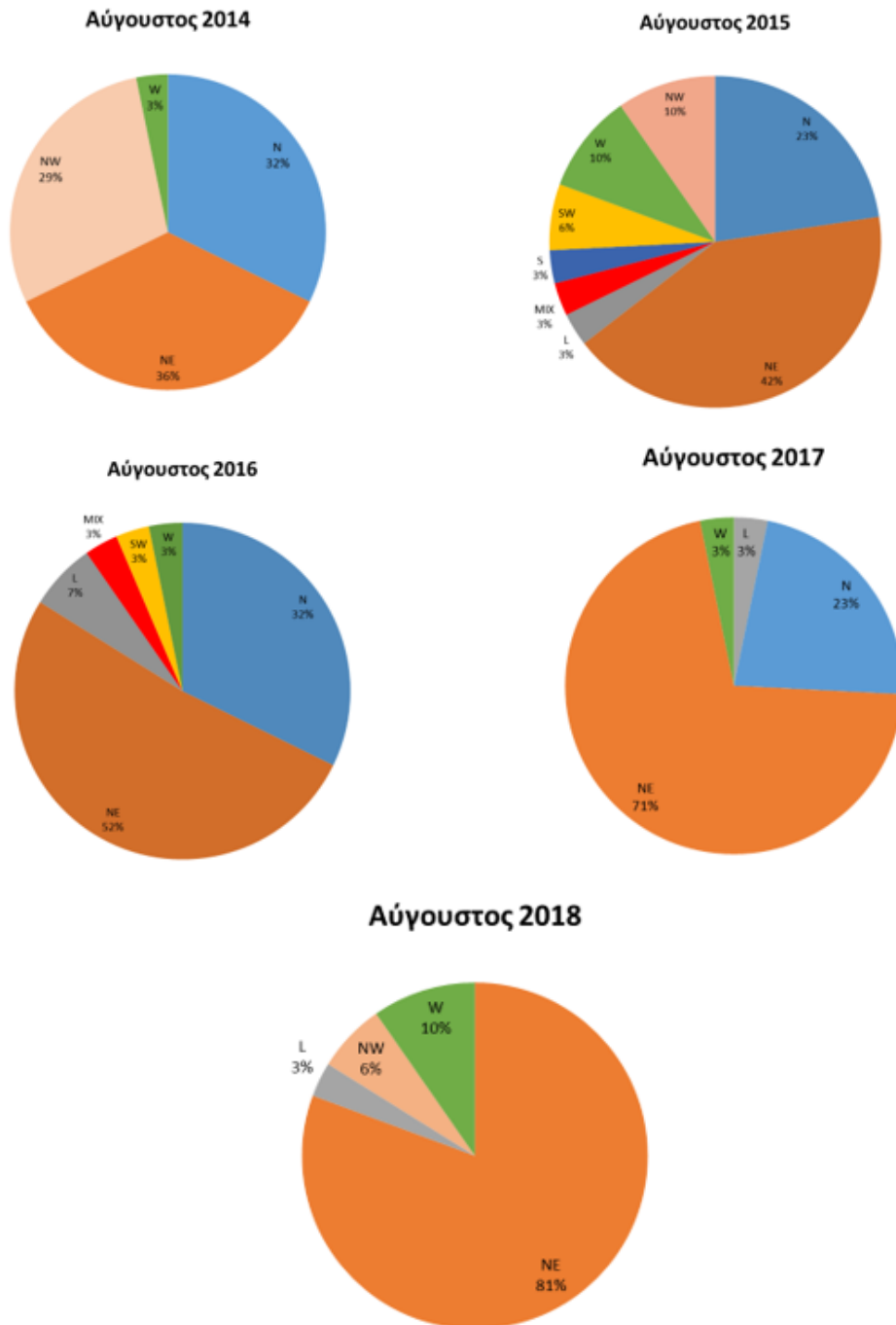
Εικόνα 6.1. Κατανομή πληθυσμού για τα δεδομένα του CO_2 με fitting για καμπύλη Gauss. Adjusted $R^2 = 0.91$.



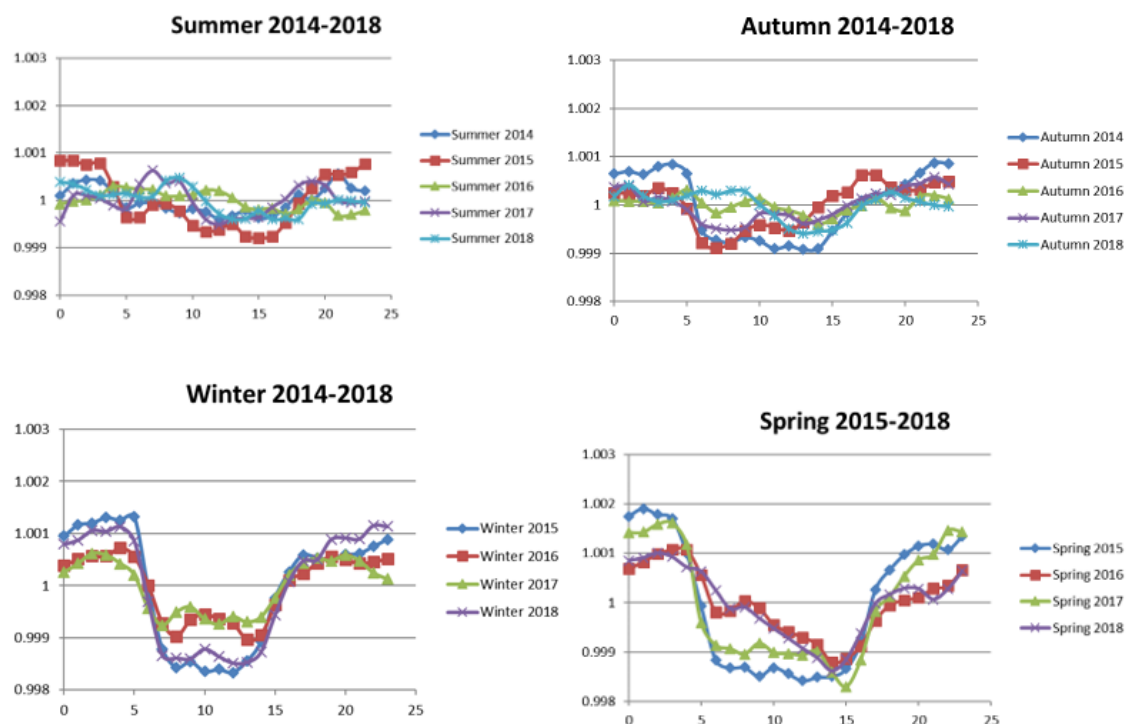
Εικόνα 6.2. Κατανομή πληθυσμού για τα δεδομένα του CH_4 με fitting για καμπύλη Gauss. Adjusted $R^2 = 0.99$.



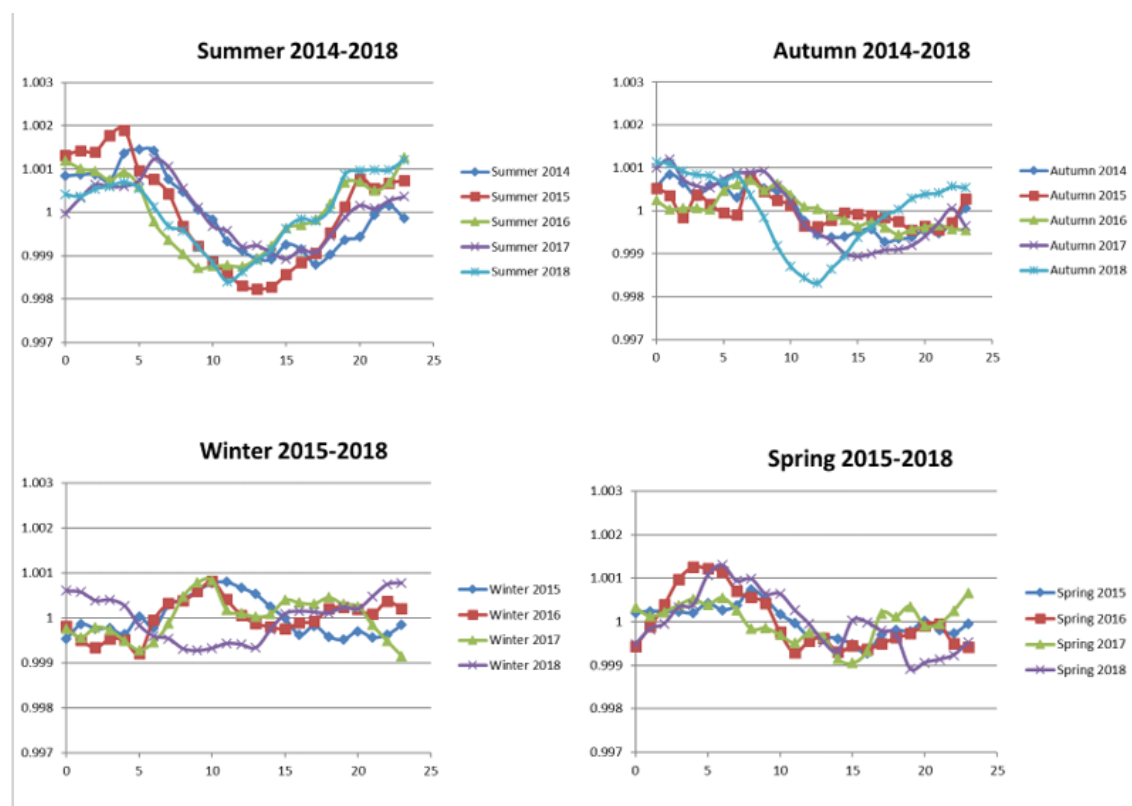
Εικόνα 6.3. Κατανομή πληθυσμού για τα δεδομένα του CO με fitting για καμπύλη Gauss. Adjusted $R^2 = 0.97$.



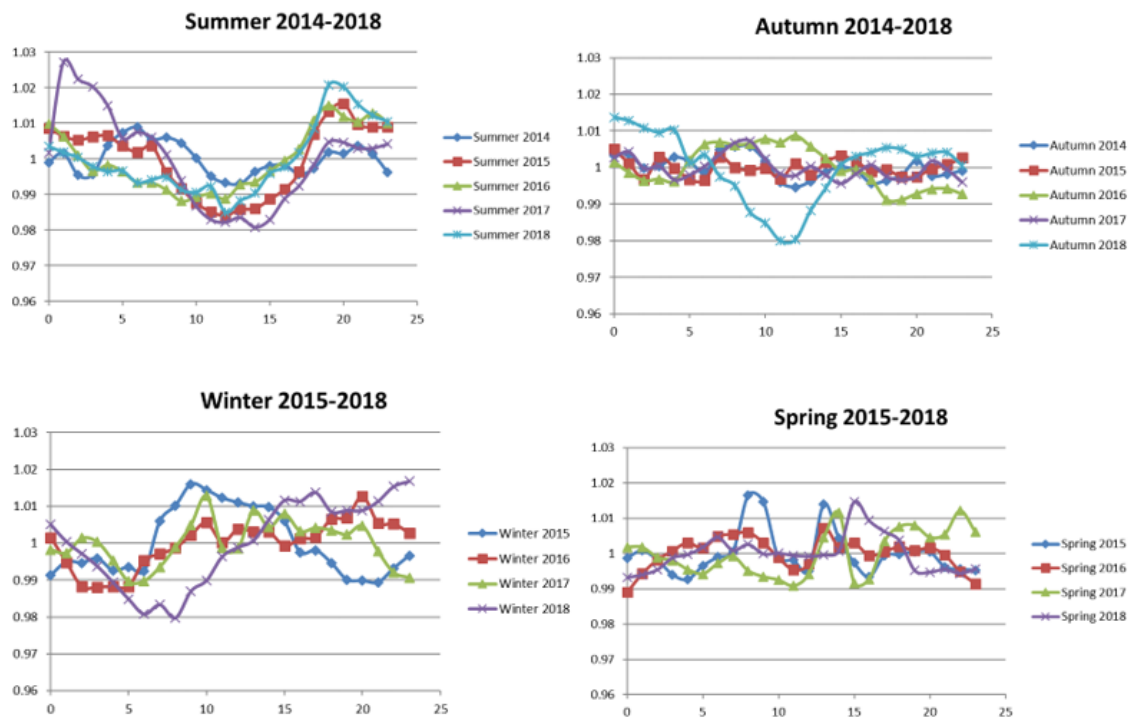
Εικόνα 6.1. Ποσοστά προέλευσης αερίων μαζών για τον Αύγουστο 2014-2018



Εικόνα 6.2. Ημερήσια διακύμανση του CO_2 ανά εποχή. Για αυτή την εικόνα οι ωριαίες συγκεντρώσεις πρώτα κανονικοποιήθηκαν ως προς το μέσο όρο κάθε ημέρας και έπειτα υπολογίστηκε ο μέσος όρος για κάθε εποχή.



Εικόνα 6.3. Ημερήσια διακύμανση του CH_4 ανά εποχή. Για αυτή την εικόνα οι ωριαίες συγκεντρώσεις πρώτα κανονικοποιήθηκαν ως προς το μέσο όρο κάθε ημέρας και έπειτα υπολογίστηκε ο μέσος όρος για κάθε εποχή.



Εικόνα 6.4. Ημερήσια διακύμανση του CO ανά εποχή. Για αυτή την εικόνα οι ωριαίες συγκεντρώσεις πρώτα κανονικοποιήθηκαν ως προς το μέσο όρο κάθε ημέρας και έπειτα υπολογίστηκε ο μέσος όρος για κάθε εποχή.

Πίνακας 6.1. Πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση για το CO για μεγάλες ταχύτητες ανέμου

Regression Summary for Dependent Variable: co (high wind speed)						
R= ,85650129 R ² = ,73359446 Adjusted R ² = ,70695391 F(3,30)=27,537 p<,00000 Std.Error of estimate: 8,7618						
N=34	Beta	Std.Err. of Beta	B	Std.Err. of B	t(30)	p-level
Intercept			187,5337	10,54609	17,78229	0,000000
Ozone	-0,531211	0,115177	-1,1748	0,25472	-4,61215	0,000069
BC	0,622726	0,131244	0,0799	0,01685	4,74480	0,000048
Rn	-0,724173	0,145804	-0,0258	0,00519	-4,96676	0,000026

Πίνακας 6.2. Πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση για το CO για μικρές ταχύτητες ανέμου

Regression Summary for Dependent Variable: co (lower wind speed)						
R= ,69471228 R ² = ,48262516 Adjusted R ² = ,42910362 F(3,29)=9,0174 p<,00022 Std.Error of estimate: 13,959						
N=33	Beta	Std.Err. of Beta	B	Std.Err. of B	t(29)	p-level
Intercept			159,0080	16,30314	9,75321	0,000000
Ozone	-0,223256	0,144026	-0,5658	0,36501	-1,55011	0,131961
BC	0,861696	0,187141	0,0916	0,01990	4,60454	0,000076
Rn	-0,779352	0,193839	-0,0319	0,00792	-4,02062	0,000378

Πίνακας 6.3. Πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση για το O₃ (χημικοί παράγοντες) για μεγάλες ταχύτητες ανέμου

Regression Summary for Dependent Variable: Ozone (high wind speed)						
R= ,93440819 R ² = ,87311866 Adjusted R ² = ,86043052 F(3,30)=68,814 p<,00000 Std.Error of estimate: 2,7342						
N=34	Beta	Std.Err. of Beta	B	Std.Err. of B	t(30)	p-level
Intercept			44,06240	5,812577	7,58053	0,000000
BC	0,187260	0,068361	0,01087	0,003968	2,73926	0,010264
Radiation	0,734626	0,090489	0,05604	0,006902	8,11839	0,000000
co	-0,184337	0,087168	-0,08335	0,039415	-2,11475	0,042869

Πίνακας 6.4. Πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση για το O₃ (χημικοί παράγοντες) για μικρές ταχύτητες ανέμου

Regression Summary for Dependent Variable: Ozone (lower wind)						
R= ,45533584 R ² = ,20733073 Adjusted R ² = ,12533046						
F(3,29)=2,5284 p<,07682 Std.Error of estimate: 6,8177						
N=33	Beta	Std.Err. of Beta	B	Std.Err. of B	t(29)	p-level
Intercept			56,71392	8,610004	6,58698	0,000000
BC	0,382967	0,175242	0,01607	0,007353	2,18536	0,037087
Radiation	0,052628	0,170645	0,00435	0,014104	0,30840	0,759980
co	-0,366764	0,171233	-0,14472	0,067565	-2,14190	0,040731

Πίνακας 6.5. Πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση για το O₃ (μετεωρολογικοί παράγοντες) για μεγάλες ταχύτητες ανέμου

Regression Summary for Dependent Variable: Ozone (high wind)						
R= ,92638805 R ² = ,85819481 Adjusted R ² = ,83532301						
F(5,31)=37,522 p<,00000 Std.Error of estimate: 2,8905						
N=37	Beta	Std.Err. of Beta	B	Std.Err. of B	t(31)	p-level
Intercept			49,14011	6,225848	7,89292	0,000000
Wind Speed	-0,088645	0,070023	-0,49329	0,389667	-1,26593	0,214968
TEMP	-0,310572	0,226968	-0,43116	0,315091	-1,36835	0,181039
Radiation	0,902098	0,142765	0,06625	0,010484	6,31877	0,000000
Humidity	-0,177672	0,087982	-0,16405	0,081237	-2,01941	0,052162
Rn	0,427805	0,167698	0,00669	0,002621	2,55104	0,015895

Πίνακας 6.6. Πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση για το O₃ (μετεωρολογικοί παράγοντες) για μικρές ταχύτητες ανέμου

Regression Summary for Dependent Variable: Ozone (lower wind)						
R= ,68636011 R ² = ,47109019 Adjusted R ² = ,38293856						
F(5,30)=5,3441 p<,00125 Std.Error of estimate: 5,5186						
N=36	Beta	Std.Err. of Beta	B	Std.Err. of B	t(30)	p-level
Intercept			42,80837	5,101950	8,39059	0,000000
Wind Speed	0,096668	0,153040	0,00439	0,006953	0,63165	0,532398
TEMP	-0,061032	0,270093	-0,06743	0,298420	-0,22597	0,822759
Radiation	0,296950	0,212572	0,02313	0,016556	1,39694	0,172682
Humidity	-0,590477	0,191787	-0,19633	0,063769	-3,07881	0,004416
Rn	0,464052	0,156862	0,00722	0,002440	2,95834	0,005984