

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**  
**ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ**

**ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

**ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΩΝ**  
**ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗΣ ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ**  
**ΚΑΙ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΧΗΜΙΚΗ ΤΟΥΣ ΣΥΣΤΑΣΗ**

**ΛΙΑΚΑΚΟΥ ΕΛΕΝΗ**

**ΗΡΑΚΛΕΙΟ – ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ 2003**

### Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

- **Νικόλαος Μιχαλόπουλος**

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης (Επιβλέπων Καθηγητής)

- **Μαρία Κανακίδου**

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

- **Ευριπίδης Στεφάνου**

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

## ABSTRACT

The factors affecting the Earth's radiation budget and consequently, the global climate received considerable attention in recent years. The global mean radiative forcing due to the long-lived 'greenhouse' gases is estimated to be  $+2.4 \pm 0.2 \text{ W/m}^2$  [Houghton et al., 1996; Shine and Forster, 1999; Chanin, 1996]. In contrast, the total global radiative forcing due to the direct and indirect effects of atmospheric aerosols is thought to be about  $-1.3 \text{ W/m}^2$  [Shine and Forster, 1999]. Atmospheric aerosols can affect climate directly by scattering and absorbing solar radiation and indirectly by their ability to nucleate cloud droplets. Depending on the optical properties of the aerosol the direction of climate forcing can be positive (warming) or negative (cooling).

Eastern Mediterranean is appropriate for investigation of aerosol optical properties as the region is affected by air masses flow from Central Europe, North West Africa and South Asia. The data presented here have been collected at Finokalia ( $35^{\circ}19'N$ ,  $25^{\circ}40'E$ ) and Erdemli ( $34^{\circ}15'18''E$ ,  $36^{\circ}33'54''$ ) coastal stations, in Greece and Turkey respectively. Non-sea-salt sulfate ( $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ) and calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) account for 65% and 50% of the ionic mass for each case.

The total scattering coefficient is mainly determined by the content of aerosols on  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ; nevertheless the role of humidity is very important. Fine mode aerosol particles can affect light scattering depending on their chemical composition. Mineral dust also contributes on light scattering. Special attention must be paid when there is  $\text{SO}_2$  absorbance on dust particles because this can lead to increased scattering values. Light scattering demonstrates important seasonal variability at Finokalia, in contrast to Erdemli.

Light absorption, as a function of black carbon level, showed maximum values during periods which were characterized by northern flow air masses. In the case of dust storm events high light absorption can be attributed to the aerosol hematite content. The absence of seasonal variability of absorption is related to fossil fuel and biomass burning during summer and winter and dust events during the transition periods of the year.

The mean value of 0.87, of the aerosol single scattering albedo, which is estimated for the Finokalia station, demonstrates a positive radiative forcing. The average summertime aerosol radiative forcing value,  $-16 \text{ W/m}^2$ , is five times higher than the greenhouse gases radiative forcing.

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, υπό την επίβλεψη του αναπληρωτή καθηγητή κ. Νικόλαου Μιχαλόπουλου. Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω το Τμήμα Χημείας για την υλικοτεχνική υποδομή που μου παρείχε κατά την διάρκεια της φοίτησής μου στο μεταπτυχιακό πρόγραμμα ΕΠΕΑΕΚ Επιστήμες και Μηχανική Περιβάλλοντος.

Ευχαριστώ τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Ν. Μιχαλόπουλο για την ανάθεση της συγκεκριμένης εργασίας και την συνεχή καθοδήγησή του για την περάτωσή της. Επίσης ευχαριστώ την κα. Μ. Κανακίδου και τον κ. Ε. Στεφάνου που δέχτηκαν να συμμετάσχουν στην τριμελή εξεταστική επιτροπή μου.

Οφείλω να ευχαριστήσω όλους όσους ασχολήθηκαν με την συλλογή των δειγμάτων τα οποία εκμεταλλεύτηκα. Ευχαριστώ την Ν. Kubilay για τα δείγματα του Erdemli και τα δεδομένα σκέδασης στην περιοχή της Τουρκίας. Επίσης ευχαριστώ τον Μιχάλη Βρεκούση για τα δεδομένα σκέδασης και στοιχειακού άνθρακα του σταθμού της Φινοκαλιάς. Η παρέμβαση των Χάιδω Μπαρδούκη, Κωνσταντίνας Οικονόμου, Γιώργου Κουβαράκη και Αντώνη Κουβαράκη κατά την ανάλυση των δειγμάτων με την τεχνική της Ιοντικής Χρωματογραφίας ήταν ιδιαίτερα σημαντική. Τους οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ για την βοήθεια και τις γνώσεις που μου προσέφεραν.

Φτάνοντας στο εργαστήριο της Π-105 θα ήθελα να ευχαριστήσω τους: Χάιδω Μπαρδούκη κυρίως για την φιλία, τις συμβουλές και όλα όσα μου δίδαξε από την πρώτη στιγμή της ένταξής μου στο εργαστήριο, κατά την εκπόνηση της πτυχιακής μου εργασίας ως τώρα. Την Κωνσταντίνα Οικονόμου για την εξίσου σημαντική της βοήθεια, την φιλία και τη συμβολή της στο ευχάριστο κλίμα που επικρατούσε στο εργαστήριο. Επίσης ευχαριστώ την Ζαμπία Μαρκάκη, τον Παύλο Ζάρμπα, την Αλεξάνδρα Ξυλούρη, την Πόπη Βιολάκη, την Λία Γιακουμάκη και τους συναδέλφους της Π-104 για το ευχάριστο κλίμα και την συνεργασία στο εργαστήριο.

Το τελευταίο ευχαριστώ είναι για τους κοντινούς μου ανθρώπους: Για τους φίλους και κυρίως για την οικογένειά μου. Ευχαριστώ τους γονείς μου και τις αδελφές μου για την αγάπη τους, την ενθάρρυνση τους και την αμέριστη υποστήριξή τους ηθική και υλική.

## ☞ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ☜

<b>1. ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ.....</b>	<b>3</b>
2.1 Κατανομή μεγέθους ατμοσφαιρικών σωματιδίων.....	4
2.2 Πηγές των τροποσφαιρικών αερολυμάτων.....	5
2.3 Μηχανισμοί σχηματισμού σωματιδίων: Συσχέτιση προέλευσης και χημικής σύστασης.....	10
2.4 Οπτικές ιδιότητες αερολυμάτων.....	13
2.4.1 Σκέδαση και απορρόφηση από μικρά σωματίδια. ....	13
2.5 Επίδραση των αερολυμάτων επί του ενεργειακού ισοζυγίου της ατμόσφαιρας.....	17
2.5.1 Άμεση επίδραση των σωματιδίων στο δίκτυο ακτινοβολίας.....	19
2.5.2 Έμμεση επίδραση των σωματιδίων στο δίκτυο ακτινοβολίας.....	20
2.5.3 Εκτιμήσεις συμμετοχών στην μεταβολή του ενεργειακού ισοζυγίου.....	21
2.6 Επίδραση των σωματιδίων στην υγεία.....	22
2.7 Σκοπός της εργασίας.....	23
<b>3. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΕΣ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....</b>	<b>25</b>
3.1 Δειγματοληψία.....	25
3.1.1 Περιοχή δειγματοληψίας.....	25
3.1.2 Συλλογή σωματιδιακής φάσης.....	26
3.1.3 Δεδομένα για την σκέδαση ακτινοβολίας από σωματίδια με χρήση νεφελομέτρου.....	26
3.1.4 Δεδομένα για την απορρόφηση ακτινοβολίας.....	27
3.2 Ανάλυση δειγμάτων.....	30
3.2.1 Ιοντική χρωματογραφία.....	30
3.2.2 Περιγραφή των αναλυτικών μεθόδων.....	32
3.2.2.1 Παρασκευή διαλυμάτων έκλουσης.....	32
3.2.2.2 Παρασκευή προτύπων διαλυμάτων.....	33
3.2.2.3 Προετοιμασία φίλτρων.....	33
3.2.2.4 Ανάλυση των ανιόντων.....	33

3.2.2.5	Ανάλυση των κατιόντων.....	35
<b>4.</b>	<b>ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>37</b>
4.1	Ιοντική σύσταση.....	37
4.1.1	Διακυμάνσεις της ιοντικής σύστασης των αερολυμάτων στην περιοχή της Φινοκαλιάς.....	38
4.1.2	Διακυμάνσεις της ιοντικής σύστασης των αερολυμάτων στην περιοχή του Erdemli.....	41
4.2	Σκέδαση των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων.....	45
4.2.1	Διακυμάνσεις της σκέδασης αερολυμάτων.....	45
4.2.1.1	Μελέτη της σκέδασης αερολυμάτων στην περιοχή της Φινοκαλιάς.....	45
4.2.1.2	Μελέτη της σκέδασης αερολυμάτων στην περιοχή του Erdemli.....	49
4.2.1.3	Σύγκριση σκέδασης Φινοκαλιάς-Erdemli.....	52
4.2.2	Συγκριτική παρουσίαση σκέδασης-υγρασίας.....	52
4.2.3	Εκτίμηση των συμμετοχών των παραγόντων μάζας στην σκέδαση.....	54
4.2.3.1	Απόδοση σκέδασης των παραγόντων μάζας για την περιοχή της Φινοκαλιάς.....	54
4.2.3.2	Απόδοση σκέδασης των παραγόντων μάζας για την περιοχή του Erdemli.....	59
4.2.3.3	Σύγκριση των ειδικών συντελεστών σκέδασης Φινοκαλιάς-Erdemli.....	62
4.2.4	Συνεισφορά ολικής μάζας στην σκέδαση των αερολυμάτων.....	63
4.3	Απορρόφηση των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων.....	67
4.3.1	Μελέτη της απορρόφησης αερολυμάτων στην περιοχή της Φινοκαλιάς.....	67
4.4	Ενεργειακό ισοζύγιο.....	72
4.4.1	Υπολογισμός της ανακλαστικότητας των αερολυμάτων ( $\omega$ ή $ssa$ )..	72
4.4.2	Εκτίμηση της επίδρασης των αερολυμάτων στο ενεργειακό ισοζύγιο (RFE).....	76
<b>5.</b>	<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>79</b>
<b>6.</b>	<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>82</b>

## ❧ 1. ΠΕΡΙΛΗΨΗ ❧

Τα τελευταία χρόνια δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στο ισοζύγιο ακτινοβολίας της Γης και κατά συνέπεια και στις κλιματικές μεταβολές. Η μέση παγκόσμια ενεργειακή μεταβολή λόγω των θερμοκηπικών αερίων εκτιμάται στα  $+2.4 \pm 0.2 \text{ W/m}^2$  [Houghton et al., 1996; Shine and Forster, 1999; Chanin, 1996]. Αντίθετα τα ατμοσφαιρικά αερολύματα παρουσιάζουν μέση ενεργειακή μεταβολή  $-1.3 \text{ W/m}^2$  [Shine and Forster, 1999]. Χαρακτηριστικό τους είναι ότι επηρεάζουν το κλίμα μέσω της σκέδασης και απορρόφησης ακτινοβολίας όσο και λόγω της δυνατότητας που παρέχουν για σχηματισμό πυρήνων συμπύκνωσης συννέφων. Εξαρτώμενη από τις οπτικές ιδιότητες των αερολυμάτων η κλιματική τους επίδραση μπορεί να είναι θετική (θέρμανση) ή αρνητική (ψύξη). Η περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου προσφέρεται για μελέτες των οπτικών ιδιοτήτων των αερολυμάτων, καθώς αποτελεί σημείο προσέγγισης σωματιδίων διαφορετικής προέλευσης.

Στην συγκεκριμένη εργασία επιλέχθηκαν για μελέτη οι περιοχές της Φινοκαλιάς και του Erdemli, στην Ελλάδα και την Τουρκία αντίστοιχα. Η δειγματοληψία έλαβε χώρα τις περιόδους 7/2000 ως 6/2002 και 7/1999 ως 6/2000 για κάθε περιοχή αντίστοιχα. Προσδιορίζεται η συμμετοχή των θεικών ιόντων και του ασβεστίου στις οπτικές ιδιότητες, η οποία στις δυο περιοχές ανέρχεται στο 65% και 50% της ιοντικής μάζας.

Η σκέδαση της ακτινοβολίας καθορίζεται σε σημαντικό βαθμό από το περιεχόμενο των αερολυμάτων σε μη θαλάσσια θειικά ιόντα, ενώ και η υγρασία διαδραματίζει σημαντικό ρόλο, λόγω απορρόφησης νερού στα θειικά σωματίδια. Τα λεπτά σωματίδια επιδρούν στην σκέδαση ανάλογα με την χημική τους σύσταση. Η σκόνη επίσης αποδίδει σημαντικό ποσοστό της σκέδασης και γίνεται διάκριση στην περίπτωση που συνυπολογίζεται η απορρόφηση  $\text{SO}_2$  στα σωματίδια σκόνης. Η εποχιακότητα της σκέδασης στην Φινοκαλιά είναι διακριτή ενώ στο Erdemli δεν συμβαίνει το ίδιο.

Η απορρόφηση, ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του στοιχειακού άνθρακα, παρουσιάζει μέγιστο σε περιόδους που οι αέριες μάζες οι οποίες προσεγγίζουν την μελετώμενη περιοχή έχουν βόρεια προέλευση. Όμως και σε αέριες μάζες νότιας

προέλευσης διακρίνεται απορρόφηση λόγω του περιεχομένου σε αιματίτη. Όσο αφορά την εποχιακή διακύμανση δεν παρατηρείται ουσιαστική μεταβολή, λόγω καύσεων καυσίμων και βιομάζας τον χειμώνα και το καλοκαίρι αντίστοιχα, αλλά και επεισοδίων σκόνης τον υπολειπόμενο χρόνο.

Η ανακλαστικότητα των αερολυμάτων μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα της απορρόφησης και η τιμή 0.87 που εκτιμήθηκε, επιδεικνύει θετική κλιματική μεταβολή. Παράλληλα όμως με την απορρόφηση μεταβάλλεται και η επίδραση των αερολυμάτων στο ενεργειακό ισοζύγιο. Η ενεργειακή μεταβολή που οφείλεται στα αιωρούμενα σωματίδια υπολογίζεται ότι κατά την διάρκεια του καλοκαιριού μπορεί να φτάσει τα  $-16 \text{ W/m}^2$ , ποσό πενταπλάσιο από αυτό που εκτιμάται για θερμοκηπικά αέρια.



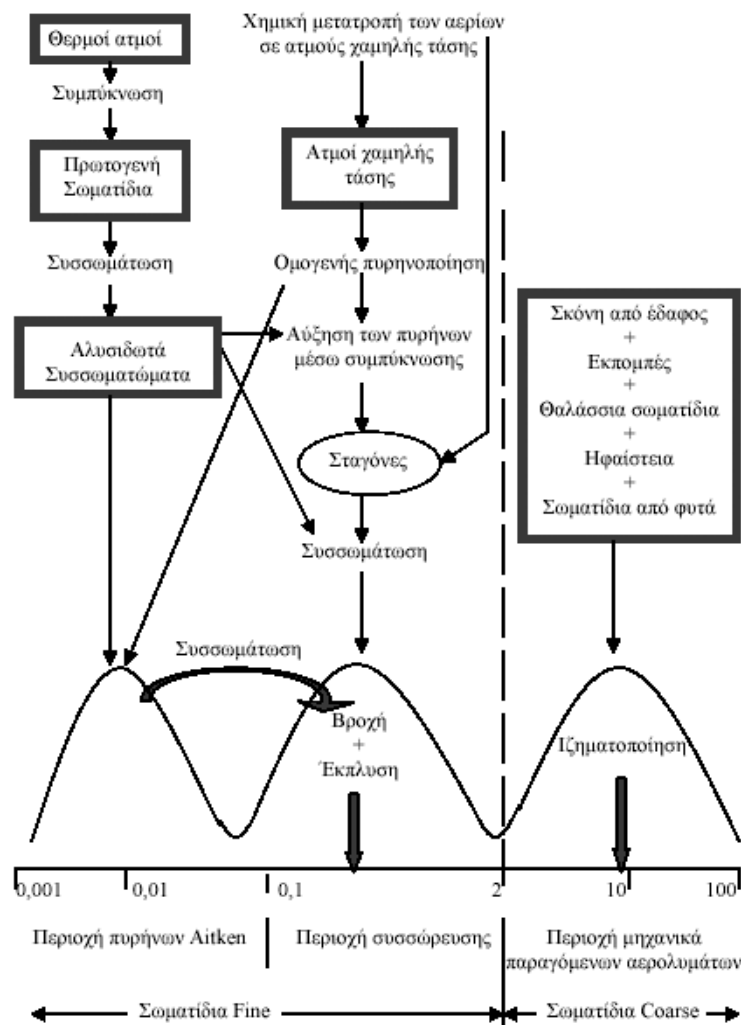
## ☞ 2. ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ☞

Τα σωματίδια στην ατμόσφαιρα έχουν τόσο φυσική προέλευση, όπως η αερομεταφερόμενη σκόνη, τα θαλάσσια σωματίδια που παρασύρονται από τον αέρα και τα προϊόντα των ηφαιστειακών εκρήξεων, όσο και ανθρωπογενή από διεργασίες όπως καύση καυσίμων. Λαμβανομένου υπόψη ότι ως αερόλυμα τεχνικά χαρακτηρίζεται η διασπορά μικρών στερεών και υγρών σωματιδίων σε ένα αέριο μέσο, συνηθίζεται να αναφέρεται ως αερόλυμα μόνο το σωματιδιακό κλάσμα. Εκπεμπόμενα άμεσα ως σωματίδια (πρωτογενή αερολύματα) ή σχηματιζόμενα στην ατμόσφαιρα μέσω χημικών αντιδράσεων (δευτερογενή αερολύματα), τα ατμοσφαιρικά αερολύματα θεωρείται ότι αποτελούνται από σωματίδια διαμέτρου της τάξης λίγων νανομέτρων (nm) ως μικρομέτρων (μm). Τα αερομεταφερόμενα αυτά σωματίδια παρουσιάζουν μεταβολή μεγέθους και σύστασης λόγω συμπύκνωσης ατμών ή εξάτμισης, συσσωμάτωσης με άλλα σωματίδια, χημικών αντιδράσεων ή και ενεργοποίησης παρουσίας περίσσειας υδρατμών προς σχηματισμό ομίχλης ή σύννεφων.

Τα σωματίδια απομακρύνονται εν καιρώ από την ατμόσφαιρα με δυο μηχανισμούς: με εναπόθεση στην επιφάνεια της γης (ξηρή εναπόθεση) και με ανάμιξη στα σταγονίδια των σύννεφων κατά τον σχηματισμό της βροχής (υγρή εναπόθεση). Τόσο η υγρή όσο και η ξηρή εναπόθεση οδηγούν σε σχετικά μικρούς χρόνους παραμονής στην τροπόσφαιρα, που κυμαίνονται από λίγες μέρες ως μερικές εβδομάδες. Λαμβάνοντας υπόψη και την υψηλά ανομοιογενή γεωγραφική κατανομή των πηγών σωματιδίων, προκύπτει ότι τα τροποσφαιρικά αερολύματα ποικίλουν ευρέως τόσο σε σύσταση όσο και σε συγκέντρωση σε παγκόσμια κλίμακα.

## 2.1 Κατανομή μεγέθους ατμοσφαιρικών σωματιδίων.

Η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων αερολυμάτων, αν και υψηλά μεταβλητή, γενικά μπορεί να περιγραφεί καθορίζοντας διακριτές τάξεις σωματιδίων, οι οποίες προσεγγίζονται ως λογαριθμικές κατανομές. Ακολουθώντας την εισήγηση του Whitby [1978], τα σωματίδια διαμέτρου κάτω από 2  $\mu\text{m}$  χαρακτηρίζονται ως λεπτά σωματίδια (fine), ενώ αυτά με διάμετρο άνω των 2  $\mu\text{m}$  χαρακτηρίζονται ως αδρά σωματίδια (coarse). Τα σωματίδια κάθε τάξης εξ' αυτών δημιουργούνται και μεταφέρονται χωριστά, απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα με διαφορετικές διεργασίες, έχουν διαφορετική χημική σύσταση και οπτικές ιδιότητες και διαφοροποιούνται σημαντικά ως προς την εισαγωγή τους στην αναπνευστική οδό. Ως εκ τούτου η διάκριση μεταξύ λεπτών και αδρών σωματιδίων είναι θεμελιώδης για τον χαρακτηρισμό και την μελέτη των αερολυμάτων.



Εικόνα 2-1. Σχηματική αναπαράσταση της κατανομής μεγέθους των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων. Τάξεις μεγέθους, πηγές και μηχανισμοί απομάκρυνσης.

Στην εικόνα 2-1 παρουσιάζονται οι διεργασίες που επηρεάζουν το μέγεθος των σωματιδίων. Τα λεπτά σωματίδια διακρίνονται στους πυρήνες Aitken (Aitken nuclei range) και στα σωματίδια συσσώρευσης (accumulation mode). Τα σωματίδια Aitken έχουν διάμετρο 0.005–0.1 μm. Λόγω όμως του μικρού τους μεγέθους αποτελούν μόνο ένα πολύ μικρό ποσοστό της ολικής μάζας των αερομεταφερόμενων σωματιδίων, καθώς συσσωματώνονται με μεγαλύτερα σωματίδια. Σχηματίζονται δε από συμπύκνωση θερμών ατμών κατά την διάρκεια διεργασιών καύσης και από πυρηνοποίηση ατμοσφαιρικών ειδών προς παραγωγή νέων σωματιδίων. Τα σωματίδια συσσώρευσης, διαμέτρου 0.1–2 μm (σωματίδια συσσώρευσης) αποτελούν σημαντικό κλάσμα της μάζας των αερολυμάτων. Η πηγή αυτών των σωματιδίων είναι η συσσωμάτωση πυρήνων Aitken και η συμπύκνωση ατμών πάνω σε προϋπάρχοντα σωματίδια. Οι μηχανισμοί απομάκρυνσης αυτών των σωματιδίων δεν είναι τόσο αποτελεσματικοί επιτρέποντας έτσι στα σωματίδια να συσσωματώνονται. Τα αδρά σωματίδια, διαμέτρου μεγαλύτερης των 2 μm, σχηματίζονται από μηχανικές διεργασίες και συνήθως αποτελούνται από σωματίδια σκόνης ανθρωπογενούς και φυσικής προέλευσης. Χαρακτηρίζονται από επαρκώς μεγάλες ταχύτητες καθίζησης, λόγω μεγέθους, οπότε απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα σε μικρό χρονικό διάστημα.

## **2.2 Πηγές των τροποσφαιρικών αερολυμάτων.**

Η σύσταση των τροποσφαιρικών αερολυμάτων ποικίλει ανάλογα με την γεωγραφική περιοχή από την οποία προέρχονται και ανάλογα με αυτή διακρίνονται σε θαλάσσια, ηπειρωτικά και πολικά αερολύματα. Ως αερολύματα υποβάθρου ορίζονται τα αερολύματα της ελεύθερης τροπόσφαιρας. Τα θαλάσσια αερολύματα αποτελούνται από τα αερολύματα υποβάθρου μαζί με τα σωματίδια θαλάσσιου άλατος. Τα ηπειρωτικά αερολύματα μπορούν να κατηγοριοποιηθούν περαιτέρω σε απομακρυσμένα, αστικά και αερολύματα της ερήμου. Τα απομακρυσμένα αερολύματα επηρεάζονται ελάχιστα έως καθόλου από ανθρωπογενείς πηγές ενώ τα αστικά χαρακτηρίζονται από έντονες ανθρωπογενείς επιδράσεις λόγω βιομηχανιών, μεταφορικών μέσων και καύσεων, ενώ παρουσιάζουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε σχέση με τα απομακρυσμένα. Τα αερολύματα από τις έρημους υπόκεινται σε

μεταφορά ευρείας κλίμακας και επηρεάζουν πολλές και μεγάλες εκτάσεις. Τέλος τα πολικά αερολύματα αναφέρονται σε σωματίδια της Αρκτικής και Ανταρκτικής. Όμως ακόμα και εντός ενός δεδομένου περιβαλλοντικού συστήματος, η χημική σύσταση των λεπτών σωματιδίων διαφέρει από εκείνη των αδρών, αντανακλώντας έτσι την διαφορά ως προς τους μηχανισμούς σχηματισμού τους. Ακολούθως δίνονται στοιχεία για τις σημαντικότερες πηγές αερολυμάτων.

**☞ Βιογενείς:** Μιλώντας για βιογενή ύλη εννοούμε πρωτογενή προϊόντα, σωματίδια που εκπέμπονται άμεσα στην ατμόσφαιρα τόσο από την βιόσφαιρα όσο και από άλλες επιφάνειες. Διακρίνονται δε από την οργανική σωματιδιακή ύλη, καθώς τα σωματίδια της τελευταίας είναι δευτερογενή, σχηματίζονται δηλαδή στην ατμόσφαιρα. Η βιογενής σωματιδιακή ύλη περιλαμβάνει γύρη, σπόρια και απομεινάρια φυτών και ζώων, μεγέθους μερικών μικρομέτρων, αλλά και βακτήρια, φύκη, πρωτόζωα, μύκητες και ιούς μικρότερου μεγέθους. Οι μικροοργανισμοί και τα βιογενή σωματίδια προέρχονται από φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές. Παραμένουν στην ατμόσφαιρα για λίγο, καθώς αυτή προσφέρεται ως μέσο για την μεταφορά τους μεν αλλά όχι και για τον πολλαπλασιασμό τους. Η συγκέντρωσή τους στην ατμόσφαιρα εξαρτάται από την τοποθεσία, τα μετεωρολογικά χαρακτηριστικά και την εποχή. Βιογενή σωματίδια ακτίνας μεγαλύτερης των 2 μm παρουσιάζουν μεγαλύτερη συγκέντρωση σε απομακρυσμένες περιοχές σε σχέση με τις αστικές.

**☞ Έδαφος:** Η πλειοψηφία των σωματιδίων με προέλευση τον γήινο φλοιό μεταφέρονται στην ατμόσφαιρα με τον άνεμο από τις άνωδρες περιοχές. Όμως, οποιαδήποτε επιφάνεια αποτελεί δυνητική πηγή σωματιδίων σκόνης και τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της, όπως η υγρασία, η βλάστηση και η τραχύτητα, αποτελούν σημαντικούς παράγοντες που προσδιορίζουν τις εκπομπές σκόνης [Gillette et al. 1980]. Οι εκτιμήσεις για την παγκόσμια μέση παραγωγή σκόνης κυμαίνονται από 1000 ως 5000 Tg yr<sup>-1</sup> [Duce, 1995]. Η μεγάλη αβεβαιότητα οφείλεται στην πολυπλοκότητα των μηχανισμών παραγωγής των σωματιδίων αυτών, γεγονός που επιδεικνύει μεγάλη χωροχρονική μεταβλητότητα. Η εξάρτηση των εκπομπών σκόνης από μετεωρολογικές παραμέτρους, όπως ταχύτητα ανέμου και βροχόπτωση, αποδεικνύει ότι οι ατμοσφαιρικές τους συγκεντρώσεις επηρεάζονται και από τις κλιματικές αλλαγές.

**☞ Έρημοι:** Σε παγκόσμια κλίμακα οι έρημοι αναγνωρίζονται ως η πιο σημαντική πηγή σωματιδίων με προέλευση τον φλοιό της γης. Οι έρημοι, οι οποίες

αποτελούν το 1/3 της χερσαίας επιφάνειας, υφίστανται ακραίες φυσικές και χημικές διεργασίες και παρέχουν άφθονα προσχηματισμένα σωματίδια. Οι αμμόλοφοι και οι ξηρές επιφάνειες περιέχουν μόνο 4% της μάζας των σωματιδίων, με μέγεθος κατάλληλο για μεταφορά σε μακρινές αποστάσεις, ενώ στις ξηρές κοιλάδες το αντίστοιχο ποσοστό ανέρχεται στο 57% [d'Almeida and Schutz, 1983]. Όσο αφορά το μέγεθός τους έχουν ανιχνευτεί σωματίδια ακτίνας πάνω από 0.01 μm με κατανομή μεγέθους με μέγιστο στα 0.1 μm. Η μεταφορά των σωματιδίων από τον φλοιό της γης στον αέρα προάγεται από ατμοσφαιρικές αναταραχές και προκαλείται από διεργασίες όπως σχηματισμό αλάτων και κίνηση μεγαλύτερων σωματιδίων.

**🌀 Θάλασσα:** Οι ωκεανοί καλύπτουν περίπου το 70% της γήινης επιφάνειας και διαθέτουν πρωτογενή θαλάσσια σωματίδια στην ατμόσφαιρα καθώς διαρρηγνύονται οι φυσαλίδες αέρα, ενώ σημαντικά επιδρά η ανάδευση του νερού από τα κύματα. Η ατμόσφαιρα στις παράκτιες περιοχές είναι εμπλουτισμένη με θαλάσσια σωματίδια, όπως ιόντα  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Na}^+$  και  $\text{Mg}^{2+}$ . Η σύσταση του θαλάσσιου νερού είναι αξιοσημείωτα σταθερή, ειδικά ο λόγος των κύριων ιόντων ως προς τα  $\text{Cl}^-$ , αλλά αρκετά βασικά συστατικά ποικίλουν με το βάθος και την τοποθεσία.

Η εκπομπή διμεθυλοσουλφιδίου (DMS) από τους ωκεανούς αποτελεί σημαντική πηγή θείου στην ατμόσφαιρα [Barnard et al. 1982; Kettle et al. 1999] και συνεισφέρει στο φορτίο θείου στο θαλάσσιο επιφανειακό στρώμα (MBL) και στην ελεύθερη τροπόσφαιρα [Chin et al. 1996]. Η ροή DMS από τους ωκεανούς είναι 8 – 51  $\text{Tg yr}^{-1}$  [Kettle et al. 1999; Spiro et al. 1992], ποσοστό που ανέρχεται στο 50 % των φυσικών εκπομπών θείου από ωκεανούς, φυτά και έδαφος [Bates et al. 1992]. Η παραγωγή άλλων θειούχων ενώσεων από DMS είναι ιδιαίτερα περίπλοκη.

Η έκταση της ανταλλαγής σωματιδίων στο σύστημα ωκεανός – ατμόσφαιρα, εξαρτάται από την κατάσταση της θάλασσας όπως καθορίζεται από την ένταση του ανέμου. Ο ετήσιος παγκόσμιος ρυθμός εκπομπής κυμαίνεται στα 1300  $\text{Tg yr}^{-1}$ , με αβεβαιότητα όμως από 1000 ως 10000  $\text{Tg yr}^{-1}$  [Adreae, 1995]. Μεταγενέστερες εκτιμήσεις [Tegen et al. 1997] αναφέρουν 5900  $\text{Tg yr}^{-1}$ .

**🌀 Ηφαίστεια:** Τα ηφαίστεια αποτελούν σημαντική πηγή αερολυμάτων. Ενώ όμως οι ηφαιστειακές εκρήξεις συνεισφέρουν σημαντικά στα αποθέματα στρατοσφαιρικών αερολυμάτων, φορτία των περισσότερων ηφαιστειών παραμένουν κυρίως στην τροπόσφαιρα. Κατά τις εκρήξεις απελευθερώνονται νερό, διοξείδιο του άνθρακα, διοξείδιο του θείου, υδρόθειο και θειικά ιόντα, με αποτέλεσμα να

παρέχονται δυο βασικά στοιχεία για σχηματισμό αερολυμάτων: πρόδρομα αέρια για μετατροπή αερίου σε σωματίδιο και αδιάλυτη στο νερό σκόνη και στάχτη (πυριτικά και μεταλλικά οξείδια, όπως  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Οι ετήσιες ηφαιστειακές εκπομπές θείου είναι  $14 \pm 6 \text{ Tg yr}^{-1}$  [Graf et al. 1997] και συμφωνούν και με μεταγενέστερες εκτιμήσεις [Andres and Kasgnoc 1998]. Επηρεάζουν δε την συγκέντρωση των θεικών στην μέση και ανώτερη τροπόσφαιρα, ενώ οι ανθρωπογενείς εκπομπές θείου ελέγχουν τα επίπεδα θείου στο επιφανειακό στρώμα. Το πλήθος των πρωτογενών σωματιδίων που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα είναι πολύ μεγάλου μεγέθους για μεταφορά ευρείας κλίμακας και καθιζάνουν σύντομα, χωρίς όμως να αποκλείεται η διηπειρωτική μεταφορά. Η ένταση αυτής της πηγής εκτιμάται δύσκολα λόγω των μεγάλων μεταβολών μεταξύ των ετών.

**☞ Καύση βιομάζας:** Η καύση βιομάζας περιλαμβάνει την καύση δασών, σαβάνας και γεωργικών απορριμμάτων. Η καύση βιομάζας παράγει αερολύματα με περιεχόμενο σε θειικά και αζωτούχα σωματίδια καθώς και σε οργανικό και στοιχειακό άνθρακα. Τα σωματίδια άνθρακα είναι σημαντικά για το ισοζύγιο ακτινοβολίας της ατμόσφαιρας, λόγω της ισχυρής απορροφητικής ικανότητας της αιθάλης. Επίσης απελευθερώνονται μεγάλα ποσά αερίων, τα οποία συνεισφέρουν στον σχηματισμό αερολυμάτων μέσω μετατροπής αερίων σε σωματίδια. Η ολική καύση βιομάζας κυμαίνεται από 4000 ως 104000  $\text{Tg yr}^{-1}$  [Crutzen and Andreae, 1990] ενώ η ολική παραγωγή αιθάλης ποικίλει από 60 ως 100  $\text{Tg yr}^{-1}$ , με ένα ποσοστό 10% να σχετίζεται με τον μαύρο άνθρακα

**☞ Ανθρωπογενείς:** Ανθρώπινες δραστηριότητες που αφορούν την χρήση γης επηρεάζουν τις πηγές σκόνης με αποτέλεσμα να αυξάνεται το ατμοσφαιρικό τους φορτίο. Το ανθρωπογενές κλάσμα σκόνης μπορεί να φτάσει το 30 – 50 % της ολικής παραγωγής σκόνης [Sokolik and Toon 1996; Tegen and Fung 1995]. Όσο αφορά τις βιομηχανικές εκπομπές σκόνης, αποδίδονται κυρίως, σε διαδικασίες καύσης, σε παραγωγή τσιμέντου και σε μεταλλουργικές δραστηριότητες [Flagan and Friedlander 1978] και είναι της τάξης των 130  $\text{Tg yr}^{-1}$  [Andreae 1995]. Οι βιομηχανικές εκπομπές θείου οφείλονται σε καύση ορυκτών καυσίμων, σε ευρείας κλίμακας καύση βιομάζας και βιοαερίου καθώς και στην διαχείριση αποβλήτων. Επίσης από ανθρωπογενείς πηγές εκπέμπονται πτητικές οργανικές ενώσεις. Λόγω της πτητικότητας των προϊόντων οξείδωσης, μόνο οι υδρογονάνθρακες με περισσότερα από έξι άτομα

άνθρακα συνεισφέρουν στον σχηματισμό δευτερογενών οργανικών σωματιδίων [Seinfeld and Pandis, 1998].

**❧ Χιονισμένες επιφάνειες:** Οι χιονισμένες επιφάνειες περιέχουν σωματίδια, τα οποία περιμένουν την κατάλληλη στιγμή για να μεταφερθούν στην ατμόσφαιρα. Αφότου σχηματιστούν οι κρύσταλλοι του πάγου από το νερό, περιέχουν ορισμένες υγροσκοπικές ουσίες. Εντούτοις ατμοσφαιρικά πολικά μετωπικά συστήματα, με την αντίστοιχη κατακρήμνιση, σχηματίζουν ένα ‘τοίχος’, το οποίο πιθανόν διαπερνάται από τα σχετικά λίγα σωματίδια των πολικών περιοχών. Συνεπώς η επίδραση σωματιδίων από ψυχρές περιοχές περιορίζεται στις πολικές περιοχές.

**❧ Σύννεφα:** Τα σύννεφα αποτελούν επίσης πηγή ατμοσφαιρικών αερολυμάτων. Η εξάτμισή τους παράγει περίπου 3000 Tg yr<sup>-1</sup> ατμοσφαιρικών αερολυμάτων [Pruppacher and Jaenicke, 1993]. Η πηγή αυτή μπορεί να θεωρηθεί υπεύθυνη για την σχετικά σταθερή συγκέντρωση των αερολυμάτων υποβάθρου.

**❧ Εξωγήινες:** Όσο αφορά στις εξωγήινες πηγές σωματιδίων, η κοσμική σκόνη συνεισφέρει περισσότερο στα στρατοσφαιρικά αερολύματα σε σχέση με τα τροποσφαιρικά. Τέτοια σωματίδια παράγονται κατά την είσοδο μετεωριτών στην ανώτερη στρατόσφαιρα και την επακόλουθη σύνθλιψή τους.

**Πίνακας 2-1.** Φυσικές διεργασίες παραγωγής σωματιδίων και ανθρωπογενείς διεργασίες που μεταβάλλουν την συγκέντρωση των φυσικών αερολυμάτων.

Είδη ενώσεων	Φυσικές διαδικασίες	Ανθρωπογενείς διαδικασίες
<b>Πρωτογενή σωματίδια</b>		
Σκόνη ορυκτών	Διάβρωση λόγω ανέμου	Αλλαγή χρήσης γης, εκπομπές βιομηχανικής σκόνης
Θαλάσσια άλατα	Άνεμος	
Βιολογικά σωματίδια	Άνεμος, βιοχημικές διεργασίες	Γεωργία
Ανθρακούχα σωματίδια	Καύση βλάστησης	Ορυκτά καύσιμα. Καύση βιομάζας
<b>Πρόδρομες ενώσεις δευτερογενών σωματιδίων</b>		
DMS	Αποσύνθεση φυτοπλανκτού	Αυξημένη οξειδωτική ικανότητα
SO <sub>2</sub>	Ηφαιστειακές εκπομπές	Καύση ορυκτών
NH <sub>3</sub>	Μικροβιακή δραστηριότητα	Γεωργία
NO <sub>x</sub>	Κεραυνοί	Καύση ορυκτών
Πτητικές οργανικές ενώσεις	Εκπομπές βλάστησης	Βιομηχανικές εκπομπές

Στον πίνακα 2-1 αναφέρονται ορισμένες εκ των φυσικών διεργασιών που οδηγούν σε παραγωγή σωματιδίων και οι ανθρωπογενείς διαδικασίες που

μεταβάλλουν τις συγκεντρώσεις των αερολυμάτων. Οι ανθρωπογενείς επιδράσεις στο φορτίο των ατμοσφαιρικών σωματιδίων μπορούν να είναι άμεσες στην μεταβολή της ποσότητας των σωματιδίων ή των πρόδρομων αερίων. Μπορούν να είναι και έμμεσες, ως συνέπεια της αλλαγής των διαδικασιών μετατροπής που παράγουν δευτερογενή σωματίδια ή λόγω κλιματικής αλλαγής.

### **2.3 Μηχανισμοί σχηματισμού σωματιδίων: Συσχέτιση προέλευσης και χημικής σύστασης.**

Η χημική σύσταση των αερολυμάτων αντανακλά την ιδιαιτερότητα των πηγών των σωματιδίων καθώς και τους φυσικούς και χημικούς μετασχηματισμούς που τα επηρεάζουν. Εφόσον κάθε κατηγορία σωματιδίων έχει τη δική της ιστορία είναι φυσικό να έχουν και διαφορετική χημική σύσταση. Στα αδρά σωματίδια εντοπίζονται κρυσταλλικά στοιχεία (Fe, Ca, Si, Al, κ.α.) και στοιχεία θαλάσσιας προέλευσης (Na, Cl, κ.α. ). Αιθάλη, ενδιάμεσης πτητικότητας υδρογονάνθρακες και μέταλλα εντοπίζονται συχνά στα λεπτά σωματίδια. Η αιθάλη αποτελεί πρωτογενή εκπομπή του στοιχειακού άνθρακα και σχηματίζεται σε διαδικασίες καύσης αλλά και από οργανικές ουσίες που μεταφέρονται σε σωματιδιακή φύση καθώς τα εκπεμπόμενα αέρια ψύχονται. Άλλες ενδιάμεσης πτητικότητας οργανικές ενώσεις, ανθρωπογενούς και φυσικής προέλευσης, εκπέμπονται άμεσα ή παράγονται μέσω χημικών αντιδράσεων στην ατμόσφαιρα.

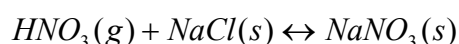
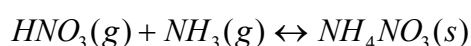
Όπως ήδη αναφέρθηκε, είναι δυνατή η παραγωγή δευτερογενών σωματιδίων στην ατμόσφαιρα εφόσον διατίθενται τα απαραίτητα υποστρώματα. Ο πιο σημαντικός μηχανισμός παραγωγής σωματιδίων είναι η μετατροπή αερίου σε σωματίδιο, μια διεργασία η οποία πραγματοποιείται τόσο μέσω ετερογενούς όσο και ομογενούς πυρηνοποίησης. Η ετερογενής πυρηνοποίηση περιλαμβάνει τον δευτερογενή σχηματισμό σωματιδίων, λόγω σύλληψης των αερίων με χαμηλή τάση ατμών από προϋπάρχοντα σωματίδια. Ετερογενή συμπύκνωση υφίστανται κατά κύριο λόγο σωματίδια με σχετικά μεγάλη επιφανειακή έκταση της τάξης ακτίνας των 0.1–1 μm [Jaenicke, 1988]. Κατά την ομογενή πυρηνοποίηση σχηματίζονται νέα σωματίδια, ακτίνας μικρότερης των 0.1 μm. Πρόκειται επίσης για διαδικασία συμπύκνωσης, μόνο που σε αυτή την περίπτωση ο κορεσμός των αερίων πρέπει να είναι υψηλός.



**☞ Ενώσεις που περιέχουν θείο:** Οι ενώσεις που περιέχουν αέριο θείο προέρχονται από την βιόσφαιρα και κατά ένα ποσοστό 10 - 20 % από τα ηφαίστεια. Τέτοια αέρια είναι το διοξείδιο του θείου (SO<sub>2</sub>), το υδρόθειο (H<sub>2</sub>S), ο διθειάνθρακας (CS<sub>2</sub>), το καρβονυλοσουλφίδιο (COS), το διμεθυλοσουλφίδιο (CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>) και το διμεθυλοδισουλφίδιο (CH<sub>3</sub>SSCH<sub>3</sub>). Η οξείδωση αυτών των αερίων σε SO<sub>2</sub> εξαρτάται από την φωτοχημική τους σταθερότητα. Πάντως η φωτοοξείδωση του SO<sub>2</sub> είναι αργή διαδικασία. Ο ρυθμός φωτοοξείδωσης στην στρατόσφαιρα αυξάνεται σημαντικά κάτω από όριο διάσπασης του SO<sub>2</sub> σε ακτινοβολία μήκους κύματος κοντά στα 0.240 μm. Στην τροπόσφαιρα η οξείδωση του SO<sub>2</sub> σε SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> γίνεται με ρίζες OH και HO<sub>2</sub>, ενώ σημαντικός είναι και ο ρόλος των οργανικών ενώσεων. Πάνω από τους ωκεανούς και σε απομακρυσμένες ηπειρωτικές περιοχές η συγκέντρωση σωματιδίων ακτίνας κάτω από 0.1 μm, που αποτελούνται κυρίως από θεικές ενώσεις, παρουσιάζει μια χαρακτηριστική ημερήσια μεταβολή, γεγονός που υποδεικνύει την φωτοοξειδωτική παραγωγή SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> από SO<sub>2</sub>. Αυτό που μπορούμε να πούμε σε γενικές γραμμές για την πηγή θείου είναι ότι ποικίλει ανάλογα με την βιογενή δραστηριότητα και υπερέχει στο βόρειο ημισφαίριο [Bolin, 1997].

**☞ Ενώσεις που περιέχουν άζωτο:** Η μετατροπή αερίου σε σωματίδιο παράγει σωματίδια της τάξης μεγέθους ακτίνας κάτω των 0.1 μm, που στην συνέχεια συσσωματώνονται και φτάνουν την κλίμακα 0.1–1 μm.

Το υποξείδιο του αζώτου (N<sub>2</sub>O) παράγεται κυρίως από μικροβιολογικές διεργασίες στο έδαφος και το φυσικό νερό. Στην τροπόσφαιρα είναι αρκετά σταθερό, αλλά στην στρατόσφαιρα αποσυντίθεται χημικά σε μοριακό άζωτο (N<sub>2</sub>) και μονοξείδιο του αζώτου (NO). Το NO οξειδώνεται γρήγορα από το όζον (O<sub>3</sub>) σε διοξείδιο του αζώτου (NO<sub>2</sub>). Παρά την ύπαρξη πολλών ανταγωνιστικών αντιδράσεων, το NO<sub>2</sub> και οι ρίζες OH συμμετέχουν στον σχηματισμό νιτρικού οξέος (HNO<sub>3</sub>) [Crutzen et al. 1988]. Τα οξείδια του αζώτου αποτελούν σημαντικές πρόδρομες ενώσεις του νιτρικού οξέος, το οποίο παρά την υψηλή τάση ατμών του μπορεί να μεταφερθεί στην σωματιδιακή φάση αντιδρώντας με αμμωνία και άλατα:



Προφανώς η αμμωνία εκτός από το να εξουδετερώνει το θειικό οξύ των αερολυμάτων, συνεισφέρει και στον σχηματισμό των σωματιδίων.

**Ω Οργανικές ενώσεις:** Η συμπύκνωση αερίων που ελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα είτε ως προϊόντα μεταβολισμού είτε από την καύση βιομάζας, παράγει φυσικά οργανικά και ανθρακούχα σωματίδια. Ορισμένη συμμετοχή έχουν και οι πτητικές ενώσεις του ακατέργαστου πετρελαίου που διαφεύγουν στην επιφάνεια του εδάφους. Τα οργανικά υλικά των σωματιδίων δεν επηρεάζουν μόνο τις οπτικές τους ιδιότητες αλλά αναστέλλουν και την ανταλλαγή υδρατμών μεταξύ αυτών και των περιβαλλόντων αερίων.

Η αέρια και σωματιδιακή φάση των πτητικών υδρογονανθράκων μπορούν να συνυπάρχουν ταυτόχρονα, όμως μόνο οι ανώτεροι υδρογονάνθρακες μπορούν να βρίσκονται στα σωματίδια των αερολυμάτων. Τα κανονικά αλκάνια με 10-28 άνθρακες διατίθενται στο θαλασσινό νερό. Οι υδρογονάνθρακες χερσαίας προέλευσης παρουσιάζουν προτίμηση σε περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα για τα κανονικά αλκάνια. Κανονικά αλκάνια από φυτά δείχνουν προτίμηση σε περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα, σε αντίθεση με τις κανονικές λιπαρές αλκοόλες και λιπαρά οξέα φυτικής προέλευσης που παρουσιάζουν προτίμηση σε ζυγό αριθμό. Οι υδρογονάνθρακες ανθρωπογενούς προέλευσης δεν δείχνουν καθορισμένη προτίμηση.

Στον πίνακα 2-2 αναφέρονται οι εκτιμήσεις ετήσιας παραγωγής ατμοσφαιρικών σωματιδίων σε παγκόσμια κλίμακα [Andreae 1995].

**Πίνακας 2-2.** Εκτίμηση της ετήσιας παραγωγής ατμοσφαιρικών σωματιδίων με διάμετρο μικρότερη από 100μm, σε παγκόσμια κλίμακα [Andreae 1995].

<b>ΠΗΓΕΣ</b>	<b>Πρωτογενή σωματίδια</b>	<b>Παραγόμενη ποσότητα (Tg/y)</b>	<b>Δευτερογενή σωματίδια</b>	<b>Παραγόμενη ποσότητα (Tg/y)</b>
<b>ΦΥΣΙΚΕΣ</b>	Σκόνη εδάφους	1000-3000	Θειικά από βιογενή αέρια	60-110
	Θαλάσσια σταγονίδια	1000-10000	Θειικά από ηφαιστειακό SO <sub>2</sub>	10-30
	Ηφαιστειακές εκπομπές	4-10000	Οργανικά από βιογενή VOC	40-200
	Πρωτογενή οργανικά αερολύματα	26-80	Νιτρικά από NO <sub>x</sub>	10-40
<b>ΣΥΝΟΛΟ</b>		<b>2030-20380</b>		<b>130-380</b>

ΠΗΓΕΣ	Πρωτογενή σωματίδια	Παραγόμενη ποσότητα (Tg/έτος)	Δευτερογενή σωματίδια	Παραγόμενη ποσότητα (Tg/έτος)
ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΕΙ	Βιομηχανικές εκπομπές πλην αιθάλης	40-130	Θειικά από SO <sub>2</sub>	120-180
	Αιθάλη	10-30	Νιτρικά από NO <sub>x</sub>	20-50
	Καύση βιομάζας	50-190	Οργανικά από ανθρωπογενή VOC	5-25
<b>ΣΥΝΟΛΟ</b>		100-350		145-255

## 2.4 Οπτικές ιδιότητες αερολυμάτων.

Με τον όρο οπτικές ιδιότητες γίνεται αναφορά στους συντελεστές σκέδασης, απορρόφησης και απόσβεσης (extinction), στην ανακλαστικότητα (single scattering albedo), στην παράμετρο ασυμμετρίας (asymmetry parameter) και στην συνάρτηση φάσης (phase function). Οι οπτικές ιδιότητες της σωματιδιακής ύλης επηρεάζουν τοπικά την ενεργειακή μεταβολή και το κλίμα μέσω του ισοζυγίου ενέργειας, ενώ είναι υψηλά μεταβλητές τόσο στον χώρο όσο και στον χρόνο. Οι επιδράσεις των αερολυμάτων είναι ιδιαίτερα σημαντικές για την ηλιακή ακτινοβολία, αλλά αυτό δεν σημαίνει ότι δεν είναι ουσιώδεις στα υπόλοιπα μήκη κύματος.

### 2.4.1 Σκέδαση και απορρόφηση από μικρά σωματίδια.

Η επίδραση ενός παλμού ακτινοβολίας σε ένα σωματίδιο προκαλεί την διέγερσή του σε ένα ανώτερο δονητικό επίπεδο. Η διεγερμένη ηλεκτρική κατάσταση επανεκπέμπει ενέργεια προς όλες τις κατευθύνσεις (σκέδαση), ενώ είναι πιθανή η μετατροπή μέρους της προσπίπτουσας ακτινοβολίας σε θερμική ενέργεια (απορρόφηση). Η ενέργεια που σκεδάζεται από το σωματίδιο είναι ανάλογη της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας,  $F_0$ :

$$\tilde{F}_{scat} = C_{scat} F_0$$

όπου  $C_{scat}$ , σε  $m^2$ , είναι η ενεργός διατομή σκέδασης σωματιδίου (single-particle scattering cross section). Η ενέργεια της απορρόφησης περιγράφεται αντίστοιχα ως:

$$\tilde{F}_{abs} = C_{abs} F_0$$

με όπου  $C_{abs}$ , σε  $m^2$ , την ενεργό διατομή απορρόφησης σωματιδίου (single-particle absorption cross section).

Η διατήρηση της ενέργειας προϋποθέτει ότι η απώλεια ενέργειας από τον αρχικό παλμό εξηγείται από την σκέδαση προς όλες τις κατευθύνσεις και από την απορρόφηση από το σωματίδιο. Το συνδυασμένο αποτέλεσμα σκέδασης και απορρόφησης αναφέρεται ως απόσβεση (extinction), ενεργούς διατομής  $C_{ext}$ , που ορίζεται ως:

$$C_{ext} = C_{scat} + C_{abs}$$

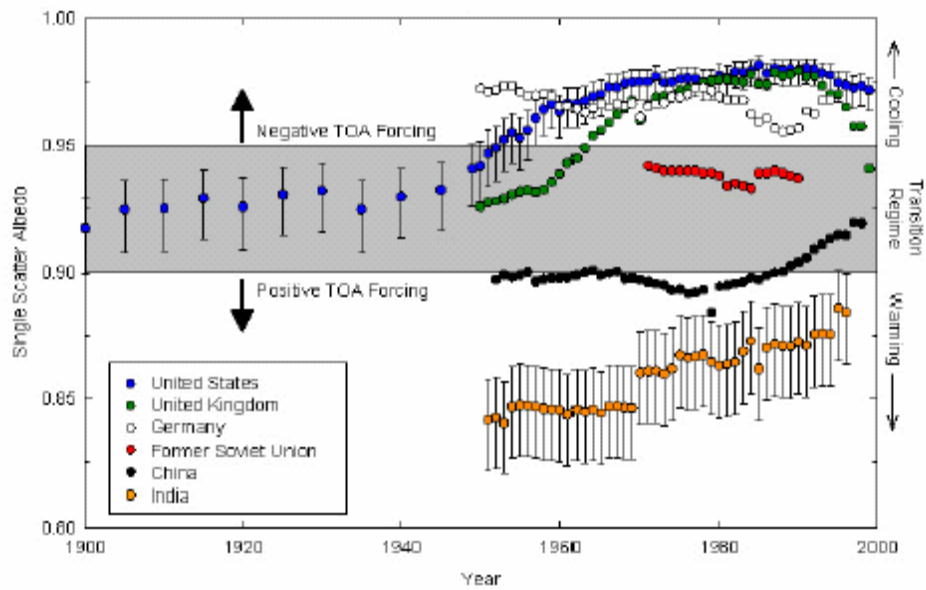
Η αδιάστατη ικανότητα σκέδασης των σωματιδίων,  $Q_{scat}$  είναι  $C_{scat}/A$ , όπου  $A$  η επιφάνεια της ενεργούς διατομής του σωματιδίου. Ορίζοντας αντίστοιχα τα  $Q_{abs}$  και  $Q_{ext}$  προκύπτει:

$$Q_{ext} = Q_{scat} + Q_{abs}$$

Ο λόγος του  $Q_{scat}$  προς το  $Q_{ext}$  ορίζεται ως η ανακλαστικότητα (single scattering albedo):

$$\omega = \frac{Q_{scat}}{Q_{ext}} = \frac{C_{scat}}{C_{ext}}$$

και εκφράζει το κλάσμα της ακτινοβολίας, συμπεριλαμβανομένης σκέδασης και απορρόφησης, το οποίο σκεδάζεται, ενώ το υπόλοιπο  $1-\omega$  απορροφάται. Αποτελεί ρυθμιστικό παράγοντα της ψύξης ή θέρμανσης που μπορεί να προκαλέσει το στρώμα των σωματιδίων (Εικόνα 2-2). Το κατά πόσο τα σωματίδια μπορούν ή όχι μέσω της απορρόφησης να αυξήσουν ή να μειώσουν την ανακλαστικότητα της γης εξαρτάται από την υποκείμενη επιφάνεια. Στους ωκεανούς τα σωματίδια τείνουν να αυξήσουν την ανακλαστικότητα της γης, διότι η σκέδαση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας από το στρώμα των σωματιδίων υπερτερεί έναντι της απορρόφησης. Από την άλλη πλευρά, πάνω από επιφάνειες όπως είναι οι έρημοι, η απορρόφηση από τα σωματίδια μπορεί να μειώσει την ροή ακτινοβολίας που εξέρχεται από τη γη, με αποτέλεσμα την περαιτέρω μείωση της ακτινοβολίας στην ανώτερη τροπόσφαιρα.



**Εικόνα 2-2.** Κλιματική επίδραση της ανακλαστικότητας τα τελευταία εκατό χρόνια σε διάφορες περιοχές του Β. Ημισφαιρίου (Ramanathan et al., 2001).

Οι μηχανισμοί σκέδασης φωτός από σωματίδια διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες:

☞ **Ελαστική σκέδαση:** Το μήκος κύματος της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας παραμένει ίδιο με του προσπίπτοντα παλμού,  $\lambda_0$ .

☞ **Φαινομενικά ελαστική:** Το μήκος κύματος της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας μεταβάλλεται λίγο ως προς του προσπίπτοντα παλμού, λόγω του φαινομένου Doppler και η διάχυση διευρύνεται.

☞ **Ανελαστική σκέδαση:** Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία έχει διαφορετικό μήκος κύματος από την προσπίπτουσα.

Οι κύριες παράμετροι, οι οποίες κατευθύνουν την σκέδαση και την απορρόφηση φωτός από σωματίδιο είναι το μήκος κύματος  $\lambda$  της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, το μέγεθος του σωματιδίου  $D_p$ , το οποίο εκφράζεται με την αδιάστατη παράμετρο μεγέθους:

$$\alpha = \frac{\pi D_p}{\lambda}$$

και ο μιγαδικός δείκτης διάθλασης (complex refractive index)

$$N = n + ik$$

Τόσο το πραγματικό μέρος  $n$ , όσο και το φανταστικό  $k$  είναι συναρτήσεις του μήκους κύματος και συμβολίζουν τα συστατικά που δεν απορροφούν και απορροφούν αντίστοιχα. Συνήθως γίνεται κανονικοποίηση με τον δείκτη διάθλασης του μέσου,  $N_0$  και υποδηλώνεται ως  $m$ :

$$m = \frac{N}{N_0}$$

Λαμβάνοντας υπόψη την τιμή της παραμέτρου μεγέθους  $\alpha$ , η σκέδαση του φωτός διακρίνεται σε:

☞  $\alpha \ll 1$ : Σκέδαση Rayleigh (σωματίδια μικρά σε σχέση με το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας).

☞  $\alpha \approx 1$ : Σκέδαση Mie (σωματίδια περίπου ίδιου μεγέθους με το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας).

☞  $\alpha \gg 1$ : Γεωμετρική σκέδαση (σωματίδια μεγάλα σε σχέση με το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας).

Η γωνιακή κατανομή της έντασης του φωτός που σκεδάζεται από το σωματίδιο σε δεδομένο μήκος κύματος, καλείται συνάρτηση φάσης. Πρόκειται για την ένταση της ακτινοβολίας που σκεδάζεται σε μια συγκεκριμένη γωνία  $\theta$  σε σχέση με τον προσπίπτοντα παλμό και κανονικοποιείται από το ολοκλήρωμα των εντάσεων ακτινοβολίας προς όλες τις κατευθύνσεις:

$$P(\theta, \alpha, m) = \frac{F(\theta, \alpha, m)}{\int_0^\pi F(\theta, \alpha, m) \sin \theta d\theta}$$

όπου  $F(\theta, \alpha, m)$  είναι η ακτινοβολία που σκεδάζεται σε γωνία  $\theta$ . Η ολοκλήρωση της συνάρτησης φάσης για τα ατμοσφαιρικά σωματίδια, τα οποία θεωρούνται σφαιρικά, ισούται με  $4\pi$ .

Από την συνάρτηση φάσης εξάγονται αρκετές παράμετροι για την περιγραφή της κατανομής της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας. Ένας εξ αυτών είναι η παράμετρος ασυμμετρίας  $g$ , η οποία εκφράζει την κατανομή της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας λαμβάνοντας υπόψη το συνημίτονο της γωνίας σκέδασης:

$$g = \frac{\int_0^\pi \cos \theta F(\theta) \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi F(\theta) \sin \theta d\theta} = \frac{1}{2} \int_0^\pi \cos \theta P(\theta) \sin \theta d\theta$$

Όταν όλη η ακτινοβολία σκεδάζεται παράλληλα με την διεύθυνση πρόσπτωσης στο σωματίδιο ( $\theta=0^\circ$ ) ο παράγοντας  $g$  ισούται με την μονάδα. Στην περίπτωση της πλήρους οπισσκέδασης, ( $\theta=180^\circ$ ), ισούται με  $-1$ , ενώ στην περίπτωση της ομοιόμορφης σκέδασης προς όλες τις κατευθύνσεις, λαμβάνει τιμή  $0$ . Θετική τιμή του  $g$  υποδεικνύει ότι το σωματίδιο σκεδάζει μεγαλύτερο ποσοστό ακτινοβολίας προς τα εμπρός σε σχέση με την ακτινοβολία που σκεδάζεται προς τα πίσω. Αρνητική τιμή  $g$  σημαίνει το αντίθετο.

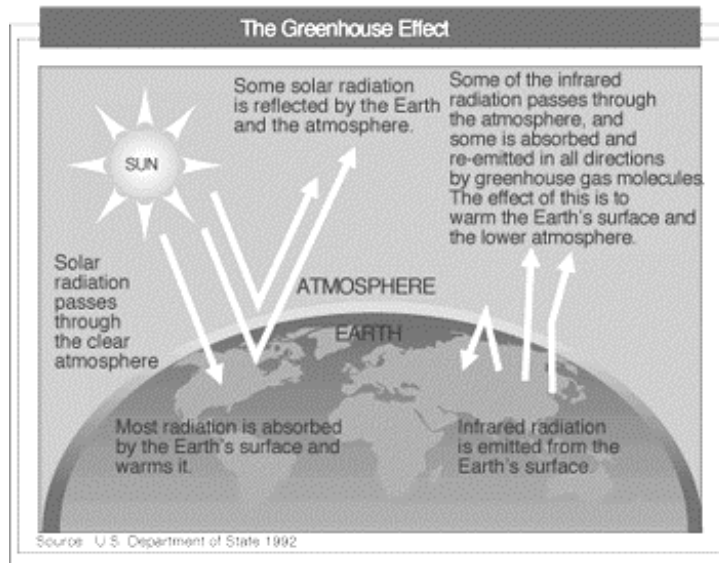
Ένας ακόμα παράγοντας περιγραφής της κατανομής της ακτινοβολίας είναι ο λόγος οπισσκέδασης  $b$  (backscatter ratio):

$$b = \frac{\int_0^\pi P(\theta) \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi P(\theta) \sin \theta d\theta}$$

Ορίζεται ως το κλάσμα της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας που επανακατευθύνεται προς το πίσω ημισφαίριο του σωματιδίου. Παρουσιάζει το πλεονέκτημα ότι μπορεί να μετρηθεί άμεσα χρησιμοποιώντας τεχνικές όπως αυτή του νεφελομέτρου σε αντίθεση με το  $g$  που απαιτεί γνώση όλης της συνάρτησης φάσης.

## 2.5 Επίδραση των αερολυμάτων επί του ενεργειακού ισοζυγίου της ατμόσφαιρας.

Το ενεργειακό ισοζύγιο της γης προϋποθέτει ότι η ροή της εισερχόμενης ηλιακής ακτινοβολίας, η οποία συγκαταλέγεται στο ορατό τμήμα του φάσματος, εξισορροπείται από μια ισοδύναμη εξερχόμενη ροή υπέρυθρης ακτινοβολίας (Εικόνα 2-3). Παρέκκλιση από οποιαδήποτε πλευρά της ισορροπίας, εισερχόμενης ή εξερχόμενης, οδηγεί το κλίμα της γης σε θερμότερη ή ψυχρότερη κατάσταση ισορροπίας έτσι ώστε να εξασφαλίζεται το ισοζύγιο. Ο ρυθμός εξασφάλισης της νέας ισορροπίας εξαρτάται από το μέγεθος της διαταραχής και από την αδράνεια των γήινων δεξαμενών θερμότητας, κυρίως των ωκεανών.



**Εικόνα 2-3.** Ενεργειακό ισοζύγιο.

Τα θερμοκηπικά αέρια συλλαμβάνουν ορισμένη από την εξερχόμενη ακτινοβολία και με τον τρόπο αυτό εξαναγκάζουν την επιφάνεια της γης να αποκτήσει υψηλότερη θερμοκρασία για να επιτευχθεί η ισορροπία. Σε αντίθεση με τα θερμοκηπικά αέρια που δρουν μόνο στην εξερχόμενη υπέρυθη ακτινοβολία, τα σωματίδια των αερολυμάτων επηρεάζουν και τις δυο πλευρές του ενεργειακού ισοζυγίου. Τα αερολύματα επηρεάζουν το κλίμα άμεσα σκεδάζοντας και απορροφώντας την ηλιακή ακτινοβολία [Charlson et al., 1992] και έμμεσα δρώντας ως πυρήνες συμπύκνωσης σύννεφων [Twomey, 1997].

Αν η εισερχόμενη ακτινοβολία σκεδάζεται πίσω στο διάστημα, η ενέργεια, η οποία περιέχεται στα σκεδασμένα φωτόνια χάνεται από το σύστημα. Σε αυτή την περίπτωση τα αερολύματα συμβάλλουν στην ψύξη του γήινου συστήματος. Αν η εισερχόμενη ακτινοβολία απορροφάται από ένα στρώμα αερολυμάτων πάνω από την γήινη επιφάνεια, η ενέργεια η οποία περιέχεται στα απορροφούμενα φωτόνια μετατρέπεται σε θερμότητα, η οποία συμμετέχει στην θέρμανση του επιφανειακού στρώματος. Αυτή η οπισοσκέδαση και απορρόφηση από σωματίδια στην ατμόσφαιρα μπορεί να μειώσει το ποσοστό της ηλιακής ενέργειας που φτάνει στην επιφάνεια της γης με σκοπό την χρησιμοποίησή του σε βιολογικές διεργασίες [Luria et al., 1996].



### 2.5.1 Άμεση επίδραση των σωματιδίων στο δίκτυο ακτινοβολίας.

Το μέγεθος της άμεσης επίδρασης των αερολυμάτων, σε δεδομένο χώρο και χρόνο, εξαρτάται από το ποσοστό της ακτινοβολίας που σκεδάζεται πίσω στο διάστημα. Το ποσοστό αυτό εξαρτάται από το μέγεθος και τις οπτικές ιδιότητες των σωματιδίων, από την αφθονία τους και την γωνία ζενίθ του ηλίου. Η ικανότητα σκέδασης εξαρτάται ισχυρά από το μήκος κύματος και το μέγεθος του σωματιδίου, προσεγγίζοντας μέγιστη τιμή για μήκος κύματος φωτός σχεδόν ίσο με την διάμετρο του σωματιδίου. Για ακτινοβολία κοντά στο μέσο του ορατού φάσματος ( $0.53 \mu\text{m}$ ) αυτό το μέγιστο προσεγγίζεται σε διάμετρο  $0.5 \mu\text{m}$  για το θειικό αμμώνιο, με τιμή  $9 \text{ m}^2 (\text{g SO}_4^{2-})$ . Η πιο κατάλληλη κλίμακα σωματιδίων για απορρόφηση είναι για διάμετρο  $0.1\text{--}1.0 \mu\text{m}$  [Memasure et al., 1995; Schwartz, 1996].

Η ικανότητα απορρόφησης έναντι της εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων και την ανακλαστικότητα της υποκείμενης επιφάνειας, όπου επικρατεί η τάση θέρμανσης έναντι της ψύξης από το στρώμα των σωματιδίων. Επιπροσθέτως, αν τα σωματίδια αποτελούν μίγμα άφθονου υλικού το οποίο σκεδάζει, όπως θειικό αμμώνιο, και μερικού υλικού το οποίο απορροφά, όπως η αιθάλη, η δυνατότητα ψύξης εξαρτάται από τον τρόπο ανάμιξης αυτών εντός του αερολύματος. Σε αυτή την θεώρηση τα δυο άκρα είναι το πότε τα σωματίδια περιέχουν απορροφητική ύλη και το πως αυτή διακρίνεται από τα σωματίδια που σκεδάζουν. Οι επιδράσεις είναι πιο περίπλοκες παρουσία σύννεφων, καθώς σωματίδια μπορούν να βρίσκονται πάνω, κάτω και εντός αυτών. Το ποσοστό του φωτός που σκεδάζεται σε αυτή την περίπτωση εξαρτάται από τις ιδιότητες των σύννεφων και των αερολυμάτων.

Τα θειικά σωματίδια τυγχάνουν της μεγαλύτερης προσοχής, όσο αφορά το θέμα της σκέδασης, όμως σημαντικός είναι ο ρόλος των θαλάσσιων αλάτων πάνω από τους ωκεανούς καθώς και τα οργανικά αερολύματα. Όσο αφορά στα ανθρακούχα σωματίδια, τα σωματίδια οργανικού άνθρακα σκεδάζουν την ακτινοβολία ενώ ο στοιχειακός άνθρακας απορροφά. Η παγκόσμια μέση ενεργειακή μεταβολή των θειικών κυμαίνεται από  $-0.3$  ως  $-1.3 \text{ W m}^{-2}$ . Η ετήσια μέση άμεση ενεργειακή επίδραση των ανθρωπογενών θειικών αερολυμάτων παρουσιάζει μια μέση τιμή κοντά στα  $-0.4 \text{ W m}^{-2}$  [Shine and Forster, 1999]. Επίπεδα θειικών που φτάνουν σε τιμή  $-3.0 \text{ W m}^{-2}$  παρουσιάζονται τοπικά πάνω από περιοχές της Ευρώπης και της Κίνας. Τα φορτία θειικών αερολυμάτων ενισχύονται το καλοκαίρι, ως αποτέλεσμα της ποιο

αποτελεσματικής μετατροπής του SO<sub>2</sub> σε θειικά, μέσω αντιδράσεων με OH και οξείδωσης του διαλυμένου στα σύννεφα SO<sub>2</sub> από H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Εκτός από τα θειικά σημαντικός παράγοντας για την ενεργειακή μεταβολή είναι και η ορυκτή σκόνη, τόσο σε μικρά όσο και σε μεγαλύτερα μήκη κύματος [Levin et al., 1996; Tegen and Lacis; 1996; Claquin et al., 1999]. Τα σωματίδια ορυκτής σκόνης αποτελούν σημαντικό συστατικό των τροποσφαιρικών αερολυμάτων. Σε αντίθεση με τα θερμοκηπικά αέρια που έχουν θετική ενεργειακή επίδραση και τα θειικά αερολύματα που έχουν αρνητική ενεργειακή επίδραση, η επίδραση της σκόνης για τα ηλιακά μήκη κύματος μπορεί να είναι θετική ή αρνητική ανάλογα με το ποσοστό νεφοκάλυψης και την ανακλαστικότητα της επιφάνειας. Πάντως, αυτή η αντιστάθμιση θετικής – αρνητικής ενεργειακής μεταβολής δεν σημαίνει ότι η αύξηση του ατμοσφαιρικού φορτίου της σκόνης δεν επιδρά στο κλίμα. Η ενεργειακή μεταβολή στην επιφάνεια της γης από την σκόνη είναι αρνητική τόσο για την απορρόφηση όσο και για την αντανάκλαση της ακτινοβολίας, μειώνοντας την επιφανειακή επιβάρυνση από την ηλιακή ακτινοβολία κατά  $-1.0 \text{ W m}^{-2}$ . Από την άλλη πλευρά, η παγίδευση της υπέρυθρης ακτινοβολίας από αυτά τα ίδια σωματίδια σκόνης ζεσταίνει την ατμόσφαιρα.

### **2.5.2 Έμμεση επίδραση των σωματιδίων στο δίκτυο ακτινοβολίας.**

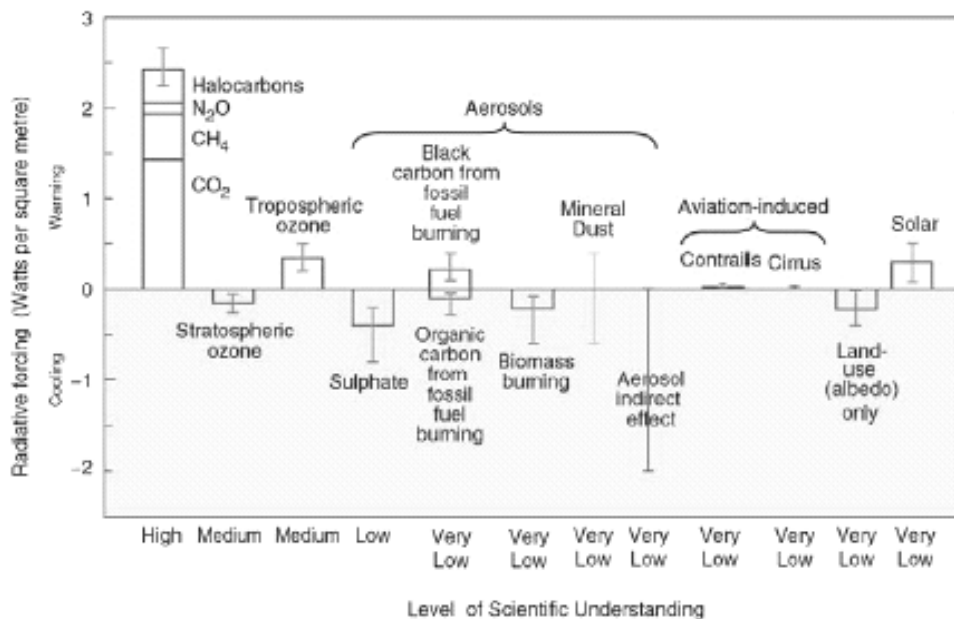
Η έμμεση επίδραση των αερολυμάτων αφορά την δυνητική αλλαγή των ιδιοτήτων των σύννεφων σε παγκόσμια κλίμακα, λόγω ανθρωπογενών επιδράσεων στην συγκέντρωση, τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των σωματιδίων, τα οποία συμμετέχουν στον σχηματισμό σύννεφων και κρυστάλλων πάγου. Προς το παρόν αποτελεί τον πιο αβέβαιο από τους γνωστούς μηχανισμούς, για την πρόβλεψη της κλιματικής αλλαγής κατά την βιομηχανική περίοδο. Οι έμμεσες επιδράσεις είναι πιο περίπλοκες και καθίσταται δύσκολη η εκτίμησή τους, επειδή εξαρτώνται από μια αλυσίδα φαινομένων τα οποία συνδέουν τα επίπεδα των αερολυμάτων με την συγκέντρωση των πυρήνων συμπύκνωσης σύννεφων και την συγκέντρωση των πυρήνων συμπύκνωσης σύννεφων με την αριθμητική συγκέντρωση και το μέγεθος των σταγόνων σύννεφων και κατ' επέκταση με την ανακλαστικότητά τους.

Η βάση της έμμεσης επίδρασης βρίσκεται μεταξύ των ιδιοτήτων των αερολυμάτων, της συγκέντρωσης σταγόνων σύννεφων και του πάχους του σύννεφου

[Twomey, 1974]. Για δεδομένο περιεχόμενο υγρού νερού και πάχους ενός σύννεφου, αύξηση στην συγκέντρωση των αερολυμάτων οδηγεί σε αύξηση των σταγόνων του σύννεφου, η οποία με την σειρά της προκαλεί αύξηση της σκέδασης φωτός εντός των σύννεφων και της ανακλαστικότητας του σύννεφου. Αυτό οδηγεί σε ψύξη και αντενεργεί μερικώς στην θέρμανση που προκαλούν τα θερμοκηπικά αέρια [Slingo, 1990]. Η κύρια συμμετοχή στην έμμεση επίδραση, ανήκει στους θαλάσσιους στρωματοσφαιρίτες [Randall et al. 1984]. Παρόλα αυτά και οι θύσανοι επηρεάζονται από τα ανθρωπογενή αερολύματα.

### **2.5.3 Εκτιμήσεις συμμετοχών στην μεταβολή του ενεργειακού ισοζυγίου.**

Στην εικόνα 2-4 παρουσιάζεται η παγκόσμια μεταβολή του ενεργειακού ισοζυγίου κατά τα τελευταία 250 χρόνια, οφειλόμενη τόσο σε ανθρωπογενείς όσο και φυσικές διεργασίες. Η δεσπόζουσα θετική ενεργειακή μεταβολή, δηλαδή η τάση για θέρμανση, προκύπτει από την αύξηση της συγκέντρωσης των καλά αναμεμιγμένων θερμοκηπικών αερίων ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ , CFCs κ.α.). Οι μεταβολές του τροποσφαιρικού και στρατοσφαιρικού όζοντος αντιμετωπίζονται χωριστά λόγω της όχι τόσο καλής ανάμιξής του στην ατμόσφαιρα και της ανομοιογένειας που παρουσιάζει ως προς την οριζόντια και κατακόρυφη χωρική κατανομή. Η μεγαλύτερη αρνητική ενεργειακή μεταβολή (τάση θέρμανσης) οφείλεται στα ανθρωπογενή αερολύματα. Όπως φαίνεται στην εικόνα αυτή η εκτίμηση του ενεργειακού ισοζυγίου από προβιομηχανική εποχή, υποδεικνύει ότι η παγκόσμια μέση ενεργειακή μεταβολή είναι θετική.



**Εικόνα 2-4.** Εκτιμήσεις παγκοσμίων μέσων ενεργειακών μεταβολών κατά την διάρκεια των τελευταίων 250 ετών (IPCC 2001). Οι στήλες αναπαριστούν τις καλύτερες εκτιμήσεις και οι κατακόρυφες γραμμές την κλίμακα αβεβαιότητας.

## 2.6 Επίδραση των σωματιδίων στην υγεία.

Τα ατμοσφαιρικά αερολύματα επηρεάζουν ιδιαίτερα την ανθρώπινη υγεία, καθώς σε αρκετές περιπτώσεις οι καρδιο-πνευμονικές ασθένειες και η θνησιμότητα σχετίζονται με την παρουσία σωματιδιακής ύλης [Dockery et al., 1993]. Σημαντικές είναι οι συσχετίσεις της θνησιμότητας με τα επίπεδα των σωματιδίων αεροδυναμικής διαμέτρου μικρότερης των 10 (PM<sub>10</sub>) και 2.5 μm (PM<sub>2.5</sub>). Η μεγαλύτερη επίδραση των PM<sub>2.5</sub> έναντι των PM<sub>10</sub>, οφείλεται στο υψηλότερο περιεχόμενο προϊόντων καύσεων και διαλυτών σωματιδίων, ή με άλλα λόγια στην μεγαλύτερη ικανότητα διείσδυσης αυτών των σωματιδίων στους πνεύμονες.

## 2.7 Σκοπός της εργασίας.

Τις τελευταίες δεκαετίες δίνεται έμφαση στους παράγοντες που επηρεάζουν το ισοζύγιο ακτινοβολίας της γης και κατά συνέπεια και την μεταβολή του κλίματος. Τα ατμοσφαιρικά αερολύματα, φυσικής και ανθρωπογενούς προέλευσης, επιδρούν άμεσα στο κλίμα μέσω της σκέδασης και απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας. Εξαρτώμενη από τις οπτικές ιδιότητες των αερολυμάτων, η κατεύθυνση της ενεργειακής μεταβολής μπορεί να είναι θετική (θέρμανση) ή αρνητική (ψύξη).

Η συγκεκριμένη εργασία αποσκοπεί στην προαγωγή των γνώσεών μας σχετικά με την σκέδαση και απορρόφηση ακτινοβολίας, αναφερόμενες ως οπτικές ιδιότητες των αερολυμάτων, στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου. Επί προσθέτως γίνεται απόπειρα εκτίμησης της ενεργειακής μεταβολής στην περιοχή ως συνάρτηση αυτών. Τα δεδομένα που χρησιμοποιούνται προέρχονται κυρίως από εντατικές δειγματοληψίες στην περιοχή της Φινοκαλιάς κατά τα έτη 2000 και 2001, αλλά και από μετρήσεις στο Erdemli κατά τα έτη 1999-2000. Επιπλέον λαμβάνονται υπόψη οι κλιματολογικές συνθήκες κάθε περιοχής καθώς και η ευαισθησία που επιδεικνύουν στην προσέγγιση αερίων μαζών διαφορετικής προέλευσης.

Ποιο συγκεκριμένα στόχος της παρούσας εργασίας είναι:

☞ Η μελέτη της εποχιακής μεταβολής και των παραγόντων που επηρεάζουν την σκέδαση της ακτινοβολίας, σε δυο απομακρυσμένες περιοχές της Ανατολικής Μεσογείου, στην Φινοκαλιά (Κρήτη) και στο Erdemli (Τουρκία). Και στις δυο περιοχές υπάρχουν δεδομένα χημικής σύστασης.

☞ Η μελέτη της εποχιακής μεταβολής της απορρόφησης αερολυμάτων στην Φινοκαλιά και των παραγόντων που την επηρεάζουν.

☞ Η προσπάθεια σύνδεσης των οπτικών ιδιοτήτων των αερολυμάτων με την χημική σύσταση. Ποιο συγκεκριμένα δίνεται έμφαση στον ρόλο των μη θαλάσσιων θεϊκών ιόντων και της σκόνης. Και τα δυο αποτελούν σημαντικά συστατικά της χημικής σύστασης των αιωρούμενων σωματιδίων, αλλά έχουν τόσο διαφορετική προέλευση όσο και παρουσία σε διαφορετικά κλάσματα της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης. Ιδιαίτερα η σκόνη μαζί με το θαλασσινό αλάτι συνεισφέρουν πάνω από το 70% της συνολικής μάζας του αδρού κλάσματος των αερολυμάτων. Τα

δε θεικά συνεισφέρουν περίπου στο 30-40% της χημικής σύστασης του λεπτού κλάσματος.

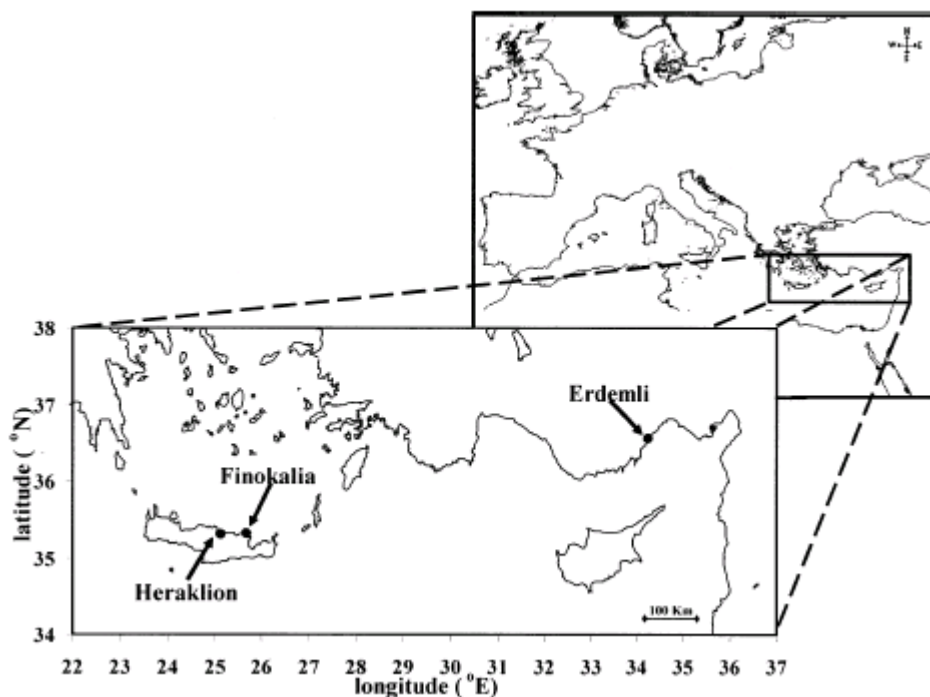
☞ Τέλος γίνεται προσπάθεια εκτίμησης του κλιματικού ρόλου των αερολυμάτων από τις μελετηθήσες οπτικές ιδιότητες.

### ⌘ 3. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΕΣ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ⌘

#### 3.1 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

##### 3.1.1 Περιοχή δειγματοληψίας.

Η συλλογή των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε δυο απομακρυσμένες παράκτιες περιοχές (Εικόνα 3-1). Ο πρώτος σταθμός δειγματοληψίας βρίσκεται στην Ελλάδα στην περιοχή της Φινοκαλιάς ( $35^{\circ}19'N$ ,  $25^{\circ}40'E$ ), 70 Km ανατολικά του Ηρακλείου, στην κορυφή μιας λοφώδους περιοχής σε ύψος 130 m από την θάλασσα. Ο δεύτερος σταθμός βρίσκεται στην Τουρκία, στο Erdemli ( $34^{\circ}15'18''E$ ,  $36^{\circ}33'54''$ ), στα τουρκικά παράλια της Μεσογείου. Παράλληλα με την συλλογή αερολυμάτων σε κάθε περιοχή συγκεντρώθηκαν δεδομένα με δυο αιθαλόμετρα (PSAP της Radiance Research και της Magee Scientific) για τα επίπεδα του στοιχειακού άνθρακα καθώς και με νεφελόμετρο (της Radiance Research) για την σκέδαση της ηλιακής ακτινοβολίας από τα σωματίδια των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων.



**Εικόνα 3-1.** Τοποθεσίες σταθμών δειγματοληψιών ατμοσφαιρικών αερολυμάτων στην Φινοκαλιά και στο Erdemli.

### 3.1.2 Συλλογή σωματιδιακής φάσης.

Η συλλογή δειγμάτων αερολυμάτων στην Φινοκαλιά έγινε τον Ιούλιο του 2000 καθώς και στην περίοδο Μάρτιος 2001-Ιούνιος 2002. Για την δειγματοληψία χρησιμοποιήθηκαν αντλίες χαμηλού όγκου, συνδεδεμένες με μετρητή για την καταγραφή του όγκου του αερολύματος. Η συλλογή των δειγμάτων στην Φινοκαλιά έγινε σε φίλτρα Teflon διαμέτρου 47 mm με πόρους 0.45  $\mu\text{m}$ . Η δειγματοληψία στο Erdemli πραγματοποιήθηκε σε δυο περιόδους. Η πρώτη διήρκεσε από τον Ιανουάριο του 1999 ως τον Ιούνιο του 2000 και η δεύτερη από τον Ιανουάριο του 2001 ως τον Νοέμβριο του 2001. Στο Erdemli χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα χαρτιού (Whatman 41) καθ' όλη την διάρκεια της συλλογής δειγμάτων εκτός από την περίοδο Απρίλιος 2000-Μάϊος 2000 όπου χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα quartz.

### 3.1.3 Δεδομένα για την σκέδαση ακτινοβολίας από σωματίδια με χρήση νεφελομέτρου.

Η εξασθένηση της έντασης ενός παλμού φωτός κατά την διόδό του από ύλη που απορροφά ή και σκεδάζει, περιγράφεται από τον νόμο Beer-Lambert [Heintzenberg and Charlson, 1996], και ο ρυθμός της εξασθένησης καλείται συντελεστής εξασθένησης  $\sigma_{ext}$ , με μονάδες  $\text{m}^{-1}$ .

$$I = I_o \exp(-\sigma_{ext} m)$$

όπου  $m$  το οπτικό πάχος της ατμόσφαιρας. Στην ατμόσφαιρα ο συντελεστής εξασθένησης  $\sigma_{ext}$  διαχωρίζεται σε τέσσερις συνιστώσες: στην απορρόφηση αερίων μορίων  $\sigma_{ag}$ , στην σκέδαση αερίων μορίων  $\sigma_{sg}$ , στην απορρόφηση σωματιδίων  $\sigma_{ap}$  και στην σκέδαση σωματιδίων  $\sigma_{sp}$  [Anderson et al., 1996a]. Σημαντικός είναι και ο ρόλος της υγρασίας  $\sigma_{sw}$ :

$$\sigma_{ext} = \sigma_{ag} + \sigma_{sg} + \sigma_{ap} + \sigma_{sp} + \sigma_{sw}$$

Για την ηλιακή ακτινοβολία η σκέδαση από τα σωματίδια  $\sigma_{sp}$  είναι ο κυρίαρχος παράγοντας της εξασθένησης κοντά στην επιφάνεια της γης. Σκοπός της χρήσης νεφελομέτρων είναι η μέτρηση του  $\sigma_{sp}$ .

Για αυτές τις μετρήσεις στην Φινοκαλιά χρησιμοποιήθηκε το νεφελόμετρο M903 της Radiance Research, το οποίο μετράει τον συντελεστή εξασθένησης της



ακτινοβολίας  $\sigma_{sp}$ , χρησιμοποιώντας την γεωμετρία ενός τυπικού νεφελομέτρου ολοκλήρωσης (integrating nephelometer). Η πηγή φωτός είναι μια λάμπα παλμών μεταβλητού ρυθμού με ένα καθορισμένο οπτικό φίλτρο στα 530nm. Ο οπτικός και ηλεκτρικός θόρυβος είναι επαρκώς χαμηλός, ώστε να επιτρέπονται μετρήσεις του  $\sigma_{sp}$  για σωματίδια από  $0.001-1\text{km}^{-1}$ . Οι τιμές που λαμβάνονται είναι οι πεντάλεπτοι μέσοι όροι.

#### 3.1.4 Δεδομένα για την απορρόφηση ακτινοβολίας.

Ο συντελεστής απορρόφησης  $\sigma_{ap}$  αποτελεί ποσοτική έκφραση της επίδρασης των σωματιδίων, που χαρακτηρίζονται από την ιδιότητα να απορροφούν ακτινοβολία, στο κλίμα τόσο σε τοπική όσο και σε παγκόσμια κλίμακα. Μετρήσεις  $\sigma_{ap}$  είναι σχετικά σπάνιες [Heintzenberg et al, 1997]. Τα περισσότερα δεδομένα προέρχονται από τεχνικές, οι οποίες υπολογίζουν την ικανότητα διαβίβασης φωτός μέσω φίλτρου στο οποίο συλλέγονται τα σωματίδια. Τέτοιες μέθοδοι περιλαμβάνουν τόσο τα αιθαλόμετρα όσο και τα φωτόμετρα απορρόφησης σωματιδίων (PSAP, Particle Soot Absorption Photometer της Radiance Research), τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στον σταθμό της Φινοκαλιάς.

Το αιθαλόμετρο αποτελεί ένα μέσο για την μέτρηση του ρυθμού μεταβολής της οπτικής διαβίβασης μέσω μιας κηλίδας πάνω σε ένα φίλτρο, όπου συλλέγεται συνεχώς δείγμα, και την μετατροπή της σε συγκέντρωση ύλης που απορροφά. Ουσιαστικά μετράται η εξασθένιση ενός παλμού ακτινοβολίας καθώς διέρχεται από το τμήμα του φίλτρου όπου συλλέγεται το δείγμα. Το δείγμα συλλέγεται με την μορφή μιας στρογγυλής κηλίδας σε φίλτρο quartz. Ένα τμήμα του φίλτρου χρησιμοποιείται για την συλλογή του δείγματος και το υπόλοιπο λειτουργεί ως ‘αναφορικό’ για τον έλεγχο της σταθερότητας της οπτικής πηγής, ενώ παράλληλα παρακολουθείται και η ροή του αερολύματος. Αυτά τα δεδομένα χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του περιεχομένου του αερολύματος σε στοιχειακό άνθρακα (BC). Οι τιμές δίνονται σε  $\text{g/m}^3$  BC. Το PSAP, το οποίο ουσιαστικά είναι φωτόμετρο, καταγράφει τους συντελεστές απορρόφησης σε μονάδες  $\text{m}^{-1}$ .

Η παρουσία όμως στο φίλτρο και αερολυμάτων που δεν απορροφούν έχει ως αποτέλεσμα την υπερεκτίμηση της απορρόφησης κατά 20-30%. Στην διαβάθμιση των οργάνων λήψης δεδομένων αξιολογείται τόσο η σκέδαση όσο και η απορρόφηση των

σωματιδίων. Οι παράγοντες οι οποίοι οδηγούν στην υπερεκτίμηση της απορρόφησης είναι αρκετοί. Η απόκριση των οργάνων περιγράφεται ποσοτικά από ένα απλό εμπειρικό μοντέλο, το οποίο την θεωρεί γραμμική συνάρτηση του συντελεστή απορρόφησης  $\sigma_{ap}$  και του συντελεστή σκέδασης  $\sigma_{sp}$ :

$$\sigma_{meas} = K_1\sigma_{sp} + K_2\sigma_{ap}$$

Σε ιδανικές συνθήκες μέτρησης της απορρόφησης το  $K_1$  ισούται με μηδέν και το  $K_2$  με μονάδα.

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούν φίλτρα θα καταγράφουν λανθασμένη απορρόφηση αν η διαβίβαση φωτός μέσω του πληρωμένου με δείγμα φίλτρου μειώνεται λόγω σκέδασης από αυτά τα σωματίδια. Τα τεχνικά χαρακτηριστικά των οργάνων είναι σχεδιασμένα έτσι ώστε να ελαχιστοποιούν την απόκριση της σκέδασης. Παρόλα αυτά συνεχίζει να υπάρχει μια σχετική ευαισθησία στην σκέδαση, η απόκριση της οποίας εξαρτάται από τρεις παράγοντες, οι οποίοι δεν ερμηνεύονται από μια σταθερή τιμή  $K_1$ : (α) Παρουσία στο φίλτρο σωματιδίων που σκεδάζουν. Η απόκριση της σκέδασης μειώνεται καθώς εναποτίθενται στο φίλτρο τέτοια σωματίδια. (β) Παρουσία στο φίλτρο σωματιδίων που απορροφούν. (γ) Κατανομή μεγέθους των σωματιδίων, καθώς η οπισσοσκέδαση καθορίζεται από το μέγεθος των σωματιδίων.

Η πιο απλή σχέση έκφρασης του συντελεστή απορρόφησης είναι η:

$$\sigma'_{ap} = \frac{A}{V} \ln \left[ \frac{I_o}{I} \right]$$

όπου  $A$  η επιφάνεια της κηλίδας του δείγματος,  $V$  ο όγκος του αέρα που πέρασε από το φίλτρο και  $I_o$  και  $I$  η ένταση της ακτινοβολίας μεταξύ διαδοχικών χρονικών περιόδων. Όμως η σχέση αυτή δεν συνυπολογίζει την ενίσχυση της απορρόφησης από το υλικό του φίλτρου και την μη γραμμικότητα της ανταπόκρισης της μονάδας καθώς το φίλτρο επιφορτίζεται με δείγμα. Η τιμή που καταγράφει το PSAP συμπεριλαμβάνει αυτές τις επιδράσεις:

$$\sigma_{PSAP} = \frac{\sigma'_{ap}}{2(0.5398\tau + 0.355)}$$

όπου  $\tau$  η διαπερατότητα του φίλτρου. Καθώς όμως για κάθε όργανο υπάρχει διαφοροποίηση ως προς την τον ρυθμό ροής και το μέγεθος της κηλίδας δείγματος, μπορούν να προκύψουν λάθη στην απορρόφηση. Για τον λόγο αυτό γίνονται διορθώσεις χρησιμοποιώντας τις σχέσεις:

$$\sigma_{adj} = \sigma_{PSAP} F_{flow} F_{spot}$$

$$F_{flow} = \frac{\sigma_{calib}}{\sigma_{PSAP}} = \frac{Q_{PSAP}}{Q_{meas}}$$

$$F_{spot} = \frac{\sigma_{calib}}{\sigma_{PSAP}} = \left( \frac{D_{meas}}{D_{calib}} \right)^2$$

όπου  $\sigma_{adj}$  και  $\sigma_{PSAP}$  η διορθωμένη τιμή και η τιμή που καταγράφει το όργανο,  $F_{flow}$  ο συντελεστής για την διόρθωση της ροής και  $F_{spot}$  ο συντελεστής για την διόρθωση λόγω μεγέθους της κηλίδας. Επίσης  $Q_{PSAP}$  είναι η ροή του PSAP και  $Q_{meas}$  η τιμή της ροής μετά από μέτρηση με ροόμετρο,  $D_{calib}$  η διάμετρος της κηλίδας του οργάνου PSAP που χρησιμοποιείται ως αναφορικό και  $D_{meas}$  η διάμετρος της κηλίδας κάθε ανεξάρτητου οργάνου. .

Ακολουθώντας την παραπάνω διαδικασία η απορρόφηση διορθώνεται λαμβάνοντας υπόψη και την σκέδαση χρησιμοποιώντας την σχέση [Bond et al, 1999]:

$$\sigma_{ap} = \frac{\sigma_{PSAP} - K_1 \sigma_{sp} + 0.62}{K_2 - 0.06}$$

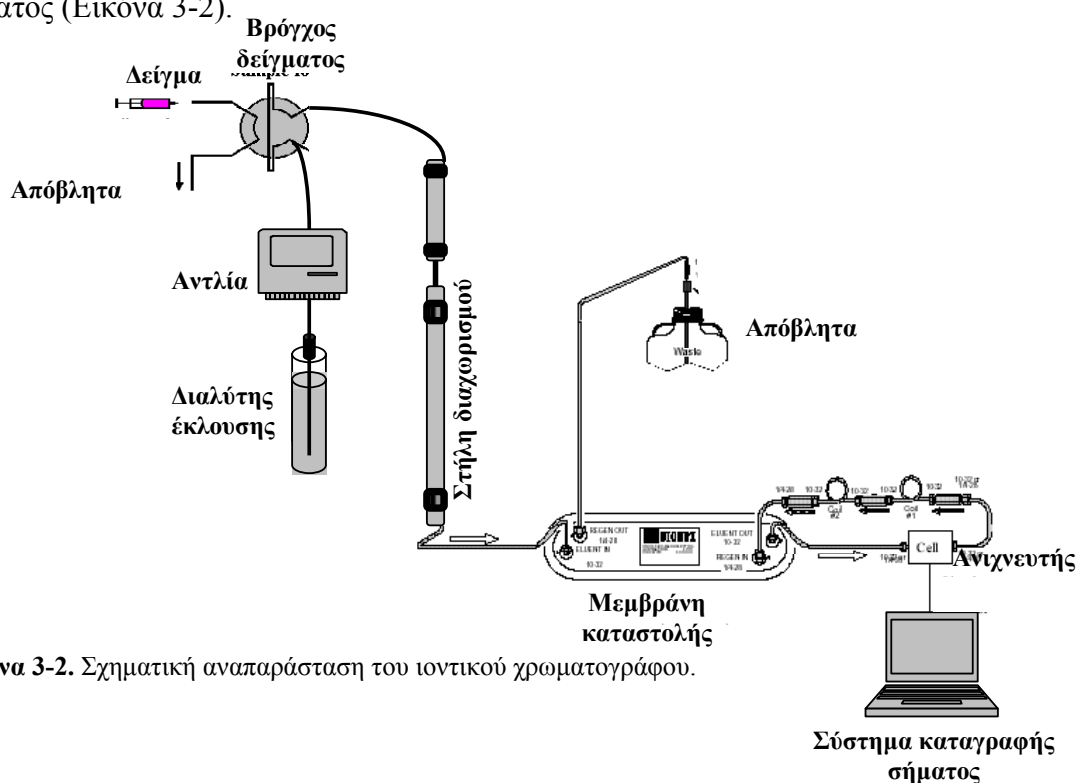
όπου  $K_1=0.02 \pm 0.02$ ,  $K_2=1.22 \pm 0.20$ ,  $\sigma_{PSAP}$  ο συντελεστής απορρόφησης του οργάνου,  $\sigma_{sp}$  ο συντελεστή σκέδασης και  $\sigma_{ap}$  ο διορθωμένος συντελεστής απορρόφησης. Οι διορθωμένες τιμές του  $\sigma_{ap}$  που υπολογίσθηκαν κατά την διάρκεια της παρούσας εργασίας χρησιμοποιώντας την σχέση [Bond et al, 1999] είναι μειωμένες κατά 10%.

### 3.2 ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Η ανάλυση των δειγμάτων έγινε με την τεχνική της Ιοντικής Χρωματογραφίας. Σκοπός είναι ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των ισχυρών ανιόντων:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  και  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , καθώς και των κατιόντων:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  και  $\text{Ca}^{2+}$ . Για κάθε ομάδα ιόντων χρησιμοποιείται διαφορετικό σύστημα ιοντικής χρωματογραφίας. Λεπτομέρειες για κάθε σύστημα παρατίθενται παρακάτω, αφού προηγηθούν ορισμένα στοιχεία για την μέθοδο και την προετοιμασία των δειγμάτων.

#### 3.2.1 Ιοντική χρωματογραφία.

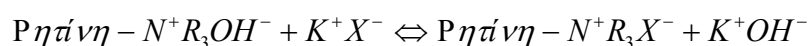
Η Ιοντική Χρωματογραφία (IC) είναι μια από τις νεώτερες και δυναμικότερες αναλυτικές τεχνικές για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση μείγματος ανόργανων και οργανικών ιόντων. Πρόκειται για ένα χαμηλής πίεσης υγρό χρωματογράφο υψηλής απόδοσης, με χημική καταστολή της αγωγιμότητας υποβάθρου και ανίχνευσης των ιόντων μέσω ενός αγωγιμομετρικού ανιχνευτή. Ο ιοντικός χρωματογράφος αποτελείται από το δοχείο του υγρού εκλούσεως, μια αντλία χαμηλής πίεσεως σταθερής παροχής, την περιστρεφόμενη βαλβίδα εισαγωγής δείγματος με βρόγχο, τη στήλη διαχωρισμού, το σύστημα χημικής καταστολής της αγωγιμότητας του υγρού εκλούσεως, τον ανιχνευτή και το σύστημα καταγραφής του σήματος (Εικόνα 3-2).



Εικόνα 3-2. Σχηματική αναπαράσταση του ιοντικού χρωματογράφου.

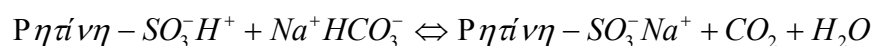
Στην ανιοντική χρωματογραφία ως υγρό εκλούσεως χρησιμοποιούνται σωματίδια που είναι ανιοντικά σε pH>8 (περιοχή λειτουργίας των της ανιοανταλλακτικής ρητίνης της στήλης διαχωρισμού) και ουδέτερο σε pH 5-8 (περιοχή λειτουργίας της κατιονανταλλακτικής ρητίνης της στήλης καταστολής), όπως βορικά, όξινα ανθρακικά και υδροξείδιο του νατρίου. Με την ανιοντική χρωματογραφία διαχωρίζονται αποτελεσματικά όσα ανιόντα παραμένουν ιονισμένα σε pH<8, δηλαδή τα ανιόντα οξέων με pKa μικρότερο ή ίσο του 7, όπως είναι σχεδόν όλα τα ανιόντα των ανόργανων και αρκετών οργανικών οξέων. Αντίστοιχα στην κατιοντική χρωματογραφία στο υγρό εκλούσεως χρησιμοποιούνται σωματίδια, τα οποία είναι κατιονικά σε pH<5 και ουδέτερα σε pH 5-9, όπως το HCl. Με την κατιοντική χρωματογραφία διαχωρίζονται κατιόντα που παραμένουν ιονισμένα σε pH<9 και επιπλέον δεν καθιζάνουν ως υδροξείδια κατά την δίοδό τους από την ανιοντική στήλη καταστολής.

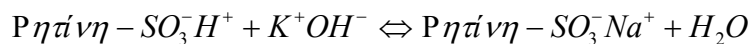
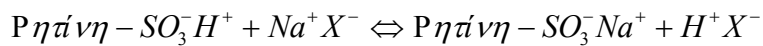
Η εισαγωγή του δείγματος γίνεται με ένα αυτόματο εισαγωγέα δείγματος, μέσω μιας περιστρεφόμενης βαλβίδας με βρόγχο δείγματος. Τα δείγμα εισέρχεται στην στήλη διαχωρισμού, όπου γίνεται ανταλλαγή των ιόντων του δείγματος με τα ιόντα της ρητίνης της στήλης. Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται λόγω του διαφορετικού συντελεστή εκλεκτικότητας κάθε ιόντος. Για την ανιοντική χρωματογραφία χρησιμοποιείται στήλη διαχωρισμού (ανιοανταλλακτική ρητίνη μικρής χωρητικότητας) με ανταλλάξιμα ιόντα υδροξυλίου, του τύπου Ρητίνη-N<sup>+</sup>R<sub>3</sub>OH<sup>-</sup>. Τα ανιόντα X<sup>-</sup> του δείγματος ανταλλάσσονται με τα ιόντα υδροξυλίου της ρητίνης σύμφωνα με την αντίδραση:



Το κατιόν K<sup>+</sup> του δείγματος δεν συγκρατείται λόγω αντίθετου φορτίου και εξέρχεται από την στήλη διαχωρισμού ταχέως, ενώ τα ανιόντα εξέρχονται με την μορφή Na<sup>+</sup>X<sup>-</sup> (το Na<sup>+</sup> προέρχεται από το υγρό έκλουσης).

Το έκλουσμα στην συνέχεια εισέρχεται στην στήλη καταστολής (κατιονανταλλακτική ρητίνη μεγάλης χωρητικότητας) με ανταλλάξιμα ιόντα πρωτονίου, του τύπου Ρητίνη-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>H<sup>+</sup>. Εκεί τα ανιόντα διέρχονται ανενόχλητα, ενώ τα κατιόντα (το Na<sup>+</sup> του υγρού εκλούσεως και τα K<sup>+</sup> του δείγματος) ανταλλάσσονται με τα πρωτόνια της ρητίνης και συγκρατούνται ισχυρά από αυτή σύμφωνα με τις αντιδράσεις:





Τα οξέα  $H^+X^-$  είναι ισχυροί ηλεκτρολύτες με υψηλή αγωγιμότητα σε σχέση με το νερό  $H_2O$ , συνεπώς τα ανιόντα μπορούν να ανιχνευτούν με τον αγωγιμομετρικό ανιχνευτή.

Για την κατιοντική χρωματογραφία χρησιμοποιείται στήλη διαχωρισμού (κατιονανταλλακτική) με ανταλλάξιμα ιόντα πρωτονίου. Η στήλη καταστολής είναι ανιοανταλλακτική ρητίνη με ανταλλάξιμα ιόντα υδροξυλίου, τα οποία κατακρατούν τα ανιόντα του υγρού εκλούσεως και εξουδετερώνουν τα πρωτόνια του παρέχοντος νερού. Έτσι τα κατιόντα ανιχνεύονται με την μορφή  $M^+OH^-$ .

### 3.2.2 Περιγραφή των αναλυτικών μεθόδων.

Για την ανάλυση των ανιόντων και των κατιόντων χρησιμοποιούνται διαφορετικά συστήματα χρωματογράφων. Συνεπώς αλλάζουν και οι συνθήκες των αναλύσεων κατά περίπτωση. Πριν την ανάλυση των δειγμάτων με την ιοντική χρωματογραφία απαιτείται η προετοιμασία τους και η παρασκευή των πρότυπων διαλυμάτων καθώς και των διαλυμάτων έκλουσης. Οφείλει να σημειωθεί ότι σε όλα τα στάδια των προετοιμασιών και των αναλύσεων χρησιμοποιείται μόνο υπερκαθαρό νερό.

#### 3.2.2.1 Παρασκευή διαλυμάτων έκλουσης.

Τα διαλύματα έκλουσης παρασκευάζονται με αραίωση από μητρικό διάλυμα μεγάλης συγκέντρωσης. Τοποθετούνται εντός των δοχείων των χρωματογράφων και απαερώνονται με έντονη διαβίβαση αδρανούς αερίου ηλίου. Σκοπός της απαέρωσης είναι να απομακρυνθεί το διοξείδιο του άνθρακα, ώστε να αποφευχθεί η διάλυσή του στο υγρό έκλουσης. Επίσης αποσκοπεί και στην απομάκρυνση των φυσαλίδων αέρα, οι οποίες είναι πιθανό να προκαλέσουν προβλήματα κατά την ανίχνευση.

### **3.2.2.2 Παρασκευή προτύπων διαλυμάτων.**

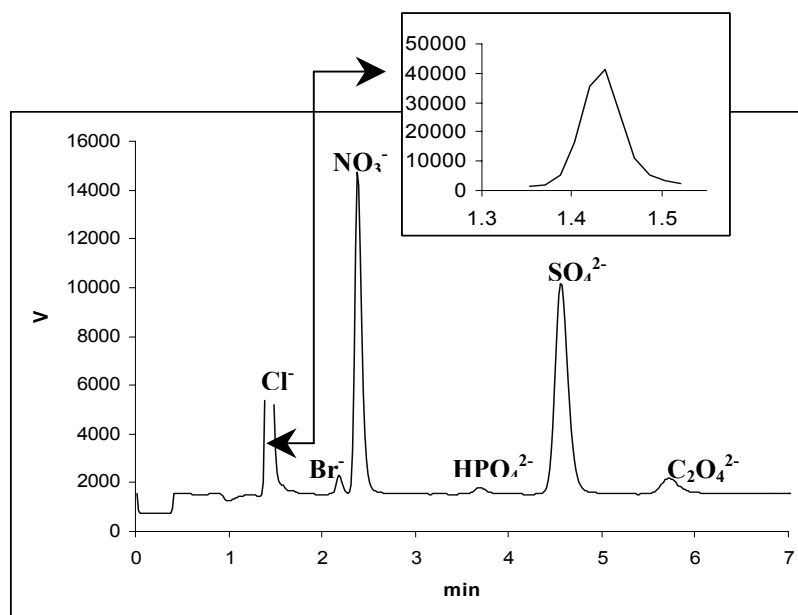
Πριν την έναρξη των αναλύσεων παρασκευάζονται πάντα πρότυπα διαλύματα από μητρικά διαλύματα πολλαπλάσιας συγκέντρωσης. Για την παρασκευή των μητρικών διαλυμάτων χρησιμοποιούνται άλατα υψηλής καθαρότητας. Τόσο τα μητρικά διαλύματα όσο και τα πρότυπα φυλάσσονται στο ψυγείο μετά την προσθήκη χλωροφορμίου (2ml  $\text{CHCl}_3$ /500ml μητρικού διαλύματος και 200ml  $\text{CHCl}_3$  50 ή 100ml πρότυπου δείγματος) ως συντηρητικό.

### **3.2.2.3 Προετοιμασία φίλτρων.**

Για την ανάλυση χρησιμοποιείται το 1/16 των φίλτρων των δειγμάτων που συγκεντρώθηκαν στο Erdemli και το 1/4 αυτών που προέρχονται από την Φινοκαλιά. Το απαιτούμενο κατά περίπτωση τμήμα του φίλτρου τοποθετείται σε πλαστικό φιαλίδιο με 20ml νερό. Εκχειλίζεται για 45 λεπτά στους υπέρηχους, αφαιρείται από διάλυμα το φίλτρο, προστίθενται 200ml  $\text{CHCl}_3$  με σκοπό την αναστολή της βακτηριδιακής δραστηριότητας και φυλάσσονται στο ψυγείο. Πριν την ανάλυση τα δείγματα φιλτράρονται με ένα φίλτρο Gelman πόρων 0.45μm. Η προεργασία είναι απαραίτητη για την απομάκρυνση αδιάλυτων σωματιδίων που είναι δυνατό να περιέχονται εντός του δείγματος και μπορούν να φθείρουν τον ιοντικό χρωματογράφο.

### **3.2.2.4 Ανάλυση των ανιόντων.**

Ο ανιοντικός χρωματογράφος χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό και ανίχνευση των ανιόντων  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  και  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ . Στην εικόνα 3-2 παρουσιάζεται χρωματογράφημα πρότυπου διαλύματος αυτών των ισχυρών ανιόντων.



Εικόνα 3-2. Χρωματογράφημα ισχυρών ανιόντων πρότυπου διαλύματος.

Για την ανάλυση των ανιόντων χρησιμοποιήθηκε η στήλη διαχωρισμού AS4A-SC με προστήλη AG4A-SC της εταιρίας Dionex. Ως καταστολέας μεμβράνης χρησιμοποιήθηκε το σύστημα ASRS-II 4-mm. Ο διαλύτης έκλουσης αποτελείται από μίγμα διαλυτών 1.7 mM NaHCO<sub>3</sub> / 1.8mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> και η ροή του ήταν 2ml/min. Για τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκαν όγκοι δείγματος 20μl και 200μl. Λεπτομέρειες για το σύστημα του ανιοντικού χρωματογράφου δίνονται στον πίνακα 3-1.

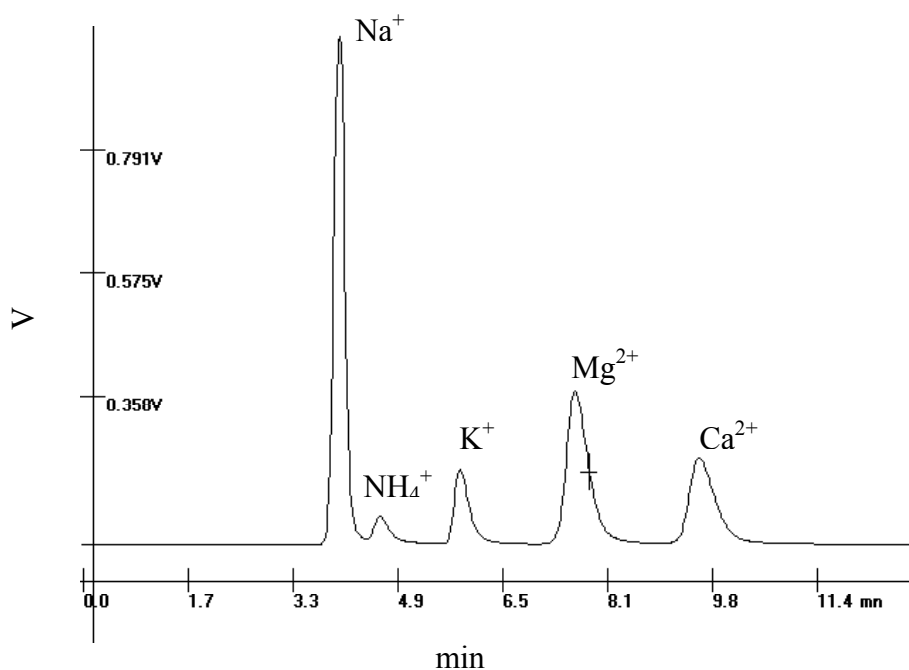
Πίνακας 3-1. Χρωματογραφικές συνθήκες για την ανάλυση των ισχυρών ανιόντων.

Αντλία	Altech 320
Διάλυμα έκλουσης	1.7 mM NaHCO <sub>3</sub> / 1.8mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Ροή	2ml/min
Εισαγωγή δείγματος	Marathon autosampler
Προστήλη	AG4A-SC
Στήλη	AS4A-SC
Καταστολέας μεμβράνης	ASRS-II 4-mm
Ανιχνευτής	Conductivity detector



### 3.2.2.5 Ανάλυση των κατιόντων.

Ο κατιοντικός χρωματογράφος χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό και ανίχνευση των κατιόντων  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  και  $\text{Ca}^{2+}$ . Στην εικόνα 3-3 παρουσιάζεται χρωματογράφημα πρότυπου διαλύματος αυτών των κατιόντων.



Εικόνα 3-3. Χρωματογράφημα ισχυρών κατιόντων πρότυπου διαλύματος.

Για την ανάλυση των κατιόντων χρησιμοποιήθηκε η στήλη διαχωρισμού SC12 με προσθήκη CG12 της εταιρίας Dionex. Ως καταστολέας μεμβράνης χρησιμοποιήθηκε το σύστημα CSRS-I 4-mm. Ο διαλύτης έκλουσης είναι 20 mM MSA με ροή 1ml/min. Για τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκαν όγκοι δείγματος 20μl. Λεπτομέρειες για το σύστημα του ανιοντικού χρωματογράφου δίνονται στον πίνακα 3-1.

**Πίνακας 3-1.** Χρωματογραφικές συνθήκες για την ανάλυση των κατιόντων.

Αντλία	Marathon IV
Διάλυμα έκλουσης	20 mM MSA
Ροή	1ml/min
Εισαγωγή δείγματος	Marathon autosampler
Προστήλη	CG12
Στήλη	SC12
Καταστολέας μεμβράνης	CSRS-I 4-mm
Ανιχνευτής	Conductivity detector

## ❧ 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ❧

Το τμήμα των αποτελεσμάτων αποτελείται από τέσσερις ενότητες. Αρχικά δίνονται πληροφορίες για την ιοντική σύσταση των αερολυμάτων και ακολούθως δίνεται έμφαση στις οπτικές ιδιότητες αυτών. Η μελέτη της απορρόφησης και σκέδασης των αερολυμάτων γίνεται σε μηνιαία και ετήσια βάση. Όσο αφορά την τελευταία γίνεται απόπειρα συσχέτισής της με συγκεκριμένα συστατικά των αερολυμάτων. Στην τελευταία ενότητα γίνεται προσπάθεια εκτίμησης της ενεργειακής μεταβολής και κατά συνέπεια και της κλιματικής επίδρασης των αερολυμάτων, ως συνάρτηση του ποσοστού της ακτινοβολίας που σκεδάζεται.

### 4.1 Ιοντική σύσταση.

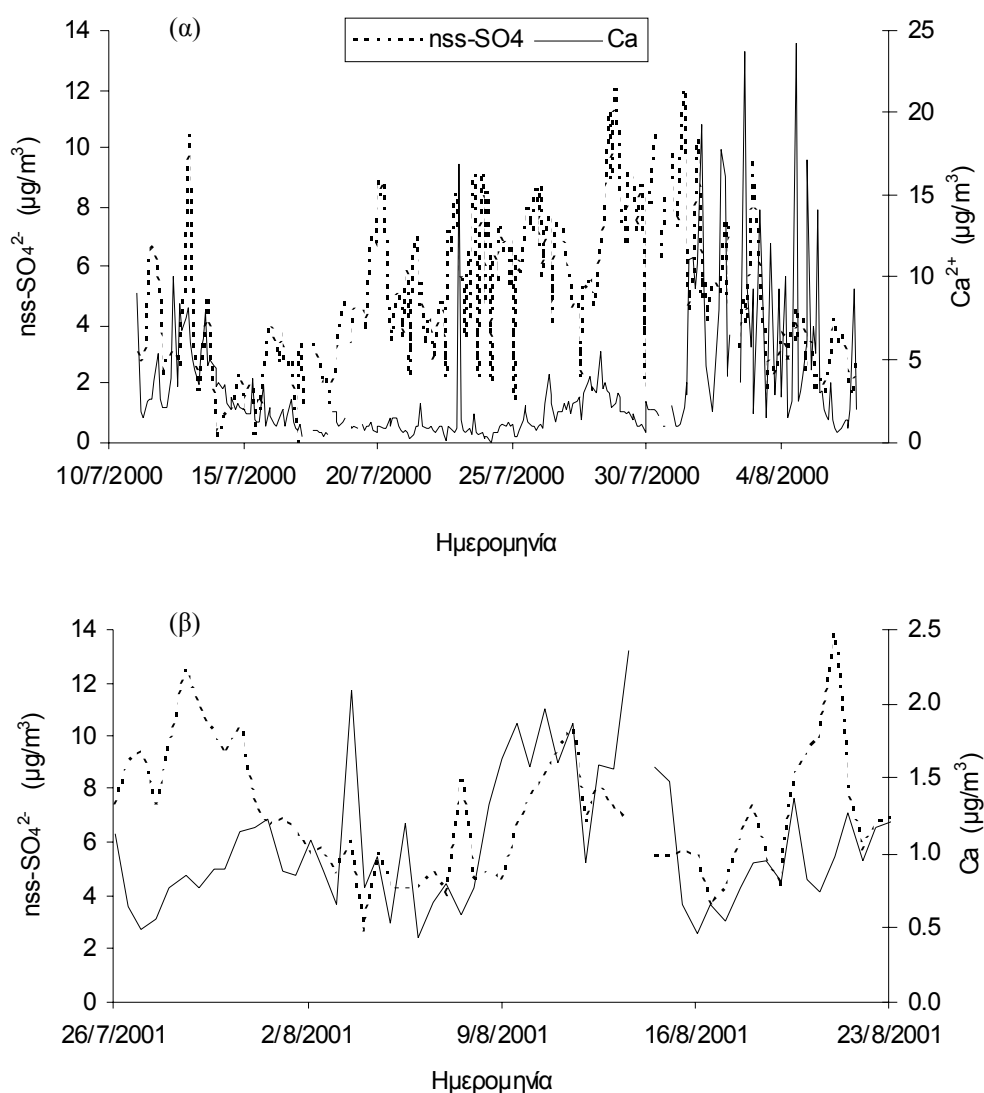
Προσδιορίστηκε η ιοντική σύσταση των αερολυμάτων, τα οποία συλλέχθηκαν στην περιοχή της Φινοκαλιάς και του Erdemli. Οι αναλύσεις έγιναν με την μέθοδο της ιοντικής χρωματογραφίας. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιούνται κυρίως δεδομένα για τα επίπεδα του ασβεστίου ( $Ca^{2+}$ ) καθώς και των θεικών ανιόντων, και ποιο συγκεκριμένα των μη θαλάσσιων θεικών ανιόντων ( $nss-SO_4^{2-}$ ). Το ενδιαφέρον για τα συγκεκριμένα ιόντα ανακύπτει από το γεγονός ότι τα μη θαλάσσια θεικά ιόντα και το ασβέστιο συνεισφέρουν σημαντικά στην σκέδαση ακτινοβολίας [Andreae et al., 2002]. Ποιο συγκεκριμένα το ασβέστιο χρησιμοποιείται σαν ποσοτικοποίηση της σκόνης. Τα μη θαλάσσια θεικά ιόντα υπολογίζονται από τα ολικά θεικά λαμβάνοντας υπόψη τα ιόντα νατρίου:

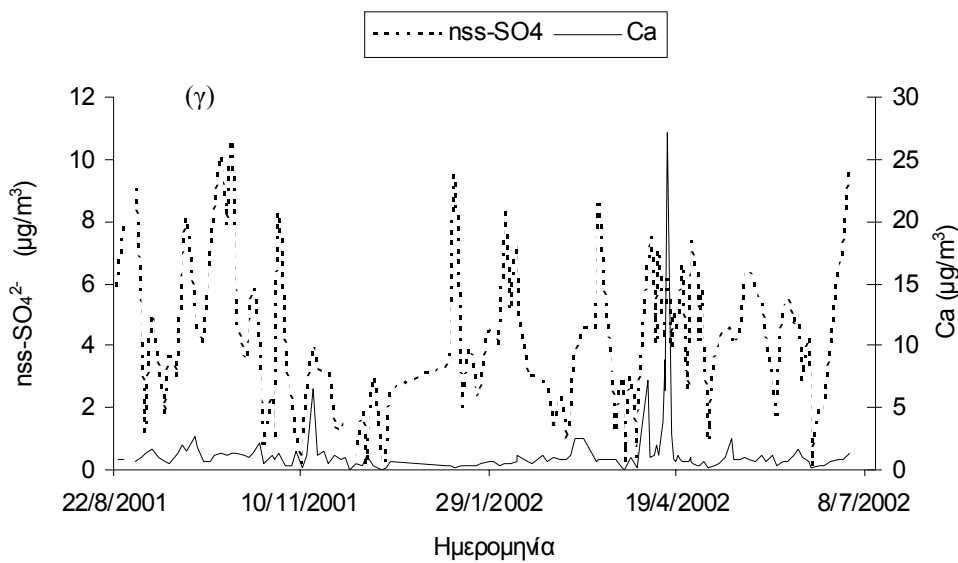
$$nss - SO_4^{2-} = \frac{\{2 * [SO_4^{2-}] - (0.12 * [Na^+])\}}{2}$$

Τα  $nss-SO_4^{2-}$  εξάγονται σε μονάδες  $ng/m^3$ , ενώ σε κάθε περίπτωση αναλογούν στο 90% των ολικών θεικών ιόντων και για τις δυο περιοχές. Αφού δοθούν οι χρονικές διακυμάνσεις αυτών των ιόντων και εκτιμηθεί η συμμετοχή τους στην ολική ιοντική μάζα, επιχειρείται η ολοκλήρωση του ισοζυγίου μάζας, όπου είναι εφικτό.

#### 4.1.1 Διακυμάνσεις της ιοντικής σύστασης των αερολυμάτων στην περιοχή της Φινοκαλιάς.

Δείγματα αερολυμάτων από την περιοχή της Φινοκαλιάς συλλέχθηκαν κατά τις περιόδους 11/7/2000 ως 6/8/2000 στα πλαίσια του προγράμματος ELCID, 25/7/2001 ως 22/8/2001 στα πλαίσια του προγράμματος MINOS και 24/8/2001 ως 30/6/2002. Κατά την διάρκεια του προγράμματος ELCID η δειγματοληψία γίνεται κάθε δυο ώρες, στο πρόγραμμα MINOS διατίθενται δεδομένα τριών και δώδεκα ωρών ενώ η συχνότητα συλλογής δειγμάτων την περίοδο 2001-2002 κυμαίνεται από μια ως τρεις μέρες. Στην εικόνα 4-1 παρουσιάζεται η διακύμανση των ιόντων για κάθε περίοδο δειγματοληψίας. Οι υψηλές τιμές ασβεστίου που παρατηρούνται Απρίλιο του 2002 (Εικόνα 4-1 (γ)) οφείλονται σε αέριες μάζες νότια προέλευσης επιφορτισμένες σε ασβέστιο λόγω διόδου αυτών πάνω από τις ξηρές εκτάσεις της Αφρικής.





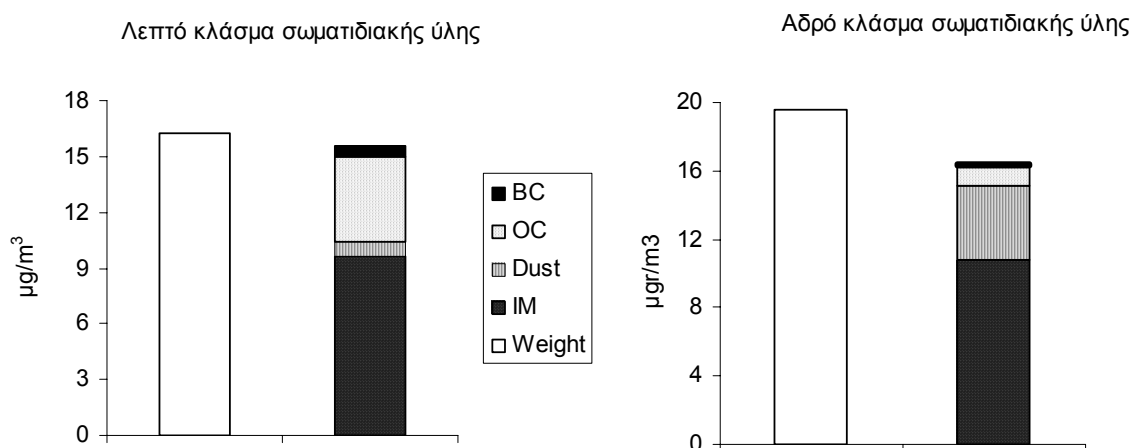
**Εικόνα 4-1.** Διακύμανση των μη θαλάσσιων θειικών ανιόντων ( $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ) και του ασβεστίου ( $\text{Ca}^{2+}$ ) για τις περιόδους (α) 11/7/2000-6/8/2000, (β) 25/7/2001-22/8/2001 και (γ) 24/8/2001-30/6/2002. Οι τιμές δίνονται σε  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Σε κάθε περίπτωση η μεταβολή των ιόντων ακολουθεί την ίδια τάση, όμως τα επίπεδα μεταβάλλονται (Πίνακας 4-1). Κατά την διάρκεια του προγράμματος ELCID τα μη θαλάσσια θειικά ιόντα κυμαίνονται στα  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  και το ασβέστιο στα  $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Κατά την διάρκεια του προγράμματος MINOS οι τιμές των θειικών παρουσιάζονται αυξημένες κατά 45%, ενώ το ασβέστιο παρουσιάζει μείωση της τάξης του 65%. Αυτή την περίοδο παρατηρήθηκαν ως επί το πλείστον βόρειοι άνεμοι, οι οποίοι είναι πλούσιοι σε θειικά ιόντα λόγω διόδου από περιοχές όπου παρατηρούνται καύσεις [Sciare et al., 2002]. Όμως παράλληλα το περιεχόμενο σε ασβέστιο είναι χαμηλό, καθώς αυτό προέρχεται κυρίως από ξηρές περιοχές και μεταφέρεται στην περιοχή της Φινοκαλιάς με αέριες μάζες νότιας προέλευσης. Ακολούθως την περίοδο 2001-2002 τα θειικά επανέρχονται στα επίπεδα του 2000 και το ασβέστιο παρουσιάζει ελάχιστη αύξηση. Τα επίπεδα των μη θαλάσσιων θειικών ιόντων και του ασβεστίου είναι σε συμφωνία με προηγούμενες εργασίες της ερευνητικής ομάδας [Kouvarakis et al., 2002].

**Πίνακας 4-1.** Στατιστική ανάλυση των επιπέδων των ιόντων. Οι τιμές δίνονται σε  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

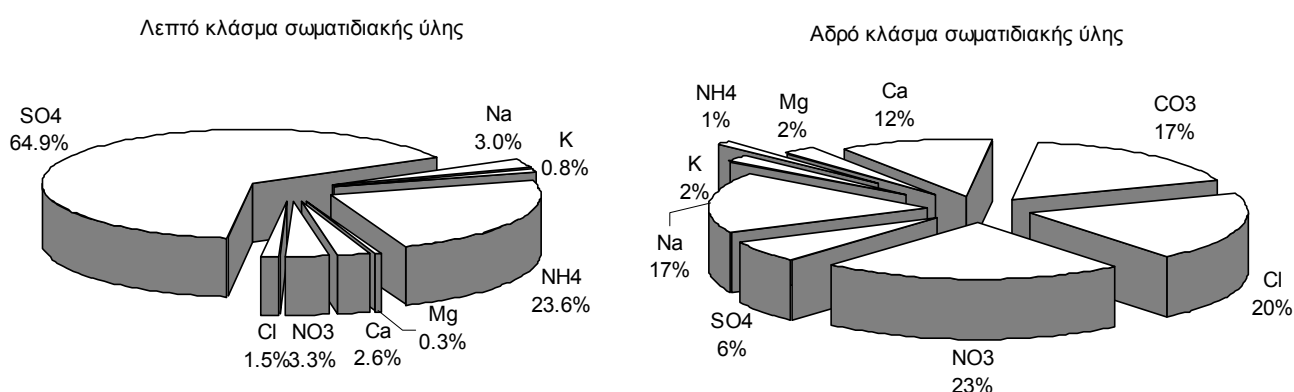
<i>Περίοδοι δειγματοληψίας</i>	<i>ELCID</i>		<i>MINOS</i>		<i>2001-2002</i>		
	<i>Ιόντα</i>	<i>nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></i>	<i>Ca<sup>2+</sup></i>	<i>nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></i>	<i>Ca<sup>2+</sup></i>	<i>nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></i>	<i>Ca<sup>2+</sup></i>
<b>Στατιστικά</b>							
<b>Ελάχιστη τιμή</b>	0.1	0.05	2.5	0.4	0.1	0.03	
<b>Μέγιστη τιμή</b>	12.7	24.2	13.8	2.4	10.6	27.2	
<b>Μέση τιμή</b>	4.8	3.1	6.9	1.0	4.1	1.2	
<b>Τυπική απόκλιση</b>	2.6	3.8	2.3	0.4	2.3	2.6	

Το καλοκαίρι του 2000 για τα δείγματα των αερολυμάτων έγινε μια εκτενής μελέτη της σύστασης. Εκτός από την ιοντική σύσταση προσδιορίστηκε το περιεχόμενο αυτών σε στοιχειακό (EC) και σωματιδιακό οργανικό άνθρακα (POM) καθώς και σε Al [Smolik et al., 2003], εκ του οποίου εξάγεται το περιεχόμενο σε σκόνη με δεδομένο ότι το Al αποτελεί το 7.7% της σκόνης [Wedepohl, 1995]. Το ισοζύγιο μάζας, στο οποίο λαμβάνεται υπόψη αφενός η ολική μάζα αφετέρου η ιοντική μάζα, η σκόνη, ο οργανικός και στοιχειακός άνθρακας, υποδεικνύει μικρή διαφοροποίηση της τάξης του 12% (Εικόνα 4-2), τόσο για τα λεπτά όσο και τα αδρά σωματίδια [Bardouki et al, 2003].



**Εικόνα 4-2.** Ισοζύγιο μάζας μεταξύ της ολικής μάζας (Weight) και του συνόλου της ιοντικής μάζας (IM), της σκόνης (Dust), του στοιχειακού (EC) και οργανικού άνθρακα (OC), για το λεπτό και αδρό κλάσμα της σωματιδιακής ύλης.

Η ιοντική μάζα ανέρχεται στο 50% της ολικής μάζας τόσο για το αδρό όσο και το λεπτό κλάσμα της σωματιδιακής ύλης. Τα θειικά ιόντα προσδιορίζονται ως το κύριο συστατικών των λεπτών σωματιδίων καθώς αποτελούν το 65% αυτών, ενώ ανέρχονται μόλις στο 6% των αδρών σωματιδίων (Εικόνα 4-3). Από την άλλη πλευρά το ασβέστιο δεν ξεπερνά το 3% των λεπτών σωματιδίων, ενώ συνεισφέρει με 12% στα αδρά σωματίδια. Συνεπώς τα θειικά ιόντα και το ασβέστιο συμμετέχουν με ένα σημαντικό ποσοστό όχι μόνο στην ιοντική αλλά και στην ολική μάζα. Επιπλέον το ασβέστιο χρησιμοποιείται ως δείκτης σκόνης καθώς συναντάται στα αερολύματα της περιοχής σε αναλογία 1:1 με το Al [Markaki et al., 2002].



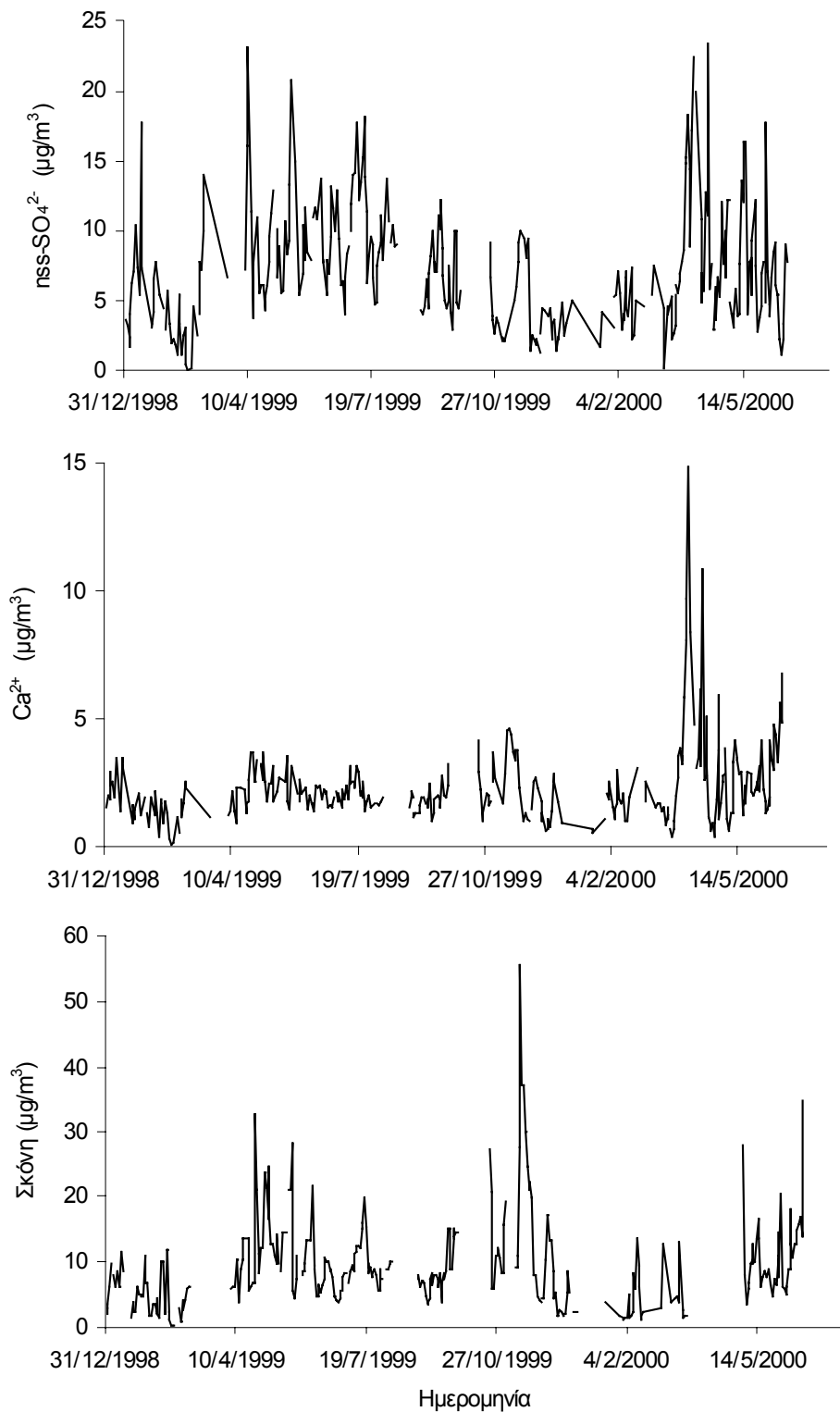
**Εικόνα 4-3.** Συνεισφορά κάθε ιοντικής ένωσης στην ολική ιοντική μάζα για την περίοδο 11/7/2000-6/8/2000.

Για το 2001-2002 δεν διατίθεται πλήρης μελέτη της σύστασης των αερολυμάτων, ώστε να γίνει η ανάλογη μελέτη και σύγκριση με το 2000. Κρίνεται σκόπιμο στο μέλλον να επαναληφθεί ανάλογη μελέτη της σύστασης των αερολυμάτων.

#### 4.1.2 Διακυμάνσεις της ιοντικής σύστασης των αερολυμάτων στην περιοχή του Erdemli.

Στην Τουρκία και συγκεκριμένα στο Erdemli η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε το 1999 και το πρώτο εξάμηνο του 2000. Στην εικόνα 4-4 παρουσιάζεται η μεταβολή των μη θαλάσσιων θεικών ιόντων, του ασβεστίου και της σκόνης ως συνάρτηση των επιπέδων Al. Με δεδομένο ότι το ασβέστιο μεταφέρεται

με νότιους ανέμους το Al μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης σκόνης καθώς ακολουθεί το ίδιο μοτίβο μεταβολής με το ασβέστιο.



**Εικόνα 4-4.** Διακύμανση των μη θαλάσσιων θειικών ανιόντων (nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), του ασβεστίου (Ca<sup>2+</sup>) και της σκόνης (Dust) για την περίοδο 1999-2000. Οι τιμές δίνονται σε µg/m<sup>3</sup>.

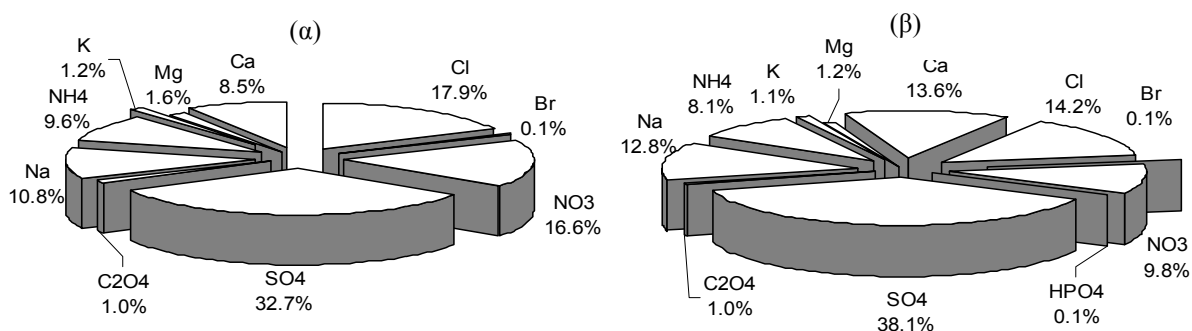


Όσο αφορά τα μη θαλάσσια θειικά ιόντα παρατηρήθηκε ότι δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερη μεταβολή την περίοδο 1999-2000, καθώς και στις δυο περιπτώσεις κυμαίνονται από 0.1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ως 23  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  με μέση τιμή στα 7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (Πίνακας 4-2). Το εύρος διακύμανσης το 2001 είναι μικρότερο, από 1.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ως 19.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  και η μέση τιμή προσεγγίζει τα 6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Η εποχιακή μεταβολή όσο και τα επίπεδα των μη θαλάσσιων θεικών και του ασβεστίου είναι συγκρίσιμα με της Φινοκαλιάς. Το ασβέστιο κυμαίνεται στα 2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  το 1999 και το 2001, ενώ το 2000 ανέρχεται στα 2.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  γεγονός που αποδίδεται στο οξύ επεισόδιο σκόνης που παρατηρήθηκε αυτή την περίοδο. Λόγω του επεισοδίου σκόνης το 2000, θα αναμενόταν υψηλότερο επίπεδο σκόνης σε σχέση με το 1999. Δεν συμβαίνει όμως κάτι τέτοιο διότι δεν διατίθενται δεδομένα ΑΙ για το επεισόδιο σκόνης.

**Πίνακας 4-2.** Στατιστική ανάλυση των επιπέδων των ιόντων. Οι τιμές δίνονται σε  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Περίοδοι δειγματοληψίας	1999			2000			
	Ιόντα	Dust	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Dust	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup>
<b>Στατιστικά</b>							
<b>Ελάχιστη τιμή</b>		0.2	0.1	0.05	1.1	0.2	0.4
<b>Μέγιστη τιμή</b>		55.6	23.1	4.7	34.8	23.5	14.9
<b>Μέση τιμή</b>		9.7	7.1	2.0	8.4	7.3	2.8
<b>Τυπική απόκλιση</b>		7.1	4.0	0.8	6.1	4.4	2.2

Καθώς για την Τουρκία διατίθεται μόνο η ιοντική σύσταση μπορεί να εκτιμηθεί μόνο η συμμετοχή κάθε ιοντικής ένωσης στην ολική ιοντική μάζα (Εικόνα 4-5).



**Εικόνα 4-5.** Συνεισφορά κάθε ιοντικής ένωσης στην ολική ιοντική μάζα για τις περιόδους (α) 1/1/1999-27/12/1999 και (β) 19/1/2000-19/6/2000.

Σε κάθε περίπτωση τα θειικά ιόντα εμφανίζονται ως το κύριο ιονικό είδος καθώς αποτελούν το 30-38% της ολικής ιοντικής μάζας. Μαζί με το ασβέστιο ανέρχονται στο 40-50% της ιοντικής μάζας, όπως και στην Φινοκαλιά.

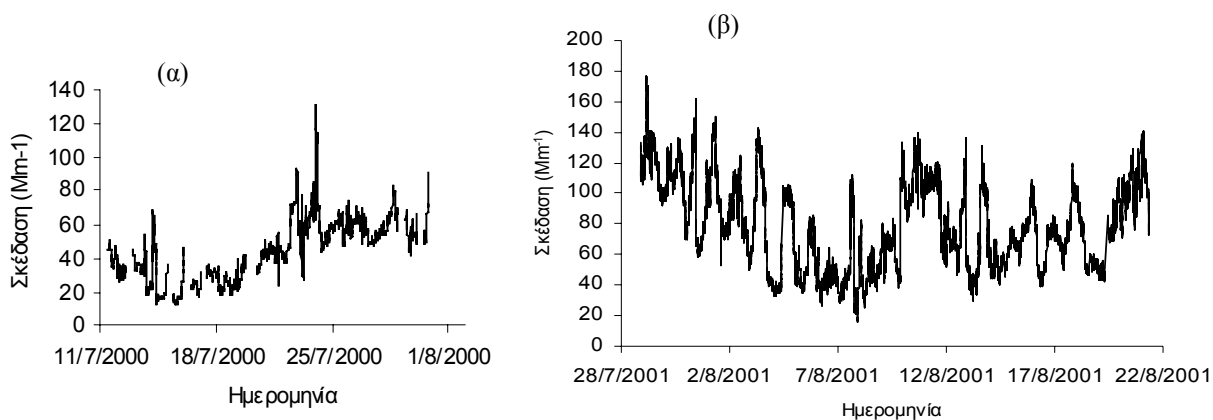
## 4.2 Σκέδαση των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων.

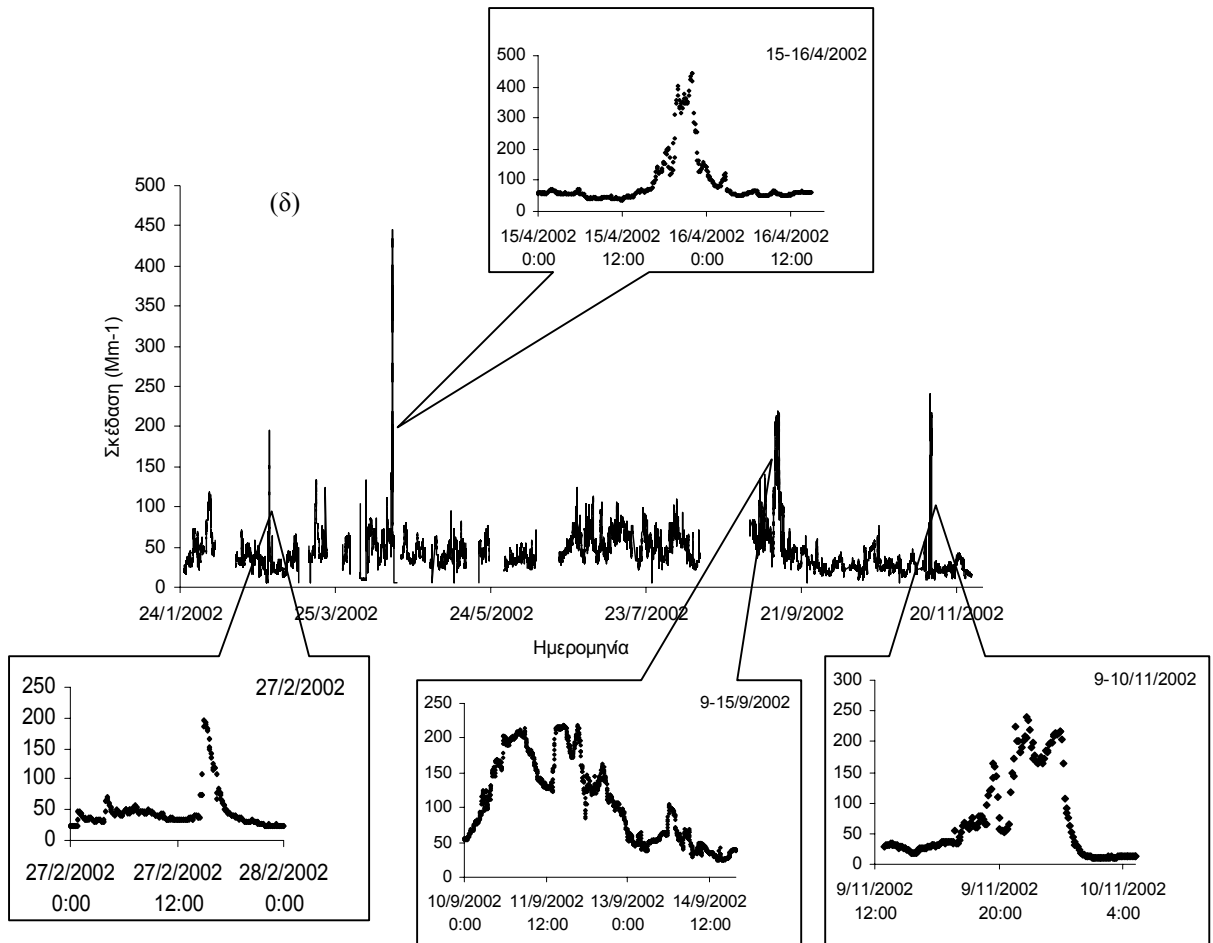
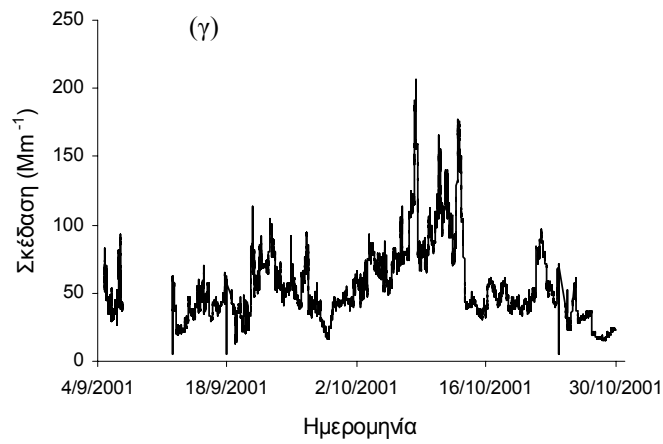
Τα σωματίδια των αερολυμάτων συμμετέχουν δραστικά στο ενεργειακό ισοζύγιο της γης λόγω της διττής φύσης τους, καθώς μπορούν να σκεδάζουν αλλά και να απορροφούν κατά την αλληλεπίδρασή τους με την εισερχόμενη ακτινοβολία. Συνεπώς συμβάλλουν τόσο στην ψύξη όσο και στην θέρμανση της ατμόσφαιρας αντίστοιχα, σε αντίθεση με τα θερμοκηπικά αέρια που συμμετέχουν μόνο στην θέρμανση της ατμόσφαιρας εγκλωβίζοντας μέρος της εξερχόμενης ακτινοβολίας. Η σκέδαση είναι συνάρτηση του μεγέθους των σωματιδίων και της ακτινοβολίας, ενώ μέσω αυτής περιορίζεται το ποσοστό της εισερχόμενης ακτινοβολίας με άμεσο αποτέλεσμα την ψύξη της ατμόσφαιρας. Για ακτινοβολία στο ορατό τμήμα του φάσματος, σωματίδια όπως τα θειικά ιόντα, με διάμετρο μικρότερης του 1 μm είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικά στην σκέδαση της εισερχόμενης ηλιακής ακτινοβολίας.

### 4.2.1 Διακυμάνσεις της σκέδασης αερολυμάτων.

#### 4.2.1.1 Μελέτη της σκέδασης αερολυμάτων στην περιοχή της Φινοκαλιάς.

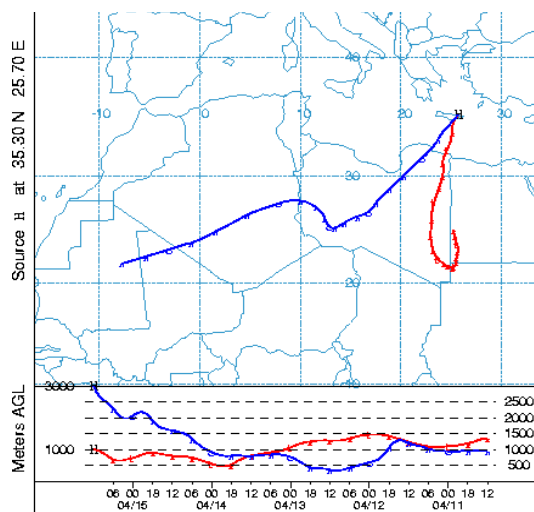
Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η σκέδαση των αερολυμάτων κατά την διάρκεια τεσσάρων διακριτών χρονικών περιόδων. Πρόκειται για τα διαστήματα 11-30/7/2000 (στα πλαίσια του προγράμματος ELCID), 28/7-21/8/2001 (στα πλαίσια του προγράμματος MINOS), 4/9-29/10/2001 και 25/1-25/11/2002. Στην εικόνα 4-6 παρουσιάζεται η διακύμανση της σκέδασης για κάθε περίοδο.





**Εικόνα 4-6.** Διακύμανση της σκέδασης αερολυμάτων για τις περιόδους (α) 11-30/7/2000, (β) 28/7-21/8/2001, (γ) 4/9-29/10/2001 και (δ) 25/1-25/11/2002.

Η σκέδαση κυμαίνεται από  $5 \text{ Mm}^{-1}$  ως  $445 \text{ Mm}^{-1}$  (Πίνακας 4-3) με μέση τιμή στα  $45\text{-}55 \text{ Mm}^{-1}$ . Εξάιρεση αποτελεί το καλοκαίρι του 2001 όπου η μέση σκέδαση ανέρχεται στα  $80 \text{ Mm}^{-1}$ . Οι μικρότερες τιμές σκέδασης παρατηρούνται τους χειμερινούς μήνες ενώ ιδιαίτερα υψηλές τιμές παρατηρούνται κατά τις περιόδους 27/2/2002, 9-15/9/2002 και 9-10/11/2002 με εξέχουσα αυτή στις 15-16/4/2002. Οι αέριες μάζες νότια προέλευσης που επηρεάζουν την περιοχή τις παραπάνω περιόδους συνεισφέρουν στην σκέδαση λόγω μεταφοράς υψηλών φορτίων σκόνης από τις ξηρές εκτάσεις της Αφρικής (Εικόνα 4-7).



Εικόνα 4-7. Ρетроπορείες αερίων μαζών στις 15/4/2002.

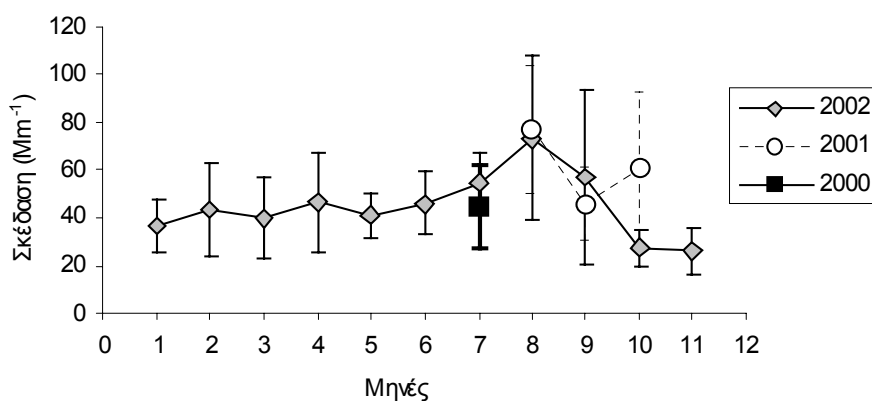
**Πίνακας 4-3.** Στατιστική ανάλυση της σκέδασης για κάθε περίοδο δειγματοληψίας (οι τιμές δίνονται σε  $\text{Mm}^{-1}$ ).

Σκέδαση αερολύματος ( $\text{Mm}^{-1}$ )	11/7/2001	28/7/2001	4/9/2001	25/1/2002
	30/7/2000	21/8/2001	29/10/2001	25/11/2002
Ελάχιστη τιμή	13.1	16.47	4.6	4.6
Μέγιστη τιμή	130.8	177.0	207.0	445.2
Μέση τιμή	44.7	78.4	53.3	43.2
Τυπική απόκλιση	17.7	29.0	26.3	23.8

Αποσκοπώντας στην μελέτη του ετήσιου κύκλου της σκέδασης γίνεται σύγκριση των μέσων μηνιαίων τιμών των κοινών περιόδων κατά την διάρκεια των τριών ετών (εικόνα 4-8, πίνακας 4-4). Για το 2000 διατίθεται μόνο η μέση τιμή του Ιουλίου, για το 2001 οι μέσες τιμές για τους μήνες Αύγουστο-Οκτώβριο, ενώ για το 2002 δεν υπάρχει τιμή μόνο για τον Δεκέμβριο. Η μέση μηνιαία σκέδαση παρουσιάζει μικρές τιμές, της τάξης των  $40 \text{ Mm}^{-1}$ , κατά την χειμερινή περίοδο του 2002, ενώ οι καλοκαιρινές τιμές ανέρχονται περίπου στα  $60 \text{ Mm}^{-1}$  και το μέγιστο προσεγγίζεται στα  $73 \text{ Mm}^{-1}$  τον Αύγουστο. Οι τιμές της σκέδασης το καλοκαίρι του 2001 είναι περίπου στα ίδια επίπεδα με το 2002 με εξαίρεση τον Οκτώβριο οπότε η

σκέδαση,  $60 \text{ Mm}^{-1}$ , παρουσιάζει τιμή ιδιαίτερα υψηλή για την εποχή σε σχέση με τα  $27 \text{ Mm}^{-1}$  του 2002. Χαρακτηριστικό αυτής της περιόδου είναι η συχνότητα προσέγγισης στην περιοχή αερίων μαζών νότιας προέλευσης, η οποία ήταν ιδιαίτερα αυξημένη σε σχέση με της επόμενης χρονιάς. Συνεπώς λόγω του φορτίου σκόνης παρατηρήθηκε αυτή η αύξηση στην σκέδαση. Τον Ιούλιο του 2000 η σκέδαση είναι 20% χαμηλότερη σε σχέση με του 2002, ενώ τους μήνες Αύγουστο και Σεπτέμβριο δεν υπάρχει ουσιαστική μεταβολή.

Ετήσια σύγκριση σκέδασης



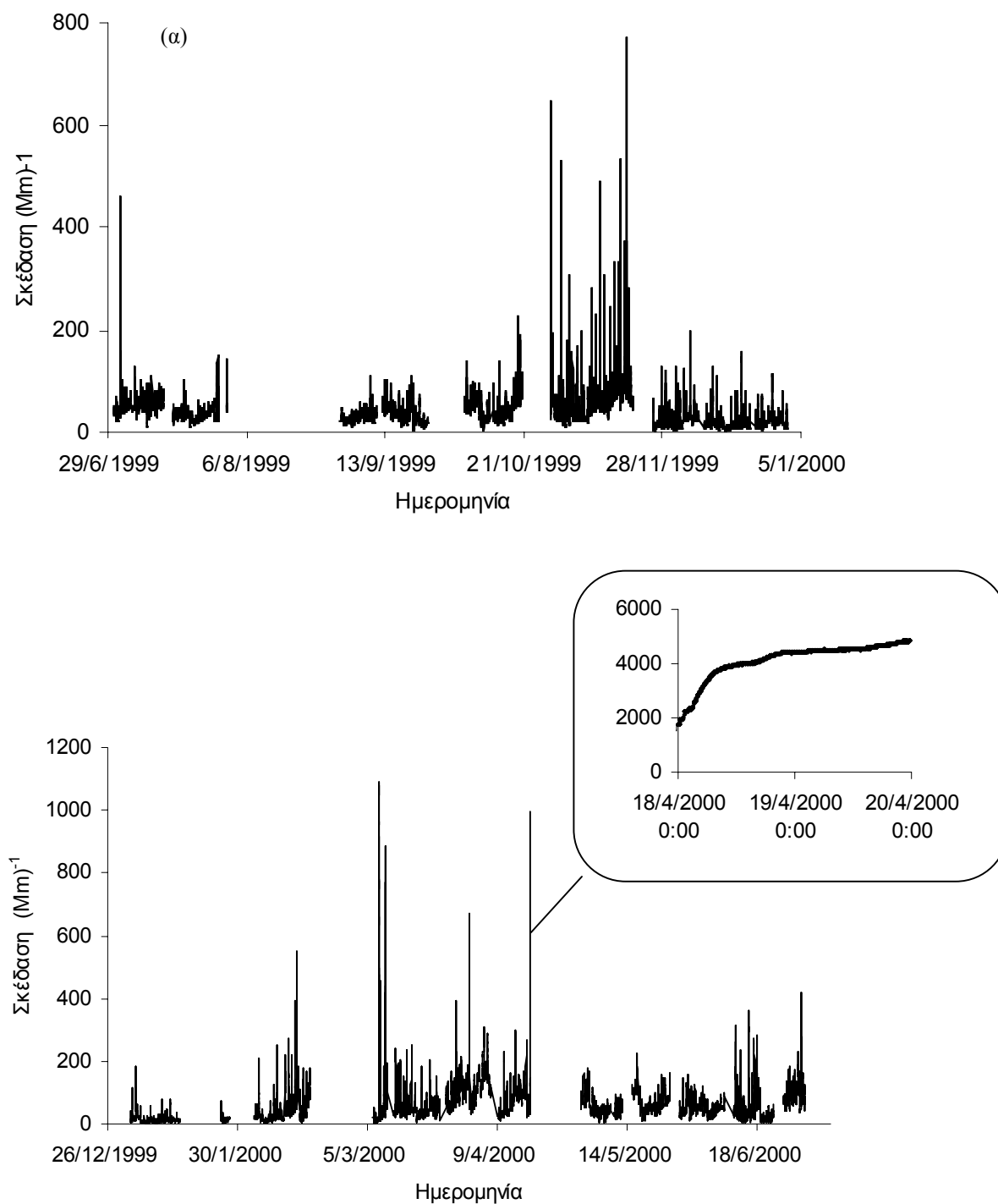
Εικόνα 4-8. Μέση μηνιαία σύγκριση της σκέδασης κατά τα έτη 2000-2002.

Πίνακας 4-4. Μέσες μηνιαίες τιμές σκέδασης. Οι τιμές δίνονται σε  $(\text{Mm})^{-1}$ .

Έτος / Μηνες	2000		2001		2002	
	Μέση τιμή	Τυπική απόκλιση	Μέση τιμή	Τυπική απόκλιση	Μέση τιμή	Τυπική απόκλιση
Ιανουάριος (1)					36.5	11.4
Φεβρουάριος (2)					43.0	19.8
Μάρτιος (3)					39.8	17.2
Απρίλιος (4)					46.1	21.4
Μάιος (5)					40.8	9.3
Ιούνιος (6)					45.9	13.0
Ιούλιος (7)	44.9	17.4			55.0	12.7
Αύγουστος (8)			77.3	27.0	73.2	34.8
Σεπτέμβριος (9)			45.8	15.4	56.6	36.5
Οκτώβριος (10)			60.9	31.1	27.1	8.2
Νοέμβριος (11)					27.7	9.8
Δεκέμβριος (12)						

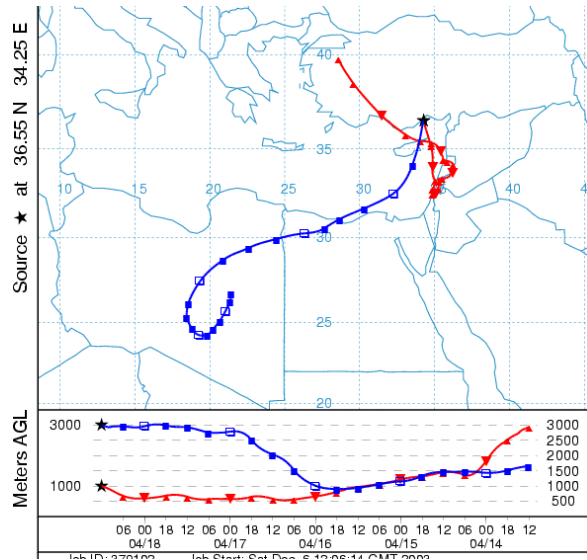
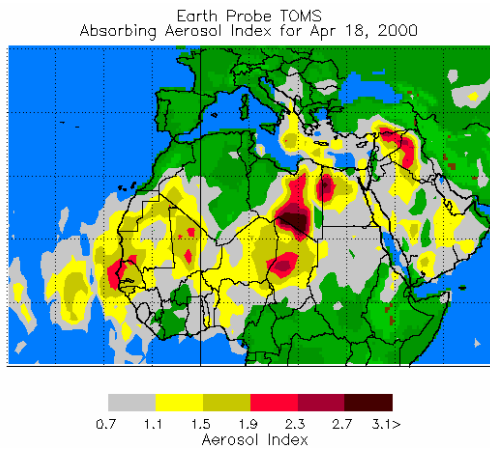
#### 4.2.1.2 Μελέτη της σκέδασης αερολυμάτων στην περιοχή του Erdemli.

Για την Τουρκία υπάρχουν δεδομένα σκέδασης ενός έτους, από τον Ιούλιο 1999 ως τον Ιούνιο 2000 (Εικόνα 4-9).



**Εικόνα 4-9.** Διακύμανση της σκέδασης αερολυμάτων για τις περιόδους (α) 1/7/1999-31/12/1999 και (β) 1/1/2000-30/6/2000.

Το 1999 η σκέδαση κυμαίνεται από  $0.7 \text{ Mm}^{-1}$  ως  $770 \text{ Mm}^{-1}$ , με μέση τιμή στα  $37 \text{ Mm}^{-1}$  (Πίνακας 4-5). Το 2000 ξεκινά από τα ίδια επίπεδα, όμως λόγω ενός έντονου επεισοδίου σκόνης τον Απρίλιο του 2000 (Εικόνα 4-10) φτάνει ως τα  $4860 \text{ Mm}^{-1}$ . Εξαιρώντας την περίοδο του επεισοδίου σκόνης προσεγγίζεται μέγιστη τιμή  $1090 \text{ Mm}^{-1}$ , ενώ το μέσο επίπεδο κυμαίνεται στα  $53 \text{ Mm}^{-1}$ .



**Εικόνα 4-10.** Ρетроπορείες αερίων μαζών και απεικόνιση των επιπέδων σκόνης όπως την κατέγραψε ο δορυφόρος TOMS της NASA στις 18/4/2000.

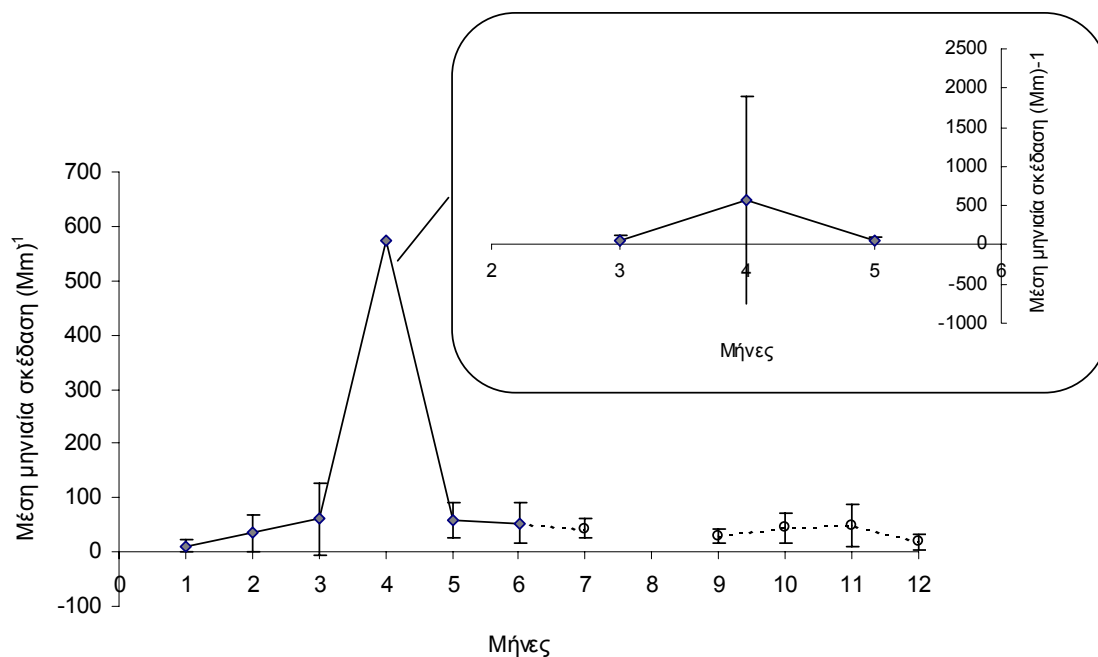
**Πίνακας 4-5.** Στατιστική ανάλυση της σκέδασης για κάθε περίοδο δειγματοληψίας (οι τιμές δίνονται σε  $\text{Mm}^{-1}$ ).

Σκέδαση αερολύματος ( $\text{Mm}^{-1}$ )	Επεισόδιο σκόνης		
	1999	2000	(2000)
Ελάχιστη τιμή	0.7	0.8	998.0
Μέγιστη τιμή	770.0	1090.0	4860.0
Μέση τιμή	36.8	52.9	3976.8
Τυπική απόκλιση	26.9	49.1	883.5

Στην περίπτωση της Τουρκίας μπορεί να μελετηθεί ο ετήσιος κύκλος της σκέδασης, καθώς τα δεδομένα καλύπτουν περίοδο ενός πλήρους έτους (εικόνα 4-11, πίνακας 4-6). Η μέση μηνιαία σκέδαση κυμαίνεται στα  $40 \text{ Mm}^{-1}$  με εξαίρεση τον



Απρίλιο του 2000 που η σκέδαση προσεγγίζει τα  $570 \text{ Mm}^{-1}$  λόγω της σκόνης. Όσο αφορά την ετήσια μεταβολή δεν παρατηρείται ιδιαίτερη μεταβολή.



Εικόνα 4-11. Μέση μηνιαία σύγκριση της σκέδασης κατά τα έτη 1999-2000.

Πίνακας 4-6. Μέσες μηνιαίες τιμές σκέδασης. Οι τιμές δίνονται σε  $(\text{Mm})^{-1}$ .

Έτος Μήνες	1999		2000	
	Μέση τιμή	Τυπική απόκλιση	Μέση τιμή	Τυπική απόκλιση
Ιανουάριος (1)			11.7	10.2
Φεβρουάριος (2)			35.3	33.4
Μάρτιος (3)			60.5	65.6
Απρίλιος (4)			572.8	1319.1
Μάιος (5)			58.9	31.5
Ιούνιος (6)			53.8	38.5
Ιούλιος (7)	43.5	17.1		
Αύγουστος (8)				
Σεπτέμβριος (9)	29.7	13.5		
Οκτώβριος (10)	45.0	27.4		
Νοέμβριος (11)	49.5	39.8		
Δεκέμβριος (12)	18.9	14.4		

#### 4.2.1.3 Σύγκριση σκέδασης Φινοκαλιάς-Erdemli.

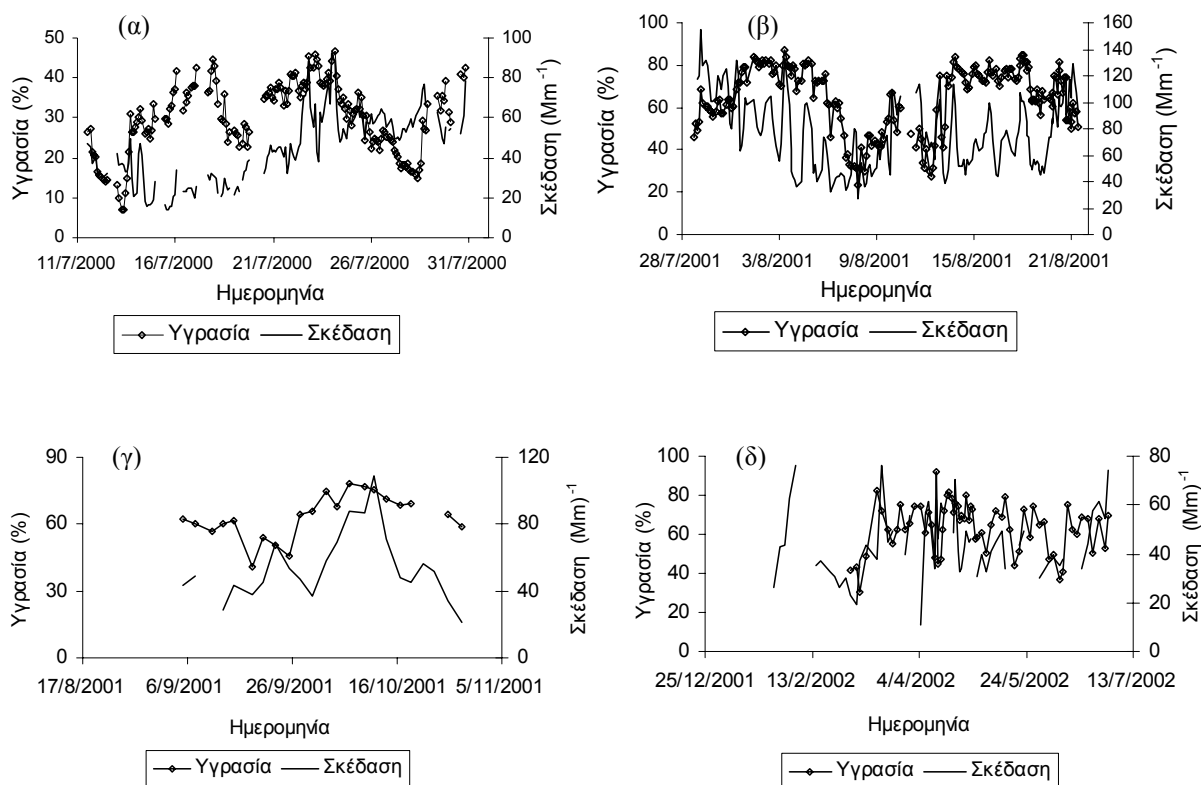
Η μέση σκέδαση στην Φινοκαλιά κυμαίνεται στα  $50 \text{ Mm}^{-1}$  καθ' όλη την διάρκεια του έτους και στο Erdemli στα  $90 \text{ Mm}^{-1}$ . Η μέση σκέδαση της Φινοκαλιάς είναι συγκρίσιμη με την τιμή  $65 \pm 40 \text{ Mm}^{-1}$  που δίνεται για την περιοχή της Βόρειας Ελλάδας [Gerasopoulos et al., 2003], υποδεικνύοντας επίδραση της ηπειρωτικής ρύπανσης. Όσο αφορά την Τουρκία τα  $90 \text{ Mm}^{-1}$  προσεγγίζουν πολύ τα  $87 \text{ Mm}^{-1}$  που παρατηρήθηκαν στο Ισραήλ [Andreae et al., 2002]. Στην Φινοκαλιά παρατηρείται έντονη εποχικότητα, με τις μεγαλύτερες τιμές σκέδασης να παρατηρούνται κατά την διάρκεια των θερμών μηνών και τις περιόδους μεταφοράς σκόνης, σε αντίθεση με το Erdemli όπου δεν διακρίνεται ιδιαίτερη μεταβολή στην σκέδαση λόγω γειτνίασης με ξηρές και άνυδρες περιοχές.

#### 4.2.2 Συγκριτική παρουσίαση σκέδασης-υγρασίας.

Το περιεχόμενο των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων σε υγρασία διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στις οπτικές ιδιότητες αυτών. Σε πολύ χαμηλή υγρασία τα ατμοσφαιρικά σωματίδια περιέχουν ανόργανα άλατα σε στερεή μορφή. Καθώς η σχετική υγρασία του περιβάλλοντος αυξάνεται τα σωματίδια παραμένουν στερεά έως ότου η υγρασία προσεγγίσει μια οριακή τιμή ανάλογη της σύστασης του αερολύματος. Σε αυτό το σημείο τα στερεά σωματίδια αυτόματα απορροφούν νερό, παράγοντας ένα κορεσμένο υδατικό διάλυμα. Η οριακή υγρασία στην οποία λαμβάνει χώρα αυτή η αλλαγής φάσης ορίζεται ως Σχετική Υγρασία Ρευστοποίησης (DRH). Περαιτέρω αύξηση της υγρασίας οδηγεί σε επιπρόσθετη συμπύκνωση νερού στο διάλυμα του άλατος, ώστε να διατηρηθεί η θερμοδυναμική ισορροπία. Από την άλλη πλευρά, καθώς μειώνεται η υγρασία πάνω από το υγρό σωματίδιο λαμβάνει χώρα εξάτμιση νερού. Η σχετική υγρασία ρευστοποίησης είναι ανάλογη της υγροσκοπικότητας των σωματιδίων. Όσο πιο υγροσκοπικά είναι τα σωματίδια τόσο πιο ομαλά μεταβάλλεται το περιεχόμενο σε νερό κατά την μείωση ή αύξηση της υγρασίας.

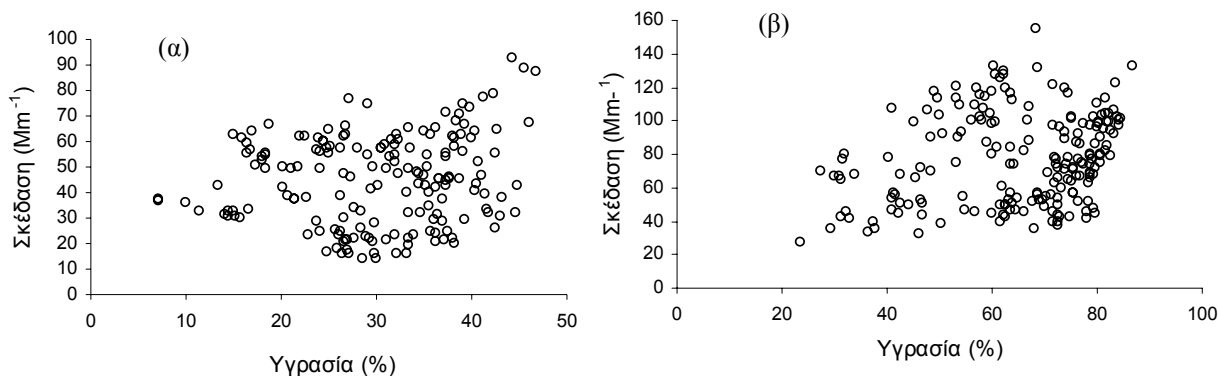
Για την περίοδο συλλογής δεδομένων σκέδασης διατίθενται και δεδομένα υγρασίας, όπως παρουσιάζονται στην εικόνα 4-12. Κατά την διάρκεια του προγράμματος ELCID η υγρασία παρουσιάζει παράλληλη μεταβολή με την σκέδαση,

εκτός από την περίοδο 14-18/7/2000 και 28-30/7/2000 (Εικόνα 4-12 (α)) που επικρατούν άνεμοι δυτικής και νότιας προέλευσης αντίστοιχα. Στις υπόλοιπες περιπτώσεις (Εικόνα 4-12 (β), (γ), (δ)) δεν διακρίνεται ιδιαίτερη απόκλιση στο μοτίβο μεταβολής.



**Εικόνα 4-12.** Διακύμανση σκέδασης-υγρασίας κατά την διάρκεια των περιόδων (α) 11-30/7/2000, (β) 28/7-21/8/2001, (γ) 4/9-29/10/2001 και (δ) 25/1-25/11/2002.

Από την συσχέτιση της υγρασίας με την σκέδαση των αερολυμάτων κατά την περίοδο 11-30/7/2000 δεν παρατηρήθηκε εξάρτηση (Εικόνα 4-13 (α)), καθώς η υγρασία δεν ξεπερνά το 50% λόγω εσωτερικής θέρμανσης του νεφελομέτρου. Αντίθετα κατά την περίοδο 28/7-21/8/2001 είναι εμφανής η αναλογία σκέδασης-υγρασίας (Εικόνα 4-13 (β)). Η σκέδαση αρχικά αυξάνεται αναλογικά με την υγρασία. Όταν η σχετική υγρασία προσεγγίζει το 75% η σκέδαση αυξάνεται με πολύ μεγαλύτερο ρυθμό, λόγω της απορρόφησης νερού από το περιβάλλον. Αυτή η τιμή σχετικής υγρασίας ρευστοποίησης είναι συγκρίσιμη με την βιβλιογραφική τιμή  $79.9 \pm 0.5 \%$  [Tang, 1980; Tang and Munkelwitz, 1993].

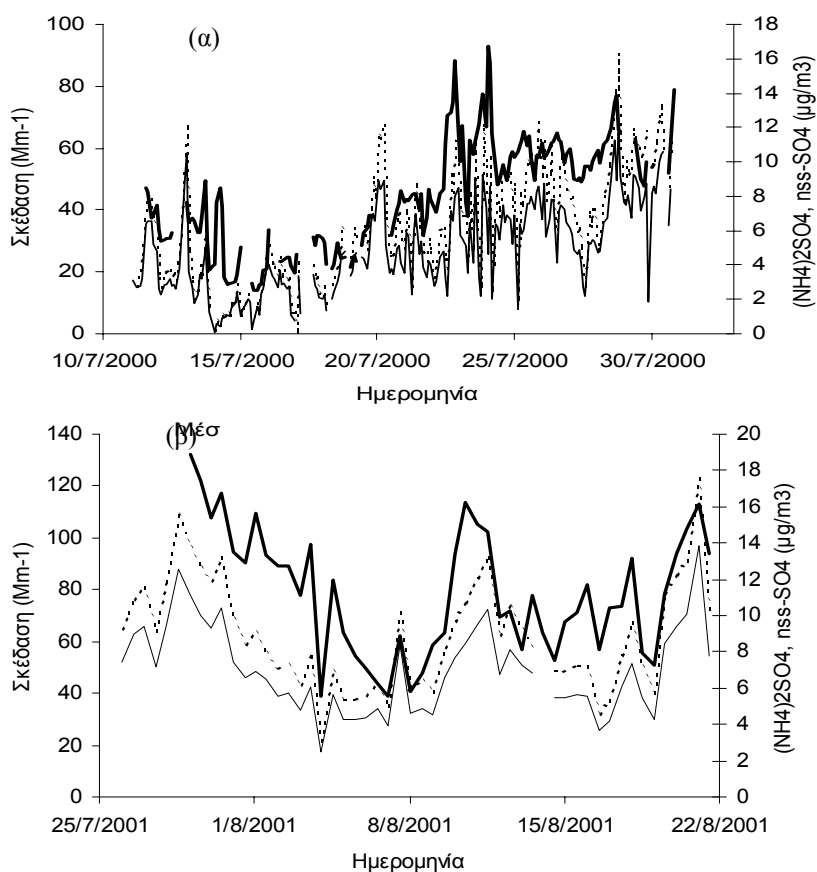


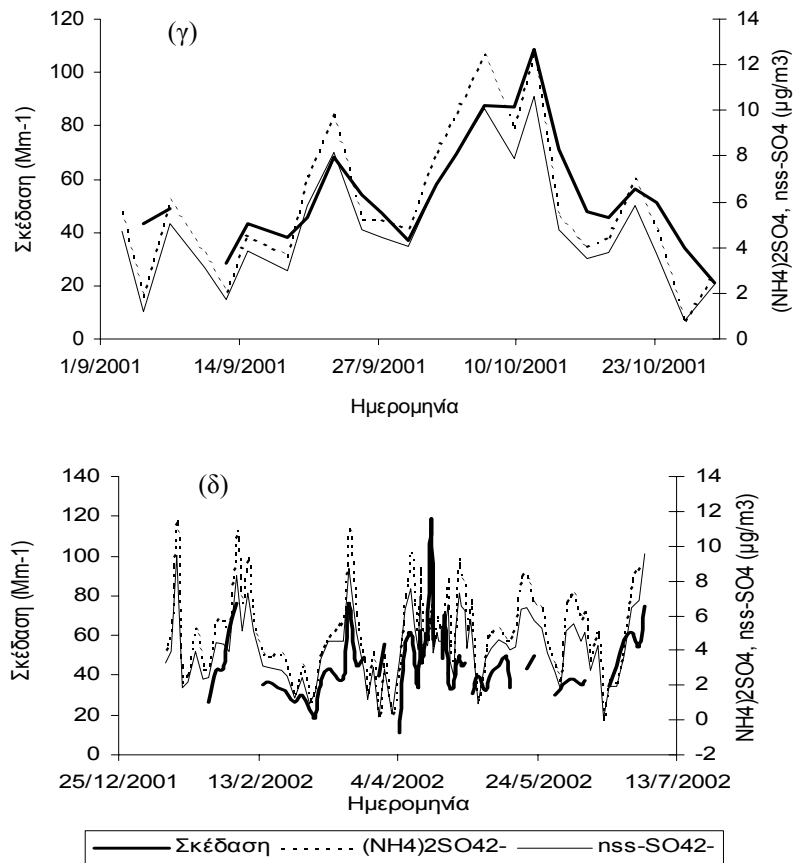
**Εικόνα 4-13.** Γραμμική συσχέτιση σκέδασης-υγρασίας κατά την διάρκεια του προγράμματος α) ELCID και β) MINOS.

### 4.2.3 Εκτίμηση των συμμετοχών των παραγόντων μάζας στην σκέδαση.

#### 4.2.3.1 Απόδοση σκέδασης των παραγόντων μάζας για την περιοχή της Φινοκαλιάς.

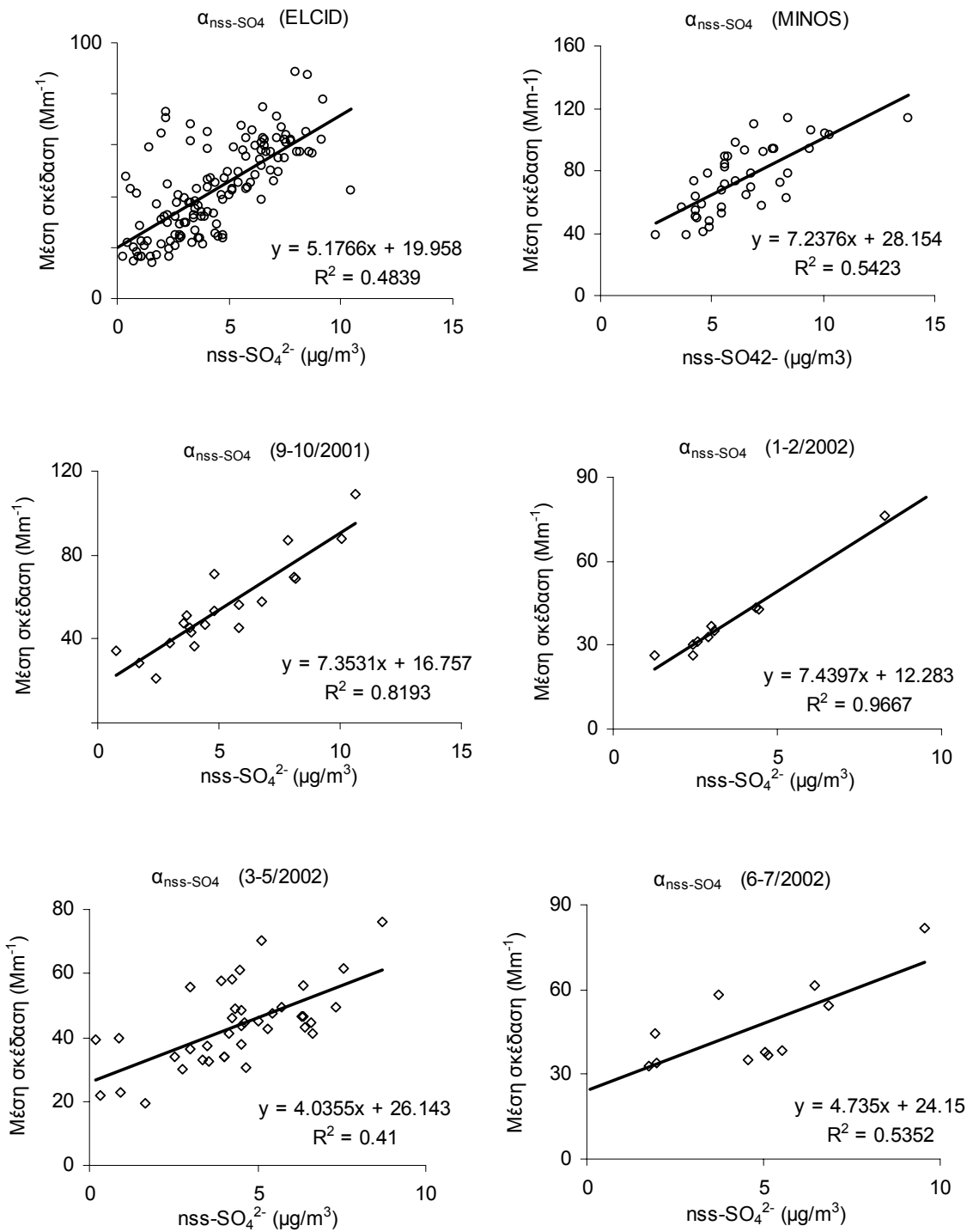
Τα θειικά σωματίδια είναι το κύριο συστατικό της ιοντικής σύστασης των αερολυμάτων, το οποίο συνεισφέρει στην σκέδαση της εισερχόμενης ακτινοβολίας. Σε κάθε περίπτωση τόσο τα θειικά ιόντα μη θαλάσσιας προέλευσης ( $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ) όσο και το θεικό αμμώνιο ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4^{2-}$ ) επιδεικνύουν ταυτόχρονες αυξομειώσεις με την σκέδαση (Εικόνα 4-14).





**Εικόνα 4-14.** Συγκριτική παρουσίαση της μέσης σκέδασης με τα θειικά ιόντα μη θαλάσσιας προέλευσης και το θεικό αμμώνιο κατά την διάρκεια των περιόδων (α) 11-30/7/2000, (β) 28/7-21/8/2001, (γ) 4/9-29/10/2001 και (δ) 25/1-30/6/2002.

Από την εικόνα 4-14 γίνεται εμφανής ο ρόλος των μη θαλάσσιων θεικών ιόντων στην σκέδαση. Ο ειδικός συντελεστής σκέδασης των μη θαλάσσιων θεικών ιόντων  $a_{nss-SO_4^{-2} > 550}$  προκύπτει από την γραμμική συσχέτιση της μάζας αυτών με την μέση σκέδαση (Εικόνα 4-15). Για το MINOS διατίθενται δεδομένα τρίωρων και δωδεκάωρων δειγματοληψιών. Στις δωδεκάωρες δειγματοληψίες το  $a_{nss-SO_4^{-2} > 550}$  είναι 7,24 m<sup>2</sup>/g ενώ στις τρίωρες προσεγγίζει τα 7,17 m<sup>2</sup>/g, τιμές που ουσιαστικά δεν είναι διαφορετικές. Η αντίστοιχη μελέτη για το  $a_{nss-SO_4^{-2} > 550}$  το 2001 και 2002 γίνεται εποχιακά.

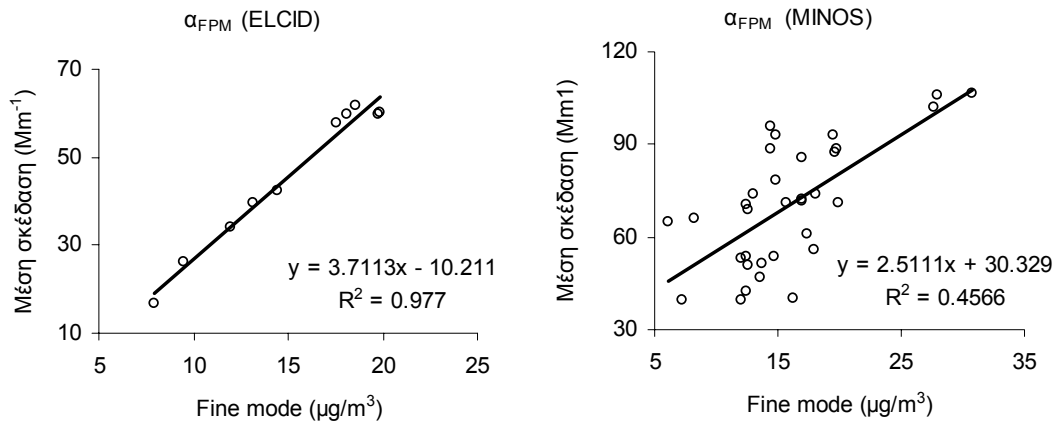


**Εικόνα 4-15.** Γραμμική συσχέτιση της μέσης σκέδασης με τα μη θαλάσσια θειικά ιόντα κατά την διάρκεια των περιόδων (α) 11-30/7/2000, (β) 28/7-21/8/2001, (γ) 9-10/2001, (δ) 1-2/2002, (ε) 3-5/2002 και (στ) 6-7/2002.

Το  $\alpha_{nss-SO_4^{2-} > 550}$  κατά την διάρκεια του προγράμματος MINOS παρουσιάζεται αυξημένο κατά 50% σε σχέση με την αντίστοιχα τιμή του ELCID, προσεγγίζοντας τα

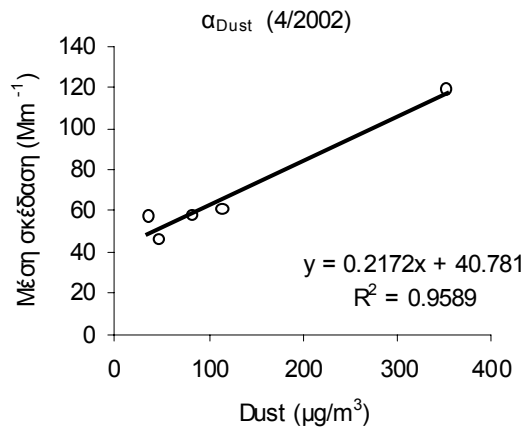
7.2 m<sup>2</sup>/g. Αυτή η αύξηση κατά πάσα πιθανότητα οφείλεται στην υγρασία (Ενότητα 4.2.2). Η υγρασία κατά την διάρκεια του προγράμματος MINOS είναι αισθητά υψηλότερη από του ELCID, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η σκέδαση που προκαλούν τα θεϊκά σωματίδια, αφ' ενός μεν λόγω απορρόφησης υδρατμών από το περιβάλλον, αφ' ετέρου λόγω των πυρκαγιών που σημειώθηκαν. Καθώς το  $a_{nss-SO_4^{2-} >550}$  είναι γραμμική συνάρτηση της σκέδασης εμφανίζεται υψηλότερο αυτή την περίοδο. Η τιμή του  $a_{nss-SO_4^{2-} >550}$  που παρατηρήθηκε στο MINOS διατηρείται το επόμενο εξάμηνο, ενώ επανέρχεται στα επίπεδα του 2000 μετά την άνοιξη του 2002 (Εικόνα 4-16 (γ)-(στ)), γεγονός που παρουσιάζει την εποχιακή διακύμανση του  $a_{nss-SO_4^{2-} >550}$ . Το  $a_{nss-SO_4^{2-} >550}$  παρουσιάζει μεγαλύτερες τιμές τους ψυχρούς μήνες σε σχέση με τους θερμούς. Ο παράγοντας που καθορίζει αυτή την συμπεριφορά είναι πιθανόν πάλι η υγρασία. Κατά την χειμερινή περίοδο η υγρασία είναι υψηλή, οπότε αυξάνεται η σκέδαση που προκαλούν τα θεϊκά σωματίδια και το  $a_{nss-SO_4^{2-} >550}$  εμφανίζεται υψηλότερο αυτή την περίοδο σε σχέση με τους θερμότερους μήνες που η υγρασία μένει σε σχετικά χαμηλότερα επίπεδα.

Όπως ήδη αναφέρθηκε τα θεϊκά σωματίδια ανέρχονται στο 65% της ιοντικής μάζας των λεπτών σωματιδίων. Όσο αφορά το σύνολο των λεπτών σωματιδίων, συμπεριλαμβανομένων και των nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, η αντίστοιχη συσχέτιση του λεπτού κλάσματος της σωματιδιακής ύλης με την μέση σκέδαση παρέχει το  $a_{FPM >550}$  (Εικόνα 4-16). Ας σημειωθεί ότι τα λεπτά σωματίδια είναι τα περισσότερο οπτικά ενεργά. Η μελέτη γίνεται μόνο για τις περιόδους των εντατικών δειγματοληψιών, όπου η συχνότητα των παρεχόμενων δεδομένων και δειγμάτων είναι μεγαλύτερη. Το  $a_{FPM >550}$  αντίθετα από το  $a_{nss-SO_4^{2-} >550}$  για τις ίδιες περιόδους μειώνεται κατά 30% το 2001, αντικατοπτρίζοντας κατά πάσα πιθανότητα την αλλαγή της χημικής σύστασης των λεπτών σωματιδίων. Αυτό γιατί εκτός των nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, στο λεπτό κλάσμα συμμετέχουν τόσο ο οργανικός όσο και ο στοιχειακός άνθρακας. Είναι γνωστό ότι ο στοιχειακός άνθρακας απορροφά και σε αυτό οφείλεται η μείωση του  $a_{FPM >550}$  σχετικά με τα nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Για αυτό κρίνονται απαραίτητες λεπτομερείς μετρήσεις, ώστε να προσδιοριστεί με ακρίβεια ο λόγος των θεϊκών ως προς την σωματιδιακή οργανική ύλη.



**Εικόνα 4-16.** Γραμμική συσχέτιση της μέσης σκέδασης με το λεπτό κλάσμα της σωματιδιακής ύλης κατά την διάρκεια των περιόδων (α) 13-26/7/2000 και (β) 1-19/8/2001.

Για το αδρό κλάσμα της σωματιδιακής ύλης δεν παρατηρήθηκε συσχέτιση με την σκέδαση. Παρόλα αυτά η σκόνη, η οποία συγκαταλέγεται στα αδρά σωματίδια επιδεικνύει σημαντική συσχέτιση με την σκέδαση, κατά την διάρκεια επεισοδίων σκόνης. Το  $\alpha_{Dust > 550}$  υπολογίζεται για την περίοδο 15-16/4/2002 οπότε και παρατηρήθηκε έντονο επεισόδιο σκόνης (Εικόνα 4-17). Αξίζει να σημειωθεί ότι το φορτίο σκόνης είναι ιδιαίτερα υψηλό ( $>50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) και προκύπτει αξιόλογη συσχέτιση σκόνης-σκέδασης ( $R^2=0.96$ ).

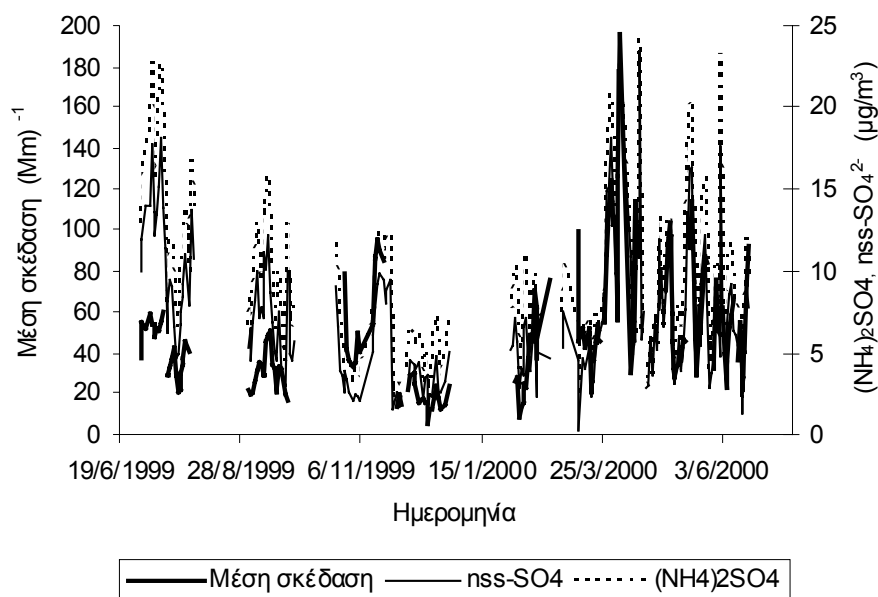


**Εικόνα 4-17.** Γραμμική συσχέτιση της μέσης σκέδασης με την σκόνη κατά την διάρκεια της περιόδου 13-17/4/2002.



#### 4.2.3.2 Απόδοση σκέδασης των παραγόντων μάζας για την περιοχή του Erdemli

Όπως και στην περίπτωση της Φινοκαλιάς η μεταβολή της σκέδασης είναι παράλληλη με των μη θαλάσσιων θεικών και του θειικού αμμωνίου (Εικόνα 4-18).

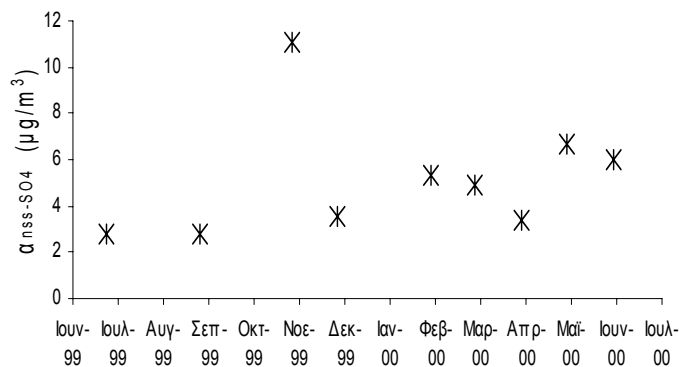


**Εικόνα 4-18.** Συγκριτική παρουσίαση της μέσης σκέδασης με τα θειικά ιόντα μη θαλάσσιας προέλευσης και το θειικό αμμώνιο για την περίοδο 7/1999-6/2000.

Ο ειδικός συντελεστής σκέδασης ως προς την μάζα των μη θαλάσσιων θεικών ιόντων  $a_{nss-SO_4^{2-}, 550}$  προκύπτει με τρόπο ανάλογο με της Φινοκαλιάς. Στον πίνακα 4-7 δίνονται οι μηνιαίες τιμές του  $a_{nss-SO_4^{2-}, 550}$  και στην εικόνα 4-19 παρουσιάζεται η χρονική μεταβολή τους.

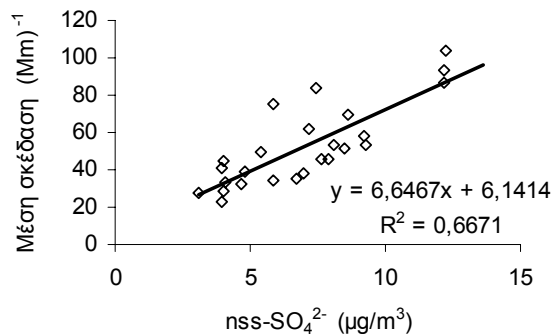
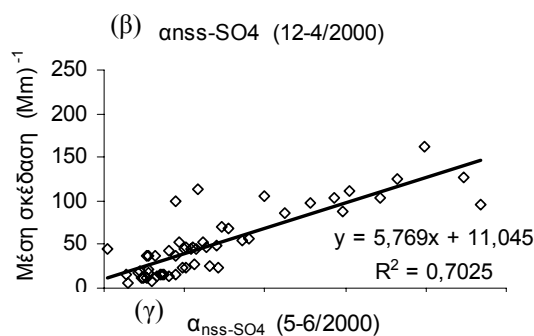
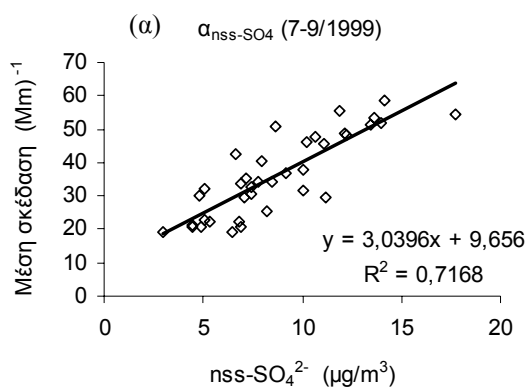
Πίνακας 4-7. Μηνιαίες τιμές του  $a_{nss-SO_4^{-2} > 550}$  σε  $m^2/g$ .

Μήνες	$a_{nss-SO_4^{-2} > 550}$	$R^2$
Ιούλιος 99	2.8	0.8
Αύγουστος 99		
Σεπτέμβριος 99	2.8	0.5
Οκτώβριος 99		
Νοέμβριος 99	11.0	0.9
Δεκέμβριος 99	3.6	0.5
Ιανουάριος 00		
Φεβρουάριος 00	5.4	0.2
Μάρτιος 00	4.9	0.7
Απρίλιος 00	3.4	0.4
Μάιος 00	6.7	0.7
Ιούνιος 00	6.0	0.7



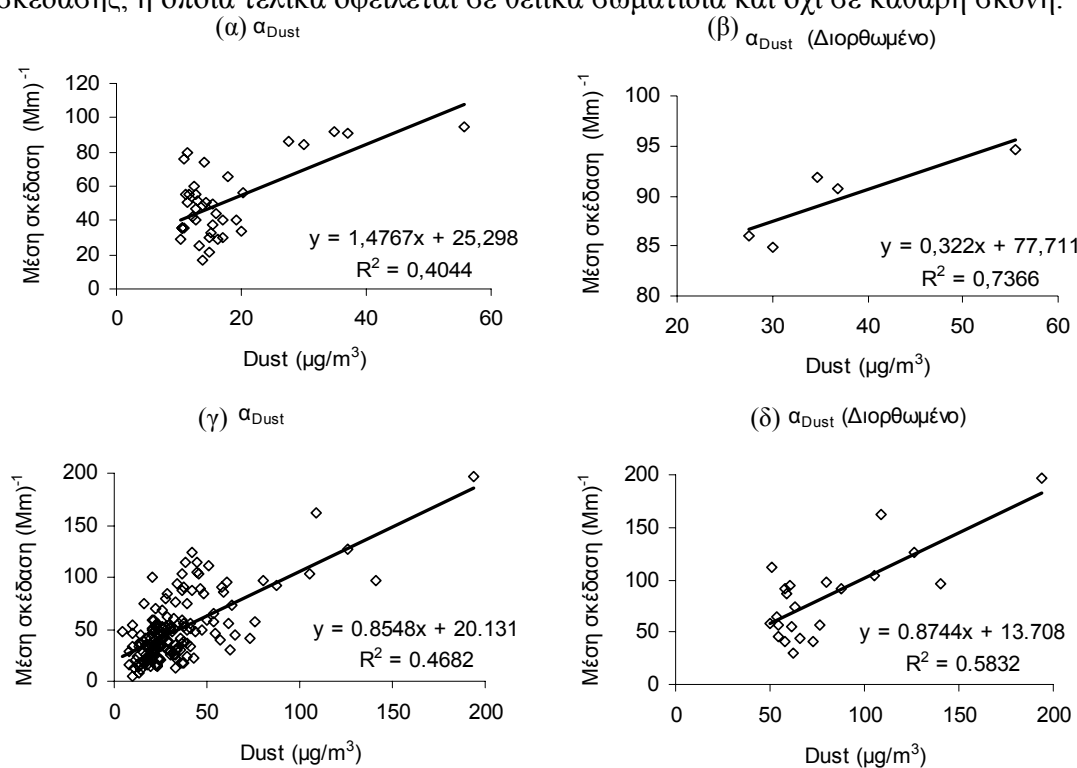
Εικόνα 4-19. Μηνιαία μεταβολή του  $a_{nss-SO_4^{-2} > 550}$ .

Το μέσο επίπεδο κυμαίνεται στα  $4 m^2/g$ , με αύξηση τους χειμερινούς μήνες λόγω της υγρασίας. Η μεταβολή δεν παρουσιάζει επακριβώς εποχιακή τάση. Από τον πίνακα 4-7 διακρίνονται τρεις ομάδες: Ιούλιος-Αύγουστος, Δεκέμβριος-Απρίλιος και Μάιος-Ιούνιος (Εικόνα 4-20), ενώ ο Νοέμβριος δεν κατατάσσεται σε καμία από αυτές (Εικόνα 4-19).



Εικόνα 4-20. Γραμμική συσχέτιση της μέσης σκέδασης με την σκόνη κατά την διάρκεια των περιόδων (α) 7-9/1999, (β) 12-4/2000 και (γ) 5-6/2000.

Λόγω έλλειψης δεδομένων δεν κατέστη δυνατή η εξαγωγή τιμής για το  $a_{\text{FPM} > 550}$ . Από την άλλη πλευρά οι διαθέσιμες τιμές AI για την περίοδο 1999-2000 ήταν αρκετές για την εκτίμηση του  $a_{\text{Dust} > 550}$ . Όπως προκύπτει από την εικόνα 4-21 (α) το  $a_{\text{Dust} > 550}$  προσεγγίζει το  $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$  αν ληφθούν υπόψη όλες οι υψηλές τιμές σκόνης. Στην περίπτωση όμως μελέτης μόνο των έντονων επεισοδίων σκόνης (σκόνη  $> 25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) ο ειδικός συντελεστής σκέδασης σκόνης μειώνεται κατά 80% (Εικόνα 4-21(β)). Συνεπώς αυτό που συμβαίνει στην περιοχή της Τουρκίας, αποδίδεται στην απορρόφηση  $\text{SO}_2$  στα σωματίδια σκόνης και την μετέπειτα αύξηση του περιεχομένου σε νερό. Αυτή η αλληλουχία διεργασιών οδηγεί σε αύξηση της σκέδασης, η οποία τελικά οφείλεται σε θειικά σωματίδια και όχι σε καθαρή σκόνη.



**Εικόνα 4-21.** Γραμμική συσχέτιση της μέσης σκέδασης με την σκόνη κατά την διάρκεια της περιόδου 1999-2000 (α, β) Εκτίμηση για όλες τις τιμές σκόνης και μόνο των έντονων επεισοδίων σκόνης εξαγόμενων από το AI, (γ, δ) Εκτίμηση για όλες τις τιμές σκόνης εξαγόμενης και μόνο των έντονων επεισοδίων σκόνης εξαγόμενων από το  $\text{Ca}^{2+}$ .

Εναλλακτικά ο ειδικός συντελεστής σκέδασης λόγω σκόνης εκτιμάται λαμβάνοντας υπόψη το επίπεδο ασβεστίου (Εικόνα 4-21 (γ, δ)). Το  $a_{\text{Dust} > 550}$  προσεγγίζει τα  $0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ . Αν όμως, ληφθούν υπόψη μόνο οι περιπτώσεις με έντονο φορτίο σκόνης (σκόνη  $> 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), παρατηρείται ότι το  $a_{\text{Dust} > 550}$  μεταβάλλεται ελάχιστα, στα  $0.9 \text{ m}^2/\text{g}$ .

#### 4.2.3.3 Σύγκριση των ειδικών συντελεστών σκέδασης Φινοκαλιάς-Erdemli.

Οι τιμές των  $a_{550}$  για την Φινοκαλιά και το Erdemli συνοψίζονται στον πίνακα 4-8 και συγκρίνονται με αντίστοιχες βιβλιογραφικές τιμές. Το  $a_{nss-SO_4^{2-} > 550}$  της Φινοκαλιάς την καλοκαιρινή περίοδο του 2000 και 2002 προσεγγίζει τις αντίστοιχες τιμές στην Ουγγαρία και στον Ειρηνικό Ωκεανό. Το 2001 το  $a_{nss-SO_4^{2-} > 550}$  παρουσιάζεται ιδιαίτερα αυξημένο πλησιάζοντας τα  $7.4 \text{ m}^2/\text{g}$  του Ισραήλ. Όσο αφορά την σύγκριση με την Τουρκία, οι τιμές της τελευταίας για την καλοκαιρινή περίοδο είναι παραπλήσιες με της Φινοκαλιάς για την αντίστοιχη περίοδο.

Το  $a_{FPM > 550}$  για την Φινοκαλιά τόσο για την καλοκαιρινή όσο περίοδο του 2000 και 2001 συμπίπτει απόλυτα με τις χειμερινές τιμές στο Ισραήλ και στην Νοτιοδυτικής Αμερικής αντίστοιχα. Τέλος στο  $a_{Dust > 550}$  διακρίνονται διαφοροποιήσεις. Η τιμή για την Φινοκαλιά είναι 60% μικρότερη από αυτή που παρατηρήθηκε στο Ισραήλ, ενώ της Τουρκίας είναι 200% μεγαλύτερη από την βιβλιογραφική τιμή. Όταν όμως εξαχθεί ο διορθωμένος συντελεστής η τιμή προσεγγίζει της Φινοκαλιάς. Συνεπώς στην Περιοχή της Τουρκίας στην σκέδαση δεν συμβάλει μόνο η καθαρή σκόνη, αλλά και το  $\text{SO}_2$ .

**Πίνακας 4-8.** Ειδικοί συντελεστές σκέδασης για την μάζα των θαλάσσιων θεικών ιόντων, των λεπτών σωματιδίων και της σκόνης. Οι τιμές δίνονται σε  $\text{m}^2/\text{g}$ .

<i>Τοποθεσία</i>	<i>Χρονική περίοδος</i>	<i><math>a_{550, \text{m}^2/\text{g}}</math> <i>nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></i></i>	<i><math>a_{550, \text{m}^2/\text{g}}</math> <i>Fine</i></i>	<i><math>a_{550, \text{m}^2/\text{g}}</math> <i>Dust</i></i>	<i>Αναφορά</i>
<b>Houston, Texas, USA</b>		-	3.5		Dzubay et al. [1982]
<b>Southwest USA</b>	1989	-	2.4-2.5		White et al. [1994]
<b>NE Atlantic (ASTEX)</b>		-	$4.0 \pm 0.7$		Clarke et al. [1996a]
<b>Pacific ocean</b>	1993-1994	4.3-7.5	-	-	Quinn et al., [1996]
<b>Hungary, rural</b>	1994-5 χειμώνας	8.3	-		Meszaros et al [1998]
<b>Hungary, rural</b>	1995 καλοκαίρι	$5.9 \pm 2$	-		Meszaros et al [1998]
<b>Negev desert, Israel</b>	1997 χειμώνας	-	$3.7 \pm 0.6$		Ichoku et al. [1999]

Negev desert, Israel	1996 καλοκαίρι	7.4 ± 2.0	-		Formenti et al. [2001b]
Negev desert	1995-7	5.5 ± 0.3	5.2 ± 0.2	0.52 ± 0.03	Andreae et al. [2002]
Φινοκαλιά	2000 καλοκαίρι	5.2	3.7		*
Φινοκαλιά	2001 καλοκαίρι	7.2	2.5		*
Φινοκαλιά	2001 καλοκαίρι	7.4	-		*
Φινοκαλιά	2002 φθινόπωρο	7.4	-		*
Φινοκαλιά	2002 χειμώνας	4.0	-	0.2	*
Φινοκαλιά	2002 άνοιξη	4.7	-		*
Erdemli	7-9/1999 καλοκαίρι	3.0			
Erdemli	12/1999	5.8			*
Erdemli	4/2000				
Erdemli	5-6/2000	6.5			*
Erdemli	1999-2000			1.5	*
				0.3**	

\* Αυτή η εργασία.

\*\* Διορθωμένο  $a_{Dust > 550}$ .

#### 4.2.4 Συνεισφορά ολικής μάζας στην σκέδαση των αερολυμάτων.

Στην σκέδαση των αερολυμάτων εκτός από την θεικά σωματίδια συνεισφέρουν ο σωματιδιακός οργανικός άνθρακας, η σκόνη και τα αδρά σωματίδια, ενώ αναφέρθηκε και ο σημαντικός ρόλος της υγρασίας. Η συμμετοχή τους στην ακτινοβολία η οποία σκεδάζεται εκτιμάται από την σχέση:

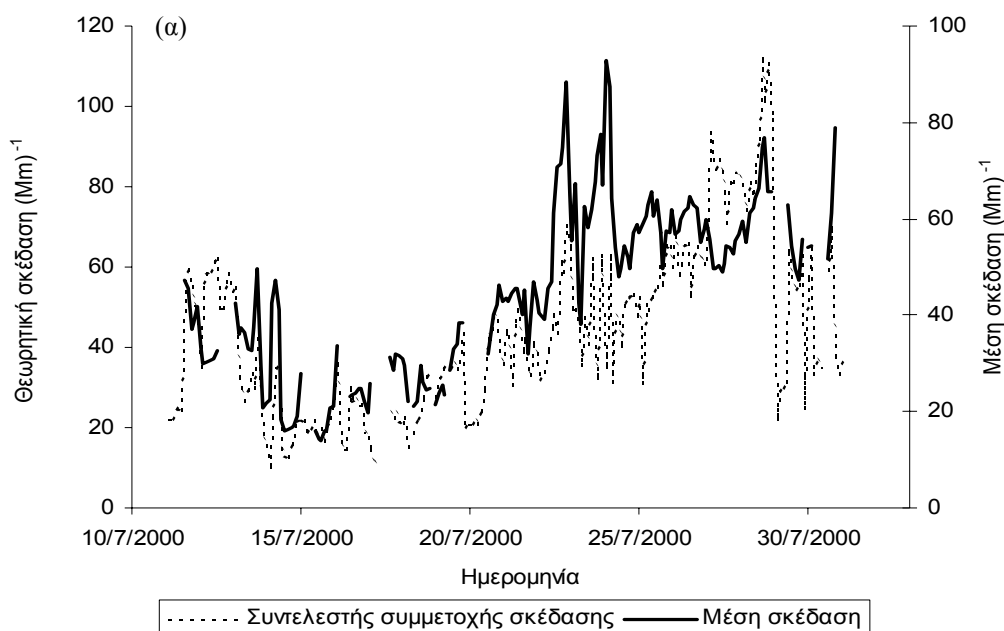
$$\text{Θερμητική σκέδαση} = 3 \times F(RH) \times [nss - SO_4^{2-}] + 4 \times [POM] + [Dust] + 0.3 \times 0.5 \times [CoarseMode]$$

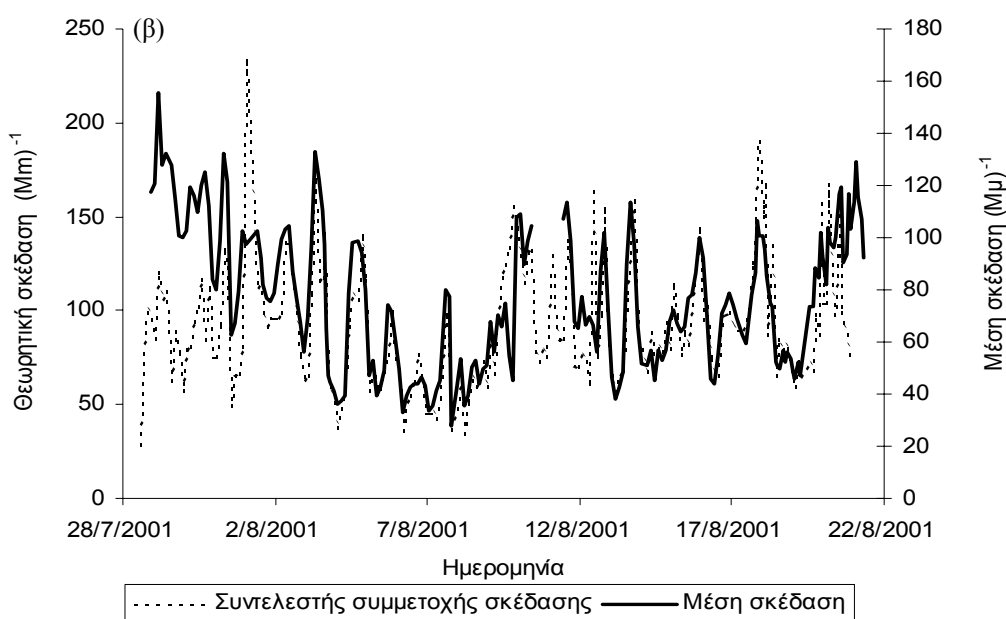
$$F(RH) = -0.18614 + 0.992118 \left[ \frac{1}{(1 - RH)} \right]$$

όπου η παράμετρος F(RH) εκφράζει την επίδραση της υγρασίας,  $nss - SO_4^{2-}$  είναι η συγκέντρωση των θεικών ιόντων μη θαλάσσιας προέλευσης, POM ο σωματιδιακός

οργανικός άνθρακας όπως εκφράζεται ως συνάρτηση του στοιχειακού άνθρακα ( $POM = 1.7 \times OC = 1.7 \times 4 \times BC$ ) [Sciare et al., 2002], Dust η συμβολή της σκόνης και Coarse Mode το σύνολο των αδρών σωματιδίων. Όλες οι ποσότητες σωματιδιακής ύλης εκφράζονται σε  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Η συμμετοχή της σκόνης εκτιμάται λαμβάνοντας υπόψη το ασβέστιο ως το 7.7% της σκόνης και το κλάσμα των αδρών σωματιδίων ως το 55% της ολικής μάζας [Bardouki et al., 2003]. Εξαίρεση αποτελεί η περίοδος του προγράμματος ELCID, όπου η σκόνη υπολογίζεται θεωρώντας ότι το αργίλιο, για το οποίο διατίθενται δεδομένα για αυτή την περίοδο, ανέρχεται στο 7.7% της σκόνης. Την περίοδο αυτή μελέτες της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης με κρουστικούς διαχωριστές παρέχουν δεδομένα για το αδρό κλάσμα της σωματιδιακής ύλης.

Η θεωρητική σκέδαση σε μονάδες  $(\text{Mm})^{-1}$ , υπολογίζεται για κάθε περίοδο και συσχετίζεται με την μέση σκέδαση για κάθε περίπτωση (Εικόνα 4-22). Στην περίπτωση της περιόδου 11-30/7/2000 (ELCID) παρατηρείται παράλληλη μεταβολή των δυο παραμέτρων με αποκλίσεις στις 11-12/7/2000 και 27-30/7/2000. Κατά την διάρκεια αυτών των περιόδων η περιοχή της Φινοκαλιάς επηρεάζεται από αέριες μάζες νότιας προέλευσης. Στην περίπτωση του προγράμματος MINOS αποκλίσεις παρατηρούνται κατά τις περιόδους 28-31/7/2001 και 20-21/8/2001, οπότε και επικρατούν αέριες μάζες βόρειας προέλευσης.





**Εικόνα 4-22.** Συγκριτική παρουσίαση του συντελεστή συσχέτισης σκέδασης με την μέση σκέδαση για τις περιόδους (α) 11-30/7/2000 και (β) 28/7-21/8/2001.

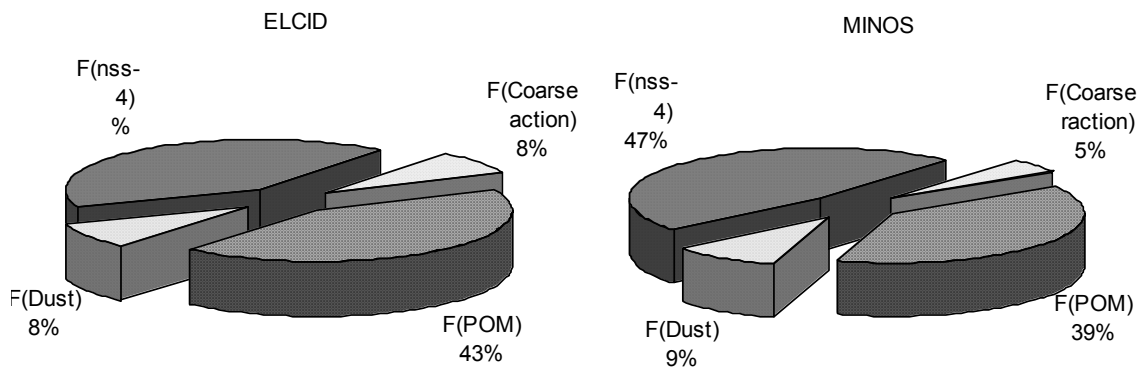
Η συσχέτιση της θεωρητικής σκέδασης με την πειραματική αποδεικνύεται και από την γραμμική τους συσχέτιση (Πίνακας 4-9). Από την κλίση α φαίνεται ότι για το ELCID και το MINOS, εκτός των περιόδων που σημειώθηκαν επεισόδια σκόνης το θεωρητικό μοντέλλο αποδίδει σημαντικό ποσοστό της σκέδασης.

**Πίνακας 4-9.** Γραμμική συσχέτιση του Bscat με την μέση σκέδαση για κάθε περίοδο δειγματοληψίας.

Περίοδος	$\alpha$	$R^2$
ELCID	0,98	0,72
MINOS	0,72	0,81

Για αυτές τις περιόδους κάθε παράγοντας μάζας συμμετέχει με διαφορετικό ποσοστό στον συντελεστή συμμετοχής σκέδασης (Εικόνα 4-23). Για τις εντατικές δειγματοληψίες ELCID και MINOS τα μη θαλάσσια θειικά ιόντα και ο σωματιδιακός οργανικός άνθρακας ανέρχονται στο 84% και 86% του συντελεστή συμμετοχής

σκέδασης, ενώ το υπόλοιπο ποσοστό αποτελείται από σκόνη και αδρά σωματίδια (16% και 14%).



**Εικόνα 4-23.** Συμμετοχή κάθε παράγοντα μάζας στον συντελεστή συμμετοχής σκέδασης για τις περιόδους (α) 13-26/7/2000 και (β) 1-19/8/200.

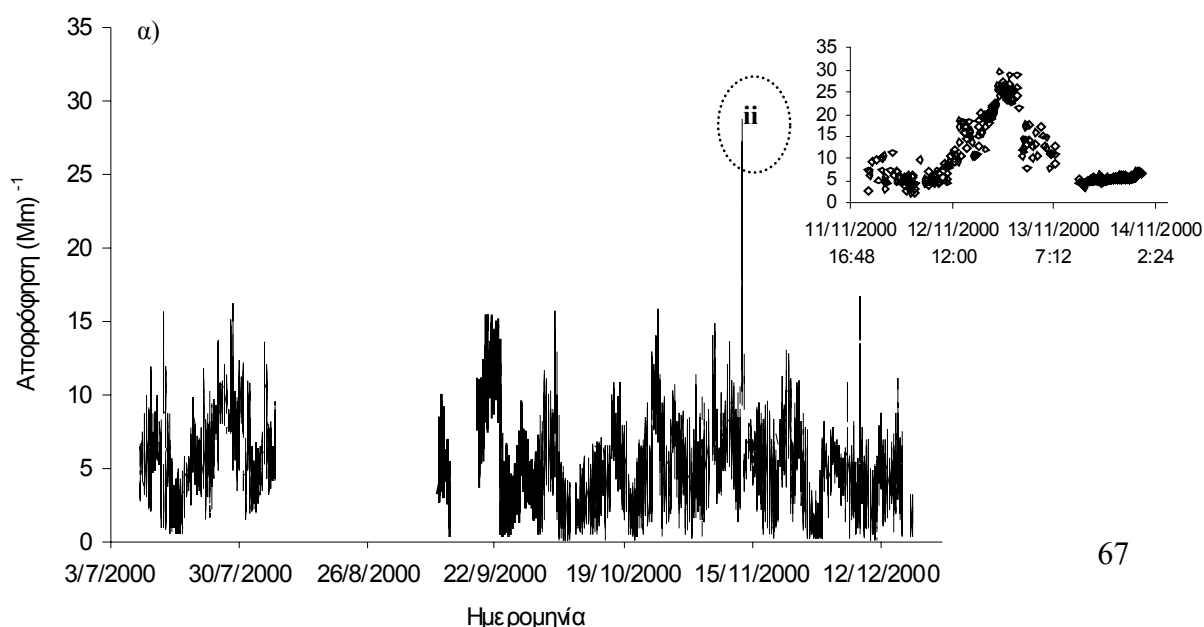


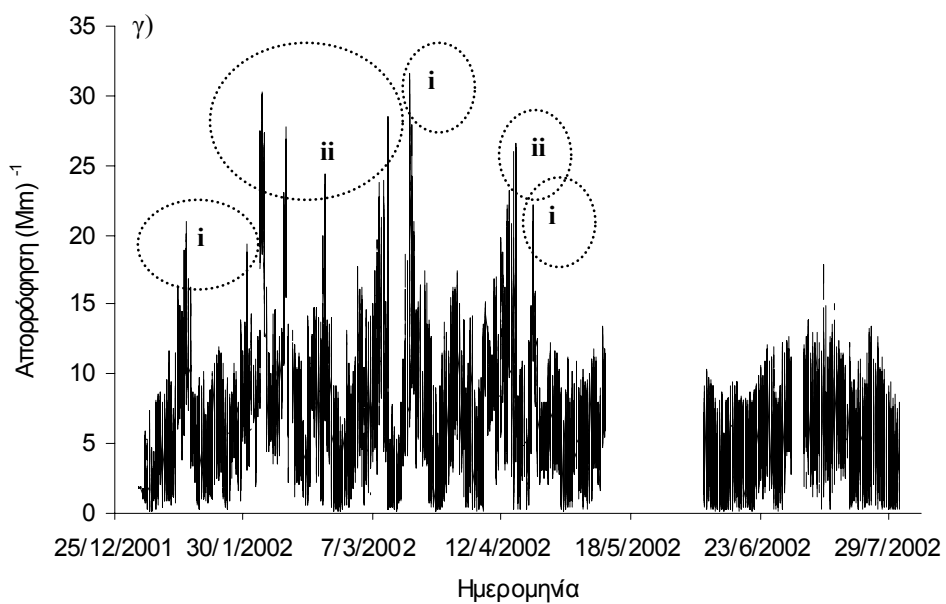
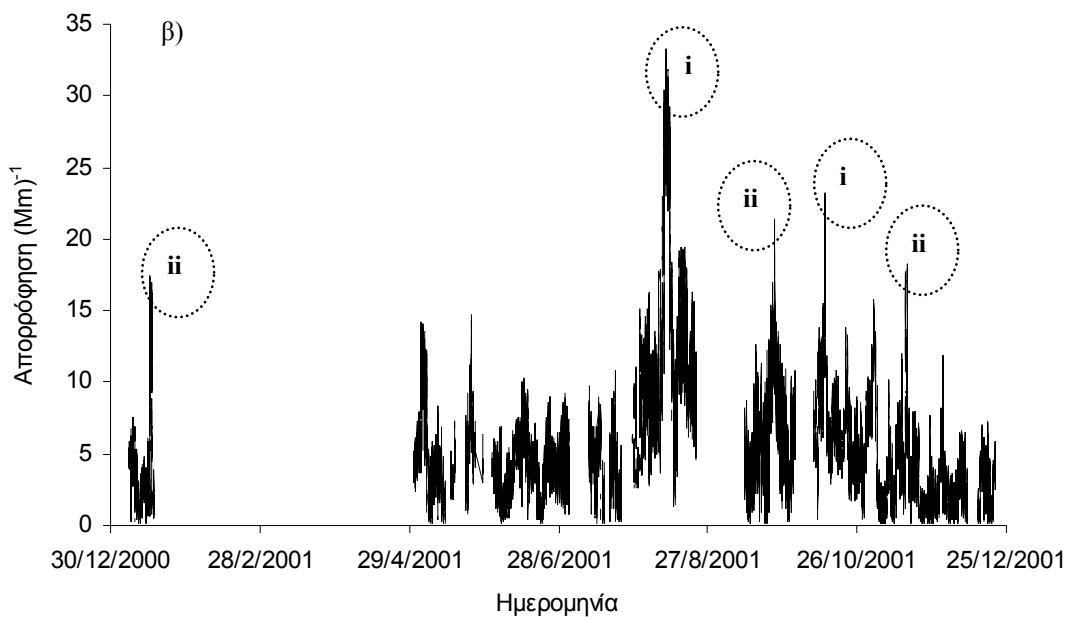
### 4.3 Απορρόφηση των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων.

Η ικανότητα ορισμένων σωματιδίων να απορροφούν αντενεργεί στην φύση τους να σκεδάζουν την ακτινοβολία. Στην περίπτωση της απορρόφησης η ενέργεια που απορροφάται μετατρέπεται σε θερμότητα, με άμεση συνέπεια την θέρμανση του επιφανειακού στρώματος. Όσο αφορά την σωματιδιακή φάση ο στοιχειακός άνθρακας είναι το κύριο είδος, το οποίο απορροφά. Η ικανότητά του να απορροφά οφείλεται στον μεγάλο αριθμό ηλεκτρονίων των εξαμελών ανθρακικών δακτυλίων που διαθέτει. Η ευκινησία τους επιτρέπει την απορρόφηση φωτονίων, όμως επειδή δεν μπορούν να μεταβούν σε πολλές ενεργειακές καταστάσεις επιδεικνύουν μια μέτρια αντίσταση. Το αποτέλεσμα είναι ότι τα ηλεκτρόνια είναι αρκετά ευκίνητα για να αποκριθούν στην ενέργεια, αλλά αντιστέκονται αρκετά ώστε να διασκορπίσουν την προσπίπτουσα ακτινοβολία και να την απορροφήσουν αποτελεσματικά.

#### 4.3.1 Μελέτη της απορρόφησης αερολυμάτων στην περιοχή της Φινοκαλιάς.

Παράλληλα με την μελέτη της σκέδασης για τις χρονικές περιόδους που προαναφέρθηκαν συγκεντρώθηκαν δεδομένα για τα επίπεδα του στοιχειακού άνθρακα. Η απορρόφηση εξάγεται από τον πολλαπλασιασμό της συγκέντρωσης του στοιχειακού άνθρακα, που δίνεται σε  $\text{ng/m}^3$ , με την ενεργό διατομή του στοιχειακού άνθρακα. Για το αιθαλόμετρο αυτή η τιμή ισούται με  $19\text{m}^2/\text{g}$ , ενώ οι τιμές που διαθέτει το PSAP πολλαπλασιάζονται με  $10\text{m}^2/\text{g}$ . Στην εικόνα 4-24 παρουσιάζεται η διακύμανση της απορρόφησης για τις περιόδους 9/7/2000-18/12/2000, 6/1/2001-18/12/2001 και 1/1/2002-31/7/2002.





**Εικόνα 4-24.** Διακύμανση της απορρόφησης για τις περιόδους (α) 9/7/2000-18/12/2000, (β) 6/1/2001-18/12/2001 και (γ) 1/1/2002-31/7/2002.

Η απορρόφηση κυμαίνεται από  $0.1 \text{ Mm}^{-1}$  ως  $33 \text{ Mm}^{-1}$  (Πίνακας 4-10) με μέση τιμή στα  $6 \text{ Mm}^{-1}$ . Εξαίρεση αποτελεί ο Ιούλιος του 2001 κατά την διάρκεια του προγράμματος MINOS, οπότε το μέσο επίπεδο της απορρόφησης σχεδόν διπλασιάζεται και προσεγγίζει τα  $11(\text{Mm})^{-1}$ . Οι υψηλές τιμές απορρόφησης διακρίνονται σε δυο ομάδες. Η πρώτη, στην εικόνα 4-24 συμβολίζεται με i,

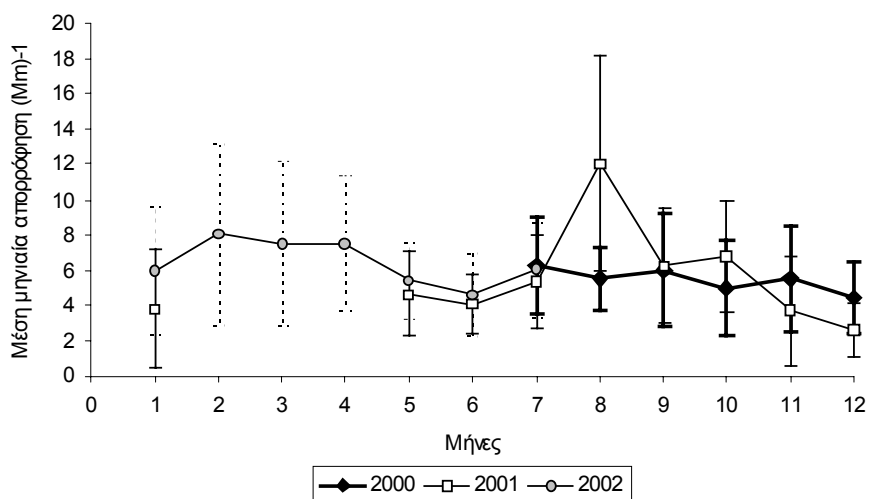
αναφέρεται σε αέριες μάζες βόρειας προέλευσης και η δεύτερη, ii, σε αέριες μάζες νότιας προέλευσης. Με δεδομένο ότι ο στοιχειακός άνθρακας είναι ρύπος ανθρωπογενούς προέλευσης, αναμένονται υψηλές τιμές απορρόφησης κάτω από την επίδραση αέριων μαζών Β/ΒΔ προέλευσης. Σε αυτή την περίπτωση κατατάσσεται η ομάδα i, λόγω παρουσίας αερίων μαζών βόρειας προέλευσης, πλούσιες σε στοιχειακό άνθρακα λόγω διόδου αυτών πάνω από περιοχές οι οποίες χαρακτηρίζονται από καύσεις ορυκτών και βιομάζας. Όμως οι υψηλές τιμές απορρόφησης της ομάδας ii οφείλονται σε αέριες μάζες νότιας προέλευσης. Σε αυτές τις περιπτώσεις η απορρόφηση δεν οφείλεται στον στοιχειακό άνθρακα αλλά στο περιεχόμενο της σκόνης σε αιματίτη, ο οποίος επίσης απορροφά στο ορατό. Αναφέρονται περιπτώσεις μεταφοράς σκόνης από την Σαχάρα ακόμα και σε περιοχές της Ιρλανδίας [Jennings et al., 1996]. Γενικά τα αερολύματα χαρακτηρίζονται από ιδιαίτερα χαμηλό περιεχόμενο σε αιματίτη. Εξαιρέση αποτελούν τα αερολύματα σκόνης, όπου ο αιματίτης συνιστά σημαντικό κλάσμα της μάζας τους και κατά συνέπεια συμβάλλει σημαντικά στην απορρόφηση της ακτινοβολίας [Bohren and Huffman, 1983; Pinnick et al., 1993].

**Πίνακας 4-10.** Στατιστική ανάλυση της απορρόφησης αερολυμάτων για κάθε περίοδο δειγματοληψίας. Οι τιμές δίνονται σε  $(\text{Mm})^{-1}$ .

<b>Απορρόφηση αερολύματος (<math>\text{Mm}^{-1}</math>)</b>	<b>2000</b>	<b>ELCID 2001</b>	<b>MINOS</b>	<b>2002</b>	
<b>Ελάχιστη τιμή</b>	0.2	0.4	0.2	1.3	0.1
<b>Μέγιστη τιμή</b>	29.5	16.2	33.3	33.3	31.7
<b>Μέση τιμή</b>	5.4	6.1	5.6	11.2	6.7
<b>Τυπική απόκλιση</b>	2.8	2.6	4.3	6.0	4.0

Αποσκοπώντας στην μελέτη του ετήσιου κύκλου μεταβολής της απορρόφησης γίνεται σύγκριση των μέσων μηνιαίων τιμών των κοινών περιόδων κατά την διάρκεια των τριών ετών (εικόνα 4-25, πίνακας 4-11). Το 2000 η απορρόφηση κατά τους μήνες Ιούλιο-Δεκέμβριο κυμαίνεται στα  $5 (\text{Mm})^{-1}$  χωρίς έντονες διακυμάνσεις με την πάροδο του χρόνου. Αντίθετα ενώ η μέση απορρόφηση δεν μεταβάλλεται σημαντικά το 2001, παρατηρείται ιδιαίτερα αυξημένη απορρόφηση τον Αύγουστο λόγω καύσης βιομάζας στην περιοχή. Όσο αφορά το 2002 οι χειμερινές τιμές απορρόφησης, περίπου  $7 (\text{Mm})^{-1}$ , παρουσιάζονται αυξημένες σε σχέση με τις καλοκαιρινές,  $5.5 (\text{Mm})^{-1}$ , λόγω των περισσότερων καύσεων ορυκτών κατά την διάρκεια του χειμώνα. Κοινές τιμές και για τα τρία έτη διατίθενται μόνο για

τον μήνα Ιούλιο, περίοδο που η απορρόφηση κυμαίνεται στα  $6 \text{ (Mm)}^{-1}$  για το 2000 και 2002, ενώ το 2001 είναι ελάχιστα χαμηλότερη της τάξης των  $5.5 \text{ (Mm)}^{-1}$ . Η απορρόφηση δεν επιδεικνύει εποχιακότητα γεγονός που αποδίδεται στην ύπαρξη καύσεων κατά την διάρκεια τόσο του χειμώνα όσο και του καλοκαιριού. Ακόμα και τις μεταβατικές περιόδους της άνοιξης και του φθινοπώρου παρατηρούνται επεισόδια μεταφοράς σκόνης, τα οποία διατηρούν υψηλή την απορρόφηση. Ως αποτέλεσμα δεν παρατηρείται μεταβολή στο επίπεδο της απορρόφησης κατά την διάρκεια του έτους.

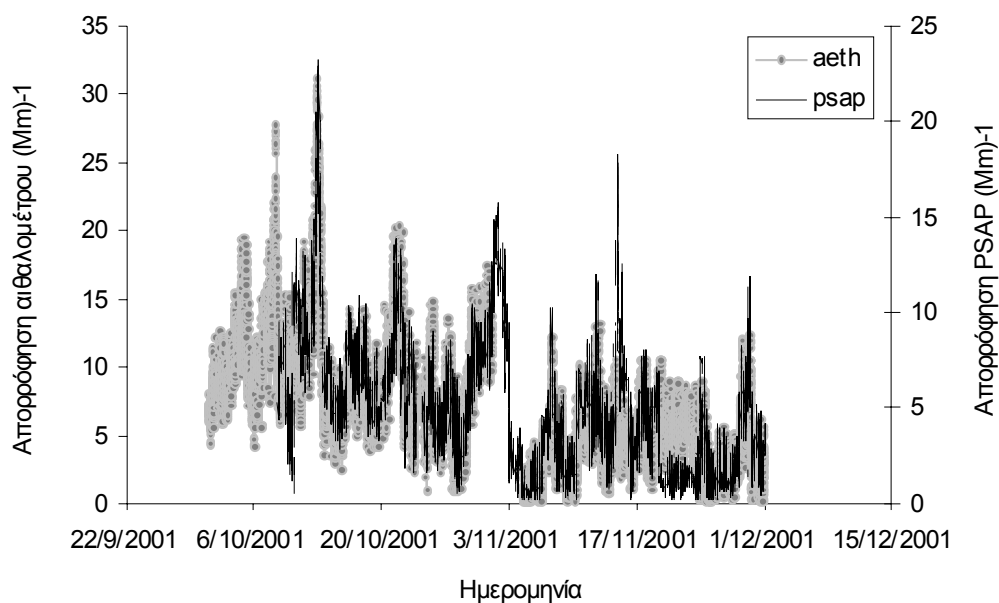


Εικόνα 4-25. Μέση μηνιαία σύγκριση της απορρόφησης κατά τα έτη 2000-2002.

Πίνακας 4-11. Μέσες μηνιαίες τιμές απορρόφησης. Οι τιμές δίνονται σε  $(\text{Mm})^{-1}$ .

Έτος / Μήνες	2000		2001		2002	
	Μέση τιμή	Τυπική απόκλιση	Μέση τιμή	Τυπική απόκλιση	Μέση τιμή	Τυπική απόκλιση
Ιανουάριος (1)			3.8	3.4	6.0	3.6
Φεβρουάριος (2)					8.0	5.2
Μάρτιος (3)					7.5	4.7
Απρίλιος (4)					7.5	3.9
Μάιος (5)			4.7	2.4	5.4	2.2
Ιούνιος (6)			4.1	1.7	4.6	2.4
Ιούλιος (7)	6.3	2.8	5.3	2.6	6.0	2.7
Αύγουστος (8)	5.6	1.8	12.1	6.1		
Σεπτέμβριος (9)	6.0	3.2	6.3	3.2		
Οκτώβριος (10)	5.0	2.7	6.8	3.2		
Νοέμβριος (11)	5.5	3.0	3.7	3.1		
Δεκέμβριος (12)	4.5	2.0	2.6	1.6		

Κατά το διάστημα Οκτώβριος-Νοέμβριος 2001 διατίθενται δεδομένα απορρόφησης τόσο από αιθαλόμετρο όσο και από PSAP. Στην εικόνα 4-26 παρατίθεται η σύγκριση των δυο οργάνων, όπου και αποδεικνύεται η καλή συσχέτιση αυτών.



**Εικόνα 4-26.** Μέση ημερήσια σύγκριση της απορρόφησης όπως προκύπτει από μετρήσεις αιθαλομέτρου και PSAP για το διάστημα 10-11/2001.

#### 4.4 Ενεργειακό ισοζύγιο.

Σε αυτό το τμήμα δίνεται έμφαση στην άμεση επίδραση των αερολυμάτων στο ισοζύγιο ακτινοβολίας. Από αυτή ανακύπτουν δε σε σημαντικό βαθμό οι αβεβαιότητες της κλιματικής πρόβλεψης. Οι εκτιμήσεις της επίδρασης των αερολυμάτων κυμαίνονται στα  $-0.4$  ως  $-2.0 \text{ Wm}^{-2}$  [Houghton, 2001]. Καθώς όμως τα αερολύματα κατανέμονται ανομοιόμορφα σε παγκόσμια κλίμακα, επηρεάζουν διαφορετικά κάθε περιοχή. Εκτός όμως από την γεωγραφική διαφοροποίηση παρατηρείται και μεταβολή ως προς το ύψος από την επιφάνεια της γης [Ramanathan et al., 2001b]. Όσο αφορά την περιοχή της Ανατολικής και Κεντρικής Μεσογείου, οι καλοκαιρινοί μήνες προσφέρονται για μελέτη των επιδράσεων των ανθρωπογενών αερολυμάτων στο ενεργειακό ισοζύγιο. Σε αυτό συνεισφέρει η ηλιοφάνεια και η χαμηλή νεφοκάλυψη που παρατηρείται αυτή την εποχή, με άμεσο αποτέλεσμα την ευαισθησία της περιοχής σε μεταφερόμενα φορτία ρύπων. Επιπλέον αρκετές μελέτες αποδεικνύουν ότι η επίδραση των αερολυμάτων στην ακτινοβολία στην περιοχή της Μεσογείου συγκαταλέγεται στις υψηλότερες σε παγκόσμια κλίμακα [Haywood et al., 2000; Andreae et al., 2002].

Η αρνητική επίδραση των αερολυμάτων στο δίκτυο ακτινοβολίας και η συνεπαγόμενη θέρμανση της τροπόσφαιρας συνεπάγεται σημαντικές αναδράσεις. Μεγάλη μείωση της ηλιακής ακτινοβολίας που απορροφάται στην επιφάνεια της γης μπορεί να επηρεάσει την επιφανειακή εξάτμιση [Ramanathan et al., 2001b], την σταθερότητα του κατώτερου στρώματος της ατμόσφαιρας [Podgorny et al., 2000; Vogelmann et al., 2001], ενώ συνεισφέρει στην καταστολή της μεταφοράς λόγω της θέρμανσης που προκαλείται από την απορρόφηση της αιθάλης. Επίσης συνεπάγεται μείωση της νεφοκάλυψης και της βροχόπτωσης, όπως παρατηρήθηκε τις τελευταίες δεκαετίες [Long et al., 2000].

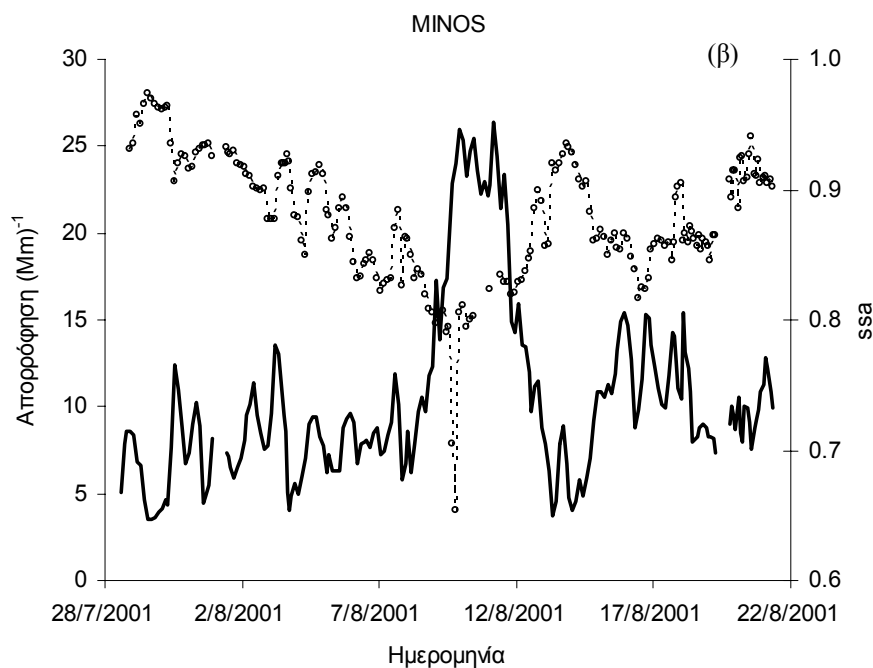
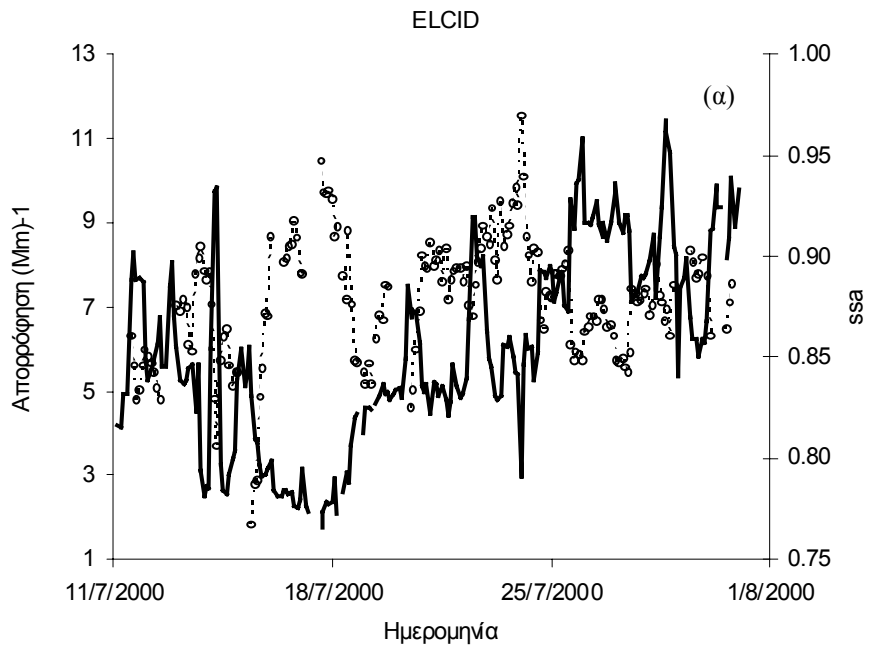
##### 4.4.1 Υπολογισμός της ανακλαστικότητας των αερολυμάτων ( $\omega$ ή $ssa$ ).

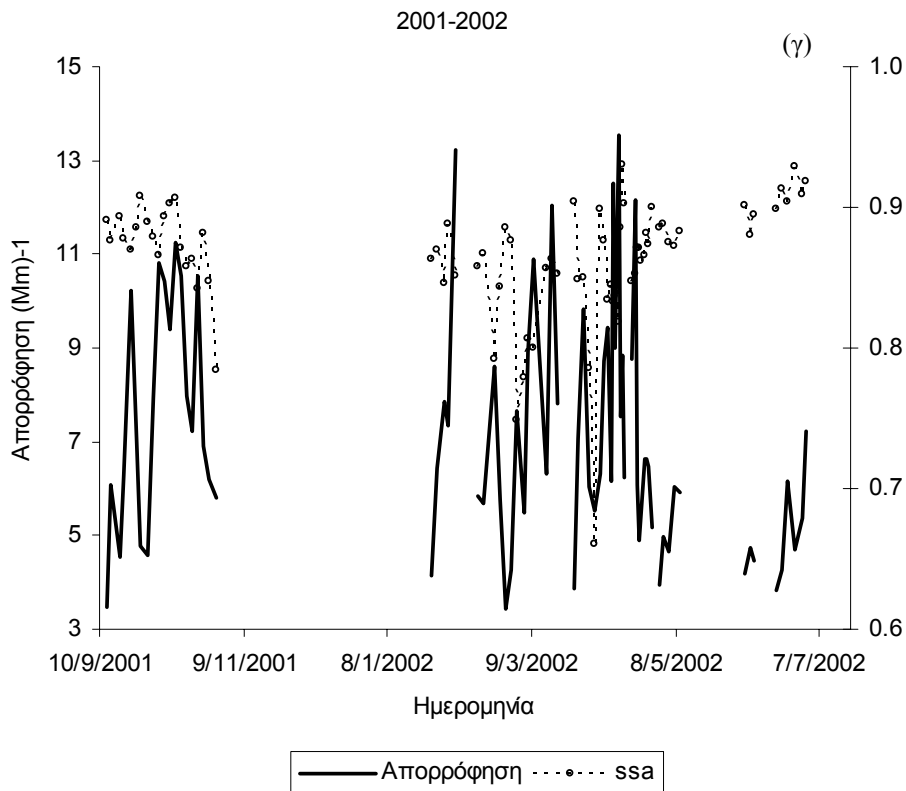
Η ανακλαστικότητα των αερολυμάτων ( $ssa$  ή  $\omega$ ), αποτελεί βασική παράμετρο εκ της οποίας εξάγονται εκτιμήσεις για την άμεση επίδραση των αερολυμάτων στο ενεργειακό ισοζύγιο (radiative forcing), σε τοπική κλίμακα. Πρόκειται για το ποσοστό της ακτινοβολίας, το οποίο σκεδάζεται, ως προς την ολική εξασθένιση της

ακτινοβολίας και προσδιορίζει την υπεριώδη ακτινοβολία που αποστέλλει πίσω η επιφάνεια της γης. Ποσοτική έκφρασή του αποτελεί η σχέση:

$$\omega = \frac{\sigma_{sp}}{\sigma_{sp} + \sigma_{ap}}$$

Για κάθε περίοδο δειγματοληψίας υπολογίζεται το ssa και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην εικόνα 4-27 συγκριτικά με την απορρόφηση.





**Εικόνα 4-27.** Συγκριτική παρουσίαση του  $\omega$  με την απορρόφηση για τις περιόδους (α) 11-30/7/2000, (β) 28/7/2001-22/8/2001 και (γ) 10/9/2001-2/7/2002.

Το ssa κυμαίνεται από 0.65 ως 0.995, με μέση τιμή 0.87 (Πίνακας 4-12). Χαρακτηριστικό είναι ότι δεν παρατηρούνται ιδιαίτερες διακυμάνσεις μεταξύ των διαφορετικών περιόδων. Όμως σε κάθε περίπτωση η αύξηση της απορρόφησης συνεπάγεται μείωση της ανακλαστικότητας λόγω του στοιχειακού άνθρακα. Έτσι οι ιδιαίτερα χαμηλές τιμές που παρατηρούνται στις 14-15/7/2000 οφείλονται σε καύσεις [Sciare et al., 2003]. Το διάστημα 10-20/7/2000 σημειώθηκε εκτεταμένη καύση βιομάζας στον Ηπειρωτικό Ελλαδικό χώρο. Οι βόρειοι άνεμοι που επικρατούν την ίδια περίοδο στην Φιννοκαλία μεταφέρουν σημαντική ποσότητα στοιχειακού άνθρακα από αυτές τις περιοχές, με άμεσο αποτέλεσμα υψηλή απορρόφηση και μείωση στην τιμή του ssa. Χαρακτηριστική είναι η περίοδος 8-12/8/2001, οπότε και λόγω πυρκαγιών στην περιοχή της Ελλάδας, Τουρκίας και Ουκρανίας παρατηρείται έντονη απορρόφηση λόγω μεταφοράς ρύπων στοιχειακού άνθρακα και συνεπώς μείωση του ssa ως και 0.653.



**Πίνακας 4-12.** Στατιστική ανάλυση του single scattering albedo για κάθε περίοδο δειγματοληψίας.

<b>Single Scattering Albedo</b>	<i>ELCID</i>	<i>MINOS</i>	<i>2001</i>	<i>2002</i>
<b>Ελάχιστη τιμή</b>	0.768	0.653	0.784	0.660
<b>Μέγιστη τιμή</b>	0.969	0.973	0.908	0.931
<b>Μέση τιμή</b>	0.878	0.879	0.874	0.864
<b>Τυπική απόκλιση</b>	0.030	0.048	0.028	0.046

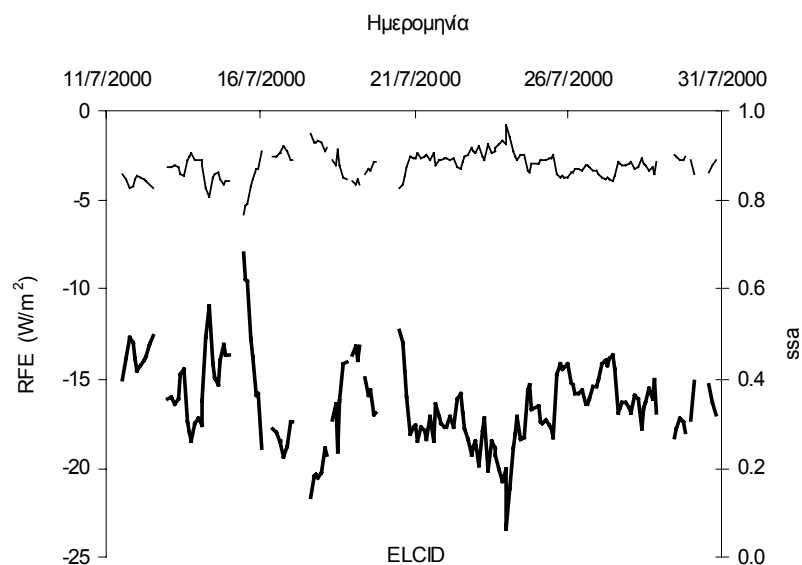
Στην εικόνα 2-2 παρουσιάστηκε η επίδραση της ανακλαστικότητας στο κλίμα διάφορων περιοχών του Β. Ημισφαιρίου [Ramanathan et al., 2001]. Διακρίνεται ένα μεταβατικό εύρος τιμών για το ssa από 0.90 ως 0.95 όπου η κλιματική επίδραση είναι αβέβαιη. Για τιμές  $ssa > 0.95$  η κλιματική διαταραχή είναι αρνητική με άμεσο αποτέλεσμα την ψύξη της ατμόσφαιρας. Αντίθετα για τιμές  $ssa < 0.90$  η θετική κλιματική διαταραχή συνεπάγεται θέρμανση της ατμόσφαιρας. Συνεπώς για την περιοχή της Φινοκαλιάς με  $ssa = 0.87$  αναμένεται θέρμανση της ατμόσφαιρας. Στην περίπτωση που η περιοχή της Φινοκαλιάς επηρεάζεται από αέριες μάζες βόρειας προέλευσης, όπως παρουσιάζονται στην εικόνα 4-24, η ανακλαστικότητα δεν ξεπερνά το μέσο επίπεδο του 0.87, με αποτέλεσμα την θέρμανση της ατμόσφαιρας σε αυτές τις περιπτώσεις. Εξάιρεση αποτελούν οι περίοδοι 24/7/2000 και 29/7/2001 που η ανακλαστικότητα προσεγγίζει την τιμή 0.97, η οποία επιδεικνύει ψύξη της ατμόσφαιρας σύμφωνα με το διάγραμμα 2-2. Όσο αφορά την επίδραση δυτικών και νότιων ανέμων και στις δυο περιπτώσεις η τιμή της ανακλαστικότητας κυμαίνεται στα 0.92 και 0.93 αντίστοιχα, τιμές που εμπίπτουν στην μεταβατική περιοχή της αβέβαιης κλιματικής επίδρασης.

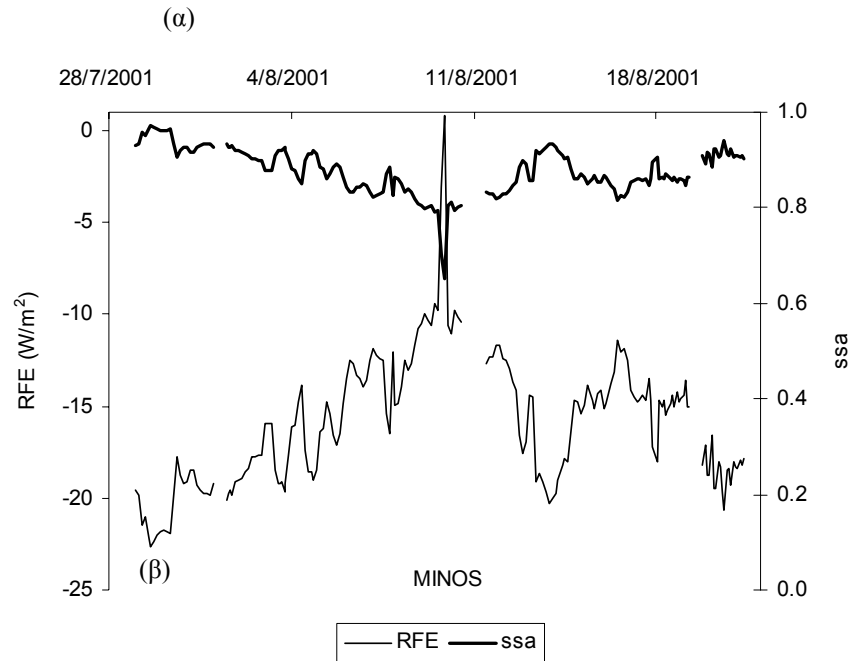
#### 4.4.2 Εκτίμηση της επίδρασης των αερολυμάτων στο ενεργειακό ισοζύγιο (RFE).

Η ικανότητα ενεργειακής μεταβολής (RFE) στην κορυφή της ατμόσφαιρας (TOA) αποτελεί μέτρο για την εκτίμηση της επίδρασης των ανθρωπογενών αερολυμάτων στο ενεργειακό ισοζύγιο της υπό μελέτη περιοχής. Το RFE εκφράζει το ποσό της ενεργειακής μεταβολής που αντιστοιχεί στην αύξηση του οπτικού πάχους κατά μια μονάδα. Ποσοτική έκφραση αυτού αποτελεί η εξίσωση που δίνει ο Anderson [1999], στηριγμένη σε αναλύσεις των Haywood και Shine [1995]:

$$RFE = S \cdot D(1 - A_C)T^2(1 - R_S)^2 \left[ 2R_S \frac{1 - \omega}{(1 - R_S)^2} - \beta(b)\omega \right]$$

όπου το RFE και η σταθερά S της ηλιακής ακτινοβολίας έχουν μονάδες  $Wm^{-2}$ , ( $S=1370 Wm^{-2}$ ), D είναι το ποσοστό ηλιοφάνειας, T η διαπερατότητα της ατμόσφαιρας (0.76),  $A_C$  το ποσοστό της νεφοκάλυψης,  $R_S$  η επιφανειακή ανακλαστικότητα που ποικίλει από 0.07 στον ωκεανό ως 0.35 στην έρημο. Το ποσοστό της σκέδασης προς τα πάνω  $\beta(b)$  εξάγεται από τον ρυθμό οπισοσκέδασης b, χρησιμοποιώντας το πολυώνυμο  $\beta(b)=0.082+1.85 b-2.97b^2$ , το οποίο προσεγγίζει καλά την συνάρτηση φάσης Heyney-Greenstein [Anderson et all, 1999]. Δεδομένα οπισοσκέδασης διατίθενται μόνο για την περίοδο του ELCID. Στις υπόλοιπες περιπτώσεις η οπισοσκέδαση εκτιμάται ως το 15% της σκέδασης, όπως και στην περίπτωση του ELCID. Ως  $\omega$  προσδιορίζεται η ανακλαστικότητα. Τα αποτελέσματα του RFE για κάθε περίοδο παρουσιάζονται στην εικόνα 4-28 και συνοψίζονται στον πίνακα 4-13 για όλες τις εποχές.





**Εικόνα 4-28.** Συγκριτική παρουσίαση του RFE και SSA κατά τις περιόδους (α) 11-30/7/2000 και (β) 28/7/2001-22/8/2001.

Η γενική τάση μεταβολής του RFE είναι αντίθετη ως προς της ανακλαστικότητας, αποδεικνύοντας με αυτό τον τρόπο τον ρόλο του στοιχειακού άνθρακα και της συνεπαγόμενης απορρόφησης. Αυτό αποδεικνύεται στην εικόνα 4-28α όπου παρατηρείται απότομη μετάβαση από την μέγιστη τιμή RFE στις 15/7/2000 σε μια πολύ μικρή μικρότερη στις 17/7/2000. Στις 15/7 οι αέριες μάζες βόρειας προέλευσης μεταφέρουν σημαντικές ποσότητες στοιχειακού άνθρακα από την Ηπειρωτική Ελλάδα, με αποτέλεσμα μεγάλη τιμή RFE. Μόλις δυο μέρες μετά οι αέριες μάζες έχουν δυτική προέλευση, το περιεχόμενο σε στοιχειακό άνθρακα είναι ιδιαίτερα χαμηλό, οπότε και το RFE λαμβάνει πολύ μικρή τιμή. Επίσης την περίοδο 6-12/8/2001, που χαρακτηρίζεται από έντονη καύση βιομάζας, η απορρόφηση του στοιχειακού άνθρακα προκαλεί μείωση στην ανακλαστικότητα της τάξης του 25%. Ταυτόχρονα η επίδραση των αερολυμάτων στην ενέργεια προσεγγίζει την μέγιστη τιμή της για την περίοδο. Οι τιμές RFE κυμαίνονται από  $-25 \text{ W/m}^2$  ως  $0.8 \text{ W/m}^2$  (Πίνακας 4-13) και διακρίνεται μια έντονη εποχικότητα. Οι καλοκαιρινές (EL CID-MINOS) μέσες τιμές RFE κυμαίνονται στα  $-16 \text{ W/m}^2$ , το φθινόπωρο (2001) ανέρχεται στα  $-9 \text{ W/m}^2$ , τον χειμώνα συνεχίζεται η ανοδική τάση ως τα  $-3 \text{ W/m}^2$  και έπειτα την άνοιξη αρχίζει η πτωτική τάση ως τα  $-5 \text{ W/m}^2$  ώσπου το καλοκαίρι προσεγγίζει τα  $-19 \text{ W/m}^2$ , τιμή παραπλήσια με των προηγούμενων ετών. Σε γενικές

γραμμές μεγάλες τιμές (απόλυτες τιμές) παρατηρούνται τους ψυχρούς μήνες οι οποίοι χαρακτηρίζονται από καύσεις. Ειδικά για το MINOS η μέση τιμή των  $-16 \text{ W/m}^2$  βρίσκεται σε συμφωνία με την δημοσιευμένη τιμή των  $-17.9 \text{ W/m}^2$  [Markowicz et al., 2002; Lelieveld et al., 2002]. Η μέση παγκόσμια ενεργειακή μεταβολή λόγω των θερμοκηπικών αερίων εκτιμάται στα  $+2.4 \pm 0.2 \text{ W/m}^2$  [Houghton et al., 1996; Shine and Forster, 1999; Chanin, 1996], τιμή πολύ υψηλότερη από την αντίστοιχη των αερολυμάτων.

Πίνακας 4-13. Στατιστική ανάλυση του RFE (σε  $\text{W/m}^2$ ) για κάθε περίοδο δειγματοληψίας.

<i>Εποχές</i>	<i>Χειμώνας</i>	<i>Άνοιξη</i>	<i>Καλοκαίρι</i>			<i>Φθινόπωρο</i>
<b>RFE, <math>\text{W/m}^2</math></b>	<b>2002</b>	<b>2002</b>	<b>2000</b>	<b>2001</b>	<b>2002</b>	<b>2001</b>
<b>Ελάχιστη τιμή</b>	-4.0	-9.8	-23.4	-22.6	-21.9	-13.8
<b>Μέγιστη τιμή</b>	-2.3	0.1	-8.0	0.8	-17.9	-4.1
<b>Μέση τιμή</b>	-3.3	-4.9	-16.4	-16.0	-20.0	-9.2
<b>Τυπική απόκλιση</b>	0.6	2.3	2.3	3.5	1.2	3.0

## 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι οπτικές ιδιότητες των αερολυμάτων, τόσο η σκέδαση όσο και η απορρόφηση ακτινοβολίας, καθορίζουν σε σημαντικό βαθμό την θέρμανση και / ή ψύξη της ατμόσφαιρας. Στην συγκεκριμένη εργασία μελετήθηκαν οι οπτικές ιδιότητες των αερολυμάτων, φυσικής και ανθρωπογενούς προέλευσης, σε δυο περιοχές της Ανατολικής Μεσογείου. Η μελέτη στην Ελλάδα έγινε για την παράκτια και απομακρυσμένη περιοχή της Φινοκαλιάς, ενώ το Erdemli, όπου γίνεται η αντίστοιχη μελέτη για την Τουρκία, γειτνιάζει με ξηρές εκτάσεις. Η μελετώμενη περιοχή παρουσιάζει ιδιαίτερα σημασία για μελέτες αυτού του είδους, καθώς αποτελεί κομβικό σημείο επηρεαζόμενο από αέριες μάζες νότιας (επίδραση Σαχάρας), δυτικής (θαλάσσια σωματίδια) και βόρειας / βορειοδυτικής (επίδραση ρύπων βιομηχανικών χωρών) προέλευσης.

Στην περιοχή της Φινοκαλιάς η ιοντική σύσταση ανέρχεται στο 50% της ολικής μάζας των αερολυμάτων, με τα θεϊκά ιόντα να αντιπροσωπεύουν το 65% της μάζας των λεπτών σωματιδίων. Από την άλλη πλευρά σημαντικό είναι το ποσοστό του ασβεστίου, 12%, στο κλάσμα των αδρών σωματιδίων. Το ασβέστιο λόγω της ισοβαρούς αναλογίας του με το αργίλιο, χρησιμοποιήθηκε ως δείκτης σκόνης. Όσο αφορά το Erdemli τα θεϊκά ιόντα παραμένουν το κύριο ιοντικό είδος και μαζί με το ασβέστιο ανέρχονται στο 40-50% της ιοντικής μάζας, όπως και στην περίπτωση της Φινοκαλιάς.

Στην Φινοκαλιά παρατηρήθηκε εποχικότητα στην σκέδαση, με τις μεγαλύτερες τιμές να παρατηρούνται τους θερμούς μήνες και τις περιόδους που χαρακτηρίζονται από μεταφορά σκόνης, αποδεικνύοντας τον σημαντικό της ρόλο. Η μέση σκέδαση, περίπου  $50 \text{ Mm}^{-1}$ , είναι συγκρίσιμη με βιβλιογραφικές τιμές για την περιοχή της Β. Ελλάδας. Η μέση σκέδαση στο Erdemli,  $90 \text{ Mm}^{-1}$ , είναι παραπλήσια με τα επίπεδα που χαρακτήριζαν την περιοχή του Ισραήλ,  $87 \text{ Mm}^{-1}$ . Όμως λόγω της γειτνίασης της περιοχής με ξηρές και άνυδρες περιοχές, τα επίπεδα σκόνης δεν μεταβάλλονται σημαντικά, με αποτέλεσμα να μην παρατηρείται έντονη εποχιακή μεταβολή της σκέδασης.

Εκτός όμως από την σκόνη, σημαντικός παράγοντας για την μεταβολή της σκέδασης αποδεικνύεται και η υγρασία. Υψηλά επίπεδα υγρασίας ωθούν τα θεϊκά

σωματίδια σε απορρόφηση της τελευταίας, όταν υπερβαίνει μια οριακή τιμή (DRH). Άμεσο αποτέλεσμα είναι η μη γραμμική αύξηση της σκέδασης.

Τα θεϊκά ιόντα συμβάλλουν επίσης στην σκέδαση και ο ειδικός συντελεστής σκέδασης της ως προς αυτά,  $a_{\text{NSS-SO}_4^{-2} >550}$ , επιδεικνύει έντονη εποχικότητα. Ρυθμιστικός παράγοντας αυτής της συμπεριφοράς είναι κατά πάσα πιθανότητα η υγρασία. Για το σύνολο των λεπτών σωματιδίων, συμπεριλαμβανομένων και των θεϊκών ιόντων, ο ειδικός συντελεστής σκέδασης  $a_{\text{FPM} >550}$  εξαρτάται και από το περιεχόμενο σε σωματιδιακό οργανικό άνθρακα, με αποτέλεσμα η τιμή του να μεταβάλλεται ανάλογα με την χημική σύσταση των αερολυμάτων.

Για τα αδρά σωματίδια δεν παρατηρήθηκε συσχέτιση με την σκέδαση. Παρόλα αυτά η σκόνη, η οποία συγκαταλέγεται στα αδρά σωματίδια, παρουσιάζει συσχέτιση με την σκέδαση. Ιδιόμορφη είναι η μεταβολή του  $a_{\text{Dust} >550}$  με το φορτίο σκόνης. Στην περιοχή της Φινοκαλιάς όταν η σκόνη υπερβαίνει τα  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  παρατηρείται γραμμική σχέση με την σκέδαση. Στο Erdemli τα επίπεδα σκόνης κυμαίνονται από 5 ως  $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Η απόδοση σκέδασης ως προς την σκόνη είναι 200% υψηλότερη από αυτή της Φινοκαλιάς. Διακρίνοντας όμως μόνο τα έντονα επεισόδια σκόνης, το  $a_{\text{Dust} >550}$  προσεγγίζει την τιμή της Φινοκαλιάς. Αυτή η παρατηρούμενη μεταβολή, αποδίδεται στην απορρόφηση  $\text{SO}_2$  στα σωματίδια σκόνης με αποτέλεσμα η αύξηση της σκέδασης να οφείλεται στην συνεπαγόμενη αύξηση του περιεχομένου των σωματιδίων σε νερό και όχι στην σκόνη.

Βασιζόμενοι σε θεωρητικό μοντέλο έγινε δυνατή η εκτίμηση της συνεισφοράς κάθε συστατικού στην συνολική σκέδαση. Έτσι εκτός από τα θεϊκά ιόντα και την σκόνη, στην σκέδαση συμβάλλει ο σωματιδιακός άνθρακας, αλλά και το σύνολο των αδρών σωματιδίων. Κυρίαρχη είναι η συμμετοχή των θεϊκών ιόντων, με ποσοστό 41-47% και της ίδιας τάξης περίπου είναι και του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα, 39-43%. Το ποσοστό συμμετοχής της σκόνης κυμαίνεται στο 8% ενώ μικρότερη, ως και 5%, είναι η συμβολή των αδρών σωματιδίων.

Όσο αφορά την απορρόφηση, αναμένονται υψηλά επίπεδα σε περιπτώσεις επίδρασης αερίων μαζών βόρειας προέλευσης, λόγω μεταφοράς στοιχειακού άνθρακα. Παρόλα αυτά οι αέριες μάζες νότιας προέλευσης, χαρακτηρίζονται από αφθονία σε αιματίτη, μια ένωση που επιδεικνύει έντονη απορρόφηση. Συνεπώς και σε αυτή την περίπτωση παρατηρείται αύξηση απορρόφησης. Αντίθετα από την σκέδαση, στην περιοχή της Φινοκαλιάς δεν παρατηρήθηκε εποχικότητα στην μεταβολή της

απορρόφησης των αερολυμάτων. Οι καύσεις καυσίμων κατά την διάρκεια του χειμώνα και βιομάζας το καλοκαίρι, διατηρούν την απορρόφηση στα ίδια επίπεδα. Κατά τις μεταβατικές περιόδους, άνοιξη και φθινόπωρο, παρατηρούνται επεισόδια μεταφοράς σκόνης από την Αφρική, με αποτέλεσμα υψηλή απορρόφηση λόγω του περιεχομένου της σε αιματίτη.

Παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της απορρόφησης προκαλεί μείωση στην ανακλαστικότητα  $\omega$ . Στην περιοχή της Φινοκαλιάς η μέση ανακλαστικότητα παραμένει σταθερή στην τιμή 0.87 για κάθε μελετώμενη περίοδο, γεγονός που αποδίδει μια αναμενόμενη θετική κλιματική διαταραχή, δηλαδή θέρμανση της ατμόσφαιρας. Η μέση επίδραση των αερολυμάτων στο ενεργειακό ισοζύγιο (RFE) εκτιμήθηκε στα  $-16 \text{ W/m}^2$  κατά την διάρκεια του καλοκαιριού, τιμή παραπλήσια,  $-17.9 \text{ W/m}^2$ , με δημοσιευμένα αποτελέσματα μελετών στην περιοχή. Τους χειμερινούς μήνες το RFE προσεγγίζει τις μέγιστες τιμές ενώ κατά την διάρκεια του καλοκαιριού η τιμή του μειώνεται. Χαρακτηριστικό είναι δε, ότι και εδώ η συμπεριφορά του RFE είναι ανάλογη της απορρόφησης, με αποτέλεσμα να παρατηρείται μεγαλύτερη επίδραση όταν σημειώνονται καύσεις.

## ❧ 6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ❧

- Anderson, T.L, et al, (1996a), Performance characteristics of a high-sensitivity, three-wavelength, total scatter/backscatter, nephelometer, *J. Atmos. Ocean Tech.*, 13, 967-986.
- Anderson, T.L, Covert, D.S., Wheeler, J.D., Harris, J.M., Perry, K. D., Trost, B.E., Jaffe, D.J., and Orgen, J.A., (1999), Aerosol backscatter fraction and single-scattering albedo: Measured values and uncertainties at a coastal station in the Pacific Northwest, *J. Geophys. Res.*, 104, 26793-26807.
- Andreae, M.O., (1995), Climatic effects of changing atmospheric aerosol levels, in *World Survey of Climatology*, vol. 16, *Future Climates of the World*, edited by A. Henderson-Sellers, pp. 341-392, Elsevier Sci., New York.
- Andreae, T.W., Andreae, M.O, Ichoku, C., Maenhaut, W., Cafmeyer, J., Karnieli, A., and Orlovsky, L., (2002), Light scattering by dust and anthropogenic aerosol at a remote site in the Negev desert, Israel, *J. Geophys. Res.*, 107, 10.1029/2001JD900252
- Andres, R.J., and Kasgnoc, A.D., (1998), A time-averaged inventory of subaerial volcanic sulphur emissions, *J. Geophys. Res.*, 103, 25251-25261.
- Bates, T.,S., Lamb, B.K., Guenther, A., Dignon, J., and Stoiber, R.E., (1992), Sulfur emissions to the atmosphere from natural sources, *J. Atmos. Chem.*, 14, 315-337.
- Bardouki, H. Liakakou, H., Economou, C., Sciare, J., Smolik, J., Zdimal, V., Eleftheriadis, K., Lazaridis, M., Dye, C., and Mihalopoulos, N., (2003), Chemical composition of size-resolved atmospheric aerosols in the eastern Mediterranean during summer and winter, *Atmos. Environ.*, 37, 195-208.
- Barnard, W.R., Andreae, M.O., Watkins, W.E., Bingemer, H., and Georgii, H.W., (1982), The flux of dimethylsulfide from the oceans to the atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 87, 8787-8793.
- Blanchard, D. C., and Woodcock, A. H., (1980), *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 338, 330–347.
- Bohren, C.F., and Huffman, D.R, *Absorption and scattering of light by small particles*, 550 pp., John Wiley, New York, 1983.
- Bolin, B., (1977), Changes of land biota and their importance for carbon cycle, *Science*, 196, 613-615.



- Bond, T.C., Anderson, T.L, and Campbell, D., (1999), Calibration and intercomparison of filter-based measurements of visible light absorption coefficient, *Aerosol Sci. Tech.*, 30, 582-600.
- Chanin, M.L., (1996), New issues on climate change forcing, *Eur. Rev.*, 4, 143-164.
- Charlson, R.J., Schwartz, S.E., Hales, J.M., Cess, R.D., Coakley, J.A., Hansen, J.E., and Hofmann, D.J., (1992), Climate forcing by anthropogenic aerosols, *Science*, 255, 423-430.
- Chin, M., and Jacob, D, (1996), Anthropogenic and natural contributions to atmospheric sulfate: A global model analysis, *J. Geophys. Res.*, 101, 18691-18699.
- Clarke, A.D., Porter, J.N., Valero, F.P.J., and Pilewskie, P., (1996a), Vertical profiles, aerosol microphysics, and optical closure during the Atlantic Stratocumulus Transition Experiment: Measured and modeled column optical properties, *J. Geophys. Res.*, 101, 4443-4453.
- Crutzen, P.J., Bruhl, C., Schmailzl, U., and Arnold, F., (1988), In ‘Aerosols and Climate’, (P.V. Hobbs and M.P. McCormick, eds), 287-304.
- Crutzen, P.J., and Andreae, M.O., (1990), Biomass burning in the Tropics: Impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles, *Science*, 250, 1669-1678.
- d’ Almeida, G.A., and Schutz, L., (1983), *J. Clim. Appl. Meteor.* 22, 233-243.
- Dockery, D. W., Pope, C. A. III, Xu, X., Spengler, J. D, Ware, J. H., Fay, M. E., Ferris, B. G. Jr., and Speizer, F. E. (1993) An association between air pollution and mortality in six U.S. cities, *N. Engl. J. Med.*, 329, 1753 – 1759.
- Duce, R.A., Winchester, J.W., and Van Nahe, T.W., (1965), *J. Geophys. Res.*, 70, 1775-1799.
- Dzubay, T.G., Stevens, R.K., Lewis, C.W., Hern, D.H., Courtney, W.J., Tesch, J.W., and Mason, M.A., (1982) Visibility and aerosol composition in Houston, Texas, *Environ. Sci. Technol.*, 16, 514-525.
- Flagan, R.C., and Friedlander, S.K., (1978), Particle formation in pulverized coal combustion: Review. In: Shaw DT (ed) Recent developments in aerosol science, J., Wiley, New York, pp 25-59.
- Formenti, P., et al., (2001b), Physical and chemical characteristics of aerosols over the Negev desert (Israel) during summer 1996, *J. Geophys. Res.*, 106, 4871-4890.
- Gerasopoulos, E., Andreae, M.O., Zerefos, C.S., Andreae, T.W., Balis, D., Formenti, P., Merlet, P., Amiridis, V., and Papastefanou, C, (2003), *Climatological*

- aspects of aerosol optical properties in Northern Greece, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 3, S1854-S1858.
- Gillette, D. A., Adams, J., Endo, A., Smith, D., Kihl, R. (1980) Threshold velocities for input of soil particles into the air by desert soils, *J. Geophys. Res.*, 85, 5621-5630.
- Claquin, T., Schulz, M., and Balkanski, Y.J., (1999), Modeling the mineralogy of atmospheric dust sources, *J. Geophys. Res.*, 104, 22243-22256.
- Graf, H.F, Feichter, J., and Langmann, B., (1997), Volcanic sulfur emissions: Estimates of sources strength and its contribution to the global sulphate distribution, *J. Geophys. Res.*, 102, 10727-10738.
- Haywood, J.M., and Shine, K.P., (1995), The effect of anthropogenic sulfate and soot aerosol on the clear-sky planetary radiation budget, *Geophys. Res. Lett.*, 22, 603-606.
- Haywood, J., Boucher, O., (2000), Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols: A review, *Rev. Geophys.*, 38, 513.
- Heintzenberg, J., and Charlson, R.J., (1996), Design and applications of the integrating nephelometer: A review, *J. Atmos. Ocean Tech.*, 13, 987-1000.
- Heintzenberg, J., Charlson, R.J., et al., (1997), Measurements and Modelling of aerosol Single-Scattering Albedo: Progress, Problems and Prospects, *Contr. Atmos. Phys.*, 70, 249-263.
- Houghton, J.T., *Climate change 2001: The scientific basis: Contribution of Working Group I to the third assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, 881 pp., Cambridge University Press, Cambridge, U.K., New York, 2001.
- Houghton, J.T., Meira, L.G., Callander, B.A., Harris, N., Kattenberg, A., and Maskell, K., (1996), (Ed.) *Climate Change, 1995: The Science of Climate Change*, 572 pp., Cambridge Univ. Press, New York
- Ichoku, C., et al., (1999), Interrelationships between aerosol characteristics and light scattering in an eastern Mediterranean arid environment, *J. Geophys. Res.*, 104, 24371-24393.
- Jaenicke, R., (1988), In 'Numerical Data and Functional Relationships I Science and Technology', *Landolt-Börnstein New Series, V: Geophysics and Space Research*, 4: Meteorology (G. Fischer, ed), b: Physical and Chemical Properties of the Air, 391-457, Springer, Berlin.

- Jennings, S.G., Spain, T.G., Doddridge, B.G., Moring, H., Kelly, B.P. and Hansen, A.D.A., (1996), Concurrent measurements of black carbon aerosols and carbon monoxide at Mace Head, *J. Geophys. Res.*, 101, 19447-19454.
- Kettle, A.J., et al, (1999), A global database of sea surface dimethylsulfide (DMS) measurements and a simple model, to predict sea surface DMS as a function of latitude, longitude and month, *Global Biochem. Cy.*, 13, 399-444.
- Kouvarakis, G., Doukelis, Y., Mihalopoulos, N., Rapsomanikis, S., Sciare, J., and Blumthaler, M., (2002), Chemical, physical, and optical characterization of aerosols during PAUR II experiment, *J. Geophys. Res.*, 107, 8141, 2002.
- Lelieveld, G., Berresheim, H., et al, (2002), Global air pollution crossroads over the Mediterranean, *Science*, 298, 794-799.
- Levin, Z., Ganor, E., and Gladstein, V., (1996), The effect of desert particles coated with sulfate on rain formation in the eastern Mediterranean, *J. Appl. Meteor.*, 35, 1511-1523.
- Long, M., Entekhabi, D., and Nicholson S.E., (2000), Interannual variability in rainfall, water vapor flux, and vertical motion over West Africa, *J. Climate*, 13, 3827-3841.
- Luria, M., Peleg, M., Tov-Alper, S., Spitz, N., Ben Ami, Y., Gawii, Z., Lifschitz, B., Yitzchaki, A., and Seter, I., (1996), Atmospheric sulfur over the east Mediterranean region, *J. Geophys. Res.*, 101, 25917-25930.
- Markaki, Z., Oikonomou, C., Kozac, M., Kouvarakis, G., Kubilay, N., Mihalopoulos, N., (2002), Atmospheric deposition of inorganic phosphorus in the Levantine Basin, eastern Mediterranean: Spatial and temporal variability and its role in seawater productivity, *Limnol. Oceanogr.*, 1557-1568.
- Markowicz, K.M., Flatau, P.J., Ramana, M.V., and Crutzen, P.J., (2002), *Geophys. Res. Lett.*, 29, doi:10.1029/2002GL015767
- Memesure, S., Wagener, R., and Schwartz, S.E., (1995), Direct shortwave forcing of climate by anthropogenic sulfate aerosol: Sensitivity to particle size, composition, and relative humidity, *J. Geophys. Res.*, 100, 26105-26116.
- Meszaros, E., Molnar, A., and Ogren, J., (1998), Scattering and absorption coefficients vs. chemical composition of fine atmospheric aerosol particles under regional conditions in Hungary, *J. Aerosol Sci.*, 29, 1171-1178.
- Pinnick, R.G., Fernandez, G., Martinez-Andazola, E., Hinds, B.D., Hansen, A.D.A., and Fuller, K., (1993), Aerosol in the Southwestern United States:

- Measurements of the mass loading, volatility, size distribution, absorption characteristics, black carbon content, and vertical structure to 7 km above sea level, *J. Geophys. Res.*, 98, 2651-2666.
- Podgorny, I.A., Conant, W., Ramanathan, V., and Satheesh, S.K., (2000), Aerosol modulation of atmospheric and surface solar heating over the tropical Indian Ocean, *Tellus B*, 49, 947-958.
- Pruppacher, H.R., and Jaenicke, R., (1993), Submitted to *Tellus*.
- Quinn, P.K., Kapustin, V.N., Bates, T.S., and Covert, D.S., (1996), Chemical and optical properties of marine boundary layer aerosol particles of the mid-Pacific in relation to sources and meteorological transport, *J. Geophys. Res.*, 101, 6931-6951.
- Ramanathan, V., Crutzen, P.J., Lelieveld, J. et al, (2001b), Indian Ocean Experiment: An integrated analysis of the climate forcing and effects of the great Indo-Asian haze, *J. Geophys. Res.*, 106, 28371-28398.
- Randal, D.A., Coackley, J.A., jr., Fairall, C.W., Kropfli., R.A., and Lenschow, D.H., (1984), Outlook for research on subtropical marine stratoform clouds, *B. Am. Meteor. Soc.*, 65, 1290-1301.
- Schwartz, S.E., (1996), The Whitehouse effect: Shortwave radiative forcing of climate by anthropogenic aerosols: An overview. *J. Aerosol Sci.*, 27, 359-382.
- Sciare, J., Economou, C., Bardouki, H., Sarda-Esteve, R., Cachier, H., Andreae, M.O., Mihalopoulos, N., (2002), Chemical, Physical and Optical properties of aerosols during the MINOS campaign, 7<sup>th</sup> Scientific Conference of the International Global Atmospheric Chemistry Project (IGAC).
- Sciare, J., Bardouki, H., K., Moulin, C., and Mihalopoulos, N., (2003), Aerosol sources and their contribution to the chemical composition of aerosols in the Eastern Mediterranean Sea during summertime, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 291-302.
- Seinfeld, J.H., and Pandis, S.N., (1998), *Atmospheric chemistry and physics*, J. Wiley, New York.
- Shine, K.P., and Forster, P.M.D.F.,(1999), The effect of human activity on radiative forcing of climate change: A review of recent developments, *Global Planet. Change*, 20, 205-225.
- Slingo, A., (1990), Sensitivity of the earth's radiation budget to changes in low clouds, *Nature*, 343, 49-51.

- Smolik, J., Zdimal, V., Schwarz, J., Lazaridis, V., Eleftheriadis, K., Mihalopoulos, N., Bryant, C., Colbeck, I., (2003), Size resolved mass concentration and elemental composition of atmospheric aerosol over the Mediterranean area, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 3, 2547-2573.
- Sokolik, I.K., and Toon, O.B., (1996), Direct radiative forcing by anthropogenic airborne mineral aerosols, *Nature*, 381, 681-683.
- Spiro, P.A., Jacob, D.J., and Logan, J.A., (1992), Global inventory of sulfur emissions with  $1 \times 1^\circ$  resolution, *J. Geophys. Res.*, 97, 6023-6036.
- Tang, I.N., (1980), On the equilibrium partial pressures of nitric acid and ammonia in the atmosphere, *Atmos. Environ.*, 14, 819-828.
- Tang, I.N., and Munkelwitz, H.R., (1993), Composition and temperature dependence of the deliquescence properties of hygroscopic aerosols, *Atmos. Environ.*, 27, 467-473.
- Tegen, I., and Fung, I., (1995), Contribution to atmospheric aerosol load from land surface modification, *J. Geophys. Res.*, 100, 18707-18726.
- Tegen, I., Hollrig, P., Chin, M., Jacob, D., and Penner, J., (1997), Contribution of different aerosol species to the global aerosol extinction optical thickness: Estimates from model results, *J. Geophys. Res.*, 102, 23895-23915.
- Tegen, I., Lacis, A.A., and Fung, I., (1996), The influence on climate forcing of mineral aerosols from disturbed soils, *Nature*, 380, 419-422.
- Twomey, S., (1974), Pollution and the planetary albedo, *Atmos. Environ.*, 8, 1251-1256.
- Twomey, S., (1997), The influence of pollution on the short-wave albedo of clouds, *J. Atmos. Sci.*, 34, 1149-1152.
- Vogelmann, A.M., Ramanathan, V., and Podgorny, I.A., 2001, Scale dependence of solar heating rates in convective cloud systems with implications to general circulation models, *J. Climate*, 14, 1738-1752.
- Wedepohl, K.H., (1995), The composition of the continental crust, *Geoch. et Cosmoch. Act.*, 59, 1217-1232.
- Whitby K. T. (1978) The physical characteristics of sulfur aerosols, *Atmos. Environ.*, 12, 135 – 159.
- White, W.H., Macias, E.S., Nininger, R.C., and Schorran D., (1994), Size-resolved measurements of light scattering by ambient particles in the Southwestern USA, *Atmos. Environ.*, 28, 909-921.

## **ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ**

### **ΠΡΟΣΩΠΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ**

Όνομα: Ελένη  
Επώνυμο: Λιακάκου  
Όνομα πατρός: Γεώργιος  
Όνομα μητρός: Αναστασία  
Ημερομηνία γέννησης: 02-11-1979  
E-mail: eliakakou@chemistry.uoc.gr

### **ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ**

**1997**

Αποφοίτηση από το Γενικό Λύκειο Ξηροκαμπίου, Λακωνίας.

**Ιούλιος 2001**

Πτυχίο Χημείας από το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, με γενικό βαθμό «ΛΙΑΝ ΚΑΛΩΣ» επτά και ενενήντα οκτώ εκατοστά (7.98).

**Οκτώβριος 2001-Δεκέμβριος 2003**

Μεταπτυχιακές σπουδές στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών, Τμήματος Χημείας, Πανεπιστημίου Κρήτης. Τίτλος διατριβής:

‘Οπτικές ιδιότητες αερολυμάτων στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου και συσχέτιση με την χημική τους σύσταση.’

Επιβλέπων καθηγητής: Ν. Μιχαλόπουλος.

### **ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ-ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ**

**Ιούλιος 2000 – Ιούλιος 2001**

Εκπόνηση διπλωματικής εργασίας στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών, Τομέας Περιβαλλοντικής και Αναλυτικής Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης – Τμήμα Χημείας.

Τίτλος εργασίας:

‘Μελέτη της κατανομής και εποχιακής μεταβολής ιοντικών ενώσεων σε αερολύματα στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου.’

Η διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του προγράμματος ENVK2-1999-00052 (SUB-AERO).

### **Αύγουστος 2001**

Ερευνητική εργασία στα πλαίσια του προγράμματος MINOS στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών, Τομέας Περιβαλλοντικής και Αναλυτικής Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης – Τμήμα Χημείας.

Θέμα εργασίας: *Μελέτη της Ιοντικής σύστασης των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου.* Χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της Ιοντικής Χρωματογραφίας για τον προσδιορισμό ανιόντων και κατιόντων.

### **Οκτώβριος 2001-Δεκέμβριος 2003**

Εκπόνηση διατριβής απόκτησης μεταπτυχιακού διπλώματος ειδίκευσης στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος ΕΠΕΑΕΚ Επιστήμες και Μηχανική Περιβάλλοντος, στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών, Τμήματος Χημείας, Πανεπιστημίου Κρήτης.

### **ΔΙΔΑΚΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ**

#### **Φεβρουάριος 2002-Μάιος 2002**

Βοηθός στα προπτυχιακά εργαστήρια Οργανικής Χημείας II.

#### **Σεπτέμβριος 2002-Δεκέμβριος 2002**

Βοηθός στα προπτυχιακά εργαστήρια Αναλυτικής Χημείας I.

#### **Σεπτέμβριος 2003- Ιανουάριος 2004**

Βοηθός στο μάθημα Αναλυτικής Χημείας II.

### **ΓΝΩΣΕΙΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ**

Χρήση λειτουργικών UNIX.

Γνώση Microsoft Word 7.0, 2000 / Microsoft Excel 7.0, 2000 / Microsoft Power Point 7.0, 2000.

### **ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ**

Αγγλικά, καλή γνώση (FCE, First Certificate In English)

### **ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ**

H. Bardouki, H. Liakakou, C. Economou, J. Sciare, J. Smolík, V. Ždímal, K. Eleftheriadis, M. Lazaridis and N. Mihalopoulos, Chemical composition of size resolved atmospheric aerosols in the eastern Mediterranean during summer and winter, *Atmos. Environ.*, **37**, 195-208, 2003.