



**Πανεπιστήμιο Κρήτης**  
**Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών**  
**Τμήμα Φυσικής**

## **ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

Μελέτη της κατανομής μεγέθους υπέρλεπτων  
σωματιδίων στην ατμόσφαιρα της Ανατολικής  
Μεσογείου



Μαρκουλάκης Σπυρίδων Εμμανουήλ

Επιβλέπουσα καθηγήτρια: Κανακίδου Μαρία

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2021

# ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Πρώτα από όλα θα ήθελα να ευχαριστήσω την καθηγήτρια μου κ. Κανακίδου Μαρία τόσο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντας μου το θέμα της παρούσας πτυχιακής εργασίας, όσο και για την καθοδήγηση που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας αυτής.

Θα ήθελα στη συνέχεια να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον διδάκτορα κ. Νίκο Καλυβίτη, χωρίς τις συμβουλές και τη καθοδήγηση του οποίου δεν θα μπορούσε να προχωρήσει η μελέτη.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Παναγιώτη Καλκαβούρα (National Observatory of Athens) για το ενδιαφέρον και την πολύτιμη βοήθεια του, όποτε την χρειάστηκα.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Νίκο Δασκαλάκη (Universität Bremen) για τις πολύτιμες συμβουλές του σχετικά με τον κώδικα του οργάνου των μετρήσεων και τον κ. Μιχάλη Πικριδά (The Cyprus Institute) για την αμέριστη βοήθεια του σχετικά με τον κώδικα της κανονικοποίησης των κατανομών των μετρήσεων.

Ολοκληρώνοντας οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στο οικογενειακό και φιλικό μου περιβάλλον για την συμπαράστασή τους σε όλη την διάρκεια των σπουδών μου.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο σχηματισμός νέων σωματιδίων είναι ένα σύνηθες φαινόμενο στην ατμόσφαιρα. Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν οι ημερήσιες κατανομές μεγέθους υπέρλεπτων σωματιδίων με διάμετρο από 2 έως 40 nm, με την χρήση του οργάνου NAIS (Neutral cluster and Air Ion Spectrometer) το οποίο μετρά κατανομές μεγέθους ιόντων και υπέρλεπτων σωματιδίων και λειτουργεί στο σταθμό Φινοκαλιάς στο βορειοανατολικό τμήμα της Κρήτης. Οι μετρήσεις διήρκεσαν από τον Ιούνιο του 2020 έως και τον Μάιο του 2021, με συνολικά 209 ημερήσιες κατανομές.

Οι ημέρες με βάση τον σχηματισμό νέων σωματιδίων ταξινομήθηκαν σε ημέρες με συμβάντα σχηματισμού νέων σωματιδίων, απροσδιόριστες ημέρες και ημέρες χωρίς σχηματισμό νέων σωματιδίων.

Οι ημέρες με σχηματισμό νέων σωματιδίων με τη σειρά τους διαχωρίστηκαν σε Class I (ημέρες όπου οι ρυθμοί σχηματισμού και ανάπτυξης των σωματιδίων μπορούν να καθοριστούν με μια καλή ακρίβεια) και Class II (ημέρες όπου παρατηρείται σχηματισμός σωματιδίων αλλά η ακρίβεια των αποτελεσμάτων είναι αμφισβητήσιμη). Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε ανάλυση σε σχέση με τις εποχές του έτους αλλά και τις ώρες της ημέρας όπου παρατηρούνται αυτά τα φαινόμενα.

Τέλος, έγινε ανάλυση στις κατανομές των 16 ημερών του έτους οι οποίες χαρακτηρίστηκαν ως Class I, με σκοπό την εύρεση του ρυθμού σχηματισμού των νέων σωματιδίων και των αιτιών που οδηγούν σε αυτά τα φαινόμενα.

# ABSTRACT

The new particle formation is a common phenomenon in the atmosphere. In this undergraduate thesis, the daily size distributions of ultrafine particles with a diameter of 2 to 40 nm were studied, using the NAIS (Neutral Cluster and Air Ion Spectrometer), which measures ion and ultrafine particles size distributions and operates at the Finokalia Station in the northeastern part of Crete. The measurements started in June 2020 and finished in May 2021 with a total of 209 daily distributions.

The days based on the formation of new particles were classified into days with new particle formation events, undefined days and non-event days. The days with new particle formation events were separated into Class I (days where particle formation and growth values can be determined by a good accuracy.) And Class II (days where particle formation is observed but the accuracy of the results is questionable). Subsequently, an analysis was carried out based on the seasons of the year and the hours of the day where these phenomena are observed.

Finally, 16 distributions that were characterized as Class I were analyzed, in order to calculate the growth rate of the new particles and eventually the causes leading to these phenomena.

# Πίνακας Περιεχομένων

1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....σελ.	5
1.1. ΠΗΓΕΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ.....σελ.	5
1.1.1. Φυσικές πηγές προέλευσης.....σελ.	5
1.1.2. Ανθρωπογενείς πηγές προέλευσης.. ..σελ.	7
1.2. ΜΕΓΕΘΟΣ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ.....σελ.	8
1.2.1. Κατανομές μεγέθους αιωρούμενων σωματιδίων.....σελ.	9
1.2.2. Λειτουργίες ανάπτυξης σωματιδίων.....σελ.	10
1.2.3. Απομάκρυνση σωματιδίων από την ατμόσφαιρα.....σελ.	11
1.3. ΥΠΕΡΛΕΠΤΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ (ULTRAFINE PARTICLES).....σελ.	12
1.3.1. Βασικές πηγές υπέρλεπτων σωματιδίων.....σελ.	12
1.3.2. Επίδραση υπέρλεπτων σωματιδίων στο κλίμα.....σελ.	13
1.3.3. Επίδραση στην ανθρώπινη υγεία.....σελ.	14
1.4. ΙΟΝΤΑ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ.....σελ.	15
1.4.1. Πηγές σχηματισμού ατμοσφαιρικών ιόντων.....σελ.	16
1.4.2. Απώλεια ιονισμού.....σελ.	19
1.4.3. Εξίσωση συνέχειας.....σελ.	20
1.4.4. Κινητικότητα ιόντων.....σελ.	21
1.5. ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΝΕΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ .....σελ.	24
1.5.1. Κλασική θεωρία πυρηνοποίησης.....σελ.	26
1.5.2. Ομογενής πυρηνοποίηση.....σελ.	28
1.5.3. Ετερογενής πυρηνοποίηση.....σελ.	30
1.5.4. Σχηματισμός σωματιδίων από ατμοσφαιρικά ιόντα.....σελ.	33

1.5.5. Περιοχές και συχνότητα εμφάνισης της πυρηνοποίησης.....σελ.	36
2. NEUTRAL CLUSTER AND AIR ION SPECTROMETER (NAIS).....σελ	37
2.1. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΟΡΓΑΝΟΥ.....σελ	37
2.2. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....σελ.	40
2.3. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ.....σελ	42
2.4. ΛΟΓΙΣΜΙΚΟ ΟΡΓΑΝΟΥ.....σελ.	44
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....σελ	45
3.1. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΗΜΕΡΩΝ.....σελ	46
3.2. ΕΠΟΧΙΑΚΗ ΚΑΙ ΗΜΕΡΗΣΙΑ ΜΕΤΑΒΛΗΤΟΤΗΤΑ ΚΑΤΑΝΟΜΩΝ.....σελ.	48
3.2.1. Εποχιακή μεταβλητότητα κατανομών μεγέθους.....σελ.	48
3.2.2. Ημερήσια μεταβλητότητα κατανομών μεγέθους.....σελ.	51
3.3. ΜΕΣΗ ΓΕΩΜΕΤΡΙΚΗ ΔΙΑΜΕΤΡΟΣ ( $D_{PG}$ ).....σελ.	53
3.4. ΡΥΘΜΟΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ (GROWTH RATE).....σελ.	54
3.4.1. Ρυθμοί ανάπτυξης για τις Class I ημέρες.....σελ.	55
3.4.2. Στάδια ανάπτυξης σωματιδίων.....σελ.	59
3.4.3. Εποχιακοί ρυθμοί ανάπτυξης.....σελ.	61
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....σελ	63
4.1. Συμπεράσματα.....σελ.	63
4.2. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....σελ.	64
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....σελ	65

# 1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## 1.1. ΠΗΓΕΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Ως αιωρούμενα σωματίδια ή αερολύματα (aerosols) χαρακτηρίζουμε κάθε σωματίδιο σε υγρή ή στερεή μορφή το οποίο βρίσκεται στην ατμόσφαιρα. Τα αιωρούμενα σωματίδια αποτελούν έναν από τους σημαντικότερους ρύπους στην ατμόσφαιρα διότι έχουν επιπτώσεις στην υγεία των ζωντανών οργανισμών αλλά και στο κλίμα, με άμεσο ή έμμεσο τρόπο. Τα αιωρούμενα σωματίδια βάσει του μηχανισμού σχηματισμού τους διακρίνονται σε:

- **Πρωτογενή σωματίδια:** Πρόκειται για σωματίδια που εκλύονται άμεσα στην ατμόσφαιρα είτε από φυσικές διεργασίες είτε από ανθρώπινες δραστηριότητες.
- **Δευτερογενή σωματίδια:** Τα δευτερογενή σωματίδια είναι τα σωματίδια εκείνα που παράγονται έμμεσα στην ατμόσφαιρα ανάλογα με τις φυσικοχημικές συνθήκες που επικρατούν, όπως η παρουσία υδρατμών και η ηλιακή ακτινοβολία (Κεφάλαιο 1.5).

Οι πηγές των αερολυμάτων (είτε φυσικές είτε ανθρωπογενείς) μπορεί να βρίσκονται σε μεγάλες αποστάσεις από το σημείο παρατήρησης καθώς τα αιωρούμενα σωματίδια μπορούν να μεταφερθούν μέσω της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας. Οι δύο μεγάλες κατηγορίες στις οποίες κατατάσσονται τα πρωτογενή σωματίδια ανάλογα με την προέλευση τους είναι οι φυσικές και οι ανθρωπογενείς πηγές.

### 1.1.1. ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΗΓΕΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ

Είναι γεγονός ότι παρόλο που οι ανθρωπογενείς εκπομπές ευθύνονται κατά κύριο λόγο για την περιβαλλοντική ρύπανση, οι παραγόμενοι ρύποι σε ένα μεγάλο ποσοστό προέρχονται από φυσικές πηγές. Ως φυσικές πηγές, εννοούμε τις πηγές εκπομπών ατμοσφαιρικών ρύπων, που δεν οφείλονται σε ανθρώπινες δραστηριότητες. Οι φυσικές πηγές περιλαμβάνουν:

- I. Την επιφάνεια των ωκεανών από την οποία μεταφέρονται σταγονίδια νερού με διάφορα άλατα (NaCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, KCl κ.ά) στην ατμόσφαιρα με την επίδραση του ανέμου.
- II. Την επιφάνεια της Γης, από την οποία μεταφέρεται η σκόνη εδάφους με την επίδραση των ανέμων. Τα σωματίδια αυτά παράγονται από φυσική ή χημική αποσάθρωση των πετρωμάτων και έχουν διάμετρο η οποία κυμαίνεται από 1 έως 100 μm.

Οι άνεμοι όταν είναι ισχυροί μετακινούν μεγάλες ποσότητες σωματιδιακής ύλης. Η σωματιδιακή ύλη, που μεταφέρεται μέσω ανέμων από τις ερήμους προκαλεί σοβαρά προβλήματα μειώνοντας την ορατότητα, ενώ ακόμα και μια σχετικά μικρή καταιγίδα μπορεί να προκαλέσει τον διασκορπισμό σωματιδίων ύλης σε πολύ υψηλά επίπεδα.

III. Τις ηφαιστειακές εκρήξεις, που εκλύουν τεράστιες ποσότητες σωματιδίων. Οι εκλύσεις των σωματιδίων μιας έκρηξης μπορούν να είναι τέτοιου μεγέθους που να δημιουργήσουν διαταραχή στο περιβάλλον ακόμα και σε μεγάλη απόσταση από την ηφαιστειακή πηγή. Τα νέφη ηφαιστειακής σωματιδιακής ύλης παραμένουν στην ατμόσφαιρα για πολύ μεγάλα χρονικά διαστήματα μετά την έκρηξη.

IV. Η χλωρίδα, αποτελεί πηγή εκπομπής βιογενούς ύλης η οποία αποτελείται από πρωτογενή σωματίδια (π.χ θραύσματα φυτών, γύρη, μικροβιακά σωματίδια κ.ά) και δευτερογενή σωματίδια που προέρχονται κυρίως από τη συμπύκνωση οργανικών ενώσεων.

Η χλωρίδα κατά την καύση της παράγει σωματίδια. Η ημιτελής καύση της παράγει σωματίδια καπνού (κυρίως σωματίδια άνθρακα) σχηματιζόμενα κατά την ατελή καύση καιόμενου υλικού, ή γενικότερα κατά την οξειδωση οργανικών ουσιών.

Η τέλεια καύση της βιομάζας έχει ως προϊόν της την αιωρούμενη τέφρα. Η αιωρούμενη τέφρα είναι εκείνο το στερεό υπόλειμμα που μένει μετά την πλήρη καύση διάφορων στερεών ουσιών.

Η τέφρα αιωρείται κατά την καύση στερεών ουσιών, οι οποίες περιέχουν και διάφορα ανόργανα συστατικά ή συστατικά που κατά την καύση τους παράγουν μη πτητικές ενώσεις.

V. Οι ανεξέλεγκτες φωτιές στα δάση κατατάσσονται συνήθως στις φυσικές πηγές (παρόλο που συχνά πυροδοτούνται από ανθρώπινη αμέλεια και ασυνειδησία). Αυτές οι φωτιές εκλύουν μεγάλες ποσότητες ρύπων με μορφή καπνού και ιπτάμενης τέφρας. Οι εκτεταμένες πυρκαγιές μπορούν να δημιουργήσουν νέφος (ή αλλιώς την αιθαλομίχλη) που προκαλεί μείωση της ορατότητας και επίδραση στο ηλιακό φως ακόμα και σε μεγάλες αποστάσεις από το σημείο της φωτιάς.



### 1.1.2. ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΕΙΣ ΠΗΓΕΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ

Η ανθρωπογενής ατμοσφαιρική ρύπανση προκαλείται κυρίως από τις παρακάτω ανθρώπινες δραστηριότητες:

- I. Εκπομπές βιομηχανικής σκόνης, στην οποία κατατάσσονται κυρίως σωματίδια με σχετικά μεγάλο μέγεθος (περίπου πάνω από 2,5 μm αεροδυναμικής διαμέτρου) προερχόμενα από την ατελή καύση ορυκτών καυσίμων. Επιπλέον, οι εκπομπές βιομηχανικής σκόνης προέρχονται και από άλλες διεργασίες όπως είναι για παράδειγμα η καύση λιγνιτών για τη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, η παρασκευή τσιμέντου, η μεταλλουργία και η καύση στερεών αποβλήτων.
  
- II. Εκπομπές αιωρούμενων σωματιδίων προερχόμενα από τις καύσεις των αυτοκινήτων και γενικά των μέσων μεταφοράς.
  
- III. Επίσης, αρκετές άλλες ανθρώπινες δραστηριότητες συμβάλλουν στην σωματιδιακή ρύπανση όπως διεργασίες καύσης (π.χ θέρμανση κτιρίων), γεωργία, μεγάλα κατασκευαστικά έργα, άλλες υπηρεσίες κοινής ωφέλειας (π.χ υγειονομική ταφή απορριμμάτων, βιολογικοί καθαρισμοί κ.ά).

Ενδεικτικά αναφέρεται ότι σε μια τυπική πόλη, η βιομηχανία ευθύνεται περίπου για το 50% της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, τα μέσα μεταφοράς για το 35%, ενώ τα νοικοκυριά για το 15%.

## 1.2. ΜΕΓΕΘΟΣ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Το μέγεθος των σωματιδίων εξαρτάται από την πηγή προέλευσης τους και ο μηχανισμός σχηματισμού τους αποτελεί το σημαντικότερο παράγοντα που καθορίζει το μέγεθος τους. Όπως οι πηγές, έτσι και το μέγεθος επηρεάζουν τις επιπτώσεις των σωματιδίων στην υγεία, το περιβάλλον και το κλίμα.

Για ένα σφαιρικό σωματίδιο το μέγεθος μπορεί να χαρακτηριστεί από τη γεωμετρική του διάμετρο ( $D_g$ ). Ωστόσο, τα σωματίδια στην ατμόσφαιρα είναι εξαιρετικά μεταβλητά στην πυκνότητα και το σχήμα τους και δύσκολα μπορούν να περιγραφούν από τη  $D_g$ . Στην πράξη, χρησιμοποιούμε ισοδύναμες διαμέτρους που ορίζονται ως η διάμετρος μίας σφαίρας ίδιας πυκνότητας και φυσικής αξίας με εκείνου του ακανόνιστου σωματιδίου. Οι τρεις πιο συνηθισμένες είναι η αεροδυναμική, η οπτική και ηλεκτρικής κινητικότητας διάμετρος.

Η αεροδυναμική διάμετρος ( $D_A$ ) είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη και ορίζεται ως αυτή ενός σφαιρικού σωματιδίου (ισοδύναμης πυκνότητας) που έχει την ίδια ταχύτητα καθίζησης με το εν λόγω σωματίδιο και δίνεται με την εξίσωση:

$$D_A = D_g \cdot \chi \cdot \sqrt{\frac{\rho_p}{\rho_0}} \quad (1)$$

Όπου το  $\rho_p$  είναι η πυκνότητα του σωματιδίου,  $\chi$  είναι ο συντελεστής σχήματος (ο οποίος ισούται με  $\chi=1$  στην περίπτωση σφαιρικού σωματιδίου και  $\chi>1$  για άλλα σχήματα),  $D_g$  η γεωμετρική διάμετρος και  $\rho_0$  χρησιμοποιείται ως πυκνότητα αναφοράς ( $\rho_0 = 1 \frac{g}{cm^3}$ ). Λόγω της επίδρασης της πυκνότητας σωματιδίων στην αεροδυναμική διάμετρο, ένα σφαιρικό σωματίδιο υψηλής πυκνότητας θα έχει μεγαλύτερη αεροδυναμική διάμετρο σε σχέση με τη γεωμετρική του.

Ο διαχωρισμός των σωματιδίων με βάση το μέγεθος, και επομένως με την αεροδυναμική διάμετρο, είναι πολύ σημαντικός αφού σχετίζεται άμεσα με βασικές παραμέτρους όπως είναι ο χρόνος ζωής, ο πληθυσμός, η μορφή τους, αλλά και οι επιπτώσεις τους στη δημόσια υγεία.

Τα σωματίδια μπορούν να ταξινομηθούν σε 2 κύριες κατηγορίες ανάλογα με το μέγεθος τους:

- Σωματίδια με  $D_A > 2.5 \mu m$  αναφέρονται ως αδρά σωματίδια (coarse particles).
- Σωματίδια με  $D_A < 2.5 \mu m$  αναφέρονται ως λεπτά σωματίδια (fine particles).

Τα λεπτά σωματίδια περιλαμβάνουν ένα μικρότερο τμήμα Submicron σωματίδια ( $D_A < 1 \mu m$ ) τα οποία διαχωρίζονται σε:

- Σωματίδια με  $1 \mu m > D_A > 0.1 \mu m$  που αναφέρονται ως σωματίδια περιοχής συσσώρευσης.
- Σωματίδια με  $D_A < 0.1 \mu m$  που αναφέρονται ως υπέρλεπτα σωματίδια (ultrafine particles).

Τέλος, τα υπέρλεπτα σωματίδια διαχωρίζονται σε:

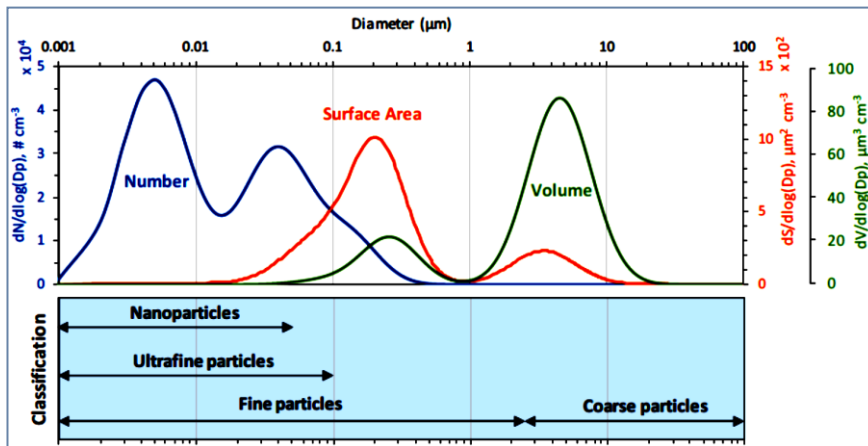
- Πυρήνες Aitken (Aitken nuclei) με  $D_A > 0.025 \mu\text{m}$ .
- Σωματίδια της περιοχής πυρηνοποίησης με  $D_A < 0.025 \mu\text{m}$ .

### 1.2.1. ΚΑΤΑΝΟΜΕΣ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Η κατανομή μεγέθους σωματιδίων δίνει τον αριθμό, την επιφάνεια, τον όγκο ή τις συγκεντρώσεις σωματιδίων ως συνάρτηση της διαμέτρου τους. Τυπικά, η διάμετρος των σωματιδίων κυμαίνεται σε διάφορες τάξεις μεγέθους, έτσι είναι βολικό να εφαρμόζεται η λογαριθμική λειτουργία στη διάμετρο. Η κατανομή μεγέθους αριθμού (N) εκφράζεται με την εξίσωση:

$$dN = N(D_p)d\log(D_p) \quad (2)$$

Όπου το  $dN(D_p)$  είναι ο αριθμός των σωματιδίων στην περιοχή μεγέθους από  $D_p$  έως  $D_p + dD_p$ . Εκτός από τις αριθμητικές συγκεντρώσεις, μπορούν να χρησιμοποιηθούν άλλοι συντελεστές όπως η μάζα, ο όγκος ή η επιφάνεια των σωματιδίων. Η κατανομή μεγέθους ποικίλλει σημαντικά μεταξύ αυτών των μονάδων μέτρησης και διαφορετικές εφαρμογές ενδέχεται να απαιτούν διαφορετικές παραμέτρους. Για παράδειγμα, τα πρότυπα υγείας των σωματιδίων ορίζονται από τις κατανομές μάζας, ενώ οι εκτιμήσεις του όγκου και της επιφάνειας είναι απαραίτητες για τον έλεγχο αντιδράσεων των αερίων με σωματίδια της ατμόσφαιρας. Επίσης, τα υπέρλεπτα σωματίδια γενικά εκφράζονται σε αριθμητικές συγκεντρώσεις (λόγω της χαμηλής μάζας τους), ενώ τα λεπτά και τα χονδροειδή σωματίδια εκφράζονται καλύτερα στη μάζα λόγω των χαμηλών αριθμητικών συγκεντρώσεών τους αλλά και των υψηλών τιμών μάζας. Δεδομένου ότι διαφορετικά όργανα έχουν διαφορετικές αναλύσεις μεγέθους, οι συγκεντρώσεις συχνά κανονικοποιούνται ώστε να επιτρέπουν άμεσες συγκρίσεις. Αυτό επιτυγχάνεται διαιρώντας τη συγκέντρωση  $N_i$  με το λογάριθμο της περιοχής μεγέθους του δείγματος και η συγκέντρωση στη συνέχεια εκφράζεται ως  $\frac{dN}{d\log(D_p)}$ .



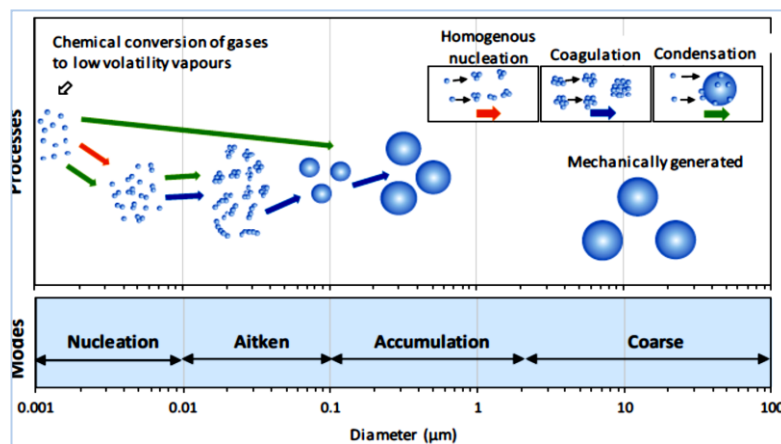
Εικόνα 1.2.1. Παράδειγμα κατανομών μεγέθους σωματιδίων όσον αφορά τον αριθμό, την επιφάνεια και τον όγκο τους. Ο αριθμός των σωματιδίων κυριαρχείται από τα μικρά σωματίδια, ενώ ο όγκος και συνεπώς και η μάζα κυριαρχείται από σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους (Seinfeld and Pandis, 2006).

### 1.2.2. ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΕΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Οι θεμελιώδεις διεργασίες που οδηγούν σε σχηματισμό σωματιδίων είναι αρκετά διακριτές για τα λεπτά και αδρά κλάσματα μεγέθους, αν και υπάρχει κάποια επικάλυψη. Οι μηχανισμοί σχηματισμού επηρεάζουν όχι μόνο το μέγεθος των σωματιδίων, αλλά και άλλες φυσικές (π.χ σχήμα, πυκνότητα κ.λπ.) και χημικές (π.χ σύσταση) ιδιότητες. Τα λεπτά σωματίδια τυπικά παράγονται σε διεργασίες υψηλής ενέργειας όπως η καύση, η μετατροπή αερίου προς σωματίδιο, η διαδικασία πυρηνοποίησης ή οι φωτοχημικές διαδικασίες. Λαμβάνοντας υπόψη ότι τα αδρά σωματίδια συνήθως παράγονται με μηχανικές διεργασίες όπως η κοπή, η άλεση, η διάβρωση, καθώς και η επαναιώρηση σκόνης, καταλαβαίνουμε ότι πρόκειται σε γενικές γραμμές για πρωτογενή σωματίδια. Τα λεπτά σωματίδια είναι πιο περίπλοκα στους μηχανισμούς σχηματισμού τους στους οποίους συνήθως εμπλέκονται τρεις διαδικασίες:

- (1) Πυρηνοποίηση νέων σωματιδίων από αέρια χαμηλής τάσης ατμών που εκπέμπονται από πηγές ή σχηματίζεται στην ατμόσφαιρα με χημικές αντιδράσεις (Κεφάλαιο 1.5).
- (2) Συμπύκνωση αερίων χαμηλής πίεσης ατμού σε υπάρχοντα σωματίδια.
- (3) Ασθενής συσσώρευση δύο ή περισσότερων σωματιδίων σε ένα μεγαλύτερο σωματίδιο.

Οι εμπειρικές παρατηρήσεις των κατανομών μεγέθους των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων και η μελέτη των σύνθετων μηχανισμών που οδηγούν στο σχηματισμό σωματιδίων οδηγούν στον ορισμό των τεσσάρων γενικών λειτουργιών σωματιδίων: *λειτουργία πυρηνοποίησης* (nucleation mode), *λειτουργία Aitken* (Aitken mode), *λειτουργία συσσώρευσης* (Accumulation mode) και *λειτουργία αδρών σωματιδίων* (Coarse mode).



Εικόνα 1.2.2. Σχηματική αναπαράσταση των μηχανισμών σχηματισμού και ανάπτυξης των ατμοσφαιρικών σωματιδίων σύμφωνα με το μέγεθος τους (Seinfeld and Pandis, 2006).

- Η **λειτουργία πυρηνοποίησης** περιλαμβάνει σωματίδια με διάμετρο  $< 0.025 \mu\text{m}$ , τα οποία εκπέμπονται απευθείας στην ατμόσφαιρα ή σχηματίζονται εκεί με μετατροπή αερίου σε σωματίδιο. Συνήθως εμφανίζονται σε υψηλές αριθμητικές συγκεντρώσεις κοντά στην πηγή, οδηγώντας σε ισχυρή συσσώρευση με άλλα σωματίδια με αποτέλεσμα σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους. Τα σωματίδια πυρήνωσης έχουν μικρή διάρκεια ζωής στην ατμόσφαιρα.

- Η **λειτουργία Aitken** (διάμετρος σωματιδίων μεταξύ 0.025-0.1  $\mu\text{m}$ ) αποτελείται από σωματίδια που προέρχονται από τη λειτουργία πυρηνοποίησης, που συσσωρεύονται με μεγαλύτερες ομάδες σωματιδίων (σωματίδια που αναπτύσσονται λόγω συμπύκνωσης και πρωτογενή σωματίδια). Αν και περισσότερο από τα σωματίδια λειτουργίας πυρήνωσης, ο χρόνος ζωής των σωματιδίων Aitken εξακολουθεί να είναι σχετικά μικρός, αφού δρουν ως πυρήνες για τη συμπύκνωση αερίων χαμηλής πίεσης ατμού και αναπτύσσονται στη λειτουργία συσσώρευσης ή μπορεί να υποβληθούν σε ταχεία διεργασία πήξης.
- Η **λειτουργία συσσώρευσης** περιλαμβάνει ένα μεγάλο εύρος μεγέθους σωματιδίων (0.1-2.5  $\mu\text{m}$ ) που προέρχονται από πρωτογενείς εκπομπές, συμπύκνωση ατμών και πήξη μικρών σωματιδίων. Τα σωματίδια σε αυτή τη λειτουργία τείνουν να έχουν σημαντικά μεγαλύτερους χρόνους ατμοσφαιρικής παραμονής (συνήθως 7-30 ημέρες) από εκείνους είτε σε λειτουργία πυρηνοποίησης είτε σε λειτουργία χονδροειδών και τυπικά απομακρύνονται μέσω σύννεφων και υγρής εναπόθεσης, καθώς το μέγεθος τους είναι σχετικά μικρό για καθίζηση.
- Η **λειτουργία αδρών σωματιδίων** ( $D_A > 2.5 \mu\text{m}$ ) χαρακτηρίζεται από σωματίδια που παράγονται από μηχανικές διεργασίες και συνήθως αποτελούνται από σωματίδια ανθρωπογενών πηγών, ανόργανη σκόνη ή σωματίδια θαλασσινού αλατιού. Τα χονδροειδή σωματίδια έχουν επαρκώς μεγάλες ταχύτητες καθίζησης (λόγω του μεγάλου μεγέθους τους) με αποτέλεσμα να απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα σε σύντομο σχετικά χρονικό διάστημα.

### 1.2.3. ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Τα υπέρλεπτα σωματίδια απομακρύνονται γρήγορα από την ατμόσφαιρα μέσω διάχυσης Brown (κυρίως σωματίδια  $< 20 \text{ nm}$ ) και τα αδρά σωματίδια μέσω καθίζησης. Σωματίδια μεταξύ 30 nm και 1  $\mu\text{m}$  τείνουν να έχουν μεγαλύτερες ατμοσφαιρικές ζωές λόγω του ότι είναι λιγότερο πιθανό να κατατεθούν με κάποιο τρόπο. Αυτά τα σωματίδια συσσωρεύονται στην ατμόσφαιρα και συμμετέχουν στη λειτουργία συσσώρευσης.

Ο τρόπος απομάκρυνσης των σωματιδίων εξαρτάται από τη διάμετρο των σωματιδίων όπως φαίνεται στο παρακάτω πίνακα.

Διάμετρος ( $\mu\text{m}$ )	Λόγος καθίζησης / διάχυσης
$10^{-3}$	$2.6 \cdot 10^{-5}$
$10^{-2}$	$2.6 \cdot 10^{-3}$
$10^{-1}$	0.3
1	60
10	$2 \cdot 10^4$
$10^2$	$4.5 \cdot 10^6$

Πίνακας 1.2.1. Λόγος καθίζησης ως προς διάχυση ανάλογα με τη διάμετρο των σωματιδίων (Ατμοσφαιρική Χημεία Ν. Μιχαλόπουλος Μ. Κανακίδου - Τμήμα Χημείας Παν/μιο Κρήτης).

### 1.3. ΥΠΕΡΛΕΠΤΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ (ULTRAFINE PARTICLES)

Τα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από 100 nm (<0.1 μm) ορίζονται συνήθως ως υπέρλεπτα σωματίδια (ultrafine particles UFPs). Η κατηγορία των υπέρλεπτων σωματιδίων διαχωρίζεται με τη σειρά της:

- στα σωματίδια της περιοχής πυρηνοποίησης, με διάμετρο < 25 nm.
- στους πυρήνες Aitken (Aitken nuclei) με διάμετρο στην περιοχή 25 - 100 nm

Τα UFPs σωματίδια βρίσκονται σε μεγάλο βαθμό στον αστικό αέρα και μάλιστα είναι το κυρίαρχο μέγεθος σωματιδίων κατά αριθμό σε αστικά περιβάλλοντα (στις συγκεντρώσεις των PM<sub>10</sub> σωματιδίων), αν και συνεισφέρουν μέτρια στις κατανομές μάζας. Λόγω της αμελητέας μάζας τους (σε σύγκριση με τα μεγαλύτερα σωματίδια) τα UFPs αξιολογούνται κατά προτίμηση μέσω μετρήσεων της αριθμητικής τους συγκέντρωσης (particle number concentration PNC).

Τα υπέρλεπτα σωματίδια αποτελούν τις περισσότερο ενεργές μορφές ύλης στη χημεία της ατμόσφαιρας και τις καθιστά πιο επικίνδυνες όσον αφορά στην ανθρώπινη υγεία συγκριτικά με μεγαλύτερα αιωρούμενα σωματίδια (D > 100 nm), εξαιτίας της μεγαλύτερης ενεργής επιφάνειας τους ανά μονάδα μάζας. Για αυτόν ακριβώς το λόγο η μελέτη τους αποτελεί σήμερα ένα από τα πιο σπουδαία και καινοτόμα κεφάλαια της ατμοσφαιρικής χημείας.

#### 1.3.1. ΒΑΣΙΚΕΣ ΠΗΓΕΣ ΥΠΕΡΛΕΠΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Η μέτρηση των συγκεντρώσεων των υπέρλεπτων σωματιδίων είναι περίπλοκη διαδικασία τόσο γεωγραφικά όσο και χρονολογικά λόγω του ότι οι συγκεντρώσεις μειώνονται απότομα με την απόσταση, όσο απομακρυνόμαστε από το πηγές.

#### A. ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΝΕΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Η συμπύκνωση ή αλλιώς πυρηνοποίηση (αναλυτική περιγραφή στο κεφάλαιο 1.5) είναι η διαδικασία μετατροπής αέριων μορίων σε σωματίδια μέσω της λειτουργίας πυρηνοποίησης ή μέσω προσκόλλησης σε ήδη υπάρχοντα σωματίδια (ετερογενής πυρηνοποίηση). Η αντίστροφη διαδικασία είναι η εξάτμιση, η οποία είναι η μεταφορά μορίων από το σωματίδιο προς την αέρια φάση. Η διεργασίες της συμπύκνωσης και της εξάτμισης επηρεάζονται από τη θερμοκρασία, την πίεση και την σχετική υγρασία της ατμόσφαιρας.

## **B. ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΕΙΣ ΠΗΓΕΣ**

Ο άνθρωπος συμβάλλει σημαντικά στις συγκεντρώσεις των υπέρλεπτων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Στα περισσότερα αστικά περιβάλλοντα, τα οχήματα στο δρόμο είναι οι πρωταρχικές πηγές εκπομπών UFPs. Μηχανοκίνητα οχήματα (ειδικά εκείνα που χρησιμοποιούν κινητήρες diesel ή αλλιώς πετρελαιοκινητήρες) έχουν καθοριστεί ως μία από τις κύριες πηγές υπέρλεπτων σωματιδίων. Το καύσιμο diesel χρησιμοποιείται ευρέως όχι μόνο στους δρόμους κυκλοφορίας, αλλά σε πολλές βιομηχανικές εγκαταστάσεις. Συνήθως το μέγεθος αυτών των σωματιδίων κυμαίνεται ανάμεσα 10-20 nm. Ωστόσο, τείνουν να ομαδοποιούνται και να δημιουργούν συσσωματώματα με θειικά άλατα, μέταλλα, και υδρογονάνθρακες.

Επίσης, η καύση είναι σημαντική άμεση πηγή UFPs αλλά και πηγή προδρόμων ενώσεων για τον σχηματισμό δευτερογενών υπέρλεπτων σωματιδίων. Γενικά, σε έρευνα που πραγματοποιήθηκε το 2008 στην Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ) για τις εκπομπές UFPs σωματιδίων, προέκυψαν τα παρακάτω αποτελέσματα όσον αφορά τις ανθρωπογενείς πηγές:

1. Οδικές μεταφορές (34%)
2. Άλλες μεταφορές και μηχανήματα (22%)
3. Κατοικίες και εμπορικά καταστήματα (15%)
4. Βιομηχανική καύση (12%)
5. Γεωργικές πηγές (8%)
6. Βιομηχανικές διεργασίες (5%)
7. Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (4%)

### ***1.3.2. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΥΠΕΡΛΕΠΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΤΟ ΚΛΙΜΑ***

Τα υπέρλεπτα σωματίδια μεταφέρονται πάνω από αρκετές εκατοντάδες χιλιόμετρα ανάλογα με τις καιρικές και κλιματικές συνθήκες στην ατμόσφαιρα. Αρκετές μελέτες έχουν υπολογίσει τα κατακόρυφα προφίλ των εκπομπών από ανθρωπογενείς πηγές. Το ύψος στιβάδας, η ταχύτητα εκπομπής και τα μετεωρολογικά δεδομένα θα επηρεάσουν την κάθετη κατανομή των εκπομπών, που αυξάνει την ευρεία γεωγραφική εξάπλωση των UFPs, καθώς και το σχηματισμό πυρήνων συμπύκνωσης νέφους (cloud condensation nuclei CCN). Αποτελέσματα από πολλές μελέτες δείχνουν ότι τα υπέρλεπτα σωματίδια που παράγονται από τη βιομηχανία και τα εργοστάσια φτάνουν σε υψηλά στρώματα της ατμόσφαιρας (78 - 1105 m) με σχεδόν το 50% ή και περισσότερο από τις συνολικές εκπομπές να φθάνει υψηλότερα από τα 324 m. Από την άλλη, τα υπέρλεπτα σωματίδια που εκπέμπονται από τους κινητήρες diesel στο δρόμο υπολογίζεται ότι δεν φτάνουν αρκετά ψηλά για να επηρεάσουν το σχηματισμό σύννεφων.

Σε ορισμένες περιπτώσεις, στα μεγάλα υψόμετρα και απουσία μεγαλύτερων σωματιδίων, υψηλές συγκεντρώσεις υπέρλεπτων σωματιδίων (τα οποία δρουν ως πυρήνες συμπύκνωσης) μπορούν να επηρεάσουν την ανάπτυξη καταιγίδων και βροχοπτώσεων. Όταν υπάρχει ένα υψηλός αριθμός μικρών CCN, μπορούν να σχηματίσουν πολλά μικρά σταγονίδια στα οποία οι υδρατμοί συμπυκνώνονται.

Μία πολύ υγρή ατμόσφαιρα επιτρέπει την ανάπτυξη αυτών των πολυάριθμων CCN. Έτσι, η εισαγωγή μεγάλων ποσοτήτων υπέρλεπτων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα μπορεί να οδηγήσει σε ανεπιθύμητες παρενέργειες, όπως αλλαγές στη κατανομή και την ένταση των βροχοπτώσεων σε μια μεγάλη κλίμακα, προκαλώντας είτε ξηρασία είτε πλημμύρες στις ακραίες περιπτώσεις. Αυτή η δραστική αλλαγή του κλίματος επηρεάζει τον παγκόσμιο υδρολογικό κύκλο και έτσι την παγκόσμια δημόσια υγεία τόσο άμεσα όσο και έμμεσα.

Γενικά, πρέπει να δοθεί περισσότερη προσοχή στην επίδραση των UFPs και όσον αφορά τις κλιματικές αλλαγές (ειδικά όσον αφορά τη βροχόπτωση) αντί να επικεντρωνόμαστε αποκλειστικά στις άμεσες επιπτώσεις τους στην υγεία. Πρόσφατα παγκόσμια κλιματικά προβλήματα (συμπεριλαμβανομένης της ακραίας ξηρασίας και των πλημμύρων) μπορεί να οφείλονται εν μέρει στην πρόσφατη αύξηση των εκπομπών υπέρλεπτων σωματιδίων.

### ***1.3.3. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΥΠΕΡΛΕΠΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ***

Τα αιωρούμενα σωματίδια μπορεί να έχουν πολύ αρνητικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Η εισπνοή αιωρούμενων σωματιδίων μπορεί να προκαλέσει αναπνευστικά προβλήματα όπως άσθμα, καρδιακή ανεπάρκεια, φλεγμονές και πνευμονική υπέρταση. Όσο μειώνεται το μέγεθος των σωματιδίων τόσο αυξάνονται οι πιθανότητες για αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία.

Τα υπέρλεπτα σωματίδια διαφέρουν από τα μεγαλύτερου μεγέθους σωματίδια στη δυνατότητα τους για εναπόθεση στους πνεύμονες αλλά και τη μεταφορά τους σε άλλα μέρη του σώματος. Υπάρχουν αρκετές υποθέσεις ότι αυτά τα σωματίδια επηρεάζουν περισσότερο την ανθρώπινη υγεία σε σύγκριση με τα μεγαλύτερα ομόλογα τους. Όταν εισπνέονται, τα υπέρλεπτα σωματίδια μπορούν να περάσουν μέσω της αναπνευστικής οδού εξαιτίας του μικρού μεγέθους τους. Ένα μικρό μέρος των UFPs διεισδύουν στο φράγμα των πνευμονικών τριχοειδών και των αναπνευστικών κυψελίδων και μπορούν έτσι να διανεμηθούν σε όλο το σώμα μέσω του κυκλοφοριακού συστήματος. Λόγω αυτής της ιδιότητας των UFPs, οι ασθένειες που οφείλονται στην έκθεση σε σωματιδιακούς ρύπους συσχετίζονται ιδιαίτερα με τα υπέρλεπτα σωματίδια.

Επιπλέον, τα UFPs θεωρούνται ότι απειλούν περισσότερο την ανθρώπινη υγεία, από τα μεγαλύτερα σωματίδια, λόγω των υψηλότερων τιμών της ειδικής επιφάνειας (ολική εκτεθειμένη επιφάνεια ανά μονάδα μάζας). Λόγω της μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας, τα υπέρλεπτα σωματίδια μπορούν να απορροφήσουν μεγαλύτερες ποσότητες επικίνδυνων μετάλλων, οργανικών ενώσεων και τοξικών χημικών ουσιών που μπορούν να προκαλέσουν σοβαρά προβλήματα στην ανθρώπινη υγεία.

Παρά τις πολλές λογικές εικασίες σχετικά με τον τοξικό ρόλο των υπέρλεπτων σωματιδίων στην ανθρώπινη υγεία, δεν υπάρχουν δεδομένα για τον απόλυτο προσδιορισμό μιας άμεσης σύνδεσης των επιπτώσεων τους σε σοβαρά νοσήματα και στη θνησιμότητα. Βέβαια, οι τοξικολογικές μελέτες δείχνουν πολύ πιο εύκολα φλεγμονώδεις επιδράσεις των υπέρλεπτων σωματιδίων σε σχέση με μεγαλύτερα σωματίδια του ίδιου υλικού.



## 1.4. ΙΟΝΤΑ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Τα ατμοσφαιρικά ιόντα είναι φορείς ηλεκτρικού ρεύματος στον ατμοσφαιρικό αέρα. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του αέρα ανακαλύφθηκε από τον Richmann το 1744 και αναπτύχθηκε εκ νέου από τον Coulomb το 1785. Φυσικά ατμοσφαιρικά ιόντα δεν εξετάστηκαν στις πρώτες μελέτες. Οι πρωτοπόροι στις μελέτες ατμοσφαιρικών ιόντων ήταν ο Elster και Geitel (1899), Ebert (1901) και Langevin (1905). Στη συνέχεια η έρευνα των αέριων ιόντων συνοψίζεται καλά από τους Israël (1970) και Flagan (1998).

Τα ιόντα του ατμοσφαιρικού αέρα αποτελούν ένα από τα βασικότερα αντικείμενα έρευνας της επιστήμης του ατμοσφαιρικού ηλεκτρισμού, καθώς αυτά καθορίζουν την αγωγιμότητα του ατμοσφαιρικού αέρα και ως εκ τούτου επηρεάζουν τα φαινόμενα που σχετίζονται με την ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται στην ατμόσφαιρα. Στον ατμοσφαιρικό ηλεκτρισμό, ο όρος "ατμοσφαιρικά ιόντα" περιλαμβάνει όλα τα αερομεταφερόμενα σωματίδια που είναι ηλεκτρικά φορτισμένα και αποτελούν τη βάση της αγωγιμότητας του αέρα. Επομένως ο όρος "ατμοσφαιρικά ιόντα" περιλαμβάνει μία μεγάλη ποικιλία φορτισμένων σωματιδίων διαφορετικής χημικής σύστασης, μάζας και μεγέθους, από μοριακά συμπλέγματα μέχρι μακροσκοπικά φορτισμένα σωματίδια.

Δημιουργούνται κυρίως στα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας λόγω της δράσης της υπεριώδους ακτινοβολίας από τον ήλιο, καθώς και σε χαμηλότερα ατμοσφαιρικά στρώματα (στην τροπόσφαιρα και τη στρατόσφαιρα) ως αποτέλεσμα της ραδιενεργού ακτινοβολίας και των κοσμικών ακτίνων, που προκαλούν ιονισμό ουδέτερων μορίων ή ατόμων. Ως αποτέλεσμα, σχηματίζονται ελεύθερα ηλεκτρόνια και θετικά φορτισμένα μόρια ή άτομα (θετικά ιόντα). Το ελεύθερο ηλεκτρόνιο ( $e^-$ ) που δημιουργείται συνδυάζεται σχεδόν στιγμιαία με ένα ουδέτερο μόριο ή ένα άτομο, σχηματίζοντας ένα αρνητικό ιόν. Αυτά τα λεγόμενα μονομοριακά ιόντα υπάρχουν υπό κανονικές συνθήκες στα χαμηλότερα ατμοσφαιρικά στρώματα για πολύ μικρό χρονικό διάστημα, δεδομένου ότι διάφορα ουδέτερα αέρια μόρια συνδέονται με τα ιόντα σχεδόν στιγμιαία, σχηματίζοντας έτσι αρκετά σταθερά μοριακά σύμπλοκα.

### 1.4.1. ΠΗΓΕΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ

Ο κύριος μηχανισμός παραγωγής ηλεκτρικών φορτίων στην ατμόσφαιρα είναι ο φωτοϊονισμός των ουδέτερων αερίων συστατικών μέσω της πρόσπτωσης και απορρόφησης της πλέον ενεργητικής ηλιακής ακτινοβολίας. Ο μηχανισμός αυτός δεν λειτουργεί στην κατώτερη ατμόσφαιρα επειδή η ενεργητική ηλιακή ακτινοβολία (από το μακρινό υπεριώδες μέχρι και ακτίνες X) απορροφάται πλήρως στη ανώτερη ατμόσφαιρα, δημιουργώντας την ιονόσφαιρα (υψόμετρο > 60 km). Ο αποκλεισμός του φωτοϊονισμού ως μηχανισμός παραγωγής ιόντων στην κατώτερη ατμόσφαιρα, αφήνει ως κύριες πηγές παραγωγής φορτίων:

#### A. Κοσμικές ακτίνες ή κοσμική ακτινοβολία

Στις αρχές του προηγούμενου αιώνα, επιστήμονες παρατήρησαν και απέδειξαν ότι η Γη βομβαρδίζεται από σωματίδια πολύ υψηλής ενέργειας, τα οποία ονομάζουμε κοσμικές ακτίνες.

Η ενέργεια τους κυμαίνεται από  $10^6$  eV έως  $10^{18}$  eV, αν και πρόσφατα παρατηρήθηκαν σωματίδια υψηλότερης ενέργειας. Η προέλευση τους δεν έχει διευκρινιστεί, αλλά μπορούμε να πούμε ότι το μεγαλύτερο μέρος τους προέρχεται από το Γαλαξία μας, εκτός του ηλιακού μας συστήματος. Μικρές ποσότητες προέρχονται από τον Ήλιο λόγω των έντονων ηλιακών φαινομένων, ενώ τα σωματίδια με πολύ μεγάλη ενέργεια έρχονται έξω από το ηλιακό σύστημα. Οι κυριότερες, κοινά αποδεκτές πηγές είναι ο ήλιος και τα υπόλοιπα αστέρια, οι υπερκαινοφανείς και τα υπολείμματα τους, οι αστέρες νετρονίων, οι μελανές οπές και οι ενεργοί γαλαξιακοί πυρήνες (Quasars).

Οι κοσμικές ακτίνες μικρότερης ενέργειας απορροφώνται στα ανώτερα στρώματα, ενώ οι πλέον ενεργητικές φτάνουν μέχρι και το έδαφος. Τα σωματίδια της κοσμικής ακτινοβολίας δημιουργούν, μέσω κρούσεων με τα ουδέτερα συστατικά της ατμόσφαιρας (κυρίως  $N_2$  και  $O_2$ ) μια «βροχή» πρωτογενών ζευγών ιόντων και ηλεκτρονίων, τα οποία στη συνέχεια προκαλούν δευτερογενή ιονισμό.

#### B. Ραδιενεργές ουσίες που αποσυντίθενται στην επιφάνεια της Γης και στην ατμόσφαιρα

Αυτή η μορφή ιονισμού οφείλεται στους πυρήνες των ραδιενεργών στοιχείων που είναι ασταθείς και τείνουν προς μια ευσταθή κατάσταση. Κατά τη διάσπαση τους απελευθερώνονται φορτισμένα σωματίδια, πυρήνες  $He^+$  (ακτίνες  $\alpha$ ) και ηλεκτρόνια (ακτίνες  $\beta$ ), όπως και ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (ακτίνες  $\gamma$ ). Επιπλέον των φυσικών ραδιενεργών ουσιών, υπάρχουν στην ατμόσφαιρα ίχνη ραδιενεργών στοιχείων, κατάλοιπα των πυρηνικών δοκιμών που γίνονταν στην ατμόσφαιρα στη διάρκεια του ψυχρού πολέμου, κυρίως τις δεκαετίες του 1950 και 1960, πριν τελικά απαγορευτούν με διεθνείς συνθήκες.

Δεδομένου του πολύ μεγάλου χρόνου ζωής, και του μεγάλου χρόνου παραμονής των στην ατμόσφαιρα, τα ραδιενεργά κατάλοιπα αποτελούν αέναη πηγή παραγωγής ατμοσφαιρικών ιόντων. Ο ιονισμός από ραδιενέργεια παράγει θετικά και αρνητικά ιόντα σε ίσους αριθμούς. Ο ρυθμός ιονισμού με ατμοσφαιρική ραδιενέργεια προσδιορίζεται με κάθετη μείωση μακριά από την επιφάνεια. Για υλικό με συντελεστή σταθερής ραδιενεργής διάσπασης (radioactive decay constant)  $\lambda$ , ο ρυθμός παραγωγής ιόντων σε ύψος  $Z$  είναι περίπου:

$$q(z) = q_0 e^{-\sqrt{\frac{\lambda}{K}} z} \quad (1)$$

όπου το  $q_0$  είναι ο ρυθμός παραγωγής ιόντων σε  $Z = 0 \text{ km}$  (στην επιφάνεια) και  $K$  είναι ο συντελεστής διάχυσης.

### Γ. Ηλεκτρικές Εκκενώσεις

Άλλη λιγότερο σημαντική πηγή παραγωγής ιόντων είναι τα ιόντα που παράγονται από ηλεκτρικές εκκενώσεις στην ατμόσφαιρα (π.χ ηλεκτρικές εκκενώσεις καταιγίδων). Ηλεκτρική εκκένωση αναπτύσσεται σε ένα διάκενο, υπό την παρουσία έντονα ανομοιογενούς πεδίου.

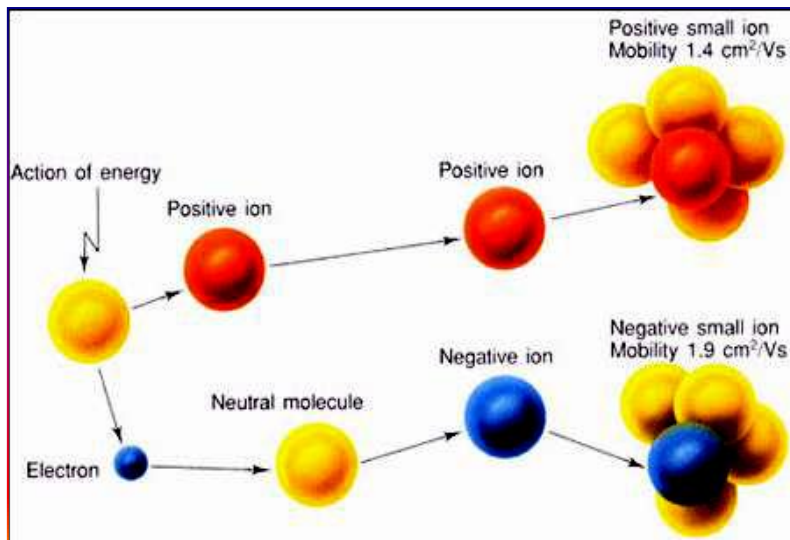
### Δ. Διάσπαση σταγονιδίων νερού

Ιόντα μπορούν επίσης να παραχθούν μέσω διάσπασης των σταγονιδίων του νερού, οδηγώντας έτσι σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις τους κοντά στους καταρράκτες και σε παράκτιες περιοχές.

Στις ηπειρωτικές περιοχές οι σχετικές συνεισφορές από τον αέρα, το έδαφος και την κοσμική προέλευση είναι περίπου 4,5 ζεύγη ιόντων  $cm^{-3}s^{-1}$ , 3,5 ζεύγη ιόντων  $cm^{-3}s^{-1}$  και 2 ζεύγη ιόντων  $cm^{-3}s^{-1}$ , αντίστοιχα, αν και οι σχετικές εισφορές ποικίλλουν ανάλογα με την τοπική γεωλογία.

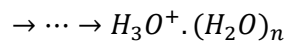
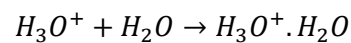
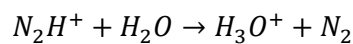
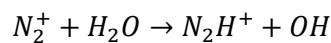
Τα κύρια πρωτεύοντα ιόντα παράγονται από τον ιονισμό των κυριότερων αερίων στην ατμόσφαιρα ( $N_2^+$ ,  $O_2^+$ ,  $N^+$ ,  $O^+$ ). Λόγω της μεγάλης πυκνότητας του αέρα στα κατώτερα ύψη και των συχνών κρούσεων των φορτίων με τα ουδέτερα μόρια, τα πρωτογενή ιόντα και ηλεκτρόνια έχουν βραχύτατο χρόνο ζωής, καθώς αμέσως μετά τη δημιουργία τους ακολουθούν διεργασίες προσάρτησης και συσσωμάτωσης μέσω αλυσιδωτών χημικών αντιδράσεων κυρίως με μόρια υδρατμών που χαρακτηρίζονται από σχετικά ισχυρή διπολική ροπή, δημιουργώντας έτσι φορτισμένα συμπλέγματα μορίων (molecular clusters).

Είναι ενεργητικά ευνοϊκό για τα ιόντα να αντιδράσουν πολύ γρήγορα με το νερό. Η χρονική σταθερά αυτής της αντίδρασης, όταν τα μόρια του νερού μαζευτούν γύρω από τα πρωτεύοντα ιόντα, είναι ταχεία (συνήθως της τάξης των nanosecond) και είναι ανάλογη με την σχετική υγρασία του αέρα. Πιο συγκεκριμένα, όταν τα μόρια ενός αερίου βρεθούν στη γειτονιά ενός ιόντος πολώνονται, με αποτέλεσμα την δημιουργία ελκτικής δύναμης μεταξύ του ιόντος και των μορίων αυτών. Αυτή η ελκτική δύναμη είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή που δημιουργείται μεταξύ δύο ουδέτερων μορίων του αερίου και είναι υπεύθυνη για την δημιουργία μοριακών συμπλεγμάτων γύρω από το ιόν.

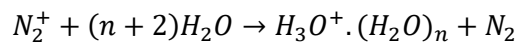


Εικόνα 1.4.1. Απεικόνιση της δημιουργίας ιοντικών συμπλεγμάτων (Arlin, K. L., 2000).

Ένα παράδειγμα αλυσιδωτών αντιδράσεων ενός πρωτογενούς ιόντος  $N_2^+$  με μόρια νερού για τη δημιουργία ενός ιόντος υδρομορίων είναι:



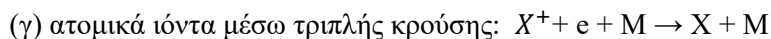
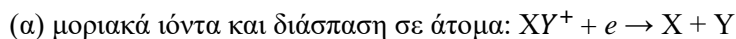
με την παραπάνω αλυσιδωτή αντίδραση να γράφεται συγκεντρωτικά ως:



Τα μεγάλα ιόντα υδρομορίων που σχηματίζονται ζουν πολύ μεγαλύτερους χρόνους της τάξης πολλών λεπτών. Συνεπώς, τα φορτισμένα υδρομόρια είναι αρκετά σταθερά και αντιπροσωπεύουν την κατηγορία των μικρών ιόντων στην ατμόσφαιρα, τα οποία καθορίζουν την ηλεκτρική της αγωγιμότητα. Τα μικρά ιόντα λόγω κρούσεων με αιωρούμενα σωματίδια, κυρίως με πυρήνες Aitken διαμέτρου  $D < 0.2 \mu\text{m}$  (που είναι και τα πολυπληθέστερα) προσαρτώνται σε αυτά και δημιουργούν την κατηγορία των μεγάλων ιόντων.

### 1.4.2. ΑΠΩΛΕΙΑ ΙΟΝΙΣΜΟΥ

Η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων και ιόντων, μειώνεται μέσω της ουδετεροποίησης των φορτίων. Η απώλεια ιονισμού πραγματοποιείται μέσω διάφορων ιοντοχημικών αντιδράσεων. Ο πλέον βασικός μηχανισμός αφορά τις ιοντοχημικές αντιδράσεις ουδετεροποίησης φορτίου, οι οποίες περιλαμβάνουν τρεις κατηγορίες αντιδράσεων επανασύνδεσης των ηλεκτρονίων με:



όπου τα σύμβολα X και Y αναφέρονται σε άτομα, το e στα ηλεκτρόνια, ενώ ο αστερίσκος δείχνει ότι το άτομο βρίσκεται σε μια ενδιάμεση κατάσταση ηλεκτρονικής διέγερσης, από την οποία μεταβαίνει στη βασική του κατάσταση μέσω εκπομπής φωτονίων. Το σύμβολο M δηλώνει ένα ουδέτερο άτομο ή μόριο που ενεργεί καταλυτικά μέσω τριπλής κρούσης ώστε να λάβει χώρα η επανασύνδεση φορτίου, υποβοηθώντας έτσι στη διατήρηση της ορμής και ενέργειας πριν και μετά τη κρούση, συνθήκες που απαιτούνται για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση.

Οι αντιδράσεις (α) αφορούν μοριακά ιόντα (π.χ.  $O_2^+$ ,  $NO^+$ ). Οι αντιδράσεις (β) αφορούν ατομικά ιόντα (κυρίως  $O^+$ ) τα οποία προκύπτουν μέσω φωτοδιάσπασης μορίων οξυγόνου και στη συνέχεια φωτοϊονισμού. Η τριπλή κρούση που απαιτείται για το μηχανισμό (γ) είναι πλέον πιθανή στα κατώτερα ύψη (όπου η ατμόσφαιρα είναι σημαντικά πυκνότερη) ενώ σπανίζει στα μεγαλύτερα ύψη. Οι ρυθμοί αντίδρασης (reaction rates) των παραπάνω διεργασιών διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους και εξαρτώνται, μεταξύ άλλων, από τις συγκεντρώσεις των φορτισμένων σωματιδίων αλλά και το ύψος.

Επίσης, η παραπάνω διαδικασία προσάρτησης των μικρών ιόντων σε αιωρήματα που περιγράφηκε, αποτελεί μέρος της διαδικασίας απώλειας των ιόντων. Επιπλέον, ένας βασικός μηχανισμός απώλειας των μικρών ιόντων είναι η επανασύνδεση μέσω κρούσεων θετικών και αρνητικών μικρών ιόντων μεταξύ τους, που οδηγούν στην αυτόματη ουδετεροποίηση του φορτίου τους.

### 1.4.3. ΕΞΙΣΩΣΗ ΣΥΝΕΧΕΙΑΣ

Γνωρίζοντας πλέον τους βασικούς μηχανισμούς παραγωγής αλλά και απώλειας ιονισμού και λαμβάνοντας υπόψη ότι επικρατεί ημι-ουδετερότητα φορτίου, δηλαδή  $n^+ \approx n^- \approx n$ , η αριθμητική πυκνότητα  $n$  των μικρών ιόντων υπακούει στην **εξίσωση συνέχειας**:

$$\frac{dn}{dt} = q - \alpha \cdot n^2 - \beta \cdot n \cdot N_\alpha \quad (2)$$

όπου η χρονική παράγωγος της συγκέντρωσης μικρών ιόντων, ισούται με το ρυθμό παραγωγής  $q$ , μείον τους ρυθμούς απώλειας που οφείλονται στους μηχανισμούς επανασύνδεσης ( $\alpha \cdot n^2$ ) και προσάρτησης σε αιωρήματα ( $\beta \cdot n \cdot N_\alpha$ ). Σε κατάσταση ισορροπίας ισχύει κατά προσέγγιση ότι  $(dn/dt) \approx 0$ , οπότε προκύπτει η **εξίσωση ιοντικής ισορροπίας** (ion balance equation) των μικρών ιόντων:

$$q = \alpha \cdot n^2 + \beta \cdot n \cdot N_\alpha \quad (3)$$

όπου  $q$  είναι ο ολικός ρυθμός παραγωγής ανά μονάδα όγκου ( $cm^{-3}s^{-1}$ ),  $n$  είναι η συγκέντρωση των μικρών ιόντων,  $N_\alpha$  η συγκέντρωση των αιωρημάτων,  $\alpha$  ο συντελεστής επανασύνδεσης ( $\alpha \approx 1.6 \times 10^{-6} \frac{cm^3}{s}$  υπό κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, STP), και  $\beta$  ο συντελεστής προσάρτησης ( $\beta \approx 3.0 \times 10^{-6} \frac{cm^3}{s}$ , STP).

Η εξίσωση (3) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση της συγκέντρωσης  $n$  των μικρών ιόντων, όταν τα  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $N_\alpha$  και  $q$  είναι γνωστά από πειράματα και μετρήσεις. Κοντά σε πόλεις όπου το  $N_\alpha$  φτάνει  $\sim 10^5 cm^{-3}$ , οι απώλειες των μικρών ιόντων οφείλονται κυρίως στον όρο της προσάρτησης ( $\beta \cdot n \cdot N_\alpha$ ) ενώ ο όρος επανασύνδεσης ( $\alpha \cdot n^2$ ) είναι κυρίαρχος σε υπαίθριες περιοχές και πάνω από θάλασσες όπου η συγκέντρωση  $N_\alpha$  είναι αρκετά μικρότερη, όπως είναι μικρότερη και στα μεγαλύτερα ύψη. Η συγκέντρωση των μικρών ιόντων αυξάνει με το ύψος από  $\sim 6 \times 10^2 cm^{-3}$  στο επίπεδο της θάλασσας, έως  $5 \times 10^3 cm^{-3}$  σε ύψος  $\sim 15$  km. Αυτό οφείλεται στην δραστική μείωση της συγκέντρωσης των αιωρημάτων με το ύψος και επομένως στην αύξηση της παραγωγής μικρών ιόντων (λόγω της ενίσχυσης της δράσης των ενεργητικών κοσμικών ακτίνων).

Ο αριθμός των θετικών ιόντων είναι κατά ένα μικρό ποσοστό μεγαλύτερος από τον αριθμό των αρνητικών ιόντων, έτσι ώστε στην κατώτερη ατμόσφαιρα να υπάρχει ένα καθαρό θετικό φορτίο χώρου. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι υπάρχουν χημικές διαφορές μεταξύ των θετικών και αρνητικών ιόντων, οι οποίες οδηγούν σε διαφορές των φυσικών ιδιοτήτων τους, όπως π.χ. της κινητικότητας τους (τα αρνητικά ιόντα είναι ελαφρώς μικρότερα από τα θετικά και μπορούν να κινηθούν πιο γρήγορα σε ένα ηλεκτρικό πεδίο). Προκύπτει από μετρήσεις ότι τα αρνητικά μικρά ιόντα, όπως και τα ελεύθερα ηλεκτρόνια αμέσως μετά τη παραγωγή τους, προσφύονται ευκολότερα σε σχέση με τα θετικά ιόντα, σε σωμάτια αιωρημάτων τα οποία αποσύρονται από την ατμόσφαιρα καταλήγοντας στη Γη, την οποία φορτίζουν αρνητικά. Η διατήρηση φορτίου επιβάλλει την εξίσωση του συνολικού αρνητικού φορτίου της Γης με το ελεύθερο θετικό φορτίο χώρου στην όλη ατμόσφαιρα.

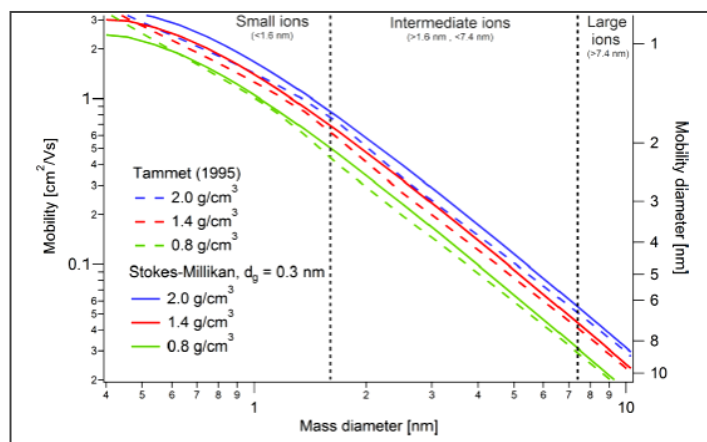
#### 1.4.4. ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΙΟΝΤΩΝ

Η έννοια της ηλεκτρικής κινητικότητας είναι χρήσιμη για να περιγράψει τη συμπεριφορά των ατμοσφαιρικών μικρών ιόντων λόγω του ότι υπάρχει μια γραμμική σχέση μεταξύ αυτής και του μεγέθους της ηλεκτρικής δύναμης που ενεργεί στα ιόντα. Καθορίστηκε για πρώτη φορά από τον Thomson (1928). Η κινητικότητα εκφράζει την ευκολία κίνησης των ιόντων καθώς αυτά διολισθαίνουν υπό την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου, εμποδιζόμενα μέσα από συνεχείς κρούσεις με τα ουδέτερα μόρια του αέρα. Η κινητικότητα ( $\kappa$ ) είναι θετικό βαθμωτό μέγεθος που ορίζεται, για θετικά ή αρνητικά φορτία, ως το μέτρο της μέσης ταχύτητας διολίσθησης ( $v_d$ ) που αποκτούν τα φορτία υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου, δια του μέτρου του πεδίου ( $E$ ) δηλαδή:

$$\kappa = \frac{v_d}{E} \quad (4)$$

με τυπική μονάδα μέτρησης ( $cm^2V^{-1}s^{-1}$ ).

Συνήθως η ταχύτητα ολίσθησης των σωματιδίων σε ένα μέσο είναι ευθέως ανάλογη προς το ηλεκτρικό πεδίο, που σημαίνει ότι η κινητικότητά τους είναι σταθερή και ανεξάρτητη του ηλεκτρικού πεδίου. Ωστόσο, στις περιπτώσεις εκείνες που το ηλεκτρικό πεδίο λαμβάνει μεγάλες τιμές, η κινητικότητά εξαρτάται από αυτό. Τα μικρά ιόντα έχουν σχετικά υψηλή κινητικότητα (τυπική τιμή  $1\text{ cm}^2V^{-1}s^{-1}$ ). Στα μεγαλύτερα ιόντα η ηλεκτρική κινητικότητά τους είναι αρκετών τάξεων μεγέθους μικρότερη από των μικρών ιόντων, έτσι ώστε η συμβολή τους στις ηλεκτρικές ιδιότητες των αέριων ιόντων να είναι αμελητέα. Η σχέση κινητικότητας-μεγέθους αναλύθηκε από τον Tammet (1995) δίνοντας το παρακάτω διάγραμμα το οποίο τροποποιήθηκε από τους Stokes-Millikan (2009).



Εικόνα 1.4.2. Διάγραμμα διαμέτρου μάζας-κινητικότητας που υπολογίστηκε σύμφωνα με τον Tammet (1995) και τροποποιήθηκε από τους Stokes-Millikan (2009) χρησιμοποιώντας τρεις διαφορετικές πυκνότητες ( $\rho$ ). Στο διάγραμμα φαίνεται ότι η κινητικότητα είναι αντιστρόφως ανάλογη της διαμέτρου και μειώνεται καθώς κινούμαστε προς τα μεγάλα ιόντα. Η παράμετρος mass diameter επινοήθηκε από τον Mason (1984) ως παράμετρος για το μέγεθος των ιόντων και δίνεται από τον τύπο  $Dm = \sqrt[3]{\frac{6m}{\pi\rho}}$  (Aplin, K. L., 2000).

Πολλές έρευνες έχουν επικεντρωθεί στην κατηγοριοποίηση του μεγέθους των ιόντων με γνώμονα το φάσμα της ιοντικής κινητικότητας. Άλλωστε η κατάταξη των ιόντων του αέρα αποτελεί ένα βασικό πρόβλημα που μπορεί να μελετηθεί σφαιρικά μόνο μέσω μακροπρόθεσμων μετρήσεων του φάσματος των ιόντων. Γενικά η ταξινόμηση του μεγέθους των ιόντων αποκαθίσταται σταδιακά και δεν έχει ολοκληρωθεί μέχρι και σήμερα. Όπως αναφέρει ο U. Hõrak, η κινητικότητα  $0.5 \frac{cm^2}{V \cdot s}$  αποτελεί το συμβατικό όριο μεταξύ της ομάδας των "μικρών" και των "μεγάλων" ιόντων.

Η φυσική έννοια των μικρών και μεγάλων ιόντων είναι γενικά σαφής. Τα μικρά ιόντα αντιστοιχίζονται στα μοριακά συμπλέγματα ενώ αντίστοιχα τα μεγάλα ιόντα αφορούν σε μακροσκοπικά φορτισμένα σωματίδια. Μάλιστα θεωρείται ότι τα μικρά ιοντικά συμπλέγματα αντιπροσωπεύουν νέα σε ηλικία ιόντα, ενώ τα μεγάλα ιόντα εκπροσωπούν τα μετασχηματισμένα και μεγαλύτερα σε ηλικία ιόντα. Ωστόσο ο καθορισμός των ορίων στο φάσμα κινητικότητας για τα "ενδιάμεσα" ιόντα εξακολουθεί να είναι πολύπλοκος και τα προβλήματα προκύπτουν στην προσπάθεια να διευκρινιστεί η έννοια των "ενδιάμεσων" ιόντων και στη διευθέτηση των ορίων της κινητικότητας τους.

Σύμφωνα με τον ερευνητή U. Hõrak, ένας τρόπος για να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα είναι η στατιστική ανάλυση των φασμάτων ιόντων αέρα για ένα ευρύ φάσμα κινητικότητας. Οι πρώτες μετρήσεις που επιτρέπουν τη στατιστική ταξινόμηση των ιόντων του αέρα έχουν πραγματοποιηθεί στο Αστεροσκοπείο Tahkuse (Εσθονία) για χιλιάδες φάσματα κινητικότητας που καταγράφηκαν κατά τη διάρκεια τουλάχιστον ενός πλήρους έτους.

Η μελέτη αυτή έδειξε ότι όλα τα ιόντα του αέρα μπορούν να διαιρεθούν σε δύο κύριες κατηγορίες:

- Μακροσκοπικά φορτισμένα σωματίδια με κινητικότητες κάτω από  $0.5 \frac{cm^2}{V \cdot s}$ .
- Ιοντικά συμπλέγματα με τιμές κινητικότητας πάνω από  $0.5 \frac{cm^2}{V \cdot s}$ .

Αυτές οι δύο κατηγορίες χωρίζονται με τη σειρά τους σε ομάδες. Πιο συγκεκριμένα, η κατηγορία των ιοντικών συμπλεγμάτων χωρίζεται σε δύο ομάδες: "small cluster ions" και "big cluster ions" ιοντικά συμπλέγματα, ενώ η κατηγορία των μακροσκοπικά φορτισμένων σωματιδίων σε τρεις ομάδες: "intermediate ions", "light large ions" και "heavy large ions". Αυτή η ταξινόμηση των φορτισμένων σωματιδίων δίνεται στον παρακάτω πίνακα.

<b>Class of air ions</b>	<b>Mobility <math>cm^2 V^{-1} s^{-1}</math></b>	<b>Diameter nm</b>	<b>Traditional name</b>
<b>Small cluster ions</b>	<b>1.3–3.2</b>	<b>0.36–0.85</b>	<b>Small ions</b>
<b>Big cluster ions</b>	<b>0.5–1.3</b>	<b>0.85–1.6</b>	<b>Small ions</b>
<b>Intermediate ions</b>	<b>0.034–0.5</b>	<b>1.6–7.4</b>	<b>Intermediate ions</b>
<b>Light large ions</b>	<b>0.0042–0.034</b>	<b>7.4–22</b>	<b>Large ions</b>
<b>Heavy large ions</b>	<b>0.00041–0.0042</b>	<b>22–79</b>	<b>Large ions (Langevin)</b>

Πίνακας 1.4.1. Ταξινόμηση ιόντων αέρα μετά από στατιστική ανάλυση (Aplin, K. L., 2000).



Όσον αφορά την φυσική ερμηνεία των παραπάνω κατηγοριών:

1. **Small cluster ions:** Λαμβάνοντας υπόψη τις ιοντικές διαμέτρους, το ιόν-πυρήνας του συμπλέγματος θα μπορούσε να περιέχει ένα ανόργανο μόριο και να περιβάλλεται από ένα στρώμα μορίων νερού. Μετά από ανασυνδυασμό, τα μικρά ιοντικά συμπλέγματα πιθανόν να καταστρέφονται και να χωρίζονται στα αρχικά συστατικά τους (πυρήνες και μόρια του νερού).
2. **Big cluster ions:** Λαμβάνοντας υπόψη τις διαμέτρους των ιόντων αυτών, το ιόν-πυρήνας του συμπλέγματος θα μπορούσε να περιέχει ένα οργανικό μόριο και να περιβάλλεται από ένα στρώμα μορίων νερού. Αυτά τα ιοντικά συμπλέγματα έχουν τη δυνατότητα να εξελιχθούν σε μεγαλύτερα ιόντα κατά τη διάρκεια της ζωής τους. Σε αντίθεση με τα μακροσκοπικά φορτισμένα σωματίδια, οι κρούσεις μεταξύ των ιοντικών συμπλεγμάτων και των μορίων του ατμοσφαιρικού αερίου θεωρούνται ελαστικές.
3. **Intermediate ions:** Αυτά τα ιόντα είναι φορτισμένα σωματίδια μεγέθους μερικών νανομέτρων και ανήκουν στην κατηγορία των μακροσκοπικά φορτισμένων σωματιδίων. Τα ιόντα αυτά δεν υπάρχουν συνεχώς στην ατμόσφαιρα και παράγονται μόνο κατά τη διάρκεια μεμονωμένων επεισοδίων όπως σχηματισμός νέων σωματιδίων και καταιγίδες.
4. **Light large ions:** Αυτά τα ιόντα ανήκουν επίσης στην κατηγορία των μακροσκοπικά φορτισμένων σωματιδίων και χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερα φορτισμένα σωματίδια μεγέθους μερικών νανομέτρων σε σχέση με την προηγούμενη περίπτωση. Φορτίζονται επίσης με την προσάρτηση ιοντικών συμπλεγμάτων.
5. **Heavy large ions:** Είναι πολύ μεγάλα φορτισμένα σωματίδια και αναφέρονται και ως σωματίδια Aitken. Αυτά φορτίζονται με την προσάρτηση πολλαπλών ιοντικών συμπλεγμάτων.

## 1.5. ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΝΕΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Στην ατμόσφαιρα υπάρχουν δύο είδη σωματιδίων, τα πρωτογενή και δευτερογενή σωματίδια. Τα πρωτογενή είναι αυτά τα οποία εκπέμπονται άμεσα από αναγνωρισμένες πηγές και οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις τους είναι στην γενική περίπτωση ανάλογες προς τις εκπεμπόμενες ποσότητες.

Τα δευτερογενή σωματίδια από την άλλη σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα από μετατροπή αερίων άμεσα εκπεμπόμενων από πηγές. Κύριες πρόδρομες ενώσεις για τα δευτερογενή σωματίδια είναι το διοξείδιο του θείου  $SO_2$ , η αμμωνία  $NH_3$ , τα οξείδια του αζώτου  $NO_x$ , αρκετές πτητικές ενώσεις (VOC's) κ.ά. Οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις των δευτερογενών σωματιδίων δεν είναι κατά ανάγκη ανάλογες με τις εκπεμπόμενες ποσότητες των πρόδρομων ενώσεων καθώς η αύξηση ή ελάττωση του ρυθμού σχηματισμού τους, μπορεί να καθορίζεται και από παράγοντες διαφορετικούς από τη συγκέντρωση των αντιδρώντων ουσιών. Η πυρηνοποίηση και οι επακόλουθες διαδικασίες ανάπτυξης των σωματιδίων αποτελούν καθοριστικούς μηχανισμούς για τη φυσική και τη χημεία της ατμόσφαιρας καθώς επηρεάζουν τον συνολικό αριθμό σωματιδίων, τις κατανομές μεγέθους αλλά και τις χημικές και οπτικές ιδιότητες των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων.

Σχηματισμός πυρήνων μπορεί να συμβεί με παρουσία ή και απουσία ξένου-διαφορετικού υλικού. Όταν η αλλαγή αυτή των φάσεων πραγματοποιείται απουσία προϋπαρχόντων σωματιδίων τότε το φαινόμενο ονομάζεται **ομογενής πυρηνοποίηση (homogeneous nucleation)** ενώ στην περίπτωση που οι αέριες ενώσεις αλληλεπιδρούν με αερολύματα που ήδη υπάρχουν στο εξεταζόμενο σύστημα τότε ονομάζεται **ετερογενής πυρηνοποίηση (heterogeneous nucleation)**.

Επιπλέον, στην περίπτωση που μία μόνο χημική ένωση συμμετέχει στο όλο φαινόμενο, αναφερόμαστε σε **ομομοριακή πυρηνοποίηση (homomolecular nucleation)**, ενώ όταν συμμετέχουν περισσότερες διαφορετικές χημικές ενώσεις ονομάζεται **ετερομοριακή (heteromolecular nucleation)**.

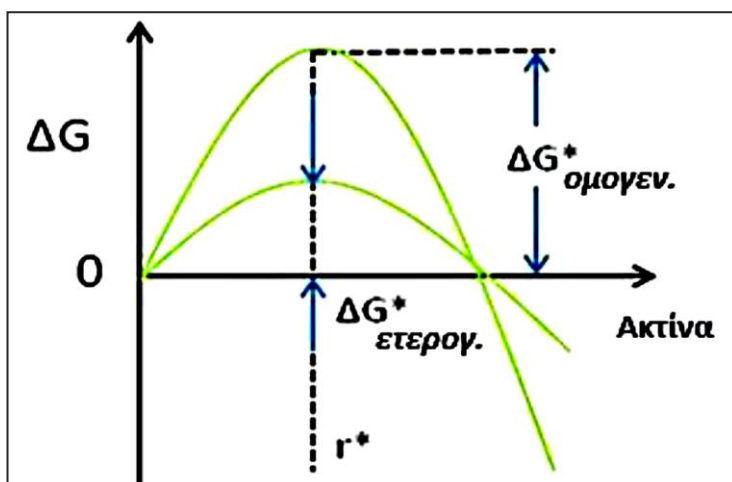
Συνεπώς έχουμε 4 βασικούς μηχανισμούς πυρηνοποίησης:

1. Ομογενής-Ομομοριακή : Αυτοπυρήνωση ενός μόνο είδους (δεν συμμετέχουν ξένοι πυρήνες ή επιφάνειες).
2. Ομογενής-Ετερομοριακή: Αυτοπυρήνωση δύο ή περισσότερων ειδών.
3. Ετερογενής-Ομομοριακή: Πυρήνωση από μόνο ένα είδος πάνω σε μία ξένη ουσία.
4. Ετερογενής-Ετερομοριακή: Πυρήνωση δύο ή περισσότερων ειδών πάνω σε μία ξένη ουσία.

Επίσης σημαντικός μηχανισμός σχηματισμού νέων σωματιδίων είναι η πυρηνοποίηση μέσω ατμοσφαιρικών ιόντων (Κεφάλαιο 1.5.4.).

Συχνά στην βιβλιογραφία η διαδικασία της ετερογενούς πυρήνωσης αναφέρεται ως συμπύκνωση και αυτή της ομογενούς πυρήνωσης απλά ως πυρηνοποίηση. Οι διαδικασίες της συμπύκνωσης και της πυρηνοποίησης είναι ανταγωνιστικές διαδικασίες.

Υπάρχουν επαρκείς ενδείξεις για την ύπαρξη της ετερογενούς πυρηνοποίησης (ο σχηματισμός των σταγόνων βροχής είναι το πιο γνωστό παράδειγμα) ενώ η ύπαρξη της ομογενούς πυρηνοποίησης είναι λιγότερο εύκολο να αναγνωρισθεί. Η ετερογενής πυρηνοποίηση είναι εκείνη που παρατηρείται πιο συχνά στην Γήινη ατμόσφαιρα καθώς οι ενεργειακές απαιτήσεις της (ελεύθερη ενέργεια Gibbs  $\Delta G^*$ ) σε σχέση με την ομογενή πυρηνοποίηση είναι πολύ μικρότερες και από την άλλη υπάρχουν σχεδόν πάντα στο ατμοσφαιρικό περιβάλλον προϋπάρχοντα σωματίδια που επιτελούν τον ρόλο των ενεργών κέντρων γύρω από τα οποία θα αναπτυχθούν οι νέοι πυρήνες (συχνά στη βιβλιογραφία τους συναντάμε με τον όρο 'έμβρυα') για την ανάπτυξη μεγαλύτερων σωματιδίων.



Εικόνα 1.5.1.: Το ενεργειακό φράγμα πυρηνοποίησης για τις περιπτώσεις ομογενούς και ετερογενούς πυρηνοποίησης. Εμφανίζεται σημαντικά μειωμένο στην περίπτωση ετερογενούς πυρηνοποίησης (Κοπανάκης, Η. ,2015).

Επομένως συμπερασματικά μπορούμε να πούμε ότι στην ατμόσφαιρα δεν παρατηρείται συχνά ομογενής πυρηνοποίηση παρά μόνον σε ειδικές περιπτώσεις (π.χ έπειτα από φαινόμενο υγρής κατακρήμνισης, όπου η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα μειώνεται δραματικά). Επιπλέον είναι σχεδόν αδύνατο να παρατηρηθεί ομογενής ομομοριακή πυρηνοποίηση εξαιτίας της παρουσίας πλήθους ενώσεων, ιόντων και μορίων στην ατμόσφαιρα της Γης.

### 1.5.1. ΚΛΑΣΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ ΠΥΡΗΝΟΠΟΙΗΣΗΣ

Η κλασική θεωρία της πυρηνοποίησης για την περιγραφή σχηματισμού νέων σωματιδίων αερολύματος διατυπώθηκε για πρώτη φορά περίπου πριν από 80 χρόνια. Από τότε έχουν γίνει πολυάριθμες τροποποιήσεις της θεωρίας.

Στην περίπτωση της Ατμοσφαιρικής Χημείας, με τον όρο πυρηνοποίηση δηλώνουμε τον σχηματισμό στερεού ή υγρού εναιωρήματος εντός του αέριου μέσου της ατμόσφαιρας. Για την μετάβαση ενός συστήματος σε μια νέα, διαφορετική και πιο σταθερή φάση, θα πρέπει το σύστημα να περάσει από μια ενδιάμεση μετασταθή κατάσταση (metastable phase). Η ενδιάμεση αυτή κατάσταση θα πρέπει με κάποιον τρόπο να υπερβεί ένα φράγμα ελεύθερης ενέργειας ώστε να μεταβεί στην νέα σταθερότερη φάση. Το ποσό της ενέργειας αυτής είναι η ενέργεια πυρηνοποίησης.

Η ενέργεια που απαιτείται για να υπερβεί το ενεργειακό αυτό φράγμα πυρηνοποίησης δίνεται από την εξίσωση:

$$\Delta G = \frac{\kappa T \ln(S)}{V_1} \quad (1)$$

όπου  $S = \frac{p_A}{p_s}$  ονομάζεται λόγος κορεσμού (όπου  $p_A$  η τάση ατμών και  $p_s$  η τάση ατμών ισορροπίας με το υγρό σε μία επίπεδη επιφάνεια),  $\kappa$  η σταθερά Boltzmann,  $T$  η θερμοκρασία και  $V_1$  ο όγκος του μορίου στην υγρή φάση που συμμετέχει στην πυρηνοποίηση.

Απαραίτητη προϋπόθεση για την πραγματοποίηση πυρηνοποίησης σε ένα σύστημα αποτελεί η τιμή του λόγου κορεσμού του εξεταζόμενου αερίου ( $S$ ) να είναι μεγαλύτερη της μονάδας ( $S > 1$ ) προκειμένου να πραγματοποιηθεί πυρηνοποίηση ή συμπύκνωση ατμών.

Κατά τη μετασταθή φάση δημιουργούνται 'έμβρυα' σωματιδίων (clusters) τα οποία φαίνεται να έχουν παρόμοιες ιδιότητες και συμπεριφορά με μεγαλύτερα σωματίδια, κι αυτό αποδεικνύεται από τη συμμετοχή τους σε συγκεκριμένες διεργασίες. Επίσης να σημειωθεί ότι η ακτίνα του δημιουργούμενου σωματιδίου είναι ανεξάρτητη του χαρακτήρα της πυρηνοποίησης (ομογενής ή ετερογενής), παρόλο που όπως προαναφέρθηκε το ενεργειακό φράγμα πυρηνοποίησης είναι συνήθως διαφορετικό στις δύο περιπτώσεις (με μεγαλύτερες τιμές να λαμβάνει εκείνο της ομογενούς πυρηνοποίησης).

Η κρίσιμη διάμετρος πυρηνοποίησης  $R^*$  θα είναι:

$$R^* = \frac{2\gamma V_1}{\kappa T \ln(S)} \quad (2)$$

και η κρίσιμη ελεύθερη ενέργεια Gibbs  $\Delta G^*$  στο ενεργειακό φράγμα της πυρηνοποίησης:

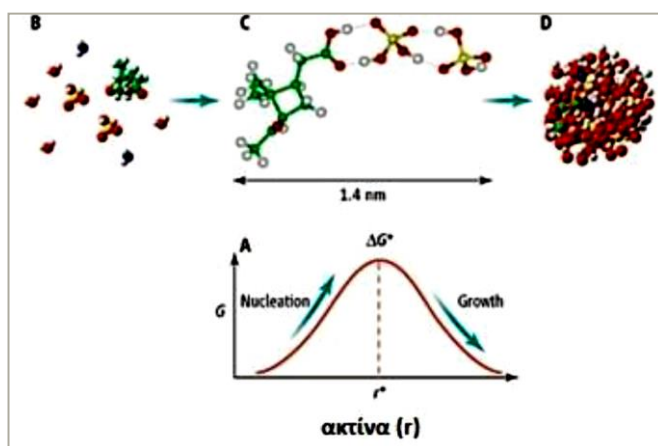
$$\Delta G^* = \frac{4\pi\gamma R^{*2}}{3} \quad (3)$$

Όπου το  $\gamma$  αντιπροσωπεύει την επιφανειακή τάση (surface tension).

Ο ρυθμός πυρηνοποίησης  $J$  δηλαδή το πλήθος των εμβρύων που μεγεθύνονται πέραν του κρίσιμου μεγέθους ανά μονάδα χρόνου, συνδέεται με το ενεργειακό φράγμα της πυρηνοποίησης  $\Delta G^*$  και δίνεται από την εξίσωση:

$$J = a \cdot e^{-\frac{\Delta G^*}{\kappa T}} \quad (4)$$

όπου το  $a$  εκφράζει ένα τελεστή που προσδιορίζεται από εκτιμήσεις κινητικής αερίου. Η τελευταία εξίσωση επιβεβαιώνει ότι καθώς ο λόγος κορεσμού αυξάνεται, μειώνεται τόσο το μέγεθος του κρίσιμου πυρήνα (εξίσωση 2), όσο και το ύψος του φράγματος ελεύθερης ενέργειας (εξίσωση 3) και καταλήγουμε σε υψηλότερους ρυθμούς πυρηνοποίησης.



Εικόνα 1.5.2. Μετασηματισμός συμπλεγμάτων μοριακού μεγέθους σε σταθερούς πυρήνες. (Zhang, Science, 2010, 328, 1366, DOI:10.1126/science.1189732 / American Association for the Advancement of Science).

Κατά την εξέλιξη του φαινομένου της πυρηνοποίησης είναι πιθανό, έως ότου θερμοδυναμικά οδηγηθεί το σύστημα σε μια νέα (σταθερή φάση) να προσκολλώνται και να αποκολλώνται μόρια ή συσσωματώματα μορίων στο και από το μετασηματιζόμενο έμβryo. Η ταχύτητα σχηματισμού (nucleation rate) των νέων πυρήνων είναι συνάρτηση κινητικών και θερμοδυναμικών παραμέτρων. Το ασταθές ενδιάμεσο έμβryo επομένως, πιθανόν να εμφανίζει μία αδιάκοπη αυξομείωση του μεγέθους του, ενώ ο καθαρός ρυθμός σχηματισμού  $J$ , για τον σχηματισμό του  $(i+1)$ -οστού εμβρύου από το  $(i)$ -οστό έμβryo, στην χρονική στιγμή  $t$  θα είναι:

$$J(i + 1, t) = \beta(i) \cdot n(i, t) - \gamma(i + 1) \cdot n(i + 1, t) \quad (5)$$

όπου  $n(i, t)$  το πλήθος των μορίων (πυκνότητα) του εμβρύου  $i$  τη χρονική στιγμή  $t$ ,  $\beta(i)$  ο ρυθμός μεγέθυνσης του εμβρύου  $i$  προς το μεγαλύτερο  $(i+1)$  και  $\gamma(i+1)$  αντίστοιχα ο ρυθμός με τον οποίο απομακρύνονται σωμάτια από το σώμα του  $(i+1)$ -οστού εμβρύου. Όταν επέλθει ισορροπία, σε σταθερή κατάσταση, το πλήθος των διαφορετικού μεγέθους εμβρύων δεν είναι πια συνάρτηση του χρόνου  $t$ , ενώ όλες οι ροές θα είναι σταθερές και ίσες μεταξύ τους. Η τιμή αυτή που θα έχουν, η  $J(i+1)$  θα είναι ανεξάρτητη του χρόνου  $t$  και του τυχαίου εμβρύου  $i$ , και ίση με μια ενιαία τιμή  $J$ .

### 1.5.2. ΟΜΟΓΕΝΗΣ ΠΥΡΗΝΟΠΟΙΗΣΗ

Στην περίπτωση αέρα ελεύθερου από αιωρήματα, είναι δυνατόν μέσω τυχαίων κρούσεων μορίων υδρατμών μεταξύ τους να υπάρξει συσσωμάτωση με αποτέλεσμα την αυθόρμητη γένεση πολύ μικρών σταγονιδίων νερού, τα οποία ονομάζονται *έμβρυα*. Η διεργασία δημιουργίας σταγονιδίων με αυτό το τρόπο ονομάζεται αυθόρμητη ή ομογενής πυρηνοποίηση και είναι δυνατή στην ατμόσφαιρα μόνο όταν υπάρχει μεγάλος βαθμός υπερκορεσμού, και συνεπώς πολύ μεγάλη συγκέντρωση υδρατμών. Τα σταγονίδια “επιζούν” μόνο όταν το μέγεθος τους υπερβαίνει μία ορισμένη κρίσιμη τιμή. Κατά κανόνα, σταγονίδια μεγαλύτερα του κρίσιμου μεγέθους αυξάνονται, ενώ τα μικρότερα φθίνουν μέσω εξάτμισης. Το κρίσιμο μέγεθος καθορίζεται από την ισορροπία μεταξύ των δύο αντίθετων διεργασιών δηλαδή της αύξησης μέσω συμπύκνωσης και της μείωσης μέσω εξάτμισης.

Στην ομογενή πυρηνοποίηση, η αύξηση ενός σταγονιδίου εξαρτάται από τη μερική πίεση (τάση) των υδρατμών στο περιβάλλον του σταγονιδίου, καθώς και αυτή καθορίζει τη συχνότητα πρόσκρουσης και συσσωμάτωσης των μορίων με αποτέλεσμα τη συμπύκνωση των υδρατμών. Η διεργασία της φθίνσης εξαρτάται από τη θερμοκρασία της σταγόνας και την επιφανειακή της τάση. Η τάση ατμών ή τάση κόρου  $p_A(r)$  υπεράνω μιας σταγόνας ακτίνας  $r$ , δίνεται από την εξίσωση *Kelvin*:

$$p_A(r) = p_A(\infty) \cdot e^{\frac{2\sigma}{rR_v\rho_v T}} = p_A(\infty) \cdot e^{\frac{\alpha}{r}} \quad (6)$$

όπου  $\sigma$  είναι η επιφανειακή τάση της σταγόνας, πυκνότητας  $\rho_v$  και θερμοκρασίας  $T$ . Η ποσότητα  $R_v$  είναι η σταθερά αερίου των υδρατμών, ενώ  $p_s(\infty)$  αντιπροσωπεύει την τάση κόρου υπεράνω επιπέδου επιφάνειας ύδατος ή υπεράνω μιας μεγάλης σταγόνας για την οποία η ακτίνα  $r$  γίνεται αρκετά μεγάλη ώστε  $\frac{1}{r}$  να τείνει στο μηδέν. Όταν η τάση των υδρατμών στον αέρα είναι  $p_A = p_A(\infty)$  τότε επικρατεί κορεσμός υδρατμών, ενώ όταν  $p_A > p_A(\infty)$  υπερκορεσμός. Η εξίσωση (6) μπορεί να απλοποιηθεί και να πάρει, μετά από ανάπτυξη του εκθετικού όρου  $e^{\frac{\alpha}{r}}$  σε σειρά Taylor, τη μορφή:

$$\frac{p_A(r)}{p_A(\infty)} \approx 1 + \frac{\alpha}{r} \quad (7)$$

Για να επιβιώσει μια σταγόνα που σχηματίστηκε διαμέσου ομογενούς πυρηνοποίησης πρέπει να έχει ακτίνα  $r > r_c$ , όπου  $r_c$  η κρίσιμη ακτίνα η οποία δίνεται από την εξίσωση:

$$r_c = \frac{2\sigma}{R_v\rho_v T \ln(S)} \quad (8)$$

Στον Πίνακα 1.5.1. βλέπουμε εκτιμήσεις (Rogers, 1979) της κρίσιμης ακτίνας  $r_c$  και του αριθμού των μορίων  $n$  που αντιστοιχούν στην κρίσιμη σταγόνα, για διάφορες αναλογίες κόρου  $S$ , σε θερμοκρασία  $T = 273$  K. Όπως φαίνεται, η αυθόρμητη συμπύκνωση για να λάβει χώρα απαιτεί πολύ μεγάλες τιμές υπερκορεσμού (συχνά ορίζονται ως  $[S-1] \cdot 100\%$ ). Δεδομένου ότι οι τιμές υπερκορεσμού που παρατηρούνται στην ατμόσφαιρα δεν είναι μεγαλύτερες της τάξης του 1% (δηλαδή  $S \leq 1,01$ ) ο Πίνακας 1.5.1. υποδεικνύει ότι σταγονίδια σχηματίζονται αυθόρμητα όταν φτάσουν να έχουν ακτίνα  $r_c > 0,12$   $\mu\text{m}$ , το οποίο απαιτεί τη συσσωμάτωση (σύμπληξη) ενός απίθανα μεγάλου αριθμού μορίων ( $\sim 2,5 \times 10^8$ ). Δεδομένου ότι για να συμβεί αυτό η πιθανότητα τείνει να είναι μηδενική, συνάγεται ότι η διεργασία της ομογενούς ή αυθόρμητης πυρηνοποίησης στην ατμόσφαιρα είναι σχεδόν αδύνατη.

<b>Αναλογία κόρου, <math>S</math></b>	<b>Κρίσιμη ακτίνα, <math>r_c</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Αριθμός μορίων, <math>n</math></b>
<b>1</b>	$\infty$	$\infty$
<b>1,01</b>	$1,2 \times 10^{-1}$	$2,5 \times 10^8$
<b>1,10</b>	$1,3 \times 10^{-2}$	$2,8 \times 10^5$
<b>1,5</b>	$1,9 \times 10^{-3}$	$3,6 \times 10^3$
<b>2</b>	$1,7 \times 10^{-3}$	<b>730</b>
<b>3</b>	$1,1 \times 10^{-3}$	<b>183</b>
<b>4</b>	$8,7 \times 10^{-4}$	<b>91</b>
<b>5</b>	$7,5 \times 10^{-4}$	<b>58</b>
<b>10</b>	$5,2 \times 10^{-4}$	<b>20</b>

Πίνακας 1.5.1. Κρίσιμες ακτίνες σταγονιδίων, αριθμός μορίων σε αυτές και αναλογίες κόρου που απαιτούνται για να λάβει χώρα ομογενής πυρηνοποίηση (Rogers, 1979).

Όσον αφορά τη θεωρία της ομογενούς – ετερομοριακής πυρηνοποίησης ουσιαστικά είναι η ίδια με αυτή της ομογενούς – ομομοριακής μόνο που έχει επεκταθεί ώστε να περιλαμβάνει δύο ή περισσότερες ομάδες ενώσεων.

### 1.5.3. ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΠΥΡΗΝΟΠΟΙΗΣΗ

Η υδροσυμπύκνωση στην ατμόσφαιρα επιτυγχάνεται επί υγροσκοπικών ατμοσφαιρικών αιωρημάτων που ενεργούν ως πυρήνες συμπύκνωσης σε συνθήκες ήπιου υπερκορεσμού υδρατμών. Η διεργασία ονομάζεται ετερογενής συμπύκνωση, ή ετερογενής πυρηνοποίηση.

Τα ατμοσφαιρικά αιωρήματα ταξινομούνται ανάλογα με τη συνάφεια τους προς το νερό, ως ουδέτερα, υδρόφοβα, και υγροσκοπικά. Η πυρηνοποίηση επί των ουδετέρων αιωρημάτων απαιτεί περίπου τον ίδιο βαθμό υπερκορεσμού όπως και στην ομογενή πυρηνοποίηση. Για τα υδρόφοβα σωματίδια, που «ανθίστανται» στην επαφή με νερό, η πυρήνωση απαιτεί ακόμα μεγαλύτερο υπερκορεσμό, σε σχέση με την ομογενή πυρηνοποίηση (που εξετάστηκε προηγουμένως). Για τα υγροσκοπικά όμως σωματίδια τα οποία είναι υδρόφιλα και διαλύονται εύκολα στο νερό, ο υπερκορεσμός που χρειάζεται για σχηματισμό νεφοσταγονιδίων είναι πολύ μικρότερος αυτού της ομογενούς πυρηνοποίησης.

Είναι γνωστό από τη φυσικοχημεία διαλυμάτων ότι μια διαλυμένη ουσία σε ένα διαλύτη τείνει να ελαττώσει την τάση κόρου ατμών του διαλύτη. Αυτό συμβαίνει επειδή κάποια από τα μόρια στην επιφάνεια του διαλύτη αντικαθίστανται από μόρια της διαλυμένης ουσίας. Με αυτό τον τρόπο η τάση κόρου του διαλύματος μειώνεται σε αναλογία με την περιεκτικότητα της διαλυμένης ουσίας. Η ιδιότητα αυτή είναι καθοριστικής σημασίας στην διεργασία υδροσυμπύκνωσης στην ατμόσφαιρα.

Για μια επίπεδη επιφάνεια διαλύματος η ελάττωση της τάσης κόρου ατμών υπεράνω αυτής, λόγω της διαλυμένης ουσίας, εκφράζεται από τη σχέση:

$$\frac{p_A(\infty) - p'_A}{p_A(\infty)} = \frac{n}{n+n_0} \quad (9)$$

όπου  $n$  είναι ο αριθμός των μορίων της διαλυμένης ουσίας και  $n_0$  ο αριθμός μορίων του διαλύτη. Επίσης,  $p_A(\infty)$  είναι η τάση κόρου υδρατμών υπεράνω επιπέδου επιφάνειας του διαλύτη (νερού) και  $p'_A$  η τάση κόρου (μειωμένη σε σχέση με τον υγρό διαλύτη) υπεράνω της επιφάνειας του διαλύματος. Η σχέση αυτή είναι γνωστή σαν *νόμος του Raoult*. Στην περίπτωση αραιών διαλυμάτων όπου  $n_0 \gg n$  ώστε  $n+n_0 \approx n_0$ , η Εξίσωση (9) απλοποιείται και παίρνει τη μορφή:

$$\frac{p'_A}{p_A(\infty)} = 1 - \frac{n}{n_0} \quad (10)$$

Για διαλύματα νερού στα οποία τα μόρια των διαλυμένων ουσιών διασπώνται σε ιόντα των συστατικών τους, η Εξίσωση (10) τροποποιείται πολλαπλασιάζοντας τον αριθμό  $n$  με το βαθμό ιοντικής διάσπασης,  $i$ , (π.χ. για αραιά διαλύματα του υδρόφιλου NaCl, το  $i = 2$ ). Συνεπώς, ο αριθμός ενεργών μορίων μιας διαλυμένης ουσίας μάζας  $M_s$  σε ένα τέτοιο διάλυμα, δίνεται από τη σχέση:

$$n = \frac{iN_0M_s}{\mu_s} \quad (11)$$

όπου  $N_0$  είναι ο αριθμός του Avogadro (αριθμός μορίων ανά γραμμομόριο), και  $\mu_s$  είναι το μοριακό βάρος της διαλυμένης ουσίας. Ο αριθμός των μορίων ύδατος στη μάζα  $M_v$  γράφεται κατά τον ίδιο τρόπο ως:



$$n_0 = \frac{N_0 M_v}{\mu_v} \quad (12)$$

Αν ο Νόμος του *Rault* εφαρμοστεί σε διάλυμα σταγονιδίου ύδατος ακτίνας  $r$ , τότε αντικατάσταση των  $n$  και  $n_0$  από τις (11) και (12) στην (10) δίνει:

$$\frac{p'_A(r)}{p_A(\infty)} = 1 - \frac{3iM_s\mu_v}{4\pi\rho_v\mu_s r^3} = 1 - \frac{b}{r^3} \quad (13)$$

όπου  $b = \frac{3iM_s\mu_v}{4\pi\rho_v\mu_s}$  (με αντικατάσταση του  $M_v = \frac{4\pi r^3 \rho_v}{3}$ ). Η παραπάνω εξίσωση μας δείχνει ότι η ύπαρξη ενός σταγονιδίου διαλύματος ακτίνας  $r$  δρα ώστε να μειωθεί η τάση κόρου κατά  $\frac{b}{r^3}$ , σε αντίθεση με τη καμπυλότητα της σταγόνας η οποία δρα ώστε να αυξηθεί η τάση κόρου κατά  $\frac{a}{r}$  (Εξίσωση 7).

$$\frac{p'_A(r)}{p_A(\infty)} \approx 1 + \frac{a}{r} - \frac{b}{r^3} \quad (14)$$

Η παραπάνω σχέση καθορίζει την ετερογενή πυρηνοποίηση στην ατμόσφαιρα. Ο όρος  $\frac{a}{r}$  (όπου  $a = \frac{2\sigma}{\rho_v R_v T}$ ) ονομάζεται **όρος καμπυλότητας**, και εκφράζει την αύξηση της τάσης κόρου υπεράνω μιας σταγόνας ακτίνας  $r$  σε σχέση με την τάση κόρου υπεράνω επιπέδου επιφάνειας ύδατος. Ο όρος  $\frac{b}{r^3}$  ονομάζεται **όρος διαλύματος**, έχει αντίθετο αποτέλεσμα από το όρο καμπυλότητας, και αντιπροσωπεύει τη δράση της διαλυμένης ουσίας στην μείωση της τάσης κόρου του διαλύτη σταγόνας ακτίνας  $r$ . Για τυπικές τιμές των  $T$ ,  $M_s$  και  $\mu_s$ , η Εξίσωση (14) περιγράφει την μεταβολή του λόγου κορεσμού  $S = \frac{p_A(r)}{p_A(\infty)} = \frac{p'_A(r)}{p_A(\infty)}$  συναρτήσει της ακτίνας του σταγονιδίου.

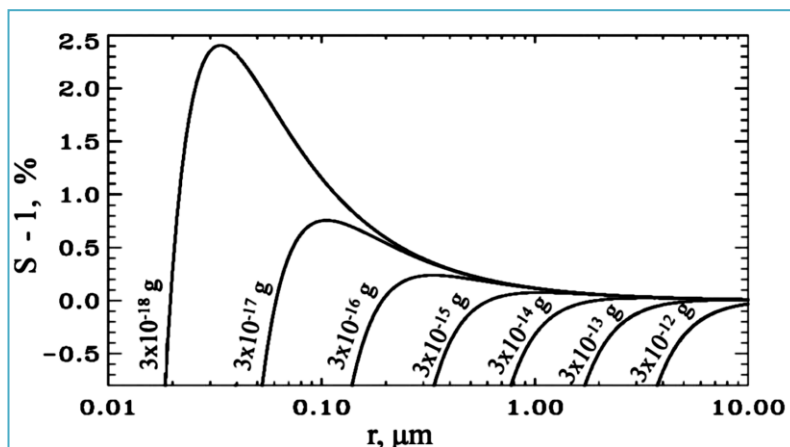
Η καμπύλη

$$S = 1 + \frac{a}{r} - \frac{b}{r^3} \quad (15)$$

ονομάζεται **εξίσωση Kohler**.

Από την εξίσωση Kohler μπορούμε να δούμε ότι για μικρές ακτίνες  $r$ , υπερτερεί η δράση του όρου διαλύματος ( $\frac{b}{r^3}$ ) κατά απόλυτη τιμή, σε σχέση με τον όρο καμπυλότητας ( $\frac{a}{r}$ ). Ως αποτέλεσμα, μια πολύ μικρή σταγόνα (έμβρυο) διαλύματος δημιουργείται ακόμα και όταν  $S < 1$ , δηλαδή όταν η διαθέσιμη τάση υδρατμών  $p_A < p_A(\infty)$ . Αν ο υγρός αέρας βρίσκεται σε υπερκορεσμό ώστε  $S > 1$ , το σταγονίδιο θα αυξηθεί σταδιακά μέσω διαρκούς συμπίκνωσης μέχρις ότου η ακτίνα του γίνει κρίσιμη,  $r_c$ , οπότε και ενεργοποιείται (επιχεί και γίνεται νεφοσταγονίδιο). Η αναλογία κόρου στο σημείο αυτό ονομάζεται **κρίσιμη αναλογία κόρου  $S_c$** .

Αν ο υπερκορεσμός του αέρα είναι τέτοιος ώστε  $S < S_c$  που απαιτεί η καμπύλη Kohler, τότε αυτός δεν αρκεί για την ενεργοποίηση του σταγονιδίου. Το σημείο  $(r_c, S_c)$  αντιστοιχεί στο μέγιστο της καμπύλης Kohler, με τις τιμές των  $r_c$  και  $S_c$  να υπολογίζονται βρίσκοντας το μέγιστο της στην εξίσωση Kohler. Το αποτέλεσμα είναι ότι πέραν του σημείου  $(r_c, S_c)$ , η σταγόνα αυξάνεται αυθόρμητα και το ενεργοποιημένο σταγονίδιο αυξανόμενο μετατρέπεται σε νεφροσταγονίδιο. Τα σταγονίδια με ακτίνες  $r < r_c$  δεν ενεργοποιούνται και δεν μπορούν κατά συνέπεια να αυξηθούν και να εξελιχθούν σε σταγονίδια νέφους. Η μάζα του υγροσκοπικού αιωρήματος παίζει ρόλο στην υδροσυμπύκνωση γιατί ορίζει το μέγεθος ή την ακτίνα του εμβρύου, έτσι ώστε μεγαλύτερες ακτίνες εμβρύων να απαιτούν για ενεργοποίηση μικρότερα επίπεδα υπερκορεσμού, σε σχέση με τις μικρότερες ακτίνες εμβρύων.



Εικόνα 1.5.3. Ενεργοποίηση πυρήνων συμπύκνωσης με αύξηση της ακτίνας και μάζας τους (Iribarne and Cho, 1980).

Η Εικόνα 1.5.7, η οποία βασίζεται σε τιμές που δίνονται από τους Iribarne and Cho (1980), παρουσιάζει, μία σειρά καμπυλών Kohler που αντιστοιχούν σε διαδοχικά αυξανόμενες μάζες (και ακτίνες) πυρήνων συμπύκνωσης. Όπως αναμένεται, ο κρίσιμος υπερκορεσμός  $S_c$ , που αντιστοιχεί στο μέγιστο της καμπύλης Kohler, μειώνεται με την αύξηση της μάζας του πυρήνα συμπύκνωσης, αφού η αρχική ακτίνα του εμβρύου θα είναι μεγαλύτερη για μεγαλύτερες μάζες διαλυμένης ουσίας.

#### 1.5.4. ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΑΠΟ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΑ ΙΟΝΤΑ

Η φυσική των ηλεκτρικά φορισμένων μορίων στην ατμόσφαιρα είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με τη συμπεριφορά άλλων μεγαλύτερων σωματιδίων που περιλαμβάνονται στα ατμοσφαιρικά αερολύματα. Σε μία από τις πρώτες δημοσιεύσεις πάνω σε αυτόν τον τομέα, ο Rutherford (1897) σχολίασε για τα ατμοσφαιρικά ιόντα:

*Later experiments on the influence of dust in the air led to the conclusion that it was due to the presence of finely divided matter, liquid or solid, in the freshly prepared gas. The presence of dust in the air was found to very greatly affect the conductivity. Since the dustparticles are very large compared to the ions, an ion is more likely to strike against dust-particle, and give up its charge to it or to adhere to the surface, than to collide with an ion of opposite sign. In this way, the rate of loss of conductivity is rapid.*

Ο Rutherford (1897) γνώριζε ότι η παρουσία σωματιδίων αερολύματος μειώνει τη συγκέντρωση των ιόντων και επομένως και την ηλεκτρική αγωγιμότητα του αέρα. Αυτή η αρχή παρέμεινε στην καρδιά της θεωρίας των αέριων ιόντων για πάνω από εκατό χρόνια. Ακόμα και σήμερα εξακολουθεί να υπάρχει ανάγκη να διερευνήσουμε τη φυσική των αέριων ιόντων και των αλληλεπιδράσεων τους με τα ατμοσφαιρικά αερολύματα.

Ο Wilson (1897, 1899) ανέφερε ότι παραγωγή νέων σωματιδίων πραγματοποιήθηκε παρουσία υπερϊώδους ακτινοβολίας και ραδιενεργών πηγών. Αυτός ήταν ο πρώτος που προτείνει ότι τα ιόντα ενδέχεται να συμμετέχουν στον σχηματισμό νέων σωματιδίων, και συνειδητοποίησε τη σημασία που θα είχε κάτι τέτοιο για το κλίμα.

Ο Harrison (2000) πρότεινε μια τροποποίηση στην ιοντική εξίσωση ισορροπίας (Κεφ.1.4, Εξίσωση 3) για να συμπεριληφθεί ένας συντελεστής  $\gamma$  για τα επαγόμενα ιόντα, όπου το  $\gamma$  είναι ανάλογο της συγκέντρωσης ιόντων που ανεβαίνουν ενεργειακά σε κάποια ισχύ  $p$  (όπου το  $p$  είναι μεταξύ 0 και 1), ανάλογα με τον μηχανισμό πυρηνοποίησης. Αν υπάρχει ο συντελεστής  $\gamma$ , τότε το ιοντική εξίσωση ισορροπίας μπορεί να ξαναγραφεί ως

:

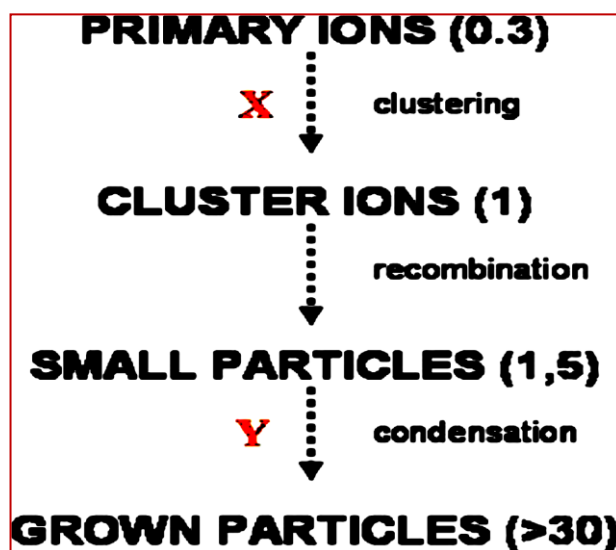
$$\frac{dn}{dt} = q - an^2 - \beta n N_{\alpha} - \gamma n^p \quad (16)$$

Έχει αποδειχθεί ότι φορισμένα μοριακά συμπλέγματα που συμπυκνώνονται γύρω από αέρια ιόντα, μπορούν να αναπτυχθούν σημαντικά γρηγορότερα από ότι τα ουδέτερα συμπλέγματα και για αυτό μπορούν να επιτύχουν σταθερά μεγέθη τα οποία μπορούν να παρατηρηθούν. Η πυρήνωση μέσω ιόντων εμφανίζεται ενεργειακά ευνοϊκότερη από ότι η ομογενής πυρηνοποίηση και κάτω από σταθερές ατμοσφαιρικές συνθήκες επικρατεί στη δημιουργία των σωματιδίων. Η ηλεκτρική φόρτιση των ιόντων βοηθά να σταθεροποιηθεί το σύμπλεγμα καθώς η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση εμποδίζει τα μόρια συμπλέγματος να εξατμιστούν από το σύμπλεγμα. Επομένως, το φράγμα πυρήνων είναι ουσιαστικά χαμηλότερο σε αυτή την περίπτωση και η κρίσιμη ακτίνα μικρότερη.

Οι πληροφορίες που μπορούμε να έχουμε για τα πρώτα βήματα του σχηματισμού σωματιδίων βάσει των δεδομένων από κατανομές μεγέθους για τα μεγαλύτερα σωματίδια (π.χ 10nm) είναι περιορισμένες επειδή τα σωματίδια έχουν ήδη αναπτυχθεί συνήθως αρκετές ώρες πριν εντοπιστούν.

Οι διαφορές στις συγκεντρώσεις των θετικών και των αρνητικών ιόντων κατά τη διάρκεια της πυρηνοποίησης μπορούν να παρέχουν ενδείξεις για τους ρόλο των ιόντων στο σχηματισμό των νέων σωματιδίων. Πρόσφατες μετρήσεις με διάφορα φασματόμετρα ιόντων και το ION-DMPS προσέφεραν άφθονες νέες πληροφορίες για το ρόλο των ιόντων στη διαδικασία της πυρηνοποίησης. Χρησιμοποιώντας το ION-DMPS και μετρήσεις των οργάνων AIS / NAIS στο SMEAR II station (Φινλανδία 2009) μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις των συνολικών σωματιδίων και ιόντων σε εύρος μεγέθους 1.8-3 nm. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων έδειξαν ότι η αρνητική και θετική αποφόρτιση ιόντων συνοδεύτηκε με μείωση της αναλογίας των συγκεντρώσεων του ημερήσιου σχηματισμού σωματιδίων σε 51% και 34% αντίστοιχα. Αυτό είναι ενδεικτικό της σημασίας των ιόντων στον σχηματισμό νέων σωματιδίων.

Τα ιόντα μπορούν να αναπτυχθούν επαρκώς για να γίνουν σταθερά σωματίδια αερολύματος. Η ανάπτυξη τους απαιτεί την παρουσία ατμοσφαιρικών αέριων μορίων που να έχουν τη δυνατότητα να συνδέονται με αυτά. Η ταχύτητα ανάπτυξης των ιόντων αυξάνεται με τη συγκέντρωση αυτών των αέριων μορίων και πρέπει να είναι αρκετά μεγάλη ώστε να επιτρέπεται η ανάπτυξη τους μέσα στη σχετικά μικρή διάρκεια ζωής των ιόντων.



Εικόνα 1.5.4. Σχέδιο σχηματισμού σωματιδίων αερολύματος που προκαλείται από ατμοσφαιρικά ιόντα (Arnold, F. ,2008).

Η διαδικασία περιλαμβάνει ομαδοποίηση των ατμοσφαιρικών αέριων μορίων X (κυρίως  $H_2SO_4$ ) στα ιόντα, προκαλώντας ουδετεροποίηση στα συμπλέγματα των ιόντων οδηγώντας σε σταθερά αλλά ακόμα πολύ μικρά σωματίδια αερολύματος και στη συνέχεια ανάπτυξη των νέων σωματιδίων αερολύματος κυρίως με συμπύκνωση των ατμοσφαιρικών αέριων μορίων Y.

Τα δύο πρώτα στάδια που οδηγούν από τα ιόντα σε σταθερά σωματίδια αερολύματος αναφέρονται ως ιοντική πυρηνοποίηση (ion induced nucleation).

Το τρίτο στάδιο περιλαμβάνει αέρια μόρια X και αέρια μόρια Y τα οποία στη συνέχεια θα συμπυκνωθούν σε σταθερά σωματίδια αερολύματος και έτσι θα προκαλέσουν την ανάπτυξη των σωματιδίων. Πολλά διαφορετικά είδη ατμοσφαιρικών μορίων Y μπορούν να υπάρχουν με διαφορετικές πιέσεις κορεσμού ισορροπίας και επομένως ξεκινώντας από μια δεδομένη θερμοκρασία να προσκολληθούν σε διαφορετικών μεγεθών σταθερά σωματίδια. Επιπλέον, μπορεί να υπάρχουν αέρια στοιχεία που συμμετέχουν σε ετερογενείς αντιδράσεις με σωματίδια οδηγώντας στη δημιουργία μορίων τα οποία παραμένουν συνδεδεμένα στο σωματίδιο και συνεπώς συμβάλλουν στην ανάπτυξη των σωματιδίων.

### 1.5.5. ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΚΑΙ ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ ΕΜΦΑΝΙΣΗΣ ΤΟΥ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ ΤΗΣ ΠΥΡΗΝΟΠΟΙΗΣΗΣ

Φαινόμενα πυρηνοποίησης έχουν παρατηρηθεί σε διαφορετικές περιοχές ως προς τη χημική σύσταση του αέρα, τις μετεωρολογικές παραμέτρους που επικρατούν, την γεωμορφολογία και το υψόμετρο. Έτσι έχουν γίνει πολλές αναφορές για εμφάνιση του φαινομένου σε δασικές, παραθαλάσσιες, αστικές περιοχές ή περιοχές με έντονη ρύπανση, στην ελεύθερη και άνω τροπόσφαιρα καθώς και σε αλπικές περιοχές μεγάλου υψόμετρου.

Η εμφάνιση φαινομένων πυρηνοποίησης απαιτεί παρουσία του ηλιακού φωτός, δίχως όμως η παρουσία του να αποτελεί πάντοτε απαραίτητη προϋπόθεση. Έτσι έχουν υπάρξει αναφορές για εμφάνιση του φαινομένου της πυρηνοποίησης κατά τη διάρκεια της νύχτας ή φαινομένων που ξεκίνησαν την ημέρα και παρέμειναν σε εξέλιξη κατά τη διάρκεια της επακόλουθης νύχτας.

Εξαιρετικά έντονα φαινόμενα πυρηνοποίησης έχουν παρατηρηθεί κατά μήκος ακτογραμμών. Για παράδειγμα στην δυτική ακτή της Ιρλανδίας έχουν καταγραφεί συχνά έντονα φαινόμενα πυρηνοποίησης χωρίς όμως μία ξεκάθαρη εικόνα για το αίτιο που προκαλεί σε τόσο έντονο βαθμό το φαινόμενο.

Επίσης, σε βουνά με μεγάλο υψόμετρο έχουν καταγραφεί φαινόμενα σχηματισμού υπέρλεπτων σωματιδίων.

Επιπλέον, φαινόμενα πυρηνοποίησης έχουν παρατηρηθεί και στις παρυφές των νεφών αλλά και εντός αυτών στην άνω τροπόσφαιρα με αποτέλεσμα την υγραποίηση των υδρατμών στα νέφη με τη δράση πυρήνων (CCN).

Η περιοχή της ζώνης της ελεύθερης και άνω τροπόσφαιρας παρουσιάζει ενδιαφέρον καθώς οι συνθήκες που επικρατούν εκεί, με κύριο χαρακτηριστικό τους τις πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, καθώς και τα υψηλά επίπεδα πρόδρομων ενώσεων (που οδηγούνται εκεί με τις ανοδικές κινήσεις του αέρα) παρέχουν ιδανικές συνθήκες για την εκδήλωση φαινομένων πυρηνοποίησης. Είναι πολύ σημαντική η γνώση τέτοιων φαινομένων στην περιοχή αυτή, καθώς τα νέα σωματίδια, αμέσως μετά τη δημιουργία τους, αυξάνουν το μέγεθος τους και είναι σε θέση να συμμετάσχουν σε ατμοσφαιρικές χημικές αντιδράσεις, στον σχηματισμό νεφών, καθώς επίσης συμβάλλουν και στο ισοζύγιο της εισερχόμενης – εξερχόμενης ηλιακής ακτινοβολίας από την ατμόσφαιρα της Γης. Αν και οι συνθήκες αυτές συναντώνται πιο συχνά στην άνω τροπόσφαιρα των τροπικών ζωνών, εν τούτοις τέτοια φαινόμενα είναι δυνατόν να συμβούν και πάνω από περιοχές με μέσα γεωγραφικά πλάτη όπως για παράδειγμα είναι η περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου.

Τέλος, εντός της τροπόπαυσης (της ζώνης μεταξύ τροπόσφαιρας και στρατόσφαιρας) υπάρχουν επίσης αρκετές αναφορές για την εμφάνιση του φαινομένου της πυρηνοποίησης.

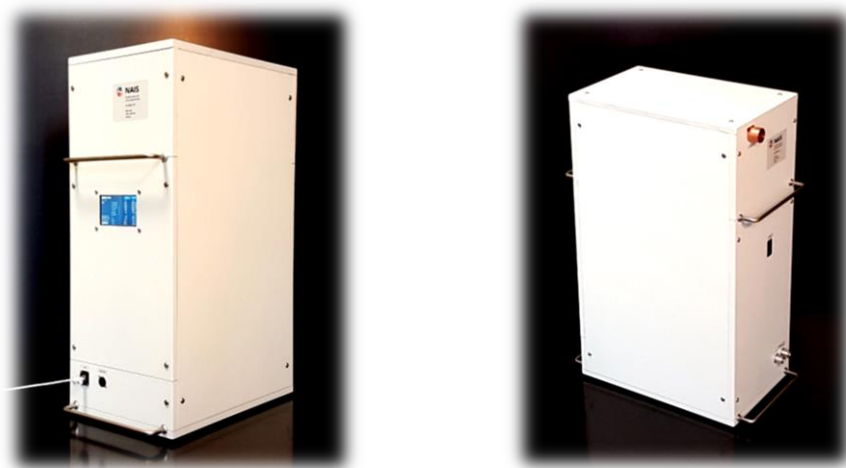
## 2. Neutral cluster and Air Ion Spectrometer (NAIS)

---

### 2.1. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΟΡΓΑΝΟΥ

Το Neutral cluster and Air Ion Spectrometer (NAIS) είναι ένα όργανο για τη μέτρηση της αριθμητικής συγκέντρωσης ιόντων και μη φορτισμένων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα ανάλογα με την κατανομή της ηλεκτρικής τους κινητικότητας. Το όργανο επεξεργάζεται τα σωματίδια με θετική και με αρνητική φόρτιση σε δύο διαφορετικές κολώνες. Ελεγχόμενη φόρτιση, μαζί με ηλεκτρικό φιλτράρισμα, επιτρέπει την επέκταση των μετρήσεων στα ουδέτερα μη φορτισμένα σωματίδια, βασισμένο στη λειτουργία του Air Ion Spectrometer (AIS).

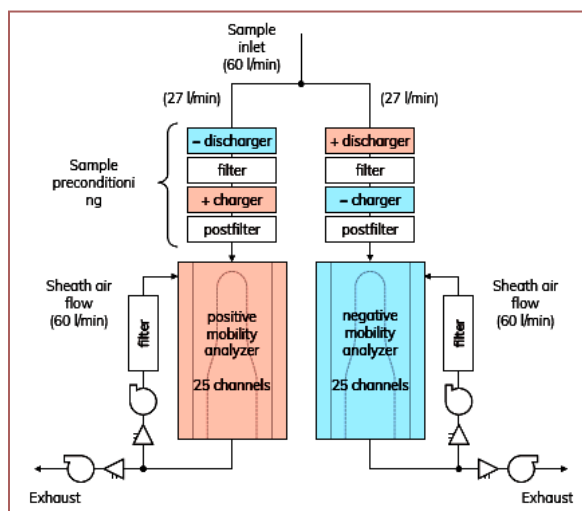
Το NAIS μετρά κατανομές κινητικότητας και μεγέθους ιόντων (με ισοδύναμη διάμετρο 0.8-40 nm) και υπέρλεπτων σωματιδίων (με ισοδύναμη διάμετρο 2-40 nm) με χρονικό διάστημα ενός δευτερολέπτου ανά πλήρη κατανομή.



Εικόνα 2.1.1. Neutral cluster and Air Ion spectrometer (<https://www.airel.ee>).

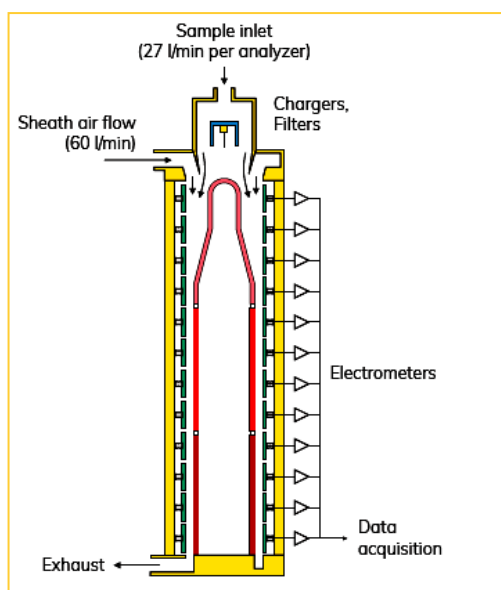
Όλα τα μέρη του οργάνου περιέχονται σε ένα ενιαίο περίβλημα. Το NAIS χρησιμοποιεί δύο πολυκαναλικούς (multichannel) αναλυτές διαφορετικής κινητικότητας για τη μέτρηση της κατανομής μεγέθους τόσο των θετικών όσο και των αρνητικών ιόντων καθώς και των μη φορτισμένων σωματιδίων. Η παράλληλη ηλεκτρική μέθοδος μέτρησης επιτρέπει στο όργανο να συλλάβει ολόκληρη την κατανομή μεγέθους ταυτόχρονα χωρίς την ανάγκη σάρωσης. Μια ειδικά σχεδιασμένη είσοδος στο όργανο (DMA) μας επιτρέπει να έχουμε απώλεια σωματιδίων στο ελάχιστο και επίτευξη υψηλής απόδοσης ανίχνευσης ακόμα και για τα μικρότερα σωματίδια με μέγεθος κάτω από 1nm.

Και οι δύο κολώνες διαθέτουν μονάδα ελέγχου, ελεγχόμενη από το λογισμικό του οργάνου μπροστά από τους αναλυτές, η οποία επιτρέπει στο όργανο να εναλλάσσεται μεταξύ ανίχνευσης είτε φυσικά φορτισμένων σωματιδίων (ιόντων) είτε όλων των σωματιδίων (συμπεριλαμβανομένων και των μη φορτισμένων δειγμάτων) χρησιμοποιώντας μονοπολική φόρτιση.



Εικόνα 2.1.2. Σχηματική απεικόνιση της κύριας ροής του αέρα εσωτερικά του NAIS (<https://www.airel.ee>).

Το αέριο δείγμα περνάει πρώτα από μία μονάδα φορτιστή-φίλτρου το οποίο ελέγχεται από το λογισμικό και επιτρέπει στο όργανο να επιλέξει αν θα χρησιμοποιήσει μονοπολική φόρτιση για να ανιχνεύσει τα μη φορτισμένα σωματίδια ή να αφήσει το δείγμα ανέγγιχτο και να ανιχνεύσει φυσικά φορτισμένα σωματίδια (ιόντα). Το δείγμα ταξινομείται κινητικά σε έναν παράλληλο διαφορικής κινητικότητας αναλυτή όπου τα σωματίδια εναποτίθενται σε 25 ηλεκτρόδια με βάση την ηλεκτρική τους κινητικότητα και το εύρος του ισοδύναμου μεγέθους. Τα σήματα μετριοούνται παράλληλα με 25 εξαιρετικά ευαίσθητα ηλεκτρόμετρα και μετατρέπονται σε κατανομή κινητικότητας από μια μαθηματική διαδικασία.



Εικόνα 2.1.3. Σχηματική απεικόνιση ενός από τους δύο παράλληλα διαφορικής κινητικότητας αναλυτές (<https://www.airel.ee>).



Στον πίνακα που ακολουθεί καταγράφονται τα βασικά χαρακτηριστικά του οργάνου.

<b>Name</b>	<b>Neutral cluster and Air ion Spectrometer (NAIS)</b>
<b>Model</b>	103.5
<b>Ion Measurement Range</b>	0.8 - 40 nm
<b>Particle Measurement Range</b>	2 – 40 nm
<b>Measurement Principle</b>	Parallel differential mobility analysis with software controlled unipolar corona charging
<b>Sample Flow Rate</b>	54 l/min total, 27 l /min per polarity
<b>Time Resolution</b>	1 second
<b>Operating Temperature</b>	-20 to 40 °C
<b>Sample Air Pressure Range</b>	300 to 1200 hPa
<b>Consumables</b>	None
<b>Servicing Interval</b>	Up to 3 months
<b>Power Requirement</b>	70W,AC 110/240 V
<b>Interface</b>	RJ45(Ethernet), LAN on direct
<b>Dimensions</b>	L 580 mm, W 305 mm, H 810 mm
<b>Weight</b>	60 kg

Πίνακας 2.1.1. Βασικά χαρακτηριστικά του οργάνου NAIS (<https://www.airel.ee>).

## 2.2. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Το NAIS έχει κάποια πολύ βασικά θετικά χαρακτηριστικά που το κάνουν να διαφέρει από τα προϋπάρχοντα όργανα μέτρησης και ανάλυσης δειγμάτων αερολυμάτων. Τα πιο βασικά από αυτά είναι:

- Μπορεί να μετρήσει ομάδες ιόντων με μέγεθος από 0,8 nm και ουδέτερα μη φορτισμένα σωματίδια με μέγεθος από 2 nm.
- Παρατηρεί γρήγορα μεταβαλλόμενες κατανομές σωματιδίων με τη σύλληψη πλήρους κατανομής μεγέθους με χρονική ανάλυση ενός δευτερολέπτου.
- Εύκολο στην εγκατάσταση, στη λειτουργία και στη συντήρηση. Δεν απαιτεί αναλώσιμα. Μπορεί να μετράει για μεγάλες χρονικές περιόδους χωρίς να απαιτείται ανθρώπινη προσοχή.
- Το NAIS δεν χρησιμοποιεί ούτε παράγει επιβλαβή υλικά. Το δείγμα επεξεργάζεται μόνο ηλεκτρικά (η ηλεκτρική φόρτιση και το φιλτράρισμα είναι φυσικές διεργασίες που συμβαίνουν και σε σωματίδια στην ατμόσφαιρα).
- Μπορεί να λειτουργήσει σε ένα ευρύ φάσμα περιβαλλοντικών συνθηκών: θερμοκρασία λειτουργίας από -20 έως 40°C, πίεση αέριου δείγματος από 300 έως 1200 hPA.
- Το όργανο είναι απλό στη λειτουργία του και απαιτεί μικρή εκπαίδευση για τον χειριστή του.
- Η διαδικασία μέτρησης είναι εντελώς αυτόματη και καλά ελεγχόμενη. Οι αέριες ροές οδηγούνται από τέσσερις ανεμιστήρες που ελέγχονται από το λογισμικό για την αποφυγή πιθανών εμποδίων και για να ληφθεί υπόψη η επίδραση της πίεσης του αέρα στη κινητικότητα των σωματιδίων.
- Η τακτική συντήρηση του οργάνου περιλαμβάνει τον καθαρισμό του, όπου διαρκεί λιγότερο από 1 ώρα και μπορεί εύκολα να πραγματοποιηθεί. Το διάστημα συντήρησης μπορεί να φτάσει σε πολλούς μήνες (>3 μηνών) σε καθαρές συνθήκες.

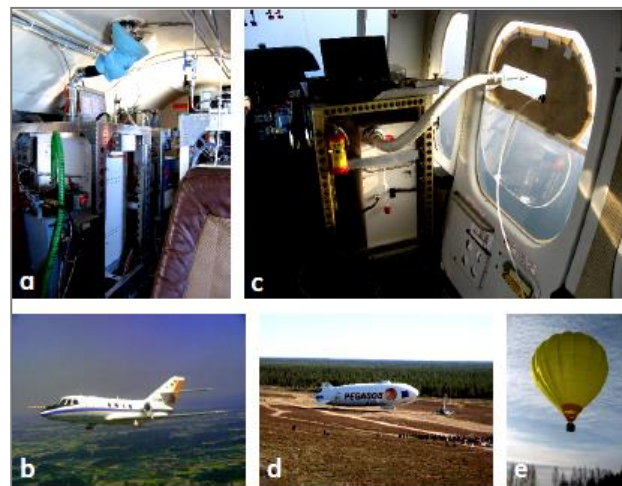
Αυτά τα χαρακτηριστικά κάνουν το NAIS ένα πολύ χρήσιμο όργανο για την επιστήμη των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων και την ατμοσφαιρική έρευνα και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πολλές εφαρμογές όπως:

- Μελέτη των χρονικών κατανομών σωματιδίων και των συμπλεγμάτων τους (πυρηνοποίηση, σχηματισμός σωματιδίων, ανάπτυξη σωματιδίων).
- Εκτέλεση συνεχών μακροπρόθεσμων μετρήσεων κατανομών αερολυμάτων και ιόντων.
- Δημιουργία μελέτης της ρύπανσης του ατμοσφαιρικού αέρα.
- Ταχείες μετρήσεις διαφορετικών κατανομών αερολυμάτων και ιόντων σε εργαστηριακά πειράματα.
- Παρατήρηση χωρικών αλλαγών των κατανομών σωματιδίων σε αυτοκίνητα, τρένα, βάρκες ή αεροσκάφη.
- Με τα δεδομένα του NAIS, μπορούμε να βελτιώσουμε την επιστημονική κατανόηση όσον αφορά την άμεση ανίχνευση των πρόσφατα σχηματισμένων ατμοσφαιρικών μορίων και σωματιδίων και να επιτύχουμε την σύνδεση πειραματικών παρατηρήσεων και θεωρητικού υπόβαθρου για την κατανόηση των μηχανισμών σχηματισμού και ανάπτυξης αυτών των αέριων σωματιδίων.

Το όργανο NAIS χρησιμοποιείται στην επιστήμη των αερολυμάτων σε όλο το κόσμο. Το όργανο έχει χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη σχηματισμού και ανάπτυξης νέων σωματιδίων σε πολλές τοποθεσίες από πυκνοκατοικημένες μεγαλουπόλεις μέχρι τροπικά δάση και περιοχές του αρκτικού κύκλου. Ακόμα, το NAIS έχει λειτουργήσει μέσα σε αεροσκάφη, αερόστατα και αεροσκάφη Zeppelin.



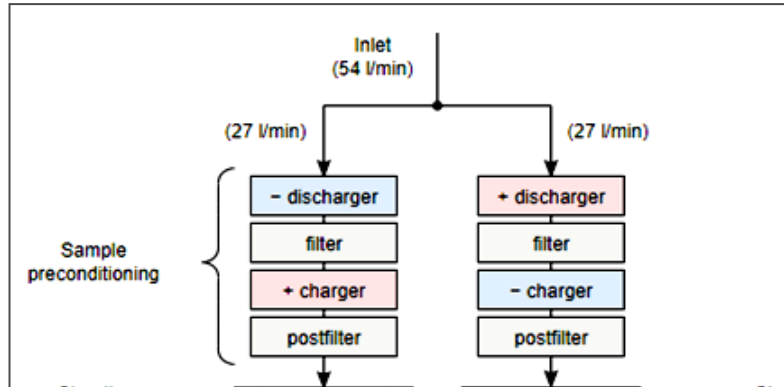
Εικόνα 2.2.1. Το NAIS μπορεί να λειτουργήσει σε ακραίες συνθήκες. Έχει χρησιμοποιηθεί για να μελετήσει τον σχηματισμό νέων σωματιδίων σε πολλές τοποθεσίες με διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες όπως από τα βουνά των Ιμαλάιων έως το Amazon rain forest (<https://www.airel.ee>).



Εικόνα 2.2.2. Το NAIS έχει συμμετάσχει σε πολλές καμπάνιες για την μέτρηση αέριων σωματιδίων στα ανώτερα στρώματα της τροπόσφαιρας. a,b: πάνω στο σκάφος DLR Falcon (EUCAARI LONGREX campaign), (c,d): σε Zeppelin (Pegasos campaign), e: μετρήσεις Hot Air Balloon πάνω από τη Φινλανδία (<https://www.airel.ee>).

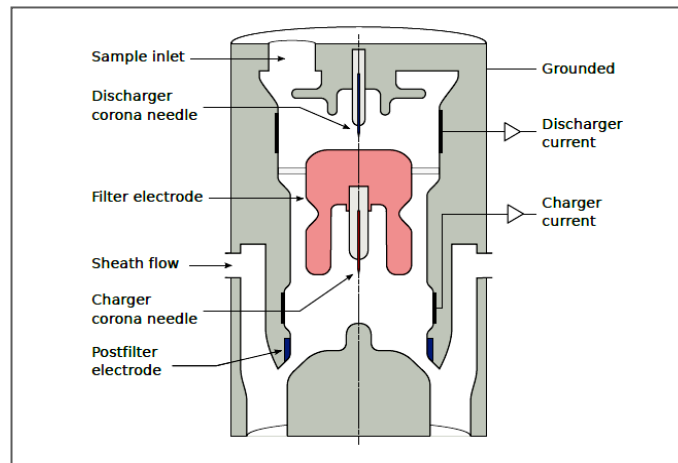
### 2.3. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Το κομμάτι προετοιμασίας του δείγματος αποτελείται από έναν αποφορτιστή (discharger), ένα ηλεκτρικό φίλτρο (electric filter), έναν φορτιστή (charger) και ένα άλλο ηλεκτρικό φίλτρο (που ονομάζεται post-filter).



Εικόνα 2.3.1. Προετοιμασία δείγματος (<https://www.airel.ee>).

Ο φορτιστής στο NAIS είναι ουσιαστικά μια βελόνα στον άξονα ενός κυλινδρικού όγκου. Ιόντα από την άκρη της βελόνας κινούνται στο δείγμα και προσκαλούνται με σωματίδια κυρίως με θερμική διάχυση. Η συγκέντρωση των ιόντων φόρτισης διατηρείται σε σταθερό επίπεδο σταθεροποιώντας το ρεύμα που φτάνει στο ηλεκτρόδιο που περιβάλλει το χώρο της φόρτισης.



Εικόνα 2.3.2. Σχεδιάγραμμα του φορτιστή του οργάνου (Mirme, S. ,2011).

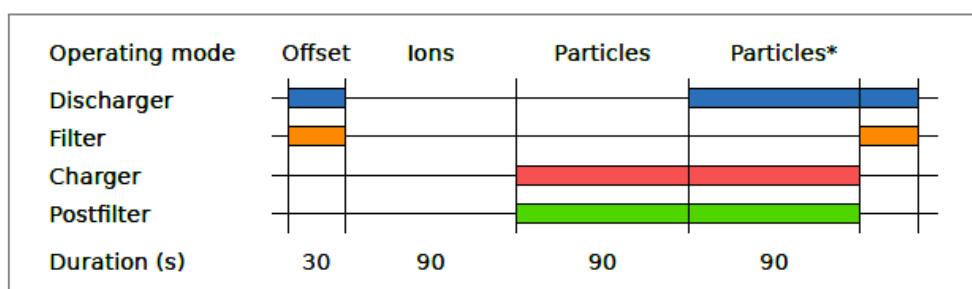
Ο σχεδιασμός του αποφοριστή (discharger) είναι παρόμοιος με αυτόν του κύριου φορτιστή, αλλά λειτουργεί στην αντίθετη ηλεκτρική πολικότητα.

- Σε **λειτουργία ιόντων**, όλα τα εξαρτήματα στο κομμάτι της προετοιμασίας απενεργοποιούνται, οπότε το δείγμα αερολύματος παραμένει μη τροποποιημένο και μόνο τα φυσικά φορτισμένα σωματίδια ανιχνεύονται από τον αναλυτή ηλεκτρικής κινητικότητας.

Σε αυτήν την περίπτωση το NAIS λειτουργεί ακριβώς όπως το Air Ion Spectrometer (AIS).

- Σε **λειτουργία σωματιδίων** ο κύριος φορτιστής (charger) είναι ενεργοποιημένος και το όργανο ανιχνεύει όλα τα σωματίδια. Λόγω του ότι τα φορτισμένα ιόντα είναι στην ίδια τάξη μεγέθους με τα μικρότερα σωματίδια που μετράει το όργανο (ultrafine particles) και θα επηρεάσουν την μέτρηση αρνητικά, για αυτό το λόγο χρησιμοποιούμε το post-filter για να αφαιρέσει τα φορτισμένα ιόντα. Σε αυτόν τον τρόπο λειτουργίας το NAIS είναι παρόμοιο με το Electrical Aerosol Spectrometer (EAS). Για τη βελτίωση της απόδοσης του οργάνου κατά τη μέτρηση αερολύματος με μη σταθερή κατάσταση κατανομή φόρτισης, ο discharger μπορεί να είναι ενεργοποιημένος. Αυτό παρέχει κάποια ουδετεροποίηση του δείγματος αερολύματος και έτσι μειώνει την επίδραση του αρχικού φορτίου σωματιδίων στο αποτέλεσμα της μέτρησης.

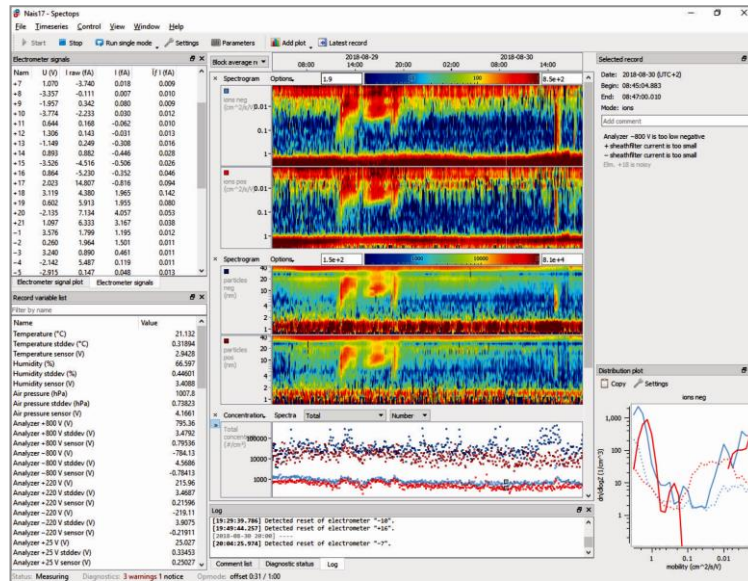
- Όταν ενεργοποιείται μόνο ο discharger και το ακολουθημένο φίλτρο, τότε δεν μπορούν να εισέλθουν ανιχνεύσιμα σωματίδια στον αναλυτή. Αυτό ονομάζεται **λειτουργία offset** και χρησιμοποιείται για την περιοδική επαλήθευση της λειτουργίας του οργάνου (π.χ. αξιολόγηση των επιπέδων θορύβου και μέτρηση των παρασιτικών ρευμάτων). Στη λειτουργία offset, όταν είναι ενεργοποιημένος μόνο ο discharger και το αντίστοιχο φίλτρο, τα σωματίδια φορτίζονται με λάθος πολικότητα για τον αντίστοιχο αναλυτή, οπότε το μετρούμενο σήμα αποτελείται μόνο από παρασιτικά ρεύματα και θόρυβο των μετρήσεων. Γνωρίζοντας το σήμα σε λειτουργία offset, μπορούν να μειωθούν σημαντικά οι αβεβαιότητες των μετρήσεων και να αυξηθεί η αξιοπιστία των αποτελεσμάτων. Η λειτουργία offset πρέπει να γίνεται για 20-30 δευτερόλεπτα περίπου κάθε 5 λεπτά.



Εικόνα 2.3.3.: Προετοιμασία δείγματος ανάλογα με τη λειτουργία που επιθυμεί ο χρήστης (Mirme, S., 2011).

## 2.4. ΛΟΓΙΣΜΙΚΟ ΟΡΓΑΝΟΥ

Το NAIS έρχεται με ένα πλήρες χαρακτηριστικό πακέτο λογισμικού. Το πρόγραμμα Spectors φροντίζει τον έλεγχο των μετρήσεων, την επεξεργασία των δεδομένων και παρέχει σε πραγματικό χρόνο προβολή των μετρούμενων δεδομένων. Το λογισμικό παρακολουθεί στενά τη διαδικασία μέτρησης του NAIS προκειμένου να εγγυηθεί την καλή ποιότητα των μετρήσεων και ειδοποιεί τον χρήστη σε περίπτωση ανίχνευσης πιθανών προβλημάτων. Το πρόγραμμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί με αξιοπιστία για τη λειτουργία μακροπρόθεσμων μετρήσεων. Επίσης, είναι διαθέσιμο τόσο σε εκδόσεις windows όσο και σε εκδόσεις Linux.



Εικόνα 2.4.1. Το λογισμικό μετρήσεων και επεξεργασίας του NAIS (<https://www.airel.ce>).

### 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

---

Όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 2 (Κεφάλαιο 2.1) το όργανο NAIS μετρά κατανομές μεγέθους σωματιδίων και ιόντων διαμέτρου από 0.8-40 nm, εύρος μεγέθους που αντιστοιχεί στη λειτουργία πυρηνοποίησης (nucleation mode) μέχρι τα 25 nm και στην αρχή της περιοχής πυρήνων Aitken.

Το αντικείμενο της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη των κατανομών μεγέθους των σωματιδίων, με σκοπό τον χαρακτηρισμό των ημερών που παρατηρείται σχηματισμός νέων σωματιδίων (New Particle Formation NPF) και στη συνέχεια την ανάλυση των δεδομένων του οργάνου με σκοπό την εύρεση του ρυθμού ανάπτυξης (Growth rate) των νεοσύστατων σωματιδίων.

Το όργανο NAIS λειτουργεί στο σταθμό Φινοκαλιάς από το καλοκαίρι το 2020. Ο σταθμός βρίσκεται σε μια απομακρυσμένη παράκτια περιοχή στο βορειοανατολικό τμήμα της Κρήτης. Το κοντινότερο αστικό κέντρο είναι το Ηράκλειο σε απόσταση 50 χιλιομέτρων δυτικά. Ο σταθμός βρίσκεται σε υψόμετρο 250 μέτρα από την επιφάνεια της θάλασσας.

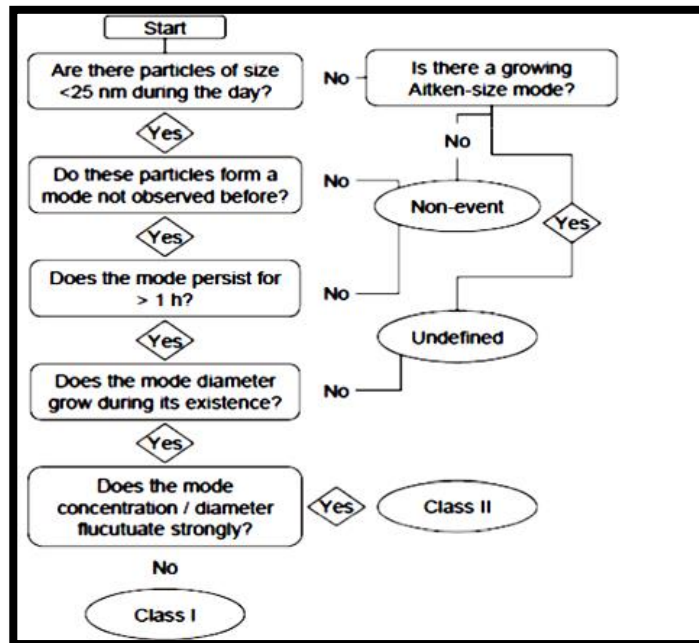


Εικόνα 3.1. Σταθμός Φινοκαλιάς στο Λασιθί της Κρήτης.

### 3.1. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΗΜΕΡΩΝ

Στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας πήραμε δεδομένα και αποτελέσματα σε χρονικό διάστημα ενός έτους, από τον Ιούνιο 2020 έως και τον Μάιο 2021. Στο χρονικό αυτό διάστημα υπήρξαν μετρήσεις για τις 209 ημέρες του χρόνου.

Το πρώτο βήμα που έπρεπε να γίνει ήταν ο χαρακτηρισμός των ημερήσιων κατανομών θετικών και αρνητικών σωματιδίων ως NPF (Class I ή Class II), Non-event ή απροσδιόριστη ημέρα (Undefined). Ο χαρακτηρισμός αυτός γίνεται από τις κατανομές μεγέθους του οργάνου και ακολουθώντας τον αλγόριθμο που μπορούμε να δούμε στην εικόνα 3.1.1.



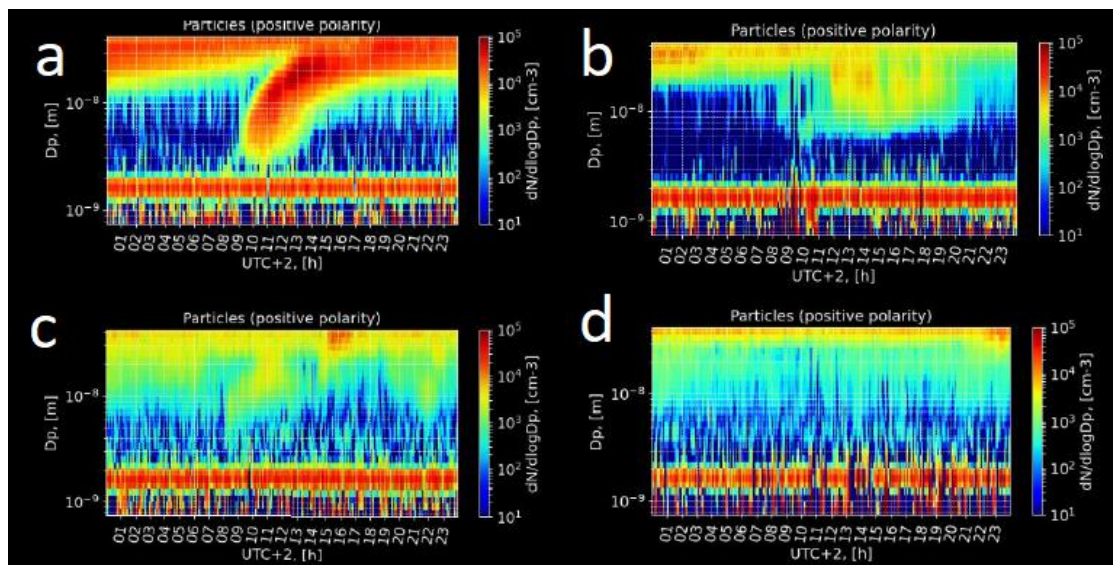
Εικόνα 3.1.1. Αλγόριθμος για τον χαρακτηρισμό των κατανομών μεγέθους σωματιδίων (Miikka Dal Maso et al., 2005).

Σύμφωνα με τις κατανομές μεγέθους και τον παραπάνω αλγόριθμο οι ημέρες που εξετάστηκαν χαρακτηρίστηκαν ως:

- **NPF:** Ημέρες όπου παρατηρούμε σχηματισμό νέων σωματιδίων. Στις συγκεκριμένες ημέρες εμφανίζεται στην κατανομή μεγέθους εμφάνιση νέων σωματιδίων στη περιοχή της λειτουργίας πυρηνοποίησης (<25 nm). Η εμφάνιση αυτή θα πρέπει να επικρατεί για ένα χρονικό διάστημα ωρών και θα πρέπει να εμφανίζει σημάδια ανάπτυξης σωματιδίων (να εμφανίζεται κάποια αύξηση στο μέγεθος τους). Με τη σειρά τους οι ημέρες που χαρακτηρίζονται ως NPF διαχωρίζονται σε:
  - **Class I:** Ημέρες όπου οι τιμές σχηματισμού και ανάπτυξης των σωματιδίων μπορούν να καθοριστούν με μια καλή ακρίβεια.
  - **Class II:** Ημέρες όπου παρατηρείται σχηματισμός σωματιδίων αλλά η αύξησή του μεγέθους των σωματιδίων χαρακτηρίζεται από έντονες διακυμάνσεις.
- **Non-event:** Ημέρες χωρίς σχηματισμό σωματιδίων. Οι ημέρες αυτές χαρακτηρίζονται από την απουσία σωματιδίων στη λειτουργία πυρηνοποίησης και εμφάνιση σωματιδίων σε μεγαλύτερα μεγέθη (Aitken mode και accumulation mode).



- **Undefined:** Ημέρες με κάποια σποραδική εμφάνιση σωματιδίων στο εύρος της λειτουργίας πυρηνοποίησης ή ημέρες στις οποίες μπορούμε να δούμε την μεταγενέστερη φάση ανάπτυξης σωματιδίων στην περιοχή μεγέθους της λειτουργίας Aitken. Οι ημέρες αυτές ταξινομούνται ως undefined με σκοπό να αφαιρεθούν από τις αναλύσεις προκειμένου να συγκριθούν οι ημέρες NPF και non-events.



Εικόνα 3.1.2. Χαρακτηρισμός κατανομών μεγέθους: a: 27-11-2020 NPF (Class I), b: 28-09-2020 NPF (Class II), c: 19-06-2020 Undefined, d: 05-07-2020 Non-event.

Στον πίνακα 3.1.1. βλέπουμε τη ταξινόμηση των 209 ημερών του χρόνου για τους οποίους είχαμε μετρήσεις και τη συχνότητα εμφάνισης των παραπάνω κατηγοριών.

Days classification	Number	Frequency (%)
<b>Total events</b>	66	32
<b>Class I</b>	16	8
<b>Class II</b>	50	24
<b>Undefined</b>	39	18
<b>Non-event</b>	104	50
<b>Total days</b>	209	100

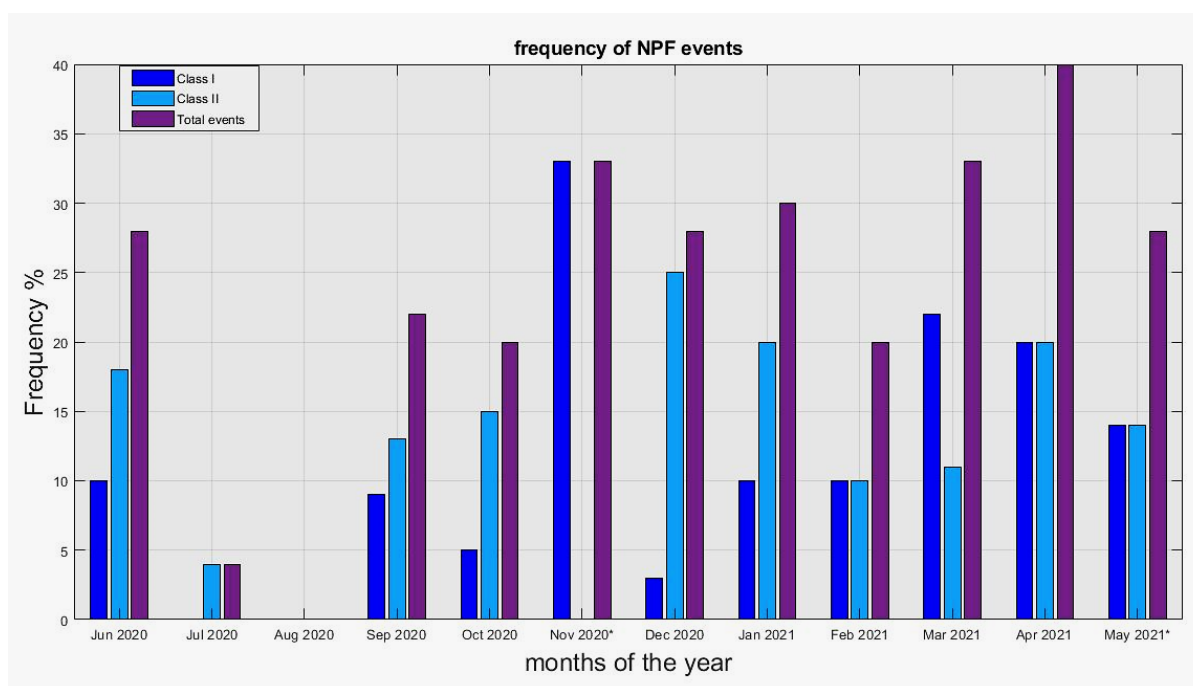
Πίνακας 3.1.1. Χαρακτηρισμός ημερών από 06-2020 έως 05-2021, Σταθμός Φινοκαλιά.

## 3.2. ΕΠΟΧΙΑΚΗ ΚΑΙ ΗΜΕΡΗΣΙΑ ΜΕΤΑΒΛΗΤΟΤΗΤΑ ΚΑΤΑΝΟΜΩΝ

Μετά τον χαρακτηρισμό των ημερών ως ημέρες συμβάντων σχηματισμού νέων σωματιδίων και ημέρες χωρίς συμβάντα σχηματισμού, πρέπει να εξετάσουμε τους μήνες αλλά και τις ώρες της ημέρας όπου παρατηρήσαμε φαινόμενα NPF, προκειμένου να καταλήξουμε σε κάποια συμπεράσματα για τις συνθήκες που ευνοούν τον σχηματισμό νέων σωματιδίων.

### 3.2.1. ΕΠΟΧΙΑΚΗ ΜΕΤΑΒΛΗΤΟΤΗΤΑ ΚΑΤΑΝΟΜΩΝ ΜΕΓΕΘΟΥΣ

Από τις μετρήσεις ενός χρόνου του οργάνου NAIS στην Εικόνα 3.2.1. βλέπουμε τις μηνιαίες συχνότητες εμφάνισης ημερών NPF για τους 12 μήνες μετρήσεων. Να αναφερθεί ότι οι μήνες με αστερίσκο στην εικόνα (Νοέμβριος και Μάιος) αποτελούν μήνες με λίγες ημέρες μετρήσεων λόγω τεχνικών προβλημάτων στο σταθμό επομένως η συχνότητα εμφάνισης συμβάντων σχηματισμού νέων σωματιδίων δεν είναι αρκετά αξιόπιστη. Συγκεκριμένα για τον Νοέμβριο είχαμε 3 ημέρες μετρήσεων με μία ημέρα που χαρακτηρίστηκε ως NPF (Class I), μία ημέρα non-event και μία ημέρα undefined.

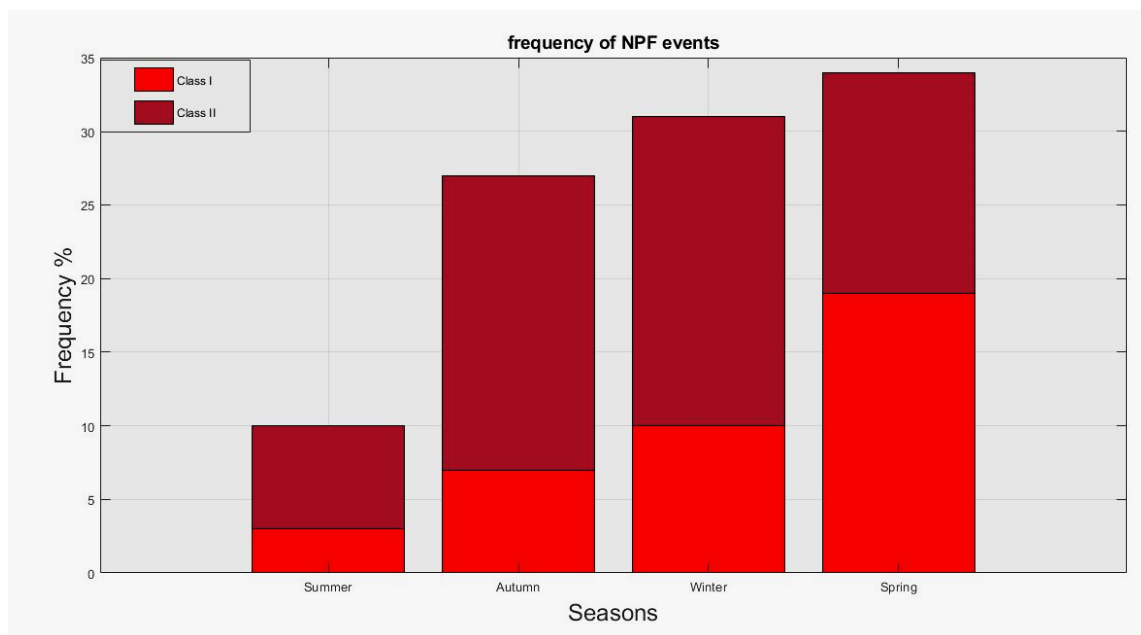


Εικόνα 3.2.1. Συχνότητα εμφάνισης NPF events για τους μήνες Ιούνιος 2020-Μάιος 2021.

Από τις μηνιαίες συχνότητες εμφάνισης NPF μπορούμε να δούμε ότι τα περισσότερα συμβάντα σχηματισμού σωματιδίων πραγματοποιήθηκαν τους ανοιξιάτικους μήνες Μάρτιο και Απρίλιο 2021, με επόμενο μέγιστο φαινομένων NPF τον Ιανουάριο 2021 και αρκετά συμβάντα τον Ιούνιο τον Σεπτέμβριο και το Δεκέμβριο του 2020.

Αντίθετα, οι μικρότερες συχνότητες εμφάνισης φαινομένων NPF παρατηρήθηκαν τους καλοκαιρινούς μήνες Ιούλιο και Αύγουστο του 2020, με τον Αύγουστο συγκεκριμένα να μην παρατηρείται καμία ημέρα συμβάντων από τις 25 συνολικά ημέρες μετρήσεων.

Από τη εποχιακή διακύμανση εμφάνισης φαινομένων NPF (Εικόνα 3.2.2.) μπορούμε να βγάλουμε κάποια σημαντικά συμπεράσματα για τις συνθήκες που ευνοούν την εμφάνιση σωματιδίων στο εύρος μεγέθους της λειτουργίας πυρηνοποίησης και τον σχηματισμό νέων σωματιδίων, ειδικά σε ένα σταθμό όπως αυτός της Φινοκαλιάς όπου οι άμεσες ανθρωπογενείς εκπομπές σωματιδίων τέτοιου μεγέθους είναι ελάχιστες.



Εικόνα 3.2.2. Συχνότητα εμφάνισης φαινομένων NPF για τις 4 εποχές του χρόνου.

Από την Εικόνα 3.2.2. διαπιστώνουμε ότι τα φαινόμενα NPF εμφανίζονται με μεγαλύτερη συχνότητα κατά τους ανοιξιάτικους μήνες. Αυτό μπορεί να οφείλεται στις εκπομπές βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs) οι οποίες είναι πιο έντονες κατά τη διάρκεια της άνοιξης και στις αρχές του φθινοπώρου, σε συνδυασμό με την εμφάνιση έντονης φωτοχημείας λόγω υψηλότερης ηλιακής ακτινοβολίας.

Πειραματικές έρευνες έχουν δείξει ότι οι βιογενείς εκπομπές πτητικών οργανικών ενώσεων συμμετέχουν σημαντικά στον σχηματισμό και την αρχική ανάπτυξη των νεοσύστατων ατμοσφαιρικών σωματιδίων (Jasmin Tröstl et al., 2016).

Η εποχή του χειμώνα ήταν η εποχή με τη δεύτερη συχνότερη εμφάνιση φαινομένων NPF. Η μεγάλη συχνότητα εμφάνισης συμβάντων τους χειμερινούς μήνες (ειδικά τον Ιανουάριο) πιθανόν να οφείλεται στην εμφάνιση έντονων βροχοπτώσεων στην περιοχή του σταθμού τις ημέρες πριν από τα γεγονότα, με αποτέλεσμα την μείωση των προϋπάρχοντων σωματιδίων οδηγώντας σε χαμηλό CS (condensation sink), προϋπόθεση για εμφάνιση φαινομένων NPF στις συνθήκες του χειμώνα.

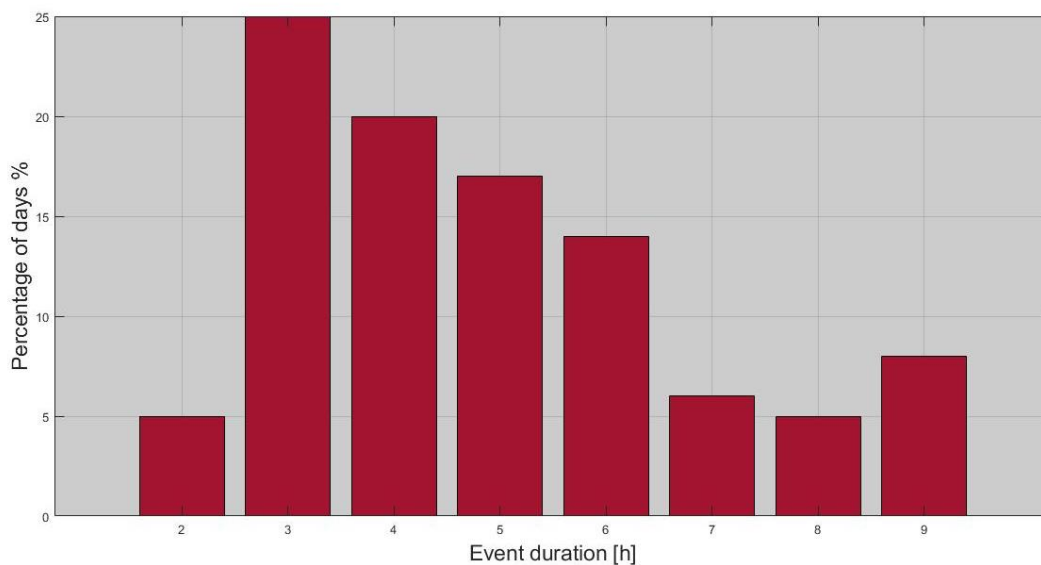
Το CS είναι μια σημαντική παράμετρος για τη δυναμική των αερολυμάτων η οποία ποσοτικοποιεί το ρυθμό συμπύκνωσης των ατμών στον προϋπάρχοντα πληθυσμό αερολυμάτων. Επομένως υπάρχει ένας ανταγωνισμός μεταξύ της διαδικασίας σχηματισμού νέων σωματιδίων και της διαδικασίας συμπύκνωσης σε ήδη υπάρχοντα σωματίδια, των ενώσεων που λειτουργούν ως πρόδρομες ενώσεις για τον σχηματισμό σωματιδίων.

Τέλος, η εποχή του καλοκαιριού ήταν η εποχή με τη μικρότερη εμφάνιση συμβάντων NPF. Αυτή η μείωση συμβάντων τους καλοκαιρινούς μήνες πιθανότατα να οφείλεται στις επικρατούσες καιρικές συνθήκες και στην αύξηση του ύψους του στρώματος ανάμειξης το οποίο παρουσιάζει αύξηση κατά τη διάρκεια της θερινής περιόδου.

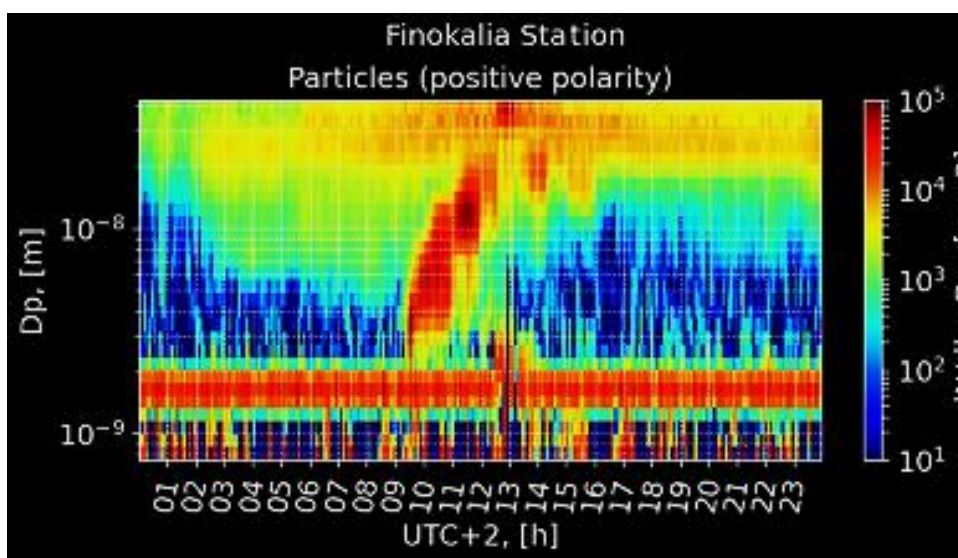
Το στρώμα ανάμειξης (mixed-layer) καταλαμβάνει το 75% του ασταθούς ατμοσφαιρικού οριακού στρώματος (ΑΟΣ). Στο στρώμα ανάμειξης κυριαρχούν τυρβώδεις στρόβιλοι με αποτέλεσμα να εμφανίζεται μία περίπου ομοιόμορφη κατανομή της υγρασίας αλλά και των ρύπων. Επομένως το υψηλότερο στρώμα ανάμειξης με τις τυρβώδεις ροές, σε συνδυασμό με τους δυνατούς ανέμους από το βορρά που κυριαρχούν κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού ( ειδικά στα τέλη Ιουλίου και Αύγουστο) φαίνεται να αποτρέπουν τον σχηματισμό νέων σωματιδίων καθώς οι διαθέσιμες πρόδρομες ενώσεις είναι καλά διασκορπισμένες.

### 3.2.2. ΗΜΕΡΗΣΙΑ ΜΕΤΑΒΛΗΤΟΤΗΤΑ ΚΑΤΑΝΟΜΩΝ ΜΕΓΕΘΟΥΣ

Κατά τις ημέρες όπου έχουμε φαινόμενα σχηματισμού νέων σωματιδίων η διάρκεια αυτών των φαινομένων, δηλαδή η διάρκεια που έχουμε ανάπτυξη σωματιδίων σε μεγαλύτερα μεγέθη, κυμαίνεται από 2 έως και 9 ώρες. Η μεγαλύτερη συχνότητα των φαινομένων βρίσκεται στις 3 με 4 ώρες και η μέση τιμή της διάρκειας όλων των φαινομένων είναι περίπου 5 ώρες. Σε αυτό το σημείο να επισημάνουμε ότι η διάρκεια που αναφέρεται δεν αφορά μόνο το σχηματισμό των νέων σωματιδίων αλλά και την επακόλουθη ανάπτυξη τους. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι όσον αφορά την διάρκεια των φαινομένων δεν υπάρχει κάποια αξιοσημείωτη μεταβολή μεταξύ των εποχών του έτους και οι μέσες τιμές της διάρκειας των φαινομένων για όλες τις εποχές κυμαίνονται περίπου στην ίδια τιμή (~ 5 ώρες).

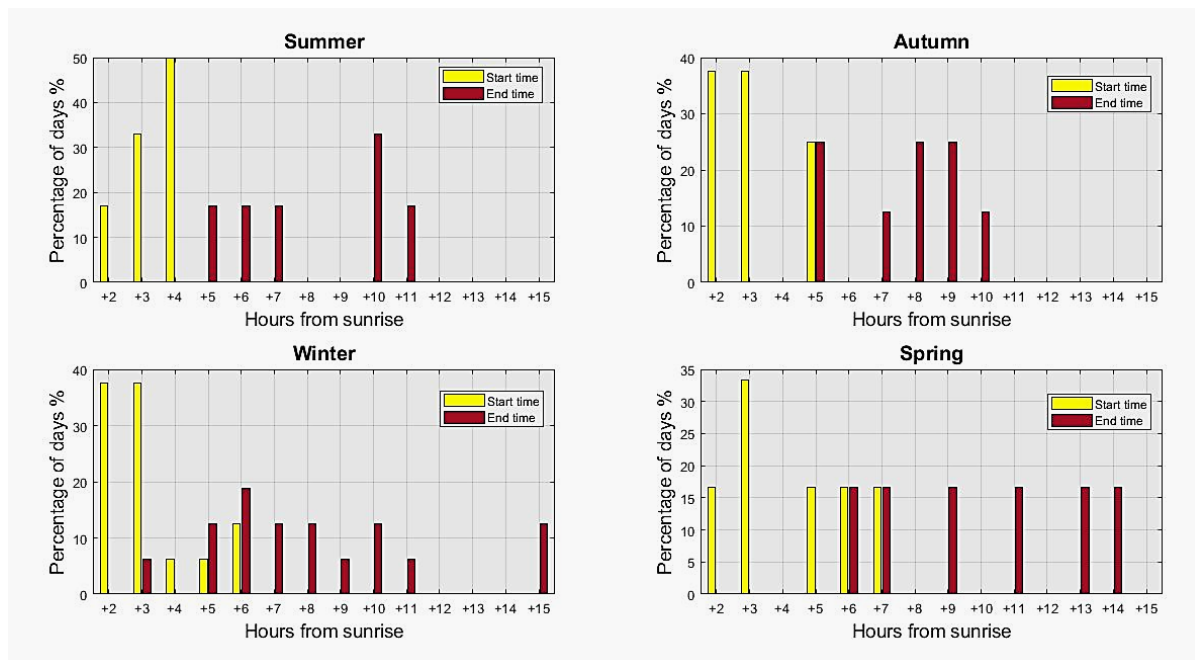


Εικόνα 3.2.3. Διάρκεια φαινομένων NPF.



Εικόνα 3.2.4. Συμβάν σχηματισμού νέων σωματιδίων με έναρξη 9:45 π.μ και τερματισμό 13:20 μ.μ (05-01-2021).

Όσον αφορά τις ώρες εμφάνισης των γεγονότων NPF μπορούμε να δούμε ότι υπάρχει σχεδόν ένα παρόμοιο μοτίβο για όλες τις εποχές του έτους (Εικόνα 3.2.4.). Τα γεγονότα ξεκινάνε τις περισσότερες φορές 2 με 4 ώρες μετά την ανατολή του Ήλιου για όλες τις εποχές και λήγουν περίπου 7 με 10 ώρες μετά, για καλοκαίρι και φθινόπωρο και 7 με 14 ώρες για χειμώνα και άνοιξη.



Εικόνα 3.2.5. Ώρες εκκίνησης και τερματισμού φαινομένων NPF για τις 4 εποχές του χρόνου.

Το γεγονός ότι όλα τα φαινόμενα NPF ξεκίνησαν τουλάχιστον 2 ώρες μετά την ανατολή του Ήλιου, μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο σχηματισμός νέων σωματιδίων απαιτεί την παρουσία ηλιακού φωτός, δίχως όμως η παρουσία του να αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση καθώς έχουν υπάρξει αναφορές για εμφάνιση του φαινομένου της πυρηνοποίησης και κατά τη διάρκεια της νύχτας (Kalivitis et al., 2019). Επίσης, σε αρκετές ημέρες είχαμε σχηματισμό σωματιδίων κατά τη διάρκεια της ημέρας και στη συνέχεια την ανάπτυξη των νέων σωματιδίων στη λειτουργία πυρηνοποίησης αλλά και σε μεγαλύτερα μεγέθη (λειτουργία Aitken) κατά τη διάρκεια της επακόλουθης νύχτας.

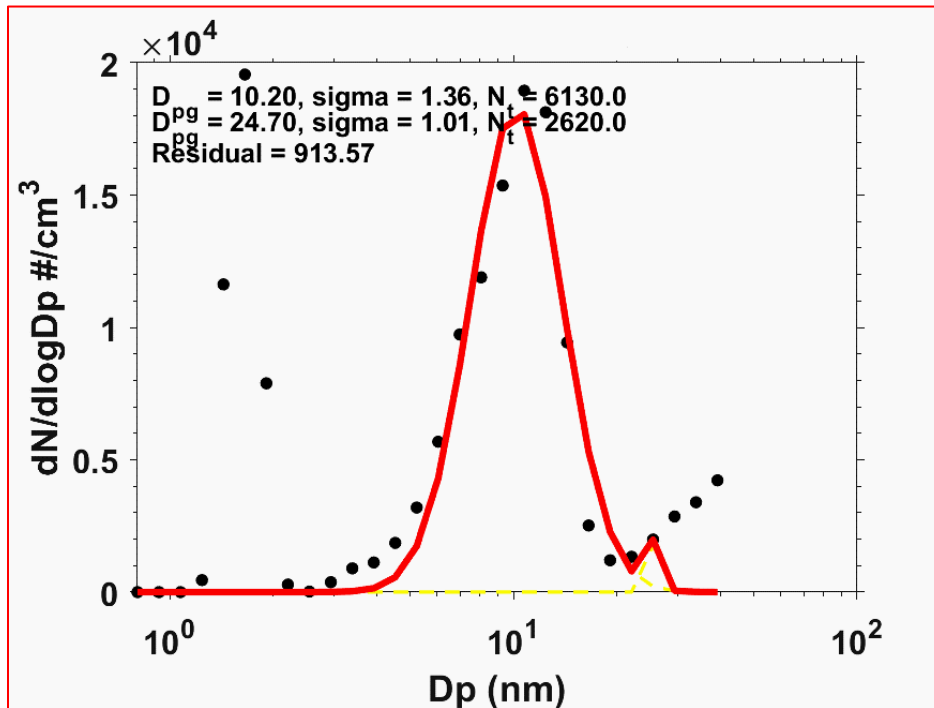
### 3.3. ΜΕΣΗ ΓΕΩΜΕΤΡΙΚΗ ΔΙΑΜΕΤΡΟΣ ( $D_{PG}$ )

Προκειμένου να παρατηρήσουμε την ανάπτυξη των νεοσυστατων σωματιδίων και να υπολογίσουμε το ρυθμό ανάπτυξης τους, πρέπει να υπολογίσουμε την μέση γεωμετρική διάμετρο ( $D_{PG}$ ) των σωματιδίων που μετρήθηκαν. Για το κάθε χρονικό διάστημα μετρήσεων (ανά 5 λεπτά) το όργανο μετράει συγκεντρώσεις σωματιδίων ξεχωριστά για τα διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων. Βρίσκοντας την μέση γεωμετρική διάμετρο των κατανομών, για τους διαφορετικούς χρόνους, μπορούμε εύκολα να υπολογίσουμε την μέση διάμετρο στην οποία βρίσκονται τα σωματίδια την συγκεκριμένη στιγμή του NPF event και να καταλήξουμε στο ρυθμό ανάπτυξης τους. Μαθηματικά η μέση γεωμετρική διάμετρος για μία lognormal κατανομή συγκεντρώσεων μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση :

$$D_{PG} = (D_1^{n_1} D_2^{n_2} \dots D_N^{n_N})^{1/N} \quad (1)$$

Στην παραπάνω εξίσωση  $D_i$  είναι η μέση τιμή για το κάθε εύρος μεγέθους που μετράει το όργανο,  $n_i$  ο αριθμός σωματιδίων για το συγκεκριμένο εύρος μεγέθους και  $N$  ο συνολικός αριθμός των μετρούμενων σωματιδίων.

Στην συγκεκριμένη εργασία για τον υπολογισμό του  $D_{PG}$  χρησιμοποιήθηκε μία fitting function (Michael Pikridas, The Cyprus Institute) με σκοπό να λάβει τις log-normal παραμέτρους ( $D_{PG}, \sigma_i, N_i$ ) που ταιριάζουν καλύτερα στις μετρούμενες κατανομές μεγέθους των ατμοσφαιρικών σωματιδίων για τη χρονική διάρκεια των NPF event. Στην Εικόνα 3.3.1. μπορούμε να δούμε ένα παράδειγμα μιας κανονικοποιημένης κατανομής για μια συγκεκριμένη χρονική στιγμή.



Εικόνα 3.3.1. Παράδειγμα κανονικοποιημένης κατανομής μεγέθους σωματιδίων.

### 3.4. ΡΥΘΜΟΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ (Growth Rate)

Έχοντας υπολογίσει τη μέση γεωμετρική διάμετρο ( $D_{pg}$ ) για το κάθε πεντάλεπτο μετρήσεων κατά την διάρκεια των φαινομένων NPF, μπορούμε να παρατηρήσουμε την δημιουργία και την επακόλουθη ανάπτυξη των νεοσύστατων σωματιδίων και επομένως να υπολογίσουμε το ρυθμό ανάπτυξης τους (GR). Ο ρυθμός ανάπτυξης των νέων σωματιδίων εκφράζει το ρυθμό αύξησης της μέσης γεωμετρικής διαμέτρου των σωματιδίων ως προς το χρόνο. Επομένως, μπορεί να υπολογιστεί εύκολα από την κλίση της ευθείας που ταιριάζει καλύτερα στη γραφική παράσταση της μέσης γεωμετρικής διαμέτρου ως προς το χρόνο, στο χρονικό διάστημα που παρατηρείται φαινόμενο σχηματισμού νέων σωματιδίων.

Για τον υπολογισμό της χρονικής διάρκειας εκδήλωσης του φαινομένου ορίσαμε ως έναρξη την αρχική εμφάνιση και αύξηση των σωματιδίων στην περιοχή της λειτουργίας πυρηνοποίησης και ως τερματισμό την προσαρμογή και σταθεροποίηση του μεγέθους των σωματιδίων στις μέγιστες μετρούμενες διαμέτρους.

$$GR = \frac{dD_{PG}}{dt} \quad (2)$$

Ο υπολογισμός του ρυθμού ανάπτυξης πραγματοποιήθηκε για τις 16 ημέρες του έτους οι οποίες χαρακτηρίστηκαν ως Class I φαινόμενα NPF (Πίνακας 3.1.1.). Ο λόγος είναι ότι στις συγκεκριμένες ημέρες οι ρυθμοί σχηματισμού και ανάπτυξης των νέων σωματιδίων μπορούν να υπολογιστούν με πολύ καλή ακρίβεια (Κεφάλαιο 3.1.).



### 3.4.1. ΡΥΘΜΟΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΓΙΑ ΤΙΣ CLASS I ΗΜΕΡΕΣ

Σε αυτό το κεφάλαιο αναφέρουμε τους ρυθμούς ανάπτυξης των σωματιδίων που υπολογίστηκαν για τις 16 Class I ημέρες του έτους των συνολικών μετρήσεων. Στο Πίνακα 3.4.1. αναφέρονται οι ρυθμοί ανάπτυξης που υπολογίστηκαν για τα θετικά και τα αρνητικά φορτισμένα σωματίδια.

DATE	POSITIVE PARICLES $(\frac{nm}{h})$	NEGATIVE PARTICLES $(\frac{nm}{h})$	DATE	POSITIVE PARTICLES $(\frac{nm}{h})$	NEGATIVE PARICLES $(\frac{nm}{h})$
03/06/2020	3.87	3.97	21/01/2021	3.62	3.73
10/06/2020	6.55	7.22	31/01/2021	3.01	3.15
05/09/2020	4.52	5.15	01/02/2021	3.18	3.53
27/09/2020	4.02	4.96	04/02/2021	3.47	4.30
05/10/2020	4.22	4.43	04/03/2021	3.13	3.1
27/11/2020	3.72	3.65	13/03/2021	4.62	5.48
28/12/2020	3.0	3.27	14/04/2021	0.98	1.22
05/01/2021	4.31	4.30	31/05/2021	5.52	6.35

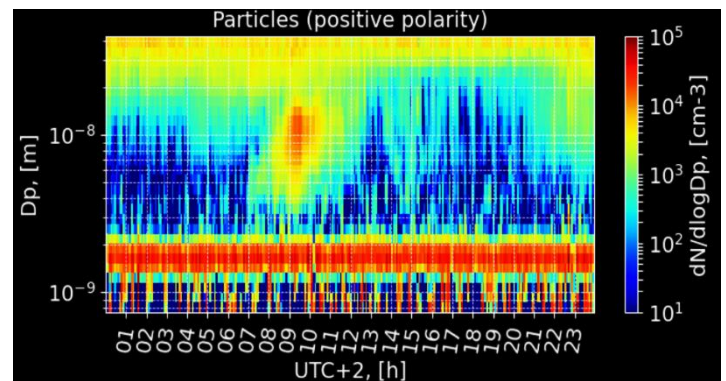
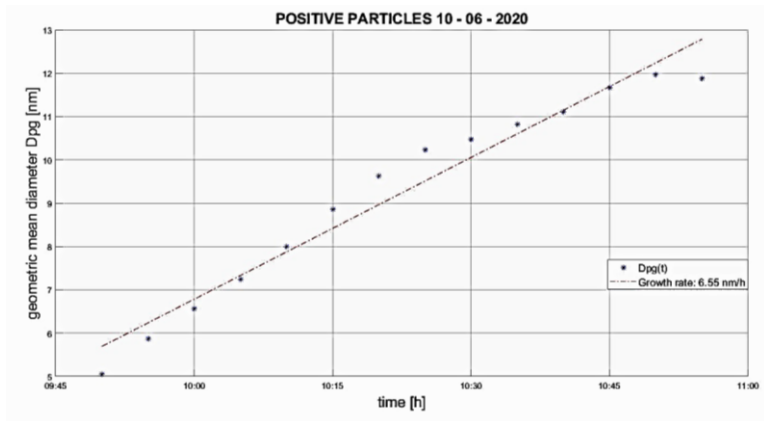
Πίνακας 3.4.1. Ρυθμοί ανάπτυξης θετικά και αρνητικά φορτισμένων σωματιδίων.

Από τις τιμές του Πίνακα 3.4.1. μπορούμε να δούμε ότι η μέση τιμή για το growth rate όλων των Class I ημερών του έτους κυμαίνεται περίπου στο  $(4.05 \pm 1.33) \frac{nm}{h}$ , με κάποιες μέρες να έχουν αρκετά μεγαλύτερες τιμές και κάποιες μέρες να έχουν αρκετά μικρότερες.

Επίσης, συγκρίνοντας τους ρυθμούς ανάπτυξης για τα θετικά και για τα αρνητικά φορτισμένα σωματίδια, μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι τις περισσότερες ημέρες τα αρνητικά σωματίδια είχαν αρκετά μεγαλύτερες τιμές για το growth rate. Αυτό το αποτέλεσμα ίσως υποδηλώνει ότι οι ατμοί συμπύκνωσης προσκολλώνται περισσότερο στα αρνητικά φορτισμένα σωματίδια και ότι η αρνητική φόρτιση ευνοεί την ανάπτυξη των σωματιδίων.

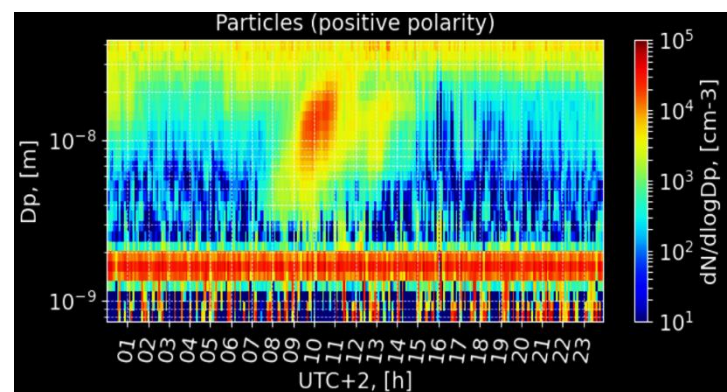
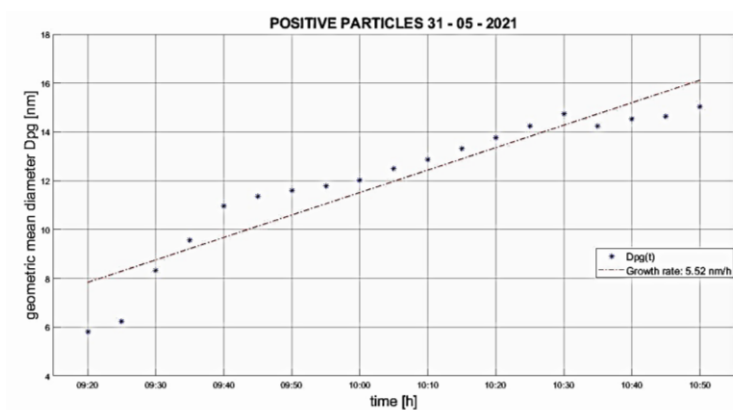
Παρόλη τη διαφορά στους ρυθμούς ανάπτυξης, στις περισσότερες περιπτώσεις υπάρχουν μικρές διαφορές στις αρχικές και τελικές τιμές μεγέθους όσον αφορά τα θετικά και τα αρνητικά φορτισμένα σωματίδια, όπως επίσης στις χρονικές στιγμές έναρξης και τερματισμού του φαινομένου.

Ένα άλλο στοιχείο που μπορούμε να παρατηρήσουμε από τις ημέρες που είχαμε Class I φαινόμενα είναι ότι οι τιμές των ρυθμών ανάπτυξης σχετίζονται σε μεγάλο βαθμό με τη χρονική διάρκεια του φαινομένου NPF. Τις ημέρες όπου παρατηρούνται υψηλές τιμές GR, παρατηρείται μια ραγδαία αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων σε ένα σχετικά μικρό χρονικό διάστημα, ενώ σε άλλες ημέρες με μικρότερο GR έχουμε την ίδια περίπου αύξηση στο μέγεθος των σωματιδίων αλλά σε μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Στις 10 Ιουλίου 2020 (ημέρα με το μεγαλύτερο GR για τα θετικά και για τα αρνητικά φορτισμένα σωματίδια), το φαινόμενο ξεκίνησε 9:50 π.μ. με 5.06 και 5.2 nm για θετικά και αρνητικά σωματίδια αντίστοιχα και διήρκησε μια ώρα μέχρι 10:50 π.μ. φτάνοντας 11.87 nm και 12.03 nm για θετικά και αρνητικά σωματίδια. Ο ρυθμός ανάπτυξης για τα θετικά υπολογίστηκε στα  $6.55 \frac{nm}{h}$  και για τα αρνητικά στα  $7.22 \frac{nm}{h}$ .



Εικόνα 3.4.4.: Ρυθμός ανάπτυξης για positive particles (10-06-2020).

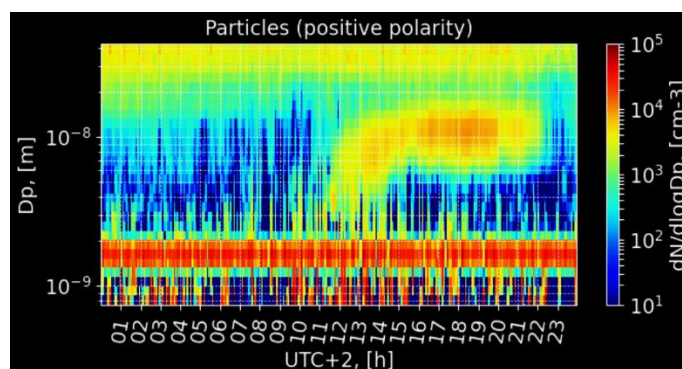
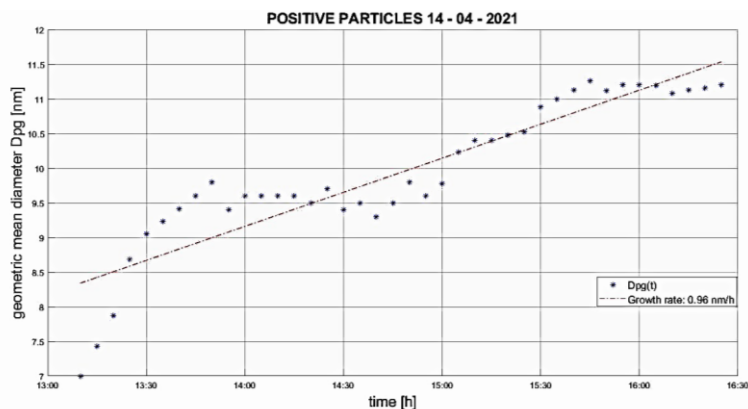
Παρομοίως, στις 31 Μαΐου 2021 παρατηρήθηκε ανάπτυξη σωματιδίων από 5.82 nm στις 9:20 π.μ. για το θετικό κανάλι (5.32 nm στις 9:15 π.μ. για το αρνητικό), έως τα 15.03 nm στις 10:50 π.μ. (15.48 nm στις 10:50 π.μ. για το αρνητικό κανάλι). Οι ρυθμοί ανάπτυξης για θετικά και αρνητικά σωματίδια υπολογίστηκαν  $5.52$  και  $6.35 \frac{nm}{h}$  αντίστοιχα.



Εικόνα 3.4.5. Ρυθμός ανάπτυξης για positive particles (31-05-2021).

Αντιθέτως, στις 14 Απριλίου 2021 έχουμε τον μικρότερο ρυθμό ανάπτυξης που παρατηρήσαμε ( $0.96 \frac{nm}{h}$  για τα θετικά φορτισμένα σωματίδια και  $1.22 \frac{nm}{h}$  για τα αρνητικά).

Την συγκεκριμένη ημέρα είχαμε μια αρχικά μεγάλη αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων στα πρώτα 30 λεπτά του φαινομένου και στη συνέχεια μια πιο αργή ανάπτυξη μέχρι και το τέλος του φαινομένου. Το φαινόμενο ξεκίνησε 13:05 μμ. στα 7 nm για τα θετικά και 6.4 nm για τα αρνητικά και τελείωσε 16:25 μμ. με 11.2 και 11.43 nm για τα θετικά και τα αρνητικά φορτισμένα σωματίδια αντίστοιχα.



Εικόνα 3.4.7. Ρυθμός ανάπτυξης για positive particles (14-04-2021).

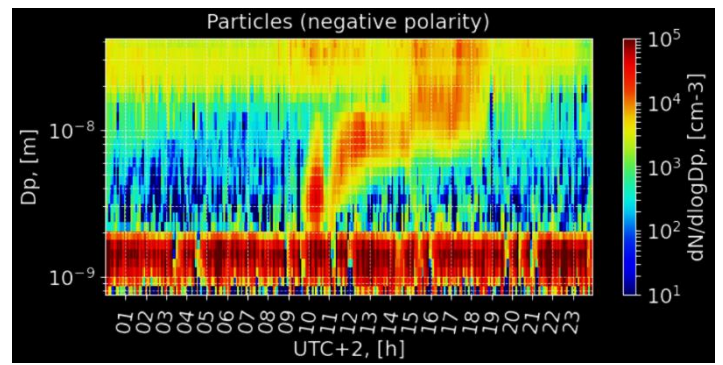
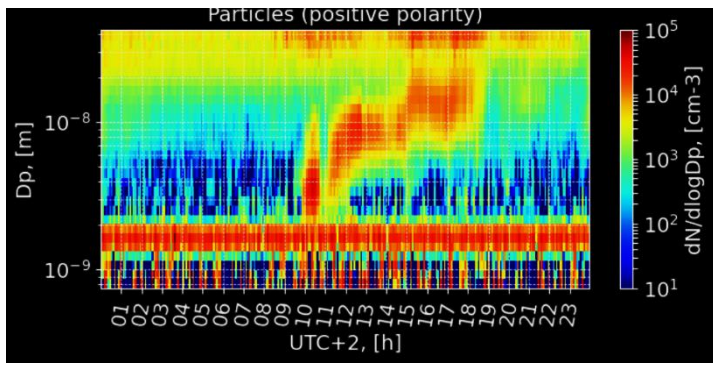
Αυτή η διαφορά ανάμεσα στην χρονική διάρκεια των φαινομένων NPF πιθανόν να οφείλεται στις περιβαλλοντικές συνθήκες των συγκεκριμένων ημερών (δυνατοί άνεμοι, βροχοπτώσεις κ.ά), οι οποίες επηρεάζουν τη διαθεσιμότητα των ουσιών και των ενώσεων οι οποίες ευνοούν την ανάπτυξη των σωματιδίων.

Ένα ακόμα αξιοσημείωτο στοιχείο το οποίο παρατηρήθηκε σε 2 από τις 15 Class I ημέρες (31-01-2021 και 04-03-2021) είναι η επακόλουθη ανάπτυξη των νεοσύστατων σωματιδίων μετά από κάποιο χρονικό διάστημα.

Πιο συγκεκριμένα, στις 31 Ιανουαρίου 2021 παρατηρήθηκε σχηματισμός και ανάπτυξη σωματιδίων στις 11:35 π.μ από 4.8 nm έως τις 12:50 μμ. στα 9.2 nm, με ρυθμό ανάπτυξης  $3.01 \frac{nm}{h}$  (στο θετικό κανάλι).

Στη συνέχεια, το μέγεθος των σωματιδίων σταθεροποιήθηκε για ένα χρονικό διάστημα έως τις 15:00 μμ. άρχισαν να αναπτύσσονται σωματίδια μεγέθους από 9.96 έως 14.13 nm στις 17:20 μμ. με επακόλουθο ρυθμό ανάπτυξης  $3.24 \frac{nm}{h}$ .

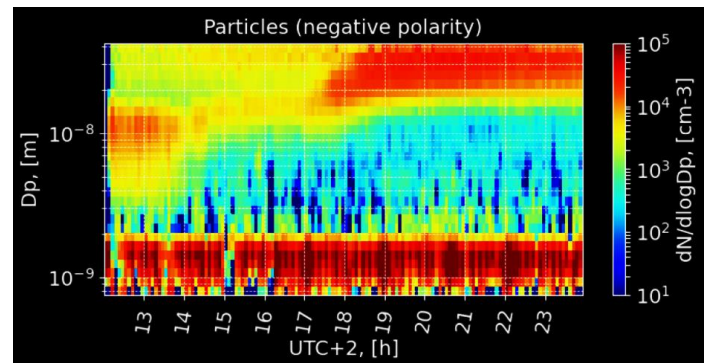
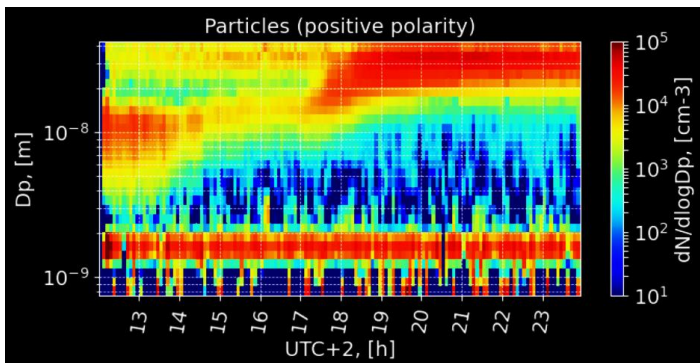
Το ίδιο φαινόμενο παρατηρήθηκε και στο αρνητικό κανάλι με αρχικό ρυθμό ανάπτυξης  $3.15 \frac{nm}{h}$  και τελικό  $3.27 \frac{nm}{h}$ .



Εικόνα 3.4.8. Positive particles and negative particles (31-01-2021).

Παρομοίως, στις 4 Μαρτίου 2021 παρατηρήθηκε μια αρχική ανάπτυξη των σωματιδίων από 6 nm στις 12:10 π.μ έως τα 13.1 nm στις 13:20 μ.μ. για τα θετικά φορτισμένα σωματίδια με ρυθμό ανάπτυξης  $6.26 \frac{nm}{h}$ . Έπειτα η ανάπτυξη των σωματιδίων σταμάτησε για ένα χρονικό διάστημα περίπου 3.5 ωρών και στη συνέχεια παρατηρήθηκε μια νέα ανάπτυξη τους στις 17:05 μ.μ. από 14.8 nm έως 31.4 nm στις 20:20 μ.μ. με ρυθμό ανάπτυξης  $4.15 \frac{nm}{h}$ .

Το ίδιο φαινόμενο παρατηρήθηκε και στο αρνητικό κανάλι με αρχικό ρυθμό ανάπτυξης  $6.36 \frac{nm}{h}$  και τελικό  $4.57 \frac{nm}{h}$ .



Εικόνα 3.4.9. Positive particles and negative particles (04-03-2021).

Αυτά τα φαινόμενα ενισχύουν τις παρατηρήσεις που αναφέρονται στο Κεφάλαιο 3.2.2. Δηλαδή, ο σχηματισμός σωματιδίων εμφανίζεται κυρίως της πρωινές ώρες με παρουσία έντονης ηλιακής ακτινοβολίας, αλλά η επακόλουθη ανάπτυξη τους δεν απαιτεί την παρουσία έντονου ηλιακού φωτός και μπορεί να συνεχιστεί και κατά τη διάρκεια της υπόλοιπης ημέρας ή και της επακόλουθης νύχτας.

### 3.4.2. ΣΤΑΔΙΑ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, ο ρυθμός ανάπτυξης των νέων σωματιδίων δεν είναι σταθερός σε όλη τη διάρκεια της ανάπτυξης τους αλλά παρουσιάζει αυξομειώσεις στα διάφορα στάδια αυτής της ανάπτυξης.

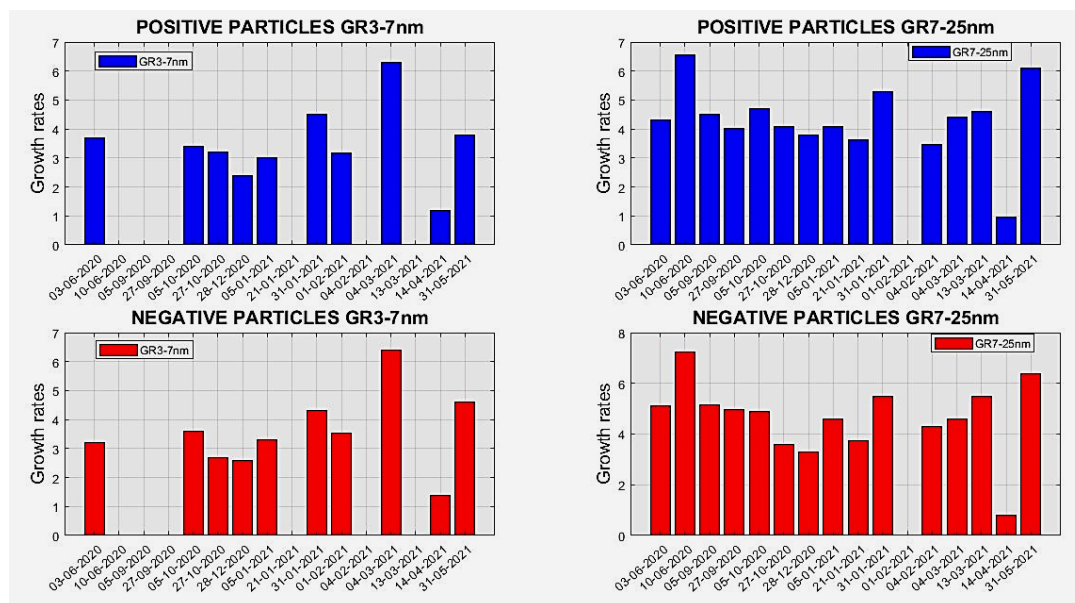
Για να παρατηρήσουμε την ανάπτυξη των νέων σωματιδίων στις διαφορετικές φάσεις της, υπολογίσαμε τους ρυθμούς ανάπτυξης στα εύρη μεγέθους 3-7 nm και 7-25 nm για τις 16 Class I ημέρες. Οι τιμές για τα GR<sub>3-7nm</sub> και GR<sub>7-25nm</sub> για τα θετικά και αρνητικά φορτισμένα σωματίδια αναφέρονται στον παρακάτω Πίνακα.

Για τις ημέρες όπου δεν υπάρχουν τιμές σε ένα από τα 2 μεγέθη επισημαίνουμε ότι δεν παρατηρήθηκε ανάπτυξη σε αυτό το εύρος μεγέθους.

DATE	POSITIVE PARTICLES			NEGATIVE PARTICLES		
	GR <sub>3-7nm</sub> ( $\frac{nm}{h}$ )	GR <sub>7-25nm</sub> ( $\frac{nm}{h}$ )	GR <sub>total</sub> ( $\frac{nm}{h}$ )	GR <sub>3-7nm</sub> ( $\frac{nm}{h}$ )	GR <sub>7-25nm</sub> ( $\frac{nm}{h}$ )	GR <sub>total</sub> ( $\frac{nm}{h}$ )
03/06/2020	3.7	4.3	3.87	3.2	5.1	3.97
10/06/2020	-	6.6	6.6	-	7.2	7.2
05/09/2020	-	4.5	4.5	-	5.2	5.2
27/09/2020	-	4.1	4.1	-	5	5
05/10/2020	3.4	4.7	4.22	3.6	4.9	4.43
27/11/2020	3.2	4.1	3.72	2.7	3.6	3.65
28/12/2020	2.4	3.8	3	2.6	3.3	3.27
05/01/2021	3	4.1	4.31	3.3	4.6	4.3
21/01/2021	-	3.7	3.7	-	3.7	3.7
31/01/2021	4.5	5.3	3.01	4.3	5.5	3.15
01/02/2021	3.2	-	3.2	3.5	-	3.5
04/02/2021	-	3.5	3.5	-	4.3	4.3
04/03/2021	6.3	4.4	3.13	6.4	4.6	3.1
13/03/2021	-	4.6	4.6	-	5.5	5.5
14/04/2021	1.2	0.9	0.98	1.4	0.8	1.22
31/05/2021	3.8	6.1	5.52	4.6	6.4	6.35
<b>MEAN</b>	3.6	4.3	3.9	3.7	4.7	4.3

Πίνακας 3.4.2. Ρυθμοί ανάπτυξης 3-7 nm, 7-25 nm, total για θετικά και αρνητικά φορτισμένα σωματίδια.

Βλέπουμε λοιπόν ότι ο ρυθμός ανάπτυξης και αύξησης του μεγέθους των σωματιδίων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το μέγεθος που βρίσκονται τα σωματίδια. Από τις τιμές του παραπάνω Πίνακα και από το διάγραμμα της Εικόνας 3.4.10, μπορούμε να δούμε ότι τα growth rates είναι μεγαλύτερα στις περισσότερες περιπτώσεις (για θετικά και για αρνητικά φορτισμένα σωματίδια) στα μεγαλύτερα μεγέθη, δηλαδή στο εύρος 7-25 nm με μέση τιμή  $4.3 \frac{nm}{h}$  για τα θετικά και  $4.7 \frac{nm}{h}$  για τα αρνητικά σωματίδια, σε σχέση με το growth rate για το εύρος 3-7 nm με μέση τιμή  $3.6 \frac{nm}{h}$  για τα θετικά και  $3.7 \frac{nm}{h}$  για τα αρνητικά σωματίδια.



Εικόνα 3.4.10. Growth rates για μέγεθος 3-7 nm και 7-25 nm.

Αυτό είναι ένα σύνθηρες φαινόμενο στην ανάπτυξη των ατμοσφαιρικών σωματιδίων. Αύτη η αύξηση του ρυθμού ανάπτυξης των σωματιδίων όσο αυξάνεται το μέγεθος τους οφείλεται στην εξασθένηση της επίδρασης του effect Kelvin.

Το Kelvin effect σχετίζεται με την επίδραση της καμπυλότητας των σωματιδίων στο ρυθμό συμπύκνωσης των ατμών και των πρόδρομων ενώσεων στα νεοσύστατα σωματίδια. Η καμπυλότητα των σωματιδίων δεν ευνοεί τη συμπύκνωση ατμών. Όσο το σωματίδιο αυξάνει σε μέγεθος αμβλύνεται η καμπυλότητα του και επομένως μειώνεται η επίδραση του φαινομένου.

Το Kelvin effect είναι ένα σημαντικός παράγοντας και επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την ανάπτυξη των σωματιδίων, στο εύρος της λειτουργίας πυρηνοποίησης και μπορεί να παραλειφθεί μόνο για σωματίδια με διάμετρο πάνω από 50 nm (Kulmala et al. 2013).

Επίσης, οι διαφορετικοί ρυθμοί ανάπτυξης των σωματιδίων στα διαφορετικά μεγέθη μπορεί να υποδηλώνει ότι οι ενώσεις που συμμετέχουν και συμπυκνώνονται στα πρώτα βήματα της αύξησης του μεγέθους των σωματιδίων πιθανόν να είναι διαφορετικές από αυτές που συμβάλουν στα μετέπειτα στάδια της ανάπτυξης τους. Επομένως, οι διαφορετικοί ρυθμοί ανάπτυξης πιθανόν να οφείλονται σε διαφορετικές πρόδρομες ενώσεις για την ανάπτυξη των νεοσύστατων σωματιδίων και την αφθονία τους στην ατμόσφαιρα.

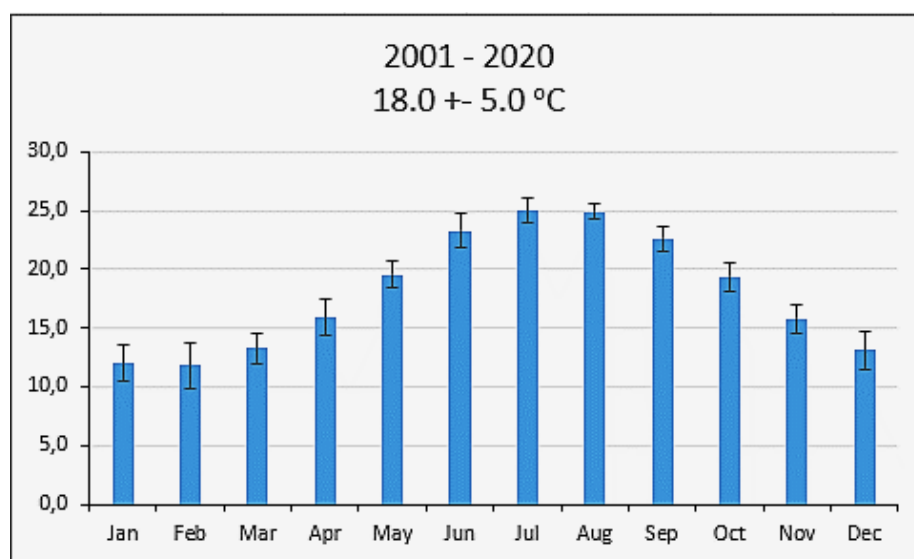
### 3.4.3. ΕΠΟΧΙΑΚΟΙ ΡΥΘΜΟΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ

Σε αυτό το κεφάλαιο θα προσπαθήσουμε να κάνουμε μια σύγκριση των ρυθμών ανάπτυξης των νεοσύστατων σωματιδίων που υπολογίσαμε προηγουμένως όσον αφορά την εποχή, με σκοπό να καταλήξουμε σε κάποια συμπεράσματα για τους περιβαλλοντικούς και μετεωρολογικούς παράγοντες που επηρεάζουν την ανάπτυξη των σωματιδίων. Στον Πίνακα 3.4.2. μπορούμε να δούμε τις ελάχιστες, μέγιστες και μέσες τιμές των ρυθμών ανάπτυξης όσον αφορά τις 4 εποχές του έτους.

	GROWTH RATES GR ( $\frac{nm}{h}$ )		
	MIN ( $\frac{nm}{h}$ )	MAX ( $\frac{nm}{h}$ )	MEAN ( $\frac{nm}{h}$ )
<b>SUMMER</b>	3.67	7.22	5.4
<b>AUTUMN</b>	3.65	5.15	4.3
<b>WINTER</b>	3	4.31	3.5
<b>SPRING</b>	0.98	6.35	3.8

Πίνακας 3.4.2. Εποχιακή ρυθμοί ανάπτυξης.

Όπως βλέπουμε από τον παραπάνω Πίνακα οι ρυθμοί ανάπτυξης είναι μεγαλύτεροι την περίοδο του καλοκαιριού και παρατηρώντας τους μηνιαίους ρυθμούς, παρουσιάζουν υψηλές τιμές και κατά τη διάρκεια του Σεπτεμβρίου και του Μαΐου. Επομένως, παρατηρούμε μέγιστες τιμές κατά τη διάρκεια των πιο θερμών μηνών του έτους. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στις έντονες φωτοχημικές δραστηριότητες που παρατηρούνται τους συγκεκριμένους μήνες και στις βιογενείς εκπομπές που παράγουν ουσίες και ενώσεις που ευνοούν τη διαδικασία της ανάπτυξης. Οι βιογενείς εκπομπές VOCs επηρεάζονται από διάφορους παράγοντες. Ένας από αυτούς είναι η θερμοκρασία η οποία καθορίζει τους ρυθμούς εξάτμισης και ανάπτυξης, καθώς και το ηλιακό φως το οποίο καθορίζει τους ρυθμούς της βιοσύνθεσης (Jasmin Tröstl et al., 2016).



Εικόνα 3.4.10. Μηνιαίες θερμοκρασίες στο σταθμό Φινοκαλιάς Κρήτης.

Επομένως, η θερμοκρασία και η ηλιακή ακτινοβολία φαίνεται να είναι από τους παράγοντες που ευνοούν και επιταχύνουν την ανάπτυξη των σωματιδίων δεδομένου και ότι οι μικρότεροι ρυθμοί ανάπτυξης εμφανίστηκαν την εποχή του Χειμώνα και στις αρχές της Άνοιξης. Τέλος, η μεταφερόμενη ρύπανση στο σταθμό Φινοκαλιάς λόγω των δυνατών ανέμων κατά τη διάρκεια των θερινών μηνών μπορεί να συμβάλει στην εποχιακή αύξηση του GR, μεταφέροντας πρόδρομες ενώσεις οι οποίες ευνοούν την ανάπτυξη των σωματιδίων.



# 4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

---

## 4.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια αυτής της εργασίας μελετήσαμε τις κατανομές μεγέθους υπέρλεπτων σωματιδίων για ένα έτος, οι οποίες μετρήθηκαν από το όργανο NAIS στο σταθμό Φινοκαλιάς. Από τις 213 ημέρες του έτους για τις οποίες είχαμε αποτελέσματα, στις 52 από αυτές παρατηρήθηκαν φαινόμενα σχηματισμού νέων σωματιδίων. Ως απροσδιόριστες χαρακτηρίστηκαν 39 ημέρες και 122 ημέρες ως non-event. Από τα αποτελέσματα μπορούμε να καταλάβουμε ότι τα φαινόμενα NPF είναι φαινόμενα τα οποία παρατηρούνται σε όλη τη διάρκεια του έτους.

Η μεγαλύτερη συχνότητα εμφάνισης των φαινομένων παρατηρήθηκε στους Ανοιξιάτικους μήνες πιθανόν λόγω των έντονων εκπομπών βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs) και της έντονης φωτοχημείας λόγω υψηλής ηλιακής ακτινοβολίας.

Επίσης κατά τη διάρκεια του Χειμώνα παρατηρήθηκαν αρκετά φαινόμενα σχηματισμού νέων σωματιδίων (ιδιαίτερος τον Ιανουάριο) το οποίο μπορεί να οφείλεται στις έντονες βροχοπτώσεις και τη μείωση των προυπάρχοντων σωματιδίων οδηγώντας σε χαμηλό condensation sink.

Τέλος, κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού παρατηρήθηκαν τα λιγότερα φαινόμενα NPF πιθανόν λόγω της καλοκαιρινής αύξησης του στρώματος ανάμειξης και των δυνατών ανέμων από τον Βορρά ο συνδυασμός των οποίων διασκορπίζει τις διαθέσιμες πρόδρομες ενώσεις.

Όσον αφορά τη διάρκεια των φαινομένων, τα φαινόμενα διαρκούσαν κατά μέσο όρο περίπου 5 ώρες για όλες τις εποχές του έτους. Τα φαινόμενα ξεκινούσαν κατά κύριο λόγο τις πρώτες πρωινές ώρες πράγμα το οποίο μας υποδηλώνει την αναγκαιότητα παρουσίας ηλιακού φωτός αν και σε αρκετές περιπτώσεις η επακόλουθη ανάπτυξη των νέων σωματιδίων διήρκησε αρκετές ώρες μετά την ανατολή του Ηλίου.

Στη συνέχεια, η μέση τιμή του ρυθμού ανάπτυξης για τα νεοσύστατα σωματίδια ήταν περίπου  $4.03 \frac{nm}{h}$  με κάποιες ημέρες να παρουσιάζουν αρκετά μεγαλύτερες και κάποιες αρκετά μικρότερες τιμές. Στις περισσότερες ημέρες οι ρυθμοί ανάπτυξης εμφάνισαν μια αύξηση στα αρνητικά φορτισμένα σωματίδια σε σχέση με τα θετικά, αποτέλεσμα το οποίο μπορεί να υποδηλώνει ότι η αρνητική φόρτιση ευνοεί την ανάπτυξη σωματιδίων.

Κλείνοντας, οι μεγαλύτερες τιμές για το ρυθμό ανάπτυξης των σωματιδίων παρατηρήθηκαν στους πιο θερμούς μήνες του έτους, από Μάιο έως Σεπτέμβριο, ενώ οι μικρότεροι ρυθμοί ανάπτυξης κατά τους χειμερινούς μήνες. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στην εξάρτηση των βιογενών εκπομπών VOCs από τη θερμοκρασία αλλά και στη μεταφερόμενη ρύπανση στο σταθμό Φινοκαλιάς λόγω παρουσίας ανέμων κατά τη διάρκεια των θερινών μηνών.

## 4.2 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Στο μέλλον, για τη καλύτερη μελέτη των φαινομένων NPF χρειάζονται μετρήσεις μεγαλύτερης διάρκειας προκειμένου να έχουμε περισσότερες ημέρες συμβάντων για καλύτερη ακρίβεια στα αποτελέσματα που θα εξάγουμε.

Επίσης, χρειάζεται μεγαλύτερη έρευνα για την ερμηνεία των ημερών που δεν παρατηρήθηκαν συμβάντα δημιουργίας νέων σωματιδίων αλλά και των ημερών οι οποίες χαρακτηρίστηκαν ως απροσδιόριστες.

Επιπλέον, θα πρέπει να μελετηθεί ο ρυθμός σχηματισμού νέων σωματιδίων (Formation rate) καθώς και ο υπολογισμός του condensation sink.

Τέλος, η άμεση σύνδεση των μετρήσεων των κατανομών με τη μετεωρολογία της περιοχής και τις συγκεντρώσεις των ενώσεων οι οποίες λειτουργούν ως πρόδρομες ενώσεις, ίσως οδηγήσουν σε μια αρτιότερη ερμηνεία του φαινομένου και μια καλύτερη κατανόηση των παραγόντων που επηρεάζουν τον σχηματισμό νέων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα.

# BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Aplin, K. L. & Harrison, R. G. The interaction between air ions and aerosol particles in the atmosphere. *Int. Phys. Conf. Ser.* (1999)
2. Aplin, K. L. Instrumentation for atmospheric ion measurements. Department of Meteorology (2000)
3. Arnold, F. Atmospheric Ions and Aerosol Formation. *Space Sci Rev.* 137, 225–239 (2008)
4. Baalbaki, R., Pikridas, M., Jokinen, T., Laurila, T., Dada, L., Bezantakos, S., Ahonen, L., Neitola, K., Maisser, A., Bimenyimana, E., Christodoulou, A., Unga, F., Savvides, C., Lehtipalo, K., Kangasluoma, J., Biskos, G., Petäjä, T., Kerminen, V., Sciare, J., Kulmala M. Towards understanding the characteristics of new particle formation in the Eastern Mediterranean. *Atmos. Chem. Phys.*, (2021)
5. Curtius, J. Nucleation of atmospheric aerosol particles. *C. R. Physique* 7, (2006)
6. Curtius, J. Nucleation of atmospheric particles. *Eur. Phys. J. Conferences.* 1, 199–209 (2009)
7. Dal Maso, M., Kulmala, M., Riipinen, I., Wagner, R., Hussein, T., Aalto, P. P., Lehtinen, K. E. J. Formation and growth of fresh atmospheric aerosols: eight years of aerosol size distribution data from SMEAR II, Hyytiälä, Finland. *Boreal Environment Research.* 10, 323–336 (2005)
8. Donaldson, K., Stone, V., Clouter, A., Renwick, L., MacNee, W. Ultrafine particles. *Occup. Environ. Med.* 57, 211–216 (2001)
9. Ezhova, E., Kerminen, V., Lehtinen, K. E. J., Kulmala, M. A simple model for the time evolution of the condensation sink in the atmosphere for intermediate Knudsen numbers. *Atmos. Chem. Phys.* 18, 2431–2442 (2018)
10. Gonser, S. G., Klein, F., Birmili, W., Größ, J., Kulmala, M., Manninen, H. E., Wiedensohler, A., Held A. Ion – particle interactions during particle formation and growth at a coniferous forest site in central Europe. *Atmos. Chem. Phys.*, (2014)
11. Harrison, R. G. & Carslaw, K. S. Ion-aerosol-cloud processes in the lower atmosphere (2003)
12. Hirsikko, A., Nieminen, T., Gagn'e, S., Lehtipalo, K., Manninen, H. E., Ehn, M., H'orrak, U., Kerminen, V. M., Laakso, L., McMurry, P. H., Mirme, A., Mirme, S., Petaja, T., Tammet, H., Vakkari, V., Vana, M., Kulmala M. Atmospheric ions and nucleation: a review of observations. *Atmos. Chem. Phys.*, (2011)
13. Hong, G. & Jee Y. K. Special issue on ultrafine particles: where are they from and how do they affect us. *Experimental & Molecular Medicine.* 52, 309–310 (2020)
14. Hussein, T., Dal Maso, M., Petaja, T., Koponen, I. K., Paatero, P., Aalto, P. P., Hämeri K., Kulmala M. Evaluation of an automatic algorithm for fitting the particle number size distributions. *Boreal environment research.* 10, 337–355 (2005)

15. Inamdar, A. R., Naiman, A. D., Lele, S. K., Jacobson, M. Z. Sensitivity of particle loss to the Kelvin effect in LES of young contrails. *Atmos. Chem. Phys.*, (2016)
16. Kalivitis, N., Kerminen, V., Kouvarakis, G., Stavroulas, I., Tzitzikalaki, E., Kalkavouras, P., Daskalakis, N., Myriokefalitakis, S., Bougiatioti, A., Manninen, H. E., Roldin, P., Petaja, T., Boy, M., Kulmala, M., Kanakidou, M., Mihalopoulos, N. Formation and growth of atmospheric nanoparticles in the eastern Mediterranean: results from long-term measurements and process simulations. *Atmos. Chem. Phys.* 19, 2671–2686 (2019)
17. Kalkavouras, P., Bougiatioti, A., Grivas, G., Stavroulas, I., Kalivitis, N., Liakakou, E., Gerasopoulos, E., Pilinis, C., Mihalopoulos, N. On the regional aspects of new particle formation in the Eastern Mediterranean: A comparative study between a background and an urban site based on long term observations. *Atmospheric Research*, (2020)
18. Kalkavouras, P., Bougiatioti, A., Hussein, T., Kalivitis, N., Stavroulas, I., Michalopoulos, P., Mihalopoulos, N. Regional New Particle Formation over the Eastern Mediterranean and Middle East. *Atmosphere*, (2021)
19. Kontkanen, J., Olenius, T., Kulmala, M., Riipinen, I. Exploring the potential of nano-Köhler theory to describe the growth of atmospheric molecular clusters by organic vapors using cluster kinetics simulations. *Atmos. Chem. Phys.* 18, 13733–13754 (2018)
20. Kumar, P., Morawska, L., Birmili, W., Paasonen, P., Hu, M., Kulmala, M., Harrison, R. M., Norford, L., Britter, R. Ultrafine particles in cities. *Environment International*. 66, 1–10 (2014)
21. Kwon, H., Ryu, M. H., Carlsten, C. Ultrafine particles: unique physicochemical properties relevant to health and disease. *Experimental & Molecular Medicine*. 52, 318–328 (2020)
22. Lehtipalo, K., Leppä, J., Kontkanen, J., Kangasluoma, J., Franchin, A., Wimmer, D., Schobesberger, S., Junninen, H., Petaja, T., Sipilä, M., Mikkilä, J., Vanhanen, J., Worsnop, D. R. and Kulmala, M. Methods for determining particle size distribution and growth rates between 1 and 3 nm using the Particle Size Magnifier. *Boreal Environment Research*. 19, 215–236 (2014)
23. Manninen, H. E., Mirme, S., Mirme, A., Petaja, T., Kulmala M. How to reliably detect molecular clusters and nucleation mode particles with Neutral cluster and Air Ion Spectrometer (NAIS). *Atmos. Meas. Tech.*, (2016)
24. Manninen, H. E., Nieminen, T., Riipinen, I., Yli-Juuti, T., Gagné, S., Asmi, E., Aalto, P. P., Petaja, T., Kerminen, V. M., Kulmala M. Charged and total particle formation and growth rates during EUCAARI 2007 campaign in Hyytiälä. *Atmos. Chem. Phys.*, (2009)
25. Mirabel, P. & Miloshev, N. Nucleation processes in the atmosphere. Centre de Geochimie de la Surface and Chemistry Department, (1994)
26. Mirme, S. Development of nanometer aerosol measurement technology. Institute of Physics, University of Tartu, (2011)
27. Mirme, S. & Mirme, A. The mathematical principles and design of the NAIS – a spectrometer for the measurement of cluster ion and nanometer aerosol size distributions. *Atmos. Meas. Tech.* 6, 1061–1071 (2013)

28. Pikridas, M., Riipinen, I., Hildebrandt, L., Kostenidou, E., Manninen, H., Mihalopoulos, N., Kalivitis, N., Burkhardt, J. F., Stohl, A., Kulmala, M., Pandis, S. N. New particle formation at a remote site in the eastern Mediterranean. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, (2012)
29. Pope, C. A., Burnett, R. T., Thun, M. J., Cale, E. E., Krewski, D., Ito, K., Thurston, G. D. Lung cancer, cardiopulmonary mortality and long-term exposure to fine particulate air pollution. *American Medical Association*, (2002)
30. Terzano, C., Di Stefano, F., Conti, V., Graziani, E., Petroianni A. Air pollution ultrafine particles: toxicity beyond the lung. *Eur. Rev. Med. Pharmacol. Sci.* 14, 809-821 (2010)
31. Tröstl, J. et. al. The role of low-volatility organic compounds in initial particle growth in the atmosphere. *Nature*, (2016)
32. Wait, G. R. Ions in the atmosphere. Carnegie Institution of Washington, (1951)
33. Κατσαφάδος, Π. & Μαυροματίδης Η. Εισαγωγή στην φυσική της ατμόσφαιρας και την κλιματική αλλαγή. Σύνδεσμος ελληνικών ακαδημαϊκών βιβλιοθηκών, (2015)
34. Καλυβίτης Ν. Φυσικές Ιδιότητες Αιωρούμενων Σωματιδίων με κλιματικό ενδιαφέρον στην ατμόσφαιρα της Ανατολικής Μεσογείου, PhD Thesis, University of Crete (2008)
35. Κοπανάκης Η. Δυναμική των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων και μελέτη του δυναμικού πυρηνοποίησης τους στην ανατολική Μεσόγειο, PhD Thesis, Technical university of Crete, (2015)
36. Μιχαλόπουλος Ν. & Κανακίδου Μ. Ατμοσφαιρική Χημεία, Τμήμα Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης (2019)
37. Τσιλιγκιρίδης Γ. (2008), Πηγές ρύπανσης, διδακτικές σημειώσεις, Θεσσαλονίκη
38. Χαλδούπης, Χ. Εισαγωγή στην ατμοσφαιρική χημεία, Σύνδεσμος ελληνικών ακαδημαϊκών βιβλιοθηκών, (2015)
39. Hellenic national meteorological service [Online]. Available from: <http://www.hnms.gr/emv/el>  
[Accessed 15<sup>th</sup> June 2021]
40. NAIS- Neutral cluster and Air Ion Spectrometer [Online]. Available from: <https://www.airel.ee>  
[Accessed 20<sup>th</sup> April 2021]
41. Weather Atlas [Online]. Available from: <https://www.weather-atlas.com>  
[Accessed 19<sup>th</sup> June 2021]