

## ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

## Μεταπτυχιακή Διατριβή

«Κατανομή Αιωρούμενων Σωματιδίων στην Ανατολική Μεσόγειο:

Σχηματισμός Νέων Σωματιδίων και Δυναμική τους»

# ΧΑΤΟΥΤΣΙΔΟΥ ΣΘΦΙΑ-ΕΙΡΗΝΗ

## ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Λαζαρίδης Μιχάλης (Επιβλέπων Αναπλ. Καθηγητής)

Διαμαντόπουλος Ευάγγελος (Καθηγητής)

Καλογεράκης Νικόλαος (Καθηγητής)

## ΧΑΝΙΑ, ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2010

Δ

#### ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών «Περιβαλλοντική και Υγειονομική Μηχανική» του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης το έτος 2010.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Λαζαρίδη Μιχάλη, Αναπληρωτή Καθηγητή του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος και υπεύθυνο καθηγητή της διπλωματικής μου για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο άτομο μου με την ανάθεση της παρούσας εργασίας, για τη σωστή καθοδήγηση αλλά και τις πολύτιμες συμβουλές του κατά τη διάρκεια έρευνας.

Επίσης, τον υποψήφιο διδάκτορα του εργαστηρίου Ατμοσφαιρικών Αιωρούμενων Σωματιδίων Κοπανάκη Ηλία, για την πολύτιμη βοήθεια του κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας και για όλες τις υποδείξεις αλλά και συμβουλές του κατά την εκπόνηση της εργασίας.

Τους γονείς μου Αντρέα και Άννα για τη στήριξη που μου προσέφεραν για το χρονικό διάστημα της παραμονής μου στα Χανιά αλλά και για την υπομονή που έδειξαν όλο αυτόν τον καιρό.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συμφοιτητές και φίλους μου Μαρία, Ελένη, Στέλιο, Σταύρο και Ελένη για το ενδιαφέρον τους, την ανταλλαγή απόψεων αλλά και ατελείωτες ώρες που πέρασα μαζί τους και έκαναν τη παραμονή στα Χανιά ακόμη πιο ωραία.

#### ABSTRACT

An intensive field campaign was carried out at Akrotiri research station in Western Crete (Chania). Number concentrations of atmospheric aerosols were measured during one year period (June 2009-May 2010) in order to study the particulate matter dynamics. An algorithm (AMANpdsd) was used to calculate the geometric mean diameter (GMD), the geometric standard deviation (GSD) and number concentration of the particle size distribution. Mean number concentration for the whole period between 11.1-1083.3 nm was 583±362 particles/cm<sup>3</sup>. A considerable variability of the number concentration of particles was measured during the studying period. Therefore, the highest value was in spring  $(611\pm326)$ particles/cm<sup>3</sup>). For the other three periods (summer, autumn, winter) number concentration was in the range 543-588 particles/cm<sup>3</sup>. A comparison of particles with aerodynamic diameter <101.1 nm and those with aerodynamic diameter >101.1 nm showed that the first are present in the atmosphere in higher concentrations (78%). Particle size distributions for spring and summer period showed that number concentration were 76% higher compared with autumn and winter periods. Moreover, the peak of the curves moved from ~70 nm to ~100 nm. Monomodal distribution of particles implies the effect of anthropogenic emissions. The HYSPLIT model showed that different air masses origins are associated with different levels of particle number concentrations. Thus, highest number concentrations observed form northwest-southwest directions, while, lowest number concentration observed from northeastsoutheast directions. Finally, 13 particle formation events took place during the studying period. Mean formation rate (J<sub>D</sub>) was 13.11±9.87 cm<sup>-3</sup>sec<sup>-1</sup> and mean growth rate (GR) was 5.84±4.00 nm/h which was in correlation with other studies It was remarkable, that, during these events number concentration increased on average to 46%, while, bimodal distribution of particles converts gradually to monomodal, due to accumulation of bigger particles.

#### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Πραγματοποιήθηκε μελέτη της δυναμικής των αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή των Χανίων, πιο συγκεκριμένα στο σταθμό του Ακρωτηρίου, όπου μετρηθήκαν οι συγκεντρώσεις των αεροζόλ. Η δειγματοληψία διήρκησε ένα χρόνο από τον Ιούνιο του 2009 μέχρι τον Μάιο του 2010. Όλα τα δεδομένα επεξεργάστηκαν με το μοντέλο AMANpdsd, το οποίο υπολογίζει τη γεωμετρική μέση διάμετρο, GMD, τη γεωμετρική τυπική απόκλιση, GSD και την αριθμητική συγκέντρωση κάθε κορυφής της κατανομής των σωματιδίων. Ο αριθμός της σωματιδίων (number concentration) παρουσιάζει συγκέντρωσης των σημαντική μεταβλητότητα κατά τη διάρκεια του έτους. Έτσι, βρέθηκε ότι η μέση τιμή της συγκέντρωσης του αριθμού των σωματιδίων για όλο το χρόνο στο εύρος 11.1-1083.3 nm ήταν 583±362 σωματίδια/cm<sup>3</sup> με την περίοδο της άνοιξης να συγκεντρώνει το μεγαλύτερο πλήθος των αεροζόλ στην ατμόσφαιρα με μέση συγκέντρωση 611±326 σωματίδια/cm<sup>3</sup> ενώ στις υπόλοιπες περιόδους (φθινόπωρο, χειμώνας, καλοκαίρι) η τιμή της συγκέντρωσης βρίσκεται στο εύρος 543-588 σωματίδια/cm<sup>3</sup>. Για την καλύτερη μελέτη των ιδιοτήτων των σωματιδίων έγινε σύγκριση των αριθμού των σωματιδίων με αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη από 101.1 nm και αυτών με αεροδυναμική διάμετρο μεγαλύτερη από 101.1 nm. Τα πρώτα βρίσκονται στην ατμόσφαιρά σε μεγαλύτερη συγκέντρωση έως και 78% σε σχέση με τα δεύτερα. Επιπλέον, εξετάστηκε η κατανομή της συγκέντρωσης των σωματιδίων για τις 4 εποχές της δειγματοληψίας. Την περίοδο Άνοιξη-Καλοκαίρι η συγκέντρωση των ατμοσφαιρικών σωματιδίων αυξάνεται ως και 76% σε σχέση με την περίοδο Φθινόπωρο-Χειμώνας, ενώ, παράλληλα παρατηρείται μεταφορά του μέγιστου της μονοκόρυφης κατανομής από τα ~70 nm στα ~100 nm. Η παρουσία μίας μόνο κορυφής έχει παρατηρηθεί και σε άλλες μελέτες και δηλώνει την ύπαρξη ρυπασμένου αέρα. Με χρήση του μοντέλου HYSPLIT εξετάστηκε η προέλευση των αέριων μαζών. Αυτές κατά 94% προέρχονται από βορειανατολικές και βορειοδυτικές κατευθύνσεις και μεταφέρουν υψηλότερες συγκεντρώσεις αεροζόλ. Αντίθετα, οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρήθηκαν από νοτιοανατολικές, νοτιοδυτικές κατευθύνσεις και περιοχές που καλύπτονται από θάλασσα. Κατά τη διάρκεια της μελέτης παρατηρήθηκαν 13 φαινόμενα σχηματισμού νέων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα με μέσο ρυθμό σχηματισμού  $13.11\pm9.87$  cm<sup>-3</sup>sec<sup>-1</sup> και μέσο ρυθμό αύξησης  $5.84\pm4.00$  nm/h. Τα αποτελέσματα βρίσκονται σε συμφωνία με παρόμοιες μελέτες που έχουν γίνει για τον προσδιορισμό των φαινόμενων πυρηνοποίησης. Επιπλέον, στην προσπάθεια χαρακτηρισμού των φαινόμενων πραγματοποιήθηκε μελέτη της χρονικής εξέλιξης της κατανομής των σωματιδίων. Παρατηρήθηκε ότι η δικόρυφη κατανομή μετατρέπεται σταδιακά σε μονοκόρυφη κυρίων λόγω της πιθανής συσσωμάτωσης που λαμβάνει χώρα.

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	
ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΚΑΙ ΣΤΑ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ	9
1.1 Η ατμόσφαιρα της γης	9
1.2 Τα στρώματα της ατμόσφαιρας	10
1.3 Ο ρόλος των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα	11
1.4 Ατμοσφαιρική ρύπανση	14
1.5 Επιπτώσεις σωματιδίων στην ανθρώπινη υγεία	18
1.6 Επιπτώσεις σωματιδίων στο κλίμα του πλανήτη	20
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	
ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ	22
2.1 Ορισμός αεροζόλ	22
2.2 Μέγεθος σωματιδίου	22
2.3 Σχήμα σωματιδίου	22
2.4 Πυκνότητα σωματιδίου	23
2.5 Συγκέντρωση αεροζόλ	23
2.6 Χημική σύσταση σωματιδίων	23
2.7 Βασικές κατανομές σωματιδίων	24
2.7.1 Κατανομή με βάση τον αριθμό (Number Distribution)	25
2.7.2 Κατανομές με βάση την επιφάνεια (Surface Area Distribution) και τον όγκο	
(Volume Distribution)	26
2.8 Ιδιότητες κατανομών	27
2.9 Η κανονική λογαριθμική κατανομή	
2.10 Κατανομές σωματιδίων στην ατμόσφαιρα	30
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	
$\Delta IEP\Gamma A\Sigma IE\Sigma \Sigma \Omega MATI \Delta I \Omega N \Sigma THN ATMO \Sigma \Phi A IPA \dots$	34
3.1 Συσσωμάτωση	34
3.2 Συμπύκνωση	36
3.3 Εξάτμιση	38
3.4 Πυρηνοποίηση	39

3.5 Πυρηνοποίηση στην ατμόσφαιρα	44
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	
ΟΡΓΑΝΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	47
4.1 Όργανα δειγματοληψίας	47
4.2 Μοντέλο AMANpdsd	49
4.3 Μετεωρολογικά δεδομένα και τοποθεσία	51
4.4 Μοντέλο τροχιάς	52
4.5 Υπολογισμός ρυθμού αύξησης (GR) και ρυθμού σχηματισμού σωματιδίων ( $J_D$ )	52

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	
5.1 Συγκέντρωση αεροζόλ στην ατμόσφαιρα	54
5.2 Σύγκριση συγκέντρωσης σωματιδίων βάση μεγέθους διαμέτρου	
5.3 Σύγκριση κατανομής σωματιδίων βάση της ημέρας της εβδομάδας	60
5.4 Προέλευση αέριων μαζών	
5.5 Φαινόμενα πυρηνοποίησης στην περιοχή του Ακρωτηρίου	65
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	74
ПАРАРТНМА	76
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	

#### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ατμόσφαιρα της γης αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους παράγοντες που καθορίζουν τη ζωή στον πλανήτη. Χωρίς την ύπαρξη αυτής η εμφάνιση οποιαδήποτε μορφής ζωής στη Γη θα ήταν αδιανόητη. Το κλίμα του πλανήτη επηρεάζεται άμεσα από την ατμόσφαιρα ενώ κάθε παραμικρή αλλαγή σε αυτήν επιφέρει συνέπειες σε όλη τη Γη.

Κατά τη διάρκεια των εκατομμυρίων χρόνων που υπάρχει η Γη το κλίμα έχει αλλάξει αρκετές φορές. Έτσι, από τους παγετώνες που επικρατούσαν παλιότερα τώρα διανύουμε μια πιο ζεστή περίοδο κυρίως με εύκρατο κλίμα. Ο όρος κλίμα αναφέρεται τόσο στη γενικότερη έννοια που αφορά όλο τον πλανήτη, όσο, ειδικότερα στο κλίμα κάθε τόπου. Υπάρχει μεγάλος αριθμός παραγόντων και παραμέτρων που καθορίζουν το κλίμα που επικρατεί. Οι σημαντικότεροι από αυτούς είναι η ηλιακή ακτινοβολία που φτάνει στη Γη, η ευρύτερη κίνηση της Γης στο σύμπαν, η θερμοκρασία της ατμόσφαιρας, η δημιουργία ανέμων και τα υδατικά κατακρημνίσματα. Δευτερογενώς, το κλίμα επηρεάζεται και από άλλους παράγοντες όπως η ύπαρξη αιωρούμενων σωματιδίων και η χημική σύσταση της ατμόσφαιρας. Όσον αφορά τους τελευταίους, ο άνθρωπος παίζει σημαντικό ρόλο και καθορίζει σε μεγάλο βαθμό το εύρος της επίδρασης.

Τα αιωρούμενα σωματίδια επηρεάζουν το κλίμα με διαφορετικό τρόπο. Έτσι, μπορούν να αυξάνουν την θερμοκρασία της ατμόσφαιρας λόγω απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας ή να τη μειώνουν λόγω σκέδασης και απομάκρυνσης αυτής στο εξωτερικό σύμπαν. Επιπλέον, μπορούν να λειτουργούν ως πυρήνες συμπύκνωσης για τη δημιουργία νεφών. Τα σωματίδια υπάρχουν στην ατμόσφαιρα και προέρχονται είτε από φυσικές πηγές όπως σκόνη, επιφάνεια θάλασσας, φυτά είτε από ανθρώπινες πηγές όπως εκπομπές αυτοκινήτων, βιομηχανίας και όλων των ειδών των καύσεων. Αμέσως, γίνεται αντιληπτό ότι τη μεγαλύτερη συνεισφορά στις εκπομπές των σωματίδίων κατέχουν οι ανθρωπογενείς παράγοντες. Βέβαια, αυτό ισχύει στις περιπτώσεις όπου η ανθρώπινη δραστηριότητα σε μια περιοχή είναι αυξημένη. Το φαινόμενο γίνεται εντονότερο στα μεγάλα αστικά κέντρα. Αυξημένες συγκεντρώσεις σωματιδίων εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα με μεγαλύτερη συχνότητα και συμβάλουν στη δημιουργία νεφών πάνω από τις πόλεις. Η έννοια της ατμοσφαιρικής ρύπανσης αναφέρεται στην παρουσία αυξημένων ρύπων (σωματίδια, θόρυβος, ακτινοβολία) στην ατμόσφαιρα, τα οποία έρχονται σε άμεση επαφή με όλους τους ζωντανούς οργανισμούς προκαλώντας επιπτώσεις στην υγεία και στο περιβάλλον.

Τα σωματίδια της ατμόσφαιρας αλληλεπιδρούν με το γύρω περιβάλλον τους. Με τον τρόπο αυτό μετέχουν σε φαινόμενα τόσο φυσικά όσο και χημικά. Οι ιδιότητες και τα

χαρακτηριστικά αυτών όπως το μέγεθος, η χημική σύσταση, το σχήμα, η πυκνότητα, η συγκέντρωση και η πηγή προέλευσης καθορίζουν το είδος των φαινόμενων που θα λάβουν χώρα και άρα τον τρόπο με τον οποίο θα επιδράσουν στον περιβάλλοντα χώρο.

Έτσι, λοιπόν, η σπουδαιότητα των ατμοσφαιρικών σωματιδίων έγκειται στον πολλαπλό ρόλο που αυτά έχουν στην ατμόσφαιρα. Για όλους του παραπάνω λόγους κρίνεται απαραίτητη η μελέτη της συμπεριφοράς τους.

Στόχο της παρούσης εργασίας αποτέλεσε η μελέτη των χαρακτηριστικών των ατμοσφαιρικών σωματιδίων στην ευρύτερη περιοχή των Χανίων. Συγκεκριμένα, έγινε προσπάθεια εύρεσης της δυναμικής που χαρακτηρίζει τα σωματίδια ενώ παράλληλα έγινε μελέτη της δημιουργίας νέων σωματιδίων και της αύξησης του μεγέθους τους που λαμβάνουν χώρα. Έτσι, πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία ενός χρόνου στο σταθμό του Πολυτεχνείου Κρήτης. Μετρήθηκαν σωματίδια πολύ μικρού μεγέθους. Για την ορθότερη επεξεργασία των δεδομένων έγινε χρήση ενός μοντέλου προσομοίωσης που υπολογίζει τα χαρακτηριστικά της περιοχής.

#### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

#### ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΚΑΙ ΣΤΑ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

#### 1.1 Η ατμόσφαιρα της γης

Γύρω από την Γη υπάρχει ένα αέριο περίβλημα, το οποίο αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι του πλανήτη αλλά και της ανθρώπινης ύπαρξης. Το αέριο αυτό ονομάζεται ατμόσφαιρα και σε αυτό οφείλονται οι ευνοϊκές συνθήκες που επικρατούν στο εσωτερικό του πλανήτη για την ανάπτυξη κάθε είδους ζωής.

Η ατμόσφαιρα είναι μία αέρια μάζα που αποτελείται από πλήθος διαφόρων στοιχείων και χημικών ενώσεων. Τα κύρια συστατικά της είναι το άζωτο (N<sub>2</sub>) και το οξυγόνο (O<sub>2</sub>) σε περιεκτικότητες 79% και 21% αντιστοίχως. Όμως, πέρα από αυτά υπάρχουν και άλλα αέρια σε πολύ μικρότερες ποσότητες, παίζοντας και αυτά με τη σειρά τους σπουδαίο ρόλο στις φυσικές και χημικές διεργασίες της ατμόσφαιρας. Στον Πίνακα 1.1 παρουσιάζονται τα κυριότερα συστατικά της γήινης ατμόσφαιρας καθώς και η περιεκτικότητα τους.

Oueve d'a	Σάμβολο	Περιεκτικότητα	Περιεκτικότητα κατά βάρος	
Ονομάσια	Ζυμρολο	κατά όγκο		
Άζωτο	N <sub>2</sub>	78,08	75,51	
Οξυγόνο	O <sub>2</sub>	20,95	23,14	
Αργό	Ar	0,93	1,3	
Διοξ. Άνθρακα	$CO_2$	0,03	0,5	
Νέο	Ne	$18,18  imes 10^{-4}$	$120  imes 10^{-5}$	
Ήλιο	He	5,24 × 10 <sup>-4</sup>	$8  imes 10^{-5}$	
Μεθάνιο	$CH_4$	$2,2  imes 10^{-4}$	-	
Κρυπτό	Kr	$1,14 \times 10^{-4}$	$29 \times 10^{-5}$	
Υποξ. Αζώτου	N <sub>2</sub> O	$(0,5\pm0,1) \times 10^{-4}$	-	
Υδρογόνο	H <sub>2</sub>	$0,5  imes 10^{-4}$	$0,35 \times 10^{-5}$	
Ξένο	Xe	$0,087 imes10^{-4}$	$3,6  imes 10^{-5}$	
Όζον	O <sub>3</sub>	$0-0.07 \times 10^{-4}  \text{kms}  1-3 \times 10^{-4}$	$0,17 \times 10^{-5}$	

Πίνακας 1.1: Σύσταση της γήινης ατμόσφαιρας [1].

Επίσης, θα πρέπει να αναφερθεί ότι εκτός από αυτά τα συστατικά, στην ατμόσφαιρα περιέχεται νερό σε όλες του τις φάσεις (υγρή, στερεά, αέρια) καθώς και σωματίδια τα οποία αποκαλούνται αερολύματα ή ατμοσφαιρικά σωματίδια. Όλα τα παραπάνω ισχύουν στα κατώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας οπού η σύσταση του αέρα παραμένει αμετάβλητη με την αύξηση του ύψους. Κατά μέσο όρο στα πρώτα 80-100 km από την επιφάνεια της Γης η ατμόσφαιρα χαρακτηρίζεται ομοιογενής και έτσι ονομάζεται ομοιόσφαιρα [1].

#### 1.2 Τα στρώματα της ατμόσφαιρας

Η ατμόσφαιρα χωρίζεται σε κατώτερα και ανώτερα στρώματα. Μέσα σε αυτήν παρατηρούνται μεταβολές τόσο της πίεσης όσο και της θερμοκρασίας συναρτήσει του ύψους. Ο διαχωρισμός της ατμόσφαιρας στα διάφορα στρώματα γίνεται με βάση τις μεταβολές της θερμοκρασίας και της πίεσης. Τα στρώματα της ατμόσφαιρας φαίνονται στην Εικόνα 1.1.



Εικόνα 1.1: Στρώματα της ατμόσφαιρας [1].

Έτσι, λοιπόν, η ατμόσφαιρα χωρίζεται στα ακόλουθα στρώματα:

- Τροπόσφαιρα: Αποτελεί το κατώτερο στρώμα της ατμόσφαιρας το οποίο επεκτείνεται από την επιφάνεια της Γης έως την τροπόπαυση και για ύψος από 10 ως 15 km. Χαρακτηρίζεται από μείωση της θερμοκρασίας με αύξηση του ύψους.
- Στρατόσφαιρα: Εκτείνεται από την τροπόπαυση έως την στρατόπαυση μέχρι το ύψος
  των 50-55 km περίπου. Εδώ η θερμοκρασία αυξάνεται με αύξηση του ύψους.
- Μεσόσφαιρα: Εκτείνεται από την στρατόπαυση έως την μεσόπαυση μέχρι το ύψος
  των 80-90 km. Όπως και στην τροπόσφαιρα, η θερμοκρασία μειώνεται με το ύψος.
- Θερμόσφαιρα: Είναι η περιοχή πάνω από την μεσόπαυση και χαρακτηρίζεται από υψηλές θερμοκρασίες. Η θερμοκρασία αυξάνεται με το ύψος και φθάνει τους 700°C. Εκτείνεται μέχρι το ύψος των 400 km περίπου.

Τέλος, μετά τη θερμόσφαιρα βρίσκεται το στρώμα της εξώσφαιρας του οποίου η βάση βρίσκεται στα 400-500 km. Στην εξώσφαιρα τα μόρια που έχουν εξασφαλίσει ικανοποιητική κινητική ενέργεια μπορούν να διαφύγουν την έλξη του βαρυτικού πεδίου της γης [1,2]. Η μελέτη της ατμόσφαιρας και κυρίως των κατώτερων στρωμάτων και των φαινόμενων που συμβαίνουν σε αυτή ονομάζεται Μετεωρολογία. Αφορά, επίσης, στην πρόβλεψη του καιρού για το άμεσο χρονικό διάστημα.

Πέρα από τις μεταβολές της θερμοκρασίας παρατηρούνται και μεταβολές της πίεσης. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.1 η πίεση μειώνεται με την αύξηση του ύψους. Συγκεκριμένα, η μείωση της πίεσης με το ύψος παρουσιάζει εκθετική μεταβολή, σε αντίθεση με τη θερμοκρασία, όπου, μειώνεται γραμμικά με το ύψος (τροπόσφαιρα).

#### 1.3 Ο ρόλος των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα

Τα αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας συμβάλουν στα χαρακτηριστικά και στις ιδιότητες του αέρα που βρίσκεται πάνω από κάποιο τόπο. Τα ατμοσφαιρικά σωματίδια ή αεροζολ έχουν την ιδιότητα να δημιουργούνται, να αντιδρούν και εν τέλει να απομακρύνονται από αυτήν μέσω της γενικής κυκλοφορίας της ατμόσφαιρας [3].

Η προέλευση των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα μπορεί να είναι από φυσικές πηγές όπως σκόνη που προέρχεται από το έδαφος, σωματίδια από τη θάλασσα, σωματίδια από ηφαίστεια αλλά και από ανθρωπογενείς πηγές όπως εκπομπές από αυτοκίνητα, βιομηχανίες και γενικά καύση ορυκτών καυσίμων. Τα σωματίδια τα οποία εκπέμπονται απευθείας στην ατμόσφαιρα

χαρακτηρίζονται ως πρωτογενή (primary aerosol), ενώ, αν σχηματίζονται σε αυτήν από φυσικοχημικές διεργασίες μετατροπής αεριών σε σωματίδια (gas-to-particle conversion) χαρακτηρίζονται ως δευτερογενή (secondary aerosol) [1,3].

Τα ατμοσφαιρικά αιωρήματα μπορεί να βρίσκονται στην ατμόσφαιρα σε μέγεθος που κυμαίνεται από μερικά νανόμετρα (nm) έως αρκετές δεκάδες μικρόμετρα (μm). Τα νανόσωματιδια συνήθως προέρχονται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες δευτερογενώς παραγόμενα ενώ τα μεγαλύτερα σωματίδια έχουν φυσική προέλευση. Ο χαρακτηρισμός του μεγέθους των σωματιδίων γίνεται με βάση την ισοδύναμη διάμετρο. Σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη από 2.5 μm χαρακτηρίζονται ως λεπτόκοκκα (fine particles). Τα τελευταία συμπεριλαμβάνουν το μεγαλύτερο αριθμό των σωματιδίων και όταν έχουν διάμετρο μικρότερη από 0.1 μm χαρακτηρίζονται ως πολύ μικρά σωματίδια (ultrafine particles) [2].

Ο χρόνος παραμονής των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα ποικίλει ανάλογα με το μέγεθος τους και από περιοχή σε περιοχή. Έτσι, σε περιπτώσεις σχηματισμού σωματιδίων σε καθαρή ατμόσφαιρα η αύξηση του μεγέθους αυτών μπορεί να διαρκέσει από λίγες ημέρες έως και εβδομάδα. Αντίθετα, σε ρυπασμένες περιοχές ο απαιτούμενος χρόνος μπορεί να είναι λίγων ωρών [3]. Στον Πίνακα 1.2 παρουσιάζονται οι κυριότερες διαφορές ανάμεσα στα λεπτόκοκκα και στα χονδρόκοκκα σωματίδια.

Μια περιοχή αναλόγως τον τόπο, τη μορφολογία και τον τύπο του αέρα που βρίσκεται πάνω από αυτήν μπορεί να κατηγοριοποιηθεί με τέτοιο τρόπο ώστε να δηλώνει τα βασικά χαρακτηριστικά της. Έτσι, υπάρχουν περιοχές που χαρακτηρίζονται ως απομακρυσμένες καθαρές, ρυπασμένες, παραθαλάσσιες. Επίσης, υπάρχουν περιοχές που βρίσκονται κοντά σε κάποιο αστικό κέντρο, πάνω από θάλασσα ή πάνω από δασική έκταση.

Τα σωματίδια βρίσκονται στην ατμόσφαιρα σε διάφορες συγκεντρώσεις. Σημαντικός παράγοντας στη συγκέντρωση των αεροζόλ που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα παίζει ο τύπος της περιοχής. Γενικά, σωματίδια μικρότερα από 1 μm βρίσκονται στο περιβάλλον σε συγκεντρώσεις από 10 έως 10.000 cm<sup>-3</sup> [3]. Ωστόσο, σε κάποιες περιπτώσεις έχουν παρατηρηθεί μεγαλύτερες συγκεντρώσεις έως και 16.400 cm<sup>-3</sup> [4], είτε για λόγους αυξημένης ρύπανσης είτε για άλλους λόγους (π.χ. πυρηνοποίηση), αλλά αυτό θα σχολιαστεί εκτενέστερα στην παράγραφο 3.4. Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με τους Kalivitis κ.α. [5], παρατηρήθηκαν συγκεντρώσεις σωματιδίων από 900-2000 cm<sup>-3</sup> σε αέριες μάζες προερχόμενες από τη θάλασσα, ενώ σε περιπτώσεις όπου ο αέρας ήταν ρυπασμένος η συγκέντρωση κυμαίνεται από 1800-2900 cm<sup>-3</sup>.

	Λεπτόκοκκα σωματίδια	Χονδρόκοκκα σωματίδια
Τρόποι Σχηματισμού	Χημικές αντιδράσεις Πυρηνοποίηση Συμπύκνωση Συσσωμάτωση Διεργασίες νεφών	Αιωρήματα σκόνης Μηχανικές διεργασίες Επαναιώρηση σκόνης Ιπτάμενη τέφρα
Σύσταση	Θειούχες ενώσεις Νιτρικές ενώσεις Αμμωνιακές ενώσεις Ιόντα υδρογόνου Στοιχειακός άνθρακας Οργανικά Νερό Μέταλλα (Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe)	Κάρβουνο Κρυσταλλικά οξείδια (Si, Al, Ti, Fe) CaCO3, NaCl Γύρη, σπόροι Φυτά, ζωικές ύλες Ελαστικές ύλες
Διαλυτότητα	Ιδιαίτερα διαλυτά, υγροσκοπικά	Ιδιαίτερα αδιάλυτα, όχι υγροσκοπικά
Πηγές	Καύσεις (κάρβουνο, έλαια, βενζίνη, ντίζελ, ξύλο) Μετατροπή των NO <sub>x</sub> , SO <sub>3</sub> , VOC <sub>8</sub>	
Χρόνος Ζωής	Μέρες ως εβδομάδες	Λεπτά ως μέρες
Μεταφορά	100s ως 1000s km	< 10s km

Πίνακας 1.2: Σύγκριση λεπτόκοκκων και χονδρόκοκκων σωματιδίων [2].

Ο ρόλος των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα είναι πολύ σημαντικός αφού τα αεροζόλ κατέχουν πρωταρχική θέση στις διάφορες φυσικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο ανοιχτό περιβάλλον, όπως, στον υδρολογικό κύκλο και στο κλίμα του πλανήτη [6]. Είναι πλέον γνωστό, ότι, τα σωματίδια που βρίσκονται στη ατμόσφαιρα επηρεάζουν άμεσα την ανθρώπινη υγεία και την ορατότητα. Επίσης, μπορούν να απορροφούν και να σκεδάζουν την ηλιακή ακτινοβολία, να λειτουργούν ως πυρήνες για τη δημιουργία νεφών και να μετέχουν σε χημικές αντιδράσεις [1]. Για όλους τους παραπάνω λόγους, είναι επιτακτική η ανάγκη εύρεσης των μηχανισμών δημιουργίας, αύξησης, εναπόθεσης και γενικά του κύκλου ζωής των σωματιδίων στο περιβάλλον, έτσι ώστε να γίνει πλήρως κατανοητός ο τρόπος αλληλεπίδρασης τους με τον περιβάλλοντα χώρο.

#### 1.4 Ατμοσφαιρική ρύπανση

Όπως είναι γνωστό, το πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης αφορά στη ρύπανση της ατμόσφαιρας κυρίως από ρύπους που προέρχονται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Για το λόγο αυτό, το φαινόμενο είναι πιο έντονο σε περιοχές με αυξημένο πληθυσμό, δηλαδή, στα αστικά κέντρα.

Κατά τις τελευταίες δεκαετίες παρατηρείται μετακίνηση του πληθυσμού από τις αγροτικές περιοχές σε πόλεις. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη συσσώρευση του μεγαλύτερου μέρους του ανθρώπινου πληθυσμού στα μεγάλα αστικά κέντρα. Το γεγονός αυτό σε συνάρτηση με την ραγδαία οικονομική και τεχνολογική ανάπτυξη, ιδιαίτερα με το τέλος του δεύτερου παγκοσμίου πολέμου, συμβάλει στην ολοένα αυξανόμενη ρύπανση της ατμόσφαιρας στα αστικά κέντρα.

Οι κυριότερες ανθρώπινες δραστηριότητες που επιφέρουν στην ατμόσφαιρα ρυπογόνες χημικές ουσίες είναι οι βιομηχανικές δραστηριότητες και οι καύσεις τόσο για λόγους θέρμανσης όσο και για λόγους μεταφοράς. Με αυτόν τον τρόπο εκπέμπονται στον περιβάλλοντα χώρο ρύποι, οι οποίοι με τη σειρά τους συμμετέχουν σε φυσικές ή και χημικές διεργασίες, π.χ. φωτοχημική διάσπαση, όπου διασπώνται και παράγουν επικίνδυνες χημικές ενώσεις, τους φωτοχημικούς ρύπους, όπως το διοξείδιο του αζώτου (NO<sub>2</sub>) και το όζον (O<sub>3</sub>). Είναι γεγονός ότι ο ρυθμός αύξησης των οχημάτων τις τελευταίες δεκαετίες ξεπερνάει την αύξηση του πληθυσμού. Στην Εικόνα 1.2, που ακολουθεί, απεικονίζεται η αύξηση του πληθυσμού παγκοσμίως συναρτήσει της αύξησης των οχημάτων. Όπως μπορεί να δει κανείς, υπάρχει παράλληλη αύξηση των οχημάτων τόσο με τον συνολικό πληθυσμό όσο και με τον αστικό πληθυσμό.



Εικόνα 1.2: Αύξηση του πληθυσμού και των οχημάτων από το 1950 έως το 2020 [3].

Οι αέριοι ρύποι μπορούν να χωριστούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες: στους βασικούς αέριους ρύπους (Major Air Pollutants, MAP) και στους επικίνδυνους αέριους ρύπους (Hazardous Air Pollutants, HAP). Οι πρώτοι, πού όπως αποκαλύπτει το όνομα τους, αποτελούν τους βασικότερους ρυπαντές της ατμόσφαιρας είναι το διοξείδιο του θείου (SO<sub>2</sub>), το διοξείδιο του αζώτου (NO<sub>2</sub>), το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), το όζον (O<sub>3</sub>) και τα σωματίδια. Οι δεύτεροι αφορούν, κυρίως, χημικούς, φυσικούς και βιολογικούς παράγοντες διάφορων ενώσεων. Γενικά, οι HAP βρίσκονται στην ατμόσφαιρα σε πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις σε σχέση με τους MAP και συχνά οι συγκεντρώσεις τους εξαρτώνται από τοπικά χαρακτηριστικά, διατηρώντας βέβαια τον τοξικό και επιβλαβή χαρακτήρα τους ανεξάρτητα από τις χαμηλές συγκεντρώσεις στις οποίες μπορεί να βρίσκονται. Οι παραπάνω λόγοι μαζί με το γεγονός ότι ταυτοποιούνται δύσκολα, καθιστούν τη διαχείριση τους αρκετά δύσκολη [3].

#### Βασικοί αέριοι ρύποι

Διοξείδιο του θείου (SO<sub>2</sub>): Αποτελεί τον τυπικό αέριο ρύπο και προέρχεται κατά κύριο λόγω από το θείο που βρίσκεται στα ορυκτά καύσιμα. Οι εκπομπές μπορούν να μειωθούν ικανοποιητικά είτε με τη χρήση εναλλακτικών καύσιμων χαμηλά σε περιεκτικότητες θείου (π.χ. φυσικό αέριο) είτε με την αποθείωση των χρησιμοποιουμένων καυσίμων.

Οζείδια του αζώτου (NO<sub>X</sub>): Τα οξείδια του αζώτου βρίσκονται στην ατμόσφαιρα από την οξείδωση του αζώτου κατά τη διάρκεια των καύσεων. Η κύρια πηγή αυτών προέρχεται από

τα καυσαέρια των οχημάτων, όπου, το εκπεμπόμενο μονοξείδιο του αζώτου οξειδώνεται στην ατμόσφαιρα προς το βλαβερό διοξείδιο του αζώτου. Οι εκπομπές μπορούν να μειωθούν είτε με βελτιστοποίηση της διεργασίας της καύσης είτε με καταλυτική μετατροπή αυτών κατά την απαγωγή των καυσαερίων.

Μονοξείδιο του άνθρακα (CO): Το μονοξείδιο του άνθρακα είναι αποτέλεσμα, κυρίως, της ατελής καύσης που συμβαίνει κατά την χρήση των οχημάτων. Κατάλληλος τρόπος μείωσης των απαερίων είναι η αύξηση του λόγου αέρα/καυσίμου-με κίνδυνο βέβαια τον σχηματισμό οξειδίων του αζώτου-ή η χρήση καταλυτών.

Σωματίδια (Particulate Matter, PM): Ο όρος αναφέρεται στα αιωρήματα στερεών ή υγρών σωματιδίων που αιωρούνται σε κάποιο υγρό ή αέρα. Όταν το μέσο διασποράς είναι η ατμόσφαιρα τότε ο όρος αναφέρεται σε ατμοσφαιρικά αιωρήματα και χρησιμοποιείται για να εκφράσει ρύπανση στην ατμόσφαιρα. Συνήθως συνοδεύεται από έναν αριθμό, π.χ. PM<sub>10</sub>, που εκφράζει τη μέγιστη διάμετρο των σωματιδίων που λαμβάνονται υπό όψη. Μία τυπική συγκέντρωση των PM<sub>10</sub> και PM<sub>2.5</sub> στην ανατολική Μεσόγειο είναι 35.0 μg/m<sup>3</sup> και 25.4 μg/m<sup>3</sup> αντιστοίχως [7]. Πέρα από τις χημικές τους ιδιότητες (αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα), συμβάλουν στην ατμοσφαιρική ρύπανση λόγω της μεταφοράς τους με τον άνεμο και γενικότερα εξαρτώνται από τις μετεωρολογικές συνθήκες που επικρατούν σε κάθε περιοχή. Ιδιαιτερότητα αυτής της περίπτωσης είναι ότι μπορεί να περιλαμβάνει σωματίδια που έχουν φυσική προέλευση, όπως, από την επιφάνεια της θάλασσας και την έρημο, ενώ ο ρόλος τους στην ρύπανση της ατμόσφαιρας είναι υπό μελέτη [7,8].

#### Επικίνδυνοι αέριοι ρύποι

Οι κυριότεροι αέριοι ρύποι αυτής της κατηγορίας είναι οι πτητικές οργανικές ενώσεις ή VOCs (Volatile Organic Compounds), όπως είναι ευρέως διαδεδομένοι. Αυτές δημιουργούνται είτε κατά τη διάρκεια της καύσης είτε είναι αποτέλεσμα ατελής καύσης στους κινητήρες των οχημάτων. Άλλες πήγες είναι η χρήση διαλυτών στη βιομηχανία. Όσον αφορά την αέρια ρύπανση οι πιο σημαντικοί, επικίνδυνοι και βλαβεροί ρύποι θεωρούνται οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (Polyaromatic Hydrocarbons).

Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί η σύγχυση που υπάρχει στο εάν σε αυτήν την κατηγορία θα πρέπει να συμπεριληφθούν οι οργανικές ενώσεις που προέρχονται από τα φυτά. Σε αυτήν την περίπτωση σημαντικός είναι ο παράγοντας της φωτοχημικής διάσπασης των ουσιών που λαμβάνει χώρα στην ατμόσφαιρα και η συνεισφορά τους στην αέρια ρύπανση.

Τέλος, σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν βαρέα μέταλλα όπως ο μόλυβδος (Pd), το κάδμιο (Cd), το νικέλιο (Ni) και ο υδράργυρος (Hg), όλα προερχόμενα από τη βιομηχανία.

Όπως προαναφέρθηκε, τη μεγαλύτερη ευθύνη για την παρουσία των αέριων ρύπων στην ατμόσφαιρα έχουν οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι κυριότεροι αέριοι ρύποι, που συζητήθηκαν προηγουμένως, συναρτήσει των εκπομπών τους από διάφορες πηγές.

Πίνακας 1.3: Εκπομπές αέριων ρύπων και πηγές αυτών σε μη βιομηχανικές πόλεις (x: 5-25%, xx: 25-50%, xxx: >50%) [3].

	Ρύποι					
Πηγή	$SO_2$	NO <sub>2</sub>	СО	PM	VOC	Βαρέα μέταλλα
Παραγωγή ενέργειας (ορυκτά καύσιμα)	XX	x				x/xx
Θέρμανση				L		
Κάρβουνο Πετρέλαιο Ξύλο	XX	x	XX	XX	xx/x	x/xx
	XX	x				
				XX	xx/x	
Οχήματα		1		L	1	
Βενζίνη		XX	XXX		XX	XXX
Diesel	X	XX		XX	XX	
Διαλύτες					Х	
Βιομηχανία	Х		Х	Х	X	xx/xxx

Όσον αφορά τις εκπομπές στην Ελλάδα, αυτές παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.4. Αναφέρονται στις έξι μεγαλύτερες πόλεις της Ελλάδος για τους κυριότερους αέριους ρύπους (CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, VOCs), όπως συλλέχθηκαν, για το έτος 2003. Υψηλές συγκεντρώσεις ρύπων παρατηρούνται στην Αθήνα και στη Θεσσαλονίκη, ενώ στις υπόλοιπες τέσσερις (Πάτρα, Ηράκλειο, Λάρισα, Βόλος) οι τιμές είναι αρκετά χαμηλότερες. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι δύο πρώτες πόλεις αποτελούν τα δύο μεγαλύτερα αστικά κέντρα τις χώρας, με τις κύριες πηγές ρύπων (αυτοκίνητα, βιομηχανία) να βρίσκονται σε μεγαλύτερη συσσώρευση.

Πόλη	СО	NO <sub>X</sub>	SO <sub>2</sub>	VOCs
Αθήνα	473.0	78.0	31.0	93.2
Θεσσαλονίκη	159.5	26.5	13.0	28.3
Πάτρα	13.4	5.7	1.6	2.1
Ηράκλειο	10.4	8.8	19.5	2.2
Λάρισα	9.8	3.2	1.1	2.1
Βόλος	14.1	7.3	2.6	1.7

Πίνακας 1.4: Εκπομπές αέριων ρύπων (kt/year) σε πόλεις της Ελλάδας για το 2003 [9].

#### 1.5 Επιπτώσεις σωματιδίων στην ανθρώπινη υγεία

Οι ατμοσφαιρικοί ρύποι έρχονται σε άμεση επαφή με το ανθρώπινο σώμα. Υπάρχουν δύο οδοί εισροής των ρύπων στο σώμα του ανθρώπου : η εισπνοή και η επαφή με το δέρμα. Η πρώτη αποτελεί την πιο σημαντική οδό και για αυτό το λόγο απασχολεί το μεγαλύτερο μέρος της ερευνητικής κοινότητας.

Μια αέρια χημική ένωση για να μπορέσει να είναι αναπνεύσιμη πρέπει να έχει το κατάλληλο μέγεθος. Έτσι, η διάμετρος πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 0.01-12 μm. Η κλίμακα αυτή είναι αρκετά μεγάλη και περιλαμβάνει πλήθος σωματιδίων

(PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, fine, ultrafine). Η κάθε κατηγορία, αναλόγως το μέγεθος του σωματιδίου επιδρά διαφορετικά στον άνθρωπο. Αυτό, βέβαια, από μόνο του δεν είναι αρκετό αφού υπάρχουν και άλλοι παράγοντες που παίζουν ρόλο στον τρόπο επίδρασης του ρύπου στον άνθρωπο. Στην Εικόνα 1.3 φαίνονται τα βήματα που χρειάζονται, έτσι, ώστε ένας ατμοσφαιρικός ρύπος να επιδράσει στην υγεία του ανθρώπου. Παρατηρείται, λοιπόν, ότι σημαντικό ρόλο παίζει τόσο η συγκέντρωση στην οποία βρίσκεται ο ρύπος, ο χρόνος έκθεσης καθώς και το ποσοστό αυτού που θα απορροφηθεί από το ανθρώπινο σώμα (δόση). Για την πλήρη κατανόηση του τρόπου επίδρασης των αέριων σωματιδίων πρέπει να ληφθούν υπό όψη όλοι οι παραπάνω

παράγοντες [10].



Εικόνα 1.3: Σειρά βημάτων από την πηγή του ρύπου έως την ανθρώπινη επίδραση.

Έτσι, λοιπόν, εφόσον κάποιος βρεθεί σε μέρος όπου η συγκέντρωση του ρύπου βρίσκεται σε όρια άνω του επιτρεπτού και εκτεθεί σε αυτά για χρόνο επαρκή τότε είναι ικανός να εκδηλώσει συμπτώματα. Αυτό δηλώνει ότι προκειμένου να εμφανιστεί κάποιο σύμπτωμα είναι αναγκαίο τόσο η συγκέντρωση του επιβλαβή ρύπου να βρίσκεται σε αυξημένα επίπεδα όσο ο χρόνος έκθεσης να είναι επαρκής ώστε να επιτρέψει την επαφή, είσοδο και αλληλεπίδραση αυτού με τον άνθρωπο σε ικανοποιητικό βαθμό.

Όσο μικρότερο μέγεθος έχει ένα σωματίδιο τόσο πιο βαθιά μπορεί να εισχωρήσει στο αναπνευστικό σύστημα του ανθρώπου. Με βάση αυτή τους την ιδιότητα μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες: εισπνεύσιμα, θωρακικά και αναπνεύσιμα. Τα πρώτα αναφέρονται στα σωματίδια τα οποία μπορούν να εισχωρήσουν στο ανώτερο τμήμα του αναπνευστικού συστήματος της μύτης. Τα δεύτερα είναι αυτά που μπορούν να διασχίσουν το λάρυγγα και το στόμα, ενώ, τα τελευταία αποτελούν τμήμα των θωρακικών που καταφέρνουν να φτάσουν ως την τραχειοβρογχική περιοχή του αναπνευστικού συστήματος όπου πραγματοποιείται η ανταλλαγή των αερίων [1]. Η εναπόθεση σωματιδίων στους πνεύμονες προκαλείται από τα αναπνεύσιμα (εδώ ανήκουν τα σωματίδια πολύ μικρού μεγέθους, ultrafine) αρχικά λόγω διάχυσης και αυξανόμενου ρυθμού όσο μικραίνει η διάμετρος αυτών.

Τα σωματίδια, PM, μπορούν να χωριστούν σε τρεις μεγάλες κατηγορίες με βάση την πηγή προέλευσης: αυτά που προέρχονται από ανθρώπινες δραστηριότητες όπως εκπομπές βιομηχανίας, οχημάτων και θέρμανσης, αυτά που προέρχονται από φυσικές πηγές, όπως φυτά (βιοαεροζόλ) και τέλος αυτά που προέρχονται από δευτερογενής πηγές, όπως σκόνη από τον άνεμο.

Μελέτες έχουν γίνει για τη συσχέτιση των PM στην ανθρώπινη υγεία. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν οι επιδράσεις των σωματιδίων προερχόμενα από ανθρώπινες πηγές. Αυξημένες συγκεντρώσεις PM προκαλούν αναπνευστικά προβλήματα, άσθμα και μπορεί να σημειωθούν έως και θάνατοι. Αυτά τα συμπτώματα παρατηρήθηκαν κυρίως σε μεγάλα αστικά κέντρα όπου οι πηγές μόλυνσης είναι περισσότερες και η ατμοσφαιρική ρύπανση μεγαλύτερη. Επίσης, έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες τοξικότητας πάνω στα εκπεμπόμενα σωματίδια. Αυτά μπορεί να περιλαμβάνουν είτε βιοαεροζόλ είτε υπόμικρα σωματίδια (ultrafine) που περιέχουν οξέα και μέταλλα. Εδώ έχουν αναφερθεί περιστατικά που περιλαμβάνουν πυρετό, αναπνευστικά προβλήματα, φλεγμονές, οξειδωτικό στρες των πνευμόνων, αυξημένη θνησιμότητα και γενικότερα τα συμπτώματα σε αυτήν την περίπτωση είναι πολύ πιο επιβλαβή και επικίνδυνα για την ανθρώπινη υγεία. Μελέτες έχουν δείξει ότι η τοξικότητα δεν είναι ίδια για όλα τα σωματίδια, ενώ, υπάρχουν ενδείξεις ότι τα λεπτόκοκκα σωματίδια της

ίδιας χημικής σύνθεσης προκαλούν μεγαλύτερες παρενέργειες από τα αντίστοιχα μεγαλύτερα σωματίδια [10].

#### 1.6 Επιπτώσεις σωματιδίων στο κλίμα του πλανήτη

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη παράγραφο (παράγραφος 1.3) τα σωματίδια παίζουν σπουδαίο ρόλο στο κλίμα του πλανήτη. Τα αεροζόλ μπορούν να επηρεάσουν το κλίμα είτε με άμεσο τρόπο με σκέδαση ή απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας είτε εμμέσως μέσω του ρόλου τους ως πυρήνες συμπύκνωσης νεφών (Cloud Condensation Nuclei) αλλά και λόγω του ρόλου τους στη μείωση του όζοντος.

Οι άμεσοι παράγοντες αφορούν στην απευθείας επίδραση στο κλίμα του πλανήτη από τα σωματίδια που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα. Αναλόγως της χημικής τους σύνθεσης, μπορούν να απορροφούν ή να ανακλούν την ακτινοβολία που προέρχεται από τον ήλιο. Με αυτόν τον τρόπο συμβάλουν στο κλίμα του πλανήτη είτε με θέρμανση είτε με ψύξη αυτού. Τα αεροζόλ της στρατόσφαιρας αυξάνουν τη συγκέντρωση τους κυρίως λόγω των ηφαιστειακών εκρήξεων. Ο χρόνος ημιζωής αυτών των σωματιδίων είναι περίπου ένας χρόνος και έχουν την ιδιότητα να ανακλούν την εισερχόμενη ακτινοβολία. Μαζί με το γεγονός ότι έχουν μικρή επίδραση στην ακτινοβολία που προέρχεται από τη γη, συμβάλουν στην ψύξη της τροπόσφαιρας και άρα της γήινης επιφάνειας. Με τη σειρά τους τα σωματίδια της τροπόσφαιρας έχουν και αυτά την ιδιότητα να ανακλούν την ηλιακή ακτινοβολία, το οποίο οδηγεί στην αύξηση του ποσού της ακτινοβολίας που επανεκπέμπεται και αντιστοίχως στην μείωση της ακτινοβολίας που εισέρχεται στη γη. Το μέγεθος επηρεασμού του κλίματος από τα αεροζόλ, σε ένα συγκεκριμένο χρόνο και τόπο, εξαρτάται από το ποσό της ηλιακής ακτινοβολίας που σκεδάζεται πίσω στο διάστημα και άρα από το μέγεθος, την αφθονία και τις ιδιότητες αυτών. Έτσι, η συγκέντρωση των σωματιδίων είναι υψίστης σημασίας, αφού με αύξηση αυτής, αυξάνεται και το ποσό την ανακλώμενης ακτινοβολίας. Και στις δύο προηγούμενες περιπτώσεις το τελικό αποτέλεσμα είναι ψύξη του πλανήτη [11]. Η αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη (global warming) οφείλεται στο γνωστό φαινόμενο του θερμοκηπίου. Σε αντίθεση με τα υπόλοιπα σωματίδια, τα οποία έχουν την ιδιότητα να ανακλούν την ακτινοβολία προς τα πίσω και άρα να μειώνουν την ποσότητα αυτής που εισέρχεται στην ατμόσφαιρα, τα αέρια του θερμοκηπίου λειτουργούν με τον αντίθετο τρόπο, δηλαδή, εγκλωβίζουν την εισερχόμενη ακτινοβολία οδηγώντας στην αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη. Επιπλέον, λόγω της ιδιότητας τους να επιδρούν τόσο την μέρα όσο και τη νύχτα, σε αντίθεση με τα υπόλοιπα τα οποία συμβάλουν μόνο κατά τη διάρκεια

της ημέρας και του πολύ μεγάλου χρόνου ζωής του στην γήινη ατμόσφαιρα (κάποιες δεκαετίες), το φαινόμενο του θερμοκηπίου δρα με μεγαλύτερη επιρροή στο τελικό αποτέλεσμα, που όπως φαίνεται είναι η συνεχής και σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη.

Οι έμμεσοι παράγοντες είναι πιο περίπλοκοι και πιο δύσκολοι να μελετηθούν καθώς αναφέρονται στη λειτουργία των σωματιδίων ως CCN. Σε αυτήν την περίπτωση σημαντικό ρόλο παίζουν τα φαινόμενα που συνδέουν την συγκέντρωση αυτών με τη δημιουργία CCN καθώς και η ποσότητα των σταγονιδίων που υπάρχουν μέσα στα νέφη, το μέγεθος αυτών και τελικά την ανάκλαση που προκαλούν. Επίσης, σπουδαίο ρόλο στο συνολικό φαινόμενο έχουν και τα σωματίδια που βρίσκονται μέσα, πάνω και κάτω από τα νέφη [2].

Τέλος, τα σωματίδια της στρατόσφαιρας παίζουν σημαντικό ρόλο στη μείωση του ατμοσφαιρικού όζοντος. Υπό την επίδραση των ψυχρών θερμοκρασιών που επικρατούν στους πόλους κατά τη διάρκεια του χειμώνα πραγματοποιείται συμπύκνωση νιτρικού οξέος και ατμών νερού προς το σχηματισμό πολικών στρατοσφαιρικών νεφών. Οι επιφάνειες αυτών των νεφών λειτουργούν ως περιοχές για καταλυτική μετατροπή των συστατικών της ατμόσφαιρας που περιέχουν χλώριο σε μοριακό χλώριο (Cl<sub>2</sub>) και υποχλωριώδες οξύ (HOCl). Κατά τη διάρκεια της άνοιξης η ηλιακή ακτινοβολία φωτοδιασπά το μοριακό χλώριο σε ατομικό (Cl) το οποίο αντιδρά με το υπάρχων άζωτο για το σχηματισμό οξυγόνου (O<sub>2</sub>) και μονοξείδιο του χλωρίου (ClO). Το τελευταίο φωτολύεται προς ατομικό χλώριο, με τον κύκλο να λαμβάνει χωρά διαρκώς με συνεχή διάσπαση του όζοντος. Οι ηφαιστειακές εκρήξεις εντείνουν το φαινόμενο με αύξηση των στρατοσφαιρικών αεροζόλ [11].

Όπως γίνεται αντιληπτό, από όλα τα παραπάνω, η μελέτη του κλίματος του πλανήτη είναι δύσκολη. Αυτό οφείλεται στους πολλούς παράγοντες που επηρεάζουν την ισορροπία της ατμόσφαιρας. Ωστόσο, πραγματοποιούνται πολλές μελέτες ώστε να διασαφηνιστεί ο τρόπος με τον οποίο επηρεάζεται το κλίμα από την ύπαρξη των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα (Intergovernmental Panel of Climate Change, IPCC).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

#### 2.1 Ορισμός αεροζόλ

Ως αεροζόλ ορίζονται στερεά ή υγρά σωματίδια που αιωρούνται στην ατμόσφαιρα. Το μέγεθος των σωματιδίων μπορεί να κυμαίνεται από 2 nm έως πάνω από 100 μm. Τα αεροζόλ αποτελούν ένα διφασικό σύστημα που αποτελείται από το σωματίδιο και το αέριο στο οποίο είναι διεσπαρμένο. Ο όρος αναφέρεται πάντα στο μίγμα του σωματιδίου και του αερίου όπου βρίσκεται αιωρούμενο. Οι ιδιότητες των αεροζόλ εξαρτώνται από το μέγεθος των σωματιδίων και τη συγκέντρωση στην οποία βρίσκονται στο αέριο όπου αιωρούνται [10,11].

#### 2.2 Μέγεθος σωματιδίου

Το μέγεθος του σωματιδίου αποτελεί την πιο σημαντική παράμετρο για τον χαρακτηρισμό της συμπεριφοράς του. Όλες οι ιδιότητες των σωματιδίων εξαρτώνται από το μέγεθος τους, μερικές σε πολύ μεγάλο βαθμό. Το εύρος του μεγέθους των σωματιδίων είναι πολύ μεγάλο και μπορεί να κυμαίνεται από μερικά νανόμετρα (nm) έως αρκετές δεκάδες μικρόμετρα (μm). Το μέγεθος των αεροζόλ δεν χαρακτηρίζει απλά τις ιδιότητες του, αλλά, πολλές φορές η φύση των νόμων που διέπουν τα σωματίδια αλλάζει με το μέγεθος. Αυτό δείχνει το μέγεθος της συμβολής του μεγέθους του αεροζόλ στις ιδιότητες του καθώς και την αναγκαιότητα μελέτης του. Το μέγεθος χαρακτηρισμού των αεροζόλ είναι η διάμετρος. Συνήθως, συμβολίζεται με d, dp ή D.

#### 2.3 Σχήμα σωματιδίου

Το σχήμα των υγρών αεροζόλ είναι συνήθως σφαιρικό. Αντίθετα, τα στερεά αεροζόλ έχουν συνήθως περίπλοκα σχήματα. Έτσι, σωματίδια που σχηματίζονται ύστερα από κρούσεις έχουν ακανόνιστα σχήματα, ενώ, κάποια κρυσταλλικά σωματίδια εμφανίζουν γεωμετρικά σχήματα [10]. Κατά την ανάπτυξη της θεωρίας των αεροζόλ είναι αναγκαίο να θεωρηθεί ότι τα σωματίδια έχουν σφαιρικό σχήμα. Για την εφαρμογή αυτών των θεωριών συνήθως χρησιμοποιούνται παράγοντες διόρθωσης, όπως η ισοδύναμη διάμετρος, για το χαρακτηρισμό των μη σφαιρικών σωματιδίων. Ως *ισοδύναμη διάμετρος* ορίζεται η διάμετρος ενός σφαιρικού σωματίδιο που έχει τις ίδιες ιδιότητες και χαρακτηριστικά με ένα μη σφαιρικό σωματίδιο ίδιου όγκου. Παράδειγμα ισοδύναμης διαμέτρου είναι η αεροδυναμική διάμετρος. Σε περιπτώσεις σωματιδίων με ιδιαίτερα σχήματα, όπως, λεπτές και μακριές ίνες χρησιμοποιούνται άλλες μέθοδοι όπου δεν θεωρούνται ως σφαιρικά σωματίδια.

#### 2.4 Πυκνότητα σωματιδίου

Ως πυκνότητα σωματιδίου ορίζεται ο λόγος της μάζας ανά μονάδα όγκου του σωματιδίου. Συνήθως εκφράζεται σε kg/m<sup>3</sup>. Ο όρος δεν θα πρέπει να συγχέεται με την πυκνότητα του αεροζόλ (όπως θα οριστεί παρακάτω) που αναφέρεται ως συγκέντρωση αεροζόλ. Τα υγρά σωματίδια, αυτά που έχουν προέλθει από το έδαφος ή από θρύμματα θεωρούνται ότι έχουν την ίδια πυκνότητα όπως η μητρική τους προέλευση. Σωματίδια τα οποία προέρχονται από καπνούς ή καυσαέρια έχουν φαινόμενες πυκνότητες αρκετά μικρότερες από αυτές που υπολογίζονται με βάση τη χημική τους σύσταση. Αυτό οφείλεται στα μεγάλα κενά που υπάρχουν στη δομή τους. Κατά τη γενική σύμβαση τα σωματίδια θεωρούνται ότι έχουν τυπική πυκνότητα 1000 kg/m<sup>3</sup> (ίδια πυκνότητα με το νερό) [11].

#### 2.5 Συγκέντρωση αεροζόλ

Η συγκέντρωση του αεροζόλ ορίζεται ως η συγκέντρωση μάζας (mass concentration) η οποία αναφέρεται στη μάζα των σωματιδίων ανά μονάδα όγκου του μίγματος. Ως μονάδες, συνήθως, χρησιμοποιούνται οι g/m<sup>3</sup>, mgr/m<sup>3</sup> και μg/m<sup>3</sup>. Μια άλλη συχνή μονάδα μέτρησης της συγκέντρωσης των αεροζόλ είναι η συγκέντρωση με βάση τον αριθμό (number concentration) η οποία αναφέρεται στον αριθμό των σωματιδίων ανά μονάδα όγκου του μίγματος. Εκφράζεται με αριθμό/m<sup>3</sup> ή αριθμό/cm<sup>3</sup> και συνήθως χρησιμοποιείται για τη μέτρηση των βιοαεροζόλ ή των λεπτόκοκκων σωματιδίων [11].

#### 2.6 Χημική σύσταση σωματιδίων

Η χημική σύσταση των σωματιδίων εξαρτάται από την πηγή προέλευσης τους καθώς και από τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στον περιβάλλοντα χώρο. Οι αντιδράσεις μπορεί να είναι μεταξύ των διαφορετικών συστατικών που απαρτίζουν τα σωματίδια ή μεταξύ του σωματιδίου και των συστατικών του αερίου στο οποίο αιωρήται. Το πλεόνασμα των σωματιδίων που βρίσκονται στο περιβάλλον αποτελούν σύμπλεγμα πολλών χημικών ενώσεων. Κατά τη διάρκεια σχηματισμού του αεροζόλ, πραγματοποιείται συμπύκνωση των συστατικών υψηλού μοριακού βάρους, τα οποία απαρτίζουν των πυρήνα του αεροζόλ, ενώ, στη συνέχεια συμπυκνώνονται τα χαμηλού μοριακού βάρους συστατικά, καλύπτοντας τον

πυρήνα που έχει ήδη δημιουργηθεί και σχηματίζοντας κατά αυτόν τον τρόπο ένα στρώμα πάνω από αυτόν [10].

Γενικά η χημική σύσταση των λεπτόκοκκων σωματιδίων διαφέρει αρκετά σε σύγκριση με αυτά των χονδρόκοκκων. Τα λεπτόκοκκα σωματίδια είναι όξινα και περιέχουν θειούχες και αμμωνιακές ενώσεις, υδρογονάνθρακες, στοιχειακό άνθρακα, τοξικά μέταλλα και νερό. Αντίθετα τα χονδρόκοκκα σωματίδια είναι βασικά και περιέχουν κρυσταλλικές ουσίες με τα οξείδια τους, όπως πυρίτιο, σίδηρος, ασβέστιο, αργίλιο και σωματίδια προερχόμενα από τη θάλασσα και γεωργικές ύλες [11]. Νιτρικές ενώσεις μπορούν να βρεθούν και στις δύο κατηγορίες [2].

Ο οργανικός άνθρακας στα αεροζόλ αποτελείται από προϊόντα καύσης και βιολογική ύλη (ιοί, βακτήρια, κύτταρα φυτών και ζώων), ενώ, στα μεγάλα σωματίδια περιέχεται ως σκόνη βιολογικής προέλευσης όπως βακτήρια, γύρη, σπόρια και τμήματα φυτών και εντόμων. Στοιχειακός άνθρακας συναντάται στα σωματίδια ως τέφρα από την καύση πετρελαίου και γαιάνθρακα.

Τα σωματίδια περιέχουν πλήθος χημικών στοιχείων. Όταν προέρχονται από εκπομπές κατά την κίνηση των οχημάτων τότε είναι δυνατόν στα απαέρια των εκπομπών να περιέχονται στοιχεία όπως Br, Pb, Ba, Mn, Cl, Zn, V, Ni, Se, As, Fe και Al από την τριβή των μηχανικών εξαρτημάτων και Zn από την τριβή των ελαστικών. Επίσης, εκπέμπονται Rh, Pb, Ir, Ru και από την χρήση των καταλυτών στοιχειά όπως V, Ni, Se, As, Cr, Co, Cu, Al, S, P, Ga, Z, Pb και Mn. Από την εξόρυξη ορυκτών προέρχονται στοιχεία όπως Mg, Al, K, Se, Fe και Mn. Τέλος, σωματίδια παράγονται και από την επίδραση του ανέμου στην επιφάνεια της θάλασσας όπως θαλάσσια αεροζόλ, Na, Cl, S και K [1].

#### 2.7 Βασικές κατανομές σωματιδίων

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, ο κυριότερος τρόπος χαρακτηρισμού των σωματιδίων γίνεται με βάση το μέγεθος τους, δηλαδή, τη διάμετρο. Όμως, τα σωματίδια της ατμόσφαιρας βρίσκονται διεσπαρμένα σε πολλά διαφορετικά μεγέθη και άρα διαμέτρους. Εξαιτίας αυτού του μεγάλου εύρους διαμέτρων στα οποίο βρίσκονται είναι αναγκαίο να γίνει χαρακτηρισμός της κατανομής των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Σε αυτήν την περίπτωση ο χαρακτηρισμός γίνεται με βάση τη διάμετρο, ενώ, αγνοείται το σχήμα που έχουν τα σωματίδια και θεωρούνται ότι παρουσιάζουν σφαιρική δομή.

#### 2.7.1 Κατανομή με βάση τον αριθμό (Number Distribution)

Η κατανομή των σωματιδίων της ατμόσφαιρας με βάση τον αριθμό, number distribution,  $n_N(D_p)$ , αποτελεί τον καταλληλότερο τρόπο έκφρασης του αριθμού των σωματιδίων που βρίσκονται σε κάθε μέγεθος (διάμετρος). Αυτός προέκυψε λόγω δυσκολιών που υπήρχαν στην περιγραφή της κατανομής των ατμοσφαιρικών σωματιδίων στα διάφορα μεγέθη. Έτσι, ως συγκέντρωση των σωματιδίων, αντί να δίνεται αριθμός αυτών που βρίσκεται σε κάποιο συγκεκριμένο εύρος διαμέτρου δίνεται ο  $n_N(D_p)$ .

Ορίζεται ως ο αριθμός των σωματιδίων που υπάρχει σε συγκεκριμένο εύρος διαμέτρου διά το εύρος της διαμέτρου ανά μονάδα όγκου:

$$n_i = N_i / \Delta D_p \qquad (2.1)$$

όπου,

 $n_i$ : η συγκέντρωση των σωματιδίων (μm<sup>-1</sup>cm<sup>-3</sup>),

 $N_i$ : ο αριθμός των σωματιδίων σε κάθε εύρος διαμέτρου (cm<sup>-3</sup>),

 $\Delta D_p$ : το εύρος της διαμέτρου (μm)

Έτσι, ο N<sub>i</sub> εκφράζει τον πραγματικό αριθμό σωματιδίων που βρίσκονται σε ένα μέγεθος και έχει μονάδες cm<sup>-3</sup>, ενώ, ο n<sub>i</sub>(D<sub>p</sub>) εκφράζει τον αριθμό των σωματιδίων ανά μονάδα όγκου που έχει διάμετρο μικρότερη από D<sub>p</sub>. Με βάση τα παραπάνω ο συνολικός αριθμός των σωματιδίων είναι:

$$N_t = \int_0^\infty n_N(D_p) d(D_p) \qquad (2.2)$$

Η γραφική παράσταση του  $n_N(D_p)$  συναρτήσει της διαμέτρου παρουσιάζεται στο ακόλουθο διάγραμμα:



 $\Delta$ ιάγραμμα 2.1: Κατανομή σωματιδίων ( $n_N(D_p)$ ) συναρτήσει της διαμέτρου [2].

Χαρακτηριστικό του διαγράμματος είναι η κορυφή που παρουσιάζει το γράφημα στα 0.02 μm, αυτό υποδεικνύει ότι το περίπου το 90% των σωματιδίων βρίσκεται κάτω από αυτό το μέγεθος. Στην πραγματικότητα αυτό δεν συμβαίνει. Αντίθετα, τα σωματίδια βρίσκονται περίπου σε ίσες συγκεντρώσεις για τις δύο κορυφές του γραφήματος. Για το λόγω αυτό οι κατανομές εκφράζονται συναρτήσει του λογαρίθμου της διαμέτρου, logD<sub>p</sub>, όπως παρουσιάζεται παρακάτω (Διάγραμμα 2.2, παράγραφος 2.7.2).

# 2.7.2 Κατανομές με βάση την επιφάνεια (Surface Area Distribution) και τον όγκο (Volume Distribution)

Πέρα από την κατανομή με βάση τον αριθμό  $n_N(D_p)$ , χρησιμοποιούνται και κατανομές με βάση την επιφάνεια και τον όγκο των σωματιδίων. Αυτό συμβαίνει γιατί κάποιες ιδιότητες των αεροζόλ εξαρτώνται από αυτά τα δύο μεγέθη.

Θεωρώντας πάντα ότι τα σωματίδια έχουν σφαιρικό σχήμα και έχοντας ως βάση υπολογισμού τη διάμετρο αυτών, η κατανομή με βάση την επιφάνεια, surface area distribution,  $n_s(D_p)$ , ορίζεται ως η επιφάνεια των σωματιδίων ανά μονάδα όγκου (cm<sup>3</sup>) που βρίσκονται σε εύρος διαμέτρου από  $D_p$  έως ( $D_p + \Delta D_p$ ).

Γνωρίζοντας ότι ο όγκος της σφαίρας είναι  $\pi D^2$ , για το πλήθος των σωματιδίων με διάμετρο  $D_p$  και συναρτήσει του  $n_N(D_p)$  έχουμε:

$$n_{s}(D_{p}) = \pi D^{2} n_{N}(D_{p})$$
 (2.3)

Έτσι, για την συνολική επιφάνεια, St, αεροζόλ ισχύει:

$$S_{t} = \pi \int_{0}^{\infty} D_{p}^{2} n_{N}(D_{p}) dD_{p} = \int_{0}^{\infty} n_{s}(D_{p}) dD_{p} \qquad (2.4)$$

Αντίστοιχα η κατανομή με βάση τον όγκο, volume distribution,  $n_V(D_p)$ , ορίζεται ως ο όγκος των σωματιδίων ανά μονάδα όγκου (cm<sup>3</sup>) που βρίσκονται σε εύρος διαμέτρου από  $D_p$  έως  $(D_p+\Delta D_p)$ .

Γνωρίζοντας ότι ο όγκος της σφαίρας είναι  $\pi D^3/6$ , για το πλήθος των σωματιδίων με διάμετρο  $D_p$  και συναρτήσει του  $n_N(D_p)$  έχουμε:

$$n_V (D_p) = \pi/6 Dp^3 n_N (D_p)$$
 (2.5)

Οπότε, ο συνολικός όγκος των αεροζόλ, V<sub>t</sub>, είναι:

$$V_{t} = \frac{\pi}{6} \int_{0}^{\infty} D_{p}^{3} n_{N}(D_{p}) dD_{p} = \int_{0}^{\infty} n_{V}(D_{p}) dD_{p}$$
(2.6)

Η γραφική παράσταση των  $n_N(D_p)$ ,  $n_s(D_p)$  και  $n_V(D_p)$  συναρτήσει του λογαρίθμου της διαμέτρου παρατίθεται στο ακόλουθο διάγραμμα.



Διάγραμμα 2.2: Κατανομή αεροζόλ με βάση τον αριθμό, την επιφάνεια και τον όγκο [2].

#### 2.8 Ιδιότητες κατανομών

Πολλές φορές χρειάζεται να γίνει μελέτη των ιδιοτήτων των κατανομών των ατμοσφαιρικών αεροζόλ χωρίς να γίνει χρήση του n<sub>N</sub>(D<sub>p</sub>). Σε αυτήν την περίπτωση δύο είναι οι κύριοι παράμετροι που χρησιμοποιούνται: η μέση τιμή και η διασπορά.

Για ένα δείγμα σωματιδίων που αποτελούνται από M ομάδες με διάμετρο  $D_k$  και συγκέντρωση  $N_k$ , όπου k = 1, 2, ..., M, η ολική συγκέντρωση σωματιδίων είναι:

$$N_t = \sum_{k=1}^M N_k \tag{2.7}$$

Η μέση τιμή της διαμέτρου των σωματιδίων Dp, είναι:

$$\overline{D_p} = \frac{\sum_{k=1}^{M} N_k D_k}{\sum_{k=1}^{M} N_k} = \frac{1}{N_t} \sum_{k=1}^{M} N_k D_k$$
(2.8)

Ενώ, η διασπορά είναι:

$$\sigma^{2} = \frac{\sum_{k=1}^{M} N_{k} (D_{k} - \overline{D_{p}})^{2}}{\sum_{k=1}^{M} N_{k}} = \frac{1}{N_{k}} \sum_{k=1}^{M} N_{k} (D_{k} - \overline{D_{p}})^{2}$$
(2.9)

Εφαρμόζοντας τους παραπάνω τύπους για την κατανομή  $n_N(D_p)$ , οι τύποι (2.8) και (2.9) γίνονται αντιστοίχως:

$$\overline{D_{p}} = \frac{\int_{0}^{\infty} D_{p} n_{N}(D_{p}) dD_{p}}{\int_{0}^{\infty} n_{N}(D_{p}) dD_{p}} = \frac{1}{N_{t}} \int_{0}^{\infty} D_{p} n_{N}(D_{p}) dD_{p}$$
(2.10)

$$\sigma^{2} = \frac{\int_{0}^{\infty} (D_{p} - \overline{D_{p}})^{2} n_{N}(D_{p}) dD_{p}}{\int_{0}^{\infty} n_{N}(D_{p}) dD_{p}} = \frac{1}{N_{t}} \int_{0}^{\infty} (D_{p} - \overline{D_{p}})^{2} n_{N}(D_{p}) dD_{p} \qquad (2.11)$$

#### 2.9 Η κανονική λογαριθμική κατανομή

Σε πολλές περιπτώσεις εφαρμογής δεδομένων ατμοσφαιρικών αεροζόλ η επεξεργασία γίνεται δύσκολη. Έτσι, χρησιμοποιούνται μαθηματικές συναρτήσεις που περιγράφουν ικανοποιητικά τα δεδομένα και κάνουν την επεξεργασία πολύ πιο εύκολη. Μια τέτοια μαθηματική συνάρτηση, ευρέως διαδεδομένη και που περιγράφει αρκετά ικανοποιητικά τις ιδιότητες των ατμοσφαιρικών σωματιδίων είναι η κανονική λογαριθμική κατανομή.

Η κανονική λογαριθμική κατανομή περιγράφεται από το χαρακτηριστικό σχήμα καμπάνας, όπου η μέγιστη τιμή (κορυφή) αντιστοιχεί στη μέση τιμή (μ) της παραμέτρου. Επίσης, το πλάτος της κατανομής εξαρτάται από την τυπική απόκλιση (σ), όπου το 95% των τιμών βρίσκονται κάτω από τη γραμμή της καμπύλης και για εύρος μ ± 2σ.

Στην περίπτωση όπου η κανονική κατανομή μπορεί να εκφραστεί συναρτήσει του λογάριθμου της μεταβλητής τότε η κατανομή ονομάζεται κανονική λογαριθμική κατανομή (Lognormal distribution). Κατά την εφαρμογή της κανονικής λογαριθμικής κατανομής στα αεροζόλ η εξίσωση που δηλώνει την κατανομή  $n_N(D_p)$  συναρτήσει της διαμέτρου των σωματιδίων είναι η ακόλουθη:

$$n_N(D_p) = \frac{dN}{dD_p} = \frac{N_t}{\sqrt{2\pi}D_p \ln \sigma_g} \exp(-\frac{(\ln D_p - \ln D_{pg})^2}{2\ln^2 \sigma_g})$$
(2.12)

Όπου,

 $N_t$ : η ολική συγκέντρωση των σωματιδίων,

 $D_{pg}$ : η γεωμετρική μέση διάμετρος,

σg: η γεωμετρική μέση τυπική απόκλιση

Στο ακόλουθο γράφημα παρουσιάζεται η γραφική παράσταση του  $n_N(D_p)$  συναρτήσει της διαμέτρου, για την κανονική λογαριθμική κατανομή, σύμφωνα με τον τύπο (2.12).



Διάγραμμα 2.3: Κατανομή συγκέντρωσης αεροζόλ  $n_N(D_p)$  σύμφωνα με την κανονική λογαριθμική κατανομή [2].

Εδώ, αντί για τη μέση τιμή, η κορυφή εκφράζεται από την γεωμετρική μέση διάμετρο (GMD) και το πλάτος της καμπύλης από την γεωμετρική μέση τυπική απόκλιση (GSD). Έτσι, το 95% των σωματιδίων βρίσκονται στην περιοχή:

$$\exp(\ln GMD \pm 2\ln \sigma_{e}) \tag{2.13}$$

Τα δύο μεγέθη εκφράζονται από τους παρακάτω τύπους.

$$\overline{D}_{pg} = \exp\left(\frac{\sum n_i \ln D_{p,i}}{N}\right)$$
(2.14)

$$\sigma_g = \exp\left[\left(\frac{\sum n_i (\ln D_{p,i} - \ln \overline{D}_{pg})^2}{N - 1}\right)^{1/2}\right]$$
(2.15)

Όπου, n<sub>i</sub> είναι το πλήθος των σωματιδίων που βρίσκονται σε διάμετρο D<sub>p,i</sub> και N το συνολικό πλήθος των σωματιδίων.

#### 2.10 Κατανομές σωματιδίων στην ατμόσφαιρα

Τα αεροζόλ βρίσκονται στην ατμόσφαιρα σε διάφορες συγκεντρώσεις και σε πολλά μεγέθη και άρα χαρακτηρίζονται από διαφορετικές κατανομές. Ο κυριότερος παράγοντας που καθορίζει το μέγεθος του σωματιδίου είναι η πηγή προέλευσης. Τα σωματίδια μπορεί να προέρχονται είτε από φυσικές πηγές είτε από ανθρωπογενείς πηγές. Στην πρώτη περίπτωση, τα σωματίδια που εκπέμπονται προέρχονται από μεγάλες εκτάσεις και η συγκέντρωση αυτών ξεπερνάει κατά πολύ τη συγκέντρωση των εκπεμπόμενων σωματιδίων από ανθρωπογενείς πηγές. Αντίθετα, όταν πρόκειται για μεγάλα αστικά κέντρα ή για περιοχές όπου υπάρχει συσσώρευση ανθρώπινων δραστηριοτήτων (π.χ. βιομηχανίες) η συνεισφορά των ανθρωπογενών πηγών στις εκπομπές των αεροζόλ κυριαρχεί και ξεπερνάει κατά πολύ αυτές των φυσικών πηγών. Για το λόγω αυτό, η συνεισφορά των ανθρώπινων πηγών στη συγκέντρωση των ατμοσφαιρικών αεροζόλ κυμαίνεται μεταξύ 10 και 50% στις συνολικές εκπομπές [11]. Έτσι, τα αεροζόλ ανάλογα με το μέρος από όπου προέρχονται μπορούν να είναι αστικής προέλευσης (urban aerosol), θαλάσσιας προέλευσης (marine aerosol), αγροτικής ηπειρωτικής προέλευσης (rural continental), απομακρυσμένης ηπειρωτικής προέλευσης (remote continental), πολικής προέλευσης (polar aerosol), αεροζόλ από την ελεύθερη τροπόσφαιρα (free tropospheric aerosol) και αεροζόλ προερχόμενα από την έρημο (desert aerosol). Για όλες τις παραπάνω γεωγραφικές προελεύσεις τα αεροζόλ γαρακτηρίζονται από διαφορετική κατανομή.

Εδώ πρέπει να αναφερθεί, ότι, παρατηρούνται αξιοσημείωτες διαφορές στη συγκέντρωση και στην κατανομή των αεροζόλ σε σχέση με το ύψος της ατμόσφαιρας στο οποίο βρίσκονται. Στο Διάγραμμα 2.4 παρουσιάζεται αυτό το φαινόμενο.



Διάγραμμα 2.4: Συγκέντρωση σωματιδίων ανά κατηγορία συναρτήσει του ύψους της ατμόσφαιρας [2].

Αυτό συμβαίνει γιατί το 80% των εκπομπών παραμένουν στα κατώτερα στρώματα της τροπόσφαιρας. Στην στρατόσφαιρα η συγκέντρωση των αεροζόλ μειώνεται αισθητά σε σχέση με αυτήν της τροπόσφαιρας λόγω της μηδαμινής επίδρασης των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων. Επίσης, η αύξηση του μεγέθους λόγω συμπύκνωσης και συσσωμάτωσης δεν ευνοείται. Έτσι, τα αεροζόλ της στρατόσφαιρας έχουν χρόνο ζωής που μπορεί να κυμαίνεται από 1-2 χρόνια σε αντίθεση με τα χαμηλότερα στρώματα της τροπόσφαιρας όπου ο χρόνος ζωής κυμαίνεται από 1-2 εβδομάδες.

#### Αεροζόλ αστικής προέλευσης

Ως αεροζόλ αστικής προέλευσης ορίζονται τα αεροζόλ που βρίσκονται σε περιοχές που απέχουν ως και λίγα χιλιόμετρα από μεγάλες πόλεις και η κύρια πηγή προέλευσης τους είναι οι ανθρώπινες δραστηριότητες.

Γενικά, η κατανομή των αεροζόλ αστικής προέλευσης είναι πολύπλοκη λόγω της πληθώρας των διαφορετικών πηγών προέλευσης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αλληλεπίδραση διαφορετικών κατανομών. Στο Διάγραμμα 2.5 παρουσιάζεται μια τυπική κατανομή των σωματιδίων αστικής προέλευσης.



Διάγραμμα 2.5: Κατανομή σωματιδίων αστικής προέλευσης [2].

Κάθε περιοχή του παραπάνω γραφήματος έχει διαφορετική πηγή, εύρος μεγέθους, μηχανισμούς σχηματισμού και χημική σύσταση. Διακρίνονται δύο ειδών κατανομές, μία με βάση των αριθμό των σωματιδίων (πάνω γράφημα) και μία με βάση των όγκο των σωματιδίων (κάτω γράφημα).

Στην πρώτη περίπτωση (πάνω γράφημα), η κατανομή χωρίζεται σε δύο περιοχές, αυτή της πυρηνοποίησης (nucleation mode) και της Aitken (Aitken mode). Η περιοχή της πυρηνοποίησης αποτελείται από μικρά σωματίδια (μικρότερα από 10 nm) προερχόμενα κυρίως από εκπομπές καύσεων απευθείας στην ατμόσφαιρα ή από σωματίδια που δημιουργούνται στην ατμόσφαιρα μέσω πυρηνοποίησης. Η παρουσία της εξαρτάται ισχυρά από τις επικρατούσες ατμοσφαιρικές συνθήκες [2]. Λόγω των μεγάλων συγκεντρώσεων των σωματίδίων, τα μικρότερα σε μέγεθος από αυτά συσσωματώνονται μεταξύ τους με αποτέλεσμα το κλάσμα αυτών των σωματιδίων να μεταβαίνει στην περιοχή της συσσώρευσης. Τα σωματίδια αυτής της περιοχής αποτελούν πρόδρομους για το σχηματισμό των σταγονιδίων των νεφών και απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα μέσω της βροχής [11]. Τα σωματίδια που ανήκουν στην περιοχή Aitken έχουν μέγεθος μεταξύ 10 και 100 nm. Υπάρχουν στην ατιμόσφαιρα ως πρωτογενή σωματίδια ενώ δευτερογενής ουσίες συμπυκνώνονται πάνω σε αυτά καθώς μεταφέρονται στην ατμόσφαιρα. Η μάζα των σωματιδίων της πυρηνοποίησης είναι αμελητέα σε σύγκριση με αυτή των σωματιδίων που ανήκουν στην περιοχή Aitken. Στο σύνολο τους αυτά τα σωματίδια αποτελούν την κατηγορία των πολύ λεπτόκοκκων σωματιδίων (ultrafine particles).

Μελετώντας το κάτω γράφημα του Διαγράμματος 5, διακρίνονται δύο περιοχές, αυτή της συσσώρευσης (accumulation mode, 0.1-2 μm) και αυτή των μεγάλων σωματιδίων (coarse mode, 2-50 μm). Η πρώτη περιοχή σχηματίζεται από σωματίδια που αποτελούν το κλάσμα της Aikten περιοχής στην κατανομή με βάση τον αριθμό, και προέρχονται κυρίως από την συσσωμάτωση των μικρών σε μέγεθος σωματιδίων της περιοχής της πυρηνοποίησης. Δευτερογενώς βρίσκονται στην ατμόσφαιρα ως σωματίδια νέφους και σχηματίζονται από φωτοχημικές αντιδράσεις πτητικών οργανικών ενώσεων και οξειδίων του αζώτου. Απομακρύνονται από αυτήν μέσω της βροχής, ενώ, λόγω του μικρού ρυθμού συσσωμάτωσης αποτυχαίνουν να μεταβούν στην περιοχή των μεγάλων σωματιδίων. Μαζί με την περιοχή της πυρηνοποίησης και της Aitken συμπληρώνουν την κατηγορία των λεπτόκοκκων σωματιδίων. Τέλος, στην κατηγορία των μεγάλων σωματιδίων ανήκουν αυτά που δημιουργούνται λόγω ανέμου ή λόγω μηχανικών διεργασιών (σκόνη, σωματίδια προερχόμενα από τη επιφάνεια της θάλασσας, γεωργία). Λόγω του μεγάλου τους μεγέθους ο χρόνος παραμονής τους στην ατμόσφαιρα κυμαίνεται από λίγες ώρες ως μέρες [11].

#### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

#### ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Σε αυτό το κεφάλαιο θα εξεταστούν τέσσερις βασικές διεργασίες των σωματιδίων που λαμβάνουν χώρα στην ατμόσφαιρα: συσσωμάτωση, συμπύκνωση, εξάτμιση και πυρηνοποίηση. Αποτελούν τις κύριες διεργασίες βάση των οποίων τα ατμοσφαιρικά σωματίδια δημιουργούνται και αλληλεπιδρούν μεταξύ τους ή με τον περιβάλλοντα χώρο και αυτό καθιστά τη μελέτη τους απαραίτητη.

#### 3.1 Συσσωμάτωση

Η συσσωμάτωση αποτελεί μια διαδικασία κατά την οποία τα σωματίδια συγκρούονται μεταξύ τους και προσκολλώνται το ένα με το άλλο κυρίως λόγω της σχετικής τους κίνησης μέσα στο χώρο με αποτέλεσμα το σχηματισμό μεγαλύτερων σε μέγεθος σωματιδίων. Αποτέλεσμα αυτής είναι η συνεχής μείωση του αριθμού των σωματιδίων (συγκέντρωση) με ταυτόχρονη αύξηση του μεγέθους τους.

Τα σωματίδια μπορεί να ακολουθούν κίνηση Brown, κίνηση λόγω υδροδυναμικών, ηλεκτρικών, βαρυτικών ή άλλων δυνάμεων. Στην περίπτωση όπου η κίνηση χαρακτηρίζεται από την κίνηση Brown, τότε, η διεργασία ονομάζεται θερμική συσσωμάτωση (thermal coagulation). Στη δεύτερη περίπτωση ονομάζεται κινηματική συσσωμάτωση (kinematic coagulation).

Αντικείμενο της θεωρίας της συσσωμάτωσης είναι να περιγράψει πως η συγκέντρωση και το μέγεθος των σωματιδίων αλλάζει με το πέρασμα του χρόνου. Η περιγραφή του φαινόμενου είναι αρκετά δύσκολη ιδιαίτερα στην περίπτωση όπου υπάρχει πληθώρα σωματιδίων με διαφορετικά μεγέθη (polydisperse particles). Αντίθετα η ανάλυση του φαινόμενου για σωματίδια με ένα μέγεθος (monodisperse particles) είναι πιο απλή.

#### $A \pi \lambda \eta$ συσσωμάτωση (Monodisperse coagulation)

Η πιο απλή περίπτωση συσσωμάτωσης είναι η θερμική συσσωμάτωση σφαιρικών σωματιδίων για διάμετρο μεγαλύτερη από 0.1 μm. Θεωρείται ότι τα σωματίδια προσκολούνται μεταξύ τους με κάθε σύγκρουση και το μέγεθος αυτών αλλάζει με αργό ρυθμό. Η διάχυση που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του επιλεγμένου σωματιδίου περιγράφεται από τον πρώτο Νόμο Διάχυσης του Fick:

$$J = -D\frac{dN}{dx} \qquad (3.1)$$

Όπου,

J : ο ρυθμός διάχυσης

D : ο συντελεστής διάχυσης

N : η αριθμητική συγκέντρωση των σωματιδίων (number concentration)

dN/dx : η μεταβολή της συγκέντρωσης των σωματιδίων πάνω στην επιφάνεια του επιλεγμένου σωματιδίου

Με κατάλληλες υποθέσεις και απλοποιήσεις βασισμένες στην παραπάνω εξίσωση η σχέση που περιγράφει το φαινόμενο δίνεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$\frac{dN}{dt} = -K_0 N^2 \qquad (3.2)$$

Η λύση αυτής της εξίσωσης δίνει την τελική σχέση για το φαινόμενο:

$$N(t) = \frac{N_0}{1 + N_0 K_0 t}$$
(3.3)

Όπου,

- N(t) : η συγκέντρωση των σωματιδίων (number concentration) τη χρονική στιγμή t
- N(0): η συγκέντρωση των σωματιδίων (number concentration) τη χρονική στιγμή μηδέν
- $K_0$  : ο συντελεστής συσσωμάτωσης
- t: : η δεδομένη χρονική στιγμή

Όπως παρατηρείται από την εξίσωση (3.2) η συσσωμάτωσης εξαρτάται από το N<sup>2</sup>. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μεγάλο ρυθμό για υψηλές συγκεντρώσεις και μείωση αυτού καθώς η συγκέντρωση μειώνεται.

#### Σύνθετη συσσωμάτωση (Polydisperse coagulation)

Στην προηγούμενη παράγραφο θεωρήθηκε η απλή περίπτωση συσσωμάτωσης όπου συμβαίνει ανάμεσα σε δύο σωματίδια με ίδιο μέγεθος. Τα πράγματα γίνονται πολύ πιο περίπλοκα στην περίπτωση όπου τα σωματίδια δεν είναι του ίδιου μεγέθους.

Όπως και προηγουμένως η διάμετρος πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 0.1 μm και στην περίπτωση όπου δύο σωματίδια έχουν το ίδιο μέγεθος, τότε, η συσσωμάτωση περιγράφεται από τις εξισώσεις της προηγούμενης παραγράφου και με συντελεστή συσσωμάτωσης K<sub>0</sub>. Στην περίπτωση όπου τα σωματίδια έχουν διαφορετικές διαμέτρους, τότε, ο συντελεστής συσσωμάτωσης  $K_{1,2}$  περιλαμβάνει όλους τους πιθανούς συνδυασμούς και δίνεται από τον τύπο:

$$K_{1,2} = \pi (d_1 D_1 + d_1 D_2 + d_2 D_1 + d_2 D_2) \qquad (3.4)$$

Όπου, d<sub>1</sub> η μικρή διάμετρος και d<sub>2</sub> η μεγάλη διάμετρος. Έτσι, ο συντελεστής D<sub>1</sub> είναι πολύ μεγαλύτερος από τον συντελεστή D<sub>2</sub> και άρα το γινόμενο d<sub>2</sub>D<sub>1</sub> είναι μεγαλύτερο από τους υπόλοιπους τρεις παράγοντες της εξίσωσης. Αυτό σημαίνει ότι ο συντελεστής K<sub>1,2</sub> είναι μεγαλύτερος από τους αντίστοιχους συντελεστές για το κάθε μέγεθος d<sub>1</sub> και d<sub>2</sub>, δηλαδή η συσσωμάτωση που λαμβάνει χώρα μεταξύ διαφορετικών μεγεθών σωματιδίων προχωράει πιο γρήγορα σε σύγκριση με τη συσσωμάτωση που λαμβάνει χώρα μεταξύ διαφορετικών μεγεθών σωματιδίων προχωράει πιο γρήγορα σε σύγκριση με τη συσσωμάτωση που λαμβάνει χώρα μεταξύ διαφορετικών μεγεθών σωματίδιο αποτελεί την ροφητική επιφάνεια ενώ το άλλο σωματίδιο αποτελεί τη διαχεόμενη φάση. Μεγάλα σωματίδια έχουν μεγάλη επιφάνεια απορρόφησης και χαρακτηρίζονται από μικρή διάχυση, ενώ, μικρά σωματίδια έχουν μικρή επιφάνεια αλλά χαρακτηρίζονται από μεγάθος σωματίδια παρουσιάζει μεγαλύτερο ρυθμό σε σχέση με όμοια σε μέγεθος σωματίδια.

Το φαινόμενο γίνεται ακόμα πιο περίπλοκο όταν θεωρήσουμε ένα μίγμα αεροζόλ με πολλά και διαφορετικά μεγέθη. Εδώ, πρέπει να υπολογιστεί η αλληλεπίδραση του ενός σωματιδίου με όλα τα σωματίδια των υπόλοιπων μεγεθών. Επιπλέον, η κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων αλλάζει με το πέρασμα του χρόνου. Για τη λύση του προβλήματος θεωρείται συνεχής κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων χωρισμένη σε πλήθος k διαστημάτων και ορίζεται ένας μέσος συντελεστής συσσωμάτωσης:

$$\overline{K} = \sum_{i=1}^{k} \sum_{j=1}^{k} K_{ij} f_{i} f_{j} \qquad (3.5)$$

Όπου, το K<sub>ij</sub> ορίζεται από την εξίσωση (3.4) και τα f<sub>i</sub> και f<sub>j</sub> είναι τα κλάσματα του συνολικού αριθμού των σωματιδίων που βρίσκονται στο i και j διάστημα αντιστοίχως. Επειδή, η κατανομή των σωματιδίων αλλάζει με το χρόνο, ο K πρέπει να υπολογίζεται σε κάθε βήμα της διεργασίας.

#### 3.2 Συμπύκνωση

Η συμπύκνωση αποτελεί την κύρια διεργασία αύξησης μεγέθους του σταγονιδίου αλλά και την πιο σημαντική μέθοδο μεταφοράς μάζας από την αέρια φάση στη μάζα του σταγονιδίου.
Αυτή η διαδικασία συνήθως απαιτεί την ύπαρξη υπέρκορου ατμού πάνω από το υπάρχων σταγονίδιο το οποίο λειτουργεί ως πυρήνας συμπύκνωσης.

Από την στιγμή που έχει σχηματιστεί το σταγονίδιο και η διάμετρος του έχει ξεπεράσει ένα συγκεκριμένο κατώφλι, το σταγονιδίου αρχίζει να μεγαλώνει σε μέγεθος λόγω συμπύκνωσης. Ο ρυθμός αύξησης εξαρτάται από βαθμό κορεσμού και το μέγεθος του σταγονιδίου. Επιπλέον, το μέγεθος του σταγονιδίου σχετίζεται με τη μέση ελεύθερη διαδρομή των μορίων στην αέρια φάση. Έτσι, ο ρυθμός αύξησης του μεγέθους του σταγονιδίου ελέγχεται από τον ρυθμό των τυχαίων συγκρούσεων μεταξύ των μορίων της αέριας φάσης και των σταγονιδίου. Ο ρυθμός συμπύκνωσης και άρα ο ρυθμός αύξησης του μεγέθους του σταγονιδίου για διάμετρο μικρότερη από τη μέση ελεύθερη διαδρομή δίνεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$\frac{d(d_p)}{dt} = \frac{2Ma_c(p_{\infty} - p_d)}{\rho_p N_a \sqrt{2\pi mkT}}, \quad \gamma \iota \alpha \, d_p < \lambda$$
(3.6)

Όπου,

- $d_p$ : η διάμετρος του σταγονιδίου
- Μ : το μοριακό βάρος του υγρού
- $\alpha_c$  : o suntelesths sumpúknwshs
- $p_{\infty}$ : η μερική πίεση του ατμού
- pd: η μερική πίεση του ατμού στην επιφάνεια του σταγονιδίου
- $ρ_p: η πυκνότητα του υγρού$
- $N_{\alpha}$ : ο αριθμός Avogadro
- m:η μάζα των μορίων της α<br/>έριας φάσης
- k:η σταθερά του Boltzmann
- Τ : η θερμοκρασία

Για σωματίδια τα οποία έχουν διάμετρο μεγαλύτερη από τη μέση ελεύθερη διαδρομή η αύξηση του μεγέθους δεν εξαρτάται πλέον από τον ρυθμό των τυχαίων συγκρούσεων, αλλά, από το ρυθμό διάχυσης των μορίων της αέριας φάσης στην επιφάνεια του σταγονιδίου. Αυτή η περίπτωση εμφανίζει πολλές ομοιότητες με τη συσσωμάτωση που λαμβάνει χώρα μεταξύ των αεροζόλ. Έτσι, ο ρυθμός συμπύκνωσης δίνεται από τον τύπο:

$$\frac{d(d_p)}{dt} = \frac{4D_v M}{R\rho_p d_p} \left(\frac{p_\infty}{T_\infty} - \frac{p_d}{T_d}\right) \varphi, \quad \gamma \iota \alpha \, \mathrm{d}_p > \lambda \tag{3.7}$$

Όπου,

- $D_v$  : o suntelesthe diácushe the aériae fáshe
- $R:\eta$ παγκόσμια σταθερά των αερίων
- $T_{\infty}$ : η θερμοκρασία μακριά από την επιφάνεια του σταγονιδίου
- $T_d$ : η θερμοκρασία στην επιφάνεια του σταγονιδίου
- φ: η παράγοντας διόρθωσης Fuchs

## 3.3 Εξάτμιση

Στην εξάτμιση πραγματοποιείται η αντίστροφη πορεία από την συμπύκνωση, δηλαδή, τα μόρια εγκαταλείπουν την επιφάνεια του σταγονιδίου. Εδώ δεν υπάρχει κάποιο κατώφλι που πρέπει να ξεπεραστεί ώστε να ξεκινήσει η εξάτμιση. Στην προκειμένη περίπτωση, αντικείμενο μελέτης είναι ο προσδιορισμός του ρυθμού εξάτμισης και ο χρόνος που απαιτείται έτσι ώστε να πραγματοποιηθεί πλήρης εξάτμιση (χρόνος ζωής σταγονιδίου ή χρόνος ξήρανσης).

Για σωματίδια πολύ μεγαλύτερα από τη μέση ελεύθερη διαδρομή ο ρυθμός εξάτμισης ελέγχεται από τον ρυθμό διάχυσης του αερίου μακριά από το σωματίδιο. Ο ρυθμός εξάτμισης σε αυτήν την περίπτωση δίνεται από τον τύπο:

$$\frac{d(d_p)}{dt} = \frac{4D_v M}{R\rho_p d_p} (\frac{p_\infty}{T_\infty} - \frac{p_d}{T_d})\varphi, \quad \gamma \iota \alpha \, d_p > \lambda$$
(3.8)

που είναι ο ίδιος με την εξίσωση (3.7). Όταν η μερική πίεση του ατμού μακριά από την επιφάνεια του σωματιδίου,  $p_{\infty}$ , είναι μικρότερη από την μερική πίεση της επιφάνειας του σωματιδίου,  $p_d$ , τότε, ο δεξιός όρος της εξίσωσης (3.8) γίνεται αρνητικός, δηλαδή το μέγεθος του σωματιδίου μειώνεται και άρα πραγματοποιείται εξάτμιση.

Λύνοντας την εξίσωση (3.8) ως προς το χρόνο, υπολογίζεται ο χρόνος ζωής σταγονιδίου:

$$t = \frac{R\rho_p d_p^2}{8D_V M (\frac{P_d}{T_d} - \frac{P_\infty}{T_\infty})}, \quad \gamma \iota \alpha \, d_p > 0.1 \, \mu m \qquad (3.9)$$

Η εξίσωση (3.9) δίνει ακριβείς εκτιμήσεις για σωματίδια μεγέθους 10 με 50 nm, διότι η διάμετρος σε αυτήν την περίπτωση δεν πέφτει κάτω από τα 0.1 μm. Υπό αυτές τις συνθήκες ο χρόνος ζωής είναι ανάλογος με το τετράγωνο της διαμέτρου του σωματιδίου.

## 3.4 Πυρηνοποίηση

Πυρηνοποίηση (nucleation) είναι η διεργασία κατά την οποία σχηματίζονται νέα σωματίδια πολύ μικρού μεγέθους, συνήθως της τάξεως του 1 nm [12]. Στη συνέχεια αυτά τα σωματίδια μεγαλώνουν μέσω συσσωμάτωσης με άλλα σωματίδια ή μέσω συμπύκνωσης αερίων πάνω σε αυτά. Η πυρηνοποίηση παίζει πρωταρχικό ρόλο σε διεργασίες όπως συμπύκνωση, κρυσταλλοποίηση, βρασμός, ψύξη και εξάχνωση. Μπορεί να συμβαίνει από την υγρή στην στερεά φάση (κρυσταλλοποίηση) ή από την υγρή στην αέρια φάση (βρασμός). Το μεγαλύτερο ενδιαφέρον όμως βρίσκεται στην πυρηνοποίση που λαμβάνει χώρα από την αέρια στην υγρή ή τη στερεή φάση.

Πυρηνοποίηση μπορεί να συμβεί παρουσία ή όχι ξένης ουσίας. Στην περίπτωση όπου σχηματισμός νέων σωματιδίων λαμβάνει χώρα από την ύπαρξη αερίου χωρίς την παρουσία αιωρούμενων σωματιδίων η πυρηνοποίηση ονομάζεται *ομογενής* (homogeneous nucleation). Σε αντίθετη περίπτωση, δηλαδή, όταν ο σχηματισμός λαμβάνει χώρα σε μία επιφάνεια όπως κάποιο ιόν ή στερεό σωματίδιο, η πυρηνοποίηση ονομάζεται *ετερογενής* (heterogeneous nucleation). Επιπλέον, η πυρηνοποίηση μπορεί να περιλαμβάνει μόνο ένα είδος χημικής ένωσης (homomolecular nucleation) ή και περισσότερες (heteromolecular nucleation). Βάση αυτών διακρίνονται τέσσερις κατηγορίες πυρηνοποίησης:

- Ομογενής ενός είδους (homogeneous-homomolecular)
- Ομογενής περισσότερων ειδών (homogeneous-heteromolecular)
- Ετερογενής ενός είδους (heterogeneous-homomolecular)
- Ετερογενής περισσότερων ειδών (heterogeneous-heteromolecular)

Σκοπός της θεωρίας της πυρηνοποίησης είναι να περιγράψει το ρυθμό και τον τρόπο με τον οποίο λαμβάνει χώρα ο σχηματισμός της νέας φάσης, δηλαδή ο ρυθμός εμφάνισης νέων πυρήνων.

# Ομογενής πυρηνοποίηση

Η ομογενής πυρηνοποίηση λαμβάνει χώρα υπό συνθήκες υπερκορεσμένης αέριας φάσης. Αυτός ο τύπος σχηματισμού είναι σπάνιος για ατμούς αλλά μπορεί να συμβεί για άλλα αέρια στην ατμόσφαιρα. Ο βαθμός κορεσμού μιας αέριας χημικής ένωσης Α στην ατμόσφαιρα σε θερμοκρασία Τ, δίνεται από τον τύπο:

$$S = \frac{p_A}{p_A^s(T)} \qquad (3.10)$$

Όπου,

S : ο βαθμός κορεσμού

 $p_{\scriptscriptstyle A}$ : η μερική πίεση του Α

 $p_A^s$ : η τάση ατμών του Α

Για S<1 η αέρια φάση είναι ακόρεστη, για S=1 η αέρια φάση είναι κορεσμένη ενώ για S>1 η αέρια φάση είναι υπερκορεσμένη. Για να λάβει χώρα πυρηνοποίηση μίας αέρια χημικής ένωσης θα πρέπει ο βαθμός κορεσμού να ξεπερνάει τη μονάδα (S>1), δηλαδή να επικρατούν συνθήκες υπερκορεσμού (αυτό δεν ισχύει για δύο αέριες χημικές ενώσεις, όπου, για να λάβει χώρα πυρηνοποίηση ο βαθμός κορεσμού της κάθε χημικής ένωσης δεν είναι απαραίτητο να ξεπερνάει τη μονάδα.

Όταν ο βαθμός κορεσμού ξεπεράσει την μονάδα υπάρχει περίσσεια σωματιδίων η συγκέντρωση των οποίων αυξάνεται μέχρι το σημείου όπου θα αρχίσουν να συγκρούονται το ένα με το άλλο. Όσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός κορεσμού τόσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση των σωματιδίων, άρα τόσο μεγαλύτερος ο ρυθμός σχηματισμού συσσωματωμάτων. Η διαδικασία αυτή είναι παρόμοια με τη διαδικασία της συσσωμάτωσης με τη διαφορά, ότι, εδώ τα συσσωματώματα μετά το πέρας ορισμένου χρόνου αρχίζουν να διαλύονται. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας όσα συσσωματώματα καταφέρουν να περάσουν ένα ορισμένο μέγεθος (κρίσιμο μέγεθος), δεν διαλύονται, αλλά μεγαλώνουν με συμπύκνωση αερίων δεδομένης θερμοκρασίας, ο απαιτούμενος βαθμός κορεσμού ώστε να συμβεί αυτό ονομάζεται κρίσιμο σημείο κορεσμού (critical saturation ratio).

Κατά το σχηματισμό φωτοχημικού νέφους ορισμένες αντιδράσεις της αέριας φάσης προωθούνται από το υπεριώδες φως και σχηματίζουν προϊόντα με χαμηλή τάση ατμών. Λόγω της χαμηλής τάσης ατμών τα προϊόντα υπάρχουν σε συνθήκες μεγάλου υπερκορεσμού και έτσι μπορούν να σχηματίσουν σωματίδια μέσω τη διαδικασίας της ομογενής πυρηνοποίησης. Όταν η αύξηση της συγκέντρωσης των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα προέρχεται από αυτόν τον μηχανισμό, ονομάζεται μετατροπή αερίου σε σωματίδιο (gas-to-particle conversion).

## Ετερογενής πυρηνοποίηση (από διαλυτούς πυρήνες συμπύκνωσης)

Η ετερογενής πυρηνοποίηση πραγματοποιείται υπό την παρουσία επιφάνειας σωματιδίων. Σε αντίθεση με την ομογενή πυρηνοποίηση, δεν απαιτούνται υψηλοί βαθμοί κορεσμού. Αποτελεί

τον πρωταρχικό μηχανισμό για τη δημιουργία νεφών στην ατμόσφαιρα. Οι επιφάνειες μπορεί να αποτελούν αδιάλυτους πυρήνες συμπύκνωσης, διαλυτούς πυρήνες συμπύκνωσης ή ιόντα. Στην περίπτωση ύπαρξης μίας ξένης μη διαλυτής επιφάνειας σε αέριο υπό συνθήκες κορεσμού δημιουργείται ένα στρώμα απορροφημένων αέριων μορίων. Εάν αυτό το στρώμα υπερβεί την κρίσιμη διάμετρο τότε θα συμπεριφερθεί ως σταγονίδιο του ίδιου μεγέθους και θα αρχίσει να μεγαλώνει με συμπύκνωση. Στην πραγματικότητα αυτή η διαδικασία είναι πολύ πιο περίπλοκή αφού εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως το μέγεθος, το σχήμα, τη χημική σύσταση, τη δομή και το φορτίο της επιφάνειας. Υπό ευνοϊκές συνθήκες, το μέγεθος του δημιουργημένου πυρήνα (κρίσιμη διάμετρος) που απαιτείται ώστε αυτό να μεγαλώσει, σε συγκεκριμένες συνθήκες κορεσμού, δίνεται από την εξίσωση του Kelvin:

$$K_{R} = \frac{p_{d}}{p_{s}} = \exp(\frac{4\gamma M}{\rho RTd^{*}}) \qquad (3.11)$$

Όπου,

K<sub>R</sub> : ο λόγος Kelvin
γ : η επιφανειακή τάση
M : το μοριακό βάρος
ρ : η πυκνότητα

d<sup>\*</sup> : η κρίσιμη διάμετρος

Στην ατμόσφαιρα υπάρχει πλήθος ιόντων. Δημιουργούνται κυρίως από την δράση της κοσμικής ακτινοβολίας και από ραδιενεργά αέρια που προέρχονται από το έδαφος. Γενικά διευκολύνουν τη διαδικασία της πυρηνοποίησης αφού απαιτούν μικρότερες τιμές κορεσμού ώστε αυτή να λάβει χώρα. Όμως, δεδομένου ότι στην ατμόσφαιρα υπάρχει μεγάλος αριθμός ουσιών που λειτουργούν ως πυρήνες συμπύκνωσης για το σχηματισμό νέων σωματιδίων, σε αρκετά μικρότερες τιμές κορεσμού, η συνεισφορά των ιόντων στο συνολικό φαινόμενο καθίσταται αμελητέα.

Η τελευταία περίπτωση αφορά στην πυρηνοποίηση βάση συμπύκνωσης σε διαλυτούς πυρήνες, που είναι και ο κυριότερος μηχανισμός. Αυτοί επιτρέπουν την αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων σε χαμηλές συνθήκες κορεσμού. Αυτό συμβαίνει γιατί οι υπάρχοντες πυρήνες καταναλώνουν την περίσσεια του ατμού, που υπάρχει λόγω των συνθηκών κορεσμού, αποτρέποντας παράλληλα να πραγματοποιηθούν άλλοι μηχανισμοί που θα λάμβαναν χώρα εξαιτίας του μεγάλου βαθμού κορεσμού. Για ένα σταγονίδιο που περιέχει διαλυτούς πυρήνες, δύο παράγοντες ελέγχουν τη μεταβολή του μεγέθους του σωματιδίου. Ο

41

πρώτος αφορά στη συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας που προκαλεί μείωση της τάσης ατμών στη επιφάνεια του σταγονιδίου τόσο περισσότερο όσο η διάμετρος αυτού μικραίνει. Αντίθετα η παράγοντας Kelvin προκαλεί αύξηση της τάσης ατμών όσο η διάμετρος μειώνεται. Το παραπάνω φαινόμενο περιγράφεται από την εξίσωση:

$$K_{R} = \frac{p_{d}}{p_{s}} = (1 + \frac{6imM_{w}}{M_{s}\rho\pi d_{p}^{3}})^{-1} \exp(\frac{4\gamma M_{w}}{\rho RTd_{p}^{*}}) \qquad (3.12)$$

Όπου,

- m : η μάζα της διαλυμένης χημικής ένωσης
- $M_s$ : το μοριακό βάρος της διαλυμένης χημικής ένωσης
- Mw: το μοριακό βάρος του διαλύτη (συνήθως νερό)
- ρ : η πυκνότητα του διαλύτη
- i : ο αριθμός των ιόντων που σχηματίζει κάθε χημική ένωση όταν διαλύεται

Η εξίσωση (3.12) ισχύει για βαθμό κορεσμού κοντά στο ένα. Ο πρώτος παράγοντας αναφέρεται στην επίδραση της διαλυμένης χημικής ένωσης ενώ ο δεύτερος στην επίδραση της εξίσωσης του Kelvin.

### Ετερογενής πυρηνοποίηση (από αδιάλυτους πυρήνες συμπύκνωσης)

Η θεωρία της ετερογενούς πυρηνοποίησης από αδιάλυτους πυρήνες συμπύκνωσης βασίζεται στην γωνία επαφής θ που δημιουργείται από την επαφή της υγρής φάσης του πυρήνα συμπύκνωσης πάνω στην ξένη επιφάνεια. Η ελεύθερη ενέργεια που απαιτείται για τον σχηματισμό της υγρής φάσης από την αντίστοιχη αέρια πάνω στην ξένη επιφάνεια είναι:

$$\Delta G = -n k T \ln S + S_{lv} \gamma_{lv} + (\gamma_{ls} - \gamma_{vs}) S_{ls} \qquad (3.13)$$

όπου, n είναι ο αριθμός των μορίων του σταγονιδίου, γ<sub>ij</sub> η επιφανειακή τάση και S<sub>ij</sub> η ειδική επιφάνεια της διεπιφάνειας που δημιουργείται ανάμεσα στις φάσεις i και j. Ο χαρακτήρας v αναφέρεται στην αέρια φάση, o l στην υγρή ενώ o s στην στερεή επιφάνεια.

Η διεπιφάνεια μεταξύ της υγρής φάσης και του στερεού υποστρώματος περιγράφεται με την βοήθεια της εξίσωσης του Young:

$$\cos\theta = m = \frac{\gamma_{vs} - \gamma_{ls}}{\gamma_{lv}}$$
(3.14)

όπου, θ είναι η γωνία επαφής μεταξύ του υγρού και του στερεού υποστρώματος.

Η κρίσιμη τιμή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs για το σχηματισμό νέων πυρήνων συμπύκνωσης δίνεται από:

$$\Delta G^* = \frac{2}{3} \pi r^{2*} \gamma_{lv} f(m, x)$$
 (3.15)

όπου, το  $f(\mathbf{m}, \mathbf{x})$  αποτελεί συνάρτηση του συνημίτονου της γωνίας επαφής, **m**, και του  $x = \frac{R_p}{r^*}$  (**R**<sub>p</sub> η ακτίνα του προϋπάρχοντος σωματιδίου και **r**<sup>\*</sup> η ακτίνα του κρίσιμου σωματιδίου που έχει δημιουργηθεί λόγω πυρηνοποίησης).

Έτσι, ο ρυθμός της πυρηνοποίησης δίνεται από:

$$J = \beta S_{lv} Z \exp(-\Delta G^* / kT)$$
(3.16)

Όπου, Z είναι ο παράγοντας Zeldovich, S<sub>Iv</sub> η ειδική επιφάνεια του υγρού εμβρύου και β ο ρυθμός πρόσκρουσης των αέριων μορίων πάνω στην επιφάνεια του σωματιδίου (#/m<sup>2</sup> s). Η πιθανότητα εμφάνισης ετερογενούς πυρηνοποίησης στην ατμόσφαιρα έχει άμεση σχέση με τις συνθήκες ενεργοποίησης του σωματιδίου και δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$P = 1 - \exp\left(-\int_{0}^{\tau} J \, dt\right) \tag{3.17}$$

Όπου, τ είναι το υπό μελέτη διάστημα του χρόνου.

#### Μηχανισμοί πυρηνοποίησης

Έχουν προταθεί τρεις μηχανισμοί πυρηνοποίησης στην ατμόσφαιρα:

- Πυρηνοποίηση που λαμβάνει χώρα με την παρουσία θειικού οξέος και νερού (binary nucleation)
- Πυρηνοποίηση που λαμβάνει χώρα και με την παρουσία τρίτου συστατικού, συνήθως αμμωνίας (ternary nucleation)
- Πυρηνοποίηση που προκαλείται από την παρουσία ιόντων (ion-induced nucleation)

Στην πρώτη περίπτωση πυρηνοποιήση λαμβάνει χώρα όταν η τάση ατμών του μείγματος θειικού οξέος-νερού ξεπεράσει την τάση ατμών κορεσμού του μίγματος θειικού οξέος και νερού. Οι ενώσεις του θείου μπορούν να βρεθούν στην ατμόσφαιρα τόσο από ανθρωπογενής όσο και από φυσικές πηγές. Το εκπεμπόμενο διοξείδιο του θείου, SO<sub>2</sub>, αντιδρά στην ατμόσφαιρα με το OH σχηματίζοντας SO<sub>3</sub> το οποίο με τη σειρά του αντιδρά με τους υδρατμούς της ατμόσφαιρας σχηματίζοντας έτσι το H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Παρόλα αυτά οι ρυθμοί της πυρηνοποιήσης που παρατηρούνται είναι μεγαλύτεροι σε σχέση με τις ποσότητες του θειικού οξέος που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα. Για αυτό το λόγο θεωρείται ότι η πυρηνοποίηση που λαμβάνει χώρα στο περιβάλλον κυριαρχείται από άλλους μηχανισμούς. Ωστόσο, αυτός ο μηχανισμός δεν παύει να είναι υψίστης σημασίας στην λειτουργία όλου του φαινόμενου.

Έτσι, λοιπόν, προτάθηκε ένας άλλος μηχανισμός που να δικαιολογεί τον ρυθμό σχηματισμού νέων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Αυτός περιλαμβάνει και την ύπαρξη αμμωνίας, NH<sub>3</sub>, στο σύστημα H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Η επιλογή της αμμωνίας έγινε με βάση το γεγονός ότι βρίσκεται σε υψηλές συγκεντρώσεις στην τροπόσφαιρα καθώς επίσης και η ικανότητα της να μειώνει την τάση ατμών του θειικού οξέος όταν αυτό βρίσκεται πάνω από διάλυμα [12].

Τέλος, έχει προταθεί και ο μηχανισμός που θεωρεί τη συμμετοχή ιόντων στο φαινόμενο της πυρηνοποίησης. Φορτισμένα σωματίδια όπως τα ιόντα αυξάνουν το ρυθμό σχηματισμού των μεγαλύτερων σωματιδίων εξαιτίας της ενισχυμένης σταθερότητας που αυτά παρουσιάζουν όπως επίσης και το ρυθμό αύξησης εξαιτίας των ηλεκτροστατικών δυνάμεων που υπάρχουν.

#### 3.5 Πυρηνοποίηση στην ατμόσφαιρα

Η αρχική μελέτη για το σχηματισμό νέων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα έγινε από τον Aitken το 1897 με μετρήσεις αριθμού σωματιδίων σκόνης και νέφους. Η πυρηνοποίηση αποτελεί φυσικό φαινόμενο της ατμόσφαιρας. Αν και είναι γνωστό από τα τέλη του 19<sup>ου</sup> πολύ μικρά βήματα έγιναν για την κατανόηση του εξαιτίας κυρίως λόγω τεχνολογικών περιορισμών. Μόνο κατά τα τελευταία 20 χρόνια αναπτύχθηκαν όργανα ικανά να μετρούν σωματίδια πολύ μικρού μεγέθους (έως και 3 nm), βοηθώντας με τον τρόπο αυτό στη καλύτερη μελέτη του φαινόμενου καθώς και στην ανάπτυξη θεωρίας που να ικανοποιεί να πειραματικά αποτελέσματα.

Γενικά, πυρηνοποίηση έχει παρατηρηθεί σε πολλές περιοχές όπως δάση, κατοικημένες περιοχές, παραθαλάσσιες περιοχές, τροπόσφαιρα ακόμη και σε ρυπασμένες αστικές περιοχές [2]. Στην Εικόνα 3.1 παρουσιάζεται μια τυπική εικόνα του φαινόμενου.

Χαρακτηριστικό του γραφήματος είναι το σχήμα μπανάνας που διακρίνεται και καταδεικνύει την ύπαρξη πυρηνοποίησης. Παρατηρείται ταυτόχρονη αύξηση στο μέγεθος και στη συγκέντρωση των σωματιδίων σε ένα χρονικό διάστημα λίγων ωρών. Κατά τη διάρκεια αυτών των φαινόμενων η συγκέντρωση των σωματιδίων αυξάνεται κατά πολύ σε σχέση με περιόδους όπου δεν παρατηρείται κάτι. Έτσι, έχει παρατηρηθεί αύξηση της συγκέντρωση των σωματιδίων από 1600 cm<sup>-3</sup> σε 52000 cm<sup>-3</sup> [4] κατά τη διάρκεια εκδήλωσης ενός φαινόμενου πυρηνοποιήσης.

44



Εικόνα 3.1: Τυπική εικόνα φαινόμενου πυρηνοποίησης [13].

Η διάρκεια τους είναι μερικές ώρες και μετά το πέρας αυτών παρατηρείται απότομη μείωση της συγκέντρωσης των σωματιδίων. Αυτό κυρίως οφείλεται σε φαινόμενα συσσωμάτωσης που λαμβάνουν χώρα.

Δύο παράγοντες μπορούν να γαρακτηρίσουν ένα φαινόμενο πυρηνοποίησης, ο ρυθμός σχηματισμού (Formation Rate, J<sub>D</sub>) και ρυθμός αύξησης του μεγέθους των σωματιδίων (Growth Rate, GR). Ο πρώτος δηλώνει τον ρυθμό με τον οποίο σχηματίζονται τα νέα σωματίδια ενώ ο δεύτερος των ρυθμό με τον οποίο αυτά αυξάνουν το μέγεθος τους. Γενικά, έχουν παρατηρηθεί μεγάλες διαφορές στις τιμές αυτών των δύο μεγεθών και αυτό κυρίως οφείλεται στο περιβάλλον όπου εκδηλώνεται ένα φαινόμενο. Έτσι, ο ρυθμός σχηματισμού για μια περιοχή στο οριακό στρώμα (boundary layer) βρίσκεται μεταξύ 0.01-10 cm<sup>-3</sup>s<sup>-1</sup> ενώ σε αστικές περιογές παρατηρούνται υψηλότερες τιμές που φτάνουν έως και 100 cm<sup>-3</sup>s<sup>-1</sup>. Ωστόσο, έχουν παρατηρεί ακόμη υψηλότερες τιμές που αγγίζουν τα  $10^5$  cm<sup>-3</sup>s<sup>-1</sup> σε παραθαλάσσιες περιοχές. Ο ρυθμός αύξησης βρίσκεται μεταξύ του εύρους 1-20 nm h<sup>-1</sup>, ενώ υπάρχουν εξαιρέσεις όπως 0.1 nm  $h^{-1}$  που έχει βρεθεί σε καθαρή πολική περιοχή αλλά και τιμές που φτάνουν ως 200 nm  $h^{-1}$  σε παραθαλάσσιες περιοχές [14]. Τυπική τιμή για ένα αστικό περιβάλλον είναι 2-20 nm  $h^{-1}$  ενώ έχουν παρατηρηθεί και τιμές ως και 18 nm  $h^{-1}$  σε πολύ ρυπασμένες αστικές περιοχές [12]. Τέλος, υπάρχουν ενδείξεις ότι τα δύο αυτά μεγέθη αποτελούν δύο διαφορετικές διεργασίες της ατμόσφαιρας και δεν είναι απαραίτητο να συσχετίζονται με τα φαινόμενα πυρηνοποίησης [15].

Για την εκδήλωση ενός φαινόμενου πυρηνοποίησης πολλοί παράγοντες παίζουν ρόλο που σχετίζονται άμεσα και με την ένταση αυτού. Έτσι, πέρα από την γεωγραφική τοποθεσία του υπό μελέτη μέρους παράγοντες όπως η ηλιοφάνεια, η χρονική στιγμή, η εποχιακή περίοδος, η υγρασία, η κατεύθυνση του ανέμου και πολλά άλλα καθορίζουν τον τρόπο εξέλιξης και το μέγεθος του φαινόμενου.

Γενικά παρατηρούνται περισσότερα φαινόμενα κατά τη διάρκεια των πιο ζεστών περιόδων όπως άνοιξη και καλοκαίρι. Σύμφωνα με τους Qian κ.α. [16], η συχνότητα των φαινόμενων κατά τη διάρκεια των χειμερινών μηνών κυμαίνεται στο 8% ενώ αυτό το ποσοστό φτάνει στο 36% κατά τους εαρινούς και καλοκαιρινούς μήνες. Αντίστοιχα σύμφωνα με τους Salma κ.α. [17], το χειμώνα η συχνότητα των φαινόμενων πυρηνοποιήσης είναι 7.3%, το φθινόπωρο και το καλοκαίρι αυξάνει στο 28-29% ενώ την άνοιξη αγγίζει το 44%.

Επιπλέον, τα περισσότερα φαινόμενα λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της ημέρας υποδεικνύοντας ότι η φωτοχημεία παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στη διεργασία [14,18] καθώς επίσης και εκπομπές που προέρχονται φυσικές και βιολογικές πηγές, που αυξάνουν την συγκέντρωση ορισμένων ουσιών που παίζουν καθοριστικό ρόλο στην δημιουργία του φαινόμενου [18]. Έτσι, η συχνότητα των φαινόμενων είναι μεγαλύτερη κατά τη διάρκεια ηλιόλουστων ημερών [19].

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 Οργανα και μεθοδοι επεξεργασιας

# 4.1 Όργανα δειγματοληψίας

Για την πραγματοποίησης της δειγματοληψίας χρησιμοποιήθηκε το όργανο SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) της εταιρίας Grimm, μοντέλο 5.401. Στην ουσία αποτελείται από δύο όργανα, ένα μέτρησης των σωματιδίων (CPC, Condensation Particle Counter) και ένα ανάλυσης αυτών (DMA, Differential Mobility Analyzer). Μετρήθηκαν σωματίδια με εύρος αεροδυναμικής διαμέτρου από 11.1 έως 1083.3 nm. Δεδομένα κατανομής του μεγέθους των σωματιδίων καθώς και η μέτρηση του αριθμού τους λαμβανόταν κάθε 406 δευτερόλεπτα ενώ το εύρος της διαμέτρου χωρίστηκε σε 44 διαστήματα.

Στην Εικόνα 4.1 παρουσιάζεται απλοποιημένα η αρχή λειτουργίας του CPC.



Εικόνα 4.1: Σχηματική αναπαράσταση CPC.

Τα αεροζόλ εισέρχονται μέσω ενός σωλήνα (A) στο όργανο εμποτισμού (C) μέσα στο οποίο υπάρχει σε υγρή μορφή n-βουτανόλη. Η βουτανόλη βρίσκεται σε διαρκή θέρμανση με αποτέλεσμα να εξατμίζεται. Το όργανο εμποτισμού βρίσκεται πάντα σε σταθερή

θερμοκρασία, στους 35°C. Στη συνέχεια το μίγμα των αεροζόλ και της εξατμισμένης αλκοόλης οδηγούνται στον συμπυκνωτή (Ε) όπου η θερμοκρασία μειώνεται στους 10 °C. Όπως δηλώνει και το όνομα του, οι ατμοί της βουτανόλης συμπυκνώνονται πάνω στα μικρότερα σωματίδια με αποτέλεσμα την αύξηση του μεγέθους αυτών έτσι ώστε να μπορέσουν να είναι ανιχνεύσιμα στον μετρητή (F) που ακολουθεί. Εδώ γίνεται μέτρηση του αριθμού των σωματιδίων και η συγκέντρωση των σωματιδίων που μπορεί να ανιχνευθεί με αυτή τη μέθοδο αγγίζει τα 10<sup>7</sup> σωματίδια/λίτρο για κάθε φορά.

Η αλκοόλη δεν προστίθεται απλά λόγω βαρύτητας αλλά εισάγεται με τέτοιο τρόπο ώστε να βρίσκεται πάντα σε υγρή μορφή. Η παραπάνω διεργασία ελέγχεται συνεχώς, ώστε να αποφευχθεί μια πιθανή πλημμύρα και άρα επαφή των υπόλοιπων οργάνων με το υγρό στοιχείο. Επιπλέον, η έξοδος του αέρα φιλτράρεται ώστε να προστατευτεί το περιβάλλον ενώ η ύπαρξη ενός δεύτερου φίλτρου δεσμεύει την ενοχλητική οσμή της αλκοόλης.

Ωστόσο, με αυτή την μέθοδο δεν παρέχεται καλός προσδιορισμός της κατανομής του μεγέθους των σωματιδίων. Έτσι, για την εύρεση της κατανομής χρησιμοποιείται το όργανο DMA.



Εικόνα 4.2: Σχηματική αναπαράσταση DMA.

Το DMA αποτελείται από δύο κυλινδρικά ηλεκτρόδια κατασκευασμένα από ανοξείδωτο χάλυβα και απομονωμένα μεταξύ τους μέσω ενός πλαστικού καλύμματος. Το κεντρικό ηλεκτρόδιο έχει εξωτερική ακτίνα 10 nm ενώ το εξωτερικό ηλεκτρόδιο έχει εσωτερική ακτίνα 20 nm. Τα δύο ηλεκτρόδια είναι διευθετημένα ομοκεντρικά. Το εξωτερικό ηλεκτρόδιο είναι συνδεδεμένο με μία πηγή ρεύματος υψηλής τάσης και είναι φορτισμένο θετικά.

Η είσοδος του αέριου δείγματος γίνεται από την κορυφή της στήλης και ακολουθεί αξονική κίνηση προς τα κάτω. Παράλληλα εισάγεται καθαρός αέρας ο οποίος διευθετεί τη ροή στο εσωτερικό του οργάνου.

Το δείγμα των αεροζόλ περνάει μέσα από ένα ηλεκτρικό πεδίο όπου φορτίζεται είτε θετικά είτε αρνητικά είτε καθόλου. Στη συνέχεια εισέρχεται στην ηλεκτροστατική στήλη όπου μπορεί να κατηγοριοποιηθεί βάση της φόρτισης που έχει αποκτήσει.

Τα σωματίδια με αρνητικό φορτίο κινούνται προς το εξωτερικό ηλεκτρόδιο ενώ τα μη φορτισμένα σωματίδια απομακρύνονται με την ροή του αέρα που βρίσκεται σε περίσσεια. Τα θετικά φορτισμένα σωματίδια μεταφέρονται κάθετα προς τα κάτω και κατευθύνονται προς το κεντρικό ηλεκτρόδιο λόγω του ηλεκτρικού πεδίου ενώ απομακρύνονται μέσω της θήκης που υπάρχει εσωτερικά στη συσκευή.

# 4.2 Μοντέλο AMANpdsd

Για την εκτίμηση της δομής των μετρούμενων αιωρούμενων σωματιδίων χρησιμοποιήθηκε ένας αλγόριθμος, ο αλγόριθμος AMANpdsd [20]. Το μοντέλο δημιουργήθηκε λόγω της ανάγκης συγχώνευσης των δεδομένων της κατανομής μεγέθους σωματιδίων από πολλαπλά όργανα σε μια κατανομή μεγέθους σωματιδίων και στη συνέχεια της εύρεσης των χαρακτηριστικών της ενιαίας κατανομής. Επειδή στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε μόνο ένα όργανο (SMPS), ο αλγόριθμος χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της γεωμετρικής μέσης διαμέτρου (GMD), της γεωμετρικής των σωματιδίων.

Τα βασικά χαρακτηριστικά του μοντέλου AMANpsd είναι:

- Ο αλγόριθμος συνδυάζει τα δεδομένα από διαφορετικά όργανα που μετράνε σε διαφορετική κλίμακα μεγέθους σωματιδίων και επιπλέον μπορεί να βασίζονται σε διαφορετικές αρχές μέτρησης.
- Ο αλγόριθμος υποθέτει ότι η κατανομή των αιωρούμενων σωματιδίων είναι κανονική.

- Ο αλγόριθμος επιτρέπει την εξαγωγή των αποτελεσμάτων σε μικρό χρονικό διάστημα και παρέχει τη δυνατότητα άμεσης προβολής των αποτελεσμάτων.
- Για τη λειτουργία του αλγορίθμου δεν υπάρχουν απαιτήσεις υψηλής υπολογιστικής ισχύος.
- Ο αλγόριθμος υπολογίζει τις παραμέτρους (βασιζόμενος στα φυσικά χαρακτηριστικά των σωματιδίων) που περιγράφουν την συγχωνευμένη τελική κατανομή.

Για να ξεκινήσει η επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων απαιτείται η εισαγωγή κάποιων παραμέτρων από το χρήστη και πιο συγκεκριμένα το μέγιστο αριθμό κορυφών σε κάθε κατανομή, την πυκνότητα των σωματιδίων, το συντελεστή σχήματος των σωματιδίων και το είδος των οργάνων που χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις. Ο μέγιστος αριθμός των κορυφών εξαρτάται από το χώρο των μετρήσεων (εσωτερικός ή εξωτερικός χώρος, αστική ή βιομηχανική περιοχή).

Η περιγραφή του φάσματος μεγεθών των αιωρούμενων σωματιδίων γίνεται με το μοντέλο πολλαπλών λογαριθμικών κατανομών και εκφράζεται μαθηματικά από τη σχέση:

$$\frac{dN}{d\log D_p} = \sum_{i=1}^{n} \frac{N_i}{\sqrt{2\pi}\log\sigma_{g,i}} \exp[-\frac{(\log D_p - \log \overline{D_{pg,i}})^2}{(2\log^2\sigma_{g,i})}] \quad (4.1)$$

Όπου,

n : είναι ο αριθμός των κορυφών,

 $N_i$ : η συγκέντρωση αριθμού σωματιδίων σε κάθε κορυφή,

 $D_p$ : η διάμετρος του σωματιδίου,

 $D_{pg,i}$ : η γεωμετρική μέση διάμετρος κάθε κορυφής (GMD),

 $\sigma_{g,i}$ : γεωμετρική μέση τυπική απόκλιση κάθε κορυφής (GSD),

Το μοντέλο πολλαπλών λογαριθμικών κατανομών χρησιμοποιείται για τη προσαρμογή των αρχικών πειραματικών δεδομένων κάνοντας χρήση μιας μεθόδου ελαχιστοποίησης υπό περιορισμούς (μέθοδος Nelder-Mead). Οι αρχικές συνθήκες μεταβάλλονται εντός των οριακών συνθηκών μέχρι να υπάρξει ικανοποιητική συμφωνία ανάμεσα στα αποτελέσματα του μοντέλου και στην πειραματικές τιμές. Στη συνέχεια πραγματοποιείται έλεγχος των παραμέτρων που αποκτήθηκαν κατά τη διαδικασία ελαχιστοποίησης. Εάν οι παράμετροι δεν ανταποκρίνονται σε συγκεκριμένα φυσικά κριτήρια, η διαδικασία ελαχιστοποίησης ξεκινάει από την αρχή παίρνοντας τις παραμέτρους από τον προηγούμενο κύκλο ελαχιστοποίησης ως νέες αρχικές συνθήκες.

## 4.3 Μετεωρολογικά δεδομένα και τοποθεσία

Παράλληλα με τις μετρήσεις των σωματιδίων λαμβανόντουσαν και τα μετεωρολογικά δεδομένα της περιοχής. Τα όργανα πραγματοποιούσαν συνεχής μετρήσεις των βασικότερων μετεωρολογικών παραμέτρων όπως θερμοκρασία, πίεση, σχετική υγρασία, ταχύτητα και διεύθυνση ανέμου, ηλιακή ακτινοβολία. Πιο συγκεκριμένα, το χρησιμοποιούμενο θερμόμετρο ανήκει στην κατηγορία των ηλεκτρικών θερμομέτρων με θερμοαντιστάσεις όπου η μέτρηση της θερμοκρασίας βασίζεται στην αλλαγή της ηλεκτρικής αντίστασης που εμφανίζει το υπάρχον μέταλλο (χαλκός, νικέλιο, μόλυβδος, λευκόχρυσος). Η μέτρηση της υγρασίας γίνεται από το υγρόμετρο και βασίζεται στην μεθοδολογία των αντιστάσεων. Για τη μέτρηση της ταχύτητας και της διεύθυνσης του ανέμου χρησιμοποιήθηκε ανεμόμετρο κυπέλλου και έλικας αντίστοιχα. Η αρχή λειτουργίας των ανεμόμετρων κυπέλλων και όλο το σύστημα περιστρέφεται με ταχύτητα ανάλογη της ταχύτητας του ανέμου. Στα ανεμόμετρα έλικας η αρχή λειτουργίας είναι η ίδια με τη διαφορά ότι το περιστρεφόμενο τμήμα είναι μία μικρή προπέλα ή έλικα.

Η συλλογή των δεδομένων (μετρήσεις σωματιδίων και μετεωρολογικά δεδομένα) έλαβε χώρα στο σταθμό του Ακρωτηρίου, στη μετεωρολογική μονάδα παρακολούθησης (35°31'48"N, 24°03'36"E), που βρίσκεται στο χώρο του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η περιοχή μπορεί να χαρακτηριστεί ως συνδυασμός αστικής και ημι-αγροτικής περιοχής. Είναι παραθαλάσσια και βρίσκεται σε απόστασή 2 χιλιομέτρων προς τα βορειοδυτικά, 3.3 χιλιόμετρα προς τα νότια και 11.5 χιλιόμετρα προς τα ανατολικά από τη θάλασσα. Επιπλέον, βρίσκεται σε ύψος 137 μέτρα από την επιφάνεια της θάλασσας και απέχει από την πόλη των Χανίων περίπου 5 χιλιόμετρα από την νοτιοδυτική πλευρά. Η περιοχή χαρακτηρίζεται από περίπλοκη τοπογραφία αφού συνδυάζει επίπεδη επιφάνεια στην κοντινή περιοχή γύρω από τον σταθμό, τραχιά βραχώδη επιφάνεια σε λίγο μεγαλύτερη απόσταση ενώ στα νοτιοανατολικά και σε μικρή απόσταση βρίσκεται ένα μικρό φαράγγι. Τέλος, η περιοχή επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τους ισχυρούς ανέμους, την έντονη ηλιοφάνεια και τις υψηλές σε υγρασία περιόδους.

51

## 4.4 Μοντέλο τροχιάς

Χρησιμοποιώντας το μοντέλο HYSPLIT4 (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) που αναπτύχθηκε από το Εργαστήριο Αέριων Πόρων (Air Resources Laboratory) του NOOA (National Oceanic and Atmospheric Administration) λήφθηκαν οι τροχιές (backtrajectories) των αέριων μαζών. Οι τρισδιάστατες τροχιές υπολογίστηκαν για συντεταγμένες 35.53N και 24.06E που ανήκουν στο μετεωρολογικό σταθμό του πολυτεχνείου και για ώρα 12 UTC (Coordinated Universal Time). Η διάρκεια των τροχιών ήταν 120 ώρες (5 μέρες).

#### 4.5 Υπολογισμός ρυθμού αύξησης (GR) και ρυθμού σχηματισμού σωματιδίων ( $J_D$ )

Ο ρυθμός αύξησης GR (Growth Rate) αναφέρεται στον ρυθμό αύξησης του μεγέθους των σωματιδίων με το χρόνο και εκφράζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$GR = \frac{\Delta D_P}{\Delta t} \tag{4.2}$$

Όπου  $\Delta \overline{D_p}$  είναι η μεταβολή στη διάμετρο των σωματιδίων από  $D_p$  ως  $D_{p,max}$  κατά τη διάρκεια της πυρηνοποίησης και Δt ο χρόνος αυτής. Για τον υπολογισμού του ρυθμού αύξησης εξετάστηκε κάθε χρονικό διάστημα της κατανομής των σωματιδίων για τη δεδομένη χρονική περίοδο. Βρέθηκε ότι κάποιες κατανομές παρουσιάζουν ένα ελάχιστο σε μια συγκεκριμένη διάμετρο κάτω από τα 100 nm. Θεωρήθηκε ότι το σύνολο των σωματιδίων που βρίσκονται κάτω από αυτήν την διάμετρο μετέχουν στο φαινόμενο της πυρηνοποιήσης [17]. Για τις κατανομές στις οποίες δεν υπήρχε ελάχιστο κάτω από τα 100 nm θεωρήθηκε ότι ο αριθμός των σωματιδίων που μετέχουν στο φαινόμενο βρίσκεται αμέσως μετά το μέγιστο της καμπύλης. Έτσι, υπολογίστηκε η μέση διάμετρος, για το σύνολο των σωματιδίων που συμμετέχουν, βάση της εξίσωσης:

$$\overline{D_p} = \frac{\sum_{i=1}^{k} N_k D_k}{N_i} \qquad (4.3)$$

Όπου, k είναι ο αριθμός των διαμέτρων της κατανομής κάτω από το καθορισμένο όριο (ξεχωριστό για την κάθε περίπτωση), N<sub>k</sub> είναι ο αριθμός των σωματιδίων που ανήκουν στη διάμετρο D<sub>k</sub> και N<sub>t</sub> είναι ο συνολικός αριθμός των σωματιδίων που ανήκουν στο διάστημα ως D<sub>k</sub>, όπως συζητήθηκε προηγουμένως. Ενώ, ο  $\overline{D_p}$  υπολογίστηκε για κάθε χρονικό διάστημα

της κατανομής για τον υπολογισμό του GR απαιτούνται μόνο δύο τιμές η αρχική και η τελική.

Ο υπολογισμός του ρυθμού σχηματισμού είναι πολύ πιο εύκολος. Αυτός αναφέρεται στον ρυθμό αύξησης του αριθμού των σωματιδίων με το χρόνο και δίνεται από τον τύπο:

$$J_D = \frac{\Delta N}{\Delta t} \tag{4.4}$$

Όπου, N είναι ο αριθμός των σωματιδίων σε συγκεκριμένο χρονικό διάστημα και Δt είναι το χρονικό διάστημα. Ο ρυθμός σχηματισμού υπολογίστηκε για κάθε χρονικό διάστημα της κατανομής ενώ για το συνολικό ρυθμό σχηματισμού  $J_D$  υπολογίστηκε το άθροισμα των επιμέρους αριθμών σχηματισμού.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία ατμοσφαιρικών σωματιδίων διάρκειας ενός χρόνου (Ιούνιος 2009-Μάιος 2010). Μετρήθηκαν σωματίδια με διαμέτρους από 11.1 nm έως 1083.3 nm. Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων καθώς και η ανάλυση αυτών. Παράλληλα έγινε μια προσπάθεια χαρακτηρισμού των βασικότερων μεγεθών αλλά και των φαινόμενων σχηματισμού νέων σωματιδίων που έλαβαν χώρα.

# 5.1 Συγκέντρωση αεροζόλ στην ατμόσφαιρα

Η μέση συγκέντρωση του αριθμού των σωματιδίων για όλη την περίοδο της δειγματοληψίας και στο εύρος των διαμέτρων 11.1-1083.3 nm ήταν 583±362 σωματίδια/cm<sup>3</sup>. Η υψηλότερη τιμή άγγιξε τα 6148 σωματίδια ανά cm<sup>3</sup> στις 22/11/2009. Η μέση συγκέντρωση του αριθμού των σωματιδίων, εκφρασμένη σε dN/dlogD<sub>p</sub>, για την ίδια περίοδο βρέθηκε ίση με 12799±7671 #/cm<sup>3</sup>. Αυτή η τιμή αναφέρεται σε εύρος διαμέτρων 13.2-930.5 nm λόγω της αναγωγής που πραγματοποιείται κατά την εφαρμογή του κώδικα (AMANpdsd).

Επιπλέον, έγινε διαχωρισμός των σωματιδίων βάση της περιόδου δειγματοληψίας. Έτσι, δημιουργήθηκαν τέσσερις κατηγορίες μία για κάθε εποχή του χρόνου. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται συγκεντρωμένα η μέση συγκέντρωση των σωματιδίων καθώς και η μέση τιμή της θερμοκρασίας και της υγρασίας ανά εποχή.

Περίοδος δειγματοληψίας	Συγκέντρωση (σωματίδια/cm <sup>3</sup> )	T (°C)	RH (%)	
Καλοκαίρι 2009	543 ± 195	26	58	
Φθινόπωρο 2009	$588 \pm 416$	18	72	
Χειμώνας 2010	$584\pm548$	11	75	
Άνοιξη 2010	$611 \pm 326$	19	64	

Πίνακας 5.1: Μέση συγκέντρωση σωματιδίων και τυπική απόκλιση, μέση θερμοκρασία και υγρασία ανά εποχή του έτους.

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε για 34 μέρες το καλοκαίρι, 39 μέρες το φθινόπωρο, 10 μέρες το χειμώνα και 47 μέρες την άνοιξη. Συνολικά συλλέχθηκαν δεδομένα από 130 μέρες του έτους (36%).

Υψηλότερη τιμή συγκέντρωσης παρατηρείται την άνοιξη με 611±326 σωματίδια/cm<sup>3</sup> ενώ ακολουθούν το φθινόπωρο και ο χειμώνας με σχεδόν ίσες συγκεντρώσεις και τέλος το καλοκαίρι. Οι υψηλές συγκεντρώσεις που παρουσιάζονται την άνοιξη οφείλονται κυρίως στις αυξημένες εκπομπές πτητικών οργανικών ενώσεων από τα φυτά. Αυτό, σε συνδυασμό με τη φωτοχημική διάσπαση των ουσιών που λαμβάνει χώρα στην ατμόσφαιρα λόγω της ακτινοβολίας οδηγεί στην αύξηση της συγκέντρωσης των αεροζόλ.

Όπως αναμενόταν μεγαλύτερες θερμοκρασίες παρουσιάζονται τους καλοκαιρινούς μήνες ενώ χαμηλότερες τους χειμερινούς. Το αντίθετο ισχύει για την υγρασία όπου η υψηλότερες τιμές εμφανίζονται κατά τη διάρκεια των χειμερινών μηνών, όπου οι βροχοπτώσεις είναι περισσότερες.

Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζεται η συγκέντρωση των αεροζόλ ανά μήνα για την περίοδο της δειγματοληψίας.



Διάγραμμα 5.1: Μέση συγκέντρωση και τυπική απόκλιση σωματιδίων ανά μήνα για την περίοδο δειγματοληψίας.

Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 6, του μήνες Σεπτέμβριος 2009, Δεκέμβριος 2009 και Μάρτιος 2010 δεν υπάρχουν δεδομένα. Αυτό οφείλεται σε προβλήματα του οργάνου που παρουσιάστηκαν στις συγκεκριμένες περιόδους με αποτέλεσμα να μην πραγματοποιηθεί δειγματοληψία. Οι τέσσερις μήνες με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις είναι κατά φθίνουσα

σειρά Νοέμβριος 2009, Απρίλιος 2010, Ιανουάριος 2010 και Μάιος 2010. Οι μέσες συγκεντρώσεις είναι αντίστοιχα  $672\pm476$ ,  $621\pm310$ ,  $612\pm513$  και  $602\pm341$  σωματίδια/cm<sup>3</sup>. Από την συνδυασμένη μελέτη του Πίνακα 5.1 και του Διαγράμματος 5.1 παρατηρείται ότι οι γειμερινοί μήνες εμφανίζουν μεγάλες διαφορές στη συγκέντρωση των αεροζόλ από μήνα σε μήνα καθώς και μεγάλες τιμές τυπικής απόκλισης. Αυτό συμβαίνει κυρίως λόγω των έντονων και με μικρή χρονική διάρκεια αυξημένων τοπικών συγκεντρώσεων που παρατηρήθηκαν αυτό το διάστημα. Αντίθετα, κατά τους καλοκαιρινούς μήνες οι διαφορές στη συγκέντρωση μεταξύ των μηνών ήταν αρκετά πιο μικρές, όπως και η τυπική απόκλιση για κάθε μήνα. Εδώ δεν παρατηρούνται αυξημένες τοπικές συγκεντρώσεις όπως στην προηγούμενη περίοδο. Έτσι, το γεγονός ότι ο Νοέμβριος 2009 παρουσιάζει τη μεγαλύτερη τιμή της συγκέντρωσης δεν έρχεται σε αντίφασή με το γεγονός ότι η άνοιξη παρουσιάζει τη μεγαλύτερη μέση συγκέντρωση σωματιδίων. Η υψηλή τιμή του Νοεμβρίου (672  $\pm$  476 σωματίδια/cm<sup>3</sup>) σε συνδυασμό με τη χαμηλή τιμή του Οκτωβρίου (465  $\pm$  262 σωματίδια/cm<sup>3</sup>) δίνει την τελική τιμή του φθινοπώρου (588  $\pm$  416 σωματίδια/cm<sup>3</sup>) ενώ ο συνδυασμός των υψηλών τιμών του Aπριλίου ( $621 \pm 310$  σωματίδια/cm<sup>3</sup>) και του Μαΐου ( $602 \pm 341$  σωματίδια/cm<sup>3</sup>) δίνουν την τελική τιμή της άνοιξης (611  $\pm$  326 σωματίδια ανά cm<sup>3</sup>).

### 5.2 Σύγκριση συγκέντρωσης σωματιδίων βάση μεγέθους διαμέτρου

Σωματίδια διαφορετικού μεγέθους παρουσιάζουν και διαφορετική συγκέντρωση στην ατμόσφαιρα. Συνήθως, όσο μεγαλώνει η διάμετρος των σωματιδίων τόσο μικραίνει ο αριθμός αυτών στην ατμόσφαιρα (Διάγραμμα 2.5). Σε αυτήν την παράγραφο θα γίνει μελέτη αυτού του φαινόμενου. Πιο συγκεκριμένα, θα γίνει σύγκριση της συγκέντρωσης του αριθμού των σωματιδίων (number concentration) για τις δύο περιοχές που καλύπτουν το φάσμα των μετρούμενων σωματιδίων (11.1-1083.3 nm) : της περιοχής Aitken (11.1-101.1 nm) και της περιοχής συσσώρευσης (111.9-1083.3 nm).

Στο Διάγραμμα 5.2 παρουσιάζεται η χρονοσειρά για την περίοδο της άνοιξης. Σε αυτήν συγκρίνονται τα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από 101.1 nm (κόκκινη γραμμή), τα σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη από 101.1 nm (μπλε γραμμή) και το σύνολο των σωματιδίων (μαύρη γραμμή) κάθε χρονικής στιγμής της δειγματοληψίας. Οι μονάδες τις συγκέντρωσης είναι εκφρασμένες σε dN/dlogD<sub>p</sub>. Παρατηρείται ότι το κλάσμα των σωματιδίων με μεγάλο μέγεθος (περιοχή συσσώρευσης) βρίσκεται πάντα σε μικρότερη συγκέντρωση σε σχέση με το κλάσμα των σωματιδίων με μικρό μέγεθος (περιοχή Αitken). Οι

χρονοσειρές για τις υπόλοιπες περιόδους (καλοκαίρι, φθινόπωρο, χειμώνας) εμφανίζουν τα ίδια χαρακτηριστικά και για το λόγω αυτό παρατίθενται στο παράρτημα.



Διάγραμμα 5.2: Σύγκριση στιγμιαίας συγκέντρωσης για το σύνολο των σωματιδίων, για σωματίδια <101.1 nm και σωματίδια > 101.1 την περίοδο της άνοιξης.

Παρακάτω (Διάγραμμα 5.3) γίνεται η ίδια σύγκριση με τη διαφορά ότι οι τιμές αναφέρονται στις μέσες συγκεντρώσεις για κάθε κλάσμα και ανά εποχή δειγματοληψίας. Όπως ήταν αναμενόμενο το κλάσμα των μικρών σωματιδίων (11.1-101.1 nm) βρίσκεται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση σε σχέση με το κλάσμα των μεγάλων σωματιδίων. Έτσι, για την περιοχή Aitken οι μέσες συγκεντρώσεις κυμαίνονται από 291 σωματίδια/cm<sup>3</sup> (καλοκαίρι 2009) μέχρι 462 σωματίδια/cm<sup>3</sup> (χειμώνας 2010), ενώ, για την περιοχή της συσσώρευσης παρατηρείται χαμηλότερη μέση συγκέντρωση 111 σωματίδια/cm<sup>3</sup> (χειμώνας 2010) και υψηλότερη 252 σωματίδια/cm<sup>3</sup> (καλοκαίρι 2010).

Όπως σχολιάστηκε στην προηγούμενη παράγραφο ο χειμώνας παρουσιάζει τη μεγαλύτερη μέση συγκέντρωση στην περιοχή των μικρών σωματιδίων και τη μικρότερη στην περιοχή των μεγάλων σωματιδίων λόγω των αυξημένων τοπικών συγκεντρώσεων που παρατηρήθηκαν αυτήν την εποχή. Στην Εικόνα 5.1 παρουσιάζεται ένα τέτοιο φαινόμενο. Ενώ δεν παρατηρείται κάποιο επεισόδιο πυρηνοποίησης, ωστόσο, υπάρχει έντονη διακύμανση στη συγκέντρωση των σωματιδίων και με ψηλές τιμές αυτής (κόκκινο χρώμα).



Διάγραμμα 5.3: Μέση συγκέντρωση σωματιδίων για την περιοχή Aitken (11.1-101.1 nm) και την περιοχή συσσώρευσης (111.9-1083.3 nm) για κάθε περίοδο δειγματοληψίας.

Υπολογίζοντας το ποσοστό των σωματιδίων που βρίσκονται κάτω από διάμετρο 101.1 nm για το συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, βρίσκεται ότι αυτό αγγίζει το 80%. Έτσι, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η ύπαρξη ή όχι πυρηνοποίησης δεν επηρεάζει την κατανομή των σωματιδίων ως προς το μέγεθος στην ατμόσφαιρα.



Εικόνα 5.1: Συγκέντρωση σωματιδίων για χρονικό διάστημα 5 ημερών την περίοδο του χειμώνα.

Αυτές οι απότομες αυξομειώσεις της συγκέντρωσης των ατμοσφαιρικών αεροζόλ μπορούν να εξηγηθούν μέσω της φωτοχημικής διάσπασης που λαμβάνει χώρα λόγω της ηλιακής ακτινοβολίας [16,19].

Για την καλύτερη σύγκριση των δύο κλασμάτων απομονώθηκαν δύο μικρές σε χρονική διάρκεια περιοχές κατά την περίοδο του φθινοπώρου. Αυτές παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 5.4 και 5.5.



Διάγραμμα 5.4: Σύγκριση περιοχής Aitken και περιοχής συσσώρευσης στις 9 Οκτωβρίου 2009.



Διάγραμμα 5.5: Σύγκριση περιοχής Aitken και περιοχής συσσώρευσης στις 12 Οκτωβρίου 2009.

Στο Διάγραμμα 5.4 παρουσιάζεται η στιγμιαία συγκέντρωση των μεγάλων και των μικρών σωματιδίων για ένα χρονικό διάστημα 24 ωρών στις 09/10/2009. Τα λεπτόκοκκα σωματίδια (11.1-101.1 nm) βρίσκονται διαρκώς σε υψηλότερη συγκέντρωση σε σχέση με τα χονδρόκοκκα σωματίδια (111.9-1083.3 nm). Κατά μέσο όρο παρατηρήθηκε αύξηση της στιγμιαίας συγκέντρωσης κατά 33%.

Αντίστοιχα το Διάγραμμα 5.5 αναφέρεται στη στιγμιαία συγκέντρωση των σωματιδίων για ένα χρονικό διάστημα 20 ωρών στις 12/10/2009. Και εδώ τα λεπτόκοκκά σωματίδια βρίσκονται συνεχώς σε υψηλότερη συγκέντρωση σε σχέση με τα χονδρόκοκκα κατά μέσο όρο 78%.

# 5.3 Σύγκριση κατανομής σωματιδίων βάση της ημέρας της εβδομάδας

Σε αυτήν την παράγραφο θα γίνει προσπάθεια σύγκρισης της κατανομής σωματιδίων βάση της ημέρας της εβδομάδας. Διακρίνονται δύο κατηγορίες, αυτή των ημερών του σαββατοκύριακου και αυτή των καθημερινών ημερών.

Στο Διάγραμμα 5.6 παρουσιάζονται οι κατανομές των σωματιδίων για τις δύο παραπάνω κατηγορίες καθώς και το σύνολο αυτών. Επιπλέον, έγινε διαχωρισμός αναλόγως την περίοδο δειγματοληψίας. Έτσι, στο Διάγραμμα 5.6 παρουσιάζονται τέσσερις εικόνες, μία για κάθε εποχή του χρόνου. Οι τιμές αναφέρονται στη μέση συγκέντρωση των σωματιδίων για όλο το εύρος των δεδομένων κάθε καμπύλης ενώ δίνονται σε μονάδες dN/dlogD<sub>p</sub>.

Κύριο χαρακτηριστικό του Διαγράμματος 5.6 είναι η μορφή των καμπύλων. Αυτές παρουσιάζουν μία μόνο κορυφή κοντά στα 100 nm γεγονός που υποδεικνύει ότι η περιοχή μελέτης (περιοχή Ακρωτηρίου) πρόκειται για μία περιοχή που επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τις ρυπασμένες αέριες μάζες που προκαλούνται από ανθρωπογενείς πηγές [5]. Για το φθινόπωρο το μέγιστο της καμπύλης για τη συνολική συγκέντρωση (τετράγωνες κουκίδες) βρίσκεται στα 75.1 nm ενώ η αντίστοιχη διάμετρος για το χειμώνα είναι 68.2 nm. Για την άνοιξη και το καλοκαίρι η κορυφή της καμπύλης συμπίπτει στο ίδιο νούμερο, στα 101.1 nm. Επιπλέον, η μέση συνολική συγκέντρωση αυξάνεται κατά τους καλοκαιρινούς μήνες έως και 76% σε σχέση με τους χειμερινούς.



Διάγραμμα 5.6: Κατανομές σωματιδίων με βάση την ημέρα της εβδομάδας και ανά εποχή δειγματοληψίας.

Επίσης, παρατηρείται ότι τους χειμερινούς μήνες, δηλαδή, το φθινόπωρο και το χειμώνα οι συγκεντρώσεις των σωματιδίων κατά τη διάρκεια του σαββατοκύριακου έχουν τις υψηλότερες τιμές ενώ οι καθημερινές τις χαμηλότερες. Αυτό το φαινόμενο δεν παρατηρείται τους καλοκαιρινούς μήνες (άνοιξη και καλοκαίρι), όπου, οι συγκεντρώσεις των σαββατοκύριακων παραμένουν σχεδόν στα ίδια επίπεδα σε αντίθεση με τις συγκεντρώσεις των καθημερινών ημερών που παρουσιάζουν αξιόλογη αύξηση. Έτσι, κατά αυτές τις περιόδους έχουμε μετατόπιση αυτών καμπύλων προς τα επάνω με παράλληλη αύξηση της συνολικής συγκέντρωσης.

Συμπερασματικά, η μετατόπιση του μέγιστου της καμπύλης από τους χειμερινούς μήνες στους καλοκαιρινούς σε μεγαλύτερες διαμέτρους με παράλληλη αύξηση της μέσης συγκέντρωσης τόσο για το σύνολο των ημερών όσο και για τις καθημερινές οφείλεται στην αύξηση των εκπομπών κατά αυτήν την περίοδο. Οι εκπομπές πιθανών να προέρχονται είτε από ανθρωπογενής πηγές είτε από βιολογικές πηγές.

#### 5.4 Προέλευση αέριων μαζών

Για όλες της μέρες της δειγματοληψίας χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο HYSPLIT ώστε να βρεθεί η προέλευση των αέριων μαζών. Στη συνέχεια έγινε επεξεργασία της περιοχής από όπου προέρχεται ο αέρας με την ημερήσια συγκέντρωση των αεροζόλ. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο ακόλουθο διάγραμμα:



Διάγραμμα 5.7: Ημερήσια συγκέντρωση σωματιδίων (cm<sup>-3</sup>) και προέλευση αέριων μαζών για κάθε εποχή της δειγματοληψίας.

Με μία γρήγορη ματιά του Διαγράμματος 5.7 διακρίνεται ότι η πλειοψηφία των αέριων μαζών κατά τη διάρκεια του ενός χρόνου της δειγματοληψίας προήλθαν από τα βορειοδυτικά. Αναλυτικότερα, για το σύνολο των ημερών οι αέριες μάζες προέρχονται από το πρώτο τεταρτημόριο κατά 22%, από το δεύτερο κατά 1%, από το τρίτο κατά 5% ενώ από το τέταρτο τεταρτημόριο κατά 72%. Γενικά, οι αέριες μάζες φτάνουν με μεγαλύτερη συχνότητα από βόρειες περιοχές. Έτσι, κατά 94% προέρχονται από το βορά (1° και 4° τεταρτημόριο) ενώ κατά 6% από το νότο (2° και 3° τεταρτημόριο). Αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με παρόμοια ανάλυση που έγινε από τους Lazaridis κ.α. [7] και Guerzoni κ.α. [25].

Η υψηλότερη μέση ημερήσια συγκέντρωση που μετρήθηκε ήταν 1348 σωματίδια/cm<sup>3</sup> την περίοδο την άνοιξης και προέρχεται από τα δυτικά. Όταν οι αέριες μάζες φτάνουν στο τόπο

μέτρησης από δυτικές (N) - βορειοδυτικές (NW) περιοχές εμφανίζουν και τις υψηλότερες συγκεντρώσεις. Αυτό είναι λογικό, αφού ο αέρας περνάει πάνω από τις βόρειες χώρες τις Αφρικής, όπου βρίσκονται συγκεντρωμένες αρκετές πόλεις (Εικόνα 5.2). Το ίδιο συμβαίνει όταν ο αέρας διανύει όλη την βορειοδυτική πλευρά της Ευρώπης, περνώντας πάνω από πλήθος μεγάλων πόλεων, μέχρι να φτάσει στην περιοχή της Κρήτης (Εικόνα 5.3). Με αυτόν τον τρόπο γίνεται μεταφορά των αέριων σωματιδίων που βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις από τα δυτικά προς τα ανατολικά. Μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις πάνω από 1000 σωματίδια/cm<sup>3</sup> παρατηρήθηκαν μόνο όταν ο αέρας προερχόταν από αυτές τις περιοχές.



Εικόνα 5.2: Τροχιά μοντέλου HYSPLIT στις Εικόνα 5.3: Τροχιά μοντέλου HYSPLIT στις 09/05/2010. 05/02/2010.

Αξίζει να σημειωθεί, ότι, παρόλο που το πλήθος των αέριων μαζών προέρχονται από το τέταρτο τεταρτημόριο και οι υψηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται σε αυτό, ωστόσο, συγκεντρώσεις σε υψηλά επίπεδα παρατηρήθηκαν και στην περίπτωση όπου ο αέρας προέρχεται από βορειοανατολικές (ΝΕ) περιοχές. Σε αυτήν την περίπτωση, οι αέριες μάζες περνάνε πάνω από χώρες της ανατολικής Ευρώπης (Εικόνα 5.4). Η μέση ημερήσια συγκέντρωση κυμαίνεται μεταξύ 400-1000 σωματίδια/cm<sup>3</sup> με υψηλότερη τιμή 975 σωματίδια/cm<sup>3</sup> την περίοδο του φθινοπώρου.

Τέλος, οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται από αέριες μάζες που προέρχονται από νοτιοανατολικές (SE) και νοτιοδυτικές (SW) περιοχές. Η μέση ημερήσια συγκέντρωση

κυμαίνεται μεταξύ 100-800 σωματίδια/cm<sup>3</sup> με υψηλότερη τιμή 742 σωματίδια/cm<sup>3</sup> την περίοδο της άνοιξης.

Συμπερασματικά, τη μεγαλύτερη επιρροή στη συγκέντρωση των σωματιδίων που φτάνουν στην Κρήτη έχουν οι αέριες μάζες που προέρχονται από τις Ευρωπαϊκές χώρες. Ενώ τη χαμηλότερη οι αέριες μάζες που προέρχονται από την Αφρική [5,26].



Εικόνα 5.4: Τροχιά μοντέλου HYSPLIT στις Εικόνα 5.5: Τροχιά μοντέλου HYSPLIT στις 20/07/2010. 01/07/2010.

Επιπλέον, εξετάστηκαν δύο περίοδοι ώστε να μελετηθεί η διαφορά στη συγκέντρωση των ατμοσφαιρικών σωματιδίων από τον τόπο προέλευσης. Συγκεκριμένα, έγινε διάκριση των σωματιδίων που έχουν θαλάσσια προέλευση και των σωματιδίων που έχουν ηπειρωτική προέλευση. Η πρώτη περίοδος είναι 23-26 Ιουνίου 2009 και 1-6 Ιουλίου 2009 όπου οι αέριες μάζες προέρχονται από τη θάλασσα (Εικόνα 5.5) και η δεύτερη περίοδος είναι 14-22 Ιουλίου 2009 όπου οι αέριες μάζες προέρχονται από το εσωτερικό της ανατολικής Ευρώπης (Εικόνα 5.4).

Στην πρώτη περίοδο τα σωματίδια φτάνουν στην περιοχή της Κρήτης από βορειοδυτικές διευθύνσεις σε χαμηλά ύψη και καλύπτουν κυρίως θαλάσσιες περιοχές. Η συγκέντρωση αυτών βρίσκεται στο εύρος 7200-11600 cm<sup>-3</sup> με μέση τιμή 8984±1488 cm<sup>-3</sup> (dN/dlogD<sub>p</sub>). Αντίθετα στη δεύτερη περίοδο τα σωματίδια προέρχονται από ηπειρωτικές περιοχές της ανατολικής Ευρώπης σε ψηλά ύψη και η συγκέντρωση τους κυμαίνεται μεταξύ 10600-20800

 $cm^{-3}$  με μέση τιμή 15792±3078  $cm^{-3}$  (dN/dlogD<sub>p</sub>). Αυτό έρχεται συμφωνία με άλλες μελέτες όπου οι συγκεντρώσεις των σωματιδίων κυμαίνονται σε χαμηλότερα επίπεδα όταν προέρχονται από θαλάσσιες περιοχές [5,26].

Η κατανομή των σωματιδίων για τις δύο περιόδους δίνεται στο διάγραμμα 5.8.



Διάγραμμα 5.8: Κατανομή συγκέντρωσης σωματιδίων για τις δύο περιόδους.

Όπως παρατηρείται και οι δύο καμπύλες παρουσιάζουν μία κορυφή. Αυτό πιθανών να οφείλεται στην επίδραση των τοπικών ανθρωπογενών παραγόντων που επηρεάζουν με τη σειρά τους τις εκπομπές των σωματιδίων. Παρόμοια κατανομή για ρυπασμένες περιοχές έχει παρατηρηθεί και από τους Kalivits κ.α. [5]. Σε αντίθεση με τα παραπάνω βρίσκονται άλλες μελέτες όπου οι ανθρωπογενής επιδράσεις συμβάλουν στα ατμοσφαιρικά σωματίδια με τέτοιο τρόπο ώστε να εμφανίζουν δικόρυφη καμπύλη [27].

## 5.5 Φαινόμενα πυρηνοποίησης στην περιοχή του Ακρωτηρίου

Κατά τη διάρκεια του ενός χρόνου δειγματοληψίας παρατηρήθηκαν φαινόμενα σχηματισμού νέων σωματιδίων, γνωστά ως φαινόμενα πυρηνοποίησης. Πιο συγκεκριμένα παρατηρηθήκαν 13 τέτοια φαινόμενα τα οποία παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.2. Παράλληλα παρουσιάζεται η διάρκεια, η μέση θερμοκρασία και η μέση σχετική υγρασία η οποία επικρατούσε κατά τη διάρκεια αυτών ενώ τέλος υπολογίστηκε ο ρυθμός αύξησης (GR) και ο ρυθμός σχηματισμού (J<sub>D</sub>).

Έναρξη	Λήξη	Διάρκεια (hr)	GR (nm h <sup>-1</sup> )	$\frac{J_D}{(cm^{-3}sec^{-1})}$	Т (°С)	RH (%)
07/07/09 (10:00)	07/07/09 (17:30)	7.5	6.28	37.45	31	53
08/07/09 (09:00)	08/07/09 (23:05)	13	4.68	19.91	28	57
03/08/09 (20:50)	04/08/09 (03:00)	6	8.42	1.38	24	74
13/08/09 (06:30)	13/08/09 (11:00)	4.5	12.41	9.19	24	62
17/08/09 (21:30)	18/08/09 (01:30)	4	14.07	6.50	23	66
03/02/10 (13:30)	04/02/10 (01:30)	12	1.39	18.08	6	60
09/02/10 (20:10)	10/02/10 (04:00)	8	3.11	10.78	16	86
06/04/10 (21:45)	07/04/10 (11:12)	13.5	1.60	13.16	14	73
07/04/10 (13:49)	08/04/10 (10:36)	21	1.46	21.96	13	70
09/04/10 (16:45)	10/04/10 (00:20)	7.5	6.63	14.31	14	65
10/04/10 (15:20)	11/04/10 (03:58)	12	3.12	5.41	13	66
19/04/10 (21:15)	20/04/10 (02:13)	5	5.90	0.29	17	83
26/05/10 (22:00)	27/05/10 (05:36)	7	6.81	12.02	16	83

Πίνακας 5.2: Φαινόμενα πυρηνοποίησης και χαρακτηριστικά τους.

Παρατηρήθηκαν 5 φαινόμενα κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, 2 κατά τη διάρκεια του χειμώνα και 6 κατά τη διάρκεια της άνοιξης. Οι αριθμοί αυτοί σε αντιστοιχία ποσοστών για τους χειμερινούς μήνες είναι 15% και για τους καλοκαιρινούς μήνες 85%. Όπως ήταν

αναμενόμενο το ποσοστό εμφάνισης φαινόμενων πυρηνοποίησης είναι κατά πολύ μεγαλύτερο τους καλοκαιρινούς μήνες σε σχέση με τους χειμερινούς μήνες [16,17].

Η διάρκεια των επεισοδίων κυμαίνεται από 4 ώρες έως 21 ώρες με μέσο όρο 9.3 ώρες. Ο μέσος ρυθμός αύξησης είναι 5.84±4.00 nm/h ενώ ο μέσος ρυθμός σχηματισμού είναι 13.11±9.87 cm<sup>-3</sup>sec<sup>-1</sup>. Οι τιμές αυτές βρίσκονται σε συμφωνία με άλλες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί σε αντίστοιχες περιοχές [4,14,19,17,21,22,23]. Επίσης, παρατηρείται ότι ο ρυθμός αύξησης, GR, παίρνει μεγαλύτερες τιμές κατά τους καλοκαιρινούς μήνες (~6.49 nm/h) σε σχέση με τους χειμερινούς (~2.25 nm/h), όπου κυμαίνεται σε πολύ χαμηλότερα επίπεδα. Αυτό το φαινόμενο έχει παρατηρηθεί σε άλλες μελέτες [16,19] και πιθανών να οφείλεται τόσο στις μικρότερες εκπομπές όσο και στη χαμηλή φωτοχημική διάσπαση [19,24] που λαμβάνει χώρα στην ατμόσφαιρα. Δεν παρατηρήθηκε κάποια σχέση μεταξύ του ρυθμού σχηματισμού και του ρυθμού αύξησης.

Από τα συνολικά 13 επεισόδια που έλαβαν χώρα 3 από αυτά ξεκίνησαν τις πρωινές ώρες (07/0709, 08/07/09, 13/08/09), 4 ξεκίνησαν μεσημεριανές ώρες (03/02/10, 07/04/10, 09/04/10, 10/04/10), ενώ 6 ξεκίνησαν βραδινές ώρες (03/08/09, 17/08/09, 09/02/10, 06/04/10, 19/04/10, 26/05/10).

Η σχετική υγρασία έχει υψηλές τιμές κατά τη διάρκεια της πυρηνοποίησης με μέση τιμή 69±10%. Αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία όπου παρατηρούνται τιμές σχετικής υγρασίας <67% σε παραθαλάσσια περιοχή [19] ενώ έχουν παρατηρηθεί τιμές στα 70±11% και 58±9% σε αστικές περιοχές [4]. Γενικά, δεν παρατηρήθηκε κάποια τάση της υγρασίας που να συνδέεται άμεσα με τα φαινόμενα της πυρηνοποίησης. Παρόλα αυτά οι υψηλότερες τιμές της σχετικής υγρασίας παρατηρούνται στα βραδινά επεισόδια (66-83%) κυρίως λόγω της έλλειψης της ηλιακής ακτινοβολίας και άρα της αύξησης της υγρασίας στην ατμόσφαιρα.

Τέλος, αν και έγινε προσπάθεια να συσχετιστούν τα φαινόμενα της πυρηνοποίησης με τις ατμοσφαιρικές συνθήκες (θερμοκρασία, σχετική υγρασία, ηλιακή ακτινοβολία, κατεύθυνση ανέμου) δεν βρέθηκε κάποια σχέση μεταξύ αυτών. Αυτό βρίσκεται σε αντίθεση με άλλες μελέτες [16,19] όπου έχουν γίνει συσχετισμοί ανάμεσα στον τρόπο και το μέγεθος εκδήλωσης ενός φαινόμενου σε συνάρτηση με κάποιες από τις παραπάνω παραμέτρους.

Στον Πίνακα 5.3 παρουσιάζονται κάποια βασικά χαρακτηριστικά φαινόμενων πυρηνοποίησης που έχουν πραγματοποιηθεί από άλλες μελέτες. Σε αυτόν παρουσιάζονται η κατηγορία της περιοχής, η συχνότητα των φαινόμενων που έλαβαν χώρα, ο ρυθμός αύξησης (GR), ο ρυθμός σχηματισμού (J<sub>D</sub>) και η τιμή της υγρασίας. Οι τιμές για τρεις τελευταίες μεταβλητές εκφράζουν είτε τη μέση τιμή είτε το εύρος της τιμής. Τα κενά δηλώνουν μη διαθέσιμη τιμή.

67

Samoarabaa	Περιοχή	Συχνότητα	GR	$\mathbf{J}_{\mathrm{D}}$	RH
Ζυγγραφεας		(%)	(nm h <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-3</sup> sec <sup>-1</sup> )	(%)
Qian, 2007	Αστική		5.9	17	
Jeong, 2010	Αστική- Αγροτική		3.0	11-17	61
Lee, 2008	Παραθαλάσσια	19.2	5.9		<67
Salma, 2010	Αστική	27	7.7	4.2	
Dal Maso, 2005	Ηπειρωτική		3.0	0.8	
Hamed, 2007	Ηπειρωτική	36	7.0	6.0	
Wu, 2007	Δασική	40	0.1-11.2	3.3-81.4	
Kulmala, 2004	Review		1-20	0.01-10	

Πίνακας 5.3: Χαρακτηριστικά φαινόμενων πυρηνοποίησης από άλλες μελέτες

Χαρακτηριστικό της πυρηνοποίησης, όπως έχει προαναφερθεί, είναι η απότομη αύξηση της συγκέντρωσης των ατμοσφαιρικών σωματιδίων. Στην Εικόνα 5.6 που παρατίθεται παρακάτω παρουσιάζεται μία τυπική εικόνα πυρηνοποίησης με το χαρακτηριστικό σχήμα της μπανάνας. Αυτή η εικόνα προέρχεται από την επεξεργασία των δεδομένων από το μοντέλο AMANpsd και βάση αυτών των εικόνων έγινε η εύρεση των φαινόμενων πυρηνοποίησης που έλαβαν χώρα στο εξωτερικό περιβάλλον. Η πάνω εικόνα αναφέρεται στα δεδομένα έτσι όπως έχουν συλλεχθεί ενώ η κάτω εικόνα αποτελεί το αποτέλεσμα της επεξεργασίας των δεδομένων με το μοντέλο.

Όπως μπορεί να δει κανείς, το σκούρο κόκκινο χρώμα αντιστοιχεί στην υψηλότερη συγκέντρωση ενώ το μπλε χρώμα στη χαμηλότερη. Παράλληλα με την αύξηση στη συγκέντρωση των σωματιδίων (αλλαγή χρώματος εικόνας) παρατηρείται και αύξηση στο μέγεθος αυτών με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση κοντά στα 100 nm. Για το επεισόδιο στις

07/07/09 υπολογίστηκε η συγκέντρωση των σωματιδίων με διάμετρο κάτω από 51.3 nm να αγγίζει το 37% ενώ για διάμετρο μέχρι τα 101.1 nm το ποσοστό αυτό αυξάνεται σε 71%.



Εικόνα 5.6: Πυρηνοποίηση στην ατμόσφαιρα στις 07 Ιουλίου 2009.

Στο Διάγραμμα 5.9 δίνεται σύγκριση μιας ημέρας με πυρηνοποίηση και μιας ημέρας χωρίς.



Διάγραμμα 5.9: Σύγκριση στιγμιαίας συγκέντρωσης σωματιδίων για μία μέρα με πυρηνοποίηση και μία μέρα χωρίς πυρηνοποίηση.

Στο Διάγραμμα 5.9 απεικονίζεται η στιγμιαία συγκέντρωση των σωματιδίων εκφρασμένη σε dN/dlogD<sub>p</sub> για ένα χρονικό διάστημα 12 ωρών. Η πρώτη καμπύλη αντιστοιχεί σε πυρηνοποίηση που έλαβε χώρα στις 10 Απριλίου 2010 ενώ η δεύτερη καμπύλη αντιστοιχεί σε μέρα χωρίς την ύπαρξη πυρηνοποίησης (13 Απριλίου 2010). Η συγκέντρωση των σωματιδίων την ημέρα της πυρηνοποίησης είναι κατά μέσο όρο 46% μεγαλύτερη σε σχέση με τη

συγκέντρωση των σωματιδίων στη μέρα χωρίς πυρηνοποίηση. Η μεγαλύτερη τιμή αγγίζει τα 72427 cm<sup>-3</sup> η οποία αντιστοιχεί σε ποσοστό 92%.

Επιπλέον, έγινε μελέτη της μορφής της κατανομής των σωματιδίων κατά τη διάρκεια ενός φαινόμενου πυρηνοποίησης και η σύγκριση αυτής με μία χρονική περίοδο χωρίς την εκδήλωση κάποιου φαινόμενου. Πιο συγκεκριμένα μελετήθηκε η χρονική εξέλιξη της κατανομής των σωματιδίων κατά τη διάρκεια ή όχι πυρηνοποίησης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 5.10, 5.11 και 5.12. Τα δύο πρώτα αναφέρονται σε πυρηνοποίηση ενώ το τελευταίο αναφέρεται σε συνθήκες μη πυρηνοποίησης.

Για την κατασκευή των διαγραμμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι μέσοι όροι της συγκέντρωσης (dN/dlogD<sub>p</sub>) των σωματιδίων για το συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Κατασκευαστήκαν τέσσερα γραφήματα, για την κάθε περίπτωση, που απεικονίζουν την πρόοδο του φαινόμενου.



διάρκεια πυρηνοποίησης στις 9 Απριλίου 2010.

Έτσι, στο Διάγραμμα 5.10 παρουσιάζεται η πυρηνοποίηση που έλαβε χώρα στις 9 Απριλίου 2010. Η διάρκεια της ήταν 7.5 ώρες. Οι τέσσερις φάσεις του διαγράμματος διαρκούν 108, 108, 115 και 109 λεπτά αντίστοιχα. Παράλληλα έχει υπολογιστεί η γεωμετρική μέση διάμετρος (GMD) και η γεωμετρική μέση τυπική απόκλιση (GSD) για κάθε κορυφή.

Παρατηρείται δικόρυφη καμπύλη στην αρχή του φαινόμενου (φάση 1) με κορυφές στα 18 και 94 nm αντίστοιχα. Στη δεύτερη φάση οι κορυφές βρίσκονται στα 21 και 90 nm. Παραπλήσια κατανομή φαίνεται και στην τρίτη φάση (25 και 90 nm αντίστοιχα). Στην τέταρτη και τελευταία φάση του φαινόμενου παρατηρείται αλλαγή στην κατανομή των σωματιδίων. Έτσι, αντί για την χαρακτηριστική δικόρυφη καμπύλη εδώ παρουσιάζεται καμπύλη με μόνο μία κορυφή. Η μέγιστη τιμή αυτής βρίσκεται στα 62 nm. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στη συσσωμάτωση που λαμβάνει χώρα προς το τέλος της πυρηνοποίησης. Καθώς τα σωματίδια μεγαλώνουν σε μέγεθος, συγκρούονται και ενώνονται μεταξύ τους ή με άλλα ήδη υπάρχοντα σωματίδια προκαλώντας με αυτόν τον τρόπο την μετατροπή της δικόρυφης καμπύλης σε μονοκόρυφη.

Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται στο Διάγραμμα 5.11. Αυτό αναφέρεται σε πυρηνοποίηση που έλαβε χώρας τις 26 Μαΐου 2010 και είχε διάρκεια 7 ώρες.



Διάγραμμα 5.11: Χρονική εξέλιξη κατανομής της συγκέντρωσης των σωματιδίων κατά τη διάρκεια πυρηνοποιήσης στις 26 Μαΐου 2010.

Όπως και πριν, στις δύο πρώτες φάσεις τα σωματίδια χαρακτηρίζονται από δικόρυφη καμπύλη (φάση 1, 32 και 108 nm, φάση 2, 42 και 118 nm) ενώ προς το τέλος της πυρηνοποίησης (φάση 3 και 4) η καμπύλη παρουσιάζει μόνο ένα μέγιστο στα 72 και 88 nm

αντίστοιχα. Και εδώ η αλλαγή στην κατανομή των σωματιδίων οφείλεται στην πιθανή συσσωμάτωση που συμβαίνει καθώς εξελίσσεται η πυρηνοποίηση.

Ακριβώς η ίδια συμπεριφορά παρατηρήθηκε σε όλα τα φαινόμενα πυρηνοποίησης που πραγματοποιήθηκαν στο χώρο του Ακρωτηρίου. Περισσότερα διαγράμματα παρατίθενται στο παράρτημα.

Για να γίνει σύγκριση της προηγούμενης συμπεριφοράς με περίοδο στην οποία δεν εκδηλώνεται κάποιο φαινόμενο κατασκευάστηκε στο Διάγραμμα 5.12. Αυτό κατασκευάστηκε με τον ίδιο τρόπο, όπως και προηγουμένως, και αναφέρεται στην περίοδο 16-18 Απριλίου 2010. Τα χρονικά διαστήματα επιλέχθηκαν με τέτοιο τρόπο ώστε να μην συμπίπτουν με κάποιο φαινόμενο πυρηνοποίησης αλλά και η χρονική διάρκεια αυτών να είναι παραπλήσια με τη χρονική διάρκεια των φάσεων στα προηγούμενα διαγράμματα.



Διάγραμμα 5.12: Κατανομή σωματιδίων για τυχαίες χρονικές στιγμές.

Και εδώ υπολογίστηκαν η γεωμετρική μέση διάμετρος (GMD) και η γεωμετρική μέση τυπική απόκλιση (GSD) για κάθε καμπύλη. Οι καμπύλες στις δύο πρώτες περιπτώσεις αναφέρονται σε χρονικό διάστημα 149 και 156 λεπτών στις 16 Απριλίου 2010. Η κορυφή βρίσκεται αντίστοιχα στα 88 και 94 nm. Οι δύο τελευταίες καμπύλες αναφέρονται στις 17 και 18 Απριλίου, για 122 και 135 λεπτά αντίστοιχα, με κορυφές στα 79 και 83 nm. Χαρακτηριστικό
του παραπάνω διαγράμματος είναι η απουσία των δύο κορυφών. Οι καμπύλες έχουν τη μορφή κανονικής λογαριθμικής κατανομής που παρουσιάζεται σε ρυπασμένες περιοχές [5]. Έτσι, σε συνθήκες μη ευνοϊκές για την ύπαρξη πυρηνοποίησης τα σωματίδια χαρακτηρίζονται από μονοκόρυφη καμπύλη ενώ σε συνθήκες ευνοϊκές για την εκδήλωση πυρηνοποίησης τα σωματίδια χαρακτηρίζονται από δικόρυφη καμπύλη με σταδιακή μετατροπή αυτής σε μονοκόρυφη λόγω της πιθανής συσσωμάτωσης που λαμβάνει χώρα.

#### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η μέση τιμή της συγκέντρωσης των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα για τον ένα χρόνο δειγματοληψίας στο εύρος 11.1-1083.3 nm ήταν  $583\pm362$  σωματίδια/cm<sup>3</sup>. Η αντίστοιχη τιμή εκφρασμένη σε μονάδες dN/dlogD<sub>p</sub> ήταν 12799±7671 cm<sup>-3</sup> (13.2-930.5 nm). Πραγματοποιήθηκε κατηγοριοποίηση των μετρήσεων στις τέσσερις εποχές του χρόνου. Γενικά, υψηλές συγκεντρώσεις παρατηρήθηκαν κατά τη διάρκεια όλου του χρόνου ανεξαρτήτως εποχής ή περιόδου. Συγκρίνοντας τις μέσες τιμές των συγκεντρώσεων ανά εποχή δειγματοληψίας βρέθηκε ότι η μεγαλύτερη συγκέντρωση εμφανίστηκε την άνοιξη του 2010 με 611 ± 326 σωματίδια/cm<sup>3</sup>. Παρόλα αυτά, η υψηλότερη συγκέντρωση σωματιδίων παρατηρήθηκε στις 22 Νοεμβρίου 2009 με 6148 σωματίδια/cm<sup>3</sup>. Αυτό οφείλεται στις τοπικά μεγάλες συγκεντρώσεις και στις έντονες διακυμάνσεις της συγκέντρωσης που παρατηρήθηκαν κατά τους χειμερινούς μήνες.

Με τη σύγκριση των σωματιδίων μικρού μεγέθους (Aitken mode, 11.1-101.1 nm) με αυτά των μεγαλύτερων διαμέτρων (Accumulation mode, 111.9-1083.3 nm) διαπιστώθηκε ότι τα πρώτα βρίσκονται συνεχώς στην ατμόσφαιρα σε υψηλότερες συγκεντρώσεις. Για την περιοχή Aitken οι μέσες συγκεντρώσεις κυμαίνονται από 291 σωματίδια/cm<sup>3</sup> (καλοκαίρι 2009) μέχρι 462 σωματίδια/cm<sup>3</sup> (χειμώνας 2010), ενώ, για την περιοχή της συσσώρευσης παρατηρείται χαμηλότερη μέση συγκέντρωση 111 σωματίδια/cm<sup>3</sup> (χειμώνας 2010) και υψηλότερη 252 σωματίδια/cm<sup>3</sup> (καλοκαίρι 2010). Τα λεπτόκοκκα σωματίδια βρίσκονται σε υψηλότερη συγκέντρωση στην ατμόσφαιρα σε σχέση με τα χονδρόκοκκα σωματίδια έως και 78%. Επίσης, η ύπαρξη ή όχι πυρηνοποίησης δεν επηρεάζει την κατανομή των σωματιδίων ως προς το μέγεθος στην ατμόσφαιρα αφού βρέθηκε ότι τα μικρά σωματίδια βρίσκονται και στις δύο περιπτώσεις σε υψηλότερες συγκεντρώσεις (80%).

Η κατανομή των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα παρουσιάζει γενική μονοκόρυφη κατανομή και για τις τέσσερις εποχές της δειγματοληψίας. Αυτό πιθανών να οφείλεται στην ρύπανση που προκαλείται από ανθρωπογενής παράγοντες. Η μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης το φθινόπωρο βρίσκεται στα 75.1 nm ενώ το χειμώνα στα 68.2 nm. Για την άνοιξη και το καλοκαίρι η κορυφή της καμπύλης βρίσκεται στα 101.1 nm. Η μέση συγκέντρωση αυξάνεται κατά τους καλοκαιρινούς μήνες έως και 76% σε σχέση με τους χειμερινούς. Επίσης, κατά τους χειμερινούς μήνες (Φθινόπωρο 2009 και Χειμώνας 2010) η μέση συγκέντρωση των σωματιδίων τα σαββατοκύριακα βρισκόταν σε υψηλότερες τιμές σε σχέση με τις καθημερινές. Αυτό δεν συμβαίνει τους καλοκαιρινούς μήνες (Δοιζη 2010 και Καλοκαίρι

74

2010) όπου οι συγκεντρώσεις των σαββατοκύριακων ταυτίζεται με αυτές των καθημερινών λόγω της αύξησης των εκπομπών κατά τη διάρκεια όλης της εβδομάδας.

Η πλειοψηφία των αέριων μαζών που φτάνουν στην περιοχή του Ακρωτηρίου προέρχεται από το βορά (94%), συγκεκριμένα από βορειοδυτικές κατευθύνσεις (72%). Οι υψηλότερες μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις (>1000 σωματίδια/cm<sup>3</sup>) που παρατηρήθηκαν προήλθαν από περιοχές στα δυτικά (βόρεια Αφρική) και στα βορειοδυτικά (δυτική Ευρώπη). Υψηλές συγκεντρώσεις (400-1000 σωματίδια/cm<sup>3</sup>) παρατηρήθηκαν επίσης όταν οι αέριες μάζες προέρχονται από τα βορειοανατολικά. Οι χαμηλότερες μέσες συγκεντρώσεις (<800 σωματίδια/cm<sup>3</sup>) παρατηρήθηκαν όταν ο αέρας προερχόταν από νοτιοανατολικές και νοτιοδυτικές διευθύνσεις (Αφρική). Επιπλέον, χαμηλότερες συγκεντρώσεις (έως 43%) παρατηρήθηκαν σε περιπτώσεις όπου προερχόταν από θαλάσσια περιοχή. Συμπεραίνεται, λοιπόν, ότι υψηλότερες συγκεντρώσεις σωματιδίων παρατηρούνται όταν ο αέρας προέρχεται από ηπειρωτικές περιοχές (Ευρώπη) και χαμηλότερες όταν προέρχεται από την Αφρική ή από τη θάλασσα.

Παρατηρήθηκαν 13 επεισόδια σχηματισμού νέων σωματιδίων. Από αυτά κάποια ήταν μικρής χρονικής διάρκειας (4.5 h) ενώ κάποια μεγαλύτερης χρονικής διάρκειας (21 h). Έλαβαν χώρα κυρίως κατά τους καλοκαιρινούς μήνες (85%). Η μέση τιμή του ρυθμού αύξησης (GR) βρέθηκε ίση με  $5.84\pm4.00$  nm/h, ενώ, η μέση τιμή του ρυθμού σχηματισμού (J<sub>D</sub>) βρέθηκε ίση με 13.11 ± 9.87 cm<sup>-3</sup>sec<sup>-1</sup>. Ο ρυθμός αύξησης, GR, παίρνει μεγαλύτερες τιμές κατά τους καλοκαιρινούς μήνες (~6.49 nm/hr) σε σχέση με τους χειμερινούς (~2.25 nm/hr) ενώ δεν παρατηρήθηκε κάποια σχέση μεταξύ του ρυθμού σχηματισμού και του ρυθμού αύξησης. Η μέση τιμή της σχετικής υγρασίας κατά τη διάρκεια της πυρηνοποίησης ήταν 69%. Οι υψηλότερες τιμές της σχετικής υγρασίας παρατηρούνται στα βραδινά επεισόδια (66-83%). Επίσης, δεν βρέθηκε κάποια συσχέτιση των ατμοσφαιρικών συνθηκών (θερμοκρασία, σχετική υγρασία, ηλιακή ακτινοβολία, κατεύθυνση ανέμου) με την εμφάνιση πυρηνοποίησης στην ατμόσφαιρα. Το ποσοστό αύξησης της συγκέντρωσης των σωματιδίων κατά τη διάρκεια ενός φαινόμενου πυρηνοποίησης αγγίζει κατά μέσο όρο το 46% ενώ για σωματίδια διαμέτρου μικρότερη των 101.1 nm αυτό το ποσοστό μπορεί να φτάσει το 71%. Τέλος, έγινε μελέτη της χρονικής εξέλιξης της κατανομής των σωματιδίων κατά τη διάρκεια πυρηνοποίησης. Διαπιστώθηκε ότι, στην αρχική φάση του φαινόμενου η κατανομή παρουσιάζει δικόρυφη καμπύλη (~18 και ~94 nm), ενώ, με την πρόοδο αυτού η δικόρυφη καμπύλη μετατρέπεται σε μονοκόρυφη (~62), κυρίως εξαιτίας της συσσωμάτωσης που συμβαίνει. Αντίθετα, σε μία τυχαία χρονική στιγμή, χωρίς την ύπαρξη κάποιου επεισοδίου, παρατηρείται απλή μονοκόρυφη καμπύλη (~79 nm).

## ПАРАРТНМА

### Α. ΧΡΟΝΟΣΕΙΡΕΣ



Διάγραμμα A1: Σύγκριση στιγμιαίας συγκέντρωσης για το σύνολο των σωματιδίων, για σωματίδια <101.1 nm και σωματίδια > 101.1 την περίοδο του καλοκαιριού.



Διάγραμμα A2: Σύγκριση στιγμιαίας συγκέντρωσης για το σύνολο των σωματιδίων, για σωματίδια <101.1 nm και σωματίδια > 101.1 την περίοδο του φθινοπώρου.



Διάγραμμα A3: Σύγκριση στιγμιαίας συγκέντρωσης για το σύνολο των σωματιδίων, για σωματίδια <101.1 nm και σωματίδια > 101.1 την περίοδο του χειμώνα.



# Β. ΠΥΡΗΝΟΠΟΙΗΣΗ

Διάγραμμα B1: Χρονική εξέλιξη κατανομής της συγκέντρωσης των σωματιδίων κατά τη διάρκεια πυρηνοποιήσης στις 7 Ιουλίου 2009.



Διάγραμμα B2: Χρονική εξέλιξη κατανομής της συγκέντρωσης των σωματιδίων κατά τη διάρκεια πυρηνοποιήσης στις 8 Ιουλίου 2009.



Διάγραμμα B3: Χρονική εξέλιξη κατανομής της συγκέντρωσης των σωματιδίων κατά τη διάρκεια πυρηνοποιήσης στις 6 Απριλίου 2010.



Διάγραμμα B4: Χρονική εξέλιξη κατανομής της συγκέντρωσης των σωματιδίων κατά τη διάρκεια πυρηνοποιήσης στις 10 Απριλίου 2010.



Διάγραμμα B5: Χρονική εξέλιξη κατανομής της συγκέντρωσης των σωματιδίων κατά τη διάρκεια πυρηνοποιήσης στις 13 Αυγούστου 2009.



Διάγραμμα B6: Χρονική εξέλιξη κατανομής της συγκέντρωσης των σωματιδίων κατά τη διάρκεια πυρηνοποιήσης στις 3 Αυγούστου 2009.



διάρκεια πυρηνοποιήσης στις 17 Αυγούστου 2009.



Διάγραμμα B8: Χρονική εξέλιξη κατανομής της συγκέντρωσης των σωματιδίων κατά τη διάρκεια πυρηνοποιήσης στις 3 Φεβρουαρίου 2010.

#### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

 Λαζαρίδης Μ., Ατμοσφαιρική Ρύπανση με Στοιχεία Μετεωρολογίας, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, 2005.

2. Seinfeld J. H., Pandis S. N., Atmospheric Chemistry and Physics, Second Edition, John Wiley & Sons, 2006.

3. Krupa S. V., Air Pollution Science for the 21<sup>st</sup> Century, Elsevier Science Ltd, 2002.

4. Jeong C.-H., Evans G. J., McGuire M. L., Chang R. Y.-W., Abbatt J. P. D., Zeromskiene K., Mozurkewich M., Li S.-M., and Leaitch W. R.: Particle formation and growth at five rural and urban sites, Atmos. Chem. Phys. Discuss., 10, 11615-11657, 2010.

5. Kalivitis N., Birmili W., Stock M., Wehner B., Massling A., Wiedensohler A., Gerasopoulos E. and Mihalopoulos N.: Particle size distributions in Eastern Mediterranean troposphere, Atmos. Chem. Phys., 8, 6729-6738, 2008.

Lohmann U., Feichter J.: Global indirect aerosol effects: a review, Atmos. Chem. Phys.,
5, 715-737, 2005.

7. Lazaridis M., Dzumbova L., Kopanakis I., Ondracek J., Glytsos T., Aleksandropoulou V., Voulgarakis A., Katsivela E., Mihalopoulos N., and Eleftheriadis K.: PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> Levels in tha Eastern Mediterranean (Akrotiri Research Station, Crete, Greece), Water Air Soil Pollut, 189:85-101, 2008.

8. Lazaridis M., Eleftheriadis K., Smolik J., Colbeck I., Kallos G., Drossinos Y., Zdimal V., Vecera Z., Mihalopoulos N., Mikuska P., Bryant C., Housiadas C., Spyridaki A., Astitha Marina, and Havranek V.: Dynamics of fine particles and photo-oxidants in the Eastern Mediterranean (SUB-AERO), Atmospheric Environment, 40, 6214-6228, 2006.

9. Markakis K., Poupkou A., Melas D., Tzoumaka P., and Petrakakis M.: A Computational Approach Based on GIS Technology for the Development of an Anthropogenic Emission Inventory of Gaseous Pollutants in Greece, Water Air Soil Pollut, 207: 157-180, 2010.

10. Ruzer L. S., Harley N. H., Aerosols Handbook, Measurements, Dosimetry and Health Effects, CRC Press, 2005.

11. Hinds W. C., Aerozol Technology, Properties, Behavior and Measurements of Airborn Particles, Second Edition, John Wiley & Sons, 1999.

12. Holmes N. S.: A review of particle formation events and growth in the atmosphere in the various environments and discussion of mechanistic implication, Atmospheric Environment, 41, 2183-2201, 2007.

13. Stanier C. O., Khlystov A. Y., and Pandis S. N.: Nucleation Events During the Pittsburgh Air Quality Study: Description and Relation to Key Meteorological, Gas Phase, and Aerosol Parameters, Aerosol Science and Technology, 38(S1), 253-264, 2004.

14. Kulmala M., Vehkamaki H., Petaja T., Dal Maso M., Lauri A., Kerminen V.-M., Birmili W., and McMurry P.H.: Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations, Journal of Aerosol Science, 35, 143-176, 2004.

15. Lehtipalo K., Kulmala M., Sipila M., Petaja T., Vana M., Ceburnis D., Dupuy R., and O'Dowd C.: Nanoparicles in boreal forest and coastal environment: a comparison of observations and implications of the nucleation mechanism, Atmos. Chem. Phys. Discuss., 9, 26627-26651, 2009.

16. Qian S., Sakurai H., and McMurry P. H.: Characteristic of regional nucleation events in urban East St.Louis, Atmospheric Environment, 41, 4119-4127, 2007.

17. Salma I., Borsos T., Aalto P., Hussein T., Dal Maso M., and Kulmala M.: Production, growth and properties of ultrafine atmospheric aerosol particles in an urban environment, Atmos. Chem. Phys. Discuss, 10,13689-13721, 2010.

18. Kulmala M., and Kerminen V.-M.: On the formation and growth of atmospheric nanoparticles, Atmospheric Research, 90, 132-150, 2008.

19. Lee Y.-G., Lee H.-W., Kim M.-S., Choi C.Y., and Kim J.: Characteristcs of particle formation events in the coastal region of Korea in 2005, Atmospheric Environment, 42, 3729-3739, 2008.

20. Ondracek J., Zdimal V., Smolik J., Lazaridis M.: A Merging Algorithm for Aerosol Size Distribution from Multiple Instruments, Water Air Soil Pollut, 199, 219-233, 2009.

21. O'Dowd C. D., McFiggans G., Greasey D. J., Pirjola L., Hoell C., Smith M. H., Allan B. J., Plane J. M. C., Heard D. E., Lee J. D., Pilling M. J., and Kulmala, M.: On the photochemical production of new particles in the coastal boundary layer, Geophysical Research Letters, 26, 1707–1710, 1999.

22. Makela J.M., Aalto P., Vakeva M., Hameri K., Koponen I.K., O'Dowd, C. D, Kulmala M.: Ultrafine particle size distributions at Hyytiala boreal forest site and at a coastal site in Mace head, J. Aerosol Sci. 3I, S602-S603, 2000.

23. Dal Maso M., Kulmala M., Riipinen I., Wagner R., Hussein T., Aalto P. P., and Lehtinen, K. E. J.: Formation and growth of fresh atmospheric aerosols: eight years of aerosol size distribution data from SMEAR II, Hyytiälä, Finland, Boreal Environ. Res., 10, 323–336, 2005.

24. Birmili W., Berresheim H., Plass-Dulmer C., Elste T., Gilge s., Wiedensohler A., Uhrnrt U.: The Hohenpeissenberg aerosol formation experiment (HAFEX): a long-term study including size-resolved aerosol, H2SO4, OH, and monoterpenes measurements, Atmos. Chem. Phys., 3, 361-376, 2003.

25. Guerzoni S., Correggiani I., and Miserocchi S.: Windblown particles from ships and landbased stations in the Mediterranean Sea: A review of trace metal sources, Water Pollution Research Reports, 20, 377-386, 1990.

26. Pikridas M., Bougiatioti A., Hildebrandt L., Engelhart G. J., Kostenidou E., Mohr C., Prevot A. S. H., Kouvarakis G., Zarmpas P., Burkhart J. F., Lee B.-H., Psichoudaki M., Michalopoulos N., Pilinis C., Stohl A., Baltensperger U., Kulmala M., and Pandis S. N.: The Finokalia Aerosol Measurements Experiment 2008 (FAME-08): an overview, Atmos. Chem. Phys, 10, 6793-6806, 2010.

27. Westerdahl D., Fruin S.A., Fine Ph.L., Sioutas C.: The Los Angeles International Airport as a source of ultrafine particles and other pollutants to nearby communities, Atmospheric Environment, 42, 3143-3155, 2008.

28. Hamed A., Joutsensaari J., Mikkonen S., Sogacheva I., Dal Maso M., Kulmala M., Cavalli F., Fuzzi S., Facchni M.C., Decesari S., Mircea M., Lehtinen K.E.J., and Laaksonen A.: Nucleation and growth of new particles in Po Valley, Italy. Atmos. Chem. Phys., 7, 355-376, 2007.

29. Wu Z., Hu M., Liu S., Wehner B., Bauer S., Massling A., Wiedensohler A., Petaja T., Dal Maso M., and Kulmala M.: New particle formation in Beijing: statistical analysis of a 1-year data set, J. Geophys. Res., 112, D09209. doi:10.1029/2006JD007406, 2007.