

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
«Περιβαλλοντική και Υγειονομική Μηχανική»

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

«Δυναμική των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων και μελέτη του δυναμικού πυρηνοποίησής τους στην ανατολική Μεσόγειο»

ΚΟΠΑΝΑΚΗΣ ΗΛΙΑΣ
ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ Ε.Μ.Π., MSc.

Επιβλέπων Καθηγητής
Λαζαρίδης Μιχαήλ

Χανιά, 2015

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
«Περιβαλλοντική και Υγειονομική Μηχανική»

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

«Δυναμική των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων και μελέτη του δυναμικού πυρηνοποίησής τους στην ανατολική Μεσόγειο»

ΚΟΠΑΝΑΚΗΣ ΗΛΙΑΣ

Χανιά, 2015

Η Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή:

Λαζαρίδης Μ.
Καθηγητής Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείου Κρήτης – Επιβλέπων Καθηγητής

Διαμαντόπουλος Ε.
Καθηγητής Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείου Κρήτης

Καλογεράκης Ν.
Καθηγητής Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείου Κρήτης

Κατσίβελα Ε.
Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Τμήματος Μηχανικών Φυσικών Πόρων & Περιβάλλοντος, ΤΕΙ Κρήτης

Κολοκοτσά Δ.
Επίκουρη Καθηγήτρια Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείου Κρήτης

Λυδάκης – Σημαντήρης Ν.
Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Μηχανικών Φυσικών Πόρων & Περιβάλλοντος, ΤΕΙ Κρήτης

Μιχαλόπουλος Ν.
Καθηγητής Τμήματος Χημείας, Πανεπιστημίου Κρήτης

Αφιερώνεται,

σ' εκείνους που μ' έκαναν σχεδόν ότι είμαι,

στην οικογένεια της καρδιάς

και τους παντοτινούς δασκάλους!

«μη εική περί των μεγίστων συμβαλλώμεθα»
[να μη διατυπώνουμε τυχαία συμπεράσματα πάνω στα μεγάλα ζητήματα]
Ηράκλειτος **(***απόσπ. 47, Διογ. Λαερτ., 9, 73)*

ΠΡΟΛΕΓΟΜΕΝΑ

Η δυναμική των αιωρούμενων σωματιδίων αποτελεί ένα από τα βασικά πεδία έρευνας της ατμοσφαιρικής χημείας. Η επιστήμη της δυναμικής των αερολυμάτων περιλαμβάνει τη μελέτη ενός μεγάλου πλήθους διεργασιών που συντελούνται στην ατμόσφαιρα. Κύριο χαρακτηριστικό αυτών είναι ότι, στην εξέλιξή τους η μία διεργασία επηρεάζει την άλλη, με αποτέλεσμα το γίγνεσθαι των αιωρούμενων σωματιδίων να αποτελεί την συνισταμένη όλων αυτών των διεργασιών (πυρηνοποίηση, συμπύκνωση κτλ.), σε συνδυασμό με σωματιδιακές (χημική σύσταση, κατανομή μάζας και πλήθους κοκ.) και μετεωρολογικές παραμέτρους (π.χ. ταχύτητα και διεύθυνση ανέμου, σχετική υγρασία).

Η παρούσα εργασία επικεντρώθηκε στη μελέτη της δυναμικής των αερολυμάτων στην περιοχή της ανατολικής Μεσογείου, καθώς και στην διερεύνηση της εμφάνισης του φαινομένου της πυρηνοποίησης. Λίγες είναι οι μελέτες που έχουν γίνει στην εν λόγω περιοχή μέχρι σήμερα, ενώ όσον αφορά την περιοχή της δυτικής Κρήτης, είναι η πρώτη φορά που μια έρευνα επικεντρώνεται στις συγκεκριμένες παραμέτρους (κατανομή μεγέθους και μάζας, χημική και ορυκτολογική σύσταση) και διεργασίες (πυρηνοποίηση, μεταφορά σε μεγάλες αποστάσεις κτλ.) που καθορίζουν την τύχη των αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή.

Ο κύριος όγκος μετρήσεων πραγματοποιήθηκε στον Ερευνητικό Σταθμό του Πολυτεχνείου Κρήτης. Πιο συγκεκριμένα στο πρώτο μέρος εξετάστηκαν τα επίπεδα συγκέντρωσης των κλασμάτων PM_{10} και $PM_{2,5}$, η κατανομή της μάζας, η χημική και ορυκτολογική σύσταση των αερολυμάτων και η προέλευση των αερίων μαζών. Ιδιαίτερη βαρύτητα δόθηκε στην διερεύνηση της συμμετοχής της αερομεταφερόμενης αφρικανικής ορυκτής σκόνης στα επίπεδα συγκέντρωσης της περιοχής, ενώ στην διερεύνηση της προέλευσης των αερίων μαζών καθοριστικό ρόλο έπαιξαν πρόσθετα εργαλεία ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν όπως είναι οι εκτιμώμενες από αλγορίθμους οπισθοπορείες, καθώς και δορυφορικές φωτογραφίες.

Επιπλέον πραγματοποιήθηκαν μακροχρόνιες μετρήσεις του πλήθους και της κατανομής των λεπτών αιωρούμενων σωματιδίων με σκοπό να εκτιμηθεί η

συγκέντρωσή τους στην περιοχή της ανατολικής Μεσογείου και η πιθανή ημερήσια και εποχιακή διακύμανση αυτών. Επιπλέον έγινε προσπάθεια εκτίμησης των κύριων πηγών παραγωγής αυτών, ενώ υπολογίστηκαν σημαντικές παράμετροι των λεπτών σωματιδίων, όπως είναι ο όγκος και η επιφάνειά τους.

Τέλος, διερευνήθηκε η συχνότητα εμφάνισης του φαινομένου σχηματισμού υπέρλεπτων σωματιδίων (πυρηνοποίηση) στην περιοχή. Η σημασία του κλάσματος αυτού είναι μεγάλη, καθώς αποτελούν τους απαραίτητους φορείς για τη δημιουργία πυρήνων συμπύκνωσης συννέφου, ενώ το μικρό μέγεθός τους τα καθιστά σημαντικά στην επίδραση που αυτά έχουν στην ανθρώπινη υγεία. Μέσα από έναν μεγάλο όγκο δεδομένων πεδίου που ανακτήθηκαν, καταγράφηκε η συχνότητα εμφάνισης του φαινομένου πυρηνοποίησης στην περιοχή, υπολογίστηκαν η χρονική διάρκεια του φαινομένου και οι ρυθμοί πυρηνοποίησης και μεγέθυνσης για κάθε ένα φαινόμενο ξεχωριστά, ενώ έγινε στατιστική ανάλυση εποχιακής και ανά μήνα εμφάνισης του φαινομένου. Τέλος, διερευνήθηκε κατά πόσο συγκλίνουν τα ευρήματα πεδίου που καταγράφηκαν, και πιο συγκεκριμένα ο ρυθμός πυρηνοποίησης, με εκείνα που εκτιμώνται με τη χρήση μοντέλων και δορυφορικών δεδομένων.

Η διατριβή τούτη φιλοδοξεί να αποτελέσει την απαρχή μιας σειράς εργασιών, σχετικών με την δυναμική των αερολυμάτων, με τελικό στόχο την διεξοδικότερη και βαθύτερη γνώση μας σε θέματα που άπτονται με την ατμοσφαιρική χημεία στην ανατολική Μεσόγειο.

Ευχαριστίες

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ατμοσφαιρικών Αιωρούμενων Σωματιδίων της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών «Περιβαλλοντική και Υγειονομική Μηχανική», υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Μ. Λαζαρίδη. Θα ήθελα με την ολοκλήρωση της εργασίας αυτής, να εκφράσω τις ευχαριστίες μου προς την Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης για την υλικοτεχνική υποδομή και την οικονομική βοήθεια που μου παρείχε όλα αυτά τα χρόνια. Ιδιαίτερα να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή κ. Μ. Λαζαρίδη για την εμπιστοσύνη και φιλία του προς το πρόσωπό μου, την κατανόηση και υπομονή που έδειξε προς τις παράλληλες επαγγελματικές και οικογενειακές υποχρεώσεις μου, την ενθάρρυνση και συνεχή καθοδήγηση στα επιστημονικά πεδία στα οποία εντρύφησα, καθώς και την γενικότερη ηθική και υλική υποστήριξη.

Να ευχαριστήσω επίσης θερμά ένα-ένα ξεχωριστά τα άλλα έξι μέλη της επταμελούς επιτροπής για την αποδοχή τους να συμμετάσχουν σε αυτήν, καθώς και για τον πολύτιμο χρόνο που αφιέρωσαν στο να μελετήσουν την διατριβή, τις πολύτιμές συμβουλές και παρατηρήσεις τους και την στοχευμένη καθοδήγηση. Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω κατ' αρχήν προς τον κ. Ν. Μιχαλόπουλο για την άμεση και συνεχή καθοδήγησή του, όποτε χρειάστηκε να μου την δώσει καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας, καθώς και την τακτική φιλοξενία που μου εξασφάλιζε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης για την πραγματοποίηση μεγάλου μέρους των αναλυτικών μετρήσεων. Να ευχαριστήσω τον κ. Ε. Διαμαντόπουλο που δέχθηκε να αποτελέσει εξ αρχής μέλος της τριμελούς επιτροπής και τις υποδείξεις του στην ενδιάμεση παρουσίαση της προόδου στην τριμελή επιτροπή. Πολλά ευχαριστώ προς την κα. Ε. Κατσίβελα και τον κ. Ν. Λυδάκη – Σημαντήρη οι οποίοι με τις επισημάνσεις τους και προτάσεις τους όλα αυτά τα χρόνια βοήθησαν καθοριστικά να ξεκαθαρίσουν δυσνόητα σημεία της αναλυτικής εργαστηριακής δουλειάς, καθώς και την παροχή υλικοτεχνικής υποδομής για την πραγματοποίηση μέρους των πειραμάτων στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Χημείας και Βιοχημικών Διεργασιών του ΤΕΙ Κρήτης. Τέλος, θερμά ευχαριστώ τον κ. Ν. Καλογεράκη και την κα. Δ. Κολοκοτσά για την αποδοχή να συμμετάσχουν στην αξιολόγηση της παρούσας εργασίας.

Ξεχωριστά αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω τον Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος κ. Ν. Νικολαίδη και την συνεργάτιδά του κα. L. Saru, όπως επίσης τον κ. Π. Ζάρμπα και όλη την ερευνητική ομάδα του κ. Ν. Μιχαλόπουλου στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης για την εξυπηρέτηση και βοήθεια στη χημική ανάλυση για την εύρεση της συγκέντρωσης χημικών ειδών (ιόντων, οργανικού και ανόργανου άνθρακα). Επίσης να ευχαριστήσω τον Ομότιμο Καθηγητή κ. Β. Περδικάτση και την Λέκτορα κα. Δ. Πεντάρη από την Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης για την καθοριστική και ουσιαστική βοήθειά τους, τόσο στην ανάλυση των μετάλλων της αιωρούμενης σωματιδιακής σκόνης, όσο και στον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης των δειγμάτων αφρικανικής σκόνης. Ένα μεγάλο ευχαριστώ επίσης να εκφράσω στον Δρ. Κ. Ελευθεριάδη, Ερευνητή Α΄ του Ινστιτούτου Πυρηνικής Τεχνολογίας & Ακτινοπροστασίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» για τις πολύτιμες συμβουλές του καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής. Θα ήταν παράλειψη να μην ευχαριστήσω δημόσια τον Καθηγητή του Τμήματος Μουσικής Τεχνολογίας & Ακουστικής του ΤΕΙ Κρήτης κ. Ν. Παπαδογιάνη για την φιλία του όλα αυτά τα χρόνια, την ενθάρρυνση και την αμέριστη βοήθειά του όποτε την χρειάστηκα.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω συνολικά όλους τους συναδέλφους στο Εργαστήριο Ατμοσφαιρικών Αιωρούμενων Σωματιδίων, κατ' αρχήν τον Διδάκτορα Θ. Γλυτσό, καθώς και τους υποψηφίους Διδάκτορες Ε. Μαμμή – Γαλάνη, Ν. Serfoso, Ε. Χαλβατζάκη και Σ. Χατουτσίδου, για την πολύτιμη βοήθεια τους και το άριστο και ευχάριστο κλίμα συνεργασίας όλα αυτά τα χρόνια, στοιχεία που βοήθησαν στην συνεχή προσήλωση στον στόχο της εργασίας.

Τέλος, είναι λίγο ένα ευχαριστώ, αν και θαρρώ αξίζει να το εκφράσω και από τη θέση τούτη, προς όλα τα μέλη της οικογένειάς μου, σαν αντίδωρο στην ξεχωριστή και ιδιαίτερη βοήθεια και ενθάρρυνση του καθενός ξεχωριστά, στην πραγματοποίηση και αίσια ολοκλήρωση της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή μελετήθηκε η δυναμική των αιωρούμενων σωματιδίων και το δυναμικό πυρηνοποίησης των αερολυμάτων στην ανατολική Μεσόγειο. Ο κύριος όγκος μετρήσεων πραγματοποιήθηκαν στον Ερευνητικό Σταθμό του Πολυτεχνείου Κρήτης, ενώ ένα μικρό μέρος αυτών διεξήχθησαν σε θέση εντός του αστικού ιστού της πόλεως των Χανίων. Ο σταθμός του Ακρωτηρίου είναι ένας αγροτικός / αστικός σταθμός υποβάθρου (rural / background urban), ενώ παράλληλα διατηρεί και τα βασικά χαρακτηριστικά ενός παραθαλάσσιου σταθμού μέτρησης, όπως φάνηκε και από τα αποτελέσματα (marine).

Υπολογίστηκε ότι η μέση συγκέντρωση για τα έτη 2003-2010 και 2013 ήταν για μεν τα PM_{10} ίση με 38,3 ± 11,2 μg/m^3, για δε τα $PM_{2,5}$ ίση με 24,7 ± 6,6 μg/m^3. Οι υψηλότερες τιμές για τα σωματίδια PM_{10} καταγράφηκαν τους καλοκαιρινούς μήνες Ιούλιο και Αύγουστο, με τους μήνες Φεβρουάριο, Απρίλιο και Μάιο να ακολουθούν. Οι εξάρσεις της συγκέντρωσης τους ανοιξιάτικους μήνες, καθώς και η εμφάνιση υψηλών τιμών τυπικής απόκλισης τους μήνες αυτούς, συσχετίζονται με την εμφάνιση μεταφοράς σκόνης από την βόρεια Αφρική. Κατά ανάλογο τρόπο, το κλάσμα $PM_{2,5}$ των σωματιδίων εμφανίζει υψηλότερες συγκεντρώσεις τους μήνες Αύγουστο, Ιούλιο και Οκτώβριο, και χαμηλότερες τον Δεκέμβρη και τον Ιανουάριο. Σε στατιστική ανάλυση που έγινε για την προέλευση των ανέμων στην περιοχή βρέθηκε να επικρατούν οι βόρειας και δυτικής διεύθυνσης άνεμοι.

Σχετικά με την ημερήσια διακύμανση των αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή, αυτή ακολουθεί την κλασική και αναμενόμενη πορεία, αύξησης αυτών την ημέρα και πτώσης των συγκεντρώσεων κατά τη διάρκεια της νύκτας. Κατά τη διάρκεια της ημέρας, δύο κορυφές κάνουν την εμφάνισή τους, η μία το μεσημέρι και η δεύτερη αργά το απόγευμα. Τα μέγιστα αυτά συνδέονται άμεσα με τις τοπικές πηγές εκπομπής σωματιδίων και τις αλλαγές στο ύψος του οριακού στρώματος στην περιοχή. Η κατανομή μάζας εμφανίζει δύο κύρια μέγιστα, ένα στις διαμέτρους των λεπτόκοκκων σωματιδίων σε διαμέτρους μικρότερες του 1 μm, και το δεύτερο σε αεροδυναμικές διαμέτρους που κυμαίνονται μεταξύ 3,3 και 9 μm.

Το μεγαλύτερο μέρος της μάζας των PM_{10} αφορούσε σε ανόργανα χημικά είδη με τα ιόντα να καταλαμβάνουν ένα 50-80 % και τα ανιόντα να επικρατούν έναντι των κατιόντων. Έπονται με μικρότερα ποσοστά τα μέταλλα, ο οργανικός και ανόργανος άνθρακας και άλλα χημικά είδη που δεν ταυτοποιήθηκαν, όπως οργανικές ενώσεις, νερό κτλ. Πρόκειται για παρόμοιες τιμές, με εκείνες που έχουν μετρηθεί σε άλλες θέσεις της ελληνικής επικράτειας και κυρίως σε σταθμούς υποβάθρου, όπως είναι αυτός στην Φινοκαλιά Λασηθίου.

Παρατηρήθηκε ότι, κατά προσέγγιση, οι τιμές συγκέντρωσης κυμαίνονται σε επίπεδα κάτω των 35 $\mu g/m^3$ για το 60 % των μετρούμενων τιμών συγκέντρωσης, μεταξύ 35 και 50 $\mu g/m^3$ για το 20 %, ενώ το υπόλοιπο 20 % παρουσιάζει τιμές μεγαλύτερες του ημερήσιου θεσμοθετημένου ορίου των 50 $\mu g/m^3$. Τους μήνες, από τον Οκτώβριο μέχρι και τον Μάιο, σχεδόν το σύνολο των ημερήσιων υπερβάσεων PM_{10} οφείλονται σε αερομεταφερόμενη αφρικανική σκόνη, πράγμα που δείχνει την μεγάλη συνεισφορά των ερήμων της Αφρικής στο σωματιδιακό ατμοσφαιρικό ισοζύγιο της περιοχής της ανατολικής Μεσογείου. Αντίθετα στις περιπτώσεις των μηνών της περιόδου Ιούνιου – Σεπτεμβρίου δε συμβαίνει κάτι ανάλογο και οι υπερβάσεις βρέθηκε ότι οφείλονται είτε σε τοπικές πηγές εκπομπής είτε σε μεταφορά σωματιδιακών ρυπαντών από αστικά κέντρα της χώρας ή άλλες χώρες της ανατολικής Ευρώπης, την Τουρκία και τη Ρωσία, μέσω των αερίων μαζών που έρχονται με τα μελτέμια της καλοκαιρινής περιόδου.

Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι σχετικά με τα επεισόδια της αερομεταφερόμενης αφρικανικής σκόνης στην περιοχή μελέτης κυριαρχούν σε συμμετοχή οι αέριες μάζες οι προερχόμενες από την Λιβύη, ενώ ακολουθούν σε συχνότητα εμφάνισης η Αλγερία και η Τυνησία, χώρες που βρίσκονται δυτικά της Λιβύης. Η Αίγυπτος, το Μαρόκο, η Μαυριτανία, το Μάλι, το Τσαντ, το Σουδάν και η Νιγηρία με λίγες εμφανίσεις έκαστο, καταγράφονται σποραδικά σε κινήσεις αερίων μαζών που καταλήγουν στην ανατολική Μεσόγειο. Από τα προηγούμενα συνάγεται το συμπέρασμα ότι η κύρια ευρύτερη περιοχή προέλευσης των αερίων μαζών που φθάνουν στην ανατολική Μεσόγειο είναι η βορειοδυτική Αφρική (δυτική και κεντρική Σαχάρα και βορειοδυτική έρημος Σάχελ). Διαπιστώθηκε ότι ο ιλλίτης αποτελεί το ορυκτό με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση στα συλλεχθέντα δείγματα, ενώ αξιοσημείωτα ποσοστά εμφάνισαν και τα ορυκτά χαλαζίας, καλσίτης, καολινίτης, δολομίτης, παλυγορσκίτης, αλμπίτης, οι χλωρίτες και στα ξηρά δείγματα ο γύψος.

Συμπερασματικά διαπιστώθηκε ότι, οι κύριες πηγές για την μάζα των αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή της ανατολικής Μεσογείου είναι οι φυσικές πηγές, όπως η Μεσόγειος θάλασσα, ο δευτερογενής σχηματισμός αυτών στην ατμόσφαιρα μέσω πρόδρομων ενώσεων, η μεταφορά ορυκτογενούς σκόνης από την βόρεια Αφρική καθώς και αστικών και βιομηχανικών αερολυμάτων από περιοχές της κεντρικής και βόρειας Ευρώπης, ενώ και οι τοπικές πηγές εκπομπής συνεισφέρουν σε κάποιον βαθμό στα μετρούμενα επίπεδα ατμοσφαιρικών αερολυμάτων, ως αποτέλεσμα της μέσης αστικοποίησης που καταγράφεται στις χώρες που κείνται στην ευρύτερη περιοχή της ανατολικής Μεσογείου.

Η μέτρηση του πλήθους των αιωρούμενων σωματιδίων πραγματοποιήθηκε με το όργανο SMPS (Grimm). Η μέση τιμή για το σύνολο της περιόδου 2009-2014 όπου έλαβαν χώρα οι μετρήσεις για συνολικά 550 ημέρες, ήταν 4922 ± 3645 σωμ. / cm^3, διάμεσος τιμή 4066 σωμ. / cm^3, ενώ η ελάχιστη και μέγιστη τιμή πλήθους σωματιδίων που καταγράφηκαν ήταν 134 και 99561 σωμ. / cm^3, αντίστοιχα. Επίσης βρέθηκε ότι οι πυρήνες για την πρώτη περίοδο 2009-2012 καταλάμβαναν ένα ποσοστό 16,9 %, τα σωματίδια Aitken 47,7 % και τα σωματίδια συσσώρευσης 35,4 %. Ανάλογα, για την περίοδο 2013-2014 τα ποσοστά αυτά διαμορφώθηκαν στο 22,3, 59,2 και 18,6 %, αντιστοίχως. Η πλειοψηφία των καταγεγραμμένων περιπτώσεων, πάνω από το 50 %, εμφανίζει δικόρυφη κατανομή, σαν αποτέλεσμα των ατμοσφαιρικών διεργασιών στις οποίες συμμετέχουν τα υπέρλεπτα αιωρούμενα σωματίδια. Εξάλλου οι τιμές των συγκεντρώσεων κατά τη διάρκεια του χειμώνα παρουσίασαν και τις μεγαλύτερες διακυμάνσεις μέσα σε ένα 24-ωρο, σε σχέση με τις άλλες τρεις εποχές του έτους, αποτέλεσμα της χρήσης βιομάζας και πετρελαίου για τη θέρμανση, διεργασίες που παράγουν πλήθος σωματιδίων και του φυσικού καθαρισμού της ατμόσφαιρας την περίοδο αυτή (επεισόδια υγρής κατακρήμνισης), που τα απομακρύνουν από την ατμόσφαιρα.

Η μελέτη της κατανομής των συγκεντρώσεων της επιφάνειας και του όγκου των αιωρούμενων σωματιδίων, για τις περιόδους των καθημερινών ημερών και των σαββατοκύριακων έδειξε ότι οι υψηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται τα σαββατοκύριακα των χειμερινών μηνών, ενώ την περίοδο των καθημερινών ημερών του χειμώνα, παρατηρείται επίσης η υψηλότερη συγκέντρωση σε σχέση με αυτές που

καταγράφονται τις άλλες εποχές του έτους. Εξάλλου, την περίοδο του χειμώνα εμφανίζονται οι υψηλότερες συγκεντρώσεις τόσο για την επιφάνεια (143,5 ± 119,6 $\mu m^2/cm^3$), όσο και για τον όγκο των μετρούμενων σωματιδίων (3,31 ± 2,84 $\mu m^3/cm^3$), ενώ η μικρότερη τιμή επιφάνειας, εμφανίζεται την εποχή του φθινοπώρου, με μέση τιμή 76,6 ± 40,8 $\mu m^2/cm^3$.

Συνολικά στην περιοχή του Ακρωτηρίου στο χρονικό διάστημα των 550 ημερών που έλαβαν χώρα μετρήσεις με την διάταξη CPC-DMA, καταγράφηκαν 64 σημαντικά φαινόμενα πυρηνοποίησης. Κατά μέσο όρο βρέθηκε ότι ανά 8 ημέρες εμφανίζεται 1 φαινόμενο πυρηνοποίησης στην περιοχή. Η μέση διάρκεια αυτών των φαινομένων ήταν 10 ώρες, με το μικρότερο από αυτά να διαρκεί 1,5 ώρα και το μεγαλύτερο να έχει διάρκεια 30 ώρες. Η εμφάνιση νυκτερινών και ημερησίων φαινομένων παρουσιάζουν την ίδια πιθανότητα. Ο ρυθμός μεγέθυνσης GR κυμάνθηκε από 1,58 έως 126,84 nm h^{-1} με μέση τιμή 12,6 nm h^{-1}, ενώ ο ρυθμός σχηματισμού J από 0,05 έως 10,19 cm^{-3} s^{-1} με μέση τιμή 1,4 cm^{-3} s^{-1}. Τέλος, φάνηκε ότι ούτε ημερήσια, ούτε εποχιακή προτίμηση δείχνει η εμφάνιση του φαινομένου της πυρηνοποίησης στην περιοχή, καθώς τα σταθμισμένα ποσοστά εμφάνισης έδειξαν ομοιόμορφη κατανομή στον χρόνο.

Διαπιστώθηκε ότι οι κύριες πηγές του πλήθους των αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή της ανατολικής Μεσογείου είναι οι τοπικές πηγές εκπομπής αερολυμάτων, η μεταφορά τους από την βόρεια Αφρική και τα γεγονότα σχηματισμού μέσω πυρηνοποίησης, φαινόμενο που εν τέλει καθορίζει την δυναμική της αριθμητικής συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων στην ανατολική Μεσόγειο.

Λέξεις Κλειδιά: Δυναμική ατμοσφαιρικών αερολυμάτων, Πλήθος υπέρλεπτων σωματιδίων, Πυρηνοποίηση, Παραγωγή νέων σωματιδίων, Ανατολική Μεσόγειος, Κατανομές μεγέθους, SMPS, Μεταφορά αφρικανικής σκόνης, Χημική σύσταση αερολυμάτων.

ABSTRACT

In the present thesis the dynamics of the suspended particles and the nucleation potential of aerosols in the eastern Mediterranean were studied. Most of the measurements were carried out in the Akrotiri Research Station of the University of Crete, while few measurements were conducted within the urban area of the city of Chania. The Akrotiri station is a rural / urban background station, which maintains the key characteristics of a coastal station measurement.

It was estimated that the mean concentration of the years 2003-2010 and 2013 was for the PM_{10} equal to 38.3 ± 11.2 μg/m^3, while for the $PM_{2.5}$ equal to 24.7 ± 6.6 μg/m^3. Higher values for PM_{10} particles were recorded during the summer months of July and August, with the months of February, April and May to follow. Increase of particle mass of concentration during the spring months, and the appearance of high standard deviation, were associated with the occurrence of dust transport from North Africa. Accordingly, the fraction of $PM_{2.5}$ particles shows higher concentrations during the months of August, July and October and the lowest in December and January. In a statistical analysis that was made on the origin of the winds in the area north and west wind were found to dominate.

The diurnal variation of aerosols in the region follows an increased concentration during day with lower values during night. During day, two peaks were appearing, one at noon and the second late in the afternoon. The maxima are directly related to local sources of particle emission and changes in height of the boundary layer in the region. The mass distribution shows two major peaks, one in the diameter of the fine particles less than 1 μm, and the second for diameters ranging between 3.3 and 9 μm.

The bulk of the mass of PM_{10} were inorganic chemicals with ions occupy a 50-80 % and anions to prevail against the cations. There were followed by smaller percentages of metals, organic and inorganic carbon and other chemicals not identified (e.g. organic compounds, water etc.). Values were similar to those measured in other background station in Greece (Finokalia).

It was observed that the concentration values were ranging in levels below 35 μg/m^3 the 60 % of measured values, between 35 and 50 μg/m^3 the 20 %, while the remaining 20 % had values greater than the regulatory daily limit of 50 μg/m^3. In the months from October to May, almost all of the daily PM_{10} exceedances were due to airborne African dust, which shows the great contribution of the deserts of Africa to the particulate atmospheric balance of the area of the eastern Mediterranean. Unlikely during the period of June to September this phenomenon is not observed and overruns were due either to local emission sources or due to long range transport of particulate pollutants.

Moreover, the participation of the air masses coming from Libya dominated, followed by those coming from Algeria and Tunisia, countries to the west of Libya. Air masses coming from Egypt, Morocco, Mauritania, Mali, Chad, Sudan and Nigeria and ending to the Mediterranean basin were recorded sporadically. From the above, it was concluded that the main area of origin of air masses arriving in the eastern Mediterranean was the northwestern Africa (western and central Sahara and Sahel desert northwest). It was found that illite was the mineral with the highest concentration in the collected samples. Other minerals that showed remarkable rates were quartz, calcite, kaolinite, dolomite, palygorskite, albites, chlorites and among the dry samples, gypsum.

In conclusion, it was found that the main sources of particulate matter in the eastern Mediterranean were the formation events through nucleation and the transportation of mineral dust from North Africa, while the local emission sources contributed to some extent to the levels of measured atmospheric aerosols as a result of average urbanization recorded in countries that lie in the region of the eastern Mediterranean.

The measurement of the number of suspended particles was carried by the instrument SMPS (Grimm). The average particle number concentration for the whole period 2009-2014 (in total equal to 550 days), was 4922 ± 3645 counts/cm^3, median 4066 counts/cm^3, while the minimum and maximum number of particles recorded were 134 and 99561 counts/cm^3, respectively. It was also been found that the nuclei mode for the first period 2009-2012, incorporated 16.9 % of the total particle number, the Aitken particles 47.7 % and the accumulation particles 35.4 %. Respectively for the period 2013-2014, these rates were found 22.3, 59.2 and 18.6 %. The majority of reported

cases, more than 50%, showed a bimodal distribution, as a result of atmospheric processes in which ultrafine particulate matter involved. The particle number concentrations during the winter periods showed greater daily variation, compared to the other three seasons, as a result of using biomass and oil for heating during winter.

The study of the particle number distribution, for the periods of weekdays and weekends, showed that the highest concentrations occur on weekends. In the winter months and during daily winter days, there was also a higher concentration than those recorded in other seasons of the year. Moreover, in the winter higher concentrations for both surface (143.5 ± 119.6 mm^2/cm^3), and the volume of the measured particles (3.31 ± 2.84 mm^3/cm^3) appeared, while lower value surface, appeared during the autumn season, with an average of 76.6 ± 40.8 mm^2/cm^3.

In total, in the area of Akrotiri, during the period of 550 days, 64 significant nucleation phenomena were recorded. On the average, every 8 days 1 nucleation phenomenon was appeard in the region. The mean duration of those effects was about 10 hours, with the smallest lasting 1.5 hours, but most having duration of 30 hours. The emergence of nocturnal and daily phenomena had the same probability. The growth rate GR ranged from 1.58 to 126.84 nm h^{-1} on average 12.6 nm h^{-1}, while the rate of formation of J from 0.05 to 10.19 cm^{-3} s^{-1} with mean 1.4 cm^{-3} s^{-1}. Finally, it appeared that the emergence of the phenomenon of nucleation in the area had no diurnal or seasonal preference since, the weighted incidence rates showed a uniform distribution in time. In conclusion, it was found that the phenomenon of nucleation determines the dynamics of the airborne particle number concentration.

Keywords: Dynamics of airborne particles, Number of ultrafine particles, Nucleation, New particle formation, East Mediterranean, Size Distribution, SMPS, Sahara event, Chemical composition of aerosols.

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

ΠΡΟΣΩΠΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Ονοματεπώνυμο: Ηλίας Κοπανάκης

Όνομα πατέρα: Νικόλαος

Όνομα μητέρας: Ελένη

Ημερομηνία γέννησης: 23 / 10 / 1977

Τόπος γέννησης: Μαρουλάς Ρεθύμνου

Οικογενειακή κατάσταση: Έγγαμος με δύο (2) παιδιά

Διεύθυνση μόνιμης κατοικίας: Καντανολέων 8, Τ.Θ. 97, Αγ. Ονούφριος, Τ.Κ. 731 00

Χανιά Κρήτης

Μέλος Τ.Ε.Ε.: Α.Μ. 97801

Ηλεκτρονική διεύθυνση: ilikopa@windowslive.com

Τηλέφωνα επικοινωνίας: 6937 651186 & 28210 56526 & 28210 37814

ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΟΙ ΤΙΤΛΟΙ

1995 - 2001: Πτυχίο Χημικού Μηχανικού από την Σχολή Χημικών Μηχανικών (Κατεύθυνση στον Τομέα Τροφίμων) του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, με βαθμό 7,48 («Λίαν Καλώς»). Θέμα Πτυχιακής Εργασίας: «Σύνθεση & στερεοεκλεκτική αναγωγή δικυκλικών κετόνων με βιοκατάλυση». Βαθμός Εργασίας: Δέκα (10). Η εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Οργανικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, υπό την εποπτεία της Καθηγήτριας Ο. Μαρκοπούλου-Ιγγλέση.

2002 - 2004: Μεταπτυχιακό Δίπλωμα από το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης στο Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών «Επιστήμες και Μηχανική Περιβάλλοντος», εγκεκριμένου από το Υπουργείο Εθνικής Παιδείας και Θρησκευμάτων. Θέμα μεταπτυχιακής διατριβής: «Μελέτη του επιπέδου των συγκεντρώσεων των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων και των κ-αλκανίων στην αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη $PM_{2.5}$ στην ατμόσφαιρα της Αθήνας με τη χρήση αεριοχρωματογράφου με φασματογράφο μάζας (GC-MS)». Βαθμός Εργασίας: Δέκα (10). Η εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, υπό την εποπτεία του Καθηγητή Ευριπίδη Στεφάνου.

2009 - σήμερα: Υποψήφιος Διδάκτορας στη Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, στο Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών «Περιβαλλοντική και Υγειονομική Μηχανική». Θέμα διδακτορικής διατριβής: «Δυναμική των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων και μελέτη του δυναμικού πυρηνοποίησής τους στην ανατολική Μεσόγειο». Η εργασία πραγματοποιείται στο Εργαστήριο Ατμοσφαιρικών

Αιωρούμενων Σωματιδίων της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Μιχαήλ Λαζαρίδη.

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ – ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

2003: Συμμετοχή στο Πρόγραμμα: «Ανακύκλωση χαρτιού και άλλων υλικών» του Πανεπιστημίου Αιγαίου (ΕΠΕΑΕΚ ΙΙ). Εισηγητής Ημερίδας.

2003 - 2004: Βοηθός στα Εργαστήρια του μαθήματος «Αναλυτική Χημείας Ι» του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης.

2004 - 2006: Συμμετοχή ως επιστημονικός συνεργάτης στα ευρωπαϊκά ή εθνικά ερευνητικά προγράμματα "MASTER", "PM DOSE", «Ανάπτυξη τεχνολογίας για τη βελτιστοποίηση της ποιότητας αέρα σε βιομηχανικά κτίρια» και "URBAN EXPOSURE" με σκοπό την ανάλυση και στατιστική επεξεργασία περιβαλλοντικών δεδομένων.

2005: Συμμετοχή στην συλλογή δεδομένων, επεξεργασία και την συγγραφή της περιοδικής αναφοράς του ευρωπαϊκού προγράμματος EMEP για την σωματιδιακή ρύπανση της ατμόσφαιρας στον ευρωπαϊκό χώρο (Aas W. et al., EMEP/CCC-Report 5/2005).

2006: Συμμετοχή στο Έργο με τίτλο «Ανάπτυξη τεχνολογίας για τη βελτιστοποίηση της ποιότητας αέρα σε βιομηχανικά κτίρια», του Εργαστηρίου Αιωρούμενων Ατμοσφαιρικών Σωματιδίων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

2005 - σήμερα: Συμμετοχή στις περιοδικές μηνιαίες μετρήσεις και σύνταξη εκθέσεων για (α) τις αέριες και σωματιδιακές εκπομπές στην βιομηχανία ΑΣΒΕΚ, στον Φονέ Αποκορώνου, (β) τα επίπεδα ακτινοβολίας γρανιτικών πλακών (Κοινοπραξία Πετράκη - Βαονάκη), (γ) τις σωματιδιακές και αέριες εκπομπές σε μονάδα παραγωγής ασφάλτου (Φινομπετόν), (δ) μέτρηση του επιπέδου αερίων και σωματιδιακών εκπομπών εντός και εκτός του χώρου μονάδας διαχείρισης και παραγωγής αγροτικών προϊόντων και πυρηνόξυλου ΒΙΟΕΛ, (ε) αέριες και σωματιδιακές εκπομπές και εκπομπές βιοαερίου στον ΧΥΤΑ στο Ακρωτήρι Χανίων (Εργοστάσιο ΔΕΔΙΣΑ) (στ) αέριες και σωματιδιακές εκπομπές στο εργοστάσιο της εταιρείας ΑΒΕΑ, (ζ) συμμετοχή στην εκπόνηση του υποκεφαλαίου «Αλλαγής Μικροκλίματος» στην ΜΠΕ για την χορήγηση άδειας εγκατάστασης ηλιοθερμικού σταθμού ισχύος 50 MW της εταιρείας Natura Power (ΕΝΟΛΙΑ) στο Ακρωτήρι, (η) αέριες και σωματιδιακές εκπομπές και εκπομπές στην μονάδα της εταιρείας Creta Farm στον Λατζιμά Ρεθύμνου. Όλες οι παραπάνω συμμετοχές εντάσσονται σε αντίστοιχες προγραμματικές συμβάσεις που υπογράφηκαν μεταξύ του Εργαστηρίου Ατμοσφαιρικών Αιωρούμενων Σωματιδίων του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης και των παραπάνω αντίστοιχων εταιρειών.

2013-2015: Συμμετοχή στο πρόγραμμα ΘΑΛΗΣ του υπουργείου Παιδείας με τίτλο: Διερεύνηση των επιδράσεων των περιβαλλοντικών παραγόντων στα οργανικά υλικά τεκμήρια φυσικής και πολιτιστικής κληρονομιάς (Κωδικός Έργου:MIS 376986) και σε άλλα ευρωπαϊκά και εθνικά προγράμματα (INTEREG, HEXACOMM, LIFE).

ΜΕΛΟΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ ΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΕΡΓΑΣΙΩΝ

2009: Μέλος της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής στην πτυχιακή εργασία με τίτλο «Συσχέτιση μικροβιακού φορτίου και αιωρούμενων σωματιδίων σε αέρια δείγματα αστικού περιβάλλοντος» της Ραΐση Λουίζας, Τμήμα Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος, ΤΕΙ Κρήτης.

2009: Μέλος της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής στην πτυχιακή εργασία με τίτλο «Προσδιορισμός αερομεταφερόμενου μικροβιακού φορτίου σε κλιματιζόμενους χώρους» των Κοντομήτρου Βασιλικής και Μαραγκού Ανδριανής, Τμήμα Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος, ΤΕΙ Κρήτης.

2010: Μέλος της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής στην πτυχιακή εργασία με τίτλο «Προσδιορισμός πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων σε αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας της πόλης των Χανίων» του Παφίτη Αναστασίου, Τμήμα Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος, ΤΕΙ Κρήτης.

2011: Μέλος της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής στην πτυχιακή εργασία με τίτλο «Ανθεκτικότητα αερομεταφερόμενων μικροοργανισμών σε μόλυβδο και υδράργυρο» των Μόσιου Σπυρίδωνα και Μπέη Ιωάννη, Τμήμα Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος, ΤΕΙ Κρήτης.

2011: Μέλος της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής στην πτυχιακή εργασία με τίτλο «Αντοχή αερομεταφερόμενων μικροοργανισμών στα αντιβιοτικά» του Πατρίκη Νικολάου, Τμήμα Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος, ΤΕΙ Κρήτης.

2013: Μέλος της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής στην πτυχιακή εργασία με τίτλο «Μελέτη της ανθεκτικότητας σε αντιβιοτικά και βαρέα μέταλλα αερομεταφερόμενων μικροοργανισμών» των Νικηφόρου Όλγας και Κύκνα Αναστασίας, Τμήμα Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος, ΤΕΙ Κρήτης.

2014: Μέλος της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής στην πτυχιακή εργασία με τίτλο «Προσδιορισμός βαρέων μετάλλων στα αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας στην πόλη των Χανίων» της Βουδούρη Βασιλικής, Τμήμα Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος, ΤΕΙ Κρήτης.

ΒΡΑΒΕΙΑ - ΥΠΟΤΡΟΦΙΕΣ

2013 - 2014: Υποτροφία «ΕΜΥ» (Ειδικού Μεταπτυχιακού Υποτρόφου) για το Ακαδημαϊκό Έτος 2013 - 2014 στα πλαίσια εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής, από το Πολυτεχνείο Κρήτης (απόφαση 404/21-2-2013 του Πρυτανικού Συμβουλίου).

2010 - 2012: Διετής υποτροφία «Βασικής Έρευνας» για την περίοδο 2010 – 2012 στα πλαίσια εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής, από τον ΕΛΚΕ Πολυτεχνείου Κρήτης.

2007 - 2008: Υποτροφία για το ακαδημαϊκό έτος 2007-2008, από το διατμηματικό πρόγραμμα μεταπτυχιακών σπουδών του Πολυτεχνείου Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος.

2002 - 2003: Υποτροφία για το ακαδ. έτος 2002-2003, από το πρόγραμμα «Επιστήμες και Μηχανική Περιβάλλοντος» (ΕΠΕΑΕΚ ΙΙ).

1995 - 1996: Βραβείο Μαθηματικών Ε.Μ.Π. και χρηματικό έπαθλο στη μνήμη του Καθηγητή Παπακυριακόπουλου.

ΜΕΛΕΤΕΣ - ΕΡΓΑΣΙΕΣ

1995 - 2000: Εργασίες κατά τη διάρκεια των προπτυχιακών σπουδών:

- «Γονιδιακή θεραπεία ανθρώπινων ασθενειών»
- «Πληθυσμιακή έκρηξη και μέθοδοι αντιμετώπισης»
- «Επεξεργασία και χρήσεις χρησιμοποιημένων ορυκτελαίων»
- «Καταλυτική σύνθεση της αμμωνίας»

2002 - 2004: Εργασίες κατά τη διάρκεια των μεταπτυχιακών σπουδών:

- «Μεταφορά οργανικών ενώσεων από την υγρή προς την αέρια φάση»
- «Εγκατάσταση και λειτουργία χώρου υγειονομικής ταφής σε περιοχή ενταγμένη στο δίκτυο NATURA 2000»
- «ΧΥΤΑ Ρεθύμνου – Δημιουργία και Κοινωνική σύγκρουση»

2009 - 2014: Εργασίες κατά τη διάρκεια των διδακτορικών σπουδών:

- «Ανακύκλωση χρησιμοποιημένων ελαστικών»
- «Σχεδιασμός αντλητικού συστήματος νερού με τη χρήση ΑΠΕ για την πυρασφάλεια δασικής περιοχής»
- «Ανάλυση κύκλου ζωής σε εγκατάσταση αποτέφρωσης αστικών στερεών απορριμμάτων με συμπαραγωγή θερμότητας και ενέργειας»
- «Προτεινόμενοι τρόποι βελτίωσης των συστημάτων θέρμανσης, ψύξης και αερισμού των εσωτερικών χώρων του κτιρίου Κ1 της Σχολής ΜΗ.ΠΕΡ»
- «Αποτύπωση φθορών και μελέτη αποκατάστασης στο κτιριακό συγκρότημα Μετόχι στον Μαρουλά Ρεθύμνου»

ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΕΣ ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

Δημοσιεύσεις σε επιστημονικά περιοδικά (άμεσα σχετιζόμενες με το θέμα της διδακτορικής διατριβής)

- M. Lazaridis, L. Dzumbova, **I. Kopanakis**, J. Ondráček, T. Glytsos, V. Aleksandropoulou, A. Voulgarakis, E. Katsivela, N. Mihalopoulos and K. Eleftheriadis, PM_{10} and $PM_{2.5}$ levels in the Eastern Mediterranean (Akrotiri Research Station, Crete, Greece), Water, Air & Soil Pollution, 189, 1-4, 85-101, 2008.

- **I. Kopanakis**, N. Lydakis-Simantiris, E. Katsivela, D. Pentari, P. Zarmpas, N. Mihalopoulos, and M. Lazaridis. 2010. Size Distribution and Chemical Composition of Airborne Particles at Akrotiri Research Station, Crete, Greece. Global NEST Journal, 12 (1), 54-62, 2010.
- **I. Kopanakis**, K. Eleftheriadis, N. Mihalopoulos, N. Lydakis-Simantiris, E. Katsivela, D. Pentari, P. Zarmpas, M. Lazaridis, 2012. Physico-chemical characteristics of particulate matter in the Eastern Mediterranean, Atmospheric Research,, 106, 93–107, 2012.
- **I. Kopanakis**, S.E. Chatoutsidou, K. Torseth, T. Glytsos, M. Lazaridis. Particle number size distribution in the eastern Mediterranean: Formation and growth rates of ultrafine airborne atmospheric particles, Atmospheric Environment, 77, 790-802, 2013.

Δημοσιεύσεις σε επιστημονικά περιοδικά (πρόσθετη ερευνητική εργασία)

- T. Glytsos, J. Ondrácek, L. Dzumbová, **I. Kopanakis**, M. Lazaridis, Characterization of particulate matter concentrations during controlled indoor activities, Atmospheric Environment, 44, 1539 – 1549, 2010.
- E. Chalvatzaki, **I. Kopanakis**, M. Kontaksakis, T. Glytsos, N. Kalogerakis, M. Lazaridis, Measurements of particulate matter concentrations at a landfill site (Crete, Greece), Waste Management, 30, 2058-2064, 2010.

Συμμετοχές σε συνέδρια με κρίση περίληψης ή/και άρθρου (άμεσα σχετιζόμενες με το θέμα της διδακτορικής διατριβής)

- **I. Kopanakis**, M. Lazaridis, N. Lydakis - Simantiris, E. Katsivela, K. Eleftheriadis, D. Pentari, P. Zarmpas, N. Mihalopoulos, Particulate matter size distribution measurements at Akrotiri Station, Crete, Greece, Protection and Restoration of the Environment IX, Kefalonia, Greece, 29 June - 3 July 2008.
- **I. Kopanakis**, N. Lydakis – Simantiris, E. Katsivela, D. Pentari, P. Zarmpas, N. Mihalopoulos, M. Lazaridis, Particulate matter measurements at Akrotiri Research Station, Crete, Greece, 11th International Conference on Environmental Science and Technology - CEST2009 - Chania, Crete, Greece, 3-5 September 2009.
- **I. Kopanakis**, S.E. Chatoutsidou, Y. Drossinos, K. Torseth and M. Lazaridis, Particle number size distribution in the Eastern Mediterranean: Formation and growth of ultrafine airborne atmospheric particles, International Aerosol Conference, Helsinki, Finland, 2010.
- **I. Kopanakis**, N. Lydakis-Simantiris, E. Katsivela, D. Pentari, P. Zarmpas, N. Mihalopoulos, and M. Lazaridis. Size Distribution and Chemical Composition of Airborne Particles at Akrotiri Research Station, Crete, Greece. Global NEST Journal, 12 (1), 54-62, 2010.
- **I. Kopanakis**, K. Eleftheriadis, N. Mihalopoulos, N. Lydakis – Simantiris, E. Katsivela, D. Pentari, P. Zarmpas, and M. Lazaridis, Variability of physico-chemical aerosol properties in the Eastern Mediterranean, European Aerosol Conference 2011, Manchester, Great Britain, 2011.

- **I. Kopanakis**, S.E. Chatoutsidou, K. Torseth, T. Glytsos and M. Lazaridis, Analysis of the characteristics of ambient particle number size distributions during nucleation events in the Eastern Mediterranean: Estimation of formation and growth rates of ultrafine airborne atmospheric particles, European Aerosol Conference 2011, Manchester, Great Britain, 2011.
- **I. Kopanakis**, T. Glytsos, D. Pentari, M. Lazaridis, V. Perdikatsis. Mineralogical composition and origin of airborne particles during dust events in the Eastern Mediterranean, European Aerosol Conference 2012, EAC 2012, Granada, Spain, 2012.

Συμμετοχές σε συνέδρια με κρίση περίληψης ή/και άρθρου (πρόσθετη ερευνητική εργασία)

- N. Kalivitis, A. Bougiatioti, C. Fountoukis, E. Liakakou, G. Kouvarakis, **I. Kopanakis**, J. Sciare, M. Lazaridis, R. Hillamo, A. Nenes, S. Pandis and N. Mihalopoulos, Physicochemical characterization of aerosols in the marine boundary layer of the eastern Mediterranean during summer, European Aerosol Conference, Thessaloniki, Abstract T06A078P, 2008.

Πίνακας περιεχομένων

Πίνακας Εικόνων 26

Πίνακας Πινάκων 34

Πίνακας επεξήγησης συμβόλων 37

1^{ο} ΚΕΦΑΛΑΙΟ – ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ 39

1.1 Εισαγωγή 39

1.2 Τα αιωρούμενα σωματίδια και η σημασία τους 41

1.3 Διάμετρος σωματιδίων 42

1.4 Κατηγορίες σωματιδίων – Διαγραμματική απεικόνισή τους 43

1.5 Κίνηση σωματιδίων 47

1.6 Πηγές και πορεία των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα 48

1.7 Αναγνώριση πηγών εκπομπής σωματιδίων 51

1.8 Χημική σύσταση των τροποσφαιρικών αερολυμάτων 54

1.9 Επιπτώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων 56
1.9.1 Εισαγωγή 56

1.9.2 Διάχυση και απορρόφηση του φωτός 56

1.9.3 Επίδραση των σωματιδίων στην ορατότητα 59

1.9.4 Επιπτώσεις αιωρούμενων σωματιδίων στην δημόσια υγεία 62

1.9.5 Επίδραση των αιωρούμενων σωματιδίων στο κλίμα 67

1.9.5.1 Εισαγωγή 67

1.9.5.2 Άμεσες συνέπειες των σωματιδίων στο κλίμα 68

1.9.5.3 Έμμεσες συνέπειες των σωματιδίων στο κλίμα 70

2^{ο} ΚΕΦΑΛΑΙΟ – ΠΥΡΗΝΟΠΟΙΗΣΗ 73

2.1 Εισαγωγή στο φαινόμενο της πυρηνοποίησης – Ορισμός – Παράγοντες που επιδρούν στο φαινόμενο 73

2.2 Κλασική θεωρία της πυρηνοποίησης – Εξισώσεις και μεγέθη που περιγράφουν το φαινόμενο 76

2.3 Πιθανοί μηχανισμοί εξέλιξης του φαινομένου της πυρηνοποίησης – Παράγοντες που επιδρούν στο φαινόμενο 84

2.3.1 Εισαγωγή 84
2.3.2 Διφασικό σύστημα θειικού οξέος και νερού 87
2.3.3 Τριφασικό σύστημα θειικού οξέος, νερού και αμμωνίας 91
2.3.4 Σύστημα με τη συμμετοχή οξειδίων του ιωδίου 94
2.3.5 Σύστημα με τη συμμετοχή οργανικών ενώσεων 95

2.4 Που παρατηρούνται φαινόμενα πυρηνοποίησης – Συχνότητα εμφάνισης 96

2.5 Μοντέλα και εργαστηριακές δοκιμές που προσομοιάζουν το φαινόμενο της πυρηνοποίησης – Θεωρητικός υπολογισμός της πραγματικής τιμής του ρυθμού πυρηνοποίησης από πειραματικές μετρήσεις 99

3^{ο} ΚΕΦΑΛΑΙΟ – ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ 105

3.1 Μετεωρολογία και σωματίδια στην περιοχή της ανατολικής Μεσογείου 105

3.2 Χημική σύσταση υπέρλεπτων αιωρούμενων σωματιδίων 106

3.3 Ατμοσφαιρικές διεργασίες λεπτών αιωρούμενων σωματιδίων 112

4^{ο} ΚΕΦΑΛΑΙΟ – ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ – ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ – ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΕΣ – ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ – ΣΤΟΧΟΙ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 119

4.1 Όργανα μέτρησης μετεωρολογικών δεδομένων και ζύγισης φίλτρων 119

4.2 Διαχωριστής πρόσκρουσης σωματιδίων οκτώ σταδίων (Andersen impactor, 8-stages) 120

4.3 Δειγματολήπτης σταθμικού προσδιορισμού της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης PM_{10} (Sequential sampler) 125

4.4 Όργανο συνεχούς καταγραφής της συγκέντρωσης μάζας αιωρούμενων σωματιδίων (Eberline FH 62 I-R) 126

4.5 Όργανο καταγραφής σωματιδιακών κατανομών (SMPS) 131

4.6 Πρόσθετα εργαλεία εκτίμησης και ανάλυσης 137
4.6.1 Εισαγωγή 137
4.6.2 Εκτίμηση των οπισθοπορειών αερίων μαζών (Backward Trajectory Analysis) 137
4.6.3 Όργανο λήψης δορυφορικών εικόνων (MODIS, NASA) 139
4.6.4 Το προγνωστικό μοντέλο ΣΚΙΡΩΝ (SKIRON MODEL) 140
4.6.5 Περιγραφή του μοντέλου AMANpsd 143

4.7 Δειγματοληψίες 147

4.8 Χημικές αναλύσεις φίλτρων 150

4.8.1 Μέτρηση συγκεντρώσεων μετάλλων 150
4.8.1.1 1η μέθοδος μέτρησης μετάλλων 150
4.8.1.1.1 1ο πρωτόκολλο χώνευσης 150
4.8.1.1.2 Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης 151
4.8.1.2 2η μέθοδος μέτρησης μετάλλων 155
4.8.1.2.1 2ο πρωτόκολλο χώνευσης 155
4.8.1.2.2 Διάταξη φασματομετρίας μαζών επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS) 156

4.8.2 Μέτρηση συγκεντρώσεων ιοντικών χημικών ειδών 158
4.8.2.1 Πρωτόκολλο εκχύλισης φίλτρων 158
4.8.2.2 Ιοντική χρωματογραφία (ion chromatography) 158

4.8.3 Μέτρηση οργανικού/στοιχειακού (OC/EC) άνθρακα και αιθάλης (BC) 162

4.8.4 Εκτίμηση ορυκτολογικής σύστασης αερομεταφερόμενης αφρικανικής σκόνης 162

4.9 Στόχοι της διατριβής 166

5ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΜΑΖΑΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΕ ΘΕΣΕΙΣ ΤΗΣ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗΣ ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ 169

5.1 Συγκέντρωση μάζας και χημική σύσταση αιωρούμενων ατμοσφαιρικών σωματιδίων στον ερευνητικό σταθμό Ακρωτηρίου 169
5.1.1 Συγκεντρώσεις αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης 169
5.1.1.1 Εισαγωγή 169
5.1.1.2 Αποτελέσματα συγκεντρώσεων μάζας 169
5.1.2 Σταθμικές μέθοδοι προσδιορισμού του επιπέδου των αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή Ακρωτηρίου - Μετρήσεις κατανομής μεγέθους μάζας 176

5.2 Στατιστική ανάλυση των οπισθοτροχιών στην περιοχή του Ακρωτηρίου 184

5.3 Χημική ανάλυση φίλτρων συλλογής σωματιδιακής ύλης PM_{10} στην περιοχή Ακρωτηρίου Χανίων 186
5.3.1 Συγκεντρώσεις ιόντων φίλτρων προσκρουστήρα Andersen 186
5.3.2 Συγκεντρώσεις ιόντων δειγματολήπτη Sequential 191
5.3.3 Συγκεντρώσεις μετάλλων 196
5.3.4 Συγκεντρώσεις οργανικού και στοιχειακού άνθρακα 197
5.3.5 Εκατοστιαία χημική σύσταση μάζας PM_{10} (mass closure) 210

5.4 Μετρήσεις σωματιδιακής μάζας PM_{10} στην πόλη των Χανίων 213

5.4.1 Εισαγωγή 213
5.4.3 Χημικές αναλύσεις 219
5.4.3.1 Ανάλυση μετάλλων 219
5.4.3.1.1 Επαναληψιμότητα και αξιοπιστία των μετρήσεων 219
5.4.3.1.2 Αποτελέσματα συγκεντρώσεων μετάλλων 223
5.4.3.1.3 Πηγές μετάλλων και αιωρούμενων σωματιδίων – Συγκριτική μελέτη 225
5.4.3.2 Ανάλυση ιόντων 234
5.4.3.3 Ανάλυση οργανικού και στοιχειακού άνθρακα 235
5.4.4 Εκατοστιαία χημική σύσταση μάζας αστικών αερολυμάτων 237

6ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ – ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΕΡΟΜΕΤΑΦΕΡΟΜΕΝΗΣ ΣΚΟΝΗΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΦΡΙΚΗ, ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΤΗΣ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗΣ ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ 239

6.1 Εισαγωγή 239

6.2 Στατιστική επεξεργασία δεδομένων διεύθυνσης ανέμου στον σταθμό Ακρωτηρίου για τα έτη 2008 και 2010 240

6.3 Επεισόδια μεταφοράς σκόνης από την βόρεια Αφρική – Συμβολή τους στην σωματιδιακή συγκέντρωση της ανατολικής Μεσογείου 249

6.4 Χημική και ορυκτολογική σύσταση του αφρικανικού κονιορτού που συλλέγεται στην ανατολική Μεσόγειο 264
6.4.1 Εισαγωγή 264
6.4.2 Ορυκτολογική ανάλυση των αερομεταφερόμενων σωματιδίων αφρικανικής προέλευσης 264
6.4.3 Στοιχειακή ανάλυση σύστασης ορυκτής αιολικής σκόνης στην περιοχή της ανατολικής Μεσογείου 269

7ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ – ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΠΛΗΘΟΥΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ 273

7.1 Εισαγωγή 273

7.2 Συγκέντρωση πλήθους σωματιδίων στον σταθμό του Ακρωτηρίου 274

7.3 Ανάλυση διαφοροποίησης συγκεντρώσεων σωματιδίων μεταξύ καθημερινών ημερών και σαββατοκύριακου 280

7.4 Ανάλυση διαφοροποίησης κατανομής πλήθους σωματιδίων μεταξύ καθημερινών ημερών και σαββατοκύριακου 286

7.5 Εκτίμηση της μέσης συγκέντρωσης επιφάνειας και όγκου σωματιδίων 290

7.6 Επίδραση τοπικών πηγών και μεταφοράς στο μετρούμενο πλήθος σωματιδίων 296

7.7 Επίδραση του ανέμου στις συγκεντρώσεις πλήθους σωματιδίων 301

8ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ – ΓΕΝΕΣΗ ΚΑΙ ΜΕΓΕΘΥΝΣΗ ΠΥΡΗΝΩΝ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΑΚΡΩΤΗΡΙΟΥ 311

8.1 Εισαγωγή 311

8.2 Εκτίμηση πλήθους κορυφών ανά περίοδο δειγματοληψιών και εποχή του έτους 315

8.3 Παραδείγματα γένεσης και μεταφοράς σωματιδίων στην περιοχή Ακρωτηρίου 318

8.3.1 Ανάλυση περιστατικών της περιόδου 2013 – 2014 (medium DMA) 318

8.3.2 Ανάλυση περιστατικών της περιόδου 2009 – 2012 (long DMA) 347

8.4 Συγκεντρωτικά στοιχεία για τα καταγεγραμμένα φαινόμενα πυρηνοποίησης στην περιοχή Ακρωτηρίου την περίοδο 2009-2014 366

8.6 Αξιοποίηση δορυφορικών δεδομένων για τον υπολογισμό παραμέτρων πυρηνοποίησης και επαλήθευση πειραματικών μετρήσεων 372

9ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΕΡΕΥΝΑΣ 381

9.1 Ανακεφαλαίωση των βασικών αποτελεσμάτων - συμπερασμάτων 381

9.2 Προτεινόμενη περαιτέρω έρευνα 400

10ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ – ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 403

Πίνακας Εικόνων

Εικόνα 1 Σχηματική απεικόνιση της κατανομής μεγέθους των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων (Whitby και Sverdrup, 1980). 44
Εικόνα 2 Τυπικές κατανομές πλήθους, επιφάνειας και όγκου για σωματίδια στο διάστημα ΔD = 0-100 μm. 45
Εικόνα 3 Τυπικές ατμοσφαιρικές κατανομές σωματιδίων αστικής προέλευσης: α) αριθμητική κατανομή, β) κατανομή επιφάνειας, γ) κατανομή όγκου [Seinfeld και Pandis, 2006]..... 46
Εικόνα 4 (α) Χάρτης που δείχνει τις θέσεις των ηφαιστείων (με κόκκινο τρίγωνο) και τις περιοχές σεισμικών ρηγμάτων (με μαύρη διαγράμμιση) (http://geonaut-online.com/) στην περιοχή της Μεσογείου, (β) Φωτογραφική απεικόνιση της μεταφοράς ρύπων από ηφαίστειο (NicAIR Infrared Imaging camera, Merapi volcano, Dr Fred Prata, MIA-VITA team member, Climate and Atmosphere Department, NILU, Kjeller, Norway http://miavita.brgm.fr/). 48
Εικόνα 5 Δορυφορικές φωτογραφίες που δείχνουν την μεταφορά εκπομπών δασικών πυρκαγιών από περιοχές της κεντρικής Ελλάδας προς την Αφρική, 26 και 27 Αυγούστου 2007 (Visible Earth, NASA, sensor: Aura-OMI). Ο δορυφόρος ανιχνεύει το ποσό του φωτός που η γήινη ατμόσφαιρα επιστρέφει πίσω στο διάστημα. Το ποσό αυτό είναι ανάλογο των σωματιδίων που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα και συγκρίνεται για κάθε περιοχή με το αντίστοιχο ποσό που θα επέστρεφε προς το διάστημα σαν αποτέλεσμα της απόλυτα καθαρής ατμόσφαιρας. 51
Εικόνα 6 Αλγοριθμικές κατανομές μεγέθους σωματιδίων που προσομοιάζουν αερολύματα αστικής (urban), αγροτικής (rural) και θαλάσσιας (marine) θέσης (Jaenicke, 1993). 53
Εικόνα 7 Κατανομές πλήθος σωματιδίων ανάλογα με την προέλευση του τροποσφαιρικού αερολύματος. 54
Εικόνα 8 Συντελεστής σκέδασης σωματιδίου b_{sp} ανηγμένος στον όγκο του σωματιδίου ως προς την διάμετρό του (για σωματίδια σφαιρικού σχήματος και λ=550nm). Η τιμή του b_{sp} στον άξονα y είναι σε $\mu m^2/\mu m^3 = \mu m^{-1}$..... 59
Εικόνα 9 Τα τμήματα του ανθρώπινου αναπνευστικού συστήματος (Schlesinger, 1988). 66
Εικόνα 10 Το ενεργειακό φράγμα πυρηνοποίησης για τις περιπτώσεις ομογενούς και ετερογενούς πυρηνοποίησης. Εμφανίζεται σημαντικά μειωμένο στην περίπτωση ετερογενούς πυρηνοποίησης. 75
Εικόνα 11 (α) Η ολική μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ΔG σαν συνάρτηση της ακτίνας r ενός σφαιρικού πυρήνα. (β) Σχηματική αναπαράσταση του μεγέθους και του πλήθους των μετασταθών υποκρίσιμων πυρήνων, έως την δημιουργία των πρώτων σταθερών υπέρλεπτων σωματιδίων στην περιοχή πυρηνοποίησης (http://pruffle.mit.edu/~ccarter/3.21/Lecture_24/). 77
Εικόνα 12 Απλοποιημένη γραφική απεικόνιση της μεταβολής της ενέργειας στη βασική θεωρία της πυρηνοποίησης. 78
Εικόνα 13 Σχηματική αναπαράσταση του μετασχηματισμού των συμπλεγμάτων μοριακού μεγέθους (B), προς σχηματισμό σταθερών πυρήνων (D) μεγέθους διαμέτρου 2-3nm, μέσω του σχηματισμού του κρίσιμου πυρήνα (C) (Zhang, Science, 2010, 328, 1366, DOI: 10.1126/science.1189732 / American Association for the Advancement of Science). 80
Εικόνα 14 Θεωρητικοί και πειραματικοί υπολογισμοί της απαιτούμενης συγκέντρωσης θειικού οξέος ως προς την σχετική υγρασία, για την ομογενή πυρηνοποίηση με ρυθμό

1 σωματίδιο ανά δευτερόλεπτο και κυβικό εκατοστό (Πηγή:Finlayson-Pitts και Pitts, 2000). 83
Εικόνα 15 Διαχρονική μεταβολή των εκπεμπόμενων ποσοτήτων θείου (σε χιλιοτόννους, ktn) στην γήινη ατμόσφαιρα από την χρήση κάθε ενός επιμέρους καυσίμου, με κυρίαρχα το κάρβουνο και το πετρέλαιο (Πηγή: PNNL-14537, Historical Sulfur Dioxide Emissions 1850-2000: Methods and Results, 2004). 88
Εικόνα 16 Σύγκριση των ρυθμών ομογενούς πυρηνοποίησης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης θειικού οξέος από διάφορες εργασίες πυρηνοποίησης (Για το εν λόγω διάγραμμα βλ. σχετικά τις εργασίες των Brus κ.ά., 2010, Zhang κ.ά., 2012 και τις εκεί αναφορές). 89
Εικόνα 17 Χαρακτηριστικές χρονικές κλίμακες ατμοσφαιρικής διασποράς, για την κατακόρυφη μεταφορά ρύπων, όπου επικρατεί η τυρβώδης διάχυση, στις δύο πρώτες ατμοσφαιρικές στοιβάδες της Γης (τροπόσφαιρα, στρατόσφαιρα). 105
Εικόνα 18 Οι συγκεντρώσεις θειικού οξέος (κόκκινη γραμμή) και πλήθους σωματιδίων N3 διαμέτρου μεταξύ 3 και 6 nm (πράσινη γραμμή), για ένα 24-ωρο στην Hyytiälä. Παρατηρείται η ομοιότητα στην τάση των δύο γραμμών, ενώ η χρονική διαφορά (περίπου 1 με 2 ώρες) είναι ο χρόνος που απαιτείται ώστε τα νεοφανή σωματίδια να μεγεθυνθούν μέχρι διάμετρο 3 nm (Πηγή: Fiedler κ.ά., 2005)..... 110
Εικόνα 19 Σχηματική αναπαράσταση της κατανομής πλήθους, επιφάνειας και όγκου, καθώς και παρουσίαση των βασικών φυσικοχημικών διεργασιών που πραγματοποιούνται στην ατμόσφαιρα, ανά μέγεθος σωματιδίου. 113
Εικόνα 20 Διάφορες διεργασίες (συσσωμάτωση, πυρηνοποίηση, συμπύκνωση / εξάτμιση) που επηρεάζουν την χημική σύσταση και την κατανομή μεγέθους των αερολυμάτων μέχρι μεγέθους διαμέτρου 1 μm (Αναδιαμορφωμένη εικόνα από http://cerea.enpc.fr/en/mphase.html). 114
Εικόνα 21 Δύο ανταγωνιστικές διεργασίες, αυτές της συμπύκνωσης και της εξάτμισης, λαμβάνουν χώρα επάνω στην επιφάνεια των αιωρούμενων σωματιδίων. Το κατά πόσο η περιβάλλουσα ατμόσφαιρα του σωματιδίου είναι κορεσμένη από ατμούς του αερίου, θα καθορίσει εν πολλοίς τη διεργασία που θα επικρατήσει κάθε φορά (Πηγή: ATMOS 348Atmospheric Chemistry Lecture 24: Aerosols, Don Wuebbles, Department of Atmospheric Sciences University of Illinois, Urbana-Champaign, April 2004). 115
Εικόνα 22 Τα όργανα καταγραφής μετεωρολογικών δεδομένων στον σταθμό του Ακρωτηρίου: (Α) θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας, (Β) διεύθυνσης ανέμου, (Γ) ταχύτητας ανέμου. 119
Εικόνα 23 Σχηματική απεικόνιση και παραλληλισμός της κατανομής μεγέθους των σωματιδίων στα οκτώ στάδια του δειγματολήπτη πρόσκρουσης Andersen, με τα στάδια του αναπνευστικού συστήματος (από το εγχειρίδιο χρήσης του οργάνου). ... 122
Εικόνα 24 Φωτογραφία του διαχωριστή πρόσκρουσης σωματιδίων Andersen impactor. 123
Εικόνα 25 Φωτογραφία του δειγματολήπτη Sequential και σχηματικό διάγραμμα ροής με αναπαράσταση των τμημάτων του. 125
Εικόνα 26 Αρχή λειτουργίας του οργάνου μέτρησης αιωρούμενων σωματιδίων FH 62 I-R, τα βασικά μέρη του οποίου είναι: (1) Θάλαμος μέτρησης ιονισμού, (2) Θάλαμος I συλλογής σωματιδίων και μέτρησης, (3) Θάλαμος II κενού, (4) Πηγή β ακτινοβολίας Kr-85, (5) Θάλαμος αντιστάθμισης II, (6) Θάλαμος αντιστάθμισης I, (7) Θάλαμος αντιστάθμισης ιονισμού. Στη θέση (11) η περιστρεφόμενη φιλτροταινία συλλογής της σωματιδιακής ύλης. 127
Εικόνα 27 Σχηματική αναπαράσταση του υπολογισμού της συγκέντρωσης με τη μέθοδο της γραμμικής παλινδρόμησης. 130

Εικόνα 28 Το όργανο μέτρησης του πλήθους των ατμοσφαιρικών αιωρούμενων σωματιδίων που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία (CPC – DMA, SMPS, GRIMM). 132
Εικόνα 29 Διάγραμμα ροής και τα βασικά μέρη του οργάνου μέτρησης του πλήθους των λεπτών και υπέρλεπτων σωματιδίων. 133
Εικόνα 30 Όψη εγκάρσιας τομής του διαφορικού αναλυτή σωματιδίων (DMA). 134
Εικόνα 31 Διαγραμματική αναπαράσταση του οργάνου καταγραφής σωματιδιακών αριθμητικών κατανομών (CPC)..... 136
Εικόνα 32 Νέφη και αιωρούμενος κονιορτός όπως φωτογραφήθηκαν από τους δορυφόρους της NASA την 18η Φεβρουαρίου 2010 πάνω από την περιοχή της ανατολικής Μεσογείου (Πηγή: Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) on NASA's Terra satellite, 11:15 π.μ. τοπική ώρα). 140
Εικόνα 33 Φωτογραφική πρόγνωση του προγράμματος ΣΚΙΡΩΝ για την 7η Ιουλίου 2014. Όπως φαίνεται υπάρχει πρόγνωση μεταφοράς σκόνης από την βόρεια Αφρική σε περιοχές μέχρι την Καραϊβική και την κεντρική Αμερική. 142
Εικόνα 34 Παράδειγμα μεταφοράς σκόνης από την βόρεια ζώνη της Αφρικής προς την ανατολική Μεσόγειο, την 2α Ιουλίου 2014. Παρατηρείται μικρή συνεισφορά της αφρικανικής σωματιδιακής ύλης στην περιοχή της Κρήτης, η οποία κινείται στην κλίμακα 1-10μg/m^3. 143
Εικόνα 35 Η περιοχή δειγματοληψιών. Με κόκκινο χρώμα σημειώνεται η θέση του ερευνητικού σταθμού Ακρωτηρίου Χανίων, που βρίσκεται βορειοανατολικά της πόλης των Χανίων. 148
Εικόνα 36 Διάταξη φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (Gill, 1997)..... 152
Εικόνα 37 Σχηματική απεικόνιση διάταξης κυλινδρικής λυχνίας. 153
Εικόνα 38 Σχηματική αναπαράσταση διάταξης φασματομετρίας μαζών επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος, ICP-MS. 156
Εικόνα 39 Πρότυπο φάσμα διάταξης ICP-MS για δείγμα γήινης σκόνης. 158
Εικόνα 40 Σχηματική αναπαράσταση διάταξης ιοντικής χρωματογραφίας. Περιλαμβάνει κατά σειρά, τους διαλύτες έκλουσης, την αντλία, τον βρόχο όπου γίνεται η εισαγωγή του δείγματος χρησιμοποιώντας loop συγκεκριμένης χωρητικότητας, τις στήλες διαχωρισμού (προστήλη και κανονική), την μεμβράνη καταστολής του σήματος του διαλύτη, τον αγωγιμομετρικό ανιχνευτή και το σύστημα καταγραφής του σήματος που συνήθως πραγματοποιείται μέσω κάποιου ειδικευμένου υπολογιστικού προγράμματος (Διδακτορική διατριβή, Γ. Κουβαράκης, Ηράκλειο, 2002, σ. 53). 160
Εικόνα 41 Ο χώρος με το όργανο και τα αέρια μέτρησης, στο εργαστήριο του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης όπου πραγματοποιήθηκαν οι συγκεκριμένες αναλύσεις, καθώς και το θερμοκρασιακό πρόγραμμα (γαλάζια γραμμή) και η απόκριση του οργάνου (πράσινες κορυφές στον άξονα x) στην ανίχνευση οργανικού και στοιχειακού άνθρακα. Το χάσμα των 25 δευτερολέπτων μεταξύ της μέτρησης του οργανικού από εκείνη του στοιχειακού άνθρακα, υπάρχει προκειμένου το όργανο να μειώσει την θερμοκρασία του θαλάμου μέτρησης και να γίνουν οι απαραίτητες ρυθμίσεις για την μέτρηση του στοιχειακού μέρους του μετρούμενου δείγματος. 162
Εικόνα 42 Το αιθαλόμετρο που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση του BC (Aethalometer – AE31, Magee Scientific)..... 164
Εικόνα 43 Η μέση μηνιαία τιμή συγκέντρωσης και η τυπική απόκλιση για τα κλάσματα PM_{10} και $PM_{2,5}$, όπως μετρήθηκαν στον σταθμό Ακρωτηρίου. 171
Εικόνα 44 Οι μέσες ετήσιες τιμές των PM_{10} και $PM_{2,5}$ στο Ακρωτήρι Χανίων για την περίοδο των ετών 2003 – 2010 και το έτος 2013. Επίσης στα δύο μικρότερα

διαγράμματα, εμφανίζονται οι γραμμές τάσης για τα PM_{10} για τα έτη 2006 – 2010 με $R^2 = 0,7318$ και για τα $PM_{2,5}$ για τα έτη 2004 – 2007 με $R^2 = 0,9466$. 173
Εικόνα 45 Μέσες ημερήσιες διακυμάνσεις της συγκέντρωσης των PM_{10} ανά εποχή του έτους, στον σταθμό του Ακρωτηρίου. 175
Εικόνα 46 Η κατανομή συγκνέτρωσης μάζας, συνολικά και ανά δειγματοληψία, όπως καταγράφηκε με τον δειγματολήπτη Andersen, τον Ιούλιο 2008. 179
Εικόνα 47 Η μέση κατανομή μάζας για τις δειγματοληψίες του Αυγούστου 2007 και του Ιουλίου 2008 (δειγματολήπτης Andersen). 180
Εικόνα 48 Το σωρευτικό κλάσμα μάζας στα 8 στάδια του δειγματολήπτη Andersen, για τις δειγματοληψίες των ετών 2007 και 2008. 181
Εικόνα 49 Η γραμμή τάσης και η σχηματική απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης των σωματιδίων PM_{10} όπως καταγράφηκαν με τον μετρητή FH62 I-R (Beta) και τον δειγματολήπτη Sequential. 182
Εικόνα 50 Σχηματική μεταβολή των συγκεντρώσεων που μετρήθηκαν σε παράλληλη δειγματοληψία με τα όργανα FH62 I-R (Beta), Andersen και Sequential. 184
Εικόνα 51 Διαγράμματα κατανομής της μάζας των βασικών ιοντων όπως μετρήθηκαν στα φίλτρα των διαφόρων σταδίων του Andersen, για δειγματοληψία στο Ακρωτήρι Χανίων. 190
Εικόνα 52 Η αφθονία των βασικών ιόντων (σε ng/m^3) στις διάφορες εντατικές δειγματοληψίες που έλαβαν χώρα στο Ακρωτήρι Χανίων. 194
Εικόνα 53 Η μέση ημερήσια συγκέντρωση του καλίου, του μαύρου άνθρακα και των σωματιδίων με διάμετρο κάτω των 2,1 μm, κατά την δειγματοληψία του Αυγούστου 2008..... 198
Εικόνα 54 Η διακύμανση των κλασμάτων PM_{10} και $PM_{2,1}$ της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης στο Ακρωτήρι Χανίων, το χρονικό διάστημα από 9 έως 29 Αυγούστου 2007. 200
Εικόνα 55 Δορυφορικές φωτογραφίες και οι αντίστοιχες οπισθοπορείες για ημέρες με έντονες δασικές πυρκαγιές στην περιοχή της Σικελίας και της κεντρικής Ελλάδας. Διακρίνεται η μεταφορά ρύπων που παράγονται στις εστίες πυρκαγιάς, σε μεγάλες αποστάσεις (διασυνοριακή ρύπανση). 201
Εικόνα 56 Η κατανομή του ολικού άνθρακα όπως υπολογίστηκε στα 8 διαφορετικά φίλτρα (+1 επιπλέον, το back up) στον δειγματολήπτη χαμηλής ροής Andersen. 203
Εικόνα 57 Μέσες συγκεντρώσεις οργανικού (OC) και ανόργανου άνθρακα (EC) στον ερευνητικό σταθμό Ακρωτηρίου Κρήτης (Οκτώβρης 2009). 204
Εικόνα 58 Χαρακτηριστικές περιπτώσεις απεικονίσεων οπισθοπορείας, με τις αέριες μάζες να προέρχονται από διαφορετικές περιοχές (βόρεια Ευρώπη, βόρεια Αφρική). Παρουσιάζει ενδιαφέρον και το ύψος στο οποίο κινείται η αέρια μάζα, προτού προσεγγίσει την Κρήτη. 208
Εικόνα 59 Οπισθοπορείες για την 25η και 27η Νοεμβρίου 2010. Παρατηρείται ότι ενώ προέρχονται από τα βορειοανατολικά και οι δύο, τις τελευταίες ώρες προτού οι αέριες μάζες φθάσουν στην δυτική Κρήτη, ακολουθούν διαφορετική πορεία που έχει ως αποτέλεσμα κατά περίπτωση των εμπλουτισμό αυτών από αστικά αιωρούμενα σωματίδια. 209
Εικόνα 60 Ο δειγματολήπτης Sequential στη θέση μέτρησης, στην πλατεία Δικαστηρίων, στην πόλη των Χανίων, τοποθετημένος στην ταράτσα δημόσιου κτιρίου (Ιανουάριος – Μάιος 2014). 216
Εικόνα 61 Η οπισθοτροχιά της 5ης Απριλίου 2014, οπότε παρουσιάστηκε φαινόμενο μεταφοράς σκόνης από τις βόρειες παρυφές της ερήμου Σαχάρα. Το φαινόμενο ήταν μέτριας έντασης, τόσο σε διάρκεια, όσο και σε μάζα κονιορτού που μετέφερε από την Αφρική προς την ανατολική Μεσόγειο. 217

Εικόνα 62 Οι μέσες ημερήσιες τιμές των αιωρούμενων σωματιδίων, της θερμοκρασίας και του ύψους βροχόπτωσης, για την περίοδο δειγματοληψιών στην πόλη των Χανίων. 217
Εικόνα 63 Γράφημα των συγκεντρώσεων μετάλλων για την διαδικασία χώνευσης καθαρών φίλτρων, καθώς και των υλικών της πειραματικής διαδικασίας. Ο άξονας y είναι σε λογαριθμική κλίμακα, ενώ οι συγκεντρώσεις των Fe, Al, Mg, Na, K, Si και Ca είναι σε ppm και των υπολοίπων μετάλλων σε ppb. 220
Εικόνα 64 Η % σχετική αναλογία επιμόλυνσης ανά μέταλλο, όσον αφορά το φίλτρο που χρησιμοποιήθηκε στον δειγματολήπτη Andersen και της χημικής αναλυτικής διαδικασίας που επιλέχθηκε. 221
Εικόνα 65 Η % σχετική αναλογία επιμόλυνσης ανά μέταλλο, όσον αφορά το φίλτρο που χρησιμοποιήθηκε στον δειγματολήπτη Sequential και της χημικής αναλυτικής διαδικασίας που επιλέχθηκε. 222
Εικόνα 66 Μέσες συγκεντρώσεις μετάλλων για την 1^{η} και 2^{η} υποπερίοδο. Στον κάθετο άξονα οι συγκεντρώσεις των μετάλλων σε μg/m^3 και στον οριζόντιο τα μέταλλα που αναλύθηκαν. 224
Εικόνα 67 Δείκτες εμπλουτισμού EFs ως προς το τιτάνιο, για τα βασικά μέταλλα που αναλύθηκαν στα φίλτρα που συλλέχθησαν στα Χανιά. Οι δείκτες εμπλουτισμού είναι καθαροί αριθμοί, χωρίς μονάδες. 226
Εικόνα 68 Δείκτες εμπλουτισμού EFs ως προς τι τιτάνιο, για τις συγκεντρώσεις μετάλλων σε δείγματα από την ΔΕΔΙΣΑ Χανίων. 227
Εικόνα 69 Δείκτες εμπλουτισμού EFs ως προς το τιτάνιο, για τις συγκεντρώσεις μετάλλων σε δείγματα από μουσειακούς χώρους σε Ηράκλειο Κρήτης, Αθήνα και Ζαγόρι. 228
Εικόνα 70 Οπισθοτροχιά διήμερης καταγραφής, στα 300 μέτρα υψόμετρο για την 9^{η} Φεβρουαρίου 2014. 231
Εικόνα 71 Εκατοστιαία (%) χημική σύσταση αστικών αερολυμάτων (πόλη Χανίων Κρήτης) για την περίοδο 28/01/2014 – 21/03/2014, κατά την οποία μετρήθηκε μέση τιμή αιωρούμενων σωματιδίων PM_{10} ίσης προς 30,6 ± 7,0 μg/m^3. 237
Εικόνα 72 Οπισθοπορείες που (α) κινούνται επί 5 ημέρες, πριν την προσέγγισή τους στην Κρήτη, στην ευρύτερη περιοχή του νησιού και (β) προέρχονται από την περιοχή της Καραϊβικής. 241
Εικόνα 73 Χαρακτηριστικό παράδειγμα οπισθοπορείας, που δείχνει την κίνηση των αερίων μαζών όταν στην περιοχή του Αιγαίου πνέουν τα γνωστά μελτέμια, άνεμοι από ΒΕ διευθύνσεις. 246
Εικόνα 74 (α) Το ολικό πλήθος των φαινομένων μεταφοράς και το πλήθος των έντονων από αυτά φαινομένων μεταφοράς αφρικανικής σκόνης, που καταγράφηκαν στην Κρήτη κατ' έτος, την περίοδο 2003 – 2010 και 2013. (β) Η μεταβολή των Sahara events για τα έτη που υπάρχει πληθώρα δεδομένων, όπου παρατηρείται μία αυξητική τάση, μεγαλύτερη για τα ισχυρής έντασης φαινόμενα. 258
Εικόνα 75 Οι κύριες εστίες παραγωγής κονιορτού στην ευρύτερη περιοχή της Σαχάρα και η ισχυρή τάση μεταφοράς του προς τα δυτικά - νοτιοδυτικά. 261
Εικόνα 76 Τυπικός κυκλώνες Sharav στην περιοχή της ανατολικής Μεσογείου την περίοδο της άνοιξης του 2013, όπως φωτογραφήθηκε από δορυφόρο (τροποποιημένη από http://aeoliandust.blogspot.gr/, ανάκτηση 7/8/2014). 263
Εικόνα 77 Οπισθοτροχιές προερχόμενες από τα νότια της Κρήτης μεταφέροντας σκόνη από την βόρεια Αφρική για (α)την 17^{η} Απριλίου 2005 και (β) την 5^{η} Μαρτίου 2009. 266
Εικόνα 78 Μέση 24-ωρη διακύμανση ολικής συγκέντρωσης πλήθους σωματιδίων ανά εποχή για τις καθημερινές και τα σαββατοκύριακα, για την περίοδο 2009-2012. 284

Εικόνα 79 Μέση 24-ωρη διακύμανση ολικής συγκέντρωσης πλήθους σωματιδίων ανά εποχή για τις καθημερινές και τα σαββατοκύριακα, για την περίοδο 2013-2014. 286
Εικόνα 80 Κατανομή συγκεντρώσεων πλήθους σωματιδίων στα 44 μετρούμενα κλάσματα, για τις περιόδους των καθημερινών ημερών και των σαββατοκύριακων των ετών 2013-2014. 290
Εικόνα 81 Κλάσματα συμμετοχής των τριών ομάδων σωματιδίων (πυρήνων, Aitken, συσσωμάτωσης) (α) στην συνολική επιφάνεια και (β) στον συνολικό όγκο, των μετρούμενων λεπτών σωματιδίων στο Ακρωτήρι. 293
Εικόνα 82 Κατανομή (α) επιφάνειας (σε $\mu m^2/cm^3$), (β) όγκου (σε $\mu m^3/cm^3$) και (γ) πλήθους (σε counts/cm^3) αιωρούμενων σωματιδίων, στην περιοχή Ακρωτηρίου, για το χρονικό διάστημα 2013-2014. 295
Εικόνα 83 Μεταβολή (α) της μάζας των σωματιδίων PM_{10} και (β) του πλήθους τω σωματιδίων με διάμετρο 50 - 350 nm, για την 26^{η} Αυγούστου 2014, στον σταθμό του Ακρωτηρίου Χανίων. 296
Εικόνα 84 Πλήθος αιωρούμενων σωματιδίων πριν, κατά τη διάρκεια και μετά την κοπή χόρτων με χορτοκοπτικό μηχάνημα, περιμετρικά του σταθμού μέτρησης. Ο άξονας y, που δείχνει το πλήθος των σωματιδίων, είναι σε λογαριθμική κλίμακα. ... 298
Εικόνα 85 Ολικό πλήθος και πλήθος των τριών κλασμάτων (N_{nucl}, N_{25} και N_{100}) κατά τη διάρκεια κοπής χόρτων (σε σωμ. / cm^3). Στο διάγραμμα με μπλε τελείες εμφανίζεται και η διακύμανση της συγκέντρωσης μάζας PM_{10} (τιμή PM_{10} x 10000, σε $\mu g/m^3$) την ίδια χρονική περίοδο. 299
Εικόνα 86 Μεταβολή του ολικού πλήθους σωματιδίων στην περιοχή Ακρωτηρίου όπως αυτή μετρήθηκε με το όργανο CPC (GRIMM) (πρωί 12^{ης} Απριλίου 2012). 300
Εικόνα 87 Χάρτης της ευρύτερης περιοχής δειγματοληψιών και μετρήσεων. Διακρίνονται η θέση του Σταθμού μετρήσεων (με κόκκινο χρώμα), η πόλη των Χανίων, η γειτονική κωμόπολη των Κουνουπιδιανών, το αεροδρόμιο και το λιμάνι της Σούδας. Το άσπρο βέλος δείχνει τον Βορρά. 301
Εικόνα 88 Μεταβολή του πλήθους σωματιδίων στον σταθμό Ακρωτηρίου την περίοδο 26-29/09/2013. 303
Εικόνα 89 Έντονη διακύμανση στη συγκέντρωση του ολικού πλήθους σωματιδίων στο Ακρωτήρι (19-20/03/2012). 304
Εικόνα 90 Μεταβολή του ολικού πλήθους σωματιδίων στην περιοχή Ακρωτηρίου την 23^{η} Μαρτίου 2012. 305
Εικόνα 91 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων ($dN / dlogD_p$) για το διήμερο 19-20 Φεβρουαρίου 2014. Η πάνω εικόνα αποτελεί απεικόνιση των πρωτογενών δεδομένων. Οι μαύρες τελείες εντός της τροποποιημένης κάτω εικόνας, αντιστοιχούν στις μέσες γεωμετρικές διαμέτρους (GMD) των κατανομών κάθε χρονική στιγμή, όπως αυτές υπολογίστηκαν και απεικονίστηκαν με τον αλγόριθμο AMANpsd. 307
Εικόνα 92 Η % συμμετοχή και μεταβολή του πλήθους των τριών βασικών κλασμάτων σωματιδίων κατά τη διάρκεια του διημέρου 19-20/02/2014. 308
Εικόνα 93 Η οπισθοτροχιά (120 h, backward, 500 m) που αφορά την 5^{η} Απριλίου 2014 (PM_{10}: 83,6 $\mu g/m^3$) 309
Εικόνα 94 Η συμμετοχή και μεταβολή του πλήθους των τριών βασικών κλασμάτων σωματιδίων κατά τη διάρκεια του διημέρου 5-6/04/2014. 310
Εικόνα 95 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων ($dN / dlogD_p$) για την περίοδο 5-11 Οκτωβρίου 2013. Οι μαύρες τελείες εντός της κάτω εικόνας, αντιστοιχούν στις μέσες γεωμετρικές διαμέτρους (GMD) των κατανομών κάθε χρονική στιγμή, όπως αυτές υπολογίστηκαν και απεικονίστηκαν με τον αλγόριθμο AMANpsd. 319
Εικόνα 96 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων ($dN / dlogD_p$) για την περίοδο 12-16 Οκτωβρίου 2013. Οι μαύρες τελείες εντός της κάτω εικόνας, αντιστοιχούν στις

μέσες γεωμετρικές διαμέτρους (GMD) των κατανομών κάθε χρονική στιγμή, όπως αυτές υπολογίστηκαν και απεικονίστηκαν με τον αλγόριθμο AMANpsd. 320
Εικόνα 97 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 17-23 Οκτωβρίου 2013. 321
Εικόνα 98 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 29-30 Σεπτεμβρίου 2013. 323
Εικόνα 99 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 30 Σεπτεμβρίου - 2 Οκτωβρίου 2013. 324
Εικόνα 100 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για (α) 07-13/09/2013 και 10-16/04/2013. 325
Εικόνα 101 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 23-24/10/2013. 327
Εικόνα 102 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 01-02/11/2013. 327
Εικόνα 103 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 03-04/12/2013. 328
Εικόνα 104 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 11-17/02/2014. 330
Εικόνα 105 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 12-16/03/2014. 331
Εικόνα 106 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 19-22/03/2014. 332
Εικόνα 107 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 28/03-02/04/2014. 333
Εικόνα 108 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 28/04-06/05/2014. 335
Εικόνα 109 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 07-11/05/2014. 336
Εικόνα 110 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 11-16/06/2014. 337
Εικόνα 111 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 05-07/06/2014. 339
Εικόνα 112 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 20-25/06/2014. 341
Εικόνα 113 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 29/06-03/07/2014. 342
Εικόνα 114 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 03-06/07/2014. 343
Εικόνα 115 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 12-14/07/2014. 344
Εικόνα 116 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 16-24/04/2014. 345
Εικόνα 117 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 14-19/08/2014. 346
Εικόνα 118 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 29/08-01/09/2014. 347
Εικόνα 119 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 20-22/07/2009. 349
Εικόνα 120 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 08-10/07/2009. 350

Εικόνα 121 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 11-12/06/2010. 351
Εικόνα 122 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 05-09/04/2010. 352
Εικόνα 123 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 09-13/04/2010. 353
Εικόνα 124 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 26/04-03/05/2010. 354
Εικόνα 125 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 22-27/05/2010. 355
Εικόνα 126 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 13-19/05/2010. 357
Εικόνα 127 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 02-07/02/2010. 358
Εικόνα 128 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 14-15/04/2010. 360
Εικόνα 129 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 28/07-08/08/2011. 361
Εικόνα 130 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 14-25/06/2012. 363
Εικόνα 131 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 14-17/09/2012. 364
Εικόνα 132 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 21-25/09/2012. 365
Εικόνα 133 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 25-26/03/2012. 366
Εικόνα 134 Η τάση μεταβολής της διαμέτρου GMD για το εξεταζόμενο χρονικό διάστημα των 4 ωρών της 25^{ης} Μαρτίου 2012. 366
Εικόνα 135 Πλήθος φαινομένων πυρηνοποίησης ανά μήνα του έτους για την περίοδο 2009 – 2014. 371
Εικόνα 136 Πλήθος ανά εποχή του έτους (α) φαινομένων πυρηνοποίησης και (β) ημερών μετρήσεων στην περιοχή Ακρωτηρίου, για το σύνολο της περιόδου 2009-2014. 372
Εικόνα 137 Η μέση ημερήσια συγκέντρωση του διοξειδίου του θείου, για δύο πρόσφατες ημέρες (19/5 και 16/6 του 2014) στην περιοχή μελέτης, σαν φωτογραφική απεικόνιση της κατανομής του από τον δορυφόρο Aura/OMI της NASA (σε DU). . 375
Εικόνα 138 Φωτογραφική απεικόνιση της συγκέντρωσης του διοξειδίου του θείου στην ατμόσφαιρα στην ευρύτερη περιοχή της Ευρώπης, καταγεγραμμένης από τον δορυφόρο METOP (πείραμα GOME-2, EUMETSAT). Παρατηρείται αυξημένη τιμή του ρύπου σε περιοχή ενεργοποίησης ηφαιστείου (Ισλανδία) και κίνησή του προς δυσμάς. 376
Εικόνα 139 Φωτογραφική απεικόνιση των τιμών ρυθμού σχηματισμού J (σε cm^{-1} s^{-1}) για την (α) 21^{η} Σεπτεμβρίου 2014 και (β) 3^{η} Οκτωβρίου 2014, όπως αυτοί υπολογίστηκαν με τη βοήθεια εξισώσεων μεσολάβησης και δεδομένων διοξειδίου του θείου από τον δορυφόρο Aura/OMI της NASA. 380

Πίνακας Πινάκων

Πίνακας 1 Σχετική συνεισφορά τυρβώδους διάχυσης και καθίζησης στην διαδικασία εναπόθεσης των σωματιδίων (Hinds, 1982). 47
Πίνακας 2 Οι διάμετροι αποκοπής (cut-off) των διαφορετικών σταδίων (stages) του δειγματολήπτη πρόσκρουσης Andersen. Στο κάτω μέρος του οργάνου, μετά το 8^{ο} φίλτρο, μπορεί να τοποθετηθεί ένα επιπλέον φίλτρο (back up filter) για τη συλλογή της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης με διάμετρο σωματιδίων μικρότερη των 0,4 μm.. 121
Πίνακας 3 Οι συνθήκες λειτουργίας του επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος με φασματομετρία μαζών (ICP-MS 7500cx coupled with Autosampler Series 3000, both by Agilent Technologies)..... 157
Πίνακας 4 Στοιχεία από τη διάταξη χρωματογραφίας που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των ιόντων. 161
Πίνακας 5 Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα, μαζί με το κατά περίπτωση φέρον αέριο, το μετρούμενο μέγεθος (OC, EC) και τον χρόνο παραμονής του φούρνου σε καθεμία θερμοκρασιακή βαθμίδα. 163
Πίνακας 6 Οι περίοδοι δειγματοληψίας του οργάνου FH 62 I-R για κάθε μια παράμετρο (PM_{10}, $PM_{2,5}$)..... 170
Πίνακας 7 Μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων στον σταθμό Ακρωτηρίου για τα έτη 2003 - 2010 και 2013..... 170
Πίνακας 8 Σταθμικές μετρήσεις στον σταθμό Ακρωτηρίου με τους δειγματολήπτες Andersen και Sequential, κατά τη διάρκεια εντατικών δειγματοληψιών. 176
Πίνακας 9 Στατιστικά μεγέθη για τα κλάσματα PM_{10} και $PM_{3,3}$, όπως υπολογίστηκαν από τις εντατικές δειγματοληψίες του Andersen στην περιοχή Ακρωτηρίου Χανίων. 178
Πίνακας 10 Μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις μάζας PM_{10} όπως μετρήθηκαν σε παράλληλη εντατική δειγματοληψία τον Οκτώβριο 2009 με τον δειγματολήπτη Sequential, τον Andersen και το μετρητή FH 62 I-R (Beta). 184
Πίνακας 11 Ποσοστό (%) της διεύθυνσης ανέμου ως προς τους 8 κύριους τομείς του ορίζοντα, για τα έτη 2005 και 2008, στον σταθμό Ακρωτηρίου, στη δυτική Κρήτη. 186
Πίνακας 12 Μέσες συγκεντρώσεις των ανιόντων και των κατιόντων που περιέχονται στην ολική μάζα σωματιδίων PM_{10}. 187
Πίνακας 13 Μέση συγκέντρωση ιόντων σε φίλτρα σωματιδιακής μάζας PM_{10}, που συλλέχθηκαν με τον Sequential για τα έτη 2008 – 2010. 193
Πίνακας 14 Μέσες συγκεντρώσεις των 5 βαρέων μετάλλων που προσδιορίστηκαν για τα 9 στάδια συλλογής σωματιδιακής ύλης κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας του Αυγούστου 2007. 196
Πίνακας 15 Συσχέτιση του λόγου IR_2/UV (δεδομένα της 7^{ης} προς την 1^{η} στήλη) του οργάνου μέτρησης του BC ως προς τη συγκέντρωση των ιόντων καλίου K^+..... 202
Πίνακας 16 Αποτελέσματα από τις δύο εντατικές δειγματοληψίες (Ιούλιος 2008, Οκτώβριος 2009) σχετικά με το περιεχόμενο άνθρακα στα αιωρούμενα σωματίδια της περιοχής Ακρωτηρίου. 205
Πίνακας 17 Ανάλυση OC και EC σε εντατικές δειγματοληψίες των ετών 2008, 2009 και 2010, στην περιοχή Ακρωτηρίου. 206
Πίνακας 18 Ποσοστό μάζας του κάθε ενός χημικού είδους στα σωματίδια PM_{10} στον σταθμό Ακρωτηρίου τον Αύγουστο 2007 και τον Ιούλιο 2008..... 210
Πίνακας 19 Συγκριτική παρουσίαση μετρήσεων μάζας PM_{10}, $PM_{2,5}$ και των χημικών ειδών, σε διάφορα περιβάλλοντα της Μεσογείου (υποβάθρου, αγροτικό, αστικό) (οι τιμές είναι σε μg/m^3)..... 211

Πίνακας 20 Μέση συγκέντρωση αιωρούμενων σωματιδίων για κάθε μια υποπερίοδο χωριστά, και οι αντίστοιχες μέσες τιμές θερμοκρασίας και ύψους βροχής στην περιοχή δειγματοληψίας. 218
Πίνακας 21 Μέσες συγκεντρώσεις PM_{10} ανά περίοδο δειγματοληψίας και ανά ημέρες της εβδομάδας (καθημερινές, σαββατοκύριακα). 218
Πίνακας 22 Μέση διακύμανση, ως ποσοστό της μέσης συγκέντρωσης, ανά μέταλλο. 222
Πίνακας 23 Μέσος όρος συγκεντρώσεων ανιόντων και κατιόντων (σε $\mu g/m^3$) στην πόλη των Χανίων την περίοδο 28/01/2014 – 16/05/2014 και τις υποπεριόδους 28/01/2014 – 21/03/2014 ($1^{η}$) και 23/03/2014 – 16/05/2014 ($2^{η}$). 234
Πίνακας 24 Στατιστική ανάλυση για την διετία των ετών 2008 και 2010 της διεύθυνσης του ανέμου και της συγκέντρωσης αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης, για τις περιπτώσεις που η τελευταία είναι πάνω από 35, πάνω από 50 ή μεταξύ των 35 και 50 $\mu g/m^3$. 242
Πίνακας 25 Επιμέρους στατιστική ανάλυση για τα έτη 2008 και 2010, της διεύθυνσης του ανέμου και της συγκέντρωσης αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης, για τις περιπτώσεις που η τελευταία είναι πάνω από 35, πάνω από 50 ή μεταξύ των 35 και 50 $\mu g/m^3$. 243
Πίνακας 26 Στατιστική ανάλυση ανά μήνα για τα έτη (α) 2008 και (β) 2010, που δείχνει τη συμμετοχή της αερομεταφερόμενης σκόνης από την Αφρική, στις υπερβάσεις των PM_{10} που καταγράφονται στον σταθμό Ακρωτηρίου. 248
Πίνακας 27 Στατιστικά μεγέθη των υπερβάσεων σκόνης για τα έτη 2003 – 2010 και 2013 και η χώρα / -ες προέλευσης του κονιορτού. 250
Πίνακας 28 Αθροιστικά ετήσια μεγέθη που αφορούν σε ημέρες με μεταφορά σκόνη από τη Σαχάρα, συνολικά ή κατανεμημένα σε δύο περιόδους (θερινή και χειμερινή). 256
Πίνακας 29 Στατιστική ανάλυση κατ' έτος και χώρα προέλευσης των περιστατικών μεταφοράς αφρικανικής σκόνης. 259
Πίνακας 30 Ορυκτολογική σύσταση των αιολικών δειγμάτων σκόνης από την Αφρική, συλλεχθέντα σε περιοχή της ανατολικής Μεσογείου. 265
Πίνακας 31 Ορυκτολογική σύσταση (ως ποσοστό %) και οι διαφορές μεταξύ υγρών και ξηρών δειγμάτων αφρικανικής σκόνης. 267
Πίνακας 32 Διαγνωστικοί λόγοι μεταξύ ορυκτών που ανιχνεύθηκαν στην περιοχή Ακρωτηρίου Χανίων. 268
Πίνακας 33 Λόγοι ορισμένων μετάλλων έναντι της συγκέντρωσης πυριτίου, σε δείγματα Σαχάριας προέλευσης, όπως αυτά συλλέχθηκαν στον ερευνητικό σταθμό του Ακρωτηρίου, στην δυτική Κρήτη. 269
Πίνακας 34 Διαγνωστικοί λόγοι δειγμάτων σκόνης κατά τη διάρκεια επεισοδίου μεταφοράς κονιορτού από τη Σαχάρα, στην περιοχή Ακρωτηρίου Χανίων. 271
Πίνακας 35 Περίοδοι δειγματοληψιών, εύρη διαμέτρων, χρόνος κύκλου, καθώς και τα τρία κλάσματα σωματιδίων για το long DMA και το medium DMA. Στις 3 τελευταίες σειρές, μέσα σε παρένθεση, αριθμείται το πλήθος των size bins σε κάθε ένα κλάσμα σωματιδίων. 274
Πίνακας 36 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα για τις δειγματοληψίες που έλαβαν χώρα την περίοδο 2009 2014, στον σταθμό του Ακρωτηρίου, όσον αφορά τη συγκέντρωση του ολικού πλήθους των αιωρούμενων σωματιδίων. 275
Πίνακας 37 Μέσες συγκεντρώσεις πλήθους πυρήνων, σωματιδίων Aitken και σωματιδίων συσσώρευσης, ανά περίοδο δειγματοληψίας. 278
Πίνακας 38 Στατιστικά μεγέθη της επιφάνειας (S) των σωματιδίων στην περιοχή Ακρωτηρίου, για κάθε εποχή του έτους χωριστά (περίοδος 2013-2014). 292

Πίνακας 39 Στατιστικά μεγέθη του όγκου V των σωματιδίων στην περιοχή Ακρωτηρίου, για κάθε εποχή του έτους χωριστά (περίοδος 2013-2014). 292
Πίνακας 40 Πλήθος κορυφών (d1, d2, d3), συγκεντρώσεις σωματιδίων (N1, N2, N3) και συνολική συμμετοχή της κάθε κατανομής στο σύνολο των παρατηρήσεων ανά εποχή για (α) την περίοδο μετρήσεων 2009-2012 και (β) την περίοδο μετρήσεων 2013-2014..... 316
Πίνακας 41 Τα σημαντικότερα φαινόμενα πυρηνοποίησης, όπως αυτά καταγράφηκαν στον σταθμό Ακρωτηρίου, την περίοδο 2009 - 2014. 367

Πίνακας επεξήγησης συμβόλων

a προεκθετικός τελεστής που προσδιορίζεται από εκτιμήσεις κινητικής αερίου για τον υπολογισμό του ρυθμού πυρηνοποίησης

$\mathbf{B}_H$ η φωτεινότητα αντικειμένου στον ορίζοντα

$\mathbf{B}_O$ η φωτεινότητα αντικειμένου

$\mathbf{b}_{ext}$ συντελεστής μείωσης της έντασης του φωτός (extinction coefficient)

C η αντιπαραβολή (contrast)

$\mathbf{C_l}$ ο αριθμός των ατόμων στις θέσεις πυρηνοποίησης

CS ο ρυθμός απομάκρυνσης (condensation sink)

$\mathbf{D}_g$ η γεωμετρική διάμετρος σφαιρικού αιωρούμενου σωματιδίου

D ο συντελεστής διάχυσης

$\mathbf{D_p}$ η αεροδυναμική διάμετρος αιωρούμενου σωματιδίου

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

EF ο παράγοντας εμπλουτισμού (enrichment factor)

$\mathbf{F_{cal}}$ ο παράγοντας βαθμονόμησης οργάνου μέτρησης μάζας σωματιδίων

$\mathbf{f_l}$ η συχνότητα με την οποία άτομα προστίθενται σε έμβρυα κρίσιμου μεγέθους

$\mathbf{F_{time}}$ ο παράγοντας διόρθωσης λόγω φθοράς της ραδιενεργούς πηγής οργάνου μέτρησης σωματιδίων

GMD η γεωμετρική μέση διάμετρος

GR ο ρυθμός μεγέθυνσης λόγω συμπύκνωσης (condensation growth rate)

J ο ρυθμός πυρηνοποίησης (J_{Dp} και J^* οι ρυθμοί πυρηνοποίησης στην μετρούμενη και την κρίσιμη διάμετρο, αντίστοιχα)

k η σταθερά Boltzmann ή αλλού ο συντελεστής σχήματος αιωρούμενων σωματιδίων, που στην περίπτωση σφαίρας έχει την τιμή 1

L το διανυόμενο μήκος φωτός (φωτεινής δέσμης)

Mi η συγκέντρωση του μετάλλου i

Mr η αφθονία του μετάλλου αναφοράς στην σωματιδιακή ύλη του φλοιού της γης

$\mathbf{m_U}$ η συλλεχθείσα μάζα των σωματιδίων στο φίλτρο οργάνου μέτρησης σωματιδίων

$\mathbf{m_v}$ η μοριακή μάζα του συμπυκνούμενου αερίου

$\mathbf{N_i}$ η συγκέντρωση αριθμού σωματιδίων

$\mathbf{p_A}$ η τάση ατμών αερίου A

$\mathbf{p_{A\infty}}$ η τάση ατμών ισορροπίας αερίου A με το υγρό σε επίπεδη επιφάνεια

R* ή $\mathbf{R_p}$ ή $\mathbf{r_p}$ η (κρίσιμη) ακτίνα (του προς πυρηνοποίηση) αιωρούμενου σωματιδίου

S η επιφάνεια αερολύματος ή αλλού ο λόγος (ή τάση) κορεσμού (saturation pressure S = $p_A / p_{A\infty}$)

t ο χρόνος (χρονική διάρκεια) εξέλιξης ενός φαινομένου

U η τάση του ενισχυτή του θαλάμου ιονισμού

V ο όγκος αερολύματος ή αλλού ο όγκος αέρα που έχει περάσει από φίλτρο

$\mathbf{v_l}$ ο όγκος του ενός μορίου στην υγρή φάση

ΔG ελεύθερη ενέργεια Gibbs

ΔG* το ενεργειακό φράγμα πυρηνοποίησης

Δ*H* η ελεύθερη ενθαλπία

μ ή Δμ το χημικό δυναμικό σωματιδίου

I η ένταση ηλιακής ακτινοβολίας

Kn ο αριθμός Knudsen

λ μήκος κύματος ακτινοβολίας

π σταθερά με τιμή περίπου ίση με 3,14

ρ ή ρ_p η πυκνότητα του σωματιδίου

ρ_0 η πρότυπη πυκνότητα αναφοράς ($1 g cm^{-3}$)

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

T η θερμοκρασία

α ο συντελεστής αποτελεσματικής προσκόλλησης συμπυκνούμενου αερίου (συνήθως θεωρείται ίσος προς τη μονάδα)

α_s, α_m η ενεργότητα ενός χημικού είδους στη στατική και κινητή φάση, αντίστοιχα

β_m ο μεταβατικός τελεστής διόρθωσης για τη ροή μάζας

γ η επιφανειακή τάση (surface tension)

$\mu^o s$, $\mu^o m$ τα χημικά δυναμικά της ουσίας σε άπειρη αραίωση στη στατική και κινητή φάση, αντίστοιχα

1^{ο} ΚΕΦΑΛΑΙΟ – ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

1.1 Εισαγωγή

Ο ατμοσφαιρικός αέρας αποτελεί έναν απαραίτητο παράγοντα για την ύπαρξη ζωής στον πλανήτη. Περαιτέρω, τα καιρικά φαινόμενα και η μετεωρολογία μιας περιοχής καθορίζουν σε σημαντικό βαθμό την τρόπο ζωής των ανθρώπων και συνολικά το πλαίσιο ενός συγκεκριμένου πολιτισμού. Η ατμόσφαιρα της γης αποτελεί ενιαίο σύμπλεγμα μαζί με το κυρίως σώμα του πλανήτη (στεριά, θάλασσα) και ακολουθεί την κίνηση του πλανήτη μέσα στο διάστημα. Η ατμόσφαιρα αποτελείται από ένα μίγμα αερίων και σωματιδιακών χημικών ενώσεων και σωματιδίων. Το σύνολο αυτών αποτελεί τον ατμοσφαιρικό αέρα.

Η ατμόσφαιρα δεν αποτελεί ένα ομογενές στρώμα, αλλά παρατηρούνται διαφοροποιήσεις καθ' ύψος, γεωγραφικό μήκος και πλάτος, σε πολλές παραμέτρους που την χαρακτηρίζουν. Οι παράμετροι αυτοί είναι η ατμοσφαιρική θερμοκρασία και πίεση, η υγρασία, η συγκέντρωση και το είδος των αέριων και σωματιδιακών ρύπων, η ένταση της ηλιακής και γήινης ακτινοβολίας κ.ά. Ένα πλήθος μετεωρολογικών διεργασιών όπως είναι η θερμοκρασιακή αναστροφή και τα διάφορα, ακραία ή μη, καιρικά φαινόμενα εμφανίζονται στην κατώτερη ατμόσφαιρα.

Εντός της ατμόσφαιρας συντελούνται ένα πλήθος μετεωρολογικών, θερμοδυναμικών και φυσικοχημικών διεργασιών, το σύνολο των οποίων, σε συνδυασμό με τις διεργασίες στις διεπιφάνειες ατμόσφαιρας - εξωτερικής τροπόσφαιρας και ατμόσφαιρας - γήινης και θαλάσσιας επιφάνειας (εκπομπή θαλασσίων αερολυμάτων, εκρήξεις ηφαιστείων, εκπομπές γήινης σκόνης από τις ερήμους, ανθρωπογενείς εκπομπές κτλ.), καθορίζουν το γίγνεσθαι της σε κάθε περιοχή.

Η περιοχή της ανατολικής Μεσογείου, παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, αφού μεταξύ των άλλων, στην ατμόσφαιρά της συνυπάρχουν στοιχεία του ήπιου Μεσογειακού κλίματος, σε συνδυασμό με περιστασιακές ειδικές, φυσικές και ανθρωπογενείς, επιδράσεις, που είναι ωστόσο ικανές να τροποποιήσουν την δυναμική της. Στις φυσικές συμπεριλαμβάνονται οι εκπομπές από τα ηφαίστεια, κατά κύριο

λόγο εκείνων που βρίσκονται στην περιοχή της νότιας Ιταλίας, η μεταφορά σκόνης από την βόρεια ζώνη της Αφρικανικής ηπείρου, η παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων θαλάσσιων αερολυμάτων, οι βιογενείς εκπομπές από τις δασικές εκτάσεις, καθώς και οι αέριοι και σωματιδιακοί ρύποι που εκπέμπονται από τις δασικές πυρκαγιές και τις αγροτικές εργασίες, οι οποίες ενίοτε παρουσιάζουν εκτεταμένο μέγεθος. Από την άλλη, στις ανθρωπογενείς επιδράσεις ανήκουν οι εκπομπές από τις αστικές περιοχές που ολοένα μεγεθύνονται εξαιτίας της έντασης του φαινομένου της αστικοποίησης, η έντονη εναέρια και θαλάσσια κίνηση μεταφορικών μέσων εξαιτίας του τουριστικού, εμπορικού και γεωστρατηγικού ενδιαφέροντός της, οι εκπομπές από μεγάλες μονάδες διαχείρισης απορριμμάτων, αποβλήτων ή μονάδες εκτροφής ζωοειδών και πολλά άλλα. Οι επιδράσεις αυτές στο σύνολό τους, καθιστούν την περιοχή ως μία από τις πιο ευαίσθητες στην πρόκληση μεταβολών στην ατμοσφαιρική δυναμική ισορροπία της.

Ως εκ τούτου, καθίσταται επιτακτική η ανάγκη να υπάρξει εκτεταμένη γνώση στις διεργασίες (φυσικοχημικές, μετεωρολογικές κτλ.) που καθορίζουν την ποιότητα της ατμόσφαιρας στην ανατολική Μεσόγειο, προκειμένου να εκτιμηθεί και να αιτιολογηθεί ορθά, η πιθανή μεταβολή των καιρικών φαινομένων και της μετεωρολογίας της περιοχής, καθώς και η επίδραση του σωματιδιακού φορτίου της ατμόσφαιρας στην ανθρώπινη υγεία. Συγκεκριμένα, η γνώση του επιπέδου (μάζας, πλήθους) των αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή, της χημικής τους σύστασης, της επίδρασης ισχυρών σωματιδιακών πηγών, όπως είναι η έρημος Σαχάρα και το φαινόμενο πυρηνοποίησης, αποτελούν βασικά εργαλεία προς την επίτευξη του προαναφερθέντος σκοπού. Θα πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη μέριμνα στην εκτίμηση του ισοζυγίου των υπέρλεπτων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα της περιοχής, αφού αυτά συμμετέχουν ενεργά στο ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας, την παραγωγή νέων μεγαλύτερων σωματιδίων, την δημιουργία πυρήνων συμπύκνωσης νεφών κτλ., επηρεάζοντας έτσι την ανθρώπινη υγεία και τη μετεωρολογία της υπό εξέταση περιοχής.

1.2 Τα αιωρούμενα σωματίδια και η σημασία τους

Τα αιωρούμενα σωματίδια αποτελούν έναν από τους σημαντικότερους ρυπαντές της γήινης ατμόσφαιρας. Η ραγδαία αύξηση του πληθυσμού τις τελευταίες δεκαετίες, ο πολλαπλασιασμός με ρυθμό γεωμετρικής προόδου των μέσων μεταφοράς, η εντεινόμενη βιομηχανική / μεταλλευτική / εξορυκτική δραστηριότητα, η ανεξέλεγκτη υπερεκμετάλλευση των πλουτοπαραγωγικών πόρων του πλανήτη και η αστικοποίηση, καθώς και δεκάδες άλλες συνεπακόλουθες των παραπάνω μεταβολές της σχέσης του ανθρώπου με τη βιόσφαιρα, έχουν επιφέρει σημαντική μεταβολή της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα. Όσον αφορά τον άνθρωπο, πολλά προβλήματα υγείας (αναπνευστικές δυσλειτουργίες, καρδιακά νοσήματα, καρκίνος θώρακα και δέρματος κ.ά.) συνδέονται με την ρύπανση της ατμόσφαιρας (Preining, 1991, Penner και Mulholland, 1991, Charlson κ.ά., 1992, Dockery κ.ά., 1994, Schwarz κ.ά., 1996, Harrison κ.ά., 1997). Όλα αυτά καθιστούν αναγκαία τη λήψη μέτρων απορρύπανσης, καθώς και τον εντοπισμό των πηγών αυτών των σωματιδίων ώστε να γίνει δυνατή η μείωση των εκπομπών τους στην ατμόσφαιρα, με τη θέσπιση κανόνων και ορίων εκπομπής και την αλλαγή της σχέσης του ανθρώπου με τον πλανήτη.

Τα αιωρούμενα σωματίδια και εν γένει οι ατμοσφαιρικοί ρύποι μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες. Στους πρωτογενείς ρύπους που εκπέμπονται απ' ευθείας από τις διάφορες ανθρωπογενείς και φυσικές πηγές, και στους δευτερογενείς ρύπους που δημιουργούνται στην ατμόσφαιρα μέσω χημικών αντιδράσεων των πρωτογενών ρύπων και άλλων συστατικών της ατμόσφαιρας. Στις διεργασίες αυτές μεταξύ των άλλων περιλαμβάνονται και οι μηχανισμοί ομογενούς και ετερογενούς πυρηνοποίησης (nucleation), με τις οποίες παράγονται σε μικρό χρονικό διάστημα μεγάλες ποσότητες υπέρλεπτων (ultrafine) σωματιδίων, τα οποία εν συνεχεία συμμετέχουν σε περαιτέρω ατμοσφαιρικές διεργασίες όπως είναι η συσσωμάτωση (coagulation) και η συμπύκνωση (condensation).

Οι διεργασίες απομάκρυνσης των αερολυμάτων από την ατμόσφαιρα μπορούν να χωριστούν σε φυσικές και σε χημικές. Στις φυσικές ανήκουν η εναπόθεσή τους στις διάφορες επιφάνειες, διαδικασία γνωστή ως ‘‘ξηρά εναπόθεση’’, μια τυπική φυσική διαδικασία, καθώς και η απομάκρυνσή τους από την ατμόσφαιρα ως υγρά

κατακρημνίσματα, διαδικασία η οποία αναφέρεται ως ‘‘υγρή εναπόθεση’’. Στις χημικές διεργασίες που συντελούν στην απομάκρυνση των σωματιδίων από την τροπόσφαιρα ανήκουν οι φωτοχημικές αντιδράσεις κατά τη διάρκεια της ημέρας, οι οξειδωτικές αντιδράσεις (με ρίζες υδροξυλίου, όζον κ.ά.), οι αντιδράσεις με νιτρικές ρίζες, οξείδια του αζώτου και θείου, με οξέα όπως το νιτρικό και το θειικό οξύ κ.ά.

1.3 Διάμετρος σωματιδίων

Η διάμετρος των σωματιδίων (εκφραζόμενο μέσω της αεροδυναμικής διαμέτρου D ή D_p, που θα δούμε παρακάτω), αποτελεί ίσως την πιο ενδιαφέρουσα παράμετρο των αιωρούμενων σωματιδίων. Αυτό συμβαίνει διότι το μέγεθος ενός σωματιδίου δεν αντανακλά μονάχα την πηγή εκπομπής του και ως εκ τούτου της χημικής του σύστασης, μα και γιατί έχει βρεθεί να υπάρχει ισχυρή συσχέτιση μεταξύ του μεγέθους των σωματιδίων και των επιπτώσεων που αυτά έχουν στην υγεία, την ορατότητα και το κλίμα μιας περιοχής.

Υπάρχουν ορισμένοι τύποι (μορφές) ισοδύναμης διαμέτρου (equivalent diameter) (Hinds, 1999, Seinfeld και Pandis, 2006) που χρησιμοποιούνται για να εκφράσουν θεωρητικά την συμπεριφορά του, ούτως ή άλλως, μη σφαιρικού συνήθως ατμοσφαιρικού σωματιδίου. Ως ισοδύναμη διάμετρος ορίζεται η διάμετρος σφαιρικού σωματιδίου που έχει την ίδια τιμή μιας συγκεκριμένης ιδιότητας με αυτή ενός σωματιδίου ακανόνιστου σχήματος (Hinds, 1999). Ο περισσότερο συχνά χρησιμοποιούμενος τύπος είναι αυτός της αεροδυναμικής διαμέτρου D η οποία ορίζεται ως η διάμετρος σφαίρας με μοναδιαία πυκνότητα ($1\,\mathrm{g\,cm^{-3}}$) που έχει την ίδια μέγιστη ταχύτητα πτώσης στον αέρα με το υπό εξέταση σωματίδιο. Ο ορισμός κατ’ αυτόν τον τρόπο της σωματιδιακής διαμέτρου είναι ιδιαίτερα χρήσιμος καθώς αυτός ορίζει ουσιαστικά τον χρόνο παραμονής του σωματιδίου στην ατμόσφαιρα.
Η αεροδυναμική διάμετρος D μαθηματικά ορίζεται από την επόμενη σχέση (1):

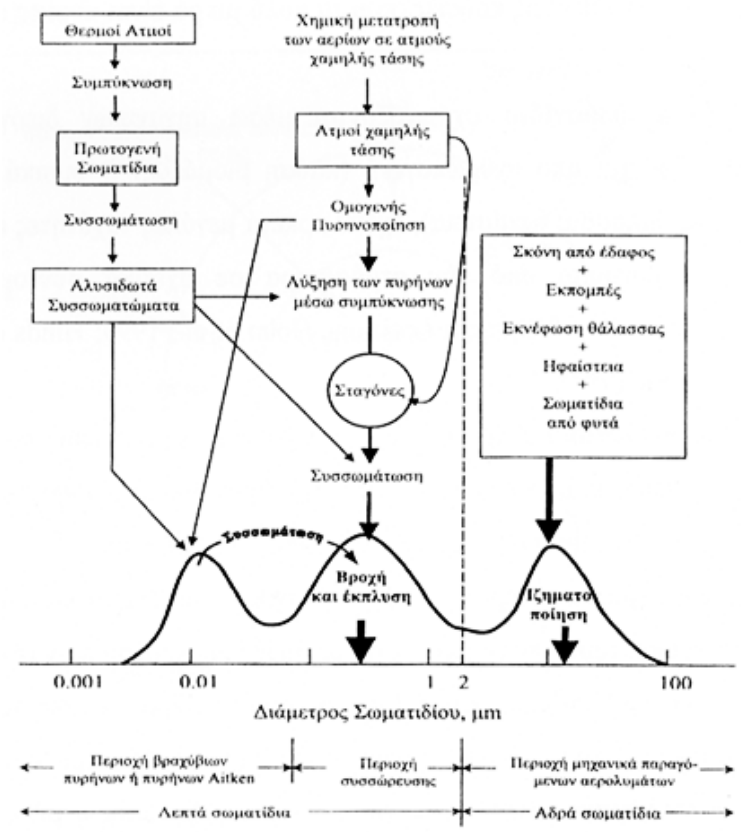
$$D = D_g \, k \, (\rho_p / \rho_0)^{1/2} , \qquad (1)$$

όπου D_g είναι η κλασική γεωμετρική διάμετρος σφαίρας, ρ_p η πυκνότητα του σωματιδίου, ρ_0 η πυκνότητα αναφοράς ($1 g\ cm^{-3}$) και k ένας συντελεστής σχήματος, που στην περίπτωση σφαίρας έχει την τιμή 1 (USEPA, 2004, Chen και Fryrear, 2001, Le Roux, 2002).

Ένας άλλος τύπος διαμέτρου που συχνά χρησιμοποιείται είναι η διάμετρος Stokes D_S, που ορίζεται ως η διάμετρος μιας σφαίρας που έχει την ίδια πυκνότητα και ταχύτητα καθίζησης με το υπό εξέταση σωματίδιο. Η διαφορά δηλαδή της διαμέτρου Stokes σε σχέση με την αεροδυναμική διάμετρο είναι ότι η δεύτερη περιλαμβάνει και την αναγωγή της πυκνότητας του σωματιδίου στην μοναδιαία πυκνότητα. Πάντως στην παρούσα εργασία καθώς και στην βιβλιογραφία, με τον όρο «διάμετρος σωματιδίου» εννοούμε την αεροδυναμική διάμετρο εκτός κι αν αναφέρεται κάτι άλλο.

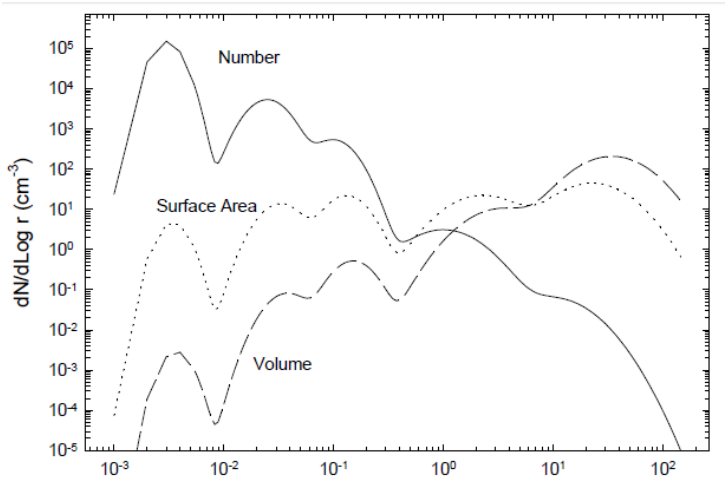
1.4 Κατηγορίες σωματιδίων – Διαγραμματική απεικόνισή τους

Τα σωματίδια με διάμετρο D > 2,5 μm (ορισμένες φορές στη βιβλιογραφία το όριο είναι στα 2 μm) ονομάζονται χονδρόκοκκα ή χονδρά ή αδρά σωματίδια (coarse particles), ενώ εκείνα με διάμετρο D < 2,5 μm χαρακτηρίζονται ως λεπτόκοκκα ή λεπτά σωματίδια (fine particles). Συνήθως στην κατηγορία των λεπτών σωματιδίων περιλαμβάνεται το μεγαλύτερο μέρος του πλήθους των σωματιδίων και ένα μεγάλο μέρος της συνολικής μάζας (περίπου το 1/3 της μάζας για μη-αστικές περιοχές και το 1/2 αυτής για αστικές περιοχές). Έχει δειχτεί ότι πάνω από το 80% του πλήθους των αιωρούμενων σωματιδίων ανήκει στην κατηγορία των υπέρλεπτων ή των λεπτών σωματιδίων (Morawska κ.ά., 1998a). Ωστόσο η συνολική μάζα αυτών των σωματιδίων είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με τη μάζα των χονδρόκοκκων σωματιδίων τα οποία αποτελούν και το μεγαλύτερο μέρος της αιωρούμενης σωματιδιακής μάζας (Morawska, 2000).



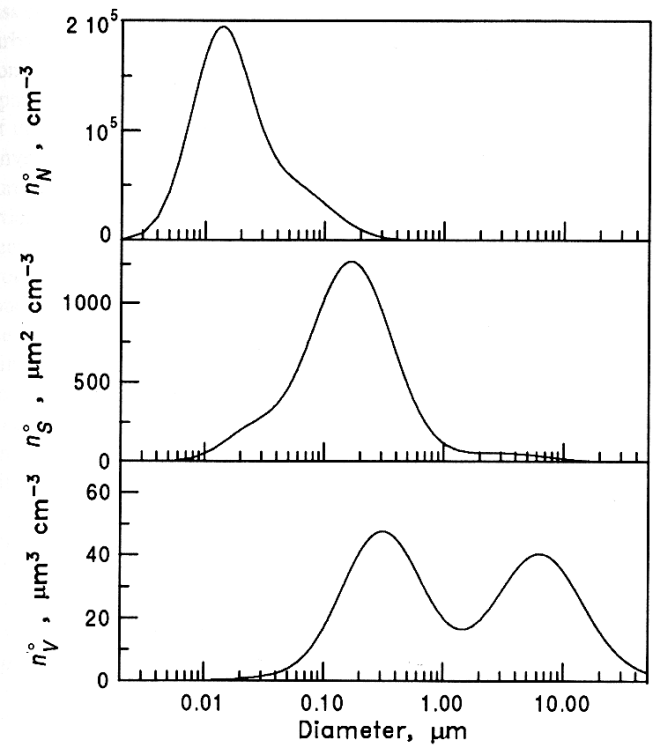
Εικόνα 1 Σχηματική απεικόνιση της κατανομής μεγέθους των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων (Whitby και Sverdrup, 1980).

Η κατηγορία των λεπτών σωματιδίων μπορεί με τη σειρά της να διαχωριστεί σε δυο μικρότερες κατηγορίες. Αυτές είναι η περιοχή συσσώρευσης (accumulation range), για σωματίδια με διάμετρο από 0,1 μm έως 2 μm, και η περιοχή των υπέρλεπτων σωματιδίων (ultrafine particles) που αφορά σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των 0,1 μm ή 100 nm. Τέλος, η κατηγορία των υπέρλεπτων σωματιδίων διαχωρίζεται με τη σειρά της στους πυρήνες Aitken (Aitken nuclei) με διάμετρο στην περιοχή από 0,02 έως 0,1 μm και στα σωματίδια της περιοχής πυρηνοποίησης με διάμετρο κάτω των 20 nm. Στην Εικόνα 1 παρουσιάζεται ένα χαρακτηριστικό γράφημα, όπου εμφανίζονται οι διάφορες κατηγορίες σωματιδίων και οι αντίστοιχες διεργασίες με τις οποίες παράγονται αυτά.



Εικόνα 2 Τυπικές κατανομές πλήθους, επιφάνειας και όγκου για αιωρούμενα σωματίδια. Ο άξονας x δείχνει την διάμετρο των σωματιδίων στο διάστημα ΔD = 0-100 μm.

Η απεικόνιση της κατανομής του πλήθους, της μάζας, της επιφάνειας ή του όγκου, σε κάθε ένα διάστημα ΔD των αιωρούμενων σωματιδίων, είναι περισσότερο παραστατική όταν χρησιμοποιηθούν λογαριθμικοί άξονες. Η συνολική επιφάνεια που περικλείεται κάτω από κάθε καμπύλη δηλώνει αντίστοιχα το συνολικό πλήθος, μάζα, επιφάνεια ή όγκο του συνόλου των σωματιδίων στο συγκεκριμένο διάστημα. Στις Εικόνες 2 και 3 παρατηρούμε ότι η κατανομή του πλήθους, της επιφάνειας και του όγκου ενός συγκεκριμένου αερολύματος ως προς την διάμετρο, διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους. Κύριο χαρακτηριστικό είναι ότι το μεγαλύτερο πλήθος των σωματιδίων συγκεντρώνεται στις μικρές διαμέτρους, κάτω των 100 nm, ενώ τα μεγάλα (coarse) σωματίδια καταλαμβάνουν το μεγαλύτερο ποσοστό της συνολικής μάζας.



Εικόνα 3 Τυπικές ατμοσφαιρικές κατανομές σωματιδίων αστικής προέλευσης: α) αριθμητική κατανομή, β) κατανομή επιφάνειας, γ) κατανομή όγκου [Seinfeld και Pandis, 2006].

Τα χαρακτηριστικά μεγέθη της κάθε λογαριθμικής κανονικής κατανομής μεγέθους σωματιδίων (size distribution) είναι η μέση αεροδυναμική διάμετρος και η τυπική απόκλισή της. Η μέση αεροδυναμική διάμετρος είναι εκείνη για την οποία το 50 % των σωματιδίων έχει μέγεθος μεγαλύτερο από αυτήν. Για παράδειγμα η εξίσωση της κατανομής μάζας των σωματιδίων, με δύο λογαριθμικές κατανομές (λεπτά και χονδρά σωματίδια) είναι:

$$f(d_{ae}) = \frac{a}{\sqrt{2\pi}\ln(\sigma_{g,F})}\exp\left(-\frac{(\ln d_{ae} - \ln \mu_F)^2}{2\ln {\sigma_{g,F}}^2}\right) + \frac{1-a}{\sqrt{2\pi}\ln(\sigma_{g,C})}\exp\left(-\frac{(\ln d_{ae} - \ln \mu_C)^2}{2\ln {\sigma_{g,C}}^2}\right) \quad (2)$$

όπου α είναι το ποσοστό των λεπτών σωματιδίων και μ η μέση διάμετρος. Οι συντελεστές F και C αναφέρονται σε λεπτά και μεγάλα σωματίδια αντίστοιχα.

1.5 Κίνηση σωματιδίων

Μία σημαντική ιδιότητα των σωματιδίων που επηρεάζει τόσο την παρατηρούμενη κατανομή μεγέθους, όσο και το πλήθος τους στην ατμόσφαιρα είναι το είδος της κίνησής τους όταν αυτά αιωρούνται στον αέρα. Η κίνηση αυτή ενδέχεται να έχει δύο συνιστώσες, την καθίζηση λόγω βαρύτητας και την κίνηση λόγω τυρβώδους διάχυσης. Στην ελεύθερη τροπόσφαιρα τα σωματίδια υπόκεινται σε βαρυτικές δυνάμεις και ο νόμος του Stokes είναι αυτός που δίνει μαθηματικά την έκφραση της δύναμης αυτής πάνω στα αιωρούμενα σωματίδια. Για τα μικρότερα σωματίδια εκείνη η δύναμη που παίζει καθοριστικό ρόλο στην κίνησή τους είναι η τυρβώδης διάχυση που προκαλείται στην ατμόσφαιρα από την κίνηση των αερίων μαζών. Η κίνηση των υπέρλεπτων σωματιδίων ελέγχεται καθοριστικά από την τυρβώδη κίνηση παρά από την βαρυτική έλξη. Στον Πίνακα 1 βλέπουμε τον λόγο της συνεισφοράς της τυρβώδους διάχυσης προς την συνεισφορά της βαρυτικής καθίζησης, σε σχέση με την διάμετρο των αιωρούμενων ατμοσφαιρικών σωματιδίων.

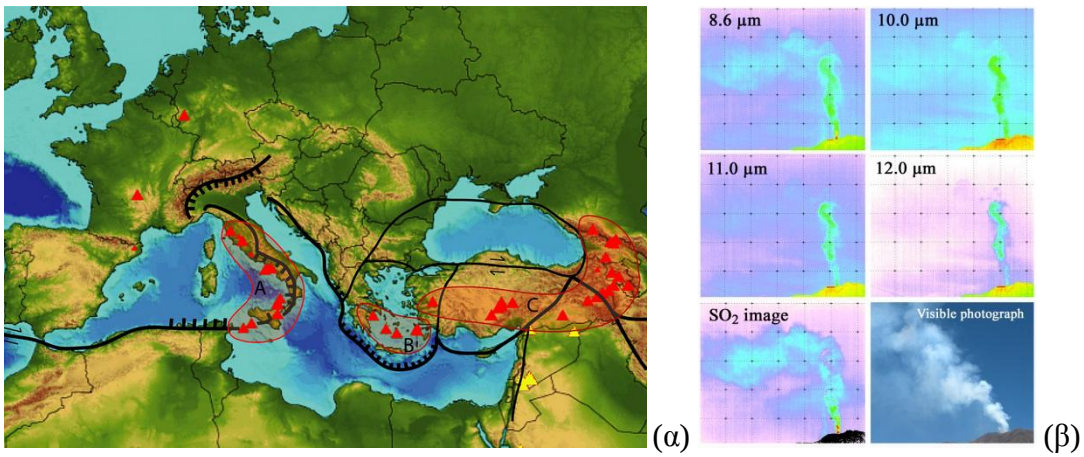
Πίνακας 1 Σχετική συνεισφορά τυρβώδους διάχυσης και καθίζησης στην διαδικασία εναπόθεσης των σωματιδίων (Hinds, 1982).

Διάμετρος (μm)	Λόγος διάχυσης / καθίζησης
0,001	$3,8x10^{4}$
0,01	390
0,1	3,4
1,0	$1,7x10^{-2}$
10	$5,5x10^{-5}$
100	$2,2x10^{-7}$

Θα πρέπει τέλος να σημειωθεί ότι στην πραγματική γήινη ατμόσφαιρα, η δύναμη που καθορίζει την κίνηση ενός σωματιδίου είναι η συνισταμένη πολλών δυνάμεων, πέρα από τις κύριες που αναφέρθηκαν (Mc Murry και Rader, 1985). Έτσι ο έλεγχος της μεταφοράς των σωματιδίων καθίσταται ακόμη δυσκολότερος, ενώ μάλλον η μεταφορά αυτή είναι ταχύτερη απ’ ότι θεωρητικά υπολογίζεται.

1.6 Πηγές και πορεία των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα

Τα χονδρόκοκκα σωματίδια συνήθως παράγονται από μηχανικές διαδικασίες πολλές από τις οποίες είναι καθαρά φυσικές, όπως είναι για παράδειγμα το φύσημα του ανέμου και οι εκρήξεις των ηφαιστείων. Στην Εικόνα 4(α) φαίνονται για την περιοχή της Μεσογείου οι θέσεις των ηφαιστείων. Όπως μπορούμε να δούμε η περιοχή ιδιαίτερα της ανατολικής Μεσογείου, φιλοξενεί ένα μεγάλο πλήθος τέτοιων ηφαιστείων, από τα οποία κατά καιρούς εκτοξεύονται αέριοι και σωματιδιακοί ρύποι στην ατμόσφαιρα, ως επί το πλείστον από εκείνα που βρίσκονται στην ευρύτερη περιοχή της ιταλικής χερσονήσου. Επίσης στην Εικόνα 4(β) εμφανίζεται φωτογραφική απεικόνιση για χονδρόκοκκα σωματίδια διαφόρων διαμέτρων, καθώς και της συγκέντρωσης του αέριου διοξειδίου του θείου, σε σχέση με την απόσταση από το στόμιο ενεργοποιημένου ηφαιστείου εν δράσει. Παρατηρούμε ότι τα αέρια και τα μικρότερης διαμέτρου σωματίδια, μεταφέρονται σε μεγαλύτερες αποστάσεις από την πηγή εκπομπής τους. Η χημική σύσταση των σωματιδίων, όπως ειπώθηκε προηγουμένως, αντανακλά πολλές φορές την πηγή προέλευσης τους, με αποτέλεσμα στα χονδρόκοκκα σωματίδια να ανευρίσκονται μεγάλα ποσά ανόργανων, όπως άμμος και θαλάσσια άλατα, ενώ σημαντικά είναι και τα ποσά των οργανικών ενώσεων που έχουν αναφερθεί να βρίσκονται στη σωματιδιακή ύλη (Raes κ.ά. 2000, Boon κ.ά. 1998, Schmidt κ.ά. 1998). Έχει αναφερθεί (O'Dowd και Smith 1993b, Smith και O'Dowd 1996) ότι τα θαλάσσια άλατα αποτελούν τα κύριο συστατικό όλων των σωματιδίων με ακτίνα μεγαλύτερη των 0,05 μm όσον αφορά περιοχές πάνω από τον βορειοανατολικό Ατλαντικό ωκεανό.



(α) (β)

Εικόνα 4 (α) Χάρτης που δείχνει τις θέσεις των ηφαιστείων (με κόκκινο τρίγωνο) και τις περιοχές σεισμικών ρηγμάτων (με μαύρη διαγράμμιση) (http://geonaut-online.com/) στην περιοχή της

Μεσογείου, (β) Φωτογραφική απεικόνιση της μεταφοράς ρύπων από ηφαίστειο (NicAIR Infrared Imaging camera, Merapi volcano, Dr Fred Prata, MIA-VITA team member, Climate and Atmosphere Department, NILU, Kjeller, Norway http://miavita.brgm.fr/).

Εκτός όμως από τη σχετικά γρήγορη απομάκρυνση λόγω μεγέθους των χονδρόκοκκων σωματιδίων από την ατμόσφαιρα, υπάρχουν και μεγάλης κλίμακας μηχανισμοί μεταφοράς τους, οι οποίοι είναι δυνατόν να προκαλούν τη μεταφορά των σωματιδίων σε μεγάλες αποστάσεις από την πηγή προέλευσης τους, κατά τη διάρκεια κάποιων «επεισοδίων». Έτσι, υπάρχουν εργασίες (Chiapello κ.ά., 1997, Moulin κ.ά., 1997, Li-Jones και Prospero, 1998), που δείχνουν μεταφορά χονδρόκοκκων σωματιδίων από την έρημο Σαχάρα προς την βορειοδυτική Μεσόγειο, τον Ατλαντικό ωκεανό, την Ιρλανδία και αλλού, ενώ ανάλογα, σκόνη από την Ασία μεταφέρεται προς τον Ειρηνικό ωκεανό και την καναδική Αρκτική (Zhang κ.ά., 1997, Kawamura κ.ά., 1996b). Η ορυκτολογία (mineralogy) έχει αποδειχτεί σ' αυτές τις περιπτώσεις μια πολύ χρήσιμη επιστήμη ώστε να εξακριβωθούν (μέσω διαγνωστικών λόγων π.χ. Si/Fe ή Ti/Fe) οι πηγές προέλευσης των εξεταζόμενων σωματιδίων μετά την μεγάλη κλίμακας μεταφορά τους (Avila κ.ά., 1997, Caquineau κ.ά., 1998). Αν και αυτές οι "καταιγίδες σκόνης", όπως αναφέρονται συχνά (dust storms), εμφανίζονται στην φύση ως επεισόδια και όχι με κάποια συχνή και σταθερή συχνότητα, τέτοιες μεγάλης κλίμακας μεταφορές σκόνης φαίνεται να παίζουν έναν καθοριστικό ρόλο στην ετερογενή χημεία του SO_2 και των NO_x στην ατμόσφαιρα, στο φωτοχημικό κύκλο παραγωγής όζοντος O_3 (Dentener κ.ά., 1996) ενώ είναι σχεδόν βέβαιο ότι συμμετέχουν και στο ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας.

Όσον αφορά τώρα τα σωματίδια στην περιοχή συσσώρευσης (με διάμετρο από 0,1 μm έως 2 μm) αυτά τυπικά δημιουργούνται μέσω της συμπύκνωσης ατμών χαμηλής πτητικότητας (προερχόμενους κυρίως από καύσεις) και μέσω της συσσωμάτωσης μικρότερων σωματιδίων (υπέρλεπτα σωματίδια) είτε μεταξύ τους είτε, τις περισσότερες φορές, με μεγαλύτερα σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης. Εξ' αιτίας της φύσης των πηγών των σωματιδίων στην περιοχή συσσώρευσης, συνήθως αυτά περιέχουν περισσότερες και διαφορετικές οργανικές ενώσεις απ' ότι τα χονδρόκοκκα σωματίδια, ενώ περιέχουν και σημαντικά ποσά ανόργανων ενώσεων όπως είναι οι αμμωνιακές NH_4^+, οι νιτρικές NO_3^- και οι θειϊκές ενώσεις SO_4^{2-}. Όσον αφορά την κατανομή του πλήθους των σωματιδίων στην περιοχή συσσώρευσης, αυτή αν και σε

ορισμένες περιπτώσεις παρουσιάζει ένα μέγιστο, εν τούτοις πολλές φορές έχει παρατηρηθεί να παρουσιάζει δύο κορυφές (John κ.ά., 1990, Quinn κ.ά., 1993, Hering κ.ά., 1997, Kerminen κ.ά., 1998). Τα μέγιστα αυτά παρουσιάζονται κατά μέσο όρο, περίπου στα 0,2 (περιοχή συμπύκνωσης) και 0,6 μm (περιοχή σταγονιδίων). Έχουν γίνει κατά καιρούς πολλές προσπάθειες ώστε να εξηγηθεί ικανοποιητικά η μορφή αυτή στην κατανομή των σωματιδίων. Προτάθηκε (Meng και Seinfeld, 1994) το εξής σενάριο: τα σωματίδια στην περιοχή συμπύκνωσης σχηματίζουν ομίχλη ή σταγονίδια βροχής, τα οποία με χημικές αντιδράσεις και ταυτόχρονη εξάτμιση της περίσσειας της υγρασίας σχηματίζουν τα σωματίδια της περιοχής σταγονιδίου. Η απομάκρυνση των σωματιδίων στην περιοχή συσσώρευσης από την ατμόσφαιρα, λόγω του μικρού μεγέθους τους, δε γίνεται λόγω της βαρύτητας. Αυτή γίνεται, είτε μέσω της ξηρής εναπόθεσης (washout), είτε κατά τη διάρκεια βροχοπτώσεων μέσω της υγρής εναπόθεσης (rainout), μέσω της αλληλεπίδρασης των σωματιδίων με τα σταγονίδια της βροχής.

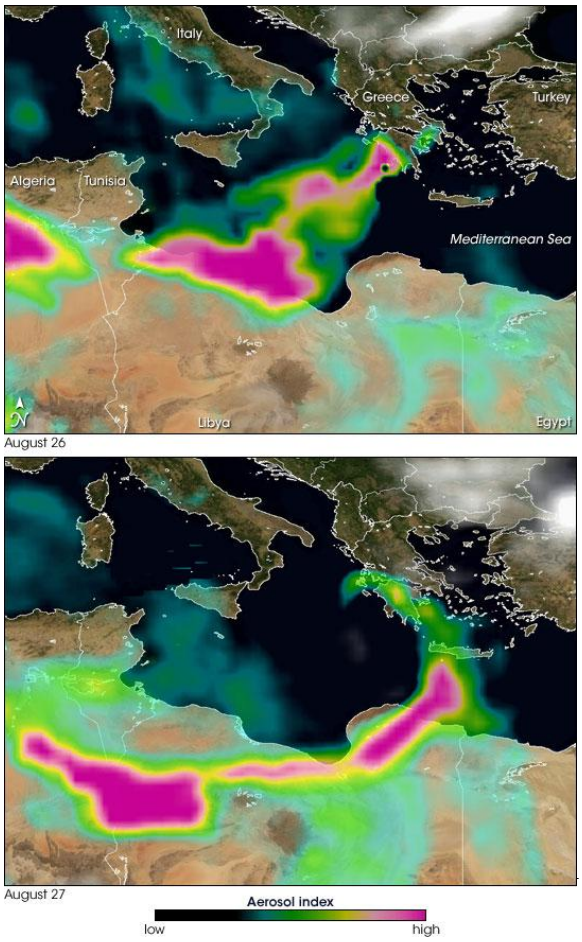
Όσον αφορά τους πυρήνες Aitken, με διάμετρο από 0,02 μm μέχρι 0,1 μm, αυτοί προέρχονται είτε από τη μετατροπή αερίου σε σωματίδιο, είτε μέσω διαδικασιών καύσης στις οποίες σχηματίζονται θερμοί, υπερκορεσμένοι ατμοί που υφίστανται συμπύκνωση. Τα σωματίδια αυτά με τη σειρά τους ενεργούν ως πυρήνες για την συμπύκνωση αερίων με χαμηλή τάση ατμών, οδηγώντας τα σε αύξηση του μεγέθους τους και την κατάταξη των νέων σωματιδίων, ως συνέπεια του γεγονότος αυτού, στην περιοχή συσσώρευσης. Εναλλακτικά στους πυρήνες Aitken παρουσιάζεται και το φαινόμενο της συσσωμάτωσης (coagulation). Η περιοχή των πυρήνων Aitken περιέχει το μεγαλύτερο μέρος του πλήθους των σωματιδίων ενός αερολύματος, αλλά μονάχα ένα μικρό μέρος της συνολικής μάζας, εξαιτίας του μικρού μεγέθους τους. Ο χρόνος παραμονής τους είναι σχετικά μικρός, της τάξης κάποιων λεπτών, και η κύρια και συνηθέστερη, σε φυσιολογικές συγκεντρώσεις τους στην ατμόσφαιρα, αιτία της γρήγορης απομάκρυνσής τους είναι το φαινόμενο της συσσωμάτωσης που παρουσιάζουν και που τα οδηγούν σε μεγαλύτερα σωματίδια τα οποία κατακρημνίζονται.

Τέλος, σχετικά με την τέταρτη κατηγορία, αυτή των υπέρλεπτων σωματιδίων με διάμετρο μικρότερη των 0,02 μm (20 nm), η έρευνα έχει αναπτυχθεί κυρίως τις τελευταίες δύο δεκαετίες . Συχνά αναφέρεται ως περιοχή πυρηνοποίησης (nucleation

mode). Λόγω του μικρού μεγέθους τους, τα υπέρλεπτα σωματίδια αν και συμμετέχουν σε πολύ μικρό ποσοστό στη συνολική σωματιδιακή μάζα, λιγότερο από 1 $\mu g/m^3$ (Hughes κ.ά., 1998), ωστόσο ένας αριθμός της τάξης των 10^{11} σωματιδίων επικάθονται στην διάρκεια μιας μόνο ημέρας στην αναπνευστική οδό ενός ατόμου που εκτίθεται στην ατμόσφαιρα μιας μεγάλης πόλης. Έτσι, στην περίπτωση που οι τοξικολογικές συνέπειες καθορίζονται κύρια από το πλήθος και την επιφάνεια, και όχι τη μάζα των σωματιδίων, τότε τα υπέρλεπτα σωματίδια αποτελούν καθοριστικό παράγοντα και για την τοξικότητα ενός συγκεκριμένου αερολύματος.

1.7 Αναγνώριση πηγών εκπομπής σωματιδίων

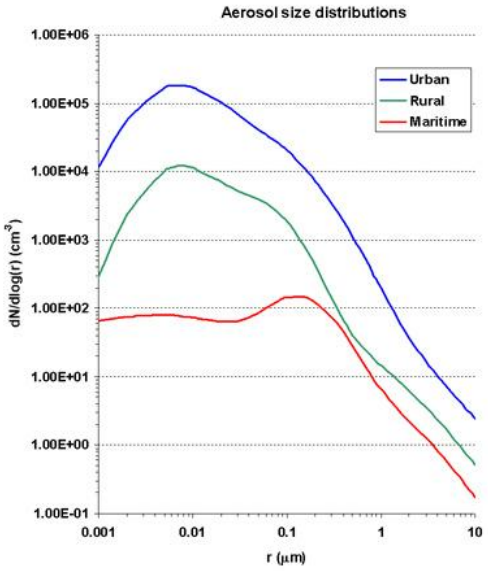
Το δακτυλικό αποτύπωμα μιας πηγής εκπομπής σωματιδίων είναι τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των εκπομπών, τα οποία είναι ιδιαίτερα και μοναδικά για κάθε μια πηγή. Η διαθεσιμότητα τέτοιων δεδομένων είναι σημαντική για την ταυτοποίηση των διαφόρων πηγών εκπομπής, όμως η ακρίβεια που απαιτούν τέτοια δεδομένα τα καθιστούν στις περισσότερες περιπτώσεις ως κάτι δύσκολα μετρήσιμα.



Εικόνα 5 Δορυφορικές φωτογραφίες που δείχνουν την μεταφορά εκπομπών δασικών πυρκαγιών από περιοχές της κεντρικής Ελλάδας προς την Αφρική, 26 και 27 Αυγούστου 2007 (Visible Earth, NASA, sensor: Aura-OMI). Ο δορυφόρος ανιχνεύει το ποσό του φωτός που η γήινη ατμόσφαιρα επιστρέφει πίσω στο διάστημα. Το ποσό αυτό είναι ανάλογο των σωματιδίων που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα και συγκρίνεται για κάθε περιοχή με το αντίστοιχο ποσό που θα επέστρεφε προς το διάστημα σαν αποτέλεσμα της απόλυτα καθαρής ατμόσφαιρας.

Έχει δειχθεί πειραματικά ότι διαφορετικές πηγές εκπομπής χαρακτηρίζονται από διαφορετικές κατανομές μεγέθους σωματιδίων. Πρέπει να τονιστεί ωστόσο ότι μία πηγή δεν χαρακτηρίζεται από μια και μόνο κατανομή σωματιδίων. Εάν όμως, μία ή περισσότερες από τις κατανομές αυτές μιας πηγής, είναι γνωστές, τότε αυτό θα βοηθήσει σημαντικά στην ταυτοποίηση της πηγής απ' όπου προέρχεται ένα ατμοσφαιρικό αερόλυμα (Morawska κ.ά., 1998b, Ristovski κ.ά., 1998). Στην Εικόνα 5 φαίνεται μια χαρακτηριστική δορυφορική φωτογραφία, όπου ρύποι από πυρκαγιές δασικών εκτάσεων που έχουν παραχθεί στον ελλαδικό χώρο, έχουν μεταφερθεί με τη βοήθεια της κίνησης των ατμοσφαιρικών αερίων μαζών στην περιοχή της βόρειας Αφρικής.

Η πολυπλοκότητα για την αναγνώριση των διαφόρων πηγών έγκειται κατ' αρχήν στο γεγονός ότι υπάρχει ένα πλήθος πηγών που η παροχή εκπομπής τους ως προς τη σύσταση και τον όγκο ποικίλλει. Επιπλέον, τα εκπεμπόμενα αερολύματα των διαφόρων πηγών στην ατμόσφαιρα δεν παραμένουν ως έχουν, αλλά υπόκεινται σε συνεχείς αλλαγές, εξαιτίας των χημικών αντιδράσεων που συμβαίνουν μεταξύ των χημικών ενώσεων, αλλά και εξαιτίας της απομάκρυνσης τους μέσω της διαδικασίας της έκπλυσης. Είναι χαρακτηριστικό ότι αερολύματα από διαφορετικές περιοχές (αστική, αγροτική, θαλάσσια), εμφανίζουν διαφορετική κατανομή πλήθους ως προς τη διάμετρο, όπως φαίνεται παραστατικά στην Εικόνα 6, ενώ στην Εικόνα 7 φαίνεται η αντίστοιχη κατανομή για πραγματικά δείγματα αέρα από αστικές περιοχές και περιοχές υποβάθρου, με ανάλογη κατανομή πλήθους.



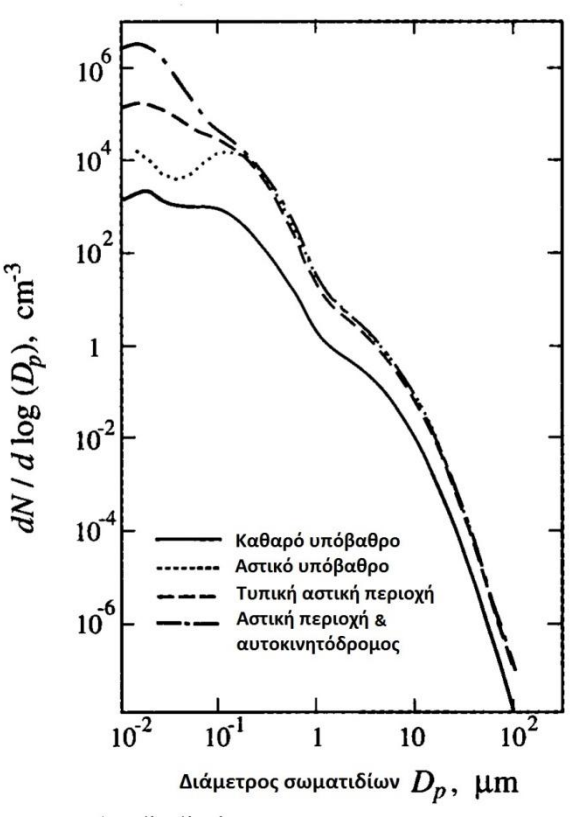
Εικόνα 6 Αλγοριθμικές κατανομές μεγέθους σωματιδίων που προσομοιάζουν αερολύματα αστικής (urban), αγροτικής (rural) και θαλάσσιας (marine) θέσης (Jaenicke, 1993).

Αν και σπάνια, συγκεκριμένα χαρακτηριστικά των εκπομπών είναι μοναδικά, για μια συγκεκριμένη πηγή (Morawska, 2002), για την ταυτοποίηση των πηγών συχνότερα χρησιμοποιούνται τα εξής χαρακτηριστικά:

- Κατανομή του μεγέθους των εκπεμπόμενων σωματιδίων.
- Παρουσία και κατανομή των οργανικών ενώσεων ή στοιχείων.
- Χαρακτηριστικοί λόγοι ενώσεων, στοιχείων ή ισοτόπων.

Ο χρόνος παραμονής στον αέρα των ενώσεων που παράγονται από καύσεις εξαρτάται από τις διεργασίες στις οποίες υπόκεινται και στις οποίες παίρνουν μέρος και κυμαίνεται από ορισμένα δευτερόλεπτα ή λεπτά, μέχρι κάποιες μέρες ή ακόμη και εβδομάδες. Τα μεγαλύτερα σωματίδια (με αεροδυναμική διάμετρο μεγαλύτερη του 1 μm) απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα μέσω της βαρυτικής καθίζησης, ενώ τα μικρότερα σωματίδια μέσω της έκπλυσης ή της εναπόθεσης μέσω τυρβώδους διάχυσης. Για παράδειγμα, αναφέρεται χαρακτηριστικά ότι σε απόσταση 20 χιλιομέτρων από σημείο στο οποίο έχει εκδηλωθεί εκτεταμένη πυρκαγιά, ενώ η συγκέντρωση των υπέρλεπτων και λεπτών σωματιδίων είναι σημαντικά υψηλότερη σε σχέση με την συγκέντρωση υποβάθρου της περιοχής, δεν υπάρχει ωστόσο καμιά αύξηση στη συγκέντρωση των μεγαλύτερων σωματιδίων. Το τελευταίο στοιχείο δείχνει ότι τα χονδρόκοκκα σωματίδια, πολύ γρήγορα, είτε καθιζάνουν λόγω

βαρύτητας, είτε παρασύρονται από τις αέριες μάζες που πνέουν στην περιοχή κατά τη φορά πνοής του ανέμου (WHO, 1999).



Εικόνα 7 Κατανομές πλήθος σωματιδίων ανάλογα με την προέλευση του τροποσφαιρικού αερολύματος.

1.8 Χημική σύσταση των τροποσφαιρικών αερολυμάτων

Όσον αφορά τη σύσταση των σωματιδίων αυτή, όπως προείπαμε, έχει άμεση σχέση με την πηγή από την οποία προήλθαν τα σωματίδια καθώς και από την μέχρι τη στιγμή που τα εξετάζουμε πορεία τους στην ατμόσφαιρα (θερμοκρασία, υγρασία, ύπαρξη και άλλων ρυπαντών, άνεμος κ.ά.). Για παράδειγμα η σύσταση σωματιδίων που προέρχονται από παραθαλάσσια ή θαλάσσια περιοχή θα αντικατοπτρίζει τη σύσταση του θαλασσινού νερού (κυρίως Na^+Cl^- αλλά και SO_4^{2-}, Mg^{2+}, K^+, Ca^{2+}). Επίσης, τα υπέρλεπτα σωματίδια που παράγονται από ομογενή πυρηνοποίηση περιέχουν θειϊκές και πιθανόν οργανικές χημικές ενώσεις. Οι πυρήνες Aitken, που ενδέχεται να παράγονται από διαδικασίες καύσης ή να δημιουργούνται μέσω της συσσωμάτωσης

των υπέρλεπτων σωματιδίων και τη συμπύκνωση αέριων προϊόντων χαμηλής τάσης ατμών, καθώς και τα μεγαλύτερα σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης περιέχουν κυρίως στοιχεία (π.χ. C, V), θειϊκές και νιτρικές ενώσεις καθώς και οργανικά μόρια. Κατά μέσο όρο στα λεπτά σωματίδια τα SO_4^{2-} αποτελούν περίπου το 30 % της μάζας τους και ο συνολικός άνθρακας κατέχει επίσης ένα ποσοστό γύρω στο 30 % (ERCA, 1996). Αντίθετα στα χονδρόκοκκα σωματίδια, που παράγονται βασικά από μηχανικές διαδικασίες, κυριαρχούν στοιχεία του εδάφους και της θάλασσας. Τέτοια είναι για παράδειγμα το αργίλιο Al, το πυρίτιο Si, το ασβέστιο Ca και ο σίδηρος Fe.

Στα αερολύματα οποιασδήποτε περιοχής (αστικής, αγροτικής, θαλάσσιας, δασικής, απομακρυσμένης) υπάρχει οργανικός άνθρακας. Σε πολλές περιπτώσεις το οργανικό κλάσμα φαίνεται να καταλαμβάνει σημαντικό ποσοστό της συνολικής μάζας ενός αερολύματος και ιδιαίτερα όσον αφορά τα λεπτά σωματίδια που έχουν και το μεγαλύτερο ενδιαφέρον. Το ποσοστό αυτό τις περισσότερες φορές κυμαίνεται μεταξύ 10 και 40 %, ενώ συνήθως ξεπερνάει το 30 % όταν πρόκειται για αερολύματα αστικών περιοχών (Kavouras κ.ά., 2002, Chow κ.ά., 1993, 1994). Επιπλέον να σημειωθεί ότι το μεγαλύτερο μέρος των οργανικών ενώσεων βρίσκεται προσροφημένο στο κλάσμα των λεπτών σωματιδίων. Οι παράγοντες που καθορίζουν το ποσοστό αυτό είναι το μοριακό βάρος και η φύση των ενώσεων καθώς και οι μετεωρολογικές συνθήκες (εποχή έτους). Γενικά το κλάσμα των οργανικών στα λεπτά σωματίδια αυξάνεται με την αύξηση του μοριακού βάρους, ενώ μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος, καθώς πολλές από τις οργανικές ενώσεις παρουσιάζουν σημαντικό βαθμό πτητικότητας με αποτέλεσμα να οδηγούνται στην αέρια φάση (Cecinato κ.ά., 1999, Simoneit, 1989, Graedel κ.ά., 1986, Kawamura κ.ά., 1996a). Όσον αφορά δε το λόγο του στοιχειακού (EC) προς τον οργανικό άνθρακα (OC) σε ένα αερόλυμα αυτός έχει σε πολλές εργασίες υπολογιστεί και έχει τιμή κάτω της μονάδας (Shah κ.ά., 1986, Huntzicker κ.ά., 1986, Daisey κ.ά., 1987, Rogge κ.ά., 1993).

Εκτός όμως από τα οργανικά χημικά μόρια, υπάρχει και μεγάλο πλήθος βιολογικών ειδών, όπως είναι οι μύκητες, τα βακτήρια, η γύρη, τα ένζυμα και οι ιοί που επίσης είναι παρόντα στην ατμόσφαιρα (Chen και Simoneit, 1994, Rogge κ.ά., 1993). Αυτά μπορούν σχετικά εύκολα προσκολλημένα επάνω στην επιφάνεια των λεπτών

σωματιδίων να μεταφερθούν σε μεγάλες αποστάσεις από την πηγή παραγωγής τους, κι αυτό είναι κάτι που μελλοντικά θα πρέπει να εξεταστεί ενδελεχώς.

1.9 Επιπτώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων

1.9.1 Εισαγωγή

Η πιο φανερή συνέπεια της αέριας ρύπανσης είναι η μείωση της ορατότητας. Αυτό οφείλεται στα αιωρούμενα σωματίδια, την υγρασία και τους αέριους ρύπους της ατμόσφαιρας τα οποία διασπείρουν (σκεδάζουν) κατά ένα μέρος το ηλιακό φως δημιουργώντας μια ατμόσφαιρα θολή. Το φαινόμενο παρατηρείται έντονα σε περιοχές όπου παράγονται μεγάλες ποσότητες σωματιδίων ή/και αερολυμάτων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι τα μεγάλα αστικά κέντρα στα οποία τα «επεισόδια φωτοχημικής ρύπανσης» είναι έντονα και με μεγάλη σχετικά συχνότητα. Επίσης όταν στην ατμόσφαιρα αυξάνεται η τιμή του ανόργανου άνθρακα (αιθάλη), για παράδειγμα από ατελείς καύσεις, μιλάμε για το «φαινόμενο της αιθαλομίχλης».

Η σκέδαση και η απορρόφηση του φωτός έχει άμεσα αποτελέσματα στο μικροκλίμα της περιοχής, μεταβάλλοντας το ποσό του ηλιακού φωτός που φτάνει τελικά στην επιφάνεια της γης. Τα αιωρούμενα σωματίδια επιδρούν και έμμεσα στο κλίμα μέσω των συνεπειών τους στα σύννεφα, ενεργώντας ως πυρήνες συμπύκνωσης νεφών. Τα σωματίδια πιθανόν να οδηγούν σε υπερθέρμανση του κατώτερου στρώματος της ατμόσφαιρας (τροπόσφαιρα) εάν σε αυτή περιλαμβάνεται κυρίως στοιχειακός άνθρακας ο οποίος απορροφά ισχυρά στο ορατό, αν και η συνήθης συνολική επίδραση των σωματιδίων στο ισοζύγιο υπολογίζεται να είναι αρνητική, δηλαδή να οδηγούν σε ψύξη.

1.9.2 Διάχυση και απορρόφηση του φωτός

Η ηλιακή ακτινοβολία που διέρχεται μέσα από την ατμόσφαιρα προς την γήινη επιφάνεια, σκεδάζεται και απορροφάται τόσο από τα αέρια της ατμόσφαιρας όσο και

από τα σωματίδια που αιωρούνται σ' αυτήν. Η ένταση της ακτινοβολίας I που φτάνει τελικά στην επιφάνεια, σε σχέση με την εκπεμπόμενη από τον ήλιο ακτινοβολία I_0, εκφράζεται μαθηματικά από τη σχέση του νόμου των Beer-Lambert:

$$I / I_0 = e^{-Lb_{ext}} \qquad (3)$$

όπου L είναι το μήκος που διανύει το φως και b_{ext} είναι ένας συντελεστής μείωσης της έντασης του φωτός (extinction coefficient), που είναι το άθροισμα της μείωσης λόγω των αερίων (b_g) και λόγω των σωματιδίων (b_p):

$$b_{ext} = b_g + b_p = (b_{sg} + b_{ag}) + (b_{sp} + b_{ap}) \qquad (4)$$

όπου οι δείκτες s και α δηλώνουν την σκέδαση (scattering) και την απορρόφηση (absorption) αντίστοιχα του φωτός.

Υπολογισμοί έδειξαν (Larson και Cass, 1989) ότι το μεγαλύτερο ποσοστό της μείωσης του φωτός οφείλεται στην σκέδαση από τα λεπτά σωματίδια, ενώ σημαντική συνεισφορά έχει και η απορρόφηση από τα σωματίδια. Η σκέδαση του φωτός από τα σωματίδια μπορεί να διαιρεθεί σε τρεις περιοχές ανάλογα με το μέγεθος του σωματιδίου σε σχέση με το μήκος κύματος λ του φωτός. Έτσι έχουμε:

- σκέδαση Rayleigh, για διάμετρο σωματιδίου $D << \lambda$
- σκέδαση Mie, για διάμετρο $D \sim \lambda$
- σκέδαση για σωματίδια με διάμετρο $D >> \lambda$

Καθώς κοντά στην επιφάνεια της γης ενδιαφερόμαστε κυρίως για την ορατή και την υπεριώδη ακτινοβολία, δηλαδή για μήκη κύματος από 290 έως 750 nm, η πρώτη περιοχή αφορά σωματίδια με διάμετρο $D < 0{,}03$ μm και η τρίτη για εκείνα με διάμετρο $D > 10$ μm. Τα σωματίδια με τιμή διαμέτρου μεταξύ των δύο αυτών τιμών, ανήκουν στην δεύτερη κατηγορία όπου $D \sim \lambda$, που όπως ήδη έχουμε δει το διάστημα αυτό είναι και το περισσότερο σημαντικό όσον αφορά τα σωματίδια της ατμόσφαιρας.

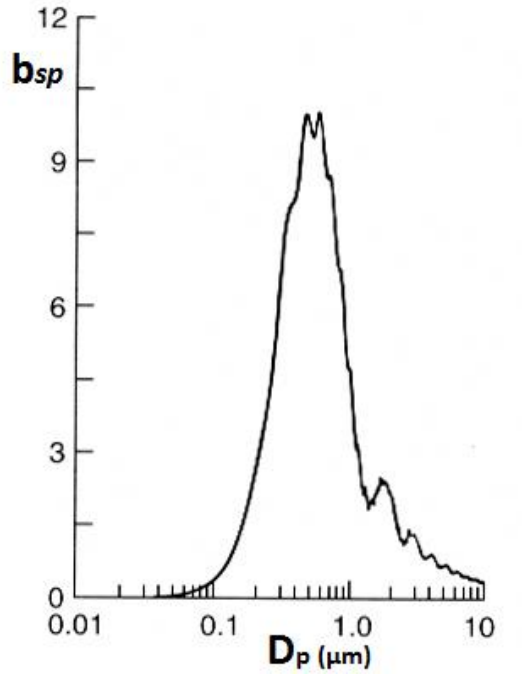
Το 1908 ο Mie ανέπτυξε μια εξίσωση που δίνει την σκέδαση που προκαλεί ακτίνα φωτός με μήκος κύματος λ, σε μια ομογενή σφαίρα διαμέτρου D όταν σ' αυτήν φτάσει το φως υπό γωνία (Kerker, 1969, Bohren και Huffman, 1983). Ο δείκτης m(λ) ενός υλικού είναι ένας αδιάστατος μιγαδικός αριθμός, εξαρτάται από το μήκος κύματος λ της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και δίνεται από τη σχέση (5):

$$m(\lambda)=n(\lambda) + i\, k(\lambda) \qquad (5)$$

Το πραγματικό του μέρος n(λ) εκφράζει τη συνιστώσα της σκεδαζόμενης προσπίπτουσας ακτίνας που δεν απορροφάται από το σωματίδιο, ενώ το φανταστικό μέρος k(λ) εκφράζει το μέρος που απορροφάται. Και τα δύο μέρη όπως φαίνεται είναι συνάρτηση του μήκους κύματος λ. Επιπλέον η θεωρία Mie ορίζει και μια δεύτερη παράμετρο, την αδιάστατη παράμετρος μεγέθους α, η τιμή της οποίας καθορίζει το είδος της αλληλεπίδρασης:

$$\alpha = 2\pi r_p /\lambda \qquad (6)$$

όπου r_p η ακτίνα του αιωρήματος και λ το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Στην Εικόνα 8 που ακολουθεί εμφανίζεται ο συντελεστής σκέδασης για σωματίδια διαφόρων διαμέτρων.



Εικόνα 8 Συντελεστής σκέδασης σωματιδίου b_{sp} ανηγμένος στον όγκο του σωματιδίου ως προς την διάμετρό του (για σωματίδια σφαιρικού σχήματος και λ=550nm). Η τιμή του b_{sp} στον άξονα y είναι σε $\mu m^2/\mu m^3 = \mu m^{-1}$.

Η σκέδαση του φωτός συνήθως μετράται με τη χρήση ενός νεφελομέτρου. Αν και η συσκευή μετράει τη συνολική σκέδαση που οφείλεται στα σωματίδια και στα αέρια της ατμόσφαιρας (Ruby, 1985), εν τούτοις στις περισσότερες περιπτώσεις οι ατμοσφαιρικές συνθήκες είναι τέτοιες ώστε η σκέδαση η οφειλόμενη στα σωματίδια να είναι πολύ μεγαλύτερη αυτής που οφείλεται στα αέρια της ατμόσφαιρας. Έτσι ένα νεφελόμετρο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ώστε να μετρήσει με καλή ακρίβεια την σκέδαση του φωτός από τα σωματίδια (Nyeki κ.ά., 1998).

1.9.3 Επίδραση των σωματιδίων στην ορατότητα

Μία από τις πιο σημαντικές συνέπειες της ανθρωπογενούς αέριας ρύπανσης είναι η παραγωγή της λεγόμενης «αιθαλομίχλης» (haze), που προκαλεί μείωση στην ορατότητα, δηλαδή μείωση του οπτικού βάθους. Το οπτικό βάθος ή οπτικό βεληνεκές αντικειμένου ορίζεται ως η απόσταση στην οποία ένα μαύρο αντικείμενο μπορεί να διακριθεί όταν προβληθεί στον ορίζοντα. Δύο παράγοντες συμμετέχουν στον υπολογισμό του οπτικού βάθους: η οπτική οξύτητα και η αντιπαραβολή (contrast). Η αντιπαραβολή ορίζεται ως ο λόγος της φωτεινότητας του αντικειμένου B_O προς εκείνη που έχει στον ορίζοντα B_H, μειωμένος κατά μία μονάδα. Δηλαδή:

$$C = (B_O / B_H) - 1 \qquad (7)$$

Έχει προταθεί (Middleton, 1952) η εξίσωση Koschmieder:

$$C/C_0 = e^{-Lb_{ext}} \qquad (8)$$

όπου C είναι η αντιπαραβολή του αντικειμένου σε απόσταση L από τον παρατηρητή. Βλέπουμε ότι η αντιπαραβολή C εξαρτάται από το συντελεστή απορρόφησης και σκέδασης και ως εκ τούτου από τον ίδιο συντελεστή εξαρτάται και το οπτικό βάθος (Finlayson-Pitts και Pitts, 2000).

Το οπτικό βάθος κυμαίνεται συνήθως από εκατοντάδες μέτρα ή ορισμένα χιλιόμετρα για αστικές περιοχές μέχρι κάποιες εκατοντάδες χιλιόμετρα σε απομακρυσμένες, καθαρές περιοχές. Όσον αφορά τις αστικές περιοχές, τα σωματίδια με διάμετρο στην περιοχή από 0,1 μέχρι 1μm φαίνεται να συμμετέχουν πιο έντονα στη σκέδαση του φωτός.

Έρευνες όσον αφορά το συντελεστή σκέδασης από τα σωματίδια b_{sp} σε σχέση με τον όγκο των σωματιδίων στην περιοχή 0,1-1 μm (Waggoner και Charlson, 1976, Sverdrup και Whitby, 1980) έδειξαν καλή συσχέτιση μεταξύ τους, αν και τονίζεται ότι σε κάθε περίπτωση η συσχέτιση εξαρτάται σημαντικά και από τη φύση και το ιστορικό των αερίων μαζών. Τα συμπεράσματα αυτά φαίνεται να αφορούν μονάχα τα λεπτά σωματίδια και όχι τα χονδρόκοκκα στα οποία δεν παρουσιάζεται καλή συσχέτιση μεταξύ του μεγέθους τους και του συντελεστή b_{sp} (Groblicki κ.ά., 1981, Waggoner κ.ά., 1981, Conner κ.ά., 1991).

Όσον αφορά τώρα την πιθανή συσχέτιση του συντελεστή b_{sp} με τη χημική σύσταση των σωματιδίων, της περιοχής σκέδασης Mie, έρευνες έδειξαν ότι πράγματι αυτή είναι πολύ πιθανή. Μετρήθηκε αρχικά η χημική σύσταση των σωματιδίων και κατόπιν έγινε προσπάθεια να βρεθούν εμπειρικές σχέσεις μεταξύ της σκέδασης του φωτός και της χημικής σύστασης (Groblicki κ.ά., 1981, Appel κ.ά., 1985, Vossier και Macias, 1986, Solomon και Moyers, 1986, McMurry κ.ά., 1996, Eatough κ.ά., 1996, Laulainen και Trexler, 1997, McInnes κ.ά., 1998). Οι σχέσεις αυτές είναι της μορφής: $b_{sp} = \alpha_0 + \Sigma\alpha_i M_i$, όπου M_i είναι η συγκέντρωση του i-οστού χημικού είδους και α_i ο συντελεστής σκέδασης του φωτός για το συγκεκριμένο σωματίδιο i, ανά μονάδα συγκέντρωσης. Τέτοιες σχέσεις έχουν αποδειχθεί χρήσιμες για την αναγνώριση σημαντικών χημικών ενώσεων (όπως είναι οι οργανικές ενώσεις, τα θειϊκά, νιτρικά κ.ά.) σε αερολύματα (McMurry κ.ά., 1996, Eatough κ.ά., 1996, Laulainen και Trexler, 1997, McInnes κ.ά., 1998).

Ας δούμε τώρα την επίδραση που έχει η απορρόφηση νερού από τα σωματίδια στην μείωση της ορατότητας. Τα ατμοσφαιρικά σωματίδια ως γνωστόν είναι υγροσκοπικά, δηλαδή με μεταβολή της υγρασίας μπορούν εύκολα να αποβάλλουν ή να προσλάβουν

νερό. Επιπλέον, αναλόγως του μεγέθους και της χημικής τους σύστασης, σωματίδια μπορούν να ενεργήσουν ως πυρήνες συμπύκνωσης νεφών προσλαμβάνοντας μεγάλες ποσότητες νερού ώστε να σχηματιστούν σταγονίδια βροχής. Με δεδομένο ότι η πρόσληψη νερού επιφέρει αύξηση στο μέγεθος (τόσο στη μάζα, όσο και στον όγκο) των σωματιδίων και μείωση στον δείκτη διάθλασης είναι λογικό να αναμένεται μεταβολή και στη σκέδαση του φωτός. Η μεταβολή αυτή έχει βρεθεί με χρήση νεφελομέτρου να είναι θετική (Ho κ.ά., 1974).

Το αποτέλεσμα της πρόσληψης νερού από τα σωματίδια συνήθως εκφράζεται με το συντελεστή υγροσκοπικής μεγέθυνσης (hygroscopic growth factor), που ορίζεται ως ο λόγος του συντελεστή b_{sp} σε σχετική υγρασία (relative humidity, RH) 80 % προς την τιμή του συντελεστή σε χαμηλότερη υγρασία (Waggoner κ.ά., 1983, Hegg κ.ά., 1993). Έχει βρεθεί ότι σωματίδια αστικής περιοχής έχουν μικρότερο συντελεστή υγροσκοπικής μεγέθυνσης από ότι σωματίδια που βρίσκονται σε απομακρυσμένες περιοχές (McInnes κ.ά., 1998). Αυτό εξηγείται καθώς σε αστικό περιβάλλον ήδη υπάρχουν μεγάλες συγκεντρώσεις σωματιδίων που προκαλούν σκέδαση Mie, σε αντίθεση με απομακρυσμένες (π.χ. ωκεάνιες) περιοχές στις οποίες κυριαρχούν τα υπέρλεπτα και τα χονρόκοκκα σωματίδια, ενώ δεν αποκλείεται και η χημική σύσταση των αερολυμάτων στα δύο διαφορετικά περιβάλλοντα (αστικό, ωκεάνιο) να συμβάλλει σε αυτό.

Εν τέλει, αν λάβουμε υπόψη και τις αντιδράσεις ή αλληλεπιδράσεις που υφίστανται τα σωματίδια στην ατμόσφαιρα, πέρα από το μέγεθός τους ή την υγρασία τους, καταλαβαίνουμε την πολυπλοκότητα της εξέτασης του φαινομένου της σκέδασης του φωτός από τα ατμοσφαιρικά σωματίδια. Τελευταία έχουν αναπτυχθεί με αρκετή επιτυχία μοντέλα που χρησιμοποιούν φωτογραφικά δεδομένα ή δορυφορικά στιγμιότυπα της περιοχής για την εύρεση της μείωσης της ορατότητας από τα αιωρούμενα σωματίδια (Eldering κ.ά., 1993, 1996, Molenar κ.ά., 1994).

Όσον αφορά δε την απορρόφηση του φωτός από τα σωματίδια, αυτή κατά το μεγαλύτερο μέρος της συμβαίνει από τον μαύρο άνθρακα (black carbon) που συχνά αναφέρεται και ως στοιχειακός άνθρακας και πρακτικά ορίζεται ως το κλάσμα του αερολύματος το οποίο είναι αδιάλυτο σε οργανικούς διαλύτες και δεν οξειδώνεται σε

θερμοκρασίες κάτω των 400 ^{o}C (Penner και Novakov, 1996). Ωστόσο στην ατμόσφαιρα ο μαύρος άνθρακας δεν υπάρχει καθαρός, αλλά συνυπάρχει στα σωματίδια με άλλες ενώσεις ή στοιχεία.

Οι κύριες πηγές μαύρου άνθρακα στην ατμόσφαιρα είναι οι πυρκαγιές δασικών εκτάσεων και η λειτουργία πετρελαιομηχανών, με αποτέλεσμα σε περιοχές που η συνεισφορά τέτοιων πηγών είναι σημαντική, η απορρόφηση του φωτός να είναι έντονη. Η απορρόφηση του φωτός από τα σωματίδια αναμένεται να οδηγήσει σε θέρμανση της ατμόσφαιρας, ιδιαίτερα σε ρυπασμένες αστικές περιοχές (Liu και Smith, 1995, Horvath, 1995).

1.9.4 Επιπτώσεις αιωρούμενων σωματιδίων στην δημόσια υγεία

Εκτός από τις επιπτώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων στην ορατότητα που μόλις είδαμε, καθώς και στην δημόσια υγεία και το κλίμα που θα δούμε αναλυτικά στη συνέχεια, υπάρχουν και άλλοι τομείς στους οποίους επιδρούν με αρνητικό τρόπο. Μπορούμε να αναφέρουμε χαρακτηριστικά τα αρνητικά αποτελέσματα που έχει η παρουσία των αερολυμάτων στην αισθητική των κτιρίων και της ατμόσφαιρας μιας πόλης, την καταστροφή ή διάβρωση των υλικών (πολυμερών υλικών, σιδηροκατασκευών κ.ά.) και εκ των πραγμάτων τις οικονομικές επιπτώσεις προκειμένου να διορθωθούν ή να αποφευχθούν ορισμένες εξ αυτών των συνεπειών (Adams κ.ά., 1989, Hall κ.ά., 1992, Lin κ.ά., 1994, Graedel και McGill, 1986). Ενδεχομένως τέλος να επηρεάζουν και την χημεία της ατμόσφαιρας στην αέρια φάση, ειδικά όσον αφορά απομακρυσμένες περιοχές. Τα σωματίδια είναι ικανά να δράσουν ως «καταστροφείς» ενεργών ατμοσφαιρικών μορίων, όπως είναι το HO_2 (Saylor, 1997).

Τα εισπνεόμενα σωματίδια από τον ανθρώπινο οργανισμό διαχωρίζονται ανάλογα με το μέγεθός τους και επικάθονται σε συγκεκριμένο τμήμα της αναπνευστικής οδού (Dockery κ.ά., 1994). Τα διάφορα τμήματα του αναπνευστικού συστήματος διαφέρουν σημαντικά όσον αφορά τη μορφή, το μέγεθος και την ευαισθησία. Επίσης διαφέρουν ως προς τον μηχανισμό αποβολής των σωματιδίων από τα τμήματα αυτά.

Τα μεγαλύτερα σωματίδια επικάθονται στο άνω τμήμα του αναπνευστικού συστήματος, ενώ τα μικρότερα εισπνεύσιμα σωματίδια εισχωρούν βαθύτερα στους πνεύμονες και παραμένουν εκεί για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Αυτό δείχνει γιατί τα σωματίδια PM_{10}, μα ειδικά τα $PM_{2,5}$, είναι πρωταρχικής σημασίας και πρέπει να λαμβάνονται μέτρα ρύθμισης των συγκεντρώσεών τους στην ατμόσφαιρα. Τα $PM_{2,5}$ όχι μόνο εισχωρούν, όπως αναφέρθηκε, βαθύτερα στην αναπνευστική οδό και παραμένουν μεγαλύτερο χρόνο στους πνεύμονες απ' ότι τα χονδρόκοκκα σωματίδια, μα επιπλέον περιέχουν μεγαλύτερες ποσότητες τοξικών και επικίνδυνων χημικών ενώσεων οι οποίες πιθανόν μακροπρόθεσμα να έχουν αρνητικά αποτελέσματα στην υγεία του ατόμου. Από τα σωματίδια της ατμόσφαιρας, όπως θα δούμε και παρακάτω, τα πλέον επικίνδυνα για τον ανθρώπινο οργανισμό είναι τα λεπτά (fine) και τα υπέρλεπτα (ultrafine) σωματίδια καθώς αυτά έχουν διάμετρο ικανή ώστε να διεισδύσουν, μέσω της διαδικασίας της αναπνοής, βαθιά στις κυψελίδες του ανθρώπινου πνεύμονα, δημιουργώντας έτσι μια σειρά από προβλήματα υγείας (Morawska και Salthammer, 2003). Τα σωματίδια αυτά σήμερα παράγονται από τις καύσεις για την κίνηση των τροχοφόρων οχημάτων και από άλλες ανθρωπογενείς δραστηριότητες και τα επίπεδα τους ειδικά στα μεγάλα αστικά κέντρα έχουν απασχολήσει ιδιαίτερα τους ερευνητές. Χημικές μετατροπές στα λεπτά σωματίδια μπορούν να δημιουργήσουν ή να εμπλουτίσουν τα αερολύματα της ατμόσφαιρας με ουσίες ικανές να προκαλέσουν μεταλλάξεις ή/και καρκινογενέσεις (Oberdorster κ.ά., 1995, Utell και Samet, 1996).

Η ένταση της τοξικότητας αυτών των σωματιδίων που κατακρατούνται στους πνεύμονες ποικίλλει ανάλογα με τη χημική τους σύσταση. Επίσης, όπως και τα βαρέα μέταλλα, τα σωματίδια αυτά ενδέχεται να ενεργοποιούν καθώς μεταφέρονται ορισμένες τοξικές οργανικές ενώσεις και να προκαλούνται έτσι συνεργιστικά αποτελέσματα. Κύριες ημιπτητικές οργανικές ενώσεις είναι οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, τα πολυχλωριωμένα ναφθαλένια, τα διφαινύλια, οι διβενζο-p-διοξίνες, και τα διβενζοφουράνια. Οι ενώσεις αυτές ανευρίσκονται σε ατμοσφαιρικά δείγματα, τόσο στην αέρια όσο και στην σωματιδιακή φάση (Harrison κ.ά., 1997). Καθώς ο τρόπος εισχώρησης στους πνεύμονες διαφέρει ανάμεσα στην αέρια και στην σωματιδιακή φάση, είναι αναγκαίες συγκεκριμένες μετρήσεις αυτών των υψηλής τοξικότητας οργανικών ενώσεων (SOCs - semivolatile organic compounds) στην αέρια και στην σωματιδιακή φάση ταυτόχρονα, ούτως ώστε να

ποσοτικοποιήσουμε το δυναμικό της κάθε μιας φάσης στην υγεία του ανθρώπινου οργανισμού. Επιπλέον, η τύχη αυτών των ενώσεων στο περιβάλλον εξαρτάται άμεσα από το λόγο της αέριας προς την σωματιδιακή συγκέντρωση για κάθε μια ένωση. Αυτό συμβαίνει διότι οι χημικές αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα, η μεταφορά και οι διαδικασίες εναπόθεσης διαφέρουν μεταξύ ενώσεων στην αέρια φάση και σωματιδίων.

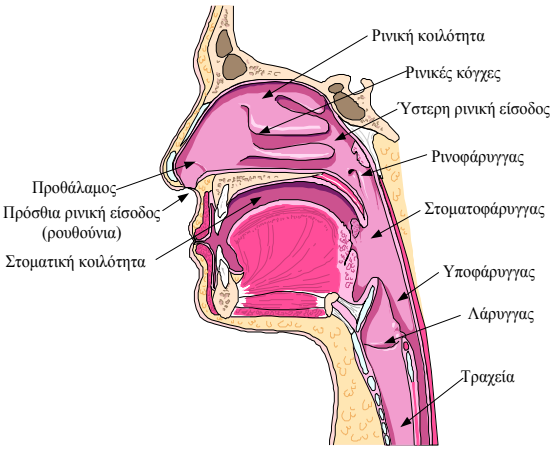
Επιδημιολογικές έρευνες και πειραματικά δεδομένα αποδεικνύουν τη σύνδεση ανάμεσα στα προβλήματα που αντιμετωπίζουν στην αναπνευστική τους λειτουργία οργανισμοί, μεταξύ των οποίων φυσικά και ο άνθρωπος, και στη συγκέντρωση των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα αστικής περιοχής (Pagano κ.ά., 1996, Dockery κ.ά., 1993, Schenelle-Kreis κ.ά., 2001). Μάλιστα πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι η έκθεση πληθυσμού στα αιωρούμενα λεπτά σωματίδια είναι ίσως πολύ πιο επικίνδυνη από ότι η έκθεση σε άλλους αιωρούμενους στην ατμόσφαιρα ρυπαντές (Vedal, 1997). Τα σημαντικότερα προβλήματα υγείας που μπορούν να προκαλέσουν τα αιωρούμενα σωματίδια είναι η μείωση της δυνατότητας αναπνευστικής λειτουργίας, την αύξηση των συμπτωμάτων στην αναπνευστική οδό (βήχας, μείωση αναπνοής, επεισόδια άσθματος), όπως επίσης χρόνιες πνευμονικές παθήσεις, καρδιοαγγειακές ασθένειες και τέλος, καρκίνο των πνευμόνων. Αξιόπιστες επιδημιολογικές μελέτες δείχνουν ότι μια πιθανή αύξηση στη συγκέντρωση των εισπνεύσιμων (inhaled) σωματιδίων κατά 10 $\mu g/m^3$ θα προκαλέσει 1 % αύξηση στην πρόωρη θνησιμότητα (premature mortality) (Schwartz, 1994, Schwartz κ.ά., 1996, Dockery κ.ά., 1993, Bates, 1992). Μάλιστα, η συσχέτιση αυτή φαίνεται να είναι ανεξάρτητη από τις εκάστοτε ημερήσιες κλιματικές συνθήκες και έχει συμπερασματικά διατυπωθεί η άποψη ότι η θερμοκρασία της ατμόσφαιρας ή άλλοι παράγοντες όπως για παράδειγμα η παρουσία διαφόρων ρυπαντών, είναι αδύνατον να εξηγήσουν πλήρως τη συσχέτιση που παρατηρείται μεταξύ επιπέδου σωματιδιακής ύλης και νοσημάτων. Επιπλέον, ακόμη δεν έχει πλήρως διασαφηνιστεί εάν το πλήθος των σωματιδίων, η διάμετρός τους, η χημική τους σύσταση ή συνδυασμός αυτών επενεργούν στη δημιουργία των παρατηρούμενων προβλημάτων υγείας (Oberdorster κ.ά., 1995).

Ωστόσο σε μελέτες που έχουν γίνει σε εργαζόμενους στην βιομηχανία, δεν φαίνεται αυξημένος ο συνολικός ρυθμός θνησιμότητας σε εκείνους τους εργαζόμενους που εκτίθενται για πολλές ώρες σε υψηλές συγκεντρώσεις αιωρούμενης σκόνης (Miller κ.ά., 1985, Hurley κ.ά., 1990). Οποιαδήποτε προσπάθεια γίνει για να εξηγήσει τη

συσχέτιση θνησιμότητας, νοσηρότητας και αέριας ρύπανσης θα πρέπει πάντα να λαμβάνει υπ όψη της όλα αυτά τα δεδομένα. Έτσι, είναι αρκετά δύσκολο για την κλασική τοξικολογία να καταφέρει από μόνη της να εξηγήσει την συσχέτιση που παρατηρείται μεταξύ θνησιμότητας (mortality) και νοσηρότητας (morbility) και της μάζας της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης (particulate matter) (COMEAP, 1995).

Συνοψίζοντας λοιπόν μπορούμε με βάση τις έρευνες που έχουν γίνει να πούμε ότι η μακροχρόνια εισπνοή σωματιδίων είναι δυνατόν να προκαλέσει καρδιοαγγειακά, αναπνευστικά και πνευμονικά νοσήματα (άσθμα, πνευμοκονίαση) και καρκινογενέσεις, ενώ αερολύματα που περιέχουν οργανικές ενώσεις προκαλούν πολλές φορές αλλεργικές παθήσεις (Pope κ.ά., 1995, Samet κ.ά., 2000, Schwartz κ.ά., 1999, Pekkanen κ.ά., 1997, Dockery κ.ά., 1989, Pope κ.ά., 1991, Roemer κ.ά., 1993). Όλα αυτά μας κάνουν να διαπιστώσουμε τη σημαντική επίδραση των αερολυμάτων στη δημόσια υγεία (Walters κ.ά., 1994). Ωστόσο δεν έχει με σιγουριά ακόμη προταθεί ένας μηχανισμός που να μπορεί να εξηγήσει πλήρως τη σύνδεση μεταξύ των τοξικών συστατικών ενός αερολύματος και των προβλημάτων υγείας που αυτά δημιουργούν.

Οι μηχανισμοί απομάκρυνσης των σωματιδίων από το ανθρώπινο αναπνευστικό σύστημα μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δυο ομάδες διεργασιών που δρουν ανταγωνιστικά (ICRP, 1994, EPA, 2002). Πρόκειται για τους μηχανισμούς μεταφοράς σωματιδίων και απορρόφησης από το αίμα. Ο πρώτος μηχανισμός, της μεταφοράς, στηρίζεται στην αρχή ότι τα σωματίδια μεταφέρονται προς το γαστρεντερικό σύστημα και τους λεμφαδένες αλλά και από το ένα μέρος του αναπνευστικού συστήματος σε άλλο. Η μεταφορά πραγματοποιείται με το στρώμα βλέννας, τη λειτουργία των βλεφαρίδων και τη δράση των μακροφάγων κυττάρων (Chang κ.ά., 1991). Ο δεύτερος, αυτός της απορρόφησης στο αίμα, αναφέρεται στη μεταφορά των συστατικών των σωματιδίων ή και των ίδιων των πολύ μικρών σωματιδίων στο αίμα. Πραγματοποιείται σε δύο γενικά στάδια, την διάσπαση των σωματιδίων σε συστατικά και την ενσωμάτωσή τους στο αίμα (Alexandropoulou και Lazaridis, 2013, ICRP, 1994). Στην Εικόνα 9 που ακολουθεί, φαίνονται τα βασικά τμήματα του άνω αναπνευστικού συστήματος του ανθρώπου, από τα οποία διέρχεται ο αέρας και οι περιεχόμενοι σε αυτόν ρύποι.



Εικόνα 9 Τα τμήματα του ανθρώπινου αναπνευστικού συστήματος (Schlesinger, 1988).

Με στόχο την μελέτη των επιπτώσεων των σωματιδίων στον ανθρώπινο οργανισμό, τις τελευταίες δεκαετίες έχει αναπτυχθεί ένα μεγάλο πλήθος μοντέλων υπολογισμού της δόσης και συσσώρευσης σωματιδίων στο αναπνευστικό σύστημα. Τα μοντέλα αυτά διακρίνονται σε στατιστικά, ημιεμπειρικά και μηχανιστικά ανάλογα με τον τρόπο υπολογισμού του ποσοστού εναπόθεσης σωματιδίων σε κάθε περιοχή του αναπνευστικού συστήματος. Τα πιο γνωστά ημιεμπειρικά μοντέλο είναι το Μοντέλο του Ανθρώπινου Αναπνευστικού Συστήματος (HRTM) της διεθνούς υπηρεσίας για τη προστασία από τη ραδιενέργεια (ICRP) (ICRP, 1994), καθώς και το μοντέλο ExDoM που αναπτύχχθηκε πρόσφατα στο Εργαστήριο Ατμοσφαιρικών Αιωρούμενων Σωματιδίων του Πολυτεχνείου Κρήτης (Aleksandropoulou και Lazaridis, 2013). Στα μοντέλα αυτά η εναπόθεση σε κάθε περιοχή του αναπνευστικού συστήματος υπολογίζεται θεωρώντας το αναπνευστικό σύστημα ως μια ακολουθία φίλτρων σε σειρά. Στη βιβλιογραφία απαντάται κι ένα μεγάλο πλήθος θεωρητικών μοντέλων (Hashish κ.ά., 1998, Asgharian κ.ά., 2001, Darquenne, 2001, Moskal και Gradon, 2002) που προσομοιώνουν κάθε μηχανισμό εναπόθεσης σωματιδίων χωριστά και επιλύουν εξισώσεις ροής σε αγωγούς.

Παράλληλα έχει αναπτυχθεί μεγάλος αριθμός μοντέλων καθαρισμού και συσσώρευσης σωματιδίων στο αναπνευστικό σύστημα. Στα μοντέλα ο καθαρισμός σωματιδίων περιγράφεται με την μεταφορά και μετεγκατάσταση τους στις περιοχές του αναπνευστικού συστήματος με την βλέννα που τις καλύπτει και την απορρόφηση τους στο αίμα. Τα περισσότερα αναφέρονται σε μη τοξικά σωματίδια και δεν περιλαμβάνουν τον καθαρισμό της περιοχής των κυψελίδων των πνευμόνων από τα

μακροφάγα κύτταρα. Πολλά από τα μοντέλα αυτά αφορούν τη συμπεριφορά των σωματιδίων στο αναπνευστικό σύστημα τρωκτικών και σκύλων (Stradling κ.ά., 2000), ενώ κάποια έχουν αναχθεί για την περίπτωση ανθρώπων (Hofmann και Asgharian, 2003). Ειδικά για τον άνθρωπο έχουν αναπτυχθεί λίγα σχετικά μοντέλα εξαιτίας της έλλειψης πειραματικών δεδομένων.

1.9.5 Επίδραση των αιωρούμενων σωματιδίων στο κλίμα

1.9.5.1 Εισαγωγή

Εδώ και πολλά χρόνια πιστεύεται ότι τα σωματίδια της ατμόσφαιρας συμμετέχουν στη διαμόρφωση του κλίματος στον πλανήτη. Έτσι, ενώ τον 19^{ο} αιώνα είχε παρατηρηθεί μέση αύξηση της θερμοκρασίας στην επιφάνεια του πλανήτη κατά 0,3-0,6 ^{o}C, την περίοδο από το 1940 μέχρι τα μέσα της δεκαετίας του 1970 η τάση αυτή δεν συνεχίστηκε (IPCC, 1996). Μάλιστα την περίοδο αυτή παρατηρήθηκαν χαμηλότερες από τις φυσιολογικές θερμοκρασίες, οι οποίες αποδόθηκαν κυρίως στην σκέδαση της εισερχόμενης ηλιακής ακτινοβολίας εξαιτίας των σωματιδίων/αερολυμάτων, των προερχόμενων από τη ρύπανση του περιβάλλοντος. Επίσης ο στοιχειακός άνθρακας καθώς και κάποιες οργανικές ενώσεις απορροφούν την ηλιακή ακτινοβολία, ενώ απορρόφηση και εκπομπή υπέρυθρης ακτινοβολίας συντελείται και από τα ανόργανα συστατικά στοιχεία των σωματιδίων που αιωρούνται στην ατμόσφαιρα (π.χ. σκόνη). Τα παραπάνω αποτελούν τα άμεσα αποτελέσματα (συνέπειες), όπως ονομάζονται, των αερολυμάτων στο παγκόσμιο κλίμα.

Τις τελευταίες δεκαετίες έχει παρατηρηθεί εκ νέου αύξηση της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη κατά 0,5 ^{o}C περίπου, που οφείλεται κυρίως στην εκπομπή των αερίων του θερμοκηπίου. Θα λέγαμε λοιπόν ότι τα αέρια του θερμοκηπίου και τα αιωρούμενα σωματίδια δρουν ανταγωνιστικά στην ατμόσφαιρα της Γης (Charlson κ.ά., 1992).

Επιπρόσθετα όμως τα σωματίδια της ατμόσφαιρας επιδρούν στο κλίμα και με έμμεσο τρόπο. Στην περίπτωση αυτή μιλάμε για τα έμμεσα αποτελέσματα στο κλίμα. Το κυριότερο από αυτά είναι η έμμεση επίδραση που προκαλούν τα σωματίδια στις ιδιότητες των νεφών, καθώς είναι φανερό ότι τα σύννεφα με τη σειρά τους παίζουν

καθοριστικό ρόλο στη διαμόρφωση του κλίματος. Επιπρόσθετα, καθώς η ετερογενής χημεία στην ατμόσφαιρα μπορεί να λάβει χώρα στην επιφάνεια των αιωρούμενων σωματιδίων, είναι πολύ πιθανό οι χημικές αυτές αντιδράσεις να μεταβάλλουν τις συγκεντρώσεις άλλων παραγόντων που επηρεάζουν το κλίμα, όπως είναι τα αέρια του θερμοκηπίου (Winer και Biermann, 1994, DeMore κ.ά., 1997, Penner κ.ά., 1994, Andreae, 1995, Andreae και Crutzen, 1997).

1.9.5.2 Άμεσες συνέπειες των σωματιδίων στο κλίμα

Μια από τις πιο σημαντικές ιδιότητες των σωματιδίων της ατμόσφαιρας είναι η ικανότητα τους να διαχέουν το ηλιακό φως. Η διάμετρος των περισσότερων σωματιδίων είναι περίπου της τάξεως του μήκους κύματος του ορατού φωτός με αποτέλεσμα να έχουμε σκέδαση Mie. Όσο η διάμετρος των σωματιδίων λαμβάνει μικρότερες τιμές τόσο η διάχυση του φωτός προσεγγίζει την περίπτωση διάχυσης κατά Reyleigh.

Η ένταση της σκέδασης κατά Mie είναι μια πολυμεταβλητή συνάρτηση που εξαρτάται από το μήκος κύματος του φωτός, το μέγεθος και τη σύσταση του σωματιδίου, καθώς και τη γωνία σκέδασης. Για σφαιρικού σχήματος σωματίδια, γνωστής σύστασης και μεγέθους, η θεωρία Mie είναι ικανή να προβλέψει το ποσό του εισερχομένου φωτός που σκεδάζεται προς διάφορες κατευθύνσεις. Έτσι μπορεί να υπολογιστεί (Schwartz, 1996) το ποσό του φωτός που επιστρέφει πίσω στο διάστημα, κάτι που είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας όσον αφορά τα άμεσα αποτελέσματα των αερολυμάτων στο παγκόσμιο κλίμα. Το αποτέλεσμα αυτό της ψύξης λόγω επιστροφής μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας προς το διάστημα αποκαλείται ως “whitehouse effect”.

Το συνολικό αποτέλεσμα της σκέδασης εξαρτάται και από την επιφάνεια που προσπίπτει το εισερχόμενο φως (Andreae κ.ά., 1995, Haywood και Shine, 1997). Έτσι, εάν πρόκειται για «σκούρα» επιφάνεια, όπως είναι η επιφάνεια των ωκεανών για παράδειγμα, έχουμε ψύξη καθώς η σκέδαση που προκαλείται από τα σωματίδια αυξάνει την ανακλαστικότητα (albedo) της περιοχής. Ωστόσο, εάν η επιφάνεια έχει ήδη υψηλό δείκτη ανακλαστικότητας, με ένα albedo μεγαλύτερο του 0,5, όπως συμβαίνει στην περίπτωση π.χ. μιας χιονισμένης επιφάνειας ή μιας μεγαλούπολης

(όπου παράλληλα στην τελευταία περίπτωσης έχουμε την εκπομπή μεγάλων ποσοτήτων αιωρούμενων σωματιδίων) τότε η σκέδαση από τα σωματίδια μπορεί να οδηγήσει στη μείωση του καθαρού ποσού ανάκλασης. Η αιτία του γεγονότος αυτού είναι ότι μέρος του φωτός που ανακλάται από την επιφάνεια, υπόκειται σε νέα ανάκλαση από τα σωματίδια της ατμόσφαιρας, με αποτέλεσμα να κινηθεί εκ νέου προς την Γη με άμεση συνέπεια την απορρόφηση μέρους αυτού από τα σωματίδια (και τα αέρια) της ατμόσφαιρας. Αυτή η αυξημένη πιθανότητα απορρόφησης του φωτός εξαιτίας των αποτελεσμάτων της πολλαπλής σκέδασης συνεπάγεται μια μείωση στην ανακλαστικότητα και άρα έναν θετικό παράγοντα όσον αφορά το ενεργειακό ισοζύγιο (radiative forcing) στην επιφάνεια της Γης (Haywood και Shine, 1997, Charlson κ.ά., 1992b).

Πέρα από τη σκέδαση, ενδέχεται σε ορισμένες περιπτώσεις τα αερολύματα της ατμόσφαιρας να απορροφούν την εισερχόμενη ηλιακή ακτινοβολία. Σημαντικό ρόλο στο φαινόμενο αυτό φαίνεται να έχει η χημική σύσταση των σωματιδίων. Η ακτινοβολία που απορροφάται μετατρέπεται σε θερμική ενέργεια που συμμετέχει στη θέρμανση της τροπόσφαιρας, κάτι που επηρεάζει τη γενική κυκλοφορία στην ατμόσφαιρα (Penner κ.ά., 1994, Tegen κ.ά., 1997).

Αν και τα θειϊκά αερολύματα δε φαίνεται να απορροφούν την ηλιακή ακτινοβολία, αντίθετα τα σωματίδια στοιχειακού (μαύρου-black) άνθρακα φαίνεται να την απορροφούν. Επίσης το ίδιο φαίνεται να κάνουν και κάποιες οργανικές ενώσεις όπως φαίνεται σε τελευταίες μελέτες (Malm κ.ά., 1996). Ωστόσο, επειδή είναι λίγες οι γνώσεις μας ακόμη σχετικά με τη φύση και τη σύσταση των οργανικών αερολυμάτων και επειδή το ποσό της απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας είναι μικρό σε σχέση με αυτό που απορροφάται από τον στοιχειακό άνθρακα, συνήθως η ανάλυση εστιάζεται μονάχα στη συνεισφορά του στοιχειακού άνθρακα στην απορρόφηση της εισερχόμενης από το διάστημα ηλιακής ακτινοβολίας (Patterson, 1981). Η παρουσία νεφών ενδέχεται να επηρεάσει το ποσό της απορροφούμενης ηλιακής ακτινοβολίας (Haywood και Ramaswamy, 1998b, Liao και Seinfeld, 1998).

Συνοψίζοντας, θα λέγαμε ότι, τα αερολύματα που περιέχουν χημικές ενώσεις που είναι ικανές να απορροφήσουν την ηλιακή ακτινοβολία, όπως είναι ο στοιχειακός άνθρακας και ορισμένες οργανικές ενώσεις, επηρεάζουν άμεσα το ισοζύγιο της ενεργειακής

ισορροπίας στην ατμόσφαιρα. Η απορρόφηση αυτή επιφέρει μια θετική μεταβολή στο ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας. Το φαινόμενο της απορρόφησης συμβαίνει ταυτόχρονα με το φαινόμενο της σκέδασης, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα μια αρνητική ενεργειακή μεταβολή. Εν τέλει τα σωματίδια αυτά επηρεάζουν το ποσό της ηλιακής ακτινοβολίας που θα φτάσει στο κάτω μέρος της τροπόσφαιρας και το οποίο θα επηρεάσει και θα συμμετάσχει στη φωτοχημεία της ατμόσφαιρας της Γης (Haywood και Shine, 1997).

Τέλος, όσον αφορά την απορρόφηση της υπέρυθρης (IR) ακτινοβολίας που εκπέμπεται από τη Γη, αυτή μπορεί να συμβεί από σωματίδια σκόνης για παράδειγμα και οδηγεί σε μια θετική ενεργειακή μεταβολή. Βλέπουμε λοιπόν ότι συνολικά στην ατμόσφαιρα έχουμε τόσο θετικές όσο και αρνητικές ενεργειακές μεταβολές εξ αιτίας της σκέδασης και της απορρόφησης του φωτός. Μάλιστα με τη συνεχή βιομηχανοποίηση περιοχών, την αποψίλωση δασών, την αύξηση της αγροτικής παραγωγής και πλήθος άλλων ανθρώπινων δραστηριοτήτων έχουμε μια σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα πράγμα που οδηγεί στη σημαντική συνεισφορά των σωματιδίων στις κλιματικές αλλαγές, μέσω των διαδικασιών που μόλις αναφέρθηκαν (Tegen κ.ά., 1996). Ωστόσο υπάρχουν πολλές δυσκολίες ώστε αυτές οι ποιοτικές παρατηρήσεις να μπορούν αξιόπιστα και με ακρίβεια να ποσοτικοποιηθούν (Sokolik κ.ά., 1998).

1.9.5.3 Έμμεσες συνέπειες των σωματιδίων στο κλίμα

Πέρα από τα άμεσα αποτελέσματα στο ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας λόγω της διάχυσης και της απορρόφησης του φωτός, τα σωματίδια έχουν και έμμεση επίδραση στο κλίμα. Πολλές φορές η έμμεση αυτή επίδραση προκαλεί μεγαλύτερες μεταβολές στην ατμόσφαιρα σε σχέση με την άμεση επίδραση. Τα έμμεσα αποτελέσματα βασίζονται στη δυνατότητα που έχουν ορισμένα αερολύματα να δρουν ως πυρήνες συμπύκνωσης νέφους (cloud condensation nuclei, CCN) (Bougiatioti κ.ά., 2009). Αυτό συνεπάγεται μεταβολή της συγκέντρωσης του πλήθους των σταγονιδίων στο σύννεφο καθώς και της κατανομής του μεγέθους τους, στοιχεία που καθορίζουν σημαντικά το ρυθμό κατακρήμνισής τους. Επιπρόσθετα, τέτοιες μεταβολές στα χαρακτηριστικά του νέφους θεωρείται ότι μεταβάλλουν τον χρόνο ζωής και το μέγεθός του (Cess κ.ά., 1997, Lohmann και Feichter, 1997).

Τα νέφη μειώνουν την εισερχόμενη ηλιακή ακτινοβολία ανακλώντας ένα σημαντικό ποσό αυτής πίσω προς το διάστημα (κύριο αποτέλεσμα), αλλά σε μεγάλα ύψη μπορούν επίσης να οδηγήσουν σε θέρμανση της τροπόσφαιρας διαμέσου της αλληλεπίδρασης με την μεγάλου μήκους κύματος (υπέρυθρης) ηπειρωτικής θερμικής ακτινοβολίας που εκπέμπεται από τη Γη προς το διάστημα.

Ήδη από το 1974 ο Twomey σε εργασία του υποστήριζε ότι οι ανθρωπογενείς εκπομπές μπορούν να επηρεάσουν τις ιδιότητες των νεφών και το albedo (ανάκλαση ηλιακής ενέργειας ή διαφορετικά λευκαύγεια του πλανήτη), κάτι που σημαίνει ότι μπορούν έμμεσα να επηρεάσουν το κλίμα σε παγκόσμια κλίμακα (Twomey, 1974, Charlson κ.ά., 1987). Το βασικό σκεπτικό της θεωρίας αυτής είναι ότι οι ανθρωπογενείς εκπομπές, όπως είναι το SO_2 και ένα πλήθος άλλων χημικών ενώσεων, που συμμετέχουν στο σχηματισμό σωματιδίων στην ατμόσφαιρα, ενδεχομένως να συνεισφέρουν στη δημιουργία πυρήνων συμπύκνωσης νέφους (CCN) και έτσι έμμεσα να μπορούν να επηρεάσουν το κλίμα (Pirjola κ.ά., 1999).

Όσον αφορά δε την επίδραση των αερολυμάτων στην ετερογενή χημεία της ατμόσφαιρας να σημειώσουμε ότι είναι ιδιαίτερα σημαντική για τα αέρια του θερμοκηπίου. Για παράδειγμα στις επιφάνειες των σωματιδίων είναι πολύ πιθανό να έχουμε καταστροφή των σχετικά ευαίσθητων χημικά μορίων του όζοντος ή το σχηματισμό άλλων μορίων π.χ. N_2O (Wiesen κ.ά., 1995).

2^{ο} ΚΕΦΑΛΑΙΟ – ΠΥΡΗΝΟΠΟΙΗΣΗ

2.1 Εισαγωγή στο φαινόμενο της πυρηνοποίησης – Ορισμός – Παράγοντες που επιδρούν στο φαινόμενο

Είναι γνωστό ότι ο σχηματισμός και η μεγέθυνση των αιωρούμενων σωματιδίων καθώς και η εν γένει παρουσία τους στην ατμόσφαιρα επηρεάζει τη δυναμική της (Kulmala κ.ά., 2001a, 2001b). Η εισαγωγή στην ατμόσφαιρα νέων σωματιδίων πραγματοποιείται με δύο βασικούς μηχανισμούς. Ο πρώτος είναι μέσω της άμεσης εκπομπής τους από πηγές (π.χ. πυρκαγιές, έκρηξη ηφαιστείων, έδαφος, εργοστάσια, καυστήρες θέρμανσης, μηχανοκίνητα τροχοφόρα κτλ.) και ο δεύτερος αφορά τον in situ σχηματισμό αυτών στην ατμόσφαιρα, διαδικασία περισσότερο γνωστή ως πυρηνοποίηση (nucleation) ή επεισόδιο (φαινόμενο) πυρηνοποίησης (nucleation event). Δεν είναι ωστόσο με ακρίβεια γνωστό το μέγεθος συμμετοχής του κάθε ενός από τους μηχανισμούς αυτούς στη συνολική συγκέντρωση των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα.

Αξίζει να τονιστεί όσον αφορά τα υπέρλεπτα σωματίδια ότι πρόκειται για περισσότερο ενεργές μορφές ύλης στη χημεία της ατμόσφαιρας και πιο επικίνδυνες όσον αφορά στην ανθρώπινη υγεία συγκριτικά με τα χονδρότερα αιωρούμενα σωματίδια (D > 100 nm), εξαιτίας της μεγαλύτερης ενεργής επιφάνειάς τους ανά μονάδα μάζας (Donaldson κ.ά., 2002). Για αυτόν ακριβώς το λόγο, καθώς και για την ενεργό συμμετοχή τους στη μετεωρολογία (π.χ. στον σχηματισμό ατμοσφαιρικών υγροσταγονιδίων) και στο ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας, αποτελούν ένα από τα πιο σπουδαία και καινοτόμα κεφάλαια της ατμοσφαιρικής χημείας σήμερα.

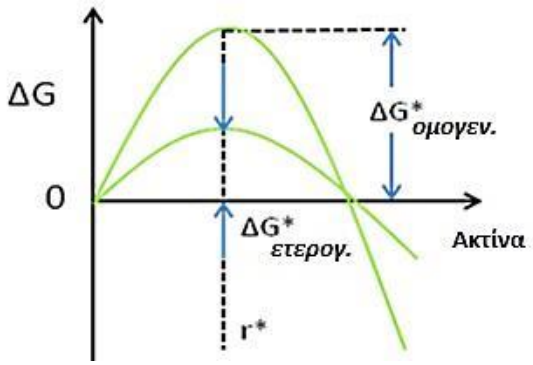
Η πυρηνοποίηση εν γένει, αποτελεί το πρώτο στάδιο για πολλές άλλες διεργασίες, όπως είναι ο βρασμός και η δημιουργία κρυστάλλων. Στην χημεία της ατμόσφαιρας με τον όρο «πυρηνοποίηση» ορίζουμε συνήθως τη μετάβαση χημικών ενώσεων από την αέρια προς την υγρή ή τη στερεή φάση. Όταν η αλλαγή αυτή των φάσεων πραγματοποιείται απουσία προϋπαρχόντων σωματιδίων τότε το φαινόμενο ονομάζεται ομογενής πυρηνοποίηση (homogeneous nucleation) ενώ στην περίπτωση που οι αέριες ενώσεις αλληλεπιδρούν με αερολύματα που ήδη ενυπάρχουν στο εξεταζόμενο σύστημα τότε μιλάμε για ετερογενή πυρηνοποίηση (heterogeneous nucleation).

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

Είδαμε ότι η πυρηνοποίηση αποτελεί έναν από τους βασικούς μηχανισμούς σχηματισμού αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα. Μέχρι πρόσφατα η επιστημονική κοινότητα πίστευε ότι η ομογενής πυρηνοποίηση είναι θερμοδυναμικά και κινητικά αδύνατο να λάβει χώρα σε περιβάλλον όπου προϋπάρχουν αιωρούμενα σωματίδια καθώς θεωρούσε ότι τα ατμοσφαιρικά αέρια θα «προτιμήσουν» να προσροφηθούν στην επιφάνεια των σωματιδίων αυτών (ετερογενής πυρηνοποίηση) παρά να συμπυκνωθούν και να σχηματίσουν νέα αερολύματα. Πράγματι, στην περίπτωση του καθαρού νερού, σε αέρια μορφή (ατμός), σε θερμοκρασία 20 ^{o}C και 200 % σχετική υγρασία, συνθήκες εξαιρετικά ακραίες σε σχέση με αυτές που επικρατούν συνήθως στην ατμόσφαιρας του πλανήτη, θα χρειαστεί εξαιρετικά μεγάλος χρόνος, της τάξης των 10^{54} δευτερολέπτων, για τον σχηματισμό ενός σωματιδίου στην υγρή φάση ανά κυβικό εκατοστό, εξαιτίας του υψηλού ενεργειακού φράγματος πυρηνοποίησης που εμφανίζει το καθαρό νερό στις συνθήκες αυτές. Αν και στην πλειοψηφία των περιπτώσεων, αυτό φαίνεται να είναι σωστό για λόγους που θα αναλυθούν πιο κάτω, επιτεύγματα των τελευταίων χρόνων που έχουν να κάνουν με την οργανολογία στην in situ μέτρηση σωματιδίων με μικρή αεροδυναμική διάμετρο της τάξης κάποιων nm, οδήγησε σε αναθεώρηση των απόψεων αυτών (Kulmala, 2003).

Να σημειωθεί εδώ ότι διεργασίες όπως είναι η συσσωμάτωση (coagulation), η συμπύκνωση (condensation) και η εξάτμιση (evaporation), αποτελούν επίσης διεργασίες που παρατηρούνται στα ατμοσφαιρικά σωματίδια, ιδίως στα λεπτόκοκκα. Παρόλο που και μέσω αυτών παράγονται νέα σωματίδια, διαφορετικά σε μέγεθος ή / και χημική σύσταση από τα προϋπάρχοντα, αυτές δεν εντάσσονται στην κατηγορία των πρωτογενών αιτίων παραγωγής σωματιδίων, ιδιαίτερα όσον αφορά τη μελέτη παραγωγής υπέρλεπτων σωματιδίων, αν και η ετερογενής πυρηνοποίηση, αποτελεί ουσιαστικά περίπτωση συμπύκνωσης αερίου σε (υπέρλεπτο) αερόλυμα. Για τον λόγο αυτό οι περιπτώσεις αυτές θα εξεταστούν στο επόμενο 3^{ο} Κεφάλαιο, που εξετάζει συνολικά την δυναμική των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων.

Εξάλλου, υπολογιστικά μοντέλα έδειξαν ότι τα συμμετέχοντα σε αυτούς τους μηχανισμούς σωματίδια έχουν αεροδυναμική διάμετρο από ορισμένα νανόμετρα (nm) έως 1 μm (Arstila κ.ά., 1999). Τα σωματίδια αυτά συχνά ευνοούν την ετερογενή πυρηνοποίηση των σωματιδίων με αέριους ρύπους και υδρατμούς (Kerminen και Kulmala, 2002). Η ετερογενής πυρηνοποίηση είναι εκείνη που παρατηρείται πιο συχνά στην γήινη ατμόσφαιρα καθώς, οι ενεργειακές απαιτήσεις της - ελεύθερη ενέργεια Gibbs ΔG* - σε σχέση με την ομογενή πυρηνοποίηση είναι πολύ μικρότερες και από την άλλη υπάρχουν σχεδόν πάντα στο μελετούμενο ατμοσφαιρικό σύστημα προυπάρχοντα σωματίδια που επιτελούν τον ρόλο των ενεργών κέντρων γύρω από τα οποία θα αναπτυχθούν τα έμβρυα (clusters) για την ανάπτυξη μεγαλύτερων σωματιδίων. Ωστόσο τα τελευταία χρόνια ερευνάται με προσοχή και η περίπτωση της ομογενούς πυρηνοποίησης στην περίπτωση «γένεσης» σωματιδίων με διάμετρο κάποια νανόμετρα (3-10 nm) (Harrison κ.ά., 1999). Η ομογενής πυρηνοποίηση λαμβάνει χώρα σε ατμόσφαιρα υπερκορεσμένου (supersaturated) αερίου.



Εικόνα 10 Το ενεργειακό φράγμα πυρηνοποίησης για τις περιπτώσεις ομογενούς και ετερογενούς πυρηνοποίησης. Εμφανίζεται σημαντικά μειωμένο στην περίπτωση ετερογενούς πυρηνοποίησης.

Στην πραγματικότητα στην ατμόσφαιρα δεν έχουμε απ' ευθείας μετάβαση από την αέρια στην υγρή ή στερεή φάση του αερολύματος. Αρχικά δημιουργείται ένας κρίσιμος πυρήνας μορίων υπό μορφή εμβρύου (cluster), ο οποίος θα μετεξελιχθεί σε σταθερό σωματίδιο, ικανό να συμμετάσχει με τη σειρά του σε περαιτέρω διεργασίες. Έμμεσες μετρήσεις και θεωρητικοί υπολογισμοί υπολογίζουν ότι το μέγεθος της διαμέτρου των εμβρύων αυτών είναι κοντά στο 1 nm, ενώ αποτελούνται από έναν μικρό σχετικά αριθμό μορίων, συγκρατούμενα μεταξύ τους με μη-ομοιοπολικές δυνάμεις van der Waals (Zhang κ.ά., 2012). Επιπλέον η παρουσία και άλλων προϋπαρχόντων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα δεν ευνοεί τον άμεσο μετασχηματισμό

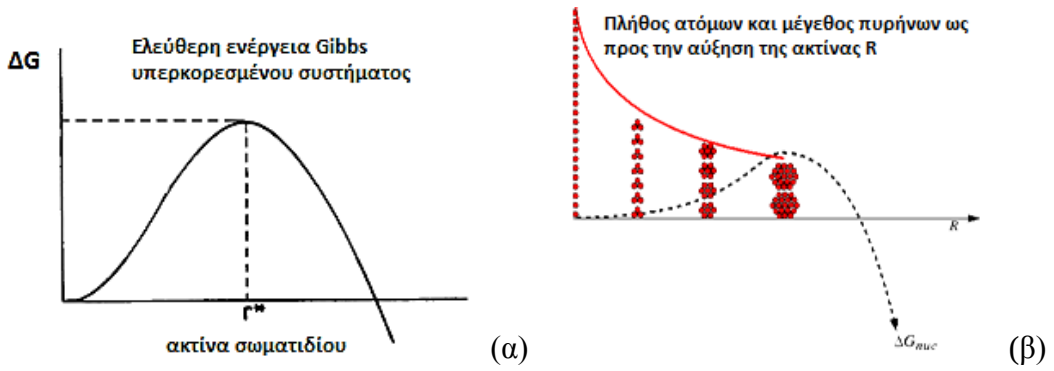
των αέριων σε σωματίδια, αλλά την πυρηνοποίηση αυτών επί της επιφάνειας των ήδη υπαρχόντων σωματιδίων. Συμπερασματικά επομένως μπορούμε να πούμε ότι στην ατμόσφαιρα δεν παρατηρείται συχνά ομογενής πυρηνοποίηση παρά μόνον σε ειδικές περιπτώσεις, όπως για παράδειγμα έπειτα από φαινόμενο υγρής κατακρήμνισης, όπου η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα μειώνεται δραματικά. Επιπλέον είναι σχεδόν αδύνατο να παρατηρηθεί ομογενής ομομοριακή πυρηνοποίηση εξαιτίας της παρουσίας πλήθους ενώσεων, ιόντων και μορίων στην γήινη ατμόσφαιρα (Λαζαρίδης, 2005).

Η αύξηση του μεγέθους των νέων σωματιδίων κατά την διαδικασία του φαινομένου της πυρηνοποίησης είναι πρόβλημα χημικής κινητικής και θερμοδυναμικής και έχει να κάνει με τους διαφορετικούς ρυθμούς πρόσληψης και απομάκρυνσης ύλης από το υπό διαμόρφωση σωματίδιο. Η θεωρία της πυρηνοποίησης περιγράφει τη μεταβολή της συγκέντρωσης των συσσωματωμάτων με την προσθήκη ή την αφαίρεση μορίων, σε συνάρτηση με την ενέργεια που απαιτείται για τις διεργασίες αυτές. Η ενέργεια για τη δημιουργία ενός συσσωματώματος μορίων έχει να κάνει με την επιφανειακή τάση και τον όγκο του συσσωματώματος, την επιφάνεια μεταξύ του συσσωματώματος και του ατμοσφαιρικού αέρα, τα χημικά δυναμικά των δύο φάσεων, καθώς και με τη διαφορά πίεσης μεταξύ αυτών των δύο (Debenedetti, 1996). Ως εκ τούτου και τα υπέρλεπτα σωματίδια (σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο έως 100 nm περίπου) με τη σειρά τους έχουν την δυνατότητα, εάν βρεθούν στο κατάλληλο περιβάλλον και υπό τις κατάλληλες συνθήκες, να αυξήσουν τη μάζα και τον όγκο τους και έτσι να αποκτήσουν τις ιδιότητες των πυρήνων συμπύκνωσης νέφους. Εμμέσως δηλαδή η διαδικασία συμπύκνωσης των υπέρλεπτων σωματιδίων θα λέγαμε ότι είναι ικανή να επηρεάσει την μετεωρολογία και το συνολικό ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας μιας περιοχής (Jung κ.ά., 2006, Albrecht, 1989).

2.2 Κλασική θεωρία της πυρηνοποίησης – Εξισώσεις και μεγέθη που περιγράφουν το φαινόμενο

Είδαμε ότι με τον όρο πυρηνοποίηση ονομάζουμε γενικά τη διεργασία με την οποία έχουμε μεταβολή φάσης. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση της ατμοσφαιρικής χημείας, με τον όρο δηλώνουμε το σχηματισμό στερεού ή υγρού εναιωρήματος εντός

του αέριου μέσου της ατμόσφαιρας. Ο J.W. Gibbs (ΗΠΑ, 1839-1903) πραγματοποίησε σπουδαίες ανακαλύψεις στον τομέα της θερμοδυναμικής. Μία από τις σπουδαιότερες ήταν ότι παρατήρησε πως, για την μετάβαση ενός συστήματος σε μια νέα, διαφορετική και πιο σταθερή φάση, θα πρέπει προηγουμένως να περάσει το σύστημα από μια ενδιάμεση μετασταθή φάση (metastable phase). Η ενδιάμεση αυτή φάση θα πρέπει με κάποιον τρόπο να υπερβεί ένα φράγμα ελεύθερης ενέργειας προκειμένου να μεταβεί στην νέα σταθερότερη φάση. Το ποσό της ενέργειας αυτής είναι η ενέργεια πυρηνοποίησης.



Εικόνα 11 (α) Η ολική μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ΔG σαν συνάρτηση της ακτίνας r ενός σφαιρικού πυρήνα. (β) Σχηματική αναπαράσταση του μεγέθους και του πλήθους των μετασταθών υποκρίσιμων πυρήνων, έως την δημιουργία των πρώτων σταθερών υπέρλεπτων σωματιδίων στην περιοχή πυρηνοποίησης (http://pruffle.mit.edu/~ccarter/3.21/Lecture_24/).

Η κλασική θεωρία της πυρηνοποίησης (Classical Nucleation Theory – CNT), όπως αυτή διαμορφώθηκε περίπου 90 χρόνια πριν, από τους Volmer & Weber, Becker & Döring, Frenkel, Farkas, Flood κ.ά., μας δίνει μια αρκετά ικανοποιητική εικόνα της πυρηνοποίησης αερίων προς υγροσταγονίδια.

Αν υποθέσουμε ότι εξετάζεται ένα αέριο Α σε κατάσταση υπερκορεσμού (supersaturated gas), με τάση ατμών p_A και τάση ατμών ισορροπίας με το υγρό σε επίπεδη επιφάνεια $p_{A\infty}$, τότε η ενέργεια που απαιτείται για να υπερκεραστεί το ενεργειακό φράγμα πυρηνοποίησης δίνεται από την εξίσωση:

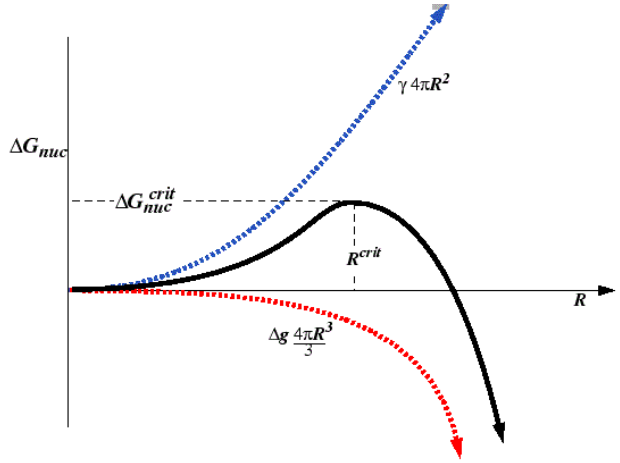
$$\Delta G = (-4 \pi R_p^3 / 3) \Delta\mu + 4 R_p^2 \gamma \qquad (9)$$

Στην βασική αυτή εξίσωση, η ελεύθερη ενέργεια Gibbs ΔG ($\Delta G = \Delta H - T \Delta S > 0$) δίνεται ως συνάρτηση της ακτίνας R_p του προς πυρηνοποίηση σωματιδίου. Το γ

αντιπροσωπεύει την επιφανειακή τάση (surface tension), ενώ η διαφορά των χημικών δυναμικών Δμ είναι πάντα αρνητική. Το ΔG είναι πάντα αρνητικό και στην περίπτωση της ατμοσφαιρικής πυρηνοποίησης ίσο με:

$$\Delta G = (k\ T \ln S) / v_l \qquad (10)$$

όπου $S = p_A / p_{A\infty}$ είναι ο λόγος κορεσμού, k η σταθερά Boltzmann, T η θερμοκρασία και v_l ο όγκος του ενός μορίου στην υγρή φάση που συμμετέχει στην πυρηνοποίηση. Οι συνιστώσες της εξίσωσης (9) και η ολική τιμή του ΔG, φαίνονται στο γράφημα της Εικόνας 12.



Εικόνα 12 Απλοποιημένη γραφική απεικόνιση της μεταβολής της ενέργειας στη βασική θεωρία της πυρηνοποίησης.

Απαραίτητη προϋπόθεση για την πραγματοποίηση πυρηνοποίησης σε ένα σύστημα αποτελεί η τιμή της τάσης κορεσμού του εξεταζόμενου αερίου (saturation pressure, S) (Λαζαρίδης, 2008), η οποία ορίζεται ως ο λόγος της μερικής πίεσης p ενός συστατικού προς την τάση ισορροπίας (κορεσμού) των ατμών του $p^s(T)$ πάνω από επίπεδη επιφάνεια, σε θερμοκρασία T:

$$S = p / p^s(T) = N / N^s(T) \qquad (11)$$

Ο λόγος αυτός θα πρέπει να είναι μεγαλύτερος της μονάδας (S>1) προκειμένου να πραγματοποιηθεί πυρηνοποίηση ή συμπύκνωση ατμών. Ο υπερκορεσμένος ατμός, που μπορεί να δημιουργηθεί μέσω είτε αδιαβατικής εκτόνωσης, είτε ισοθερμικής συμπίεσης, είτε ισοβαρικής ψύξης, επηρεάζεται και από άλλες παραμέτρους. Δύο

τέτοιες κύριες παράμετροι είναι το μέγεθος του σωματιδίου και το φαινόμενο Kelvin. Πιο συγκεκριμένα κατά την ετερογενή πυρηνοποίηση - συμπύκνωση αερίου πάνω σε προϋπάρχον σωματίδιο, η τιμή της πίεσης είναι μεγαλύτερη της $p^s(T)$ εξαιτίας της καμπυλότητας επιφανείας που αναπτύσσεται λόγω του φαινομένου Kelvin. Αντίθετα, η ύπαρξη προσμίξεων (π.χ αλάτων) στο εξεταζόμενο σύστημα, έχει ως αποτέλεσμα από τη μια τη μεγέθυνση των εν δυνάμει προς πυρηνοποίηση σωματιδίων και από την άλλη την μείωση της πίεσης p που θα επικρατεί στην κατάσταση ισορροπίας. Εξάλλου η σχετική υγρασία στο υπό μελέτη σύστημα, αποτελεί επίσης έναν καθοριστικό παράγοντα. Είναι αυτός που θα καθορίσει εν πολλοίς το αν τα μόρια νερού θα αλληλεπιδράσουν με άλλα ενεργά προς πυρηνοποίηση μόρια (μικρής πτητικότητας π.χ. μόρια θειικού οξέος ή οργανικών μορίων, όπως τερπενίων κτλ.) ή θα ευνοηθεί το φαινόμενο της ετερομοριακής ομογενούς πυρηνοποίησης (π.χ. σύστημα θειικού οξέος-νερού). Η σχετική υγρασία, καθώς και το μέγεθος του σωματιδίου, αποτελούν εξάλλου τις καθοριστικές παραμέτρους και σε άλλα σχετικά φαινόμενα όπως αυτά της εξάτμισης και της συμπύκνωσης. Τα τελευταία αναπτύσσονται συνήθως σε σωματίδια με διάμετρο μέχρι 600 nm.

Κατά τη μετασταθή φάση δημιουργούνται έμβρυα σωματιδίων (clusters), τα οποία φαίνεται να έχουν παρόμοιες ιδιότητες και συμπεριφορά με μεγαλύτερα σωματίδια, κι αυτό αποδυκνείεται από τη συμμετοχή τους σε συγκεκριμένες διεργασίες. Επίσης να σημειωθεί ότι η ακτίνα του δημιουργούμενου σωματιδίου είναι ανεξάρτητη του χαρακτήρα της πυρηνοποίησης (ομογενής ή ετερογενής), παρόλο που όπως προαναφέρθηκε το ενεργειακό φράγμα πυρηνοποίησης είναι συνήθως διαφορετικό στις δύο περιπτώσεις, με μεγαλύτερες τιμές να λαμβάνει εκείνο της ομογενούς πυρηνοποίησης (Λαζαρίδης, 2005).

Η κρίσιμη διάμετρος πυρηνοποίησης R* θα είναι:

$$R^* = (2\,\gamma\,v_l) / (k\,T\,\ln S) \qquad (12)$$

και η κρίσιμη ελεύθερη ενέργεια Gibbs ΔG* στο ενεργειακό φράγμα της πυρηνοποίησης:

$$\Delta G^* = (4\,\pi\,\gamma\,R^{*2} / 3) \qquad (13)$$

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

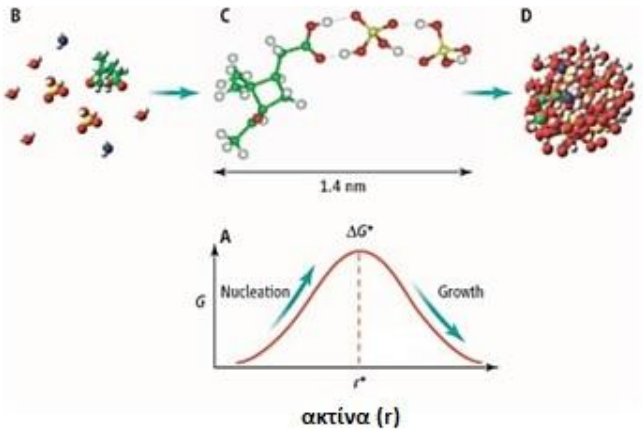
$$J = a \exp(- \Delta G^* / kT) \qquad (14)$$

όπου a ένας προεκθετικός τελεστής που προσδιορίζεται από εκτιμήσεις κινητικής αερίου. Η τελευταία εξίσωση επιβεβαιώνει ότι όταν ο λόγος κορεσμού αυξάνεται, τότε μειώνεται τόσο το μέγεθος του κρίσιμου πυρήνα, όσο και το ύψος του φράγματος ελεύθερης ενέργειας, δίνοντας υψηλότερους ρυθμούς πυρηνοποίησης.

Η προηγούμενη εξίσωση μπορεί να γραφεί και ως εξής:

$$J = f_l C_l \exp(-\Delta G^* / kT) \qquad (15)$$

όπου f_l είναι η συχνότητα με την οποία άτομα προστίθενται σε έμβρυα κρίσιμου μεγέθους, μετατρέποντάς τα σε σταθερούς πυρήνες (υπέρλεπτα σωματίδια μεγέθους μικρότερο από 10nm) και C_l ο αριθμός των ατόμων στις θέσεις πυρηνοποίησης. Στην Εικόνα 13 φαίνεται σχηματικά ο μετασχηματισμός συμπλεγμάτων μοριακού μεγέθους σε σταθερούς πυρήνες.



Εικόνα 13 Σχηματική αναπαράσταση του μετασχηματισμού των συμπλεγμάτων μοριακού μεγέθους (B), προς σχηματισμό σταθερών πυρήνων (D) μεγέθους διαμέτρου 2-3nm, μέσω του σχηματισμού του κρίσιμου πυρήνα (C) (Zhang, Science, 2010, 328, 1366, DOI: 10.1126/science.1189732 / American Association for the Advancement of Science).

Εξάλλου, σύμφωνα με την CNT η ελεύθερη ενέργεια (free energy) του i-στου συμπλέγματος μορίων (cluster - εμβρύου) υπολογίζεται θεωρώντας μακροσκοπικά ολόκληρο το σύμπλεγμα ως ένα ενιαίο και σφαιρικό σταγονίδιο με μία συνολική ελεύθερη ενέργεια του σώματος και της επιφάνειάς του.

Κατά την εξέλιξη του φαινομένου της πυρηνοποίησης είναι πιθανό, έως ότου θερμοδυναμικά οδηγηθεί το σύστημα σε μια νέα, σταθερή φάση, να προσκολλώνται και να αποκολλώνται μόρια ή συσσωματώματα μορίων από το μετασχηματιζόμενο έμβρυο (Laaksonen, 1995). Η ταχύτητα σχηματισμού (nucleation rate) των νέων πυρήνων είναι συνάρτηση κινητικών και θερμοδυναμικών παραμέτρων (Holmes, 2007). Το ασταθές ενδιάμεσο έμβρυο επομένως, πιθανόν να εμφανίζει μία αδιάκοπη αυξομείωση του μεγέθους του, ενώ ο καθαρός ρυθμός σχηματισμού J, για τον σχηματισμό του (i+1)-οστού εμβρύου από το i-οστό έμβρυο, στην χρονική στιγμή t θα είναι (Katz και Wiedersich, 1977):

$$J(i+1, t) = \beta(i)n(i, t) - \gamma(i+1)n(i+1, t) \qquad (16)$$

όπου n(i, t) το πλήθος των μορίων (πυκνότητα) του εμβρύου i τη χρονική στιγμή t, β(i) ο ρυθμός μεγέθυνσης του εμβρύου i προς το μεγαλύτερο (i+1) και γ(i) αντίστοιχα ο ρυθμός με τον οποίο απομακρύνονται σωμάτια από το σώμα του i-στού εμβρύου. Όταν επέλθει ισορροπία, σε σταθερή κατάσταση (steady state) το πλήθος των διαφορετικού μεγέθους εμβρύων δε θα είναι πια συνάρτηση του χρόνου t, ενώ όλες οι ροές θα είναι σταθερές και ίσες μεταξύ τους. Η τιμή αυτή που θα έχουν, η J(i+1, t), θα είναι ανεξάρτητη του χρόνου t και του τυχαίου εμβρύου i, και ίση με μια ενιαία τιμή J (Laaksonen, 1995).

Τα μεγάλα πλεονεκτήματα της θεωρίας CNT είναι η απλότητά της, ότι ήδη είναι διαθέσιμα στοιχεία για μεγάλο πλήθος χημικών ενώσεων που συμμετέχουν σε διαδικασίες πυρηνοποίησης, ενώ επιπλέον έχει δειχτεί ότι δίνει αξιόπιστες προβλέψεις για τον κρίσιμο υπερκορεσμό των περισσοτέρων αερίων. Στην Εικόνα 14 φαίνεται η συσχέτιση της συγκέντρωσης θειϊκού οξέος με την σχετική υγρασία, για την επίτευξη ομογενούς πυρηνοποίησης. Ωστόσο, σε πραγματικές ατμοσφαιρικές συνθήκες, η θεωρία CNT σφάλει, δίνοντας αρκετά χαμηλές τιμές σε χαμηλές θερμοκρασίες, και

αρκετά υψηλές σε υψηλές θερμοκρασίες (Hung κ.ά., 1989, Adams κ.ά., 1984, Wagner και Strey, 1984). Επιπλέον, προβλέπει αρκετά χαμηλότερες τιμές υπερκορεσμού απ' ότι έχει πειραματικά παρατηρηθεί τόσο σε ατμούς (Heist κ.ά., 1976, Russell και Heist, 1978), όπως σε οργανικά καρβοξυλικά οξέα (Agarwal και Heist, 1980), όσο και σε πολικά ρευστά (polar fluids) (Wright κ.ά., 1991, Wright και El-Shall, 1993, Wright κ.ά., 1993).

Οι αστοχίες τούτες της κλασικής θεωρίας της πυρηνοποίησης, οδήγησαν από πολύ νωρίς τους επιστήμονες σε διορθώσεις της θεωρίας (Laaksonen, 1995). Εργασίες σημαντικές προς την επίτευξη του σκοπού αυτού αποτελούν εκείνες των Lothe και Pound (Lothe και Pound, 1962, Ruth, Hirth και Pound, 1988), η θεωρία των Reiss-Katz-Cohen (Reiss κ.ά., 1968, Reiss, 1970) και των Dillmann και Meier (1989 και 1991). Οι εργασίες αυτές κάνουν προσπάθεια να συμπεριλάβουν στην CNT στοιχεία που παραλείπονται σε αυτήν, όπως για παράδειγμα ότι το έμβρυο έχει μεταβατικούς (translational) και περιστροφικούς (rotational) βαθμούς ελευθερίας, που συνεισφέρουν στην ελεύθερη ενέργεια (Lothe και Pound, 1962). Επίσης οι Dillmann και Meier, στηριζόμενοι στην θεωρία εμβρύων του Fisher (1967) για την συμπύκνωση και την μετασταθή κατάσταση του εμβρύου, επέκτειναν περαιτέρω την θεώρηση της CNT προτείνοντας ο σχηματισμός του i-οστού εμβρύου σε πίεση P να δίνεται από την εξίσωση:

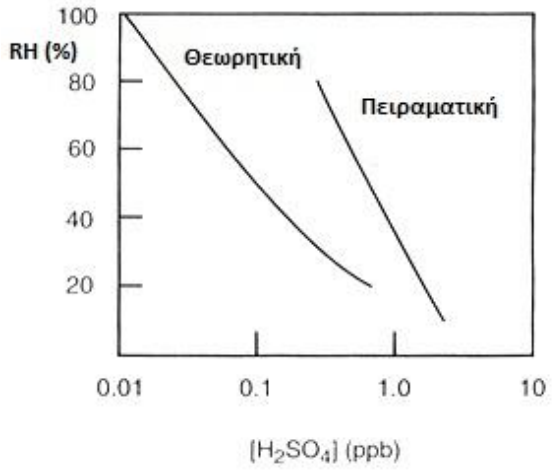
$$\Delta G_i/kT = \kappa_i \theta i^{2/3} + \tau \, li \, I - \ln (q_0 V) - i \ln S \qquad (17)$$

όπου το κ_i είναι συνάρτηση του μεγέθους και της θερμοκρασίας, προσπαθώντας να περιγράψει αποκλίσεις της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας από εκείνη ενός μακροσκοπικού υγρού σταγονιδίου. Εν γένει η θεώρηση των Dillmann και Meier έχει θετικά στοιχεία και γι' αυτόν τον λόγο αρκετοί επιστήμονες προσπάθησαν να στηριχτούν σε αυτήν και να την βελτιστοποιήσουν για να περιγράψουν περισσότερο αξιόπιστα το φαινόμενο της πυρηνοποίησης (Delale και Meier, 1993, Laaksonen κ.ά., 1994, Kalikmanov και van Dongen, 1993a και 1993b).

Ο Courtney το 1961 εισήγαγε μια νέα μορφή διόρθωσης. Θεώρησε ότι η CNT αποτυγχάνει να προσδιορίσει την μερική πίεση του εμβρύου, θεωρώντας το ως ένα ενιαίο μόριο, προτείνοντας τον διορθωτικό παράγοντα 1/S στο προ-εκθετικό τμήμα

της εξίσωσης. Ανάλογες εργασίες, σχετικές με την επίδραση του παράγοντα 1/S δημοσίευσαν και οι Blander και Katz (1972), όπως και οι Girshick κ.ά. (1989, 1990 και 1991).

Τέλος άλλες εργασίες επιχειρούν με θερμοδυναμικές (ενθαλπία, εντροπία) και κινητικές παραμέτρους να προσεγγίσουν το φαινόμενο (Yu, 2006a και b, Yu και Turco, 2001, Gránásy, 1993a και b, Nowakowski και Ruckenstein, 1991a και b, Wilcox και Bauer, 1991). Τα κινητικά μοντέλα θεωρούν ότι το θειικό οξύ κυριαρχεί τόσο στην πυρηνοποίηση, όσο και στην μεγέθυνση του πυρήνα, σε αντίθεση με άλλες χημικές ενώσεις, όπως το νερό και η αμμωνία, που θεωρείται ότι συμμετέχουν μόνο στην μεταβολή της χημικής σύστασης του πυρήνα και στον συντελεστή εξάτμισης του θειικού οξέος από την επιφάνεια των πυρήνων (Yu, 2006a).



Εικόνα 14 Θεωρητικοί και πειραματικοί υπολογισμοί της απαιτούμενης συγκέντρωσης θειικού οξέος ως προς την σχετική υγρασία, για την ομογενή πυρηνοποίηση με ρυθμό 1 σωματίδιο ανά δευτερόλεπτο και κυβικό εκατοστό (Πηγή:Finlayson-Pitts και Pitts, 2000).

Τέλος, το κινητικό αυτό μοντέλο συνδυάστηκε πρόσφατα με τη θεωρία πυρηνοποίησης με την επίδραση ιόντος (ion-mediated nucleation, IMN theory), η οποία φαίνεται να υπερτερεί της κλασικής θεωρίας της πυρηνοποίησης αφού λαμβάνει υπόψη τους κινητικούς περιορισμούς που εμφανίζονται στην ανάπτυξη του εμβρύου, όπως επίσης υπολογίζει την σημαντική συνεισφορά των ουδέτερων πυρήνων που προκύπτουν από την ένωση ιόντων, καθώς επίσης και του φορτίου στους ρυθμούς σχηματισμού και μεγέθυνσης (Turco κ.ά., 1998, Yu και Turco, 2001, Enghoff κ.ά., 2011). Σε ένα από τα πλέον σύγχρονα πειράματα, στο συγχροτρόνιο πρωτονίων του

CERN (CERN Proton Synchrotron), απεδείχθη η ενεργητική συμμετοχή ιόντων στη φάση πυρηνογένεσης (Duplissy κ.ά., 2010). Ωστόσο να σημειωθεί ότι το εν λόγω μοντέλο περιορίζεται αποκλειστικά στο κλασικό δυαδικό σύστημα, και δε μπορεί να λάβει υπόψη του άλλα χημικά είδη που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα.

2.3 Πιθανοί μηχανισμοί εξέλιξης του φαινομένου της πυρηνοποίησης – Παράγοντες που επιδρούν στο φαινόμενο

2.3.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο θα εξετάσουμε τους πιθανούς μηχανισμούς του φαινομένου της πυρηνοποίησης και τις παραμέτρους που επηρεάζουν την έναρξη, εξέλιξη και ολοκλήρωσή του, ενώ θα παρουσιαστούν συνοπτικά τα συμπεράσματα που έχουν προκύψει από εργασίες που έχουν στο πρόσφατο παρελθόν ασχοληθεί με το θέμα.

Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι ο σχηματισμός ενός νέου αερολύματος από τις χημικές ενώσεις που βρίσκονται στην αέρια φάση δεν πραγματοποιείται άμεσα (διαδικασία του ενός βήματος). Αρχικά τα αέρια δημιουργούν μικρά συσσωματώματα μορίων, τους λεγόμενους πυρήνες (clusters), οι οποίοι στην συνέχεια θα αυξήσουν το μέγεθός τους με διαδικασία ανάλογη με αυτήν με την οποία δημιουργήθηκαν. Όπως αναφέραμε και προηγουμένως η ετερογενής πυρηνοποίηση (heterogeneous nucleation) λαμβάνει χώρα περισσότερο συχνά στην ατμόσφαιρα. Πρόκειται για δευτερογενή σχηματισμό σωματιδίων λόγω σύλληψης (scavenging) ουσιών με χαμηλή τάση ατμών από προϋπάρχοντα σωματίδια.

Αντίθετα η ομογενής πυρηνοποίηση για την πραγματοποίησή της απαιτεί ιδιαίτερες ατμοσφαιρικές συνθήκες και συμβαίνει πιο σπάνια, ιδιαίτερα η περίπτωση της ομομοριακής ομογενούς πυρηνοποίησης. Δεν έχει μέχρι σήμερα μελετηθεί με ακρίβεια ο μηχανισμός του φαινομένου της πυρηνοποίησης. Για την πραγματοποίηση ωστόσο ομογενούς πυρηνοποίησης (homogenous nucleation) θα πρέπει αέριο ή αέρια με χαμηλή τάση ατμών να βρεθούν σε υπερκορεσμένη κατάσταση, προκειμένου να επιτευχθεί συμπύκνωσή τους και αλλαγή φάσης (σχηματισμός σωματιδίων). Στην κατάσταση αυτή φτάνει ένα αέριο (θειικό οξύ, αμμωνία κτλ.) όταν η τιμή της συγκέντρωσής του υπερβεί ένα όριο-κατώφλι και ταυτόχρονα οι ατμοσφαιρικές

συνθήκες, με κυριότερες την θερμοκρασία και την σχετική υγρασία, αποκτήσουν τις κατάλληλες τιμές.

Τέλος, σχηματισμός νέων σωματιδίων μπορεί να πραγματοποιηθεί και μέσω χημικών αντιδράσεων στην ατμόσφαιρα. Πολλές φορές μέσα στο ίδιο το αερόλυμα λαμβάνουν χώρα χημικές μετατροπές, με αποτέλεσμα τη δημιουργία στερεού προϊόντος (π.χ. οξείδωση $SO_2 \Rightarrow SO_4^{2-}$). Μέσω χημικών αντιδράσεων, κυρίως οξειδώσεων, παράγονται προϊόντα που κατά κανόνα έχουν υψηλότερη πολικότητα και χαμηλή πτητικότητα, ενώ έχει παρατηρηθεί ότι οι κυκλικές ενώσεις (π.χ. a-pinene) γρήγορα σχηματίζουν δευτερογενή οργανικά αερολύματα (Kavouras κ.ά., 1998, Grosjean και Friedlander, 1980, Hatakeyama κ.ά., 1989, Pandis κ.ά., 1991, Zhang κ.ά., 1992). Επίσης οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες φαίνεται να είναι πρόδρομες ενώσεις για το σχηματισμό δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων (Odum κ.ά., 1997a, Odum κ.ά., 1996).

Οι παράγοντες που φαίνεται ότι επηρεάζουν καθοριστικά το φαινόμενο της πυρηνοποίησης είναι η θερμοκρασία της ατμόσφαιρας, η σχετική της υγρασία, καθώς επίσης οι ενεργότητες των αερίων μορίων. Επιπλέον, η ενεργός διατομή των υπαρχόντων σωματιδίων φαίνεται να επιδρά στο φαινόμενο, καθώς το πλήθος των ενεργών θέσεων στην επιφάνεια του προϋπάρχοντος σωματιδίου, επιδρά στον βαθμό συμπύκνωσης των αερίων ενώσεων. Έμμεσα λοιπόν σημαντικό ρόλο παίζουν η χημική σύσταση των εμπλεκομένων στο φαινόμενο ειδών, οι πηγές εκπομπής αέριων και σωματιδιακών ρύπων και η μετεωρολογία και γεωμορφολογία της περιοχής. Η επίδραση της θερμοκρασίας σε πραγματικές συνθήκες φαίνεται να έχει κύρια συμμετοχή και να είναι μεγαλύτερη, στις περισσότερες περιπτώσεις, από όσο προβλέπεται θεωρητικά (Wyslouzil κ.ά., 1991). Ωστόσο η αναλογία της θεωρητικά προβλεπόμενης προς την πειραματικά μετρούμενη συμμετοχή της θερμοκρασίας στο φαινόμενο της πυρηνοποίησης, δε φαίνεται να ακολουθεί κάποια σταθερή σχέση, με αποτέλεσμα να μη μπορεί με απλό τρόπο να προβλεφθεί κάποιος διορθωτικός παράγοντας μεταξύ της θεωρητικά προβλεπόμενης και της πραγματικής τιμής.

Πολλές προσπάθειες έχουν γίνει μέχρι σήμερα ώστε να εξηγηθεί επαρκώς ο μηχανισμός εξέλιξης του φαινομένου. Ωστόσο οι μηχανισμοί αυτοί απαιτούν την

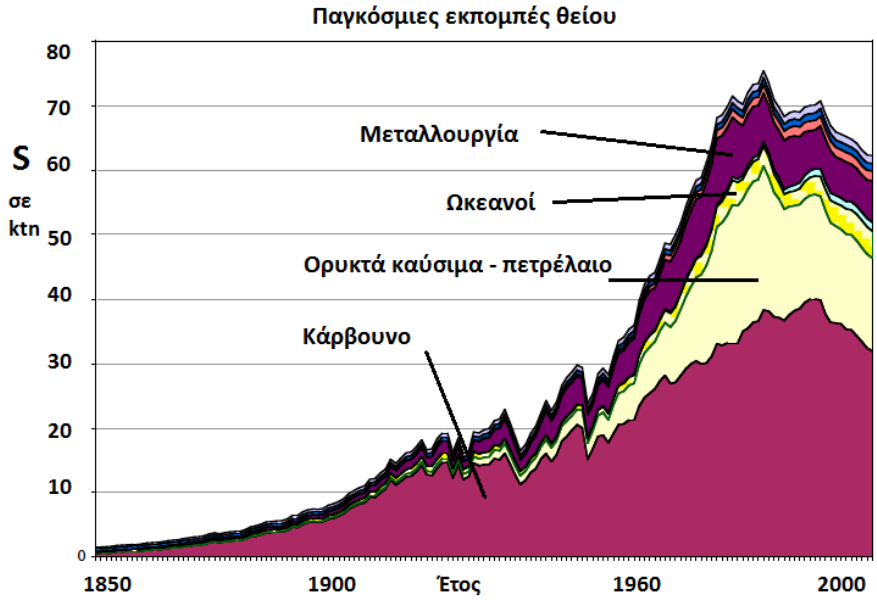
επίλυση ενός μεγάλου πλήθους εξισώσεων για την επίλυση των οποίων θα πρέπει να γίνουν και ορισμένες παραδοχές, με πιθανότητα ως εκ τούτου σφάλματος στην εξαγωγή συμπερασμάτων. Συνήθως στις προσπάθειες αυτές γίνεται χρήση ενός παραμετρικού συστήματος. Τέτοια συστήματα που έχουν χρησιμοποιηθεί κατά κόρον μέχρι σήμερα είναι για παράδειγμα τα διμερή συστήματα θειϊκού οξέος – νερού (Vehkamaki κ.ά., 2002) και νιτρικού οξέος – νερού (Katz και Mirabel, 2004), το σύστημα σωματιδίων οργανικής σύστασης (Zhang κ.ά., 2004b), εκείνο που λαμβάνει υπόψη την επίδραση κάποιου ιόντος ή αλογονούχας ένωσης (Laakso κ.ά., 2002), το τριμερές σύστημα θειϊκού οξέος – νερού – αμμωνίας κ.ά. Ωστόσο τα συστήματα αυτά παρουσιάζουν ορισμένες δυσκολίες οι περισσότερες εκ των οποίων προέρχονται από το γεγονός ότι είναι σχεδόν αδύνατο η πραγματική κατάσταση να προσομοιωθεί ικανοποιητικά από ένα τέτοιο απλοποιημένο μοντέλο. Για παράδειγμα οι ρυθμοί πυρηνοποίησης που πειραματικά υπολογίζονται στις in situ μετρήσεις συνήθως δίνουν τιμές υψηλότερες από εκείνες που προβλέπει η κλασική θεωρία της διμερής πυρηνοποίησης θειϊκού οξέος – νερού (O'Dowd κ.ά., 2002b, Weber, 1992). Ενδεχομένως η διαφορά αυτή να οφείλεται στη συμμετοχή της αμμωνίας στη διαδικασία της πυρηνοποίησης (Gaydos κ.ά., 2005). Επιπλέον, συνήθως ένα τέτοιο μοντέλο είναι κατάλληλο για μία συγκεκριμένη περιοχή με ιδιαίτερες ατμοσφαιρικές συνθήκες, πηγές εκπομπής ρύπων, οπισθοπορείες αερίων μαζών κτλ. και δεν έχει καθολική ισχύ.

Ένα επιπρόσθετο πρόβλημα αποτελεί το γεγονός ότι δεν υπάρχει ξεκάθαρη εικόνα ως προς το θέμα της οξύτητας (pH) των υπέρλεπτων σωματιδίων κατά τη διάρκεια επεισοδίων πυρηνοποίησης (Zhang κ.ά., 2004a, Gaydos κ.ά., 2005). Αλλά η μεγαλύτερη δυσκολία στην κατανόηση του φαινομένου της πυρηνοποίησης προέρχεται από το ότι δεν είμαστε για την ώρα σε θέση να γνωρίζουμε με ακρίβεια την χημική σύσταση των σωματιδίων που συμμετέχουν σε αυτήν. Μετρήσεις πεδίου και μοντέλα προσομοίωσης έδειξαν ότι η συμπύκνωση θειικού οξέος από μόνη της, δεν είναι σε θέση να εξηγήσει το φαινόμενο, αφού τα σωματίδια που παράγονται έχουν μικρό χρόνο ζωής και έτσι δεν καταφέρνουν να αυξήσουν ικανοποιητικά το μέγεθός τους, αφού πολύ γρήγορα συσσωματώνονται με μεγαλύτερα σωματίδια (Eisele και McMurry, 1997, Janson κ.ά., 2001, Pirjola και Kulmala, 2001, Anttila και Kerminen, 2003).

Οι πιθανοί μηχανισμοί δημιουργίας νέων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα που έχουν προταθεί μέχρι σήμερα είναι η ομογενής πυρηνοποίηση του (διαδικού) διφασικού συστήματος νερού – θειϊκού οξέος, η ομογενής τριμερής (ternary) πυρηνοποίηση του συστήματος νερό – θειικό οξύ – αμμωνία, η ομογενής πυρηνοποίηση όπου συμμετέχουν χημικά είδη ιωδίου (ιδιαίτερα κοντά σε παραθαλάσσιες περιοχές), η πυρηνοποίηση με την επίδραση ιόντος, καθώς και η τριμερής πυρηνοποίηση που περιλαμβάνει νερό, θειικό οξύ και οργανικά οξέα (Zhang κ.ά., 2004).

2.3.2 Διφασικό σύστημα θειικού οξέος και νερού

Εκτιμάται ότι σήμερα οι παγκόσμιες ετήσιες εκπομπές του θείου ανέρχονται περίπου στα 100 Tg. Από αυτές περίπου τα 2/3 αποδίδονται σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες (κυρίως καύση ορυκτών καυσίμων, κάρβουνου κτλ.), ενώ το υπόλοιπο 1/3 σε φυσικές εκπομπές (Stern, 2005, Seinfeld και Pandis, 1998), με ένα σημαντικό μέρος αυτών να εκπέμπεται στην περιοχή της Ευρώπης (βλ. Εικόνα 15). Στο αστικό περιβάλλον η αέρια φάση του θειικού οξέος, πολύ πιθανόν να προέρχεται από την αντίδραση των ανθρωπογενών εκπομπών του διοξειδίου του θείου με τις ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου (OH*), που έχουν με τη σειρά τους δημιουργηθεί προηγουμένως από τις αντιδράσεις των οξειδίων του αζώτου και των υδρογονανθράκων. Επίσης θειικό οξύ μπορεί να παραχθεί μέσω οξειδωτικών διαδικασιών άλλων ενώσεων του θείου, όπως είναι ο διμεθυλικός εστέρας του θεϊκού οξέος (dimethyl sulphate, DMS) (Ulevicius κ.ά., 2000). Επομένως, υπάρχουν πλήθος άμεσων και έμμεσων πηγών εκπομπής θειικού οξέος στην ατμόσφαιρα του πλανήτη, με αποτέλεσμα η χημική αυτή ένωση να αποτελεί μία από τις σπουδαιότερες για την ατμοσφαιρική χημεία.



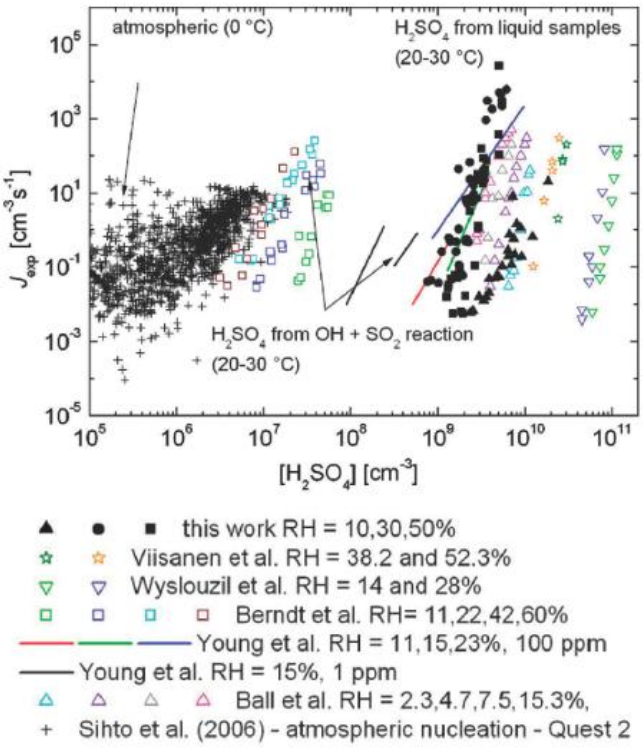
Εικόνα 15 Διαχρονική μεταβολή των εκπεμπόμενων ποσοτήτων θείου (σε χιλιοτόννους, ktn) στην γήινη ατμόσφαιρα από την χρήση κάθε ενός επιμέρους καυσίμου, με κυρίαρχα το κάρβουνο και το πετρέλαιο (Πηγή: PNNL-14537, Historical Sulfur Dioxide Emissions 1850-2000: Methods and Results, 2004).

Το διφασικό σύστημα του θειικού οξέος με το νερό προτάθηκε για πρώτη φορά στις θεωρητικές μελέτες που προσπαθούσαν να διερευνήσουν τους πιθανούς μηχανισμούς του φαινομένου της πυρηνοποίησης από τον Doyle, πριν από 5 και πλέον δεκαετίες (1961), παρόλο που μεταγενέστερα επιβεβαιώθηκε και πειραματικά η συμμετοχή του θειικού οξέος στο φαινόμενο (Weber κ.ά., 1992, Fiedler κ.ά., 2005, Yue κ.ά., 2010). Παρατηρήθηκε ότι η αλλαγή φάσης στο δυαδικό αυτό σύστημα μπορεί να προκύψει σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις θειικού οξέος, της τάξεως του 1 ppt (part per trillion), ακόμα και σε ατμόσφαιρα με αρκετά χαμηλή τιμή σχετικής υγρασίας (Mirabel και Katz, 1974, Shugard κ.ά., 1974). Σε μεταγενέστερες ωστόσο μελέτες διαπιστώθηκε ότι η απαιτούμενη για αλλαγή φάσης συγκέντρωση του οξέος θα πρέπει να είναι αρκετά υψηλότερη, πάντως και πάλι σε χαμηλά επίπεδα, της τάξεως του 0,1 ppb (100 ppt) (Vehkamaki κ.ά., 2002).

Εξάλλου, τα νέα σωματίδια που προκύπτουν από την πυρηνοποίηση θα πρέπει προηγουμένως να μεγαλώσουν αρκετά σε μέγεθος μέσω συμπύκνωσης, προκειμένου αυτά να αποκτήσουν ικανό μέγεθος που θα επιτρέψει την διαθέσιμη οργανολογία να τα καταμετρήσει. Έτσι και η εκτίμηση του ρυθμού πυρηνοποίησης (nucleation rate) τις περισσότερες φορές εμπεριέχει σφάλματα που οφείλονται στην υποεκτίμηση του

πραγματικού πλήθους των υπέρλεπτων σωματιδίων με διάμετρο κάτω από το όριο ανίχνευσης του οργάνου (20 nm περίπου). Το παραπάνω πρόβλημα είναι ιδιαίτερο αισθητό στους θαλάμους ανάμιξης, ενώ στα πειράματα σε θαλάμους διάχυσης ή διαστολής όχι τόσο, καθώς στους τελευταίους τα νέα σωματίδια που προκύπτουν από πυρηνοποίηση, αυξάνουν πολύ γρήγορα σε μέγεθος σε ανιχνεύσιμα σταγονίδια μέσω της συμπύκνωσης υδρατμών στην επιφάνειά τους.

Τα περισσότερα από τα πειράματα που έχουν γίνει για την εκτίμηση του κατωφλίου συγκέντρωσης του θεϊκού οξέος, πάνω από το οποίο εκδηλώνεται αλλαγή φάσης και μετασχηματισμός μορίων σε έμβρυα (clusters), κι έπειτα σε νέα σωματίδια, καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι μία συγκέντρωση της τάξης των 10^9 - 10^{11} μορίων θειικού οξέος ανά cm^3, είναι απαραίτητη, για να εκδηλωθεί το φαινόμενο, αν και δεν αποκλείεται να εμφανιστεί και σε περιπτώσεις με αρκετά χαμηλότερη συγκέντρωση (Viisanen κ.ά., 1997, Ball κ.ά., 1999, Brus κ.ά., 2010, Zhang κ.ά., 2004 και 2009, Vehkamaki κ.ά., 2002).



Εικόνα 16 Σύγκριση των ρυθμών ομογενούς πυρηνοποίησης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης θειικού οξέος από διάφορες εργασίες πυρηνοποίησης (Για το εν λόγω διάγραμμα βλ. σχετικά τις εργασίες των Brus κ.ά., 2010, Zhang κ.ά., 2012 και τις εκεί αναφορές).

Στην Εικόνα 16 φαίνονται τα αποτελέσματα του ρυθμού πυρηνοποίησης για το δυαδικό σύστημα θεϊκού οξέος – νερού, όπως αυτά προέκυψαν από διάφορες μελέτες (Brus κ.ά., 2010, Zhang κ.ά., 2012 και οι εκεί αναφορές). Από την κλίση του ρυθμού πυρηνοποίησης, σε σχέση πάντα με την σχετική υγρασία (RH) στην οποία πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα, μπορεί να προκύψει και η σχετική αναλογία σύστασης του δυαδικού συστήματος για την επίτευξη μετρούμενων ρυθμών πυρηνοποίησης. Αυτή φαίνεται να είναι περίπου 8 μόρια οξέος προς 5 μόρια νερού (Zhang κ.ά., 2012). Όπως φαίνεται στην Εικόνα 16, ο εργαστηριακά εκτιμούμενος ρυθμός πυρηνοποίησης επιδεικνύει ισχυρή εξάρτηση από την τιμή συγκέντρωσης της αέριας φάσης του θεϊκού οξέος, σε συμφωνία μεν με την κλασσική θεωρία δυαδικής πυρηνοποίησης (Vehkamaki κ.ά., 2002, Yu, 2007), αλλά σε αντίθεση προς τα αποτελέσματα μετρήσεων πεδίου που δείχνουν ασθενή εξάρτηση του ρυθμού πυρηνοποίησης από την συγκέντρωση του οξέος (Weber κ.ά., 1996, Sihto κ.ά., 2006).

Φαίνεται ότι στα εργαστηριακά πειράματα εκτίμησης του φαινομένου της πυρηνοποίησης και του ρυθμού πυρηνοποίησης, σημαντικό ρόλο διαδραματίζει ο τρόπος με τον οποίο παράγονται τα μόρια του θειικού οξέος στην αέρια φάση. Αν αυτά δηλαδή προκύπτουν από εξάτμιση από την υγρή φάση, ή αν προέρχονται από χημικές αντιδράσεις του διοξειδίου του θείου (χημική ή φωτοχημική αντίδρασή του με ρίζες υδροξυλίου - hydroxyl radicals) (Berndt κ.ά., 2004 και 2006). Ανάλογα ισχύουν και για την τον τρόπο παραγωγής του θειικού οξέος που συμμετέχει στην πυρηνοποίηση (Berndt κ.ά., 2005). Έτσι αν αυτό προέρχεται απ’ ευθείας από πηγές, τότε ο ρυθμός πυρηνοποίησης συμφωνεί με τους πειραματικά ευρισκόμενους, σε αντίθεση με το θειικό οξύ που προέρχεται από χημική ή φωτοχημική οξείδωση του διοξειδίου του θείου, και το οποίο δίνει κατώφλι πυρηνοποίησης σε αρκετά χαμηλές συγκεντρώσεις της τάξης των 10^7 μόρια / cm^3, τιμή κοντά σε εκείνη του θειικού οξέος που τυπικά μετράται στην ατμόσφαιρα κατά τη διάρκεια του φαινομένου της πυρηνοποίησης.

Σε άλλες περιπτώσεις υποστηρίζεται ότι η πηγή προέλευσης των μορίων θειικού οξέος δεν αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την εκτίμηση του φαινομένου της δυαδικής πυρηνοποίησης (Berndt κ.ά., 2010, Brus κ.ά., 2011). Στις περιπτώσεις εκείνες που ο ρυθμός πυρηνοποίησης εξαρτάται από την πηγή προέλευσης του θειικού οξέος, οι Sipila κ.ά. (2010) υποστηρίζουν ότι το θειικό οξύ από μόνο του μπορεί να εξηγήσει

τον ρυθμό πυρηνοποίησης, χωρίς τη συμμετοχή της αμμωνίας ή οργανικών ειδών. Οι Sipila κ.ά., μέτρησαν υψηλές τιμές δυαδικής πυρηνοποίησης, με ρυθμό μεταξύ 1 και 2, υποδεικνύοντας κρίσιμο πυρήνα αποτελούμενο από 1 ή 2 μόρια θειικού οξέος. Παραμένει ωστόσο υπό διερεύνηση αν κάτι τέτοιο ισχύει και είναι θερμοδυναμικά εφικτό, στις πραγματικές ατμοσφαιρικές συνθήκες (Zhang, 2010), όπου και άλλα είδη, ανθρωπογενώς και φυσικώς παραγόμενα, δύνανται να συμμετέχουν στις ατμοσφαιρικές διεργασίες μικροκλίμακας. Τέτοιες χημικές ενώσεις είναι οι αμίνες και άλλες οργανικές ενώσεις, όπως τα οργανικά οξέα, ενώσεις που προέρχονται από την ατμοσφαιρική φωτοοξείδωση των αρωματικών ενώσεων και των μονοτερπενίων (σε μια συγκέντρωση της τάξης των $10^8 – 10^{10}$ μορίων ανά κυβικό εκατοστό) κτλ., μέσω του σχηματισμού εμβρύων με ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου ανάμεσα στα οργανικά μόρια και τα μόρια του θειικού οξέος (Kurtén κ.ά., 2008, Sipila κ.ά., 2010).

Ενδεχομένως τα νανοσωματίδια να παράγονται μέσω πυρηνοποίησης, σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις, όταν η συγκέντρωση του θειικού οξέος βρίσκεται σε πολύ υψηλά επίπεδα, μέσω ενός δυαδικού μηχανισμού πυρηνοποίησης, ενώ τα σωματίδια της τάξης των 3 nm να παράγονται σε πολύ χαμηλότερες τιμές συγκέντρωσης θειικού οξέος, ίσως μέσω ενός τριαδικού ή άλλου συστήματος πυρηνοποίησης. Για την πλήρη διερεύνηση ωστόσο των διεργασιών αυτών είναι απαραίτητη η χημική ανάλυση και ταυτοποίηση των χημικών ειδών που συμμετέχουν στο φαινόμενο στα πρώτα στάδια εξέλιξής του (Zhang κ.ά., 2012).

2.3.3 Τριφασικό σύστημα θειικού οξέος, νερού και αμμωνίας

Μελέτες σε ηπειρωτικές και θαλάσσιες περιοχές έχουν δείξει ότι οι ρυθμοί αύξησης της συγκέντρωσης του θειϊκού οξέος είναι κατά πολύ μικρότεροι των αντίστοιχων για την αύξηση μεγέθους των υπέρλεπτων σωματιδίων. Το γεγονός αυτό καθιστά πολύ πιθανή τη συμμετοχή στην πυρηνοποίηση και άλλων ειδών, όπως είναι η αμμωνία και οι οργανικές ενώσεις (Weber κ.ά., 1996). Εξάλλου, όπως έχει διαπιστωθεί, η μονομοριακή ομογενής πυρηνοποίηση μορίων, π.χ. ατμών νερού, είναι θερμοδυναμικά πολύ δύσκολο να πραγματοποιηθεί στην γήινη ατμόσφαιρα καθώς κάτι τέτοιο απαιτεί συνθήκες υπερκορεσμού που πολύ δύσκολα απαντώνται στην ατμόσφαιρα (Krämer κ.ά., 1999, Määttänen κ.ά., 2005). Περισσότερο πιθανοί φαίνεται να είναι

ετερομοριακοί μηχανισμοί πυρηνοποίησης, περισσοτέρων διαφορετικών χημικών ειδών.

Η αμμωνία αποτελεί ένα από τα συχνά απαντώμενα αέρια της κατώτερης τροπόσφαιρας. Παρουσιάζει συγκεντρώσεις 0,1 – 10 ppb στις ηπειρωτικές περιοχές και σε χαμηλό υψόμετρο και η αλληλεπίδρασή της με το θειικό οξύ της ατμόσφαιρας έχει ως αποτέλεσμα να μειώνει αισθητά την μερική πίεση του τελευταίου στην ατμόσφαιρα, μέσω του σχηματισμού θειικού αμμωνίου (ammonium sulfate) και δισουλφικών αλάτων (bisulfate salts) (Marti κ.ά., 1997), ενώ και στην ελεύθερη τροπόσφαιρα η παρουσία της δεν είναι αμελητέα (Ziereis και Arnold, 1986).

Θεωρητικές μελέτες έχουν δείξει ότι η αμμωνία σε χαμηλά επίπεδα συγκέντρωσης της τάξεως κάποιων ppt (parts per trillion) αυξάνει τον ρυθμό πυρηνοποίησης στο σύστημα θειικού οξέος - νερού, μέσω της σταθεροποίησης των κρίσιμων πυρήνων (εμβρύων) (Coffman και Hegg, 1995, Korhonen κ.ά., 1999, Lazaridis, 2001). Σε εργασίες που ασχολήθηκαν με το τριμερές αυτό σύστημα φάνηκε ότι ο μετρούμενος αριθμός αιωρούμενων σωματιδίων παραμένει σταθερός όταν ο λόγος ανάμιξης της αμμωνίας μεταβάλλεται από 0,7 – 4 ppm, εύρημα που συμφωνεί με την θεωρία πυρηνοποίησης τριμερούς συστήματος που προβλέπει ότι συγκέντρωση αμμωνίας πάνω από 100 ppt μειώνει την συμμετοχή της στις διεργασίες. Μάλιστα βρέθηκε ότι η τελευταία εξαρτάται και από τη συγκέντρωση του νερού, μειούμενο από 9 – 50, σε χαμηλές τιμές λόγου ανάμιξης για το νερό (περίπου 50 ppm) και σε τιμές από 2 – 4, για υψηλές τιμές λόγου ανάμιξης, πάνω από 1000 ppm (Kim κ.ά., 1998, Ball κ.ά., 1999). Να σημειωθεί ωστόσο ότι το τελευταίο εύρημα δεν είναι σύμφωνο με θεωρητικούς υπολογισμούς, βάση των οποίων προβλέπεται ότι ο ρυθμός πυρηνοποίησης στο τριμερές σύστημα είναι ανεξάρτητος της υγρασίας στο χώρο (Napari κ.ά., 2002).

Πιο συγκεκριμένα, σε πειράματα που έχουν γίνει παρουσία αμμωνίας, με αρχική συγκέντρωση θειικού οξέος 10^{10} - 10^{11} μόρια / κυβικό εκατοστόμετρο, βρέθηκε ότι η συγκέντρωση του οξέος στους πυρήνες-έμβρυα μειώνεται από 8 στα 5 μόρια για σχετική υγρασία 15 %, και από 12 στα 8 μόρια για υγρασία 5 % (Ball κ.ά., 1999). Ανάλογα συμπεράσματα έχουν προκύψει και σε άλλες παρόμοιες μελέτες (Benson κ.ά., 2009 και 2011), ακόμα και σε αρκετά χαμηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις

θειικού οξέος και αμμωνίας, της τάξεως των 10^6 – 10^7 μορίων ανά κυβικό εκατοστόμετρο και 0,08 – 20 ppb, αντίστοιχα. Σε αυτές βρέθηκε ότι η αναλογία μορίων των τριών χημικών ειδών στον κρίσιμο πυρήνα είναι 3 – 5 μόρια οξέος, 1 – 4 μόρια νερού και 1 μόριο αμμωνίας.

Ωστόσο σε άλλη πρόσφατη εργασία (Berndt κ.ά., 2010) δείχτηκε ότι η προσθήκη επιπλέον ποσότητας αμμωνίας στο τριμερές σύστημα, από $1{,}2x10^{11}$ μόρια/cm^3 σε $1{,}2x10^{12}$ μόρια/cm^3 αμμωνίας, ενισχύει τόσο το ρυθμό πυρηνοποίησης, όσο και το ρυθμό μεγέθυνσης των σωματιδίων. Η αύξηση μεγέθους ίσως εξηγείται από το γεγονός της μειωμένης τάσης εξάτμισης του θειικού οξέος από τα υπέρλεπτα σωματίδια που προκαλείται από τη σταθεροποίηση της αμμωνίας, καθώς η αντίδραση των σωματιδίων που περιέχουν θειικό οξύ από μόρια αμμωνίας, δεν είναι ικανή να προκαλέσει σημαντική και ορατή αύξηση μεγέθους (Zhang κ.ά., 2009).

Αν και εργαστηριακά πειράματα έχουν δείξει ότι η πυρηνοποίηση με την παρουσία της αμμωνίας επιταχύνεται σε επίπεδα παρόμοια με εκείνα του δυαδικού συστήματος, η κλίση του ρυθμού πυρηνοποίησης που υπολογίζεται πειραματικά, σε σχέση με το θειικό οξύ, παραμένει σημαντικά υψηλότερη από την τιμή 2, η οποία έχει βρεθεί από μετρήσεις πεδίου στην ατμόσφαιρα (Weber κ.ά., 1997, Guenther κ.ά., 1995). Επιπλέον, η συγκέντρωση του θειικού οξέος που έχει χρησιμοποιηθεί στις περισσότερες εργαστηριακές μελέτες είναι υψηλότερη από εκείνη που υπολογίζεται να είναι στην ατμόσφαιρα. Έτσι, είτε ο ρυθμός πυρηνοποίησης σε αρκετά χαμηλές συγκεντρώσεις θειικού οξέος επηρεάζεται με διαφορετικό τρόπο παρουσία αμμωνίας, είτε άλλα χημικά είδη και όχι η αμμωνία, ενδέχεται να συμμετέχουν στις διαδικασία ατμοσφαιρικής πυρηνοποίησης (Zhang κ.ά., 2012).

Επιπλέον, όσον αφορά άλλες ενώσεις του αζώτου, που συμμετέχουν στο φαινόμενο της πυρηνοποίησης, έχει βρεθεί ότι σημαντικές συγκεντρώσεις διμεθυλαμίνης (dimethylamine) μετρώνται στη χημική σύσταση των υπέρλεπτων σωματιδίων κατά τη διάρκεια εξέλιξης του φαινομένου (Smith κ.ά., 2008 και 2010, Makela κ.ά., 2001), πράγμα που ενδεχομένως υποδηλώνει την συμμετοχή των αλκυλ-αμινών στο σχηματισμό και μεγέθυνση των εμβρύων. Οι αμίνες, οργανικά παράγωγα της αμμωνίας, εκπέμπονται από ένα μεγάλο πλήθος πηγών, τόσο ανθρωπογενών, όσο και φυσικών (Ge κ.ά., 2011). Οι συγκεντρώσεις των αμινών στην ατμόσφαιρα αναμένεται

να κυμαίνονται σε χαμηλότερα επίπεδα από τις αντίστοιχες της αμμωνίας, πρόκειται για ενώσεις με ισχυρό βασικό χαρακτήρα, ενώ αναμένεται να σχηματίζουν περισσότερο σταθερές σύμπλοκες ενώσεις και άλατα με το θειικό οξύ, καθώς και με οργανικά οξέα (Kurtén κ.ά., 2008, Barsanti κ.ά., 2009, Loukonen κ.ά., 2010).

2.3.4 Σύστημα με τη συμμετοχή οξειδίων του ιωδίου

Το εν λόγω σύστημα πυρηνοποίησης φαίνεται να εμφανίζεται σε περιοχές με σημαντική παρουσία ενώσεων και κυρίως οξειδίων του ιωδίου. Τέτοιες περιοχές είναι οι θαλάσσιες και παραθαλάσσιες περιοχές (O'Dowd και Hoffmann, 2005). Υπάρχουν αναφορές για εμφάνιση του φαινομένου της πυρηνοποίησης σε περιοχές αυτές και μάλιστα κάποιες από αυτές κάνουν λόγο για ακραία υψηλές συγκεντρώσεις αιωρούμενων υπέρλεπτων σωματιδίων (O'Dowd κ.ά., 1999, O'Dowd, 2002).

Για παράδειγμα στην δυτική ακτή της Ιρλανδίας παρατηρήθηκε ότι η εμφάνιση ισχυρών φαινομένων πυρηνογένεσης συνοδεύεται πάντα από συνθήκες ασθενούς παλίρροιας και παρουσίας ηλιακού φωτός. Μελέτες χημικής σύστασης στα σωματίδια με EDX-TEM κατέδειξαν ότι τα οξείδια του ιωδίου κυριαρχούν στα σωματίδια διαμέτρου κάποιων νανομέτρων (Makela κ.ά., 2002). Εξάλλου, εργαστηριακά πειράματα, σχετικά με τη δυνατότητα πυρηνοποίησης των οξειδίων του ιωδίου (Hoffmann κ.ά., 2001), έδειξαν πως το διοξείδιο του ιωδίου, OIO, αποτελεί τον βασικό παράγοντα πυρηνοποίησης (nucleating agent). Το προτεινόμενο σχήμα χημικών αντιδράσεων (O'Dowd και Hoffmann, 2005, Jimenez κ.ά., 2003, Saunders και Plane, 2005), που ξεκινά από το δι-ιωδομεθάνιο (diiodomethane, CH_2I_2), ουσία που εκπέμπεται σε μεγάλες ποσότητες από μακροάλγη (macroalgea) της θάλασσας (McFiggans κ.ά., 2004), οδηγώντας στον σχηματισμό νέων σωματιδίων με τη συμμετοχή ενώσεων του ιωδίου έχει ως εξής:

$$CH_2I_2 + h\nu \rightarrow CH_2I + I$$
$$I + O_3 \rightarrow IO + O_2$$
$$IO + IO \rightarrow OIO + I$$
$$OIO + OIO \rightarrow I_2O_4 \text{ ή } [IO]^+[IO_3]^-$$
$$I_2O_4 + nOIO \rightarrow \textit{νέα σωματίδια}$$

2.3.5 Σύστημα με τη συμμετοχή οργανικών ενώσεων

Πρόσφατες μελέτες, ως επί το πλείστον σε δασικές εκτάσεις όπου η βιογενής παραγωγή τερπενίων και άλλων αρωματικών οργανικών ενώσεων είναι σημαντική, δείχνουν ότι ενώσεις όπως το πινονικό οξύ και τα πινένια, είναι πολύ πιθανό να κυριαρχούν στην χημική σύσταση των υπέρλεπτων σωματιδίων με διάμετρο μέχρι 10 nm, ενώ αντίθετα το θειικό αμμώνιο δε φαίνεται να καταλαμβάνει μία από τις κυρίαρχες συγκεντρώσεις στην κατανομή των χημικών ειδών (O'Dowd κ.ά., 2004, Kavouras κ.ά., 1999, Weber κ.ά., 1998).

Εξάλλου, πειράματα εντός θαλάμων, έδειξαν ότι η οξείδωση μονοτερπενίων (monoterpenes, $C_{10}H_{16}$) όπως είναι οι ενώσεις α-pinene, β-pinene, sabinene και limonene ή παράγωγά τους, όπως είναι το β-caryophyllene, οδηγεί στον σχηματισμό νέων σωματιδίων με πολύ γρήγορους ρυθμούς (Kanakidou κ.ά., 2005 και οι εκεί αναφορές). Η οξείδωση των τερπενίων φαίνεται να πραγματοποιείται μέσω διαφόρων χημικών μονοπατιών, με κυριότερα εκείνα της οξείδωσης μέσω ατμοσφαιρικών οξειδωτικών παραγόντων όπως είναι το όζον (O_3), οι ρίζες υδροξυλίου (OH*) και οι νιτρικές ρίζες (Calogirou κ.ά., 1999, Hoffmann κ.ά., 1997, Winterhalter κ.ά., 1999). Αποτέλεσμα των οξειδώσεων αυτών είναι η δημιουργία χημικών ενώσεων χαμηλής πτητικότητας, όπως είναι το *cis*-πινικό οξύ, ικανά να συμβάλλουν στην δημιουργία νέων σωματιδίων (Christoffersen κ.ά., 1998).

Εκτός όμως από τις βιογενώς εκπεμπόμενες πτητικές οργανικές ενώσεις, εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα και άλλες αρωματικές ενώσεις, όπως είναι το τολουένιο (toluene), το ξυλένιο (xylene) και το τρι-μεθυλβενζένιο (trimethylbenzene, TMB), τα οποία κατά κύριο ποσοστό προέρχονται από ανθρωπογενείς πηγές εκπομπής, όπως είναι για παράδειγμα τα εργοστάσια διύλισης πετρελαίου, τα πρατήρια βενζίνης κτλ. όπως και προηγουμένως με τα τερπένια, έτσι και οι ενώσεις αυτές φωτοοξειδώνονται στην ατμόσφαιρα, με αποτέλεσμα και πάλι τη δημιουργία νέων χαμηλής πτητικότητας ειδών, ικανών να συμμετάσχουν σε διαδικασίες πυρηνοποίησης ή συμπύκνωσης (Odum κ.ά., 1997, Kalberer κ.ά., 2004).

Κατά πόσο αυτά τα οργανικά χημικά είδη συνυπάρχουν στην διαδικασία πυρηνοποίησης με το θειικό οξύ, παραμένει ένα ερώτημα. Έτσι, ενώ υπάρχουν εργασίες που δείχνουν ότι είναι απαραίτητη η παρουσία του δυαδικού συστήματος θειικού οξέος και νερού, προκειμένου να εκκινήσει την διαδικασία πυρηνοποίησης, και εν συνεχεία τα οργανικά είδη θα συμπυκνωθούν στα σχηματισθέντα έμβρυα (Kulmala κ.ά., 2000), εν τούτοις υπάρχουν άλλες αναφορές που δείχνουν ότι είναι θερμοδυναμικά και χημικά δυνατό να επιτευχθεί πυρηνοποίηση με την παρουσία μονάχα οργανικών μορίων και απουσία ανόργανων χημικών ειδών, όπως είναι το θειικό οξύ (Bonn και Moortgat, 2003, Ziemann, 2002).

2.4 Που παρατηρούνται φαινόμενα πυρηνοποίησης – Συχνότητα εμφάνισης

Φαινόμενα πυρηνοποίησης έχουν παρατηρηθεί σε διαφορετικές περιοχές, ως προς τη χημική σύσταση του αέρα και τις μετεωρολογικές παραμέτρους που επικρατούν, την γεωμορφολογία και το υψόμετρο (Kulmala κ.ά., 2004, Curtius, 2006, Holmes, 2007). Έτσι στην βιβλιογραφία υπάρχουν αναφορές για εμφάνιση του φαινομένου σε δασικές (Pillai κ.ά., 2013, Held κ.ά., 2004, Kulmala κ.ά., 2001, Kavouras κ.ά., 1999, Makela κ.ά., 1997) και παραθαλάσσιες (Lee κ.ά., 2005, O'Dowd κ.ά., 2005, de Leeuw κ.ά., 2002, Ulevicius κ.ά., 2000, O'Dowd κ.ά., 1999, Weber κ.ά., 1998) περιοχές, σε αστικές (McMurry και Eisele, 2005, Stanier κ.ά., 2004) περιοχές ή περιοχές με έντονη ρύπανση (Weber κ.ά., 1999, Brock κ.ά., 2000 και 2002), ακόμα και στην ελεύθερη και άνω τροπόσφαιρα (de Reus κ.ά., 2000, Minikin κ.ά., 2003, Hermann κ.ά., 2003, Brock κ.ά., 1995, Twohy κ.ά., 2002, Wang κ.ά., 2000), καθώς και σε αλπικές περιοχές μεγάλου υψομέτρου (Weingartner κ.ά., 1999).

Το πλήθος εμφανίσεων του φαινομένου ανά έτος φαίνεται να κυμαίνεται από 10 έως 90 % των ημερών του έτους, με μία μέση χρονική διάρκεια του κάθε ενός από αυτά συνήθως κάποιες λίγες ώρες, δίχως να αποκλείονται και φαινόμενα μεγαλύτερης και από 8 ώρες διάρκειας. Από ότι φαίνεται η εμφάνιση φαινομένων πυρηνοποίησης απαιτεί την παρουσία ηλιακού φωτός, δίχως όμως η παρουσία του να αποτελεί πάντοτε απαραίτητη προϋπόθεση. Έτσι υπάρχουν κάποιες αναφορές στην βιβλιογραφία για περιπτώσεις φαινομένων πυρηνοποίησης κατά τη διάρκεια της

νύχτας ή φαινομένων που ξεκίνησαν την ημέρα και παρέμειναν σε εξέλιξη κατά τη διάρκεια της νύχτας που ακολούθησε (Kopanakis κ.ά., 2013, Kalivitis κ.ά., 2008, Wiedensohler κ.ά., 1997).

Η εμφάνιση του φαινομένου γίνεται αντιληπτή, από την απότομη αύξηση του πλήθους των υπέρλεπτων σωματιδίων, κάτω των 100 nm, και την γρήγορα αύξηση μεγέθους τους, μέσω συμπύκνωσης και συσσωμάτωσης, προς μεγαλύτερα και σταθερότερα αιωρούμενα σωματίδια. Επιπλέον αν και δε φαίνεται η προέλευση των αερίων μαζών να συσχετίζεται ισχυρά με την εμφάνιση του φαινομένου, θα πρέπει εν τούτοις να εξεταστεί εάν ο άνεμος συμβάλλει μεταφέροντας πρόδρομες αέριες ενώσεις στην εξεταζόμενη περιοχή (Zhang κ.ά., 2004).

Φαινόμενα πυρηνοποίησης, ενίοτε εξαιρετικά έντονα, όσον αφορά το πλήθος των σχηματιζόμενων πυρήνων, τον ρυθμό παραγωγής τους και την ταχύτητα αύξησης του μεγέθους τους, έχουν παρατηρηθεί και κατά μήκος ακτογραμμών. Για παράδειγμα στην δυτική ακτή της Ιρλανδίας έχει καταγραφεί, εν πολλοίς χωρίς ξεκάθαρη εικόνα για το αίτιο που προκαλεί σε τόσο έντονο βαθμό το φαινόμενο (O'Dowd κ.ά., 1999, 2002a και b, Makela κ.ά., 2002). Τα σχηματιζόμενα σωματίδια είναι σε θέση να μεταφερθούν δεκάδες χιλιόμετρα μακριά από την περιοχή σχηματισμού τους (O'Dowd κ.ά., 2002a). Κατά τη διάρκεια των φαινομένων αυτών ο συνολικά εκτιμώμενος ρυθμός δημιουργίας νέων σωματιδίων προβλέπεται να είναι τουλάχιστον της τάξης 10^5 – 10^6 νέα σωματίδια / cm^3 s, όταν η συγκέντρωση του θειικού οξέος υπερβαίνει την τιμή των $2x10^6$ μόρια ανά κυβικό εκατοστό.

Αλλά και σε άλλες παραθαλάσσιες περιοχές έχουν επίσης παρατηρηθεί τέτοια φαινόμενα. Μάλιστα σε μία νησιωτική περιοχή (Macquarie Island) όπου κατοικεί μεγάλος πληθυσμός πιγκουΐνων, που αποτελούν εκτός των άλλων και μια σοβαρή πηγή παραγωγής αμμωνίας, καταγράφηκαν οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σωματιδίων με αεροδυναμική διάμετρο της τάξης των 4 nm, που αποτελεί μια ισχυρή απόδειξη του πρόσφατου σχηματισμού νέων σωματιδίων (Weber κ.ά., 1996). Στην περίπτωση αυτή επιβεβαιώθηκε ότι τα νέα σωματίδια καθώς απομακρύνονται κατά τη φορά του ανέμου από το νησί αυξάνουν το μέγεθός τους.

Εξάλλου, σε βουνά με μεγάλο υψόμετρο έχουν επίσης καταγραφεί φαινόμενα σχηματισμού υπέρλεπτων σωματιδίων. Από τις εργασίες αυτές και τις μετρήσεις πεδίου έχουν προκύψει ενδιαφέροντα συμπεράσματα. Φαίνεται για παράδειγμα ότι ο ρυθμός σχηματισμού νέων σωματιδίων είναι πολύ μεγαλύτερος από εκείνον που θεωρητικά υπολογίζεται με βάση το μοντέλο του διμερούς συστήματος θειϊκού οξέος – νερού, ενώ ο ρυθμός αυτός έχει την τάση να μειώνεται στις περιπτώσεις που προϋπάρχουν αερολύματα με μεγάλη επιφάνεια στην περιοχή (Weber κ.ά., 1995, 1996 και 1997, Marti κ.ά., 1997).

Επιπλέον, φαινόμενα πυρηνοποίησης έχουν παρατηρηθεί στις παρυφές των νεφών αλλά και εντός αυτών στην άνω τροπόσφαιρα (Weber, 1996), με την τελευταία από αυτές τις διεργασίες να οδηγεί στην υγροποίηση των υδρατμών στα νέφη με τη δράση πυρήνων (CCN) (Μαμάσης και Κουτσογιάννης, 2002). Η υγροποίηση απαιτεί τη δημιουργία διεπιφάνειας μεταξύ της υγρής και της αέριας φάσης και άρα την ύπαρξη υγροσκοπικών πυρήνων. Η διεργασία έχει μεγαλύτερες ενεργειακές απαιτήσεις και πραγματοποιείται δυσκολότερα αν ο πυρήνας CCN μορίων νερού προέρχεται από ομογενή πυρηνοποίηση. Αντίθετα η διεργασία ευνοείται αν ο πυρήνας έχει διαφορετική προέλευση και την παράλληλη συμμετοχή άλλων χημικών ενώσεων ή ειδών όπως σκόνη, προϊόντα καύσης, κρυστάλλους αλάτων (ετερογενής πυρηνοποίηση). Περιφερειακές (outflow) θέσεις των συννέφων κατακόρυφης ανάπτυξης (convective clouds) ενδέχεται επίσης να αποτελούν περιοχές σχηματισμού νέων αερολυμάτων, εμπλουτίζοντας την άνω τροπόσφαιρα με ένα μεγάλο πλήθος μικρών σωματιδίων (Ekman κ.ά., 2004, Määttänen κ.ά., 2005). Το μέγεθος των σωματιδίων φαίνεται να διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στην κατάληξη (fate) αυτών εντός των συννέφων. Έτσι τα σωματίδια μέχρι 10 nm φαίνεται να έχουν πολύ μικρό χρόνο ζωής εξαιτίας φαινομένων συσσωμάτωσης, ενώ ένα σημαντικό ποσοστό των μεγαλύτερων υπέρλεπτων σωματιδίων, με διάμετρο από 10 μέχρι 100 nm, φαίνεται να μεταβαίνουν ψηλότερα, στην ελεύθερη τροπόσφαιρα.

Η περιοχή της ζώνης της ελεύθερης και άνω τροπόσφαιρας παρουσιάζει ενδιαφέρον καθώς οι συνθήκες που επικρατούν εκεί, με κύριο χαρακτηριστικό αυτών των πολύ χαμηλών θερμοκρασιών, καθώς και τα υψηλά επίπεδα πρόδρομων ενώσεων (precursor) στην αέρια φάση, που οδηγούνται εκεί με τις ανοδικές κινήσεις του αέρα (convection), παρέχουν ιδανικές συνθήκες για την εκδήλωση φαινομένων

πυρηνοποίησης (Rose κ.ά., 2014). Είναι πολύ σημαντική η γνώση τέτοιων φαινομένων στην περιοχή αυτή, καθώς τα νεοσχηματισθέντα σωματίδια, αμέσως μετά, αυξάνουν το μέγεθός τους και είναι σε θέση να συμμετάσχουν σε ατμοσφαιρικές χημικές αντιδράσεις, στον σχηματισμό νεφών, καθώς επίσης να συμβάλλουν στο ισοζύγιο εισερχόμενης – εξερχόμενης ηλιακής ακτινοβολίας από την ατμόσφαιρα της Γης (Crutzen, 2006). Αν και οι συνθήκες αυτές συναντώνται πιο συχνά στην άνω τροπόσφαιρα των τροπικών ζωνών (Clarke κ.ά., 1999), εν τούτοις τέτοια φαινόμενα είναι δυνατόν να συμβούν και πάνω από περιοχές με μέσα γεωγραφικά πλάτη όπως για παράδειγμα είναι η περιοχή της ανατολικής Μεσογείου. Εντός της τροπόπαυσης, της ζώνης μεταξύ τροπόσφαιρας και στρατόσφαιρας, επίσης υπάρχουν αναφορές για την εμφάνιση του φαινομένου (Hermann κ.ά., 2003, Lee κ.ά., 2003).

2.5 Μοντέλα και εργαστηριακές δοκιμές που προσομοιάζουν το φαινόμενο της πυρηνοποίησης – Θεωρητικός υπολογισμός της πραγματικής τιμής του ρυθμού πυρηνοποίησης από πειραματικές μετρήσεις

Εν γένει, όπως σημειώθηκε και προηγουμένως, είναι πολύ δύσκολο να προσεγγίσουμε τα πραγματικά ατμοσφαιρικά φαινόμενα, ιδιαιτέρως εκείνα που συμβαίνουν εντός του οριακού στρώματος και τα οποία συνήθως παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον, τόσο με πειραματικό όσο και με θεωρητικό τρόπο. Σε πολλές περιπτώσεις τα συμπεράσματα των υπολογιστικών μοντέλων και των μετρήσεων πεδίου ταυτίζονται, σε αρκετές άλλες όμως οι διαφορές ακόμα είναι σημαντικές. Πλήθος υπολογιστικών προσεγγίσεων και εργαστηριακών δοκιμών, έχουν καταλήξει στα ίδια βασικά συμπεράσματα με τις πειραματικές μετρήσεις πεδίου, όπως για παράδειγμα για την καθοριστική συμμετοχή του θειικού οξέος στις διαδικασίες πυρηνογένεσης. Πειράματα που έχουν γίνει σε θαλάμους προσομοίωσης, έχουν δώσει αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα. Ωστόσο οι παραδοχές και προσεγγίσεις που γίνονται κατά τη διάρκεια αυτών των πειραμάτων σε εργαστηριακή κλίμακα, δε μας επιτρέπει να είμαστε σίγουροι για την πραγματική αξία των δοκιμών αυτών.

Οι πρώτες εργαστηριακές μετρήσεις για το δυαδικό σύστημα θειικού οξέος και νερού, πριν 35 χρόνια περίπου, πραγματοποιήθηκαν σε θαλάμους διαστολής (expansion

chambers) (Reiss κ.ά., 1976, Schelling και Reiss, 1981), σε θάλαμο θερμικής διάχυσης (thermal diffusion chamber) (Mirabel και Clavelin, 1978), καθώς επίσης και σε θαλάμους τυρβώδους ανάμειξης (turbulent mixing chambers) (Wyslouzil κ.ά., 1991, Viisanen κ.ά., 1997). Στις πρώτες αυτές προσπάθειες εκτίμησης του φαινομένου η συγκέντρωση της αέριας φάσης του θειικού οξέος, που προέρχονταν από εξάτμιση από υγρά διαλύματα, λαμβάνονταν με τη βοήθεια θεωρητικών θερμοδυναμικών εργαλείων και διάφορων παραδοχών και υποθέσεων, παρά από πειραματικές μετρήσεις (Zhang κ.ά., 2012). Σε θαλάμους νέφους (smog chambers) έχουν γίνει πειράματα και μετρήσεις, όπου εισάγονται αρχικά οξειδωτικά που συναντώνται στην γήινη ατμόσφαιρα και που στο μεγαλύτερό τους μέρος προέρχονται από ανθρωπογενείς εκπομπές, όπως είναι οι ρίζες υδροξυλίου, τα οξείδια του αζώτου και του θείου ή άλλες ενώσεις που προέρχονται από βιογενείς εκπομπές, όπως είναι το α-πινένιο (a-pinene), το ισοπρένιο (isoprene) και το λιμονένιο (d-limonene). Επίσης οι συνθήκες στις οποίες γίνονται τα πειράματα προσεγγίζουν τόσο τις ημερήσιες, όσο και τις νυκτερινές συνθήκες, καθώς το φαινόμενο στην γήινη ατμόσφαιρα παρατηρείται καθ' όλη τη διάρκεια του 24-ώρου όπως προαναφέρθηκε, χωρίς κάποιον περιορισμό.

Τα θεωρητικά μοντέλα από την άλλη μεριά, έχουν καταφέρει τα τελευταία χρόνια να προσεγγίσουν αρκετά ικανοποιητικά το φαινόμενο της πυρηνοποίησης, για ένα μεγάλο εύρος πρόδρομων αερίων ενώσεων, θερμοκρασιών και συνθηκών κορεσμού. Ωστόσο και πάλι, θεωρητικές υποθέσεις συνεισφέρουν σημαντικά στις ασυμφωνίες μεταξύ των αποτελεσμάτων των μοντέλων και των αντίστοιχων πειραματικών ευρημάτων (Zhang κ.ά., 2012). Ακόμα και η κλασική θεωρία της πυρηνοποίησης, με τις όποιες αδυναμίες της που αναφέρθηκαν εν τάχει προηγουμένως, αδυνατεί να συμφωνήσει ακόμα και στην τάξη μεγέθους των αποτελεσμάτων (Hung κ.ά., 1989, Rubek κ.ά., 1996). Οι διαφορές αυτές μεταξύ των θεωρητικώς υπολογισμένων και πειραματικά μετρημένων τιμών μπορούν να ξεπεράσουν τις 5 τάξεις μεγέθους (Strey κ.ά., 1986, Hameri και Kulmala, 1996, Mikheev κ.ά., 2000), με την διαφοροποίηση να επιτείνεται ιδιαίτερα όταν στις δοκιμές μεταβάλλεται σημαντικά το εύρος των θερμοκρασιών. Επίσης σχετικά με χημική σύσταση και το μέγεθος των κρίσιμων πυρήνων, έχουν προταθεί διάφορες θεωρητικές μεθοδολογίες που στόχο έχουν να διερευνήσουν τις ιδιότητες των ατμοσφαιρικών αυτών συσσωματωμάτων σε μοριακό επίπεδο, αποτελούμενα από κάποιες δεκάδες ή εκατοντάδες μόρια. Οι θεωρητικές αυτές προσεγγίσεις, περιλαμβάνουν στοιχεία κβαντομηχανικής χημείας, μοριακής δυναμικής (molecular

dynamics, MD), σε συνδυασμό με μία από τις μοριακές μεθόδους μοντελοποίησης Monte Carlo (MC method) (Frenkel και Smit, 2001, Binder και Heermann, 2002, Hammond κ.ά., 1994).

Όπως είδαμε και στο κεφάλαιο της κλασικής θεωρίας της πυρηνοποίησης, υπάρχουν αρκετές βελτιώσεις τελευταία σχετικά με την CNT, κάποιες από τις οποίες λαμβάνουν υπόψη την κινητική των μορίων που λαμβάνουν μέρος στο σχηματισμό του πρώτου σταθερού πυρήνα. Σε αυτά τα μοντέλα κινητικής (McMurry, 1983, Kuang κ.ά., 2008), θεωρείται ότι ο κρίσιμος πυρήνας σχηματίζεται μέσω διμοριακών συγκρούσεων, μεταξύ μορίων θειϊκού οξέος και άλλων εμβρύων που περιέχουν μόρια θειικού οξέος στο πλέγμα τους. Επίσης θεωρείται ότι είναι αμελητέα η εξάτμιση από την επιφάνεια των σχηματιζόμενων εμβρύων και ο ρυθμός πυρηνοποίησης είναι ανάλογος προς το τετράγωνο της συγκέντρωσης του θειικού οξέος, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$J = k\,[H_2SO_4]^P, \text{ όπου } P = 2 \qquad (18)$$

Η παραδοχή αμελητέας εξάτμισης μορίων από τον σχηματιζόμενο πυρήνα, εμπεριέχει μεγάλη διαφοροποίηση σε σχέση με την πραγματική κατάσταση του συστήματος και επομένως καλό θα ήταν να ποσοτικοποιείται ο παράγοντας αυτός (Kulmala, 2010). Εναλλακτικά, το φαινόμενο μπορεί να αναπαρασταθεί με μία διαδικασία δύο βημάτων (two-step process), αποτελούμενη από το πρώτο στάδιο που είναι ο σχηματισμός θερμοδυναμικά σταθερών, ουδέτερων ή φορτισμένων (Yu κ.ά., 2008, Yu, 2010), πυρήνων, ακολουθούμενος από τη μεγέθυνσή τους προς ορατά και προσεγγίσιμα μεγέθη σωματιδίων (Kulmala κ.ά., 2000 και 2006). Σύμφωνα με την τελευταία αυτή προσέγγιση, ο ρυθμός πυρηνοποίησης είναι ευθέως ανάλογος της συγκέντρωσης θειικού οξέος, επομένως το P στην προηγούμενη εξίσωση παίρνει την τιμή 1 (P=1). Ένα μεγάλο ακόμα πλήθος μελετών μοντελοποίησης έχουν δημοσιευθεί τα τελευταία χρόνια, στην προσπάθεια να εξηγηθεί επαρκώς τόσο ο μηχανισμός πυρηνοποίησης (Paasonen κ.ά., 2010, Pirjola κ.ά., 2005, Wang και Penner, 2009, Makkonen κ.ά., 2009, Spracklen κ.ά., 2010), όσο και εκείνος της μεγέθυνσης των κρίσιμων πυρήνων προς μεγαλύτερα σωματίδια (Berndt κ.ά., 2010, Kroll και Seinfeld, 2008, Sgro και de la Mora, 2004, Zhang και Wexler, 2002).

Πέρα όμως από τις αδυναμίες προσέγγισης του φαινομένου με εργαστηριακά πειράματα και μοντέλα προσομοίωσης, όσον αφορά τα χημικά είδη που συμμετέχουν στο φαινόμενο της πυρηνοποίησης, τη συμμετοχή του κάθε ενός από αυτά και τις συνθήκες που ενεργοποιείται το φαινόμενο, υπάρχει ένα ακόμα στοιχείο που χρήζει βελτίωσης. Αυτό είναι το κομμάτι που ασχολείται με την εύρεση του ρυθμού πυρηνοποίησης J και του ρυθμού μεγέθυνσης GR. Οι δύο αυτοί ρυθμοί που υπολογίζονται, είναι φαινόμενοι ρυθμοί (apparent rate) και όχι πραγματικοί (actual rate). Πράγματι, οι βέλτιστες υπάρχουσες οργανολογίες μέτρησης υπέρλεπτων σωματιδίων είναι σε θέση να ανιχνεύσουν και να καταμετρήσουν σωματίδια της τάξης μεγέθους των 1,5 – 3 nm. Ωστόσο, ως γνωστόν, οι κρίσιμοι πυρήνες σχηματίζονται σε μικρότερα μεγέθη, περίπου στο 1 nm. Επομένως, θα πρέπει να βρούμε έναν τρόπο να υπολογίσουμε τις πραγματικές τιμές J και GR στην κρίσιμη διάμετρο D_p^*, από τις αντίστοιχες τιμές στην μεγαλύτερο διάμετρο D_p. Και πάλι όμως είμαστε αναγκασμένοι να κάνουμε εκ νέου νέες παραδοχές. Αυτές είναι ότι: (1) ο μόνος σημαντικός παράγοντας απομάκρυνσης των πυρήνων είναι η συσσωμάτωσή τους με προϋπάρχοντα μεγαλύτερα σωματίδια, (2) οι πυρήνες μεγεθύνονται λόγω συμπύκνωσης με σταθερό ρυθμό και (3) το πλήθος των προϋπαρχόντων μεγαλύτερων σωματιδίων παραμένει αμετάβλητο (Kerminen και Kulmala, 2002). Λαμβάνοντας υπόψη τον ρυθμό συμπύκνωσης (condensation growth rate, GR) και τον ρυθμό απομάκρυνσης (condensation sink, CS), οι δύο ρυθμοί πυρηνοποίησης J_{Dp} και J^* στην μετρούμενη και την κρίσιμη διάμετρο, αντίστοιχα, συσχετίζονται με την ακόλουθη εξίσωση (Kulmala κ.ά., 2006, Kerminen και Kulmala, 2002):

$$J_{Dp} = J^* [0.23 (1/D_p - 1/D_p^*) (CS / GR)] \qquad (19)$$

Αν θεωρήσουμε ότι $D_p = 3$ nm και $D_p^* = 1$ nm τότε η προηγούμενη εξίσωση γίνεται:

$$J_3 = J_1 (-0.153 CS / GR) \qquad (20)$$

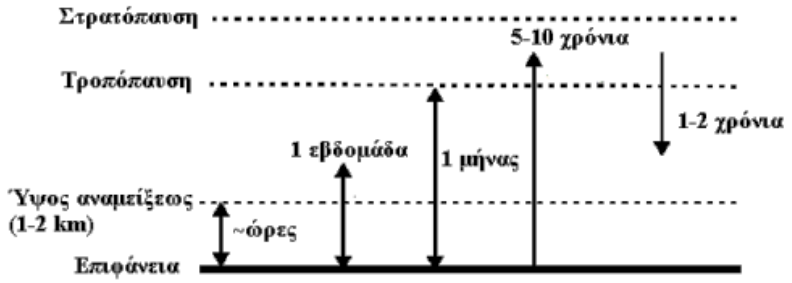
που δίνει την πραγματική τιμή του ρυθμού πυρηνοποίησης στη διάμετρο των δημιουργούμενων κρίσιμων πυρήνων. Η τελευταία εξίσωση, συνδυαζόμενη με την εξίσωση (18), μπορεί να μας δώσει την πραγματική τιμή του εκθέτη P, ο οποίος δηλώνει το πλήθος των μορίων θειικού οξέος που συμμετέχουν στον σχηματισμό

κρίσιμων πυρήνων. Με τη γνώση του P, θα είμαστε σε θέση να εκτιμηθεί περισσότερο αξιόπιστα ο μηχανισμός με τον οποίο εξελίσσεται το φαινόμενο της πυρηνοποίησης.

3° ΚΕΦΑΛΑΙΟ – ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

3.1 Μετεωρολογία και σωματίδια στην περιοχή της ανατολικής Μεσογείου

Το κατώτερο τμήμα της ατμόσφαιρας, η τροπόσφαιρα, και ιδιαίτερα η ζώνη που εκτείνεται συνήθως μέχρι ένα ύψος από 500 έως 2000 μέτρα από την επιφάνεια του εδάφους, αποτελεί το σπουδαιότερο μέρος της, καθώς σε αυτήν επικρατούν οι τυρβώδεις κινήσεις των αερίων μαζών, η εκπομπή και μεταφορά των ανθρωπογενών αέριων και σωματιδιακών ρύπων, οι εκρήξεις των ηφαιστείων και πλήθος άλλων φυσικών φαινομένων, ενώ οι φωτοχημικές φυσικοχημικές διεργασίες εντός της ζώνης αυτής ευνοούνται και εξελίσσονται σε ευρεία κλίμακα. Επιπλέον, η βαθμίδα θερμοκρασίας και η μεταβολή της διεύθυνσης και της ταχύτητας του ανέμου είναι συνεχής. Μεταξύ του οριακού στρώματος και της ελεύθερης τροπόσφαιρας, στην οποία η επίδραση του ανάγλυφου της Γης είναι μικρή σε ότι αφορά την ταχύτητα του ανέμου, κάνει την εμφάνισή του το στρώμα θερμοκρασιακής αναστροφής το οποίο περιορίζει δραστικά την κατακόρυφη μεταφορά των αερίων μαζών, κι ως εκ τούτου και της διασποράς των ρύπων. Στην Εικόνα 17 φαίνονται οι βασικές ατμοσφαιρικές ζώνες πλησίον της επιφάνειας του πλανήτη και η χρονική διάρκεια κατακόρυφης μεταφοράς των ρύπων εντός αυτών. Όπως βλέπουμε ο χρόνος αυτός κυμαίνεται από κάποιες ώρες έως 10 χρόνια, για ρύπους που καταλήγουν στην στρατόσφαιρα.



Εικόνα 17 Χαρακτηριστικές χρονικές κλίμακες ατμοσφαιρικής διασποράς, για την κατακόρυφη μεταφορά ρύπων, όπου επικρατεί η τυρβώδης διάχυση, στις δύο πρώτες ατμοσφαιρικές στοιβάδες της Γης (τροπόσφαιρα, στρατόσφαιρα).

Όσον αφορά την εξεταζόμενη περιοχή της ανατολικής Μεσογείου έχει δειχτεί, τόσο από μετρήσεις πεδίου (Ichoku κ.ά., 1999, Andreae κ.ά., 2002), όσο και από εκτιμήσεις μοντέλων προσομοίωσης (Charlson κ.ά., 1991), ότι η δυναμική και το ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας στην περιοχή επηρεάζεται από την παρουσία αερολυμάτων, προερχόμενα κυρίως από την θάλασσα (θαλάσσια αερολύματα), την έρημο της Σαχάρας (σκόνη εδάφους) και τις βιομηχανικές περιοχές της δυτικής Ευρώπης (μεταφορά αερολυμάτων μέσω της αέριας κυκλοφορίας) (Bardouki κ.ά., 2003, Mihalopoulos κ.ά., 1997, Moulin κ.ά., 1997a και b, Kubilay κ.ά., 2000, Ganor και Mamane, 1982).

3.2 Χημική σύσταση υπέρλεπτων αιωρούμενων σωματιδίων

Η αναγνώριση και ταυτοποίηση των αέριων πρόδρομων ενώσεων που είναι υπεύθυνες για την πυρηνοποίηση και ανάπτυξη των ατμοσφαιρικών υπέρλεπτων σωματιδίων, απαιτεί την λεπτομερή ανάλυση της χημικής σύστασης των τελευταίων. Συνδυαστικές μέθοδοι που κάνουν χρήση της συγκέντρωσης του αριθμού των σωματιδίων, της κατανομής μεγέθους και της χημικής σύστασης των υπέρλεπτων σωματιδίων αποτελούν βασικές προσεγγιστικές μεθόδους για την κατανόηση των βασικών μηχανισμών σχηματισμού νέων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα.

Εξαιτίας της απειροελάχιστης μάζας που έχουν τα υπέρλεπτα σωματίδια (της τάξης των 10^{-19} g για ένα σωματίδιο διαμέτρου 5 nm), οι περισσότερες μελέτες επάνω στην χημική σύστασή τους είναι έμμεσες, μέσω πρότυπων αναλυτικών τεχνικών, με τη συλλογή αξιόλογης ποσότητας μάζας επάνω σε φίλτρο που θα τοποθετηθεί σε κάποιον δειγματολήπτη πρόσκρουσης (cascade impactor) (Zhang κ.ά., 2012). Ωστόσο οι μέθοδοι αυτές παρουσιάζουν ορισμένα μειονεκτήματα που έχουν να κάνουν κυρίως με τη χαμηλή χρονική ανάλυσή τους, καθώς όπως αναφέρθηκε χρειάζεται ορισμένο χρονικό διάστημα για να συλλεχθεί συγκεκριμένη απαιτούμενη ποσότητα αιωρούμενης σκόνης. Και το διάστημα αυτό πολλές φορές είναι μεγαλύτερο του χρονικού εύρους εξέλιξης του φαινομένου σχηματισμού και μεγέθυνσης των υπέρλεπτων σωματιδίων. Εξάλλου πάνω στο φίλτρο κατά την δειγματοληψία και μετά από αυτή, είναι δυνατόν να λάβουν χώρα φυσικές και χημικές διεργασίες οι οποίες μπορούν να οδηγήσουν σε θετικές ή αρνητικές αποκλίσεις την τελική μέτρηση. Οι

αποκλίσεις αυτές οφείλονται τόσο στην προσρόφηση αερίων ενώσεων (διοξείδιο του θείου, νιτρικά οξείδια, υδρατμοί και οργανικές ενώσεις), που οδηγεί σε θετική απόκλιση, όσο και στην αεριοποίηση σωματιδίων που οδηγεί σε αρνητική απόκλιση, ενώ οι χημικές αντιδράσεις στην επιφάνεια του φίλτρου μπορούν να τροποποιήσουν την χημική σύσταση του αερολύματος και τη μάζα του.

Η ποσότητα του νερού (λόγω της προσρόφησης υδρατμών επάνω σε διαλυτοποιήσιμα σωματίδια) είναι πολύ σημαντική όταν η υγρασία υπερβεί το 70 %. Επίσης, όσο ο χρόνος δειγματοληψίας αυξάνει τόσο μειώνεται ο αριθμός προσρόφησης διότι οι ενώσεις αυτές ισορροπούν με τα δεσμευμένα σωματίδια και το φίλτρο θεωρείται κορεσμένο. Η σύσταση των αερίων ενώσεων και των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα, επιδρά ισχυρά στην διαδικασία αυτή.

Ωστόσο υπάρχουν τεχνικές που αναπτύχθηκαν τα προηγούμενα χρόνια με σκοπό να διερευνήσουν την χημική σύσταση των αερολυμάτων σε πραγματικό (online) ή σχεδόν πραγματικό χρόνο (semi-online) και οι οποίες έχουν να κάνουν κύρια με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας μάζας (mass spectrometry) (Zhang κ.ά., 2012). Το υπό μελέτη σωματίδιο εισέρχεται σε χώρο υψηλού κενού μέσω εισόδου αεροδυναμικών φακών με αποτέλεσμα αυτό να εξατμιστεί και να ιονιστεί μέσω ακτίνας laser (Pratt κ.ά., 2009, Gard κ.ά., 1997, Murphy και Thomson, 1995, Zelenyuk και Imre, 2005, Murphy, 2007, Canagaratna κ.ά., 2007). Εξαιτίας του μικρού μεγέθους του σωματιδίου και του περιορισμένου χρόνου αλληλεπίδρασης, οι τεχνικές αυτές οδηγούν συχνά στον θρυμματισμό των μορίων των ενώσεων στο σωματίδιο, συχνά σε ατομικά ιόντα. Ένας σημαντικός περιορισμός στις μεθόδους αυτές είναι ότι διερευνά σωματίδια με διάμετρο από 50 nm περίπου και πάνω, τα οποία περιέχουν ένα μεγάλο πλήθος ενώσεων, ενώ οι κρίσιμοι πυρήνες (critical nucleus) περιέχουν μόλις κάποιες δεκάδες ή και λιγότερα μόρια και σε κλίμακα μεγέθους αρκετά χαμηλότερη από αυτήν.

Οι πλέον πρόσφατες τεχνολογικές ανακαλύψεις στην μέτρηση της χημικής σύστασης των σωματιδίων είναι η φασματομετρία μάζας χημικού ιονισμού θερμικής εκρόφησης (thermal desorption chemical ionization mass spectrometer – TDCIMS) (Wang κ.ά., 2010, Smith κ.ά., 2004, Held κ.ά., 2009) και η φασματομετρία μάζας νάνο-σωματιδίων (nano aerosol mass spectrometer – NAMS) (Johnston κ.ά., 2006, Zordan κ.ά., 2010). Και οι δύο αυτές μέθοδοι έχουν την ικανότητα ταυτοποίησης χημικών ειδών σε

σωματίδια με διάμετρο της τάξης των 4-7 nm. Στην πρώτη από αυτές, τα σωματίδια διέρχονται ενός μονοπολικού φορτιστή σωματιδίων (unipolar particle charger), διαχωρίζονται κατά μέγεθος με έναν DMA και συλλέγονται μέσω ηλεκτροστατικής εναπόθεσης επάνω σε ένα μεταλλικό σύρμα. Αφού συλλεχθεί ικανοποιητική μάζα σωματιδίων, το δείγμα εξατμίζεται και αναλύεται με έναν CIMS σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης. Με αυτές τις τεχνικές έχει διαπιστωθεί πειραματικά ότι, κατά το φαινόμενο της πυρηνοποίησης σε σωματίδια διαμέτρου κάτω των 20 nm, ανευρίσκονται ενώσεις ή χημικά είδη, όπως το θειικό αμμώνιο (Smith κ.ά., 2005), οργανικές ενώσεις (Smith κ.ά., 2008), αμινοκαρβοξυλικά άλατα, καρβοξυλικά ανιόντα και κατιόντα αλκυλαμινίου (Smith κ.ά., 2010).

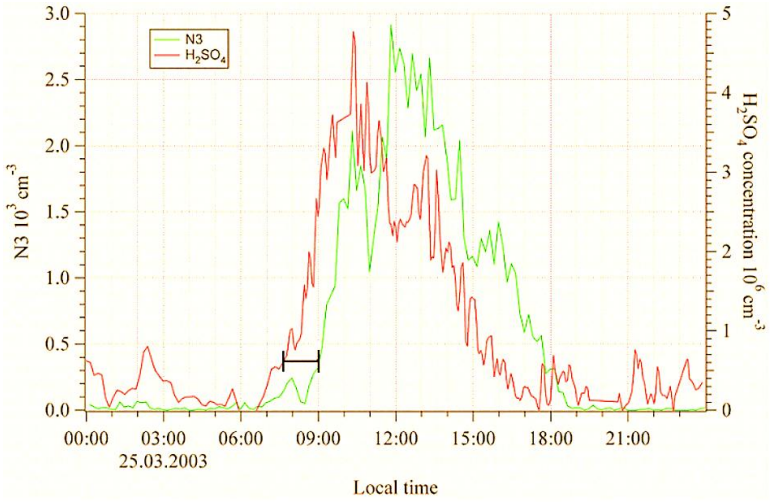
Εμμέσως, μπορούμε να προσδιορίσουμε εν μέρει την χημική σύσταση των υπέρλεπτων σωματιδίων με τη βοήθεια διαφόρων παραμέτρων, όπως είναι ο ρυθμός πυρηνοποίησης (nucleation rate), ο ρυθμός μεγέθυνσης των νέων σωματιδίων (growth rate), η διαλυτότητα (solubility), η υγροσκοπικότητα (hygroscopicity) (Ulevicius κ.ά., 2000) και η πτητικότητά τους (volatility). Για παράδειγμα, με μετρήσεις του ρυθμού μεγέθυνσης έχει δειχτεί ότι υπάρχει ετήσια μεταβολή, με μέγιστο κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού και ελάχιστο τον χειμώνα, πράγμα που δείχνει ότι υπάρχει συσχέτιση μεταξύ της φωτοχημείας στην ατμόσφαιρα και της ανάπτυξης των νανοσωματιδίων, που μπορεί να οφείλεται για παράδειγμα στην συνεισφορά οργανικών ατμών από βιογενείς πηγές (Hirsikko κ.ά., 2005). Επιπλέον, με βάση την διαφορετική διαλυτότητα στην κανονική οκτανολή, έχει δειχτεί ότι τα νεοφανή σωματίδια συμπεριφέρονται παρόμοια με οργανικά είδη (όπως το πινικό ή το cis-πινονικό οξύ), παρά σαν ηλεκτρολύτες (θειϊκό οξύ, θειϊκό αμμώνιο κτλ.) (Marti κ.ά., 1996, O'Dowd κ.ά., 2002). Κατά ανάλογο τρόπο, και η υγροσκοπικότητα μπορεί να μας οδηγήσει σε συμπεράσματα σχετικά με τη χημική σύσταση των ειδών του φαινομένου. Έχει δειχτεί ότι τα νεοφανή σωματίδια έχουν πολύ χαμηλό βαθμό υγροσκοπικότητας (Riipinen κ.ά., 2009), ενώ περιέχουν σε σημαντικό ποσοστό οργανικά είδη (Asmi κ.ά., 2010).

Σε γενικές γραμμές, παραμένει εν πολλοίς άγνωστο ποια χημικά είδη και σε ποιό στάδιο και βαθμό συμμετέχουν στο σχηματισμό νέων σωματιδίων. Επιπρόσθετα, τίθεται εν αμφιβόλω ο κυρίαρχος ρόλος των ενώσεων ιωδίου ή των χημικών παραγώγων οργανικών αλογονούχων ενώσεων στον μονομερή σχηματισμό σωματιδίων, όπως επίσης και το εάν το τριμερές (ternary) σύστημα θειϊκού οξέος –

αμμωνίας – νερού σχηματίζει αρχικά σταθερούς πυρήνες οι οποίοι στη συνέχεια μεγεθύνονται μέσω της συμπύκνωσης ενώσεων ιωδίου (iodine species) στην επιφάνεια των πυρήνων.

Χωρίς αμφιβολία ωστόσο τα θειϊκά χημικά είδη (σε αντίθεση με τα αμμωνιακά, οργανικά και νιτρικά), φαίνεται να ανήκουν στα πρώτα από τα χημικά μόρια της ατμόσφαιρας που συμμετέχουν ενεργητικά στον σχηματισμό και στην αύξηση του μεγέθους των υπέρλεπτων σωματιδίων με αεροδυναμική διάμετρο μέχρι 60 nm. Η χαρακτηριστική αυτή επίδραση του θειικού οξέος φαίνεται σχηματικά στην Εικόνα 18. Για το θειικό οξύ, που αναγνωρίζεται έτσι ως ένα από τα πιο σημαντικά συστατικά - ίσως το σημαντικότερο - που δρουν κατά τη διάρκεια του φαινομένου της πυρηνοποίησης, είναι λογικό συχνά να μετρώνται οι συγκεντρώσεις του τόσο στην αέρια, όσο και στην σωματιδιακή φάση (Makela κ.ά., 2001, Weber κ.ά., 1997).

Εξάλλου, η αύξηση μεγέθους σωματιδίων που προκαλείται από τα μόρια θειικού οξέος φαίνεται να γίνεται με μεγαλύτερο ρυθμό σε σχέση με αυτήν που προκαλούν άλλα χημικά είδη (Fiedler κ.ά., 2005). Υπολογίζεται για παράδειγμα, ότι η μεγέθυνση των αμμωνιακών λαμβάνει χώρα 10 έως 40 λεπτά αργότερα σε σχέση με τα θειϊκά (Zhang κ.ά. 2004a). Το γεγονός αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι στην έναρξη του φαινομένου της πυρηνοποίησης αναμένονται τα υπέρλεπτα σωματίδια να παρουσιάζουν περισσότερο όξινο pH σε σχέση με τα επόμενα στάδια του φαινομένου. Από την άλλη, τα νιτρικά φαίνεται να μην συμμετέχουν σημαντικά στη χημική σύσταση των υπέρλεπτων σωματιδίων και επομένως η συνεισφορά τους στην αύξηση του μεγέθους των νέων σωματιδίων είναι ελάχιστη, ενώ τα οργανικά παρουσιάζουν αξιοσημείωτη αύξηση του μεγέθους τους μετά τις 11 το πρωί οπότε και η φωτοχημική δραστηριότητα στην ατμόσφαιρα γίνεται περισσότερο έντονη, ιδιαιτέρως όσον αφορά αστικές περιοχές. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την παράλληλη αύξηση των υπέρλεπτων σωματιδίων που δίνουν μοριακό θραύσμα m/z 44 χαρακτηριστικό των οξυγονωμένων οργανικών ενώσεων, υποδεικνύουν ότι ο δευτερογενής σχηματισμός οργανικών ειδών συνεισφέρει σημαντικά στην ανάπτυξη των νεογενών σωματιδίων, με μια μικρή χρονική υστέρηση σε σχέση με την έναρξη του φαινομένου της πυρηνοποίησης.



Εικόνα 18 Οι συγκεντρώσεις θειικού οξέος (κόκκινη γραμμή) και πλήθους σωματιδίων N3 διαμέτρου μεταξύ 3 και 6 nm (πράσινη γραμμή), για ένα 24-ωρο στην Hyytiälä. Παρατηρείται η ομοιότητα στην τάση των δύο γραμμών, ενώ η χρονική διαφορά (περίπου 1 με 2 ώρες) είναι ο χρόνος που απαιτείται ώστε τα νεοφανή σωματίδια να μεγεθυνθούν μέχρι διάμετρο 3 nm (Πηγή: Fiedler κ.ά., 2005).

Σε γενικές γραμμές φαίνεται ότι τα θειϊκά και τα οργανικά χημικά είδη είναι εκείνα που κυριαρχούν στη χημική σύσταση των εξεταζομένων υπέρλεπτων σωματιδίων, τα αμμωνιακά επίσης συμμετέχουν σε σημαντικό βαθμό, ενώ αντίθετα τα νιτρικά και οι ενώσεις χλωρίου συμμετέχουν σε πολύ μικρό βαθμό. Να σημειωθεί εδώ ότι η χημική σύσταση των σωματιδίων πριν την έναρξη του φαινομένου της πυρηνοποίησης, κατά τη διάρκεια αυτού και μετά το πέρας αυτού είναι μεταβαλλόμενη και εξαρτάται ως αναμένεται από ένα πλήθος παραγόντων. Κατά τη διάρκεια της πυρηνοποίησης έχουμε αυξομειώσεις των συγκεντρώσεων, εξάλειψη ορισμένων ενώσεων και δημιουργία νέων. Για παράδειγμα, τα αμμωνιακά παρουσία θειικών υπάρχουν στο σύστημα υπό τη μορφή άλατος θειϊκού αμμωνίου, ενώ στη περίπτωση όξινου περιβάλλοντος (στην αρχή του φαινομένου δηλαδή, όπως είδαμε) περισσότερο από το 50 % των θειικών εκτιμάται να βρίσκεται με τη μορφή του διθειϊκού αμμωνίου (ammonium bisulfate) (Zhang κ.ά., 2005).

Οι κατανομές μεγέθους των διαφόρων χημικών ενώσεων παρουσιάζουν ανάλογα με το είδος και την ώρα της ημέρας διακυμάνσεις. Έτσι παρατηρούνται μονοκόρυφες (unimodal), δικόρυφες (bimodal) και τρικόρυφες (trimodal) καμπύλες στις κατανομές (Zhang κ.ά., 2005). Η τάξη συσσώρευσης (accumulation mode), με κορυφή περίπου στα 350 – 600 nm αεροδυναμικής διαμέτρου και η κατηγορία των υπέρλεπτων σωματιδίων (< 100 nm) είναι εκείνες που πιο συχνά παρατηρούνται. Η πρώτη εξ

αυτών φαίνεται να κυριαρχείται από τα θειϊκά και τις δευτερογενώς οξειδωμένες μορφές των οργανικών ενώσεων (Cass κ.ά., 2000), ενώ τα οργανικά παράγωγα των καύσεων κυριαρχούν στην κατηγορία των υπέρλεπτων σωματιδίων, με εξαίρεση τα φαινόμενα πυρηνοποίησης οπότε διαφοροποιούνται οι συγκεντρώσεις (Zhang κ.ά., 2005).

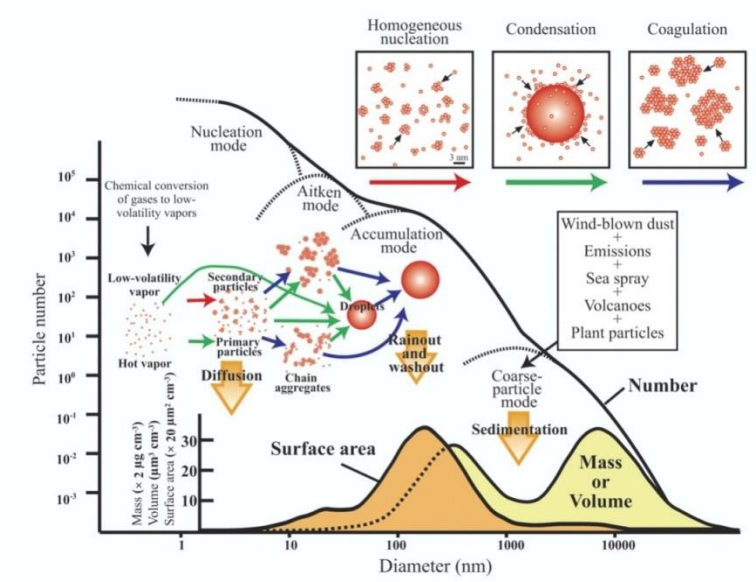
Για παράδειγμα οι μεγάλες συγκεντρώσεις αλδεϋδών που έχουν μετρηθεί σε δασικές περιοχές κατά τη διάρκεια πυρηνοποίησης, δεν είναι συμβατές με την σχετικά υψηλή τιμή της τάσης κορεσμένων ατμών των ενώσεων της ομάδας αυτής, η οποία εμποδίζει την συσσώρευσή τους στα υπέρλεπτα σωματίδια (Laaksonen κ.ά., 2008). Επίσης, έχει καταδειχτεί σε σχετικές μελέτες ότι, οι οργανικές χημικές ενώσεις, όπως είναι τα οργανικά οξέα που προέρχονται από την φωτοχημική οξείδωση των τερπενίων (terpenes) και των αλκυλαμινών (alkylamines), αποτελούν βασικά συστατικά στα υπέρλεπτα σωματίδια που παράγονται κατά τη διάρκεια φαινομένων πυρηνοποίησης σε δασικές περιοχές (Kavouras κ.ά., 1998, Makela κ.ά., 2001).

Σε άλλη εργασία τέλος (Sardar κ.ά., 2005), που μελετήθηκαν τα επίπεδα των υπέρλεπτων σωματιδίων (10 – 180 nm) και η χημική σύσταση αυτών, βρέθηκε, για μεν τη συγκέντρωση να κυμαίνεται σε επίπεδα από 0,86 μέχρι 3,50 μg/m^3, για δε τη χημική σύσταση αυτή να αποτελείται, σε αδρές γραμμές, κατά 32 – 69 % από οργανικές ενώσεις άνθρακα, κατά 1 – 34 % από στοιχειακό άνθρακα, κατά 0 – 24 % από θειικές και κατά 0 – 4 % από νιτρικές ενώσεις. Εξάλλου η ευκρινής αύξηση της συγκέντρωσης των οργανικών ενώσεων (OC) στα σωματίδια με μέγεθος από 18 έως 56 nm που παρατηρήθηκε, ίσως υποδηλώνει τον δευτερογενή φωτοχημικό σχηματισμό οργανικών αερολυμάτων, όπως για παράδειγμα του 1,2-βένζο-δικαρβοξυλικού οξέος (1,2-benzenedicarboxylic acid) (Fine κ.ά., 2004). Επιπλέον παρατηρήθηκαν αυξημένα επίπεδα στοιχειακού άνθρακα (EC) κατά τη διάρκεια της χειμερινής περιόδου. Επιπρόσθετα, έχει βρεθεί ότι τα οπάνια (hopanes), οργανικές ενώσεις που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δείκτες για ανθρωπογενείς εκπομπές από τροχοφόρα οχήματα, ανευρίσκονται κυρίως στο κλάσμα των υπέρλεπτων αιωρούμενων ατμοσφαιρικών σωματιδίων (Fine κ.ά., 2004), σε αντίθεση με την επίσης οργανική ένωση λεβογλουκοσάνη (levoglucosan), που αποτελεί έναν δείκτη καύσης ξύλου, και η οποία συναντάται τόσο στα υπέρλεπτα σωματίδια, όσο και σε αυτά στην περιοχή συσσώρευσης.

3.3 Ατμοσφαιρικές διεργασίες λεπτών αιωρούμενων σωματιδίων

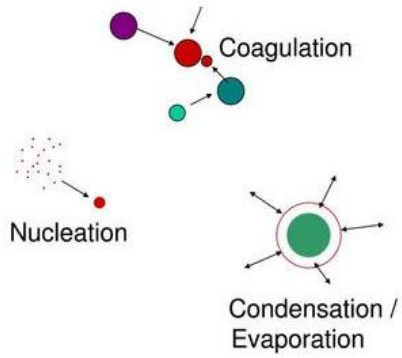
Ένα μεγάλο και εν πολλοίς απροσδιόριστο σύνολο παραμέτρων, επηρεάζει και καθορίζει εν τέλει την δυναμική των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα του πλανήτη. Η τύχη των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα και οι κατανομές πλήθους, μάζας, όγκου και επιφάνειας, σχετίζονται άμεσα με την αεροδυναμική διάμετρο και εν γένει το μέγεθος, του κάθε ενός σωματιδίου ξεχωριστά, καθώς και τις ατμοσφαιρικές διεργασίες στις οποίες συμμετέχει (Εικόνα 19). Αυτό από μόνο του το στοιχείο, καθιστά την εκτίμηση της πορείας και κατάληξης ενός σωματιδίου δυσχερή διαδικασία.

Επιπλέον, παράμετροι μακροκλίμακας όπως είναι οι πνέοντες άνεμοι σε μία περιοχή και οι άλλες μετεωρολογικές παράμετροι, το ανάγλυφο και τα βασικά χαρακτηριστικά της (υψόμετρο, απόσταση από την ακτή, ύπαρξη ηφαιστείων, ερήμων, δασικών εκτάσεων κτλ.) φαίνεται να συμβάλλουν καθοριστικά στην κατάληξη ενός ατμοσφαιρικού σωματιδίου. Ωστόσο και παράμετροι μικροκλίμακας, όπως είναι οι φωτοχημικές ατμοσφαιρικές φυσικοχημικές αντιδράσεις, η εμφάνιση και η ένταση στην περιοχή φαινομένων πυρηνοποίησης, συσσωμάτωσης, συμπύκνωσης ή εξάτμισης (που συμβάλλουν καθοριστικά στην χημική σύσταση ενός αερολύματος και στις οπτικές ιδιότητες αυτού) συμμετέχουν επίσης καθοριστικά στην πορεία των σωματιδίων. Τέλος, το εύρος της επαναιώρησης σκόνης, της επικάθησης σε επιφάνειες, της ανθρωπογενούς συνεισφοράς και γενικότερα το είδος των πηγών εκπομπής σωματιδίων, είναι κάποιες ακόμα από τις παραμέτρους που συμμετέχουν καθοριστικά στο γίγνεσθαι των αιωρούμενων σωματιδίων σε μια θέση.



Εικόνα 19 Σχηματική αναπαράσταση της κατανομής πλήθους, επιφάνειας και όγκου, καθώς και παρουσίαση των βασικών φυσικοχημικών διεργασιών που πραγματοποιούνται στην ατμόσφαιρα, ανά μέγεθος σωματιδίου.

Αυτό το μεγάλο πλήθος διεργασιών επηρεάζει τη χημική σύσταση, τη φάση στην οποία βρίσκεται, καθώς και το μέγεθος (διάμετρος) και το σχήμα (ενεργή επιφάνεια) ενός σωματιδίου στην ατμόσφαιρα. Επομένως είναι κρίσιμο να περιγραφεί αποτελεσματικά η επίδραση αυτών των διεργασιών επάνω στα σωματίδια. Η γενική δυναμική εξίσωση (General Dynamic Equation, GDE) (Seinfeld και Pandis, 1998, Gelbard και Seinfeld, 1979), περιγράφει την επίδραση των βασικών παραμέτρων, όπως είναι η μεταβολή της θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας, η συμπύκνωση, η εξάτμιση, η συσσωμάτωση, η πυρηνοποίηση, η επαναιώρηση, οι χημικές αντιδράσεις κτλ., για αιωρούμενα σωματίδια μίγματος συστατικών (Εικόνα 20). Στη συνέχεια θα εξεταστούν συνοπτικά κάποιες από τις διεργασίες που κυριαρχούν και καθορίζουν την τύχη των υπέρλεπτων και της περιοχής συσσώρευσης σωματιδίων. Οι διεργασίες σχηματικά φαίνονται στο σχήμα που ακολουθεί.



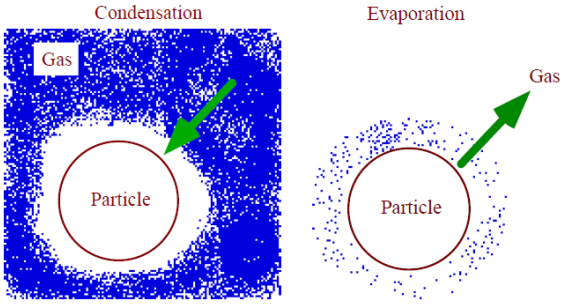
Εικόνα 20 Διάφορες διεργασίες (συσσωμάτωση, πυρηνοποίηση, συμπύκνωση / εξάτμιση) που επηρεάζουν την χημική σύσταση και την κατανομή μεγέθους των αερολυμάτων μέχρι μεγέθους διαμέτρου 1 μm (Αναδιαμορφωμένη εικόνα από http://cerea.enpc.fr/en/mphase.html).

Στην ατμόσφαιρα, το φαινόμενο της πυρηνοποίησης (nucleation) θεωρείται ότι είναι μία διαδικασία δύο βασικών αλληλένδετων βημάτων. Το πρώτο βήμα είναι η διαδικασία σχηματισμού σταθερού σωματιδίου, μέσω της υπέρβασης του ενεργειακού φράγματος από την μετασταθή εμβρυώδη σωματιδιακή μορφή. Ομογενής πυρηνοποίηση θα συμβεί μονάχα εάν η ταχύτητα συμπύκνωσης και αλλαγής φάσης των κορεσμένων ατμών ενός ή περισσοτέρων αερίων χαμηλής πτητικότητας, είναι μεγαλύτερη της ταχύτητας με την οποία μπορούν αυτά να συμπυκνωθούν επάνω σε προϋπάρχοντα αερολύματα.

Το δεύτερο βήμα, είναι η ανάπτυξη ή μεγέθυνση (growth), που πραγματοποιείται κυρίως μέσω της συσσωμάτωσης (coagulation) των νεογενών σωματιδίων και της συμπύκνωσης (condensation) στην επιφάνειά του υπαρχόντων πρόδρομων υπερκορεσμένων ατμών αερίου και την μετάβαση του νέου σωματιδίου σε μεγαλύτερη κλίμακα μεγέθους. Τα αέρια που συμμετέχουν στην φάση αυτή μπορεί να είναι τα ίδια με την πρώτη φάση (πυρηνοποίησης) (π.χ. θειικό οξύ) ή διαφορετικά (π.χ. οργανικές ενώσεις). Αυτά δεν είναι απαραίτητο να συμβάλλουν άμεσα στην αύξηση μάζας του νέου σωματιδίου, αλλά ενδέχεται να βοηθούν έμμεσα την διαδικασία μεγέθυνσης μέσω του περιορισμού του φαινομένου Kelvin, την δημιουργία χημικών ειδών χαμηλότερης πτητικότητας κοκ.

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 21, η διεργασία της συμπύκνωσης λαμβάνει χώρα μόνο υπό συνθήκες κορεσμού για την αέρια φάση, ενώ ανταγωνιστική προς αυτήν διεργασία, είναι εκείνη της εξάτμισης (evaporation), η οποία εξελίσσεται με βασικές παραμέτρους την τάση ατμών προσροφημένων αερίων στην επιφάνεια του σωματιδίου και τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ο πραγματικός ρυθμός πυρηνοποίησης J θα είναι η διαφορά μεταξύ του ρυθμού συμπύκνωσης και του ρυθμού εξάτμισης (Εικόνα 21), σύμφωνα με την εξίσωση:

$$J = J_{cond} - J_{evap} \qquad (21)$$



Εικόνα 21 Δύο ανταγωνιστικές διεργασίες, αυτές της συμπύκνωσης και της εξάτμισης, λαμβάνουν χώρα επάνω στην επιφάνεια των αιωρούμενων σωματιδίων. Το κατά πόσο η περιβάλλουσα ατμόσφαιρα του σωματιδίου είναι κορεσμένη από ατμούς του αερίου, θα καθορίσει εν πολλοίς τη διεργασία που θα επικρατήσει κάθε φορά (Πηγή: ATMOS 348Atmospheric Chemistry Lecture 24: Aerosols, Don Wuebbles, Department of Atmospheric Sciences University of Illinois, Urbana-Champaign, April 2004).

Ο ρυθμός μεγέθυνσης ενός σωματιδίου (growth rate, GR), ορίζεται ως η αύξηση της ακτίνας του σωματιδίου σε ένα ορισμένο χρονικό διάστημα, προς τον χρόνο που απαιτήθηκε για την αυτή τη μεγέθυνση. Επομένως θα είναι:

$$GR = dR / dt \qquad (22)$$

όπου R η ακτίνα του σωματιδίου και t ο χρόνος που απαιτήθηκε για την μεγέθυνση. Η μεγέθυνση αυτή θα είναι ευθέως ανάλογη της συγκέντρωσης των συμπυκνούμενων ατμών και η προηγούμενη εξίσωση μπορεί να γραφεί:

$$GR = (m_v \beta_m D C) / (R \rho) \qquad (23)$$

όπου m_v η μοριακή μάζα του συμπυκνούμενου αερίου X, β_m ο μεταβατικός συντελεστής διόρθωσης για τη ροή συμπυκνούμενης μάζας, D ο συντελεστής διάχυσης, C η συγκέντρωση ατμών και ρ η πυκνότητα του σωματιδίου.

Ο συντελεστής β_m σύμφωνα με τους Fuchs και Sutuin (1971) δίνεται από την εξίσωση:

$$\beta_m = [Kn + 1] / [0.377Kn + 1 + (4 \alpha^{-1} Kn^2 / 3) + (4 \alpha^{-1} Kn / 3)] \qquad (24)$$

όπου α είναι ο συντελεστής αποτελεσματικής προσκόλλησης, που συνήθως θεωρείται ίσος προς τη μονάδα (α=1) και Kn είναι ο αριθμός Knudsen, ίσος με:

$$Kn = \lambda_v / R \qquad (25)$$

με το λ να είναι η μέση ελεύθερη διαδρομή. Ο συντελεστής β_m καθορίζει την αποτελεσματικότητα της προσκόλλησης νέων μορίων στο προυπάρχον σωματίδιο (ταχύτητα μεγέθυνσης). Στο μοριακό σύμπλεγμα όπου ο αριθμός Knudsen θεωρείται πολύ μεγαλύτερος της μονάδας (Kn >> 1), θα ισχύει:

$$\beta_m \approx 3\ R / 4\ \lambda v \qquad (26)$$

ενώ σε συνεχές μοριακό σύμπλεγμα όπου Kn >> 1, θα έχουμε $\beta_m = 1$.

Ο ρυθμός συμπύκνωσης (condensation sink, CS) θα καθορίζει το πόσο γρήγορα θα συμπυκνώνονται μόρια ατμού επάνω σε προϋπάρχοντα σωματίδια και θα εξαρτάται ισχυρά από την κατανομή μεγέθους του αερολύματος, όπως φαίνεται στην εξίσωση (Fuchs και Sutugin, 1971, Kulmala κ.ά., 2001, Kerminen και Kulmala, 2002, Zhang κ.ά., 2012):

$$CS = 4\pi D \sum_{i=1}^{n} \beta_m R_i N_i \qquad (27)$$

όπου R_i και N_i είναι η ακτίνα και η συγκέντρωση πλήθους σωματιδίων τάξης μεγέθους i, αντίστοιχα.

Όπως φαίνεται από την εξίσωση (27) που δίνει τον ρυθμό μεγέθυνσης GR, για μία δεδομένη συγκέντρωση των ατμών στην αέρια φάση, ο ρυθμός συμπύκνωσης θα είναι μικρότερος για μικρότερης μοριακής μάζας σωματίδια (Zhang κ.ά., 2012). Το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώνεται και από το ότι, σύμφωνα με το φαινόμενο Kelvin για καμπύλες επιφάνειες, σε μικρά σωματίδια θα είναι ανυψωμένη η τιμή της τάσης ατμών κορεσμού. Ιδιαιτέρως στα νεοσχηματισθέντα σωματίδια με διάμετρο 1-2 nm φαίνεται ότι το φαινόμενο Kelvin περιορίζει σημαντικά την τάση τους για μεγέθυνση.

Πέραν των παραπάνω διεργασιών, μία ακόμα κατηγορία, εκείνη των χημικών αντιδράσεων, φαίνεται να συμβάλλει ιδιαίτερα στη μεγέθυνση των υπέρλεπτων σωματιδίων. Ιδιαίτερα, οι ετερογενείς αντιδράσεις, ως επί το πλείστον χημικών ενώσεων στην αέρια φάση που αντιδρούν με χημικές ενώσεις στην επιφάνεια

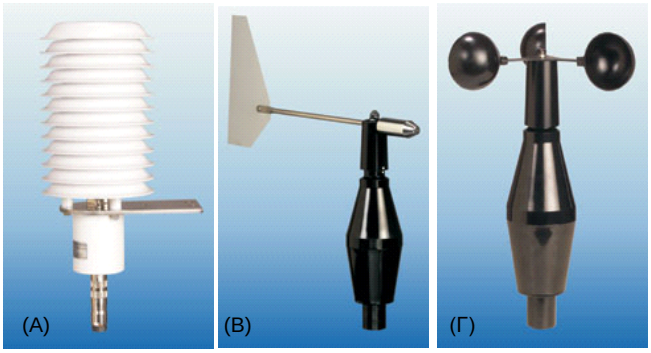
αιωρούμενων σωματιδίων, φαίνεται να λαμβάνουν χώρα σε ευρεία κλίμακα. Οι αντιδράσεις αυτές, κυρίως ατμών θειικού οξέος, αμμωνίας και οργανικών ενώσεων (Vaden κ.ά., 2010, Biskos κ.ά., 2009), υφίσταται περιορισμούς που έχουν να κάνουν με την τάση ατμών τους, την θερμοκρασία περιβάλλοντος, το φαινόμενο Kelvin και την οξύτητα (acidity) της ατμόσφαιρας.

Επιπρόσθετα, μια μεγάλη γκάμα άλλων χημικών ενώσεων συμμετέχει σε μικρότερο βαθμό σε αυτές τις χημικές αντιδράσεις. Αμίνες (Rabaud κ.ά., 2003, Murphy κ.ά., 2007), αλδεύδες (Barton και Ollis, 1979, Jang κ.ά., 2005), α-δικαρβονύλια (Jang κ.ά., 2002, Kalberer κ.ά., 2004, Lim κ.ά., 2010), αλκοόλες (Timonen και Leu, 2006, Michelsen κ.ά., 2006) και άλλα χημικά είδη (Paulot κ.ά., 2009, Minerath κ.ά., 2009), φαίνεται να συμμετέχουν ενεργά στις ετερογενείς χημικές αντιδράσεις της ατμόσφαιρας, συμβάλλοντας καθοριστικά στη μεγέθυνση των σωματιδίων της τάξης των πυρήνων.

4° ΚΕΦΑΛΑΙΟ – ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ – ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ – ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΕΣ – ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ – ΣΤΟΧΟΙ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

4.1 Όργανα μέτρησης μετεωρολογικών δεδομένων και ζύγισης φίλτρων

Η καταγραφή των τιμών υγρασίας και θερμοκρασίας γίνεται με το όργανο Combined Temperature/Humidity sensor in shelter 3030 (Theodor Friedrichs & CO, Εικόνα 22(Α)). Ο αισθητήρας της θερμοκρασίας αποτελείται από μία αντίσταση από πλατίνα Pt 100 και έχει τη δυνατότητα μέτρησης ενός εύρους θερμοκρασιών από -35 ^{o}C έως +45 ^{o}C. Ο αισθητήρας υγρασίας μπορεί να αποδώσει τιμές σχετικής υγρασίας από 0 έως 100 %.



Εικόνα 22 Τα όργανα καταγραφής μετεωρολογικών δεδομένων στον σταθμό του Ακρωτηρίου: (Α) θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας, (Β) διεύθυνσης ανέμου, (Γ) ταχύτητας ανέμου.

Η εκτίμηση της διεύθυνσης του ανέμου κάθε στιγμή γίνεται με την βοήθεια του οργάνου Wind direction sensor type 4122 (Theodor Friedrichs & CO, Εικόνα 22(Β)). Το όργανο αποτελείται από έναν ανεμοδείκτη. Αυτός βρίσκεται συνεχώς παράλληλος στην τοπική διεύθυνση του ανέμου. Όταν ο ανεμοδείκτης κινείται, ανάλογα με τη διεύθυνση του ανέμου, εμφανίζεται ένα αντίστοιχο ψηφιακό σήμα. Το εύρος μετρήσεων του οργάνου είναι από 0° έως 360° (στο Βορρά αντιστοιχούν οι 0 μοίρες και στο Νοτιά οι 180 μοίρες).

Η καταγραφή των ταχυτήτων του ανέμου πραγματοποιούνται με το όργανο Wind speed sensor type 4034 (Theodor Friedrichs & CO, Εικόνα 22(Γ)). Το όργανο αποτελείται από τρία κύπελλα, τα οποία στηρίζονται σε έναν άξονα, η βάση του οποίου είναι κατασκευασμένη από αλουμίνιο ώστε να αντανακλά το φως. Πάνω στη βάση αυτή, υπάρχουν 15 τομείς με μαύρο χρώμα σε μορφή πτερυγίων οι οποίοι απορροφούν το φως. Η περιστροφή των κυπέλλων και του στελέχους τους δημιουργεί μία σειρά από παλμούς ανάκλασης και απορρόφησης, των οποίων η συχνότητα είναι ανάλογη της ταχύτητας του ανέμου. Σε ένα εύρος συχνοτήτων 0 έως 600 Hz αντιστοιχεί ένα εύρος ταχυτήτων από 0 έως 60 m/s. Η μέγιστη ταχύτητα στην οποία μπορεί να λειτουργήσει το όργανο είναι τα 60 m/s και η αντίστοιχη ελάχιστη τιμή για να παρουσιάζει κάποια απόκριση είναι τα 0,3 m/s.

Η ζύγιση των φίλτρων που χρησιμοποιήθηκαν για τις σταθμικές μετρήσεις της συγκέντρωσης των σωματιδίων PM_{10} με το όργανο Sequential sampler αλλά και αυτών για τις μετρήσεις κατανομής μάζας με τον διαχωριστή πρόσκρουσης σωματιδίων οχτώ (8) σταδίων Andersen πραγματοποιήθηκαν στον ζυγό ακριβείας Sartorius CP 225D (Sartorius AG, Goettingen, Germany). Ο ζυγός έχει ακρίβεια 0,01 mg, είναι τοποθετημένος επάνω σε ειδικό τραπέζι ζύγισης και βρίσκεται στο Εργαστήριο Ατμοσφαιρικών Αιωρούμενων Σωματιδίων της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

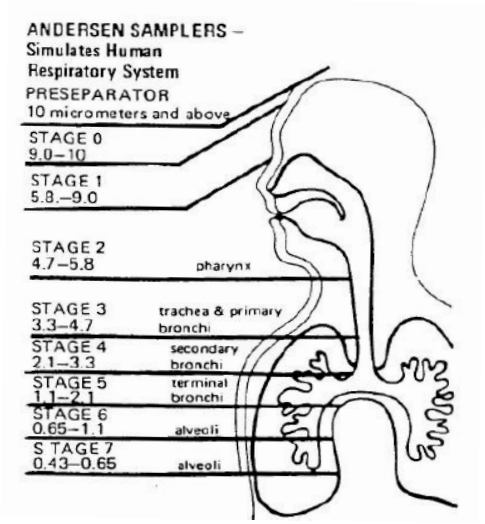
4.2 Διαχωριστής πρόσκρουσης σωματιδίων οκτώ σταδίων (Andersen impactor, 8-stages)

Για την εκτίμηση της μάζας των αιωρούμενων σωματιδίων χρησιμοποιήθηκε ο προσκρουστήρας Andersen impactor (series 20-800, non-viable ambient particle sizing sampler, Thermo Electron Corporation). Η αρχή λειτουργίας του οργάνου βασίζεται στη σταθμική (gravimetric) μέτρηση της μάζας των σωματιδίων που συλλέγονται πάνω σε φίλτρα με τη βοήθεια του ζυγού ακριβείας που προαναφέρθηκε

Stage 0 = 9,0
Stage 1 = 5,8
Stage 2 = 4,7
Stage 3 = 3,3
Stage 4 = 2,1
Stage 5 = 1,1
Stage 6 = 0,7
Stage 7 = 0,4

Πίνακας 2 Οι διάμετροι αποκοπής (cut-off) των διαφορετικών σταδίων (stages) του δειγματολήπτη πρόσκρουσης Andersen. Στο κάτω μέρος του οργάνου, μετά το 8^{ο} φίλτρο, μπορεί να τοποθετηθεί ένα επιπλέον φίλτρο (back up filter) για τη συλλογή της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης με διάμετρο σωματιδίων μικρότερη των 0,4 μm.

Η συλλογή των αερολύματος γίνεται σε 8 στάδια (stages) με βάση την αεροδυναμική διάμετρο των σωματιδίων. Όσο μικρότερο είναι το σωματίδιο τόσο βαθύτερα εισέρχεται στον δειγματολήπτη (κατ' αντιστοιχία με τον ανθρώπινο πνεύμονα). Στον Πίνακα 2 φαίνονται τα κάτω όρια της αεροδυναμικής διαμέτρου των σωματιδίων που συλλέγονται σε κάθε ένα από τα 8 στάδια. Τα σωματίδια με διάμετρο κάτω των 0,4 μm συλλέγονται σε ένα φίλτρο που είναι τοποθετημένο στην εσωτερική πλευρά της βάσης του δειγματολήπτη (back up filter). Ο δειγματολήπτης προσομοιάζει το ανθρώπινο αναπνευστικό σύστημα, με τα 8 στάδια συλλογής της αιωρούμενης ύλης να αντιστοιχούν στα ανθρώπινα όργανα του αναπνευστικού συστήματος που συναντούν τα εισερχόμενα σωματίδια από τη ρινική κοιλότητα μέχρι τις κυψελίδες του πνεύμονα, όπως απεικονίζεται χαρακτηριστικά στην Εικόνα 23. Οι οπές στις πλάκες-υποδοχείς των φίλτρων έχουν στρογγυλευθεί και διευθετηθεί έτσι ώστε να αποφεύγεται η τυρβώδης ροή. Όταν στο χώρο δειγματοληψίας υπάρχουν σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο μεγαλύτερη των 10 μm θα πρέπει να χρησιμοποιείται ο προ-διαχωριστήρας (preseparator) που συνοδεύει το όργανο, με το χαρακτηριστικό κωνικού σχήματος σημείο εισόδου του δείγματος.



Εικόνα 23 Σχηματική απεικόνιση και παραλληλισμός της κατανομής μεγέθους των σωματιδίων στα οκτώ στάδια του δειγματολήπτη πρόσκρουσης Andersen, με τα στάδια του αναπνευστικού συστήματος (από το εγχειρίδιο χρήσης του οργάνου).

Ο ατμοσφαιρικός αέρας εισέρχεται από την κορυφή του δειγματολήπτη, κινούμενος με τη δύναμη εξωτερικής αντλίας. Η ροή του δειγματολήπτη είναι σταθερή και ίση με 1 ACFM (=28,33 l/min=1,7 m^3/h). Η αντλία που συνοδεύει τον δειγματολήπτη δεν χρειάζεται λίπανση, αλλά θα πρέπει σε τακτά χρονικά διαστήματα να βαθμονομείται ώστε η ροή της να παραμένει σταθερή και ίση με 1 ACFM (cubic feet per minute). Για καλύτερη και πιο αξιόπιστη μέτρηση μεταξύ του δειγματολήπτη και της αντλίας παρεμβάλλονταν μετρητής του όγκου του διερχόμενου αέρα. Επιπλέον, η τιμή αυτή διορθώνονταν σε πρότυπες συνθήκες θερμοκρασίας και ατμοσφαιρικής πίεσης. Η διόρθωση έγινε με βάση τον επόμενο τύπο:

$$V_o = V\,(P\,T_o / P_o\,T) \qquad (28)$$

όπου V και V_o ο όγκος του δείγματος πριν και μετά την κανονικοποίηση, P και T η μέσες τιμές ατμοσφαιρικής πίεσης και θερμοκρασίας στις συνθήκες της δειγματοληψίας, ενώ P_o και T_o οι πρότυπες τιμές πίεσης και θερμοκρασίας, αντίστοιχα (P_o = 1 Atm=1013 mbar και T_o = 25 ^oC).



Εικόνα 24 Φωτογραφία του διαχωριστή πρόσκρουσης σωματιδίων Andersen impactor.

Το μεγάλο πλεονέκτημα του διαχωριστή πρόσκρουσης σωματιδίων Andersen impactor, το βασικό μέρος του οποίου φαίνεται στην Εικόνα 24, είναι ότι μπορεί να μετράει με ακρίβεια ατμοσφαιρικά αερολύματα (υγρά και στερεά σωματίδια). Είναι εύκολος στη χρήση, στη μεταφορά και στη βαθμονόμηση. Επίσης τα φίλτρα στη συνέχεια μπορούν να οδηγηθούν προς χημική ανάλυση. Η μέθοδος της πρόσκρουσης στηρίζεται στην αρχή της εξαναγκαστικής πρόσκρουσης του αερίου ρεύματος σε πλάκα που αποτελεί τον υποδοχέα του φίλτρου συλλογής. Στην αρχική επιτάχυνση που επιτυγχάνεται στα σωματίδια που περιέχονται στο αέριο ρεύμα, σαν αποτέλεσμα της διέλευσης του αέρα από την στενωπό του ακροφυσίου, ακολουθεί η πρόσκρουση και η ακαριαία αδρανοποίηση και συλλογή των σωματιδίων στο φίλτρο. Η μέθοδος χρησιμοποιείται για την κλασματοποίηση των αιωρούμενων σωματιδίων ανάλογα με την αεροδυναμική τους διάμετρο. Το τελευταίο είναι συνάρτηση της ροής του αέρα (ισχύς της αντλίας) και του συστήματος ακρυφυσίων, εσμυρισμάτων και επιφανειών συλλογής, τα οποία καθορίζουν με ποιον συγκεκριμένο τρόπο θα κατανεμηθούν τα χονδρά, τα λεπτά και τα υπέρλεπτα σωματίδια. Η συνεχής ελάττωση της διαμέτρου των οπών, η ταυτόχρονη αύξηση του πλήθους των ακροφυσίων (οπών) ανά επίπεδο διήθησης και η συνεπακόλουθη αύξηση της ταχύτητας ροής του κινούμενου ρεύματος αέρα όσο πλησιάζει στην έξοδο του δειγματολήπτη, διαμορφώνουν την τελική κατανομή των αιωρούμενων σωματιδίων στα διάφορα επίπεδα (Κουϊμτζής και Σαμαρά-Κωνσταντίνου, 1994).

Συνήθως ο χρόνος μιας δειγματοληψίας διαρκεί από κάποια λεπτά της ώρας και μπορεί να φτάσει έως πολλές ώρες ή και ημέρες. Αυτός εξαρτάται από τα επίπεδα

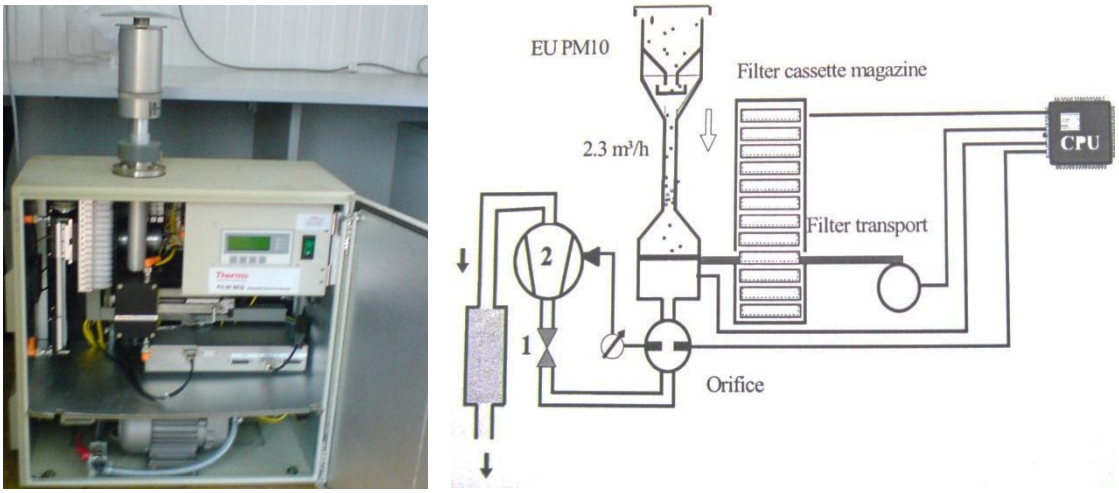
ρύπανσης στο χώρο δειγματοληψίας και τον βαθμό ευαισθησίας της αναλυτικής μεθόδου που θα ακολουθηθεί. Βάρος σωματιδιακής ύλης ίσο με 10 mg σε οποιοδήποτε από τα στάδια του δειγματολήπτη είναι κατά προσέγγιση το άνω όριο για της δειγματοληψίες που μπορεί να πραγματοποιήσει ο δειγματολήπτης αυτός. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σωματιδίων παρατηρείται ότι τα συλλεχθέντα στα φίλτρα σωματίδια, συμπαρασύρονται και οδηγούνται προς την έξοδο του δειγματολήπτη, από το ρεύμα αέρα. Ως εκ τούτου μία δειγματοληψία περίπου 24 ωρών, οπότε και διέρχεται όγκος αέρα ίσος με εκείνον που περίπου χρειάζεται ένας ενήλικας άνθρωπος για την αναπνοή του το 24-ωρο, είναι ο ενδεδειγμένος χρόνος δειγματοληψίας.

Σημειώνεται ότι ο συγκεκριμένος δειγματολήπτης ενδείκνυται τόσο για μετρήσεις σε εσωτερικούς χώρους (γραφεία, εργοστάσια, άλλους χώρους εργασίας, κατοικίες κτλ.) όσο και σε εξωτερικούς χώρους στους οποίους εξετάζονται περιβαλλοντικές διεργασίες. Πριν την έναρξη της δειγματοληψίας θα πρέπει σχολαστικά να καθαρίζονται οι πλάκες, ενώ τα φίλτρα θα πρέπει να ζυγίζονται υπό φυσιολογικές συνθήκες γραφείου (25 ^{o}C, αποφυγή υψηλής σχετικής υγρασίας του αέρα κτλ.). Καλό είναι να διατηρούνται τα φίλτρα σε ξηραντήρα για την αποφυγή επιμόλυνσης τους από μόρια νερού ή άλλες χημικές ουσίες, έως την ώρα της ζύγισης, και κατόπιν τούτου να τοποθετούνται στην κατάψυξη, μέχρι την ημέρα που θα αναλυθούν στο χημικό αναλυτικό εργαστήριο.

Τα φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν για την σταθμική μέτρηση της μάζας των σωματιδίων ήταν αδρανή στα ατμοσφαιρικά αέρια και σωματίδια, στις συγκεντρώσεις και τις συνθήκες του περιβάλλοντος της περιοχής δειγματοληψίας. Χρησιμοποιήθηκαν κατά περίπτωση, είτε φίλτρα από ίνες χαλαζία (QFF – Quartz Fiber Filter) ή ίνες υάλου (GFF – Glass FiberFilter), είτε από Teflon (PTFE). Το σύνολο των φίλτρων αυτών παρουσιάζει υψηλή απόδοση στη συλλογή των αιωρούμενων ατμοσφαιρικών σωματιδίων. Πριν την δειγματοληψία δεν έγινε καμία επεξεργασία των φίλτρων, ενώ σε ένα ποσοστό 10 % περίπου των συλλεγομένων φίλτρων, για το σύνολο των διαφόρων δειγματοληψιών που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, αναλύθηκαν τυφλά δείγματα (blanks), προκειμένου να εκτιμηθούν και εν συνεχεία να αφαιρεθούν τα επίπεδα των διαφόρων χημικών ρυπαντών στο καθαρό φίλτρο.

4.3 Δειγματολήπτης σταθμικού προσδιορισμού της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης PM_{10} (Sequential sampler)

Ο δειγματολήπτης Sequential της εταιρείας Thermo, εταιρεία που ιδρύθηκε στη Μασαχουσέτη των ΗΠΑ το 1956 από τους ελληνοαμερικάνους αδελφούς Γιώργο και Γιάννη Ν. Χατζόπουλο και τον Πέτρο Μ. Νομικό, αποτελεί δειγματολήπτη αυτόματης ή χειροκίνητης εναλλαγής φίλτρων (Sequential Particulate Sampler, FH 95 SEQ with EU-PM-10 LVS, sample inlet, 2.3 m^3/h, Thermo, USA). Πρόκειται για δειγματολήπτη με ενσωματωμένη αντλία σταθερής ροής, ίσης με 2,3 m^3/h ± 1 % (Πρότυπο EN12341 για σταθμική μέτρηση αιωρούμενων σωματιδίων PM_{10}, CEN 1998). Ο διερχόμενος όγκος αέρα διορθώνεται ως προς την θερμοκρασία και την ατμοσφαιρική πίεση. Στην οθόνη του οργάνου αποδίδονται τόσο ο μετρούμενος όγκος, όσο και η διορθωμένη τιμή του. Στην Εικόνα 25 φαίνονται η μορφή του οργάνου στο εσωτερικό του, καθώς και ένα απλοποιημένο διάγραμμα ροής του αέρα και των βασικών μερών του οργάνου.



Εικόνα 25 Φωτογραφία του δειγματολήπτη Sequential και σχηματικό διάγραμμα ροής με αναπαράσταση των τμημάτων του.

Ο δειγματολήπτης είναι κατάλληλος για τη μέτρηση του κλάσματος PM_{10} της σωματιδιακής μάζας. Το όργανο διαθέτει κασετίνα 16 θέσεων, ενώ οι υποδοχές των φίλτρων είναι κατάλληλες για την φιλοξενία φίλτρων διαμέτρου 47 mm. Συνήθως με το όργανο αυτό πραγματοποιούνται 24-ωρες δειγματοληψίες, με δυνατότητα συνεχούς πολυήμερης συλλογής σωματιδίων σε διαδοχικά διαφορετικά φίλτρα. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν φίλτρα διαφόρων ειδών, όπως για παράδειγμα φίλτρα από ίνες

υάλου (GFF, Glass Fiber Filter) ή χαλαζία (QFF, Quartz Fiber Filter), φίλτρα Teflon (PTFE), φίλτρα κυτταρίνης κτλ. ανάλογα με τα χημικά είδη που μας ενδιαφέρουν.

4.4 Όργανο συνεχούς καταγραφής της συγκέντρωσης μάζας αιωρούμενων σωματιδίων (Eberline FH 62 I-R)

Η συγκέντρωση της σωματιδιακής μάζας στην περιοχή του Ακρωτηρίου Χανίων (Πολυτεχνειούπολη, Κουνουπιδιανά) προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας τον δειγματολήπτη Eberline FH 62 I-R (FH 62 I-R Particulate Monitor, Eberline Instruments GmbH). Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης της συγκέντρωσης μάζας των αιωρούμενων σωματιδίων γίνεται μετρώντας την εξασθένιση της ακτινοβολίας β που εκπέμπεται από μια ραδιενεργό πηγή κατά τη διέλευσή της μέσα από την κηλίδα του φίλτρου εναπόθεσης των σωματιδίων. Την ακτινοβολία β (σωμάτια β) αποτελεί νέφος ηλεκτρονίων που κινείται με υψηλή ταχύτητα και το οποίο παράγεται από τον πυρήνα ενός ατόμου κατά την ραδιενεργή μετάπτωση του (radioactive decay). Παράλληλα μετράται ο όγκος του αέρα που διέρχεται του οργάνου, λαμβάνοντας υπόψη με τη βοήθεια αισθητήρων, τη θερμοκρασία του εξωτερικού περιβάλλοντος, του εσωτερικού του οργάνου και του ενδιάμεσου σωλήνα, ο οποίος θερμαίνεται σε ορισμένη θερμοκρασία προκειμένου να αποφευχθεί η είσοδος στο όργανο ατμοσφαιρικής υγρασίας.

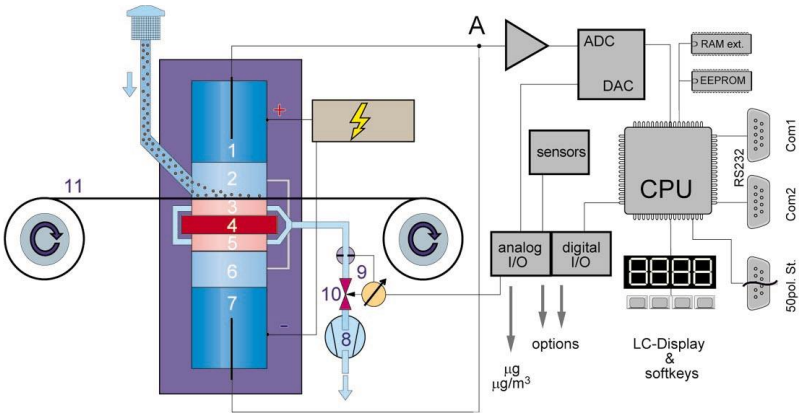
Το όργανο συνοδεύεται από τρεις διαφορετικές κεφαλές (TSP, PM_{10} και $PM_{2,5}$) και κατά περίπτωση χρησιμοποιείται η ενδεδειγμένη. Η συλλογή των σωματιδίων γίνεται πάνω σε φίλτρο ινών υάλου (GFF). Με την ταυτόχρονη τοποθέτηση σε έναν σταθμό δειγματοληψιών δύο όμοιων τέτοιων οργάνων, όπου το ένα θα φέρει την κεφαλή PM_{10}, ενώ το δεύτερο την κεφαλή $PM_{2,5}$, επιτυγχάνεται ταυτόχρονη μέτρηση τόσο του λεπτόκοκκου ($PM_{2,5}$), όσο και του χονδρόκοκκου κλάσματος (PM_{10}–$PM_{2,5}$) των αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή. Το όργανο δίνει σε πραγματικό χρόνο τη συγκέντρωση των σωματιδίων στο περιβάλλον όπου πραγματοποιείται μέτρηση.

Το εύρος συγκεντρώσεων που μπορεί να καταγράψει η συσκευή κυμαίνεται από 0 έως 5000 $\mu g/m^3$ με διακριτική ικανότητα 1 $\mu g/m^3$. Οι τιμές συγκέντρωσης καταγράφονται κάθε πέντε ή δέκα πέντε λεπτά (ανάλογα με τις ανάγκες της μέτρησης). Τα δεδομένα

αρχικά καταγράφονται προσωρινά στη μνήμη ενός καταγραφέα δεδομένων (data logger) και από εκεί μέσω ειδικού προγράμματος αποθηκεύονται σε αναγνώσιμη μορφή πίνακα σε τερματικό ηλεκτρονικό υπολογιστή που είναι συνδεδεμένος με τον καταγραφέα δεδομένων. Η καταγραφή της συγκέντρωσης των σωματιδίων σε τόσο μικρά χρονικά διαστήματα επιτρέπει την παρατήρηση των διακυμάνσεων στη συγκέντρωση της ατμοσφαιρικής σωματιδιακής μάζας με απόλυτη ακρίβεια, ενώ τα δεδομένα αυτά μπορούν στη συνέχεια να συσχετιστούν με την παράλληλη διακύμανση άλλων ατμοσφαιρικών παραμέτρων (προέλευση αερίων μαζών, όζον, εκπομπές τοπικής κλίμακας, ταχύτητα ανέμου κτλ.).

Μια μονάδα FH 62 I-R, αποτελείται από τα ακόλουθα τέσσερα βασικά τμήματα:
1) την κεντρική μονάδα
2) το σύστημα δειγματοληψίας
3) την αντλία
4) τη μονάδα καταγραφής

Η αρχή λειτουργίας του οργάνου φαίνεται σχηματικά στην επόμενη Εικόνα 26.



Εικόνα 26 Αρχή λειτουργίας του οργάνου μέτρησης αιωρούμενων σωματιδίων FH 62 I-R, τα βασικά μέρη του οποίου είναι: (1) Θάλαμος μέτρησης ιονισμού, (2) Θάλαμος I συλλογής σωματιδίων και μέτρησης, (3) Θάλαμος II κενού, (4) Πηγή *β* ακτινοβολίας Kr-85, (5) Θάλαμος αντιστάθμισης II, (6) Θάλαμος αντιστάθμισης I, (7) Θάλαμος αντιστάθμισης ιονισμού. Στη θέση (11) η περιστρεφόμενη φιλτροταινία συλλογής της σωματιδιακής ύλης.

Πιο συγκεκριμένα, για να πραγματοποιηθεί η μέτρηση χρησιμοποιούνται ταυτόχρονα δύο κανάλια διοχέτευσης της ακτινοβολίας πάνω στο φίλτρο. Το ένα διέρχεται μέσω της κηλίδας όπου συλλέγεται το δείγμα και το άλλο διέρχεται από καθαρό φίλτρο που

αντιστοιχεί σε μηδενική συγκέντρωση. Στο τμήμα αντιστάθμισης είναι τοποθετημένο ένα σταθερό λεπτό έλασμα τιτανίου στο σημείο αντιστοιχίας μεταξύ του θαλάμου αντιστάθμισης ΙΙ (σημείο 5) και του θαλάμου αντιστάθμισης Ι. Το έλασμα αυτό έχει το ίδιο ειδικό βάρος με την ταινία του φίλτρου. Το όργανο χρησιμοποιεί τη ραδιομετρική αρχή της εξασθένισης σωματιδίων β δύο ακτινών με τη μέθοδο της αντιστάθμισης. Λόγω της παραπάνω διεργασίας επιτυγχάνεται μεγάλη ακρίβεια της μέτρησης καθώς για κάθε μετρούμενη τιμή ορίζεται μια τιμή αναφοράς σε διαφορετικό τμήμα μέτρησης του οργάνου. Αυτό το τμήμα αναφοράς συνδέεται με φυσικό τρόπο με το τμήμα μέτρησης, οπότε υπάρχει και στα δύο συστήματα η ίδια επίδραση από τις διακυμάνσεις της θερμοκρασίας και της πίεσης του περιβάλλοντος. Αυτή είναι και η βασική συνθήκη για την ακρίβεια και τη σταθερότητα της αντιστάθμισης.

Πρακτικά, όσο προχωρά η συλλογή της σωματιδιακής ύλης επάνω στην φιλτροταινία, τόσο αυξάνεται το πάχος της μελανής κηλίδας, κι ως εκ τούτου τόσο εξασθενίζει την ένταση της ακτινοβολίας β που ανιχνεύεται. Το ηλεκτρικό σήμα στην έξοδο δίνει ανά πάσα στιγμή τη μάζα σωματιδίων που έχει συλλεχθεί στην κηλίδα του φίλτρου. Το σήμα μέτρησης στην έξοδο Α ενισχύεται και φτάνει μέσω ενός αναλογικού ψηφιακού μετατροπέα στην κεντρική υπολογιστική μονάδα. Από τη χρονική αύξηση της μάζας της σκόνης υπολογίζεται και δίνεται στην οθόνη μέτρησης η συγκέντρωση όργανο χρησιμοποιεί τη ραδιομετρική αρχή της εξασθένισης σωματιδίων β δύο ακτίνων με τη μέθοδο της αντιστάθμισης. Λόγω της παραπάνω διεργασίας επιτυγχάνεται μεγάλη ακρίβεια της μέτρησης καθώς για κάθε μετρούμενη τιμή ορίζεται μια τιμή αναφοράς σε διαφορετικό τμήμα μέτρησης του οργάνου. Αυτό το τμήμα αναφοράς συνδέεται με φυσικό τρόπο με το τμήμα μέτρησης, οπότε υπάρχει και στα δύο συστήματα η ίδια επίδραση από τις διακυμάνσεις της θερμοκρασίας και της πίεσης του περιβάλλοντος. Αυτή είναι και η βασική συνθήκη για την ακρίβεια και τη σταθερότητα της αντιστάθμισης. Ένα καθαρό τμήμα της ταινίας φίλτρου μετακινείται στη θέση μέτρησης. Ο αέρας του περιβάλλοντος αναρροφάται από το σύστημα δειγματοληψίας. Τα σωματίδια σκόνης που περιέχονται στον αέρα εναποτίθενται στο φίλτρο. Η ταινία περιστρέφεται όταν η κηλίδα αποκτήσει το μέγιστο φορτίο που έχουμε ορίσει (συνήθως 1500 μg) ή να ξεπεραστεί κάποια από τις παραμέτρους αλλαγής του φίλτρου (χρόνος ημέρας, προεπιλεγμένος χρόνος δειγματοληψίας, παροχή αέρα). Μετά από κάθε αλλαγή φίλτρου πραγματοποιείται αυτόματα μια ρύθμιση μηδενισμού.

Κατά τη δειγματοληψία το πάχος των σωματιδίων αυξάνεται σταδιακά, με αποτέλεσμα να εξασθενίζει την ένταση της ακτινοβολίας β, με αποτέλεσμα το ηλεκτρικό σήμα στην έξοδο να αυξάνεται. Το σήμα εξόδου δίνει ανά πάσα στιγμή τη μάζα σωματιδίων που έχει συλλεχθεί στην κηλίδα του φίλτρου και με τον τρόπο αυτό έχει τη δυνατότητα κανείς να υπολογίσει την συγκέντρωση των σωματιδίων. Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης της σκόνης μετράται με ακρίβεια ο όγκος του ρεύματος αέρα, που παρέχει η RPM ρυθμισμένη αντλία κενού που συνοδεύει το όργανο. Πιο συγκεκριμένα για τον υπολογισμό της μάζας στο φίλτρο ακολουθούνται τα εξής βήματα. Ο ανιχνευτής του οργάνου μεταφέρει μέσω του ενισχυτή του θαλάμου ιονισμού ένα σήμα τάσης U, το οποίο είναι ανάλογο με τη μάζα των σωματιδίων στο φίλτρο. Ο ενισχυτής του θαλάμου ιονισμού μετατρέπει το διαφορικό ρεύμα DI του θαλάμου μέτρησης και αντιστάθμισης σε τάση U. Η μάζα των σωματιδίων m_U υπολογίζεται από τη σχέση:

$$m_U = F_{time} \times F_{cal} \times U \qquad (29)$$

με

$$F_{time} = 2^{\frac{t}{T_{1/2}}} \qquad (30)$$

όπου

F_{time} ο παράγοντας διόρθωσης λόγω φθοράς της πηγής

t ο χρόνος μεταξύ της ημερομηνίας της μέτρησης και της ημερομηνίας εισαγωγής της πηγής

$T_{1/2}$ 10,76 έτη (χρόνος ημιζωής του Kr -85)

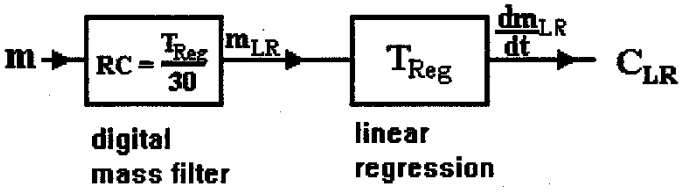
F_{cal} ο παράγοντας βαθμονόμησης μάζας σε μg/V που καθορίζεται από το όργανο κατά τη βαθμονόμηση και

U η τάση του ενισχυτή του θαλάμου ιονισμού σε Volts.

Συνήθως το όργανο μέτρησης σωματιδίων FH 62 I-R χρησιμοποιεί για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης την τυπική μέθοδο της γραμμικής παλινδρόμησης (LR, linear regression). Εναλλακτικά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και δύο άλλες μέθοδοι, η μέθοδος μέτρησης του ρυθμού με ψηφιακό φίλτρο (RM, Ratemeter) και η προχωρημένη μέθοδος ψηφιακού φίλτρου (ADF, Advanced Digital Filter), που όμως

σε σχετικά σταθερές ως προς το χρόνο συγκεντρώσεις σκόνης δίνουν τις ίδιες τιμές συγκέντρωσης με την γραμμική παλινδρόμηση.

Στην Εικόνα 27 παρουσιάζεται η αρχή υπολογισμού της συγκέντρωσης με τη μέθοδο της γραμμικής παλινδρόμησης με σταθερό χρόνο παλινδρόμησης T_{Reg}.



Εικόνα 27 Σχηματική αναπαράσταση του υπολογισμού της συγκέντρωσης με τη μέθοδο της γραμμικής παλινδρόμησης.

Το σήμα της μάζας περνάει, πρώτα απ' όλα από ένα ψηφιακό φίλτρο με σταθερά χρόνου RC, όπου RC=1/30 του επιλεγμένου χρόνου παλινδρόμησης T_{Reg}. Από τη χρονική συμπεριφορά των τιμών της μάζας υπολογίζεται η κλίση της μάζας ως προς το χρόνο με τη μέθοδο των ελάχιστων τετραγώνων. Η κλίση της ευθείας δίνει το ρυθμό μεταβολής της μάζας στο φίλτρο dm/dt, ο οποίος είναι ανάλογος της συγκέντρωσης της σκόνης. Το χρονικό διάστημα μέσα στο οποίο υπολογίζεται η κλίση είναι ο χρόνος παλινδρόμησης T_{Reg}, και μπορεί να οριστεί από 5 έως 240 λεπτά της ώρας.

Ο υπολογισμός της κλίσης γίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\frac{dm_{LR}}{dt} = \frac{\frac{1}{N} \times \sum_{i=1}^{N} (t_i \times m_i) - \bar{t} \times \overline{m}}{\frac{1}{N} \times \sum_{i=1}^{N} (t_i^2) - \bar{t}^2} \qquad (31)$$

όπου

dm_{LR}/dt η κλίση της καμπύλης παλινδρόμησης (μg/s)

N ο αριθμός των μετρούμενων τιμών (συνήθως 60)

t_i το χρονικό σημείο μέτρησης σε s

m_i η τιμή της μάζας του φίλτρου σε μg

$\bar{t}$ η μέση τιμή των t_i και

$\overline{m}$ η μέση τιμή των m_i.

Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης σκόνης από την κλίση της καμπύλης παλινδρόμησης γίνεται από τον τύπο:

$$C_{LR} = \frac{\frac{dm_{LR}}{dt} \times T_{\mathrm{Re}g}}{V} \qquad (32)$$

όπου

dm_{LR}/dt η κλίση της καμπύλης παλινδρόμησης (μg/s)

T_{Reg} ο χρόνος παλινδρόμησης σε s και

V ο όγκος του αέρα που έχει περάσει από το φίλτρο κατά τη διάρκεια της παλινδρόμησης.

Ακολουθώντας την ενδεδειγμένη συντήρηση του οργάνου, των αισθητήρων, της αντλίας και των κεφαλών μέτρησης (τακτικός καθαρισμός τους, χρήση γράσου) και αλλάζοντας την ραδιενεργό πηγή μετά από 10 – 14 χρόνια οπότε και έχει εξασθενίσει αρκετά η έντασή της, το όργανο μπορεί να παράσχει αξιόπιστες συνεχείς μετρήσεις για μακροχρόνιες περιόδους.

4.5 Όργανο καταγραφής σωματιδιακών κατανομών (SMPS)

Η καταγραφή των σωματιδιακών κατανομών των λεπτών αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα της περιοχής του Ακρωτηρίου, πραγματοποιήθηκε για ένα διάστημα 6 ετών με έναν μετρητή σωματιδιακής κινητικότητας (SMPS+C, Sequential Mobility Particle Sizer and Counter, Ultrafine Particle Counter, model 5.403, GRIMM, Germany). Το όργανο αποτελείται από δύο κύρια μέρη, τον μετρητή συμπυκνωμένων σωματιδίων (CPC – Condentation Particle Counter) και τον αναλυτή ταξινομητής (classifier) διαφορικής κινητικότητας (DMA – Differential Mobility Analyzer) (Εικόνα 28). Ιστορικά, ήδη από το 1907 ο Zeleny και κατόπιν οι Roman (1923), Hewitt (1957) και Witheby (1966) συνέλαβαν την ιδέα της δημιουργίας των πρώτων DMA, που η αρχή λειτουργίας τους στηρίζεται στον ηλεκτροστατικό διαχωρισμό (electrostatic classification) των λεπτών σωματιδίων. Με την δουλειά των Liu και Pui το 1974, 40 χρόνια πριν, τέθηκαν οι βάσεις για την εμπορική παραγωγή τέτοιων συστημάτων. Από

την δεκαετία του 1980 κι έπειτα πλήθος επιστημονικών ομάδων ασχολήθηκαν με την θεωρητική τεκμηρίωση, αλλά και την κατασκευή συστημάτων που να μετράνε με αξιοπιστία το πλήθος των υπέρλεπτων σωματιδίων, επιλύοντας σταδιακά ένα πλήθος προβλημάτων που είχαν να κάνουν με το κατώφλιο μέτρησης που ολοένα οδηγείται σε μικρότερες διαμέτρους κάτω των 10 nm, την μέτρηση φορτισμένων ή μη σωματιδίων, την μέτρηση υγρών ή ξηρών σωματιδίων, καθώς και το μέγεθος (πλήθος, επιφάνεια, όγκος) και τη μορφή (dN, dN/dlog(Dp), dS/dlog(Dp) κτλ.) που θα μετρηθεί και θα εκφράσει παραστατικότερα και ακριβέστερα την σωματιδιακή κατανομή (Reischl 1983 και 1993, Scheibl και Porstendörfer 1984, Kousaka 1984).

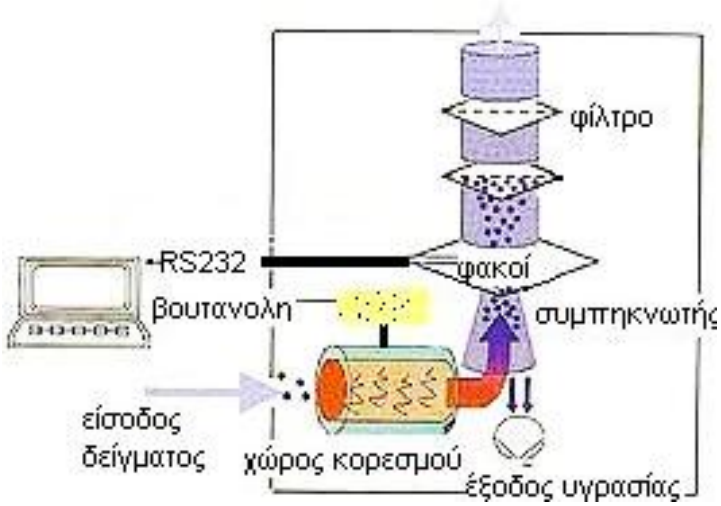


Εικόνα 28 Το όργανο μέτρησης του πλήθους των ατμοσφαιρικών αιωρούμενων σωματιδίων που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία (CPC – DMA, SMPS, GRIMM).

Το όργανο συνοδεύεται από δύο διαφορετικούς DMA. Τον "long DMA" ο οποίος έχει τη δυνατότητα (όριο ανίχνευσης – detection limit) μέτρησης του πλήθους των σωματιδίων για διαμέτρους από 11,1 nm μέχρι σωματίδια διαμέτρου 1083, 3 nm και τον "medium DMA" που έχει διακριτική ικανότητα στα 5,5 nm και μέχρι τα 350,4 nm, πράγμα που τον καθιστά περισσότερο κατάλληλο για έρευνα που στοχεύει στην εκτίμηση των διεργασιών που συμβαίνουν στα μικρότερα υπέρλεπτα σωματίδια.

Η παράλληλη χρήση των δύο παραπάνω επιμέρους συστημάτων (CPC και DMA) καταφέρνει σε πραγματικό χρόνο, αξιόπιστα, με ακρίβεια και πολύ καλή ευαισθησία στις μεταβολές του πλήθους των σωματιδίων, να αποδώσει σε συνεχή βάση την πραγματική κατανομή πλήθους και μεγέθους ενός σωματιδιακού πληθυσμού. Τα στοιχεία αυτά μεταφέρονται μέσω προγράμματος (software) που συνοδεύει το όργανο SMPS σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, μέσω του οποίου γίνεται ο έλεγχος του οργάνου. Παράλληλα καταγράφονται τα στοιχεία της μέτρησης (θερμοκρασία, ατμοσφαιρική

πίεση, τάση κτλ.), καθώς και πιθανά σφάλματα κατά την μέτρηση. Στην Εικόνα 29 φαίνεται το διάγραμμα ροής του CPC, με τα βασικά μέρη του.

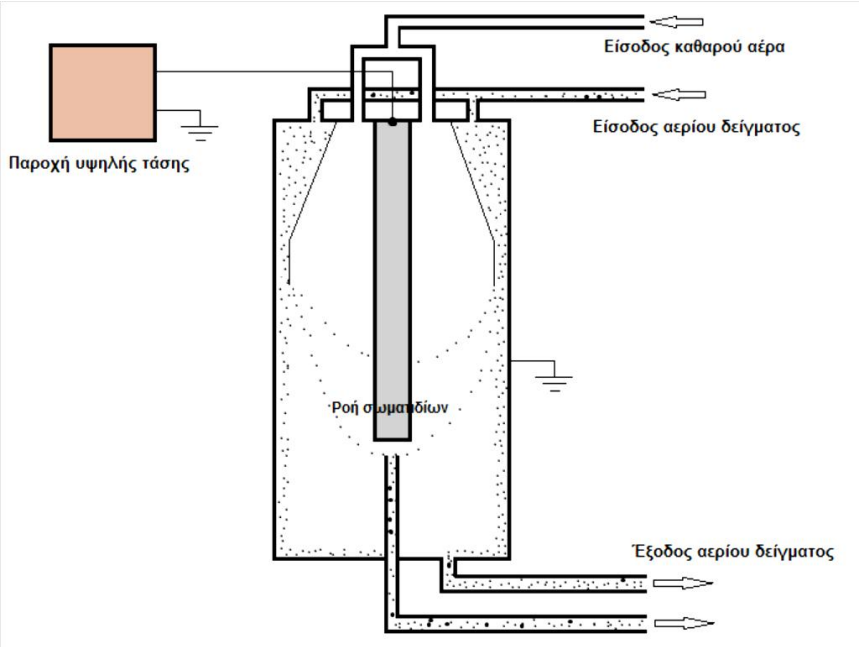


Εικόνα 29 Διάγραμμα ροής και τα βασικά μέρη του οργάνου μέτρησης του πλήθους των λεπτών και υπέρλεπτων σωματιδίων.

Αρχικά το ρεύμα του αέριου δείγματος εισέρχεται στο χώρο του DMA. Το DMA αποτελείται από δύο κυλινδρικά ομόκεντρα ηλεκτρόδια κατασκευασμένα από ανοξείδωτο χάλυβα και απομονωμένα ηλεκτροστατικά το ένα από το άλλο. Το εξωτερικό ηλεκτρόδιο συνδέεται με 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. Το ρεύμα του αέρα (sample flow) έχει μία ροή της τάξεως των 0,3 lpm (liters per minute, λίτρα το λεπτό). Παράλληλα επανακυκλοφορεί καθαρός φιλτραρισμένος αέρας εντός του συστήματος ο οποίος διευθετεί τη ροή και την ταχύτητα των σωματιδίων στο εσωτερικό του οργάνου. Η ροή αυτής της φέρουσας ροής (sheath air) είναι 3 lpm.

Πιο συγκεκριμένα, το δείγμα διέρχεται αρχικά από μια ραδιενεργό πηγή Americium (Neutralizer Am-231, model 5.521, GRIMM), καλά προφυλαγμένη εντός θήκης από ανοξείδωτο χάλυβα. Η πηγή εκπέμπει συνεχώς σωμάτια *α* (alpha – πυρήνες He), με τη βοήθεια των οποίων τα διερχόμενα σωματίδια, η συντριπτική πλειοψηφία των οποίων είναι ουδέτερα, αποκτούν θετικό ή αρνητικό φορτίο. Με βάση το φορτίο τους, που είναι ανάλογο του μεγέθους και της μάζας τους, τα φορτισμένα αυτά σωματίδια εισέρχονται στον κυλινδρικό πυκνωτή (DMA). και καθώς εφαρμόζεται στα άκρα του

DMA μεταβαλλόμενη τάση (από 10000 Volts, μειούμενη σταδιακά μέχρι να μηδενιστεί κοκ.), αρχικά μετρώνται τα μεγαλύτερα σωματίδια και σταδιακά όσο περνάει ο χρόνος τα μικρότερα. Η μορφή ενός κλασικού DMA απεικονίζεται στην Εικόνα 30.



Εικόνα 30 Όψη εγκάρσιας τομής του διαφορικού αναλυτή σωματιδίων (DMA).

Ο χρόνος για την ολοκλήρωση ενός κύκλου μέτρησης (run) είναι για το long DMA 406 s (6 λεπτά και 46 δευτερόλεπτα), ενώ για το medium DMA είναι 230 s (3 λεπτά και 50 δευτερόλεπτα). Το αέριο δείγμα και στις δύο περιπτώσεις διαχωρίζεται σε 44 κανάλια (size bins). Επιπλέον στην διάταξη παρεμβάλλεται σύστημα που αποτελείται από κυλίνδρους εντός των οποίων υπάρχουν ποσότητες ενεργού άνθρακα και σφαιριδίων σίλικας (SiO_2) που βοηθούν στην εξισορρόπηση και σταθεροποίηση της σχετικής υγρασίας του μετρούμενου ρεύματος σωματιδίων. Η σίλικα καθώς από πορτοκαλί αποχρωματίζεται με την απορρόφηση της υγρασίας που φέρουν τα σωματίδια, θα πρέπει να αντικαθίσταται κάθε 3-6 ημέρες και να ενεργοποιείται εκ νέου. Αυτό γίνεται με την θέρμανσή της στους 80 ^{o}C για 18 ώρες, οπότε αποκτά εκ νέου το αρχικό πορτοκαλί χρώμα.

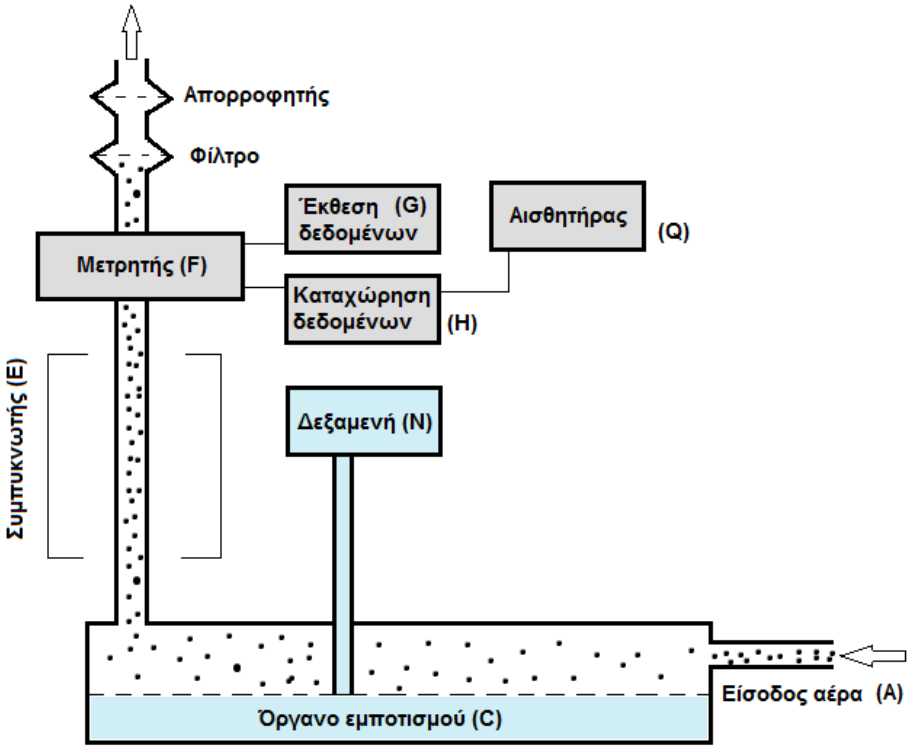
Αφού διαχωριστούν στα 44 διαφορετικά αυτά κανάλια τα σωματίδια, εισέρχονται ανά κλάσμα σταδιακά στον χώρο του CPC, όπου μετράται η συγκέντρωση πλήθους (βλ.

Εικόνα 31). Τούτο επιτυγχάνεται με τον εξής τρόπο. Το αερόλυμα εισέρχεται μέσω του σωλήνα στη θέση Α στο χώρο εμποτισμού (C) της Εικόνας 31, ο οποίος παραλαμβάνει αδιάλειπτα αλκοόλη από εξωτερικό δοχείο (N). Εκεί υπάρχει ντεπόζιτο που περιέχει κ-βουτανόλη υπερκάθαρης σύστασης. Η θερμοκρασία του δοχείου διατηρείται σταθερή και ίση με 35 ^{o}C. Το εισερχόμενο ρεύμα δείγματος συναντά στο χώρο αυτόν τους παραγόμενους ατμούς της αλκοόλης, οι οποίοι ακολουθώντας την διαδρομή των σωματιδίων, εισέρχονται μαζί με αυτούς στον επόμενο χώρο, τον συμπυκνωτή (E), όπου η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή στους 10 ^{o}C. Εκεί οι υπερκορεσμένοι ατμοί της αλκοόλης συμπυκνώνονται επάνω στην επιφάνεια των σωματιδίων, με αποτέλεσμα αυτά να αποκτήσουν μέγεθος πολλαπλάσια μεγαλύτερο του αρχικού, μέχρι και κάποια μm. Η διαδικασία αυτή είναι απαραίτητη, προκειμένου το μέγεθος των σωματιδίων να αποκτήσει το απαιτούμενο ανιχνεύσιμο μέγεθος, για τον μετρητή (F) που ακολουθεί του χώρου συμπύκνωσης. Ουσιαστικά τα σωματίδια οδηγούνται στους ατμούς αλκοόλης για να αυξήσουν το μέγεθός τους και έτσι να είναι δυνατή η διασπορά του φωτός (ακτίνες laser) και από τα μικρότερα σωματίδια με διάμετρο κάτω των 100 nm (=0,1 μm).

Εν συνεχεία τα μεγεθυσμένα σωματίδια εισέρχονται σε μία οπτική διάταξη που περιλαμβάνει μία ακτίνα laser και έναν ανιχνευτή αυτού. Εκεί τα σωματίδια διαπερνούν την δέσμη φωτός laser και με αυτόν τον τρόπο κάθε σωματίδιο διασπείρει το φως (light scattering) πάνω στον φωτοανιχνευτή. Η διαταραχή (εξασθένιση) που προκαλούν τα σωματίδια με την διέλευσή τους μέσω του laser, προκαλεί ανάλογη διάδοχη μεταβολή στο σήμα που λαμβάνεται στον ανιχνευτή. Το σήμα αυτό μέσω ενός φωτοπολλαπλασιαστή, ανάγεται σε πλήθος αιωρούμενων σωματιδίων (Εικόνα 31). Το σήμα αυτό μετράται συνεχώς και εκφράζεται σε πλήθος σωματιδίων ανά κυβικό εκατοστόμετρο ή και σε άλλες μορφές (επιφάνειας, όγκου ή μορφές ανηγμένες σε logDp ή lnDp), και η τιμή αυτή καταγράφεται στην οθόνη του οργάνου κάθε ένα δευτερόλεπτο. Τα δεδομένα αυτά αποθηκεύονται και στη συνέχεια μπορούν να επεξεργαστούν σε κάποιο πρόγραμμα με υπολογιστικά φύλλα.

Να σημειωθεί ότι προτού εξέλθει της διάταξης το αέριο ρεύμα που μόλις μετρήθηκε στο περιβάλλον, οδηγηθεί το μίγμα προς την έξοδο, περνάει από ένα προσροφητικό φίλτρο ενεργού άνθρακα όπου κατακρατείται το μεγαλύτερο μέρος των σωματιδίων και των ατμών αλκοόλης. Επίσης είναι σημαντικό το όργανο CPC να λειτουργεί σε

κλειστό κλιματιζόμενο χώρο ούτως ώστε να παραμένει η θερμοκρασία στον χώρο εντός των επιτρεπόμενων ορίων, τα οποία από την κατασκευάστρια εταιρεία έχουν καθοριστεί στο εύρος θερμοκρασιών 5-30 ^{o}C.



Εικόνα 31 Διαγραμματική αναπαράσταση του οργάνου καταγραφής σωματιδιακών αριθμητικών κατανομών (CPC).

Το όργανο διαθέτει υποδοχές για να συνδεθούν αισθητήρες για τη μέτρηση της θερμοκρασίας περιβάλλοντος, της σχετικής υγρασίας και της ταχύτητας του ανέμου στον περιβάλλοντα χώρο. Το SMPS (model 5403 CPC) μπορεί να μετρήσει μέχρι 10^{10} σωματίδια ανά λίτρο αέρα. Καθώς η διάταξη είναι μεταφερόμενη και διαθέτει μπαταρία για τη λειτουργία της, υπάρχει πλήθος εφαρμογών στις οποίες μπορεί να χρησιμοποιηθεί, τόσο σε εσωτερικούς όσο και σε εξωτερικούς χώρους. Μετρήσεις για περιβαλλοντικά δεδομένα, μετρήσεις σε αυτοκινητοβιομηχανίες, στον έλεγχο της ρύπανσης από τα αυτοκίνητα στους δρόμους, στην μέτρηση των σωματιδιδκών κατανομών σε διάφορα ύψη της ατμόσφαιρας με τη βοήθεια αεροπλάνου κ.ά. είναι μερικές από τις εφαρμογές του οργάνου CPC.

4.6 Πρόσθετα εργαλεία εκτίμησης και ανάλυσης

4.6.1 Εισαγωγή

Στην ατμοσφαιρική χημεία που οι αλληλεπιδράσεις δεν περιορίζονται εντός κάποιων συγκεκριμένων και σταθερών, γεωγραφικών ορίων, οι μετρήσεις πεδίου θα πρέπει σχεδόν στο σύνολο των περιπτώσεων, να συνδυάζονται με μακροσκοπικά δεδομένα μεγαλύτερης κλίμακας, προκειμένου να είμαστε σε θέση να προσεγγίσουμε τις ατμοσφαιρικές διεργασίες που μας ενδιαφέρουν με πιο αξιόπιστο τρόπο. Στην περίπτωση της παρούσας εργασίας, που μελετήθηκε η δυναμική των αιωρούμενων σωματιδίων στην ανατολική Μεσόγειο, οι μετρήσεις πεδίου συνδυάστηκαν σε πολλές περιπτώσεις με τέτοια υποβοηθητικά εργαλεία, που βοήθησαν στην κατανόηση ή επαλήθευση μεγεθών των φαινομένων που μας ενδιέφεραν κάθε φορά. Έτσι, εργαλεία όπως είναι το μοντέλο HYSPLIT, για την εκτίμηση των οπισθοπορειών των αερίων μαζών, η εύρεση δορυφορικών φωτογραφιών (TEOS) για την κίνηση των αιωρούμενων σωματιδίων και των αερίων μαζών στην ατμόσφαιρα, οι εικόνες που προέρχονται από μοντέλα για την πρόγνωση του καιρού στην περιοχή της ανατολικής Μεσογείου (SKIRON), οι δορυφορικές φωτογραφίες για την εκτίμηση των συγκεντρώσεων για τα ιόντα θειικών ριζών, καθώς και άλλων χημικών ειδών (TEOS), απετέλεσαν βασικά εργαλεία στην προσπάθεια μας να κατανοήσουμε τις διεργασίες στις οποίες υπόκεινται τα αιωρούμενα σωματίδια. Επιπλέον, υπολογιστικά μοντέλα και αλγόριθμοι προσομοίωσης ατμοσφαιρικών διεργασιών, τα οποία αναπτύχθηκαν στο Εργαστήριο Ατμοσφαιρικών Αιωρούμενων Σωματιδίων του Πολυτεχνείου Κρήτης, βοήθησαν στην ευκρινέστερη παρουσίαση και βαθύτερη κατανόηση του γίγνεσθαι των υπέρλεπτων σωματιδίων στο πεδίο μελέτης μας. Αυτά επιτεύχθηκαν μέσω της εύρεσης στατιστικών παραμέτρων και του μετασχηματισμού των πειραματικών δεδομένων σε μια περισσότερο κατανοητή οπτικά μορφή.

4.6.2 Εκτίμηση των οπισθοπορειών αερίων μαζών (Backward Trajectory Analysis)

Η γνώση των τροχιών που ακολουθούν οι αέριες μάζες, προτού αυτές προσεγγίσουν ένα συγκεκριμένο σημείο του πλανήτη, μπορούν να μας φανούν χρήσιμες σε πολλές εφαρμογές. Για παράδειγμα η εκτίμηση της συνεισφοράς των θρεπτικών συστατικών

και των αιωρούμενων σωματιδίων που εκπέμπονται και μεταφέρονται προς διάφορες κατευθύνσεις και αποστάσεις από την έρημο Σαχάρα και την έρημο Σάχελ (στεπική λωρίδα γης νότια της ερήμου Σαχάρα) μπορεί να γίνει εύκολα και εποπτικά με τη χρήση τέτοιων τροχιών. Οι εικόνες από τα μοντέλα αυτά χρησιμοποιούνται για την εφαρμογή των φωτοχημικών μοντέλων διασποράς, των σωματιδιακών μοντέλων διασποράς, καθώς επίσης για την μελέτη της κλιματολογίας που επηρεάζει τη ρύπανση μιας περιοχής, τα θρεπτικά συστατικά που μεταφέρονται σε περιοχές με έντονο και παγκόσμιο ενδιαφέρον, όπως αυτή του Αμαζονίου κτλ.

Η ανάλυση των οπισθοπορειών των αερίων μαζών (backward trajectory analysis) γίνεται με τη βοήθεια υπολογιστικών μοντέλων, που έχουν αναπτυχθεί τις τελευταίες δεκαετίες (Fleming κ.ά., 2012). Υπάρχουν πολλά τέτοια μοντέλα υπολογισμού των πορειών των αερίων μαζών όπως είναι το ARL-ATAD (Heffter, 1980), το HYSPLIT (Draxler, 1992), το FLEXPART (Stohl κ.ά., 1998 και 2005) και το CAPITA Monte Carlo (Schichtel και Husar, 1997). Όλα τα παραπάνω μοντέλα υπολογίζουν τις τροχιές των αερίων μαζών με σχετικά μεγάλη αβεβαιότητα εξαιτίας των μεθόδων παρεμβολής σε ελλιπή μετεωρολογικά δεδομένα, καθώς και εξαιτίας των υποθέσεων που γίνονται σχετικά με την κατακόρυφη μεταφορά (Mahura κ.ά., 1999, Rolph και Draxler, 1990). Για τον λόγο αυτό οι τροχιές που υπολογίζονται πρέπει να θεωρούνται μονάχα σαν μια καλή εκτίμηση της μέσης κίνησης μιας αέριας μάζας, ενώ το τυπικό σφάλμα στον υπολογισμό της απόστασης που διανύει μια αέρια μάζα είναι της τάξης του 20 % (Stohl, 1998).

Στην παρούσα εργασία ο υπολογισμός των τροχιών πραγματοποιήθηκε χρήση του λαγκρανζιανού μοντέλου HYSPLIT (HYSPLIT 4), το οποίο δημιουργήθηκε από το Air Resources Laboratory (ARL), του National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) των ΗΠΑ. Το HYSPLIT MODEL (HYbrid Single – Particle Langrangian Integrated Trajectory) έχει σχεδιαστεί να υποστηρίζει μεγάλο αριθμό προσομοιώσεων που σχετίζονται με μακράς διάρκειας μεταφορά, διάχυση και απόθεση ρύπων. Το συγκεκριμένο μοντέλο λαμβάνει υπόψη το πεδίο ταχυτήτων των ανέμων, καθώς επίσης τη διασπορά και την εναπόθεση που λαμβάνουν χώρα.

Για τον υπολογισμό της οπισθοτροχιάς με το μοντέλο HYSPLIT 4 χρειάζονται ορισμένα δεδομένα εισόδου. Το μοντέλο χρησιμοποιεί τα μετεωρολογικά δεδομένα

FNL (Final run) από τη βάση δεδομένων GDAS (Global Data Assimilation System) με χρονική ανάλυση έξι ώρες. Στην περίπτωση που θέλουμε να βρούμε οπισθοτροχιά αερίων μαζών μέχρι το έτος 2006 επιλέγουμε FNL (Final Run) ενώ στην περίπτωση που θέλουμε να βρούμε πορεία αερίων μαζών για ημερομηνία από το 2006 μέχρι σήμερα επιλέγουμε GDAS (Global Data Assimilation System). Στη συνέχεια εισάγουμε είτε τις συντεταγμένες του σημείο ενδιαφέροντος, είτε τον κωδικό, εάν πρόκειται για καταχωρημένο σταθμό κράτους. Για την περίπτωση της Σούδας Χανίων ο κωδικός αυτός είναι LGSA. Μετά επιλέγουμε την εντολή «backward» καθώς μας ενδιαφέρει η προέλευση των αερίων μαζών.

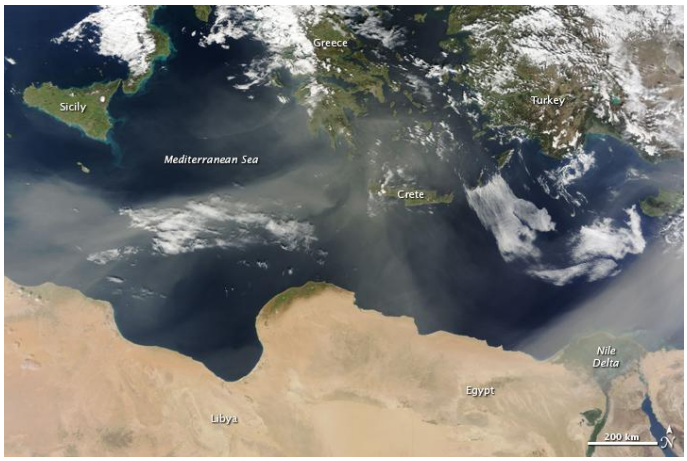
Στη συνέχεια εισάγεται η ημερομηνία, η ώρα της ημέρας, ο συνολικός χρόνος (run time) για τον οποίο θέλουμε να υπολογίσουμε την οπισθοτροχιά και το ύψος πάνω από την περιοχή στο οποίο μας ενδιαφέρει να δούμε την προέλευση της αέριας μάζας. Ένα πλήθος άλλων παραμέτρων που έχουν να κάνουν κυρίως με τον τρόπο εμφάνισης των γραφημάτων, είναι διαθέσιμο. Επιπλέον, υπάρχει η δυνατότητα ταυτόχρονης στο ίδιο διάγραμμα, απεικόνισης επαναλαμβανόμενων πορειών που να αναφέρονται σε διαφορετικούς χρόνους, ή η εύρεση των πορειών αερίων μαζών για μια συγκεκριμένη μέρα, αλλά σε διαφορετικά ύψη από την επιφάνεια της γης.

Ως δεδομένα εισόδου στο μοντέλο χρησιμοποιήθηκαν οι συντεταγμένες 35,5 N (βόρεια), 24,1 E (ανατολικά) και η μεσημβρινή ώρα 12:00 για κάθε ημέρα. Στο συνολικό χρόνο (run time) χρησιμοποιήθηκαν ως επί τω πλείστον οι 120 h (5 ημέρες) αλλά σε ορισμένες περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκαν και οι 72 h (3 μέρες) σε μια προσπάθεια να προσεγγίσουμε το χρόνο ζωής των ρύπων και να έχουμε περισσότερο ρεαλιστικά αποτελέσματα. Τέλος ως ύψος ορίσαμε τα 500 m πάνω από την επιφάνεια του εδάφους.

4.6.3 Όργανο λήψης δορυφορικών εικόνων (MODIS, NASA)

Το MODIS (Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer, NASA) αποτελεί ένα πρώτης τάξεως εργαλείο για την εκτίμηση της πορείας των αερίων μαζών, των αστικών ρύπων, των εκπεμπόμενων σωματιδίων από δασικές πυρκαγιές και εκρήξεις ηφαιστείων, της νεφοκάλυψης σε μία περιοχή, της κίνησης της σκόνης που

μεταφέρεται από τις μεγάλες ερήμους του πλανήτη προς διάφορες κατευθύνσεις, των θαλασσίων κινήσεων κτλ. Πρόκειται για ένα σημαντικό όργανο, αποτελούμενο από δύο μέρη, τοποθετημένα σε δύο δορυφόρους που περιστρέφονται γύρω από τη Γη. Το ένα μέρος του βρίσκεται στην εξωτερική επιφάνεια του δορυφόρου Terra (EOS AM) και το δεύτερο στην εξωτερική επιφάνεια του δορυφόρου Aqua (EOS PM). Οι τροχιές των δύο αυτών δορυφόρων είναι προγραμματισμένες έτσι ώστε ο Terra να κινείται από το βορρά νότια προς τον ισημερινό το πρωί ενώ ο Aqua από το νότο βόρεια προς τον ισημερινό το απόγευμα. Έτσι οι δύο δορυφόροι, διαγράφοντας 14 περιστροφές ανά ημέρα και εξαιτίας του ότι καλύπτουν σε κάθε περιστροφή μια σχετικά στενή λωρίδα του πλανήτη, δίνουν ανά 16 ημέρες περίπου μια πλήρη εικόνα της Γης (http://www.spacetoday.org/Satellites/TerraAqua/AuraStory.html). Η Εικόνα 32 είναι μια χαρακτηριστική φωτογραφία για την περιοχή που μελετάται εδώ. Φαίνεται χαρακτηριστικά η μεταφορά σκόνης που λαμβάνει χώρα από τη Σαχάρα προς την ανατολική Μεσόγειο θάλασσα.



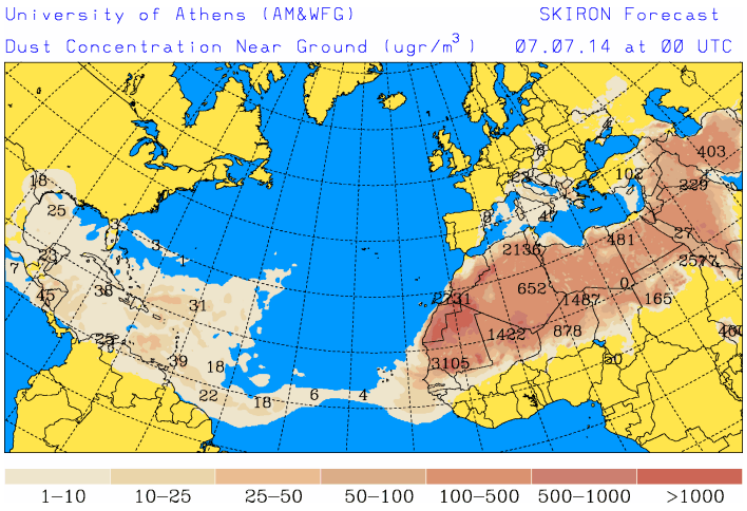
Εικόνα 32 Νέφη και αιωρούμενος κονιορτός όπως φωτογραφήθηκαν από τους δορυφόρους της NASA την 18η Φεβρουαρίου 2010 πάνω από την περιοχή της ανατολικής Μεσογείου (Πηγή: Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) on NASA's Terra satellite, 11:15 π.μ. τοπική ώρα).

4.6.4 Το προγνωστικό μοντέλο ΣΚΙΡΩΝ (SKIRON MODEL)

Το Σύστημα SKIRON είναι ένα ολοκληρωμένο σύστημα περιορισμένης περιοχής που αναπτύχθηκε από την Ομάδα Ατμοσφαιρικών Μοντέλων και Πρόγνωσης Καιρού (ΟΑΜ & ΠΚ). Η ΟΑΜ & ΠΚ είναι τμήμα του Τμήματος Φυσικής και του Ινστιτούτου Επιταχυντικών Συστημάτων και Εφαρμογών (ΙΕΣΕ) του Εθνικού και

Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών. Το εν λόγω Σύστημα χρησιμοποιείται σε πάνω από 20 ερευνητικά Ινστιτούτα και Μετεωρολογικές Υπηρεσίες σε όλο τον κόσμο. Βασίζεται στο μοντέλο Eta/NCEP, το οποίο αναπτύχθηκε αρχικά στο Πανεπιστήμιο του Βελιγραδίου και αργότερα στο Εθνικό Κέντρο Περιβαλλοντικών Προγνώσεων (NCEP) των ΗΠΑ. Κατά τη διάρκεια του έργου, το μοντέλο ΕΤΑ αναπτύχθηκε περαιτέρω στο Πανεπιστήμιο Αθηνών, με σκοπό την εφαρμογή του στην περιοχή της Μεσογείου, δίνοντας πολύ καλά αποτελέσματα στην πρόγνωση ακραίων καιρικών φαινομένων (Mitsakou κ.ά., 2008). Λειτουργεί επιχειρησιακά στο Πανεπιστήμιο Αθηνών (http://forecast.uoa.gr) με πάνω από 10.000 επισκέπτες την ημέρα. Μία από τις δυνατότητες του SKIRON είναι η προσομοίωση του κύκλου σκόνης (λήψη-μεταφορά-εναπόθεση και οι επιπτώσεις της στην ακτινοβολία). Η ανάπτυξη αυτή έγινε στα πλαίσια των ερευνητικών προγραμμάτων MEDUSE, ADIOS και SKIRON χρηματοδοτούμενα από την ΕΕ. Το SKIRON είναι ένα μοναδικό σύστημα που παρέχει πρόβλεψη της συγκέντρωσης σκόνης και εναπόθεσής της παγκοσμίως. Το σύστημα ΣΚΙΡΟΝ είναι το κύριο προγνωστικό εργαλείο της ΕΜΥ όπου έχει εγκατασταθεί και λειτουργεί από το 1996.

Ο κύκλος αιώρησης της σκόνης περιγράφεται από ένα σύνολο Οϋλεριανών (Eulerian) εξισώσεων. Στην ατμόσφαιρα συναντώνται συνήθως οι εξής 4 τύποι σωματιδίων: πηλός (clay), λεπτόκοκκη ιλύς (small silt), χονδρόκοκκη ιλύς (large silt) και άμμος (sand). Ικανά να μεταφερθούν σε μεγάλες αποστάσεις είναι μόνο τα σωματίδια των δύο πρώτων τύπων αφού η αιώρηση των άλλων δύο δεν διαρκεί πάνω από 12 ώρες (Κάλλος κ.ά., 2007). Στην Εικόνα 33 φαίνεται η πρόγνωση του προγράμματος ΣΚΙΡΩΝ για την 7^{η} Ιουλίου 2014. Όπως φαίνεται υπάρχει πρόγνωση μεταφοράς σκόνης από την βόρεια Αφρική τόσο βόρεια και βορειοανατολικά, όσο και δυτικά, πέραν του Ατλαντικού ωκεανού, μέχρι την Καραϊβική, τον Παναμά και τις νότιες Πολιτείες των ΗΠΑ.



Εικόνα 33 Φωτογραφική πρόγνωση του προγράμματος ΣΚΙΡΩΝ για την 7η Ιουλίου 2014. Όπως φαίνεται υπάρχει πρόγνωση μεταφοράς σκόνης από την βόρεια Αφρική σε περιοχές μέχρι την Καραϊβική και την κεντρική Αμερική.

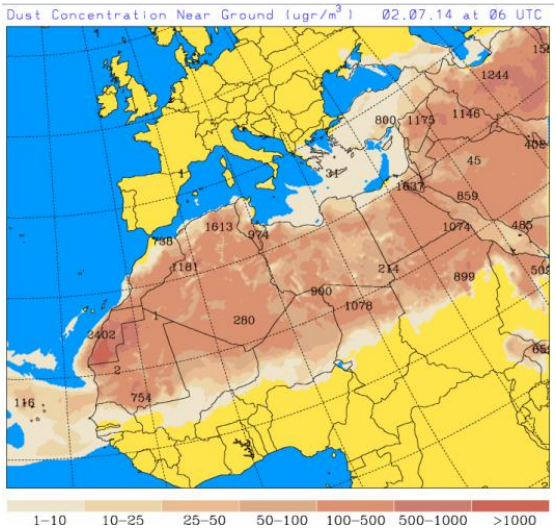
Η γενική εξίσωση του μοντέλου είναι:

$$\frac{dC_k}{dt} = -u\frac{dC_k}{dx} - v\frac{dC_k}{dy} - (w - v_{gk})\frac{dC_k}{dz} - \nabla(K_H \nabla C_k) - \frac{d}{dz}(K_z \frac{dC_k}{dz}) + (\frac{dC_k}{dt})_{SOURCE} - (\frac{dC_k}{dt})_{SINK} \quad (33)$$

όπου, C_k η συγκέντρωση σωματιδίων ενός εκ των 4 προαναφερθέντων τύπων σκόνης, u και v οι οριζόντιες συνιστώσες της ταχύτητας, w η κάθετη ταχύτητα, v_{gk} η ταχύτητα καθίζησης των σωματιδίων, ενώ K_Z και K_H είναι οι συντελεστές τυρβώδους ροής και διάχυσης, αντίστοιχα.

Το σύστημα παρέχει πρόγνωση ατμοσφαιρικής κατάστασης μέχρι και 120 ωρών (5 ημερών) τόσο για τον ευρύτερο ελλαδικό χώρο όσο και για ολόκληρη την περιοχή της Μεσογείου και της Νότιας Ευρώπης. Παράλληλα παρέχεται πρόγνωση μεταφοράς και εναπόθεσης σωματιδίων σκόνης, κύρια από την περιοχή της ερήμου Σαχάρας και την περιοχή της Σάχελ προς τη Μεσόγειο και την Ευρώπη, για το επόμενο 5-νθήμερο. Το μοντέλο δίνει την συγκέντρωση σκόνης κοντά στην επιφάνεια του εδάφους, το συνολικό φορτίο της σκόνης στην κατακόρυφη στήλη καθώς και την υγρή και ξηρή εναπόθεση σκόνης για κάθε 6 ώρες. Στην Εικόνα 34 που ακολουθεί φαίνεται ένα παράδειγμα πρόβλεψης της συγκέντρωσης αιωρούμενης σκόνης κοντά στην επιφάνεια της Γης. Όπως παρατηρούμε εμφανίζεται να υπάρχει μεταφορά από την Σαχάρα προς

την ανατολική Μεσόγειο και ειδικά προς την Κρήτη, η οποία καλύπτεται στο σύνολό της με ένα πέπλο αφρικανικής σκόνης.



Εικόνα 34 Παράδειγμα μεταφοράς σκόνης από την βόρεια ζώνη της Αφρικής προς την ανατολική Μεσόγειο, την 2α Ιουλίου 2014. Παρατηρείται μικρή συνεισφορά της αφρικανικής σωματιδιακής ύλης στην περιοχή της Κρήτης, η οποία κινείται στην κλίμακα 1-10μg/m3.

Το μοντέλο είναι προγνωστικό και αποτελεί χρήσιμο εργαλείο τόσο για τις επιστημονικές ομάδες που ασχολούνται με την ατμοσφαιρική χημεία και φυσική, όσο και για τις αρμόδιες υπηρεσίες του κράτους. Ωστόσο σημειώνεται ότι το μοντέλο δεν παρέχει τη δυνατότητα ανάκτησης προγνωστικών χαρτών που αναφέρονται σε παρελθοντικές ημερομηνίες. Έχει φανεί πάντως ότι η αξιοπιστία του είναι υψηλή όσον αφορά στην πρόβλεψη του φορτίου σκόνης που μεταφέρεται προς την Ελλάδα από την βόρεια ζώνη της Αφρικής.

4.6.5 Περιγραφή του μοντέλου AMANpsd

Στην παρούσα διατριβή τα δεδομένα πεδίου επεξεργάστηκαν με το μοντέλο AMANpdsd, το οποίο υπολογίζει τη γεωμετρική μέση διάμετρο (GMD), τη γεωμετρική τυπική απόκλιση (GSD), την αριθμητική συγκέντρωση κάθε κορυφής της κατανομής των σωματιδίων, καθώς και κάποιες άλλες στατιστικές παραμέτρους. Η συνήθης μαθηματική περιγραφή για την περιγραφή της φασματικής κατανομής μεγέθους των αιωρούμενων σωματιδίων είναι η κανονική λογαριθμική κατανομή (Seinfeld και Pandis, 2006). Το συνεχές φάσμα μεγεθών των αιωρούμενων

σωματιδίων χωρίζεται σε συνεχόμενα τμήματα που αντιστοιχούν σε συγκεκριμένα εύρη διαμέτρων και χαρακτηρίζονται από τη γεωμετρική μέση διάμετρο, δηλαδή τη ρίζα του γινομένου του κατώτερου και του ανώτερου ορίου του τμήματος. Η λογαριθμική κατανομή που προκύπτει μπορεί να έχει παραπάνω από μία κορυφές που χαρακτηρίζονται από τη γεωμετρική μέση διάμετρο της κατανομής (GMD) και την γεωμετρική τυπική απόκλιση (σ_g). Η περιγραφή της κατανομής μεγεθών στηρίζεται στη γνώση του αριθμού των κορυφών και των χαρακτηριστικών της κάθε κορυφής (Γλυτσός, 2010).

Ο προσδιορισμός των παραπάνω χαρακτηριστικών στηρίζεται σε πειραματικές μετρήσεις. Για να καλυφθεί όσο το δυνατόν μεγαλύτερο εύρος διαμέτρων αιωρούμενων σωματιδίων χρησιμοποιούνται σε πολλές περιπτώσεις όργανα που στηρίζονται σε διαφορετικές αρχές λειτουργίας. Το μοντέλο που περιγράφεται (Ondrácek κ.ά., 2009) 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. Ο κώδικας του μοντέλου αποτελεί συνέχεια προηγούμενων μελετών που έχουν πραγματοποιηθεί πάνω στο θέμα αυτό (Fiebig κ.ά. 2005).

Τα κύρια χαρακτηριστικά του μοντέλου AMANpsd, που χρησιμοποιήθηκε στον υπολογισμό στατιστικών μεγεθών και μετασχηματισμού των πρωτογενών δεδομένων σε άλλες μορφές, είναι τα εξής:

1. Ο αλγόριθμος συνδυάζει τα δεδομένα από διαφορετικά όργανα που μετράνε σε διαφορετική κλίμακα μεγέθους σωματιδίων και επιπλέον μπορεί να βασίζονται σε διαφορετικές αρχές μέτρησης.
2. Ο αλγόριθμος υποθέτει ότι η κατανομή των αιωρούμενων σωματιδίων είναι κανονική.
3. Ο αλγόριθμος επιτρέπει την εξαγωγή των αποτελεσμάτων σε μικρό χρονικό διάστημα και παρέχει τη δυνατότητα άμεσης προβολής των αποτελεσμάτων.
4. Για τη λειτουργία του αλγορίθμου δεν υπάρχουν απαιτήσεις υψηλής υπολογιστικής ισχύος.
5. Ο αλγόριθμος υπολογίζει τις παραμέτρους που περιγράφουν την συγχωνευμένη τελική κατανομή, βασιζόμενος στα φυσικά χαρακτηριστικά των σωματιδίων.

Για να ξεκινήσει η επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων απαιτείται η εισαγωγή κάποιων παραμέτρων από το χρήστη και πιο συγκεκριμένα ο μέγιστος αριθμός κορυφών σε κάθε κατανομή, η πυκνότητα των σωματιδίων, ο συντελεστής 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, κλπ).

Ο αλγόριθμος ανάλογα με το είδος των οργάνων και τα χαρακτηριστικά των σωματιδίων κάνει μετατροπή της διαμέτρου πάνω στην οποία βασίστηκε η λειτουργία του κάθε οργάνου σε διάμετρο κινητικότητας. Η διάμετρος κινητικότητας ή διάμετρος ισοδύναμης ηλεκτρικής κινητικότητας (electrical mobility equivalent diameter), είναι η διάμετρος μίας σφαίρας που έχει την ίδια ηλεκτρική κινητικότητα με το εξεταζόμενο σωματίδιο, όπου ηλεκτρική κινητικότητα είναι η ικανότητα ενός σωματιδίου να κινείται σε ένα ηλεκτρικό πεδίο.

Στην συνέχεια, τα δεδομένα από όλα τα όργανα μετατρέπονται στην μορφή $dN/d\log(D_p)$. Κατόπιν, υπολογίζεται για κάθε όργανο η τιμή για την οποία το 5 % των μετρήσεων είναι μικρότερο από την τιμή αυτή (βαθμός αξιοπιστίας 5 %). Οι τιμές που αντιστοιχούν στο 5 % αυτό αφαιρούνται από τα δεδομένα. Η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται για το βαθμό αξιοπιστίας 95 %. Με τον τρόπο αυτό απομακρύνονται οι ακραίες τιμές που έχουν και τη μεγαλύτερη πιθανότητα να οφείλονται σε σφάλματα των οργάνων. Ο αλγόριθμος υπολογίζει το σταθμισμένο αριθμητικό μέσο των δύο τιμών και απορρίπτει τις αρχικές τιμές. Κάθε φορά δίδεται προτεραιότητα στην τιμή που απέχει περισσότερο από το από τα όρια της περιοχής μέτρησης του κάθε οργάνου. Μετά από την παραπάνω επεξεργασία τα δεδομένα παρουσιάζουν πιο ομαλή κατανομή χωρίς να έχουν χαθεί σημαντικές πληροφορίες.

Η περιγραφή του φάσματος μεγεθών των αιωρούμενων σωματιδίων γίνεται με το μοντέλο πολλαπλών λογαριθμικών κατανομών (Hussein, 2005, Makela κ.ά., 2000, Whitby, 1978). Εκφράζεται μαθηματικά από τη σχέση:

$$\frac{dN}{d\left(\log\left(D_p\right)\right)} = \sum_{i=1}^{n} \frac{N_i}{\sqrt{2\pi} \times \log\left(\sigma_{g,i}\right)} \cdot \exp\left[- \frac{\left(\log\left(D_p\right) - \log\left(\overline{D}_{pg,i}\right)\right)^2}{2 \times \log^2\left(\sigma_{g,i}\right)} \right] \quad (34)$$

όπου:

n 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), και

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

Το μοντέλο πολλαπλών λογαριθμικών κατανομών χρησιμοποιείται για τη προσαρμογή (fitting) των αρχικών πειραματικών δεδομένων (όχι αυτών που προέκυψαν από τη διαδικασία της ελαχιστοποίησης για την απόκτηση των αρχικών συνθηκών), κάνοντας χρήση μιας μεθόδου ελαχιστοποίησης υπό περιορισμούς (Γλυτσός, 2010). Αρχικά για κάθε κατανομή, γίνεται μία εκτίμηση για τον αριθμό των κορυφών της κατανομής εξετάζοντας τη διαφορά μεταξύ δύο διαδοχικών τιμών. Αν το πρόσημο της διαφοράς γίνει από θετικό σε αρνητικό, η διάμετρος σημειώνεται ως πιθανή κορυφή. Με τον ίδιο τρόπο υπολογίζονται και οι ελάχιστες τιμές. Τα δεδομένα αυτά χρησιμοποιούνται ως αρχικές συνθήκες για τη διαδικασία ελαχιστοποίησης των διαφορών των αποτελεσμάτων του αλγορίθμου με τις πειραματικές τιμές. Πιο συγκεκριμένα το άθροισμα της συγκέντρωσης των σωματιδίων μεταξύ δύο διαδοχικών ελάχιστων τιμών αντιστοιχεί στην αρχική τιμή της συγκέντρωσης για κάθε μία από τις κορυφές ενώ οι γεωμετρικές μέσοι διάμετροι (GMDs) των κορυφών ισούνται με τις τιμές των μέγιστων. Η ελαχιστοποίηση των διαφορών γίνεται με τη μέθοδο ελαχιστοποίησης υπό περιορισμούς Nelder–Mead (Lagarias κ.ά., 1998). 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 στη 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. Πιο συγκεκριμένα ελέγχεται η απόσταση των GMDs δύο διαδοχικών κορυφών. Αν βρίσκονται πολύ κοντά, η κορυφή με τη μικρότερη συγκέντρωση απορρίπτεται και η εναπομένουσα κορυφή θεωρείται ότι αντιστοιχεί στη συνολική συγκέντρωση των δύο κορυφών. Η GMD και η συγκέντρωση της κορυφής αυτής αποτελούν νέες αρχικές συνθήκες για τον επόμενο κύκλο ελαχιστοποίησης. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι να πληρούνται όλες οι προϋποθέσεις που έχουν

τεθεί ως περιορισμοί και στη συνέχεια ο αλγόριθμός εξετάζει την επόμενη χρονικά κατανομή των υπαρχόντων πειραματικών δεδομένων. Αφού ολοκληρωθεί ο προσδιορισμός των παραμέτρων για όλες τις πειραματικές μετρήσεις, πραγματοποιείται στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων. Υπολογίζονται οι βαθμοί αξιοπιστίας 25 %, 50 % και 75 % για τις συγκεντρώσεις GMDs και τις σ_g όλων των κατανομών. Επίσης οι παραπάνω βαθμοί αξιοπιστίας υπολογίζονται ξεχωριστά και για όλες τις μονοκόρυφες (monomodal), δικόρυφες (bimodal) και τρικόρυφες (trimodal) κατανομές (Γλυτσός, 2010). Το μοντέλο έχει αξιολογηθεί θετικά, με πειραματικά δεδομένα που έχουν προκύψει από μετρήσεις σε τρεις ευρωπαϊκές πόλεις, καθώς και με μετρήσεις στο Εργαστήριο Ατμοσφαιρικών Αιωρούμενων Σωματιδίων του Πολυτεχνείου Κρήτης (Ondrácek κ.ά., 2009).

4.7 Δειγματοληψίες

Το κύριο μέρος των μετρήσεων πεδίου της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε στον ερευνητικό σταθμό του Ακρωτηρίου Χανίων. Ο σταθμός του Ακρωτηρίου (35° 31΄ N, 24 ^{o} 03΄ E) είναι ένας αγροτικός / αστικός σταθμός υποβάθρου (rural / background urban). Επιπλέον, λόγω της μικρής απόστασης του σταθμού από τη θάλασσα, τούτος διατηρεί και τα βασικά χαρακτηριστικά ενός παραθαλάσσιου σταθμού μέτρησης, όπως φάνηκε και από τα αποτελέσματα (marine). Ο ερευνητικός σταθμός ανήκει στο Εργαστήριο Ατμοσφαιρικών Αιωρούμενων Σωματιδίων, της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος, του Πολυτεχνείου Κρήτης. Βρίσκεται σε υψόμετρο 137 μέτρων από την επιφάνεια της θάλασσας και απέχει από την αυτήν 2 χλμ. βόρεια και δυτικά, 3,3 χλμ. νότια και 11,5 χλμ. ανατολικά. Το κοντινότερο αστικό κέντρο, που είναι τα Χανιά, βρίσκεται πέντε (5) χλμ. νότιο-δυτικά από τον σταθμό, όπως φαίνεται στην Εικόνα 35. Έτσι, οι εκπομπές από την κίνηση των οχημάτων και από άλλες πηγές ρύπων στην πόλη, επηρεάζουν τα επίπεδα συγκέντρωσης στον σταθμό, ιδιαίτερα όταν πνέουν νότιοι, νοτιο-δυτικοί άνεμοι. Η σημαντικότερη βιομηχανική μονάδα που υπάρχει κοντά στον σταθμό του Ακρωτηρίου είναι η μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας στην Ξυλοκαμάρα που βρίσκεται περίπου 6 χλμ. νότια – νοτιοανατολικά των Χανίων. Από τη συγκεκριμένη βιομηχανική εγκατάσταση οι ρύποι που επιβαρύνουν την περιοχή είναι εκπομπές SO_2, NO, NO_2, βαρέων μετάλλων και καπνού.



Εικόνα 35 Η περιοχή δειγματοληψιών. Με κόκκινο χρώμα σημειώνεται η θέση του ερευνητικού σταθμού Ακρωτηρίου Χανίων, που βρίσκεται βορειοανατολικά της πόλης των Χανίων.

Ο κεντρικός οδικός άξονας της περιοχής, που ενώνει την κωμόπολη των Κουνουπιδιανών με την πόλη των Χανίων, βρίσκεται στην ανατολική πλευρά της Πολυτεχνειούπολης και απέχει από το μετεωρολογικό σταθμό περίπου 400 μέτρα. Επίσης πλησίον του σταθμού βρίσκεται ο χώρος στάθμευσης αυτοκινήτων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Η κίνηση των οχημάτων τόσο εντός της Πολυτεχνειούπολης, όσο και στον κεντρικό δρόμο της περιοχής, είναι αυξημένη κατά τις πρωινές και μεσημβρινές ώρες. Πρέπει να σημειώσουμε πως σε πολλές χρονικές περιόδους, που συνέπεσαν με δειγματοληπτικές περιόδους, γίνονταν κατασκευαστικά έργα στην έκταση της Πολυτεχνειούπολης, όπως για παράδειγμα κατασκευή νέων κτιρίων, χωματουργικές εργασίες, εργασίες κοπής χόρτων κτλ. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα κατά την διάρκεια της ημέρας πολλές φορές να διέρχονται φορτηγά με οικοδομικά ή άλλα υλικά, τα οποία εξέπεμπαν σκόνη στην γύρω ατμόσφαιρα. Οι εργασίες αυτές έγιναν κατά κύριο λόγο τα έτη 2011 και 2012. Όπου κατέστη δυνατό, επισημάνθηκαν οι χρονικές αυτές περίοδοι και οι ακραίες τιμές που προέκυπταν αφαιρέθηκαν από τα αποτελέσματα, χωρίς ωστόσο αυτό να είναι πάντα δυνατό. Επίσης στην περιοχή του Ακρωτηρίου βρίσκεται ο Αερολιμένας Χανίων, η στρατιωτική βάση του ΝΑΤΟ και η 115 Πτέρυγα Μάχης, ενώ σε απόσταση 10 περίπου χιλιομέτρων νότιο-ανατολικά υπάρχει το λιμάνι της Σούδας.

Οι πρώτες δειγματοληψίες για την εξέταση του επιπέδου συγκεντρώσεων αιωρούμενων σωματιδίων και της χημικής τους σύστασης, καθώς και του φαινομένου

πυρηνοποίησης, πραγματοποιήθηκαν τον Αύγουστο του 2007, ενώ η συλλογή και επεξεργασία των μετεωρολογικών δεδομένων και δεδομένων συγκέντρωσης σωματιδιακής μάζας ξεκίνησε κάποια χρόνια νωρίτερα (2003). Επιπλέον, μετρήσεις με άλλους δειγματολήπτες πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια εντατικών δειγματοληψιών. Η δειγματοληψία με τον Sequential, κατά τις ημέρες δειγματοληψίας, πραγματοποιούνταν καθημερινά για 24 ώρες, από τις 7:30 π.μ. έως τις 7:30 π.μ. της επόμενης μέρας. Ο όγκος του διερχόμενου αέρα καταγράφονταν και διορθώνονταν με μεγάλη ακρίβεια. Το ίδιο συνέβη και στην περίπτωση του δειγματολήπτη Andersen impactor. Στην περίπτωση των δειγμάτων στον αστικό ιστό της πόλεως των Χανίων, χρησιμοποιήθηκε ο δειγματολήπτης Sequential (Thermo). Οι δειγματοληψίες έλαβαν χώρα τους πρώτους μήνες του 2014 και συγκέκριμένα το χρονικό διάστημα από 28 Ιανουαρίου 2014 έως 16 Μαίου 2014. Κύριος στόχος ήταν η διερεύνηση του επίπεδου αστικής συνεισφοράς και αιθαλομίχλης στις μετρούμενες συγκεντρώσεις στην περιοχή της Αντιπεριφέρειας Χανίων. Χρησιμοποιήθηκαν δύο ειδών φίλτρα τα GF 10, Glass fibre filters, 47mm, Ref. No. 10370319 (Scleivher & Schuell, Germany) και τα QMA, 4.7cm, Cat. No. 1851-047 (Whatman, England).

Εξάλλου, το κάθε δείγμα (φίλτρο) που συλλέγονταν, τοποθετούνταν σε πλαστικό τριβλίο (petri dish) και εν συνεχεία σε σακούλα από πολυαιθυλένιο που ασφάλιζε αεροστεγώς και αποθηκεύονταν σε καταψύκτη, σε θερμοκρασία -20 βαθμών Κελσίου μέχρι την ημέρα της εκχύλισής ή χώνευσής του, για την εύρεση του επιπέδου των διαφόρων χημικών ειδών που περιείχε. Η αποθήκευση στον καταψύκτη γίνονταν για την αποφυγή χημικών ή φυσικών μετατροπών ή αλλοιώσεων. Η τελευταία αυτή διαδικασία συνήθως γινόταν εντός διμήνου από την ημέρα δειγματοληψίας.

Πριν την αποθήκευσή του προηγούνταν η ζύγιση του φίλτρου. Πιο συγκεκριμένα 24 ώρες πριν την πρώτη ζύγιση των φίλτρων, τοποθετούνταν με τη βοήθεια λαβίδας σε πλαστικά τριβλία μιας χρήσης και αφήνονταν στο εργαστήριο για εξισορρόπηση θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας. Έπειτα από 24 ώρες τα φίλτρα ζυγίζονταν. Η διαδικασία της ζύγισης περιελάμβανε τα εξής: το φίλτρο αρχικά ζυγίζεται δύο φορές. Αν η διαφορά των δύο αυτών μετρήσεων είναι μηδέν ή ένα ως προς το πέμπτο δεκαδικό ψηφίο στην κλίμακα του γραμμαρίου, τότε εξάγονταν η μέση τιμή των δύο αυτών ζυγίσεων ως το βάρος (η μάζα πιο σωστά) του φίλτρου πριν την δειγματοληψία. Στην περίπτωση που η διαφορά ήταν μεγαλύτερη του ενός ψηφίου, επαναλαμβάνονταν

η ζύγιση τότες φορές όσες χρειάζονταν ώστε η ακραίες τιμές που μετρήθηκαν για το συγκεκριμένο φίλτρο να μην διαφέρον περισσότερο από 2 μονάδες. Στην περίπτωση που στη διαδοχική ζύγιση των φίλτρων εμφανίζονταν ακραίες τιμές σε σχέση με τις άλλες μετρήσεις τότε οι τιμές αυτές απορρίπτονταν ως μη αξιόπιστες. Μετά την ζύγιση των φίλτρων ακολουθούσε η δειγματοληψία, ενώ μετά το πέρας της τελευταίας τα φίλτρα επανατοποθετούνταν στα τριβλία τους και αφήνονταν για 24 ώρες και πάλι για εξισορρόπηση. Μετά την πάροδο του χρονικού αυτού διαστήματος ζυγίζονταν με την μεθοδολογία που αναφέρθηκε προηγουμένως. Να αναφέρουμε εδώ ότι τόσο πριν όσο και μετά την δειγματοληψία μαζί με τη ζύγιση των φίλτρων πραγματοποιείται ζύγιση και ενός επιπλέον φίλτρου αναφοράς (control foil), η διαφορά των μαζών του οποίου χρησιμοποιούνταν στον τελικό υπολογισμό της συγκέντρωσης των επιμέρους κλασμάτων των αιωρούμενων σωματιδίων.

Τα πρώτα έτη δειγματοληψιών (2009-2012) χρησιμοποιήθηκε ο ταξινομητής (classifier) “long DMA” ο οποίος έχει τη δυνατότητα (όριο ανίχνευσης – detection limit) μέτρησης του πλήθους των σωματιδίων για διαμέτρους από 11,1 nm μέχρι σωματίδια διαμέτρου 1083,3 nm. Τα επόμενα χρόνια (2012-2014) έγινε χρήση του “medium DMA” που έχει διακριτική ικανότητα στα 5,5 nm και μέχρι τα 350,4 nm, πράγμα που τον καθιστά περισσότερο κατάλληλο για έρευνα που στοχεύει στην εκτίμηση των διεργασιών που συμβαίνουν στα υπέρλεπτα σωματίδια.

4.8 Χημικές αναλύσεις φίλτρων

4.8.1 Μέτρηση συγκεντρώσεων μετάλλων

4.8.1.1 1^{η} μέθοδος μέτρησης μετάλλων

4.8.1.1.1 1^{ο} πρωτόκολλο χώνευσης

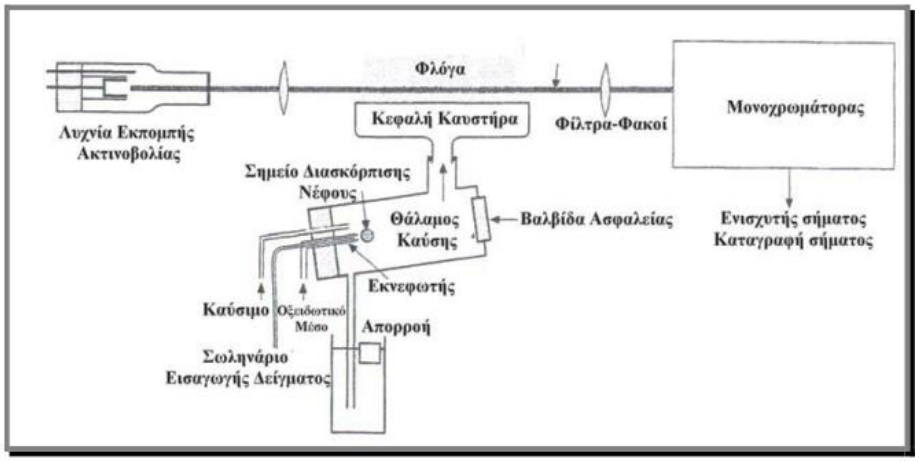
Για την εκχύλιση του μέρους των φίλτρων για τον προσδιορισμό των μετάλλων χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές μεθοδολογίες. Η πρώτη μέθοδος εφαρμόστηκε στα φίλτρα GFF διαμέτρου 81 mm των δειγματοληψιών των ετών 2007 και 2008. Σε αδρές γραμμές πρόκειται για την ακόλουθη μέθοδο: σε γυάλινο μπουκάλι Pyrex των

50 ml τοποθετείται προσεκτικά το φίλτρο με τη βοήθεια ανοξείδωτης λαβίδας. Προστίθενται 15 ml πυκνού διαλύματος υδροχλωρικού οξέος 37 % κ.β. (πυκνότητας 1,19 g/ml) και στη συνέχεια το μπουκάλι τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων, όπου τα προσροφημένα και προσκολλημένα επάνω στο φίλτρο σωματίδια εκχυλίζονται, εκλούονται και διαλυτοποιούνται. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για ακόμη δύο φορές, αυτή τη φορά με τη χρήση υπερκάθαρου νερού (από 10 ml για 15 λεπτά κάθε φορά). Ο συνολικός όγκος των 35 ml μεταφέρεται σε κωνική φιάλη των 50 ml. Η κωνική φιάλη τοποθετείται επάνω σε θερμαντική βάση εντός απαγωγού αερίων, σε τέτοια θερμοκρασία ώστε να λαμβάνει χώρα η εξάτμιση του συστήματος διαλυτών υδροχλωρικού οξέος – νερού δίχως όμως να παρατηρείται βρασμός ή ανατάραξη της επιφάνειας του υγρού εντός της κωνικής (περίπου 80 ^{o}C). Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η διαφυγή των ατόμων μετάλλου που προσκολλημένα στα υγροσταγονίδια δύνανται να απομακρυνθούν μέσω της εξάτμισης των διαλυτών να είναι αμελητέα. Στη συνέχεια το εναπομείναν ίζημα στην κωνική φιάλη ξεπλένεται σε τρεις διαδοχικές φάσεις. Αρχικά με 2 ml πυκνού υδροχλωρικού οξέος, έπειτα με 4 ml υπερκάθαρου νερού και 4 σταγόνων διαλύματος νιτρικού οξέος (χρήση πιπέτας Pasteur) και τέλος με 4 ml υπερκάθαρου νερού. Αυτά τα 10 ml συλλέγονται σε γυάλινο σωλήνα ο οποίος σφραγίζεται με βιδωτό καπάκι. Τα δείγματα στους σωλήνες αυτούς τοποθετούνται εντός μονωμένου σταντ, το οποίο αποθηκεύεται σε ψυγείο εσωτερικής θερμοκρασίας +4 ^{o}C. Η ανάλυση των δειγμάτων έγινε με τη χρήση τεχνικών ατομικής απορρόφησης (φλόγας και φούρνου γραφίτη), στο Εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας & Οργανικής Πετρογραφίας, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων (ΜΗΧ.Ο.Π.) του Πολυτεχνείου Κρήτης, συνήθως εντός ενός μήνα από την ημέρα εκχύλισής τους. Επιπλέον αναλύθηκε ένας αριθμός καθαρών δειγμάτων, σε ποσοστό περίπου 5 % επί του πλήθους των δειγμάτων, ως τυφλά (blanks) δείγματα.

4.8.1.1.2 Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης

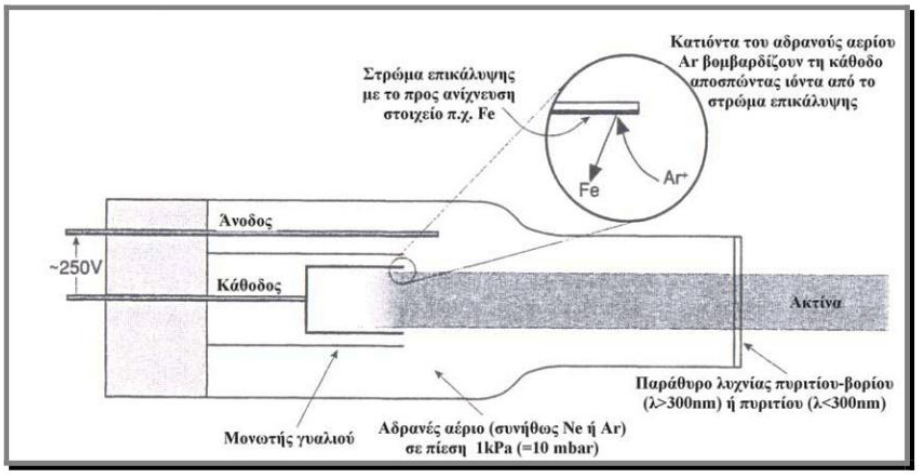
Η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (ΦΑΑ) συγκαταλέγεται στις οπτικές μεθόδους ανάλυσης όπως η φασματοσκοπία ακτίνων Χ, φθορισμού κ.ά. Η συσκευή ατομικής απορρόφησης που χρησιμοποιήθηκε είναι της Perkin Elmen (model A Analyst 100 S/N 040N8071603). Η αρχή της μεθόδου περιλαμβάνει την μέτρηση της

απορροφημένης ακτινοβολίας από άτομα στη θεμελιώδη κατάσταση για το στοιχείο που εξετάζουμε. Τα βασικά μέρη της διάταξης της μεθόδου, όπως αυτά απεικονίζονται στην Εικόνα 36, είναι η πηγή ακτινοβολίας (λυχνία εκπομπής), το κελί ατομοποίησης του δείγματος, που περιλαμβάνει τον θάλαμο καύσης και τα περιφερειακά μέρη αυτού, και ο μονοχρωμάτορας ανιχνευτής.



Εικόνα 36 Διάταξη φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (Gill, 1997).

Η πηγή της ακτινοβολίας αποτελείται συνήθως από μία κυλινδρική καθοδική λυχνία, ενώ το εσωτερικό του κυλίνδρου αυτού αποτελείται από το στοιχείο προς ανίχνευση (Εικόνα 37). Εφαρμόζοντας τάση στη λυχνία ιονίζουμε το αέριο που υπάρχει στο εσωτερικό της. Τα κατιόντα του αερίου κατευθύνονται προς την κάθοδο της λυχνίας όπου συγκρούονται με τα άτομα του προς ανίχνευση στοιχείου. Τα παραπάνω έχουν σαν αποτέλεσμα τα άτομα από την κάθοδο να απομακρύνονται ιονισμένα και τελικά να εκπέμπουν ακτινοβολία (μήκους κύματος από ορατό έως υπεριώδες) η οποία είναι χαρακτηριστική για το στοιχείο που ανιχνεύουμε.



Εικόνα 37 Σχηματική απεικόνιση διάταξης κυλινδρικής λυχνίας.

Για κάθε στοιχείο που ανιχνεύουμε συνήθως απαιτείται διαφορετική λυχνία, αν και κυκλοφορούν στην αγορά και λυχνίες με τις οποίες μπορούν να ανιχνευτούν περισσότερα του ενός, διαφορετικά στοιχεία. Η ακτινοβολία που εκπέμπεται από την λυχνία είναι η ακτινοβολία που απαιτείται για να ιονίσει τα άτομα που παράγονται στο καυστήρα (ατομοποίηση). Η λυχνία εκπέμπει ακτινοβολία με ορισμένη συχνότητα (50-60 Hz) με την οποία είναι συγχρονισμένος ο ανιχνευτής ώστε να απορρίπτει τις ακτινοβολίες που δεν είναι στην ίδια συχνότητα και προέρχονται από το περιβάλλον. Το ορατό φάσμα του περιβάλλοντος απομονώνεται ηλεκτρονικά. Τα άτομα απορροφούν την ακτινοβολία που απαιτείται για την μετάπτωση από μία θεμελιώδη κατάσταση σε μία διεγερμένη. Η απορρόφηση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των ατόμων του προς ανίχνευση στοιχείου και ακολουθεί το νόμο του Lambert-Beer, σύμφωνα με τον οποίο:

$$A = \log \frac{P_o}{P} = -\log T = \varepsilon \times b \times c \qquad (35)$$

όπου A η απορρόφηση της ακτινοβολίας από το δείγμα, P_o η ισχύς της εξερχόμενης ακτινοβολίας, T η διαπερατότητα, b η απόσταση που διανύει η δέσμη της ακτινοβολίας, ε η μοριακή απορροφητικότητα και c η συγκέντρωση (Πεντάρη, 2002).

Το δείγμα περνάει μέσω του εκνεφωτή στο θάλαμο καύσης μαζί με την καύσιμη ύλη (ακετυλένιο) και το οξειδωτικό μέσο (αέρας ή κατά περίπτωση N_2O). Τη ροή του καυσίμου και του οξειδωτικού τη ρυθμίζουμε ανάλογα με το στοιχείο που ανιχνεύεται

κάθε φορά. Οι μεγαλύτερες σταγόνες δείγματος (πάνω από 5 μm) οδηγούνται στην απορροή, ενώ για την καλύτερη μέτρηση χρειάζονται το δυνατόν λεπτότερες σταγόνες. Μερικά στοιχεία παρουσιάζουν καλύτερη ευαισθησία στην ανίχνευση όταν η φλόγα είναι οξειδωτική και εμφανίζεται με μπλε πυρήνα, ενώ άλλα στοιχεία απαιτούν αναγωγικές συνθήκες με τη φλόγα να παρουσιάζει λευκό φωτεινό πυρήνα. Το ύψος του καυστήρα είναι κρίσιμο και ρυθμίζεται ανιχνεύοντας ταυτόχρονα την απορρόφηση. Για παράδειγμα αναφέρεται ο προσδιορισμός του ασβεστίου που παρουσιάζει ιδιαίτερη ευαισθησία στο ύψος του καυστήρα. Δοκιμάζοντας ένα πρότυπο διάλυμα προσπαθούμε να πετύχουμε τη μέγιστη απορρόφηση (μεγαλύτερη από 0,2) (Gill 1997).

Για τα στοιχεία που χρειάζεται μεγαλύτερη θερμοκρασία φλόγας (Si, Al, Sr, κ.ά.) χρησιμοποιείται ως οξειδωτικό μέσο το πρωτοξείδιο του αζώτου (N_2O). Με τη χρήση μίγματος ακετυλενίου-N_2O χρησιμοποιείται καυστήρας με μικρότερο άνοιγμα (50 mm) σε σύγκριση με αυτόν που χρησιμοποιείται στο μίγμα του ακετυλενίου-αέρα (100 mm). Τα παραπάνω συμβαίνουν διότι το μίγμα ακετυλενίου-N_2O παρουσιάζει μεγάλη ταχύτητα ανάφλεξης και ο μικρότερος καυστήρας εμποδίζει περιπτώσεις ανάφλεξης προς το εσωτερικό του θαλάμου καύσης (flashback) (Gill 1997).

Η υψηλή θερμοκρασία της φλόγας ιδιαίτερα όταν γίνεται χρήση του πρωτοξειδίου του αζώτου μπορεί να προκαλέσει ιονισμό των ατόμων και τελικά οδηγεί στην υποεκτίμηση της ποσότητας του στοιχείου που μετράται. Για τον έλεγχο του ιονισμού προστίθεται ο κατάλληλος ιονιστής (K^+, Na^+, Cs^+ κ.ά.). Ο ιονιστής πρέπει να επιλέγεται έτσι ώστε να παρουσιάζει μικρότερο δυναμικό ιονισμού σε σχέση με εκείνο του προς ανάλυση στοιχείου (Πεντάρη, 2002). Επιπλέον τα υγρά δείγματα που μετρώνται θα πρέπει να έχουν τα ίδια φυσικά χαρακτηριστικά με τα πρότυπα που χρησιμοποιήθηκαν για τη κατασκευή της καμπύλης αναφοράς, ώστε οι πιθανές αλληλοεπιδράσεις άλλων ιόντων να είναι ίδιες και στα προς εξέταση διαλύματα αλλά και στα πρότυπα διαλύματα.

4.8.1.2 2η μέθοδος μέτρησης μετάλλων

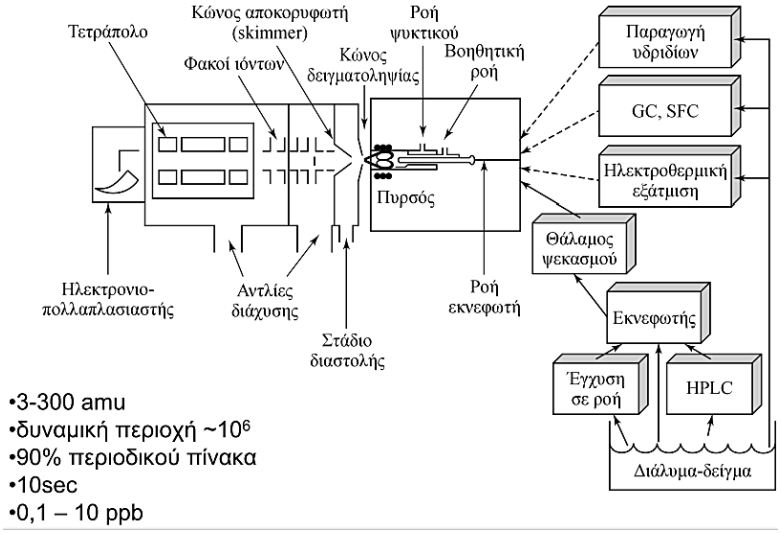
4.8.1.2.1 2ο πρωτόκολλο χώνευσης

Για την ανάλυση των δειγμάτων των δειγματοληψιών του 2014, στην περιοχή της Πλατείας Δικαστηρίων στην πόλη των Χανίων, εφαρμόστηκε ένα δεύτερο πρωτόκολλο χώνευσης των μετάλλων, ενώ τα υγρά δείγματα που ελήφθησαν από την διαδικασία αυτή, οδηγήθηκαν για μέτρηση των συγκεντρώσεων των μετάλλων σε διάταξη ICP-MS. Αναλυτικά το πρωτόκολλο χώνευσης έχει ως εξής: το μισό του φίλτρου διαμέτρου 47 mm αφού αποκοπεί με προσοχή με τη βοήθεια χειρουργικού ψαλιδιού, κόπτεται σε 3-4 τεμάχια εντός λευκής οβίδας, κατασκευασμένης από το οργανικό πολυμερές (πλαστικό) Teflon (πολυτετραφθοροαιθυλένιο ή PTFE, με χημικό τύπο $(C_2F_4)_n$, σημείο τήξης 326,8 ^oC, πυκνότητα 2,2 g/cm³, κατά IUPAC poly(1,1,2,2-tetrafluoroethylene)), εσωτερικής διαμέτρου και ύψους 3 και 7 εκατοστά αντίστοιχα. Η κατασκευή των οβίδων είναι τέτοια (υλικό, πάχος περιβλήματος, ασφαλές κλείδωμα πώματος κτλ.) που επιτρέπει την διαχείρισή τους σε ακραίες συνθήκες (χρήση πυκνών ισχυρών οξέων, θερμαντικής πλάκας, ισχυρής πίεσης στο εσωτερικό τους), με απόλυτη ασφάλεια για το δείγμα (μηδενικές απώλειες) και το ερευνητικό προσωπικό που τις διαχειρίζεται. Εντός κάθε οβίδας προστίθενται 5 ml πυκνού νιτρικού οξέος (Nitric acid 65 %, Suprapur, 250 ml, d=1,39 g/ml, No.1.0041.0250, Merck) και αφού ασφαλιστούν τοποθετούνται επάνω σε θερμαντικές πλάκες στους 80 ^oC για 18 ώρες. Εν συνεχεία αφήνονται εντός απαγωγού για όση ώρα χρειαστεί (συνήθως 1 ώρα και 30 λεπτά) ώστε να αποκτήσουν θερμοκρασία δωματίου και αμέσως μετά απασφαλίζονται. Το υγρό εκχύλισμα διηθείται (διηθητικό χαρτί Filter paper, Whatman, Ashless, 40, 90 mm, Cat No. 1440 090) και το δοχείο από Teflon, όπως και το χωνί με το φίλτρο ξεπλένονται διαδοχικά από 1 ml και συνολικά με 5 ml περίπου υπερκάθαρου νερού, ώστε ο τελικός όγκος του δείγματος να φτάσει ακριβώς τα 10 ml. Εν συνεχεία τα δείγματα τοποθετούνται σε ψυγείο και οδηγούνται για χημική ανάλυση εντός 10 ημερών από την ημέρα χώνευσης.

Κατά την διαδικασία χώνευσης πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις τυφλού δείγματος (blank), για να βεβαιωθεί το επίπεδο επιμόλυνσης κατά τη φάση της χημικής χώνευσης. Επίσης έγιναν επαναλαμβανόμενες μετρήσεις του ίδιου δείγματος, ώστε να εκτιμηθεί το τυπικό σφάλμα, που προέρχεται από τις επιμολύνσεις της πειραματικής διαδικασίας και της επαναληψιμότητας αυτής.

4.8.1.2.2 Διάταξη φασματομετρίας μαζών επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS)

Η ανάλυση των δειγμάτων για μέταλλα έγινε στο Εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης με τη χρήση του επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος με φασματομετρία μαζών (ICP-MS 7500cx coupled with Autosampler Series 3000, both by Agilent Technologies). Κατά την ανάλυση των μετάλλων με το ICP-MS αξιοποιήθηκε η δυνατότητα του οργάνου να λειτουργεί σε collision (He) ή/και reaction (H2) mode με στόχο την παραγωγή ακόμα πιο αξιόπιστων αποτελεσμάτων λόγω του περιορισμού των ισοβαρών παρεμποδίσεων (π.χ. παρεμπόδιση του 40Ar12C στην ανάλυση του 52Cr). Στην Εικόνα 38 εμφανίζονται τα κύρια μέρη της διάταξης φασματομετρίας μαζών επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος, ICP-MS, που χρησιμοποιήθηκε στις αναλύσεις, ενώ στον Πίνακα 3 που ακολουθεί φαίνονται οι συνθήκες λειτουργίας του οργάνου κατά τη μέτρηση.



Εικόνα 38 Σχηματική αναπαράσταση διάταξης φασματομετρίας μαζών επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος, ICP-MS.

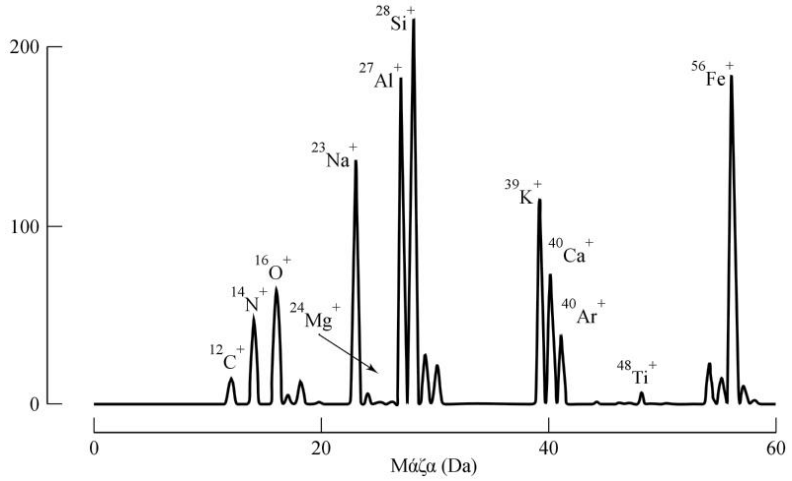
Η ανάλυση με το ICP-MS πλεονεκτεί των άλλων τεχνικών (ατομική απορρόφηση, φασματοφωτομετρία, σταθμικός προσδιορισμός κλπ.) κυρίως ως προς την ταχύτητα μέτρησης και τα χαμηλότερα όρια ανίχνευσης (detection limits). Έτσι, σε ορισμένες περιπτώσεις όπως στην μέτρηση του Al, του Ba και του V, το όριο ανίχνευσης στην ICP-MS μπορεί να είναι μέχρι και 5000 φορές χαμηλότερο του αντίστοιχου στην

φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φλόγα. Γενικά, η έκφραση των αποτελεσμάτων έγινε με τη χρήση εξωτερικής καμπύλης βαθμονόμησης (5 τουλάχιστον επίπεδα συγκέντρωσης, με συντελεστή συσχέτισης (r) της τάξης του 0,99 για κάθε στοιχείο) χρησιμοποιώντας πρότυπες ενώσεις κατάλληλης καθαρότητας της εταιρείας Merck.

Τα όρια ανίχνευσης προέκυψαν από τις καμπύλες βαθμονόμησης με κατάλληλους μαθηματικούς υπολογισμούς (Chemstation Software by Agilent). Επιπλέον, το μεγαλύτερο εύρος γραμμικότητας, η ταυτόχρονη πολυστοιχειακή ανάλυση και η δυνατότητα ανάλυσης μεγάλου αριθμού δειγμάτων σε σειρά και σε σύντομο χρόνο (batch analysis), την καθιστούν ως μία από τις πλέον πρωτοποριακές μεθόδους ανάλυσης. Οι παρεμποδίσεις της μεθόδου ICP-MS χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες, τις φασματοσκοπικές (ισοβαρικές $^{40}Ar^{+}/^{40}Ca^{+}$, πολυατομικών ιόντων, οξειδίων και υδροξειδίων MO^{+} και MOH^{+}) και τις παρεμποδίσεις της επίδρασης των συστατικών της μήτρας (αραίωση, αλλαγή πορείας εισόδου ιόντων, εσωτερικού προτύπου (ίνδιο, ρόδιο)). Στην Εικόνα 39 παρουσιάζεται ένα χαρακτηριστικό φάσμα που εξήχθη από την ανάλυση δείγματος γήινης σκόνης.

Πίνακας 3 Οι συνθήκες λειτουργίας του επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος με φασματομετρία μαζών (ICP-MS 7500cx coupled with Autosampler Series 3000, both by Agilent Technologies).

RF power (W)	1500	Collision gas	He
Plasma gas flow (L/min)	0,82	Collision gas flow (mL/min)	4,5
Auxiliary gas flow (L/min)	0,26	Reaction gas	H_2
Sampling/Skimmer cone	Ni	Reaction gas flow (mL/min)	3,5
Nebulizer type	MicroMist	Solution uptake (uL/min)	160
S/C temperature	2 ^{o}C	Integration time (sec per mass)	0,30
Replicates	3		



Εικόνα 39 Πρότυπο φάσμα διάταξης ICP-MS για δείγμα γήινης σκόνης.

4.8.2 Μέτρηση συγκεντρώσεων ιοντικών χημικών ειδών

4.8.2.1 Πρωτόκολλο εκχύλισης φίλτρων

Για την εύρεση των συγκεντρώσεων ανιόντων και κατιόντων έγινε ανάλυση του μισού (1/2) της επιφάνειας του φίλτρου στο Εργαστηρίου Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών (Ε.ΠΕ.ΧΗ.ΔΙ.) του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης. Για την εκχύλιση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε υπερκάθαρο (Milli-Q) νερό. Συγκεκριμένα, εντός του θαλάμου νηματικής ροής, για την αποφυγή επιμολύνσεων, το φίλτρο τοποθετείται προσεχτικά εντός πλαστικού φιαλιδίου στο οποίο προστίθεται 20 ml υπερκάθαρου νερού. Τα φιαλίδια οδηγούνται σε λουτρό υπερήχων όπου εκχυλίζονται για 45 λεπτά. Αφού ολοκληρωθεί η εκχύλιση και αποκτήσουν την θερμοκρασία περιβάλλοντος ανοίγονται και προστίθεται στο καθένα από αυτά από 150 μl χλωροφορμίου ($CHCl_3$) ως συντηρητικό, έναντι των βιολογικών προσβολών του δείγματος από μικροοργανισμούς, κυρίως όσον αφορά στις συγκεντρώσεις των αμμωνιακών και των νιτρικών στο διάλυμα.

4.8.2.2 Ιοντική χρωματογραφία (ion chromatography)

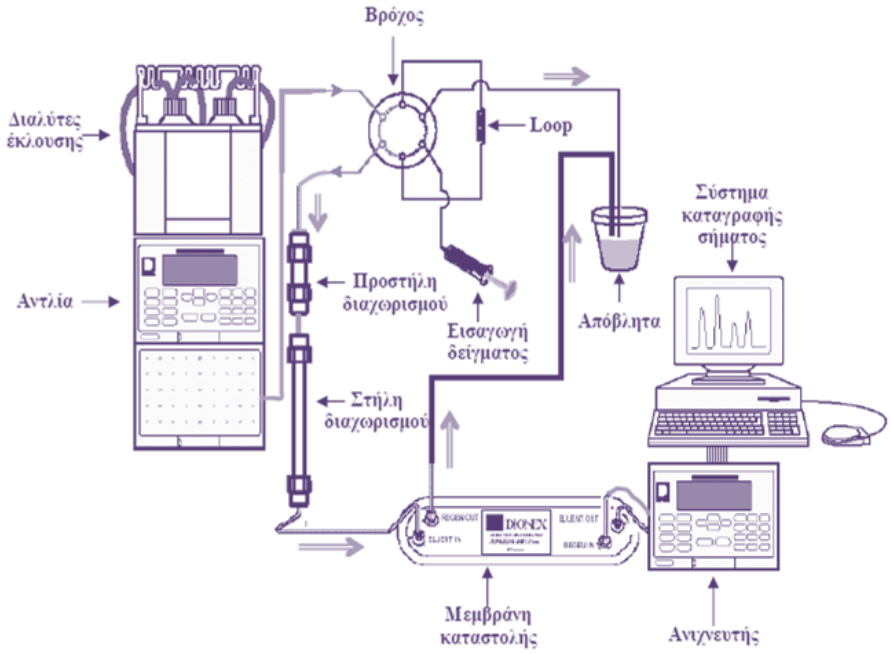
Η χρωματογραφία είναι μία τεχνική συνεχούς διφασικής κατανομής κατ' αντιρροή, βασίζεται δηλαδή στην κατανομή των προς διαχωρισμό ουσιών εντός δύο φάσεων, όπου η μία φάση διατηρείται ακίνητη (στατική φάση), ενώ η δεύτερη βρίσκεται υπό

συνεχή ροή (κινητή φάση ή εκλουστικό διάλυμα). Η σχετική κίνηση της μίας φάσης ως προς την άλλη έχει ως αποτέλεσμα τη συνεχή μεταβολή των στιγμιαίων συγκεντρώσεων και των αντίστοιχων στιγμιαίων χημικών ισορροπιών των προς διαχωρισμό ουσιών στις δύο φάσεις και επομένως τη μετατόπιση των κατανομών συγκέντρωσης προς την κατεύθυνση κίνησης της κινητής φάσης, με διαφορετική όμως ταχύτητα για κάθε προς διαχωρισμό ουσία, εξαρτώμενη από θερμοδυναμικούς και κινητικούς παράγοντες. Αυτή είναι και η βασική αρχή λειτουργίας μιας συσκευής ιοντικής χρωματογραφίας, όπου ο διαχωρισμός των ανιόντων και των κατιόντων πραγματοποιείται μέσω μιας ιοντοανταλλακτικής στήλης, η καταστολή των ιόντων του εκλουτή μέσω μια στήλης καταστολής και η ανίχνευση των ιόντων μέσω ενός αγωγιμομετρικού ανιχνευτή. Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης της ιοντικής χρωματογραφίας δίνεται στην Εικόνα 40.

Η αποκατάσταση χημικής ισορροπίας μίας ουσίας εντός δύο φάσεων αντιπροσωπεύει την ισότητα των χημικών δυναμικών της ουσίας στη στατική (μ_s) και την κινητή φάση (μ_m) και επομένως ισχύει:

$$\mu^o{}_s + RT \ln a_s = \mu^o{}_m + RT \ln a_m \qquad (36)$$

όπου $\mu^o{}_s$, $\mu^o{}_m$ είναι τα χημικά δυναμικά της ουσίας σε άπειρη αραίωση στη στατική και κινητή φάση αντίστοιχα και α_s,α_m η ενεργότητα της ουσίας στη στατική και κινητή φάση αντίστοιχα.



Εικόνα 40 Σχηματική αναπαράσταση διάταξης ιοντικής χρωματογραφίας. Περιλαμβάνει κατά σειρά, τους διαλύτες έκλουσης, την αντλία, τον βρόχο όπου γίνεται η εισαγωγή του δείγματος χρησιμοποιώντας loop συγκεκριμένης χωρητικότητας, τις στήλες διαχωρισμού (προστήλη και κανονική), την μεμβράνη καταστολής του σήματος του διαλύτη, τον αγωγιμομετρικό ανιχνευτή και το σύστημα καταγραφής του σήματος που συνήθως πραγματοποιείται μέσω κάποιου ειδικευμένου υπολογιστικού προγράμματος (Διδακτορική διατριβή, Γ. Κουβαράκης, Ηράκλειο, 2002, σ. 53).

Το σύστημα μιας τυπικής διάταξης ιοντικής χρωματογραφίας περιλαμβάνει κατ' αρχήν μια αντλία που κινεί τον διαλύτη έκλουσης. Η εισαγωγή του δείγματος γίνεται μέσω ενός βρόχου (loop) για την εισαγωγή συγκεκριμένης ποσότητας δείγματος. Η εισαγωγή γίνεται συνήθως με τη χρήση ενός αυτόματου εισαγωγέα (auto sampler). Στη συνέχεια το δείγμα διέρχεται από την στήλη διαχωρισμού (προστήλη και κανονική), διαφορετική για τον διαχωρισμό ανιόντων και κατιόντων, όπου διαχωρίζεται στα αντίστοιχα ιόντα. Εν συνεχεία το δείγμα διέρχεται της στήλης καταστολής (ή μεμβράνη καταστολής), όπου το σήμα του διαλύτη έκλουσης καταστέλλεται. Τέλος τα ιόντα διέρχονται από τη κυψελίδα του αγωγιμομετρικού ανιχνευτή όπου καταγράφεται το αντίστοιχο σήμα του καθενός, το οποίο στέλνεται ακολούθως στο σύστημα καταγραφής, που είναι συνήθως κάποιο υπολογιστικό πρόγραμμα.

Οι στήλες διαχωρισμού, τα τμήματα της διάταξης όπου λαμβάνει χώρα η κλασματοποίηση των ιόντων, αποτελούνται από ρητίνες στις οποίες γίνεται ανταλλαγή των ιόντων του δείγματος με τα ιόντα της ρητίνης, σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

Ανιονταλλακτική $R\text{-}OH + M^+ X^- \rightarrow R\text{-}X + M^+OH^-$

Κατιονταλλακική $R\text{-}H + M^+ X^- \rightarrow R\text{-}M + H^+X^-$

Διαφορετικά ιόντα δεσμεύονται διαφορετικό χρόνικό διάστημα πάνω στη ρητίνη πετυχαίνοντας έτσι το διαχωρισμό τους. Γενικά όσο μεγαλύτερο σε φορτίο και όγκο είναι ένα ιόν, τόσο περισσότερο χρόνο μένει δεσμευμένο στην ακίνητη φάση της ρητίνης.

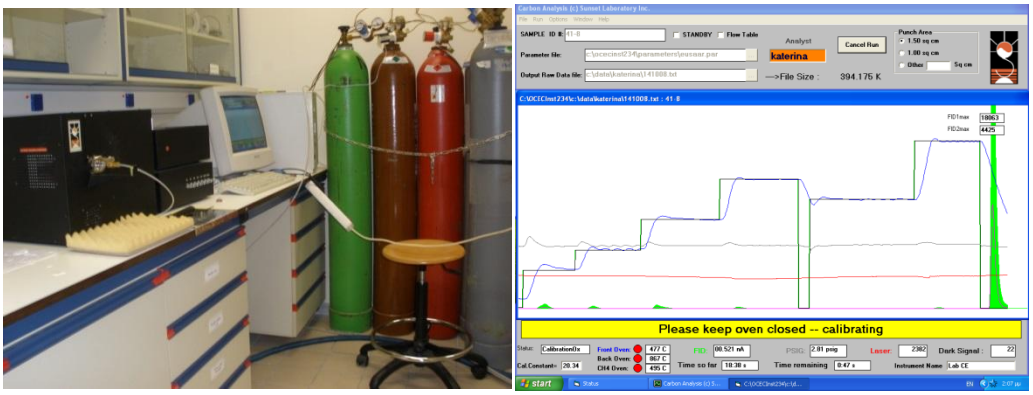
Η καταστολή του σήματος του διαλύτη έκλουσης που γίνεται στις μεμβράνες καταστολής, πετυχαίνεται μέσω της επιλεκτικής εξουδετέρωσης των ιόντων του διαλύτη. Αυτό γίνεται μέσω των ημιπερατών μεμβρανών που περιέχουν. Η παραγωγή των απαραίτητων ποσοτήτων ιόντων πρωτονίου και ιόντων υδροξυλίου που χρησιμοποιούνται στις μεμβράνες καταστολής για την εξουδετέρωση του σήματος του διαλύτη έκλουσης, δημιουργούνται μέσω ηλεκτρόλυσης του νερού. Η ποσότητα του νερού μπορεί είτε να διοχετευθεί μέσω μιας εξωτερικής παροχής νερού, ή να χρησιμοποιηθεί ανακυκλούμενο το νερό του διαλύτη έκλουσης. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε το σύστημα της ηλεκτρόλυσης του νερού του διαλύτη, ενώ οι υπόλοιπες παράμετροι της χρωματογραφικής διάταξης φαίνονται στον Πίνακα 4 που ακολουθεί.

Πίνακας 4 Στοιχεία από τη διάταξη χρωματογραφίας που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των ιόντων.

detector:	CD20 conductivity detector-DIONEX
pump:	GP50 gradient pump DIONEX
suppressors:	ASRS 300 4mm for anions
	CSRS ULTRA II for cations
columns:	guard AG4A-SC 4X50mm, AS4A-SC 4X150mm for anions
	guard CG12A 4X50mm, CS12A 4X150mm for cations
eluents:	NaHCO3/Na2CO3 3.4/3.6 mM for anions
	MSA 20mM for cations

4.8.3 Μέτρηση οργανικού/στοιχειακού (OC/EC) άνθρακα και αιθάλης (BC)

Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης οργανικού και στοιχειακού άνθρακα που περιέχεται στα δείγματα, πραγματοποιήθηκε με την ανάλυσή τους στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης. Το Εργαστήριο διαθέτει τον αναλυτή οργανικού / στοιχειακού άνθρακα αερολυμάτων "Sunset" (Organic/Elemental Carbon aerosol analyzer, Sunset Laboratory Inc., Oregon, NIOSH Method 5040). Η διάταξη κάνει χρήση τεχνικών θερμικής - οπτικής OC/EC μεθόδου μέτρησης, αναγνωρισμένων από το NIOSH, για την μέτρηση οργανικού και στοιχειακού άνθρακα σε συλλεχθείσα ατμοσφαιρική αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη επάνω σε φίλτρα σύστασης ινών χαλαζία (QFF, Quartz Fiber Filters). Στην Εικόνα 41 φαίνονται το όργανο στο οποίο πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις, καθώς και το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που ακολουθήθηκε.



Εικόνα 41 Ο χώρος με το όργανο και τα αέρια μέτρησης, στο εργαστήριο του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης όπου πραγματοποιήθηκαν οι συγκεκριμένες αναλύσεις, καθώς και το θερμοκρασιακό πρόγραμμα (γαλάζια γραμμή) και η απόκριση του οργάνου (πράσινες κορυφές στον άξονα x) στην ανίχνευση οργανικού και στοιχειακού άνθρακα. Το χάσμα των 25 δευτερολέπτων μεταξύ της μέτρησης του οργανικού από εκείνη του στοιχειακού άνθρακα, υπάρχει προκειμένου το όργανο να μειώσει την θερμοκρασία του θαλάμου μέτρησης και να γίνουν οι απαραίτητες ρυθμίσεις για την μέτρηση του στοιχειακού μέρους του μετρούμενου δείγματος.

Πιο συγκεκριμένα, μία σταθερή κάθε φορά επιφάνεια του φίλτρου αποκόπτεται από αυτό με ειδικό κοπίδι (επιφάνειας συνήθως 1 ή 1,5 cm^2), οδηγείται με ειδική υάλινη λαβίδα εντός του φούρνου από χαλαζία. Αρχικά μετράται το ολικό περιεχόμενο του φίλτρου σε οργανικό άνθρακα, OC. Φέρον αέριο σε αυτήν την διαδικασία είναι το ήλιο. Ο φούρνος σταδιακά και σε τέσσερα διαφορετικά επίπεδα (βλ. Πίνακα 5), θερμαίνεται σε ολοένα και υψηλότερη στάθμη θερμοκρασίας, με το πρώτο επίπεδο να

βρίσκεται στους 200 ^{o}C και το υψηλότερο στους 650 ^{o}C. Με την διαδικασία αυτή θέρμανσης-πυρόλυσης, οι οργανικές ενώσεις εκροφούνται και πυρολύονται σε νέα προϊόντα που οδηγούνται με τη σειρά τους σε οξειδωτικό φούρνο διοξειδίου του μαγγανίου (MnO_2). Καθώς τα θραύσματα του άνθρακα ρέουν κατά μήκος του φούρνου MnO_2, αυτά μετασχηματίζονται ποσοτικά σε αέριο διοξείδιο του άνθρακα, CO_2. Το ρεύμα αυτό του διοξειδίου του άνθρακα, εξέρχεται του φούρνου οξείδωσης, στο ρεύμα του ηλίου, όπου έρχεται σε επαφή και αναμιγνύεται με ρέον αέριο υδρογόνο, H_2. Το μίγμα αυτό στη συνέχεια κινείται κατά μήκος ενός θερμαινόμενου καταλύτη νικελίου όπου μετατρέπεται ποσοτικά σε μεθάνιο, CH_4. Το μεθάνιο αυτό μετράται ακολούθως με τη χρήση ενός ανιχνευτή φλόγας ιονισμού (FID, Flame Ionization Detector).

Πίνακας 5 Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα, μαζί με το κατά περίπτωση φέρον αέριο, το μετρούμενο μέγεθος (OC, EC) και τον χρόνο παραμονής του φούρνου σε καθεμία θερμοκρασιακή βαθμίδα.

Μετρούμενο μέγεθος	**Φέρον αέριο**	**Θερμοκρασία φούρνου (^{o}C)**	**Χρόνος παραμονής (s)**
OC	Ήλιο (Helium)	200	120
		300	150
		450	180
		650	180
EC	Οξυγόνο (Oxygen)	550	240
		850	150

Μετά την πρώτη αυτή διαδικασία, όπου μετράται ο οργανικός άνθρακας, ακολουθεί μια δεύτερη, προκειμένου να μετρηθεί ο στοιχειακός άνθρακας, EC. Σε αυτήν αρχικά ο φούρνος ψύχεται, το φέρον αέριο αλλάζει με ένα αέριο μίγμα ηλίου/οξυγόνου να επιτελεί αυτόν το ρόλο. Ένα νέο θερμοκρασιακό πρόγραμμα εξελίσσεται αυτή τη φορά, με το σύνολο του στοιχειακού άνθρακα να οξειδώνεται εκροφούμενο και να οδηγείται στον φούρνο οξείδωσης. Ο στοιχειακός άνθρακας ανιχνεύεται έπειτα, με τον ίδιο τρόπο όπως και ο οργανικός προηγουμένως.



Εικόνα 42 Το αιθαλόμετρο που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση του BC (Aethalometer – AE31, Magee Scientific).

Τέλος, σε μία δειγματοληπτική περίοδο 20 ημερών (09/08/2007 – 29/08/2007), μετρήθηκε η αιθάλη ή μαύρος άνθρακας (BC) με τη βοήθεια ενός αιθαλομέτρου (7-Wavelength Aethalometer – AE31, Magee Scientific). Η μέθοδος πραγματοποιείται βάσει της εξασθένισης του φωτός που μετράται στην κηλίδα που δημιουργούν τα αιωρούμενα σωματίδια στο φίλτρο συλλογής. Η μέτρηση πραγματοποιείται σε 7 διαφορετικά μήκη κύματος, μεταξύ των 370 nm (UV) έως τα 950 nm (IR). Οι τελικές συγκεντρώσεις του μαύρου άνθρακα εκτιμώνται με βάση την καμπύλη βαθμονόμησης του κατασκευαστή του οργάνου. Για το σκοπό αυτό στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές μέτρησης στα κανάλια των 880 και 370 nm.

4.8.4 Εκτίμηση ορυκτολογικής σύστασης αερομεταφερόμενης αφρικανικής σκόνης

Η περίθλαση ακτίνων-Χ (X-Ray Diffraction ή XRD) είναι μια μη καταστροφική μέθοδος για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση κρυσταλλικών υλικών σε μορφή πούδρας ή σε στερεά μορφή. Περίθλαση ακτίνων-Χ είναι η ανάκλαση μιας ακτίνας-Χ από μια οικογένεια παράλληλων και ισαπέχοντων ατομικών επιπέδων. Σύμφωνα με τον νόμο του Bragg, όταν μία μονοχρωματική δέσμη ακτίνων-Χ με μήκος κύματος L προσπίπτει στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος υπό γωνία θ, πραγματοποιείται περίθλαση της δέσμης αν η διαδρομή των ακτίνων που αντανακλώνται από διαδοχικά επίπεδα (με απόσταση d) είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος L. Με μέτρηση των γωνιών περίθλασης, είναι δυνατόν να υπολογιστούν οι ενδοκρυσταλλικές αποστάσεις d.

Από την καταγραφή της γωνίας περίθλασης και του αντίστοιχου αριθμού ακτίνων-Χ που ανιχνεύτηκαν στην συγκεκριμένη γωνία περίθλασης, προκύπτει το φάσμα περίθλασης του υπό εξέταση υλικού. Τα φάσματα περίθλασης αποτυπώνονται είτε σαν ομόκεντροι κύκλοι σε κατάλληλο φωτογραφικό φιλμ, είτε σαν τρισδιάστατα πλέγματα από φωτεινά σημεία. Το φάσμα συγκρίνεται με βάση δεδομένων φασμάτων ενός μεγάλου αριθμού υλικών και έτσι ταυτοποιείται ποιοτικά η δομή του υλικού αλλά και ποσοτικά η περιεκτικότητα κάθε φάσης στο υλικό. Με τον τρόπο αυτόν προσδιορίζεται η ορυκτολογική σύσταση ενός δείγματος κόνεως. Με την μέθοδο XRD αναλύθηκαν δέιγματα αερομεταφερόμενης αφρικανικής σκόνης, υπό μορφή κόνεως, στο Εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας & Οργανικής Πετρογραφίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

4.9 Στόχοι της διατριβής

Κύριος στόχος της παρούσας εργασίας είναι να διερευνηθεί η δυναμική των αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή της ανατολικής Μεσογείου. Μέχρι σήμερα λίγες είναι οι μελέτες που έχουν γίνει στην εν λόγω περιοχή, ενώ όσον αφορά την περιοχή της δυτικής Κρήτης, είναι η πρώτη φορά που μια έρευνα επικεντρώνεται στις παραμέτρους (κατανομή μεγέθους και μάζας, χημική και ορυκτολογική σύσταση) και στις διεργασίες (πυρηνοποίηση, μεταφορά σε μεγάλες αποστάσεις κτλ.) που καθορίζουν το γίγνεσθαι των αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή. Το σύνολο των δειγματοληψιών και μετρήσεων πραγματοποιήθηκε στον Ερευνητικό Σταθμό της Σχολής ΜΗ.ΠΕΡ. του Πολυτεχνείου Κρήτης στα Κουνουπιδιανά Ακρωτηρίου Χανίων. Μοναδική εξαίρεση αποτέλεσαν οι δειγματοληψίες αιωρούμενης σωματιδιακής σκόνης την περίοδο από 28 Ιανουαρίου 2014 έως 16 Μαίου 2014, οι οποίες πραγματοποιήθηκαν στην Πλατεία Δικαστηρίων, εντός του αστικού ιστού της πόλης των Χανίων.

Πιο αναλυτικά η παρούσα έρευνα επικεντρώθηκε στα εξής σημεία:

1.) Στην διερεύνηση του επιπέδου της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων PM_{10} και $PM_{2,5}$, τόσο διαχρονικά στην περιοχή, με τη χρήση σχετικών συνεχών διαθέσιμων δεδομένων μιας δεκαετίας περίπου, όσο και μέσω εντατικών δειγματοληψιών. Οι δειγματοληψίες αυτές περαιτέρω χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να εξαχθούν συμπεράσματα, τόσο για την κατανομή μεγέθους μάζας των αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή, όσο και την εκτίμηση των κλάσματος των λεπτών και υπέρλεπτων σωματιδίων που είναι και τα πλέον επικίνδυνα για την υγεία του ανθρώπου, κι ως εκ τούτου παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον σήμερα. Εξάλλου, σειρά δειγματοληψιών 100 συνεχόμενων ημερών, πραγματοποιήθηκε στον αστικό ιστό της πόλης των Χανίων με σκοπό να διερευνηθούν τα επίπεδα συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων, η χημική τους σύσταση, καθώς και η συνεισφορά σε αυτές τις συγκεντρώσεις των αστικών εκπομπών και των πηγών παραγωγής αιθάλης. Επιπλέον, μέσω της ημερήσιας αλληλουχίας των οπισθοπορειών (back trajectories) και τη συσχέτιση των τιμών συγκέντρωσης των σωματιδίων και με άλλα ανεμολογικά δεδομένα, έγινε εκτίμηση της συνεισφοράς των τοπικών πηγών ή της μεταφοράς αυτών μέσω της ατμόσφαιρας από μακρυνές αποστάσεις (διασυνοριακή ρύπανση). Τέλος ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των ιόντων, των μετάλλων και του οργανικού / ανόργανου άνθρακα

στο συλλεχθέν κλάσμα της σωματιδιακής ύλης, αποτέλεσε χρήσιμο εργαλείο για την εκτίμηση της πιθανής διαφορετικής συμπεριφοράς και επικινδυνότητας των αστικών αερολυμάτων σε σχέση με εκείνα που απαντώνται περιφερειακά των πόλεων (θέσεις υποβάθρου).

2.) Στην εκτίμηση της συνεισφοράς της αερομεταφερόμενης σκόνης από την ερημοποιημένη ζώνη της βόρειας Αφρικής στο επίπεδο της σωματιδιακής ύλης PM_{10} στην περιοχή της Κρήτης, νήσος που εκτείνεται εξ ολοκλήρου στην εξεταζόμενη περιοχή της ανατολικής Μεσογείου. Έγινε στατιστική διερεύνηση της συχνότητας εμφάνισης του φαινομένου μεταφοράς σκόνης από την Αφρική και διερευνήθηκαν οι μετεωρολογικές συνθήκες που ευνοούν τη μεταφορά αυτή. Επίσης μέσω της χημικής και ορυκτολογικής ανάλυσης υγρών και ξηρών δειγμάτων, και της βοήθειας οπισθοπορειών, επιχειρήθηκε για πρώτη φορά στην περιοχή, ο εντοπισμός των βασικών εστιών από όπου προέρχεται η σκόνη αυτή.

3.) Στην εκτίμηση του επιπέδου συγκέντρωσης πλήθους υπέρλεπτων σωματιδίων στην περιοχή της ανατολικής Μεσογείου. Συγκεκριμένα, εντός του χρονικού διαστήματος 2009-2014, έγιναν διαχρονικές συνεχείς καταγραφές της κατανομής πλήθους υπέρλεπτων σωματιδίων, πράγμα που συμβαίνει για πρώτη φορά στην περιοχή. Μέσα από τις μετρήσεις αυτές, υπολογίστηκε η μέση συγκέντρωση των υπέρλεπτων σωματιδίων στην περιοχή, προτάθηκαν οι πιθανές πηγές παραγωγής αυτών, ενώ υπολογίστηκαν με δύο διαφορετικούς τρόπους σημαντικές παράμετροι των σωματιδίων αυτών, όπως είναι ο όγκος και η επιφάνειά τους, επάνω στην οποία λαμβάνουν χώρα ένα πλήθος φυσικοχημικών δράσεων και μετατροπών.

4.) Στην διερεύνηση του φαινομένου σχηματισμού υπέρλεπτων σωματιδίων μέσω της διαδικασίας της πυρηνοποίησης (nucleation). Μέσα από τον μεγάλο όγκο των δεδομένων που ανακτήθηκαν καταγράφηκε η συχνότητα εμφάνισης του φαινομένου πυρηνοποίησης στην περιοχή, υπολογίστηκαν η χρονική διάρκεια του φαινομένου και οι ρυθμοί πυρηνοποίησης και μεγέθυνσης για κάθε ένα φαινόμενο ξεχωριστά, ενώ έγινε στατιστική ανάλυση εποχιακής και ανά μήνα εμφάνισης του φαινομένου. Αξιολογήθηκαν οι περιβαλλοντικές συνθήκες υπό τις οποίες συμβαίνει το φαινόμενο, ενώ έγινε μια απόπειρα εκτίμησης του πιθανού μηχανισμού εξέλιξής του. Τέλος, διερευνήθηκε κατά πόσο συγκλίνουν τα ευρήματα πεδίου που καταγράφηκαν, και πιο συγκεκριμένα ο ρυθμός πυρηνοποίησης, με εκείνα που εκτιμώνται με τη χρήση μοντέλων και δορυφορικών δεδομένων.

5^{ο} ΚΕΦΑΛΑΙΟ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΜΑΖΑΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΕ ΘΕΣΕΙΣ ΤΗΣ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗΣ ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ

5.1 Συγκέντρωση μάζας και χημική σύσταση αιωρούμενων ατμοσφαιρικών σωματιδίων στον ερευνητικό σταθμό Ακρωτηρίου

5.1.1 Συγκεντρώσεις αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης

5.1.1.1 Εισαγωγή

Προκειμένου να διερευνηθούν τα επίπεδα των αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή της δυτικής Κρήτης, περιοχή που βρίσκεται στην καρδιά της ανατολικής Μεσογείου, πραγματοποιήθηκαν εντατικές αλλά και συνεχείς δειγματοληψίες. Ο κύριος όγκος των μετρήσεων έλαβε χώρα στον ερευνητικό σταθμό της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, στο Ακρωτήρι Χανίων, σταθμός που χαρακτηρίζεται ως αγροτικός / προαστιακός σταθμός, μιας και γειτνιάζει της πόλεως των Χανίων. Μέρος των δειγματοληψιών έγινε εντός της πόλεως των Χανίων, στην περιοχή της πλατείας Ελευθερίας (Δικαστηρίων). Εκτός από την εκτίμηση των επιπέδων των αιωρούμενων σωματιδίων, στόχος των δειγματοληψιών ήταν να διερευνηθούν και τα επίπεδα συγκεντρώσεων των ιόντων, των μετάλλων και του οργανικού και ανόργανου άνθρακα στην περιοχή. Για το λόγο αυτό μετά την εύρεση της συγκέντρωσης αιωρούμενων σωματιδίων τα φίλτρα υπέστησαν χημική ανάλυση προς την επίτευξη του σκοπού αυτού.

5.1.1.2 Αποτελέσματα συγκεντρώσεων μάζας

Από το έτος 2003 μέχρι σήμερα πραγματοποιούνται συνεχείς μετρήσεις των κλασμάτων PM_{10} και $PM_{2,5}$ στον σταθμό του Πολυτεχνείου Κρήτης, όπως φαίνεται στον Πίνακα 6. Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται οι μετρήσεις των ετών 2003 – 2010 και του έτους 2013.

Πίνακας 6 Οι περίοδοι δειγματοληψίας του οργάνου FH 62 I-R για κάθε μια παράμετρο (PM_{10}, $PM_{2,5}$).

Όργανο	Παράμετρος	Χρονικό βήμα μετρήσεων	Περίοδος δειγματοληψίας
Beta radiation attenuation monitor (FH 62 I-R)	PM_{10}	5 ή 15 λεπτά	01.01.2003 - 10.03.2004 03.04.2006 - 15.09.2006 01.11.2007 - 31.07.2013
	$PM_{2,5}$		10.03.2004 - 03.04.2006 15.09.2006 - 31.10.2007 01.08.2013 – 31.12.2013

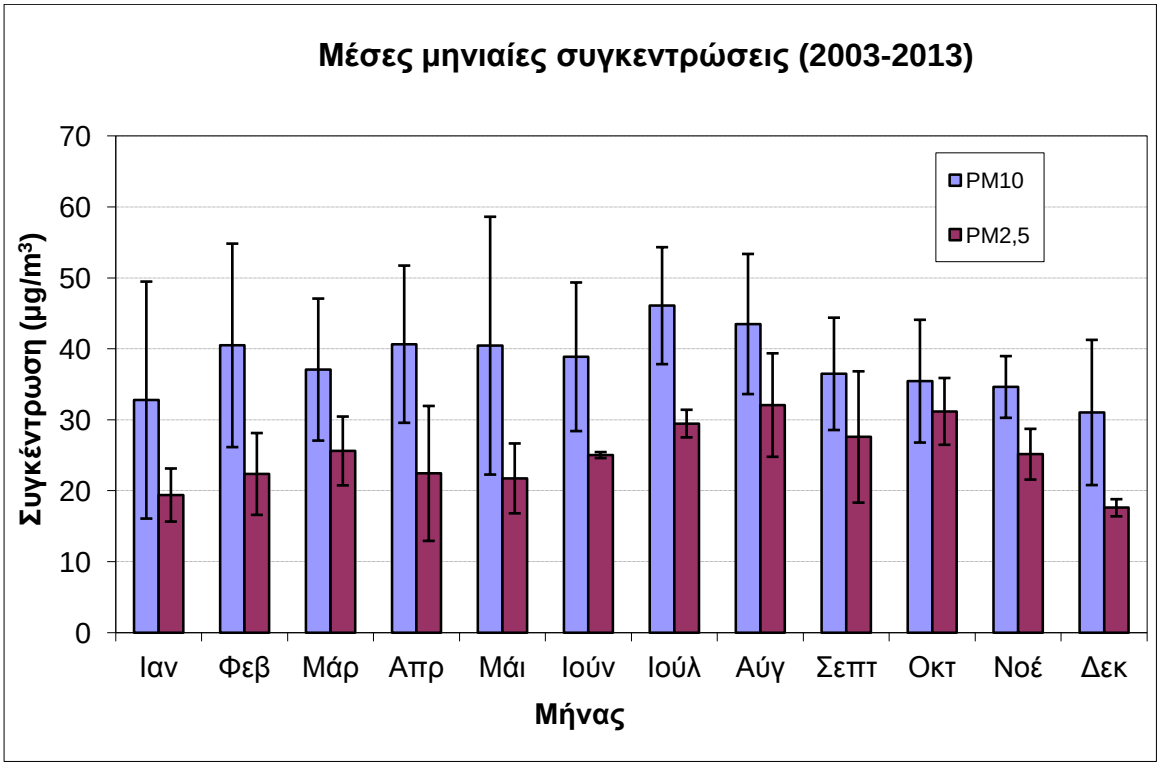
Οι μέσες συγκεντρώσεις των PM_{10} και $PM_{2,5}$ όπως μετρήθηκαν από το Beta radiation attenuation monitor για την περίοδο 2003 – 2013 παρουσιάζονται στον επόμενο Πίνακα 7. Ο όρος n αναφέρεται στο πλήθος των ημερών δειγματοληψίας.

Πίνακας 7 Μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων στον σταθμό Ακρωτηρίου για τα έτη 2003 - 2010 και 2013.

Έτος	PM_{10}	$PM_{2,5}$
2003	36,7 ± 7,2 (n=234)	
2004	34,5 ± 15,2 (n=87)	26,4 ± 7,3 (n=234)
2005		25,5 ± 3,8 (n=358)
2006	29,4 ± 3,7 (n=172)	21,2 ± 4,5 (n=147)
2007	30,2 ± 8,8 (n=58)	17,2 ± 2,9 (n=144)
2008	40,0 ± 11,4 (n=359)	
2009	37,7 ± 10,1 (n=255)	
2010	39,7 ± 9,8 (n=304)	
2013	53,3 ± 17,8 (n=114)	33,1 ± 6,2 (n=122)

Η μέση συγκέντρωση της εξεταζόμενης χρονικής περιόδου είναι για μεν τα PM_{10} ίση με 38,3 ± 11,2 μg/m^3, για δε τα $PM_{2,5}$ ίση με 24,7 ± 6,6 μg/m^3. Συνολικά το ποσοστό των σωματιδίων του κλάσματος $PM_{2,5}$ καταλαμβάνει ένα ποσοστό περίπου 66 % επί του κλάσματος των PM_{10}, αν και το ποσοστό αυτό εμπεριέχει σφάλματα εξαιτίας του ότι:

1. Οι δειγματοληψίες των δύο κλασμάτων πραγματοποιήθηκαν διαφορετικές (συμπληρωματικές) περιόδους, καθώς στον ίδιο δειγματολήπτη εναλλάσσονταν οι δύο κεφαλές μέτρησης.
2. Υπήρξαν αρκετά μεγάλα διαστήματα με έλλειψη δεδομένων, τόσο για το ένα όσο και για το άλλο κλάσμα αιωρούμενων σωματιδίων. Το μεγαλύτερο από αυτά τα χρονικά διαστήματα αποτέλεσε η διετία 2011 – 2012, κατά την οποία δεν υπάρχουν καθόλου διαθέσιμες χρονοσειρές μετρήσεων. Οι κύριες αιτίες αυτής της έλλειψης είναι διότι το όργανο μέτρησης κατά καιρούς παρουσίασε προβλήματα στην λειτουργία του, για λόγους που είχαν να κάνουν με την αντλία του, το φίλτρο συλλογής των σωματιδίων κ.ά., με αποτέλεσμα είτε να μην λαμβάνονταν μετρήσεις, είτε να μην καθίσταται εφικτό να ανακτηθούν



Εικόνα 43 Η μέση μηνιαία τιμή συγκέντρωσης και η τυπική απόκλιση για τα κλάσματα PM_{10} και $PM_{2,5}$, όπως μετρήθηκαν στον σταθμό Ακρωτηρίου.

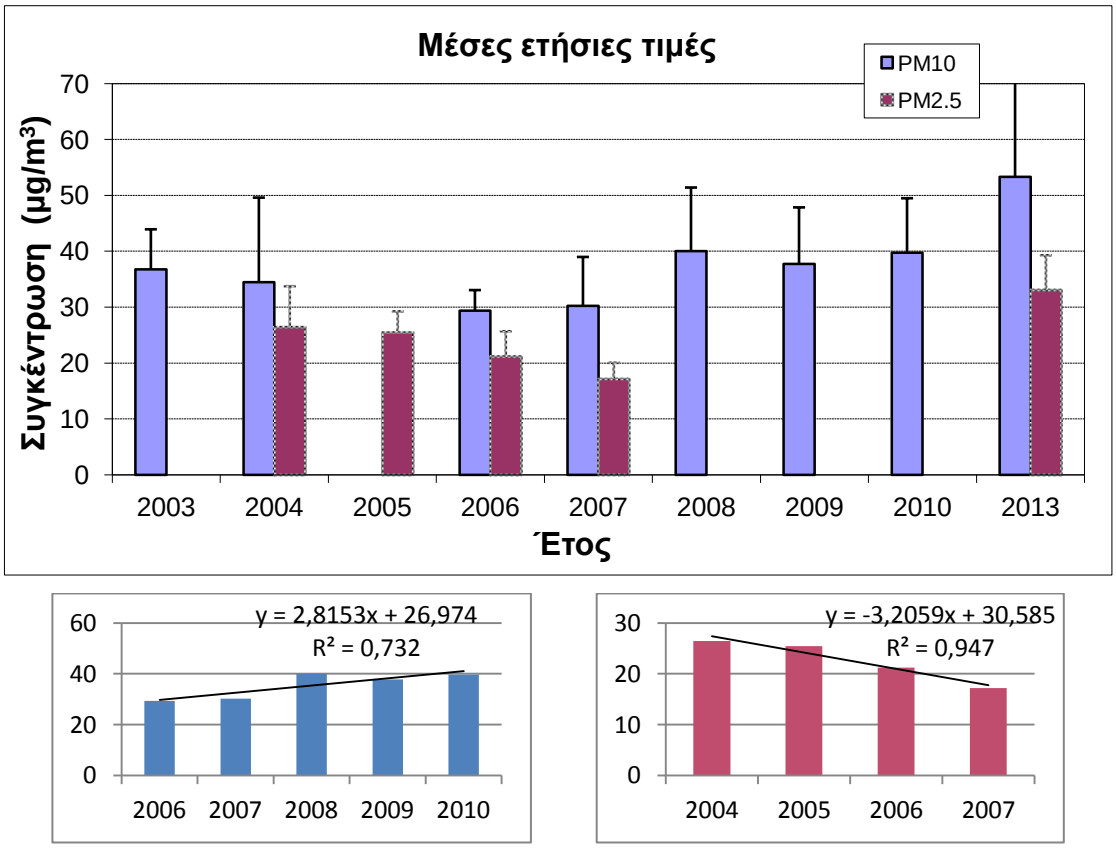
Όπως φαίνεται από το διάγραμμα των μέσων μηνιαίων τιμών (Εικόνα 43) οι υψηλότερες τιμές για τα σωματίδια PM_{10} εμφανίζονται τους καλοκαιρινούς μήνες Ιούλιο και Αύγουστο, με τους μήνες Φεβρουάριο, Απρίλιο και Μάιο να ακολουθούν. Οι εξάρσεις της συγκέντρωσης τους ανοιξιάτικους μήνες, καθώς και η εμφάνιση τους

μήνες αυτούς υψηλών τιμών τυπικής απόκλισης (standard deviation), συσχετίζονται με την εμφάνιση μεταφοράς σκόνης από την βόρεια Αφρική, όπως θα δούμε στο επόμενο κεφάλαιο που ασχολείται ειδικά με το θέμα αυτό (Gullu κ.ά., 2000, Chabas και Lefevre, 2000). Στο ίδιο κεφάλαιο θα εξεταστούν και οι υπερβάσεις της θεσμοθετημένης οριακής μέσης ημερήσιας τιμής των 50 μg/m^3 στο κλάσμα των PM_{10} και κατά πόσο αυτές σχετίζονται με τις διάφορες τοπικές ή απομακρυσμένες πηγές παραγωγής σωματιδίων. Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται τους χειμερινούς μήνες, με την ελάχιστη μέση μηνιαία τιμή τον μήνα Δεκέμβριο. Οι υγρές κατακρημνίσεις της περιόδου ευνοούν τον τακτικό καθαρισμό της ατμόσφαιρας από τα αιωρούμενα σωματίδια. Οι σταγόνες της βροχής συμπαρασύρουν τα σωματίδια με αποτέλεσμα αυτά να επικάθονται στην επιφάνεια του εδάφους. Έτσι, είτε περισσότερα σωματίδια δεν καταφέρνουν να φτάσουν στην περιοχή δειγματοληψίας, είτε άλλα που βρίσκονται ήδη εκεί, γρήγορα κατακάθονται. Κατά ανάλογο τρόπο, το κλάσμα $PM_{2,5}$ των σωματιδίων εμφανίζει υψηλότερες συγκεντρώσεις τους μήνες Αύγουστο, Ιούλιο και Οκτώβριο, και χαμηλότερες τον Δεκέμβρη και τον Ιανουάριο.

Συνολικά παρατηρήθηκε ότι, η διαφορά μεταξύ θερινής και χειμερινής περιόδου ήταν μεγαλύτερη των 10 μονάδων για τα σωματίδια PM_{10} (καλοκαίρι 42,3 μg/m^3, χειμώνας 33,0 μg/m^3), ενώ και για τα $PM_{2,5}$ η διαφορά μεταξύ των περιόδων είναι σημαντική (καλοκαίρι 29,3 μg/m^3, χειμώνας 20,2 μg/m^3). Η διαφορά αυτή αγγίζει προσεγγιστικά για τα μεν PM_{10} το 40 %, για δε τα $PM_{2,5}$ το 30 %. Οι τιμές αυτές είναι σημαντικές και έχουν να κάνουν, όπως θα φανεί από την ανάλυση πιο κάτω, τόσο με την τοπική παραγωγή σωματιδίων, όσο και την πορεία που ακολουθούν οι αέριες μάζες που μεταφέρουν αερολύματα καθώς προσεγγίζουν την εξεταζόμενη περιοχή της ανατολικής Μεσογείου (Smolik κ.ά., 2003, Bergametti κ.ά., 1989a και b).

Τα προηγούμενα ευρήματα, τόσο όσον αφορά τις τιμές συγκέντρωσης, όσο και την έντονη μηνιαία διακύμανση αυτών, βρίσκονται σε συμφωνία με προηγούμενες εργασίες στην περιοχή (Gerasopoulos κ.ά., 2006a και b, 2007, Querol κ.ά., 2009a, Koçak κ.ά., 2007) και επιβεβαιώνουν την καθοριστική συνεισφορά στα επίπεδα των αιωρούμενων σωματιδίων και την δυναμική της ατμόσφαιρας στην περιοχή, των φυσικών πηγών αερολυμάτων (θάλασσα, αφρικανικές έρημοι, βιογενείς διεργασίες, δασικές πυρκαγιές), των ανθρωπογενών πηγών (μεταφορές, βιομηχανικές

δραστηριότητες κτλ.), αλλά και της μεταβολής της μετεωρολογίας της περιοχής π.χ. μείωση των βροχοπτώσεων στην Μεσόγειο.



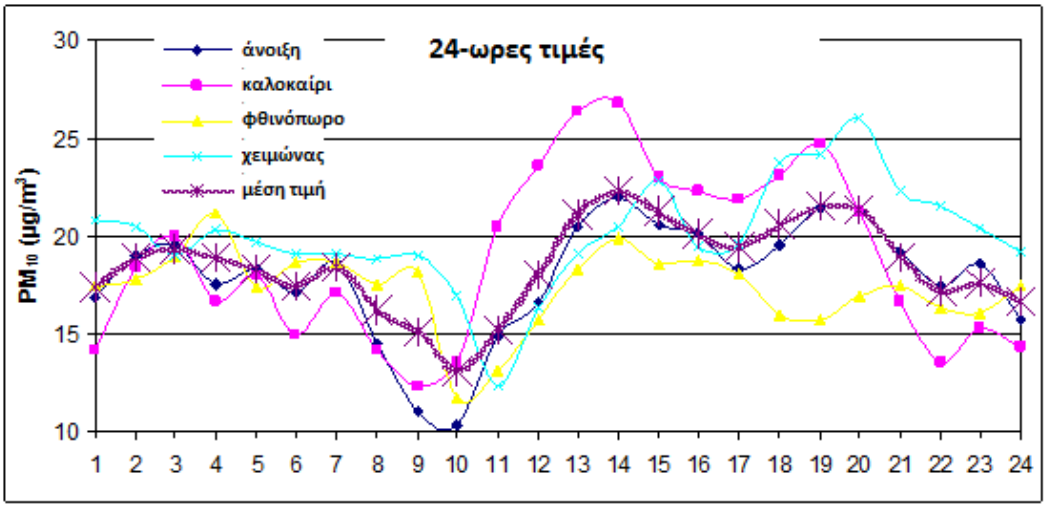
Εικόνα 44 Οι μέσες ετήσιες τιμές των PM_{10} και $PM_{2,5}$ στο Ακρωτήρι Χανίων για την περίοδο των ετών 2003 – 2010 και το έτος 2013. Επίσης στα δύο μικρότερα διαγράμματα, εμφανίζονται οι γραμμές τάσης για τα PM_{10} για τα έτη 2006 – 2010 με R^2 = 0,7318 και για τα $PM_{2,5}$ για τα έτη 2004 – 2007 με R^2 = 0,9466.

Όσον αφορά τις μέσες ετήσιες τιμές, οι τιμές των PM_{10} εμφάνιζαν σχετική σταθερότητα για την περίοδο 2003-2010, με τις μέσες ετήσιες τιμές να κυμαίνονται προσεγγιστικά μεταξύ των 30 και 40 μg/m^3 (Εικόνα 44). Όλες οι τιμές για την περίοδο αυτή, οριακά ακόμα και για το 2008, βρίσκονται κάτω του θεσμοθετημένου από την Ευρωπαϊκή Ένωση ετήσιου ορίου των 40 μg/m^3 για τα PM_{10}, ενώ κινούνται σε υψηλότερα επίπεδα από το όριο του 2010 για συγκεντρώσεις – στόχο για τα PM_{10} στα 20 μg/m^3 (Κοινοτική Οδηγία 2008/50/ΕΚ), μέση τιμή όμως που δε πρέπει να περιλαμβάνει φυσικές πηγές εκπομπής όπως είναι για παράδειγμα η σκόνη από τη Σαχάρα. Ωστόσο το έτος 2013 η τιμή των PM_{10} εμφανίζεται αυξημένη (53,3 μg/m^3), αν και θα πρέπει να συνεχιστούν οι μετρήσεις και τα επόμενα έτη για να διερευνηθεί με περισσότερο αξιόπιστο τρόπο αν αυτή η αύξηση σταθεροποιηθεί σε αυτά τα επίπεδα ή πρόκειται για περιστασιακό φαινόμενο, που έχει να κάνει με συγκεκριμένα

γεγονότα του έτους, π.χ. αυξημένα επεισόδια μεταφοράς σκόνης από τη Σαχάρα ή με τον σχετικά μικρό αριθμό μετρήσεων το έτος αυτό. Αξίζει να σημειωθεί ότι η αύξηση αυτή παρατηρήθηκε και τους μήνες του 2013 που μετρήθηκαν $PM_{2,5}$, ενώ το προηγούμενα έτη 2004-2007 οι τιμές των $PM_{2,5}$ ήταν μεταξύ 17,2 – 26,4 μg/m^3, με μία εμφανιζόμενη τάση μείωσης (R^2 = 0,947) (βλ. Εικόνα 44), τάση που έρχεται σε συμφωνία με εργασίες που αφορούν περιοχές στην δυτική Μεσόγειο (Pérez κ.ά., 2008). Συνολικά πάντως οι εμφανιζόμενες γραμμές τάσης της Εικόνας 44 παρέχουν περιορισμένη εκτίμηση, ενώ για ασφαλή συμπεράσματα όσον αφορά την τάση των συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων με τον χρόνο, χρειάζονται συνεχείς μετρήσεις περισσότερων ετών.

Παρόλα αυτά, ακόμα και η χαμηλότερη τιμή των $PM_{2,5}$, η οποία καταγράφηκε το έτος 2007 (17,2 μg/m^3), είναι υψηλότερη τόσο του ετήσιου ορίου που έχει θεσπίσει η Αμερικανική Υπηρεσία Περιβάλλοντος (EPA 15 μg/m^3), όσο και εκείνου του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (WHO AQG 10 μg/m^3) (WHO, 2006). Η μέση τιμή των $PM_{2,5}$ κινείται στην περιοχή συγκεντρώσεων του ορίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης, όπως αυτό καθορίζεται από την Κοινοτική Οδηγία 2008/50/EC. Βάσει αυτής τα κράτη –μέλη υποχρεώνονται να μειώσουν την έκθεση σε λεπτά $PM_{2,5}$ σωματίδια στις αστικές περιοχές κατά μέσο όρο 20 % έως το 2020, με βάση σύγκρισης τα επίπεδα του 2010. Η Οδηγία θέτει ως στόχο τα $PM_{2,5}$ να βρίσκονται κάτω από τα 20 μg/m^3 μέχρι το έτος 2015. Να σημειωθεί ότι οι τιμές που δίνει το όργανο συνεχούς καταγραφής της συγκέντρωσης, όπως θα φανεί στη συνέχεια, δίνει τιμές συγκέντρωσης πολύ κοντά, αλλά μεγαλύτερες των πραγματικών.

Σχετικά με την ημερήσια διακύμανση των αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή, αυτή ακολουθεί την κλασική και αναμενόμενη πορεία, αύξησης αυτών την ημέρα και πτώσης των συγκεντρώσεων κατά τη διάρκεια της νύκτας, όπως φαίνεται στην Εικόνα 45 που ακολουθεί. Να σημειωθεί εδώ ότι η ανάλυση της ημερήσιας διακύμανσης έγινε με τις τιμές εκείνες που δεν ξεπερνούσαν την οριακή τιμή των 50 μg/m^3, αποφεύγοντας έτσι τα σφάλματα που θα προέκυπταν από τυχαία και σπάνια περιστατικά όπως είναι η μεταφορά αφρικανικής σκόνης κτλ. (Querol κ.ά., 2009a).



Εικόνα 45 Μέσες ημερήσιες διακυμάνσεις της συγκέντρωσης των PM_{10} ανά εποχή του έτους, στον σταθμό του Ακρωτηρίου.

Κατ' αρχήν, όπως παρατηρείται στο σχετικό διάγραμμα, οι χαμηλότερες τιμές PM_{10} παρατηρούνται νωρίς το πρωί, μεταξύ 9:00 και 11:00 π.μ., τοπική ώρα, με τιμές κάτω των 15 $\mu g/m^3$. Μάλιστα παρατηρείται ότι καθώς κινούμαστε χρονικά από το καλοκαίρι προς τον χειμώνα η εμφάνιση του ελαχίστου καθυστερεί περισσότερο, εμφανίζεται δηλαδή λίγο αργότερα. Κατά τη διάρκεια της μέρας, δύο κορυφές κάνουν την εμφάνισή τους, η μία το μεσημέρι, μεταξύ 13:00 – 15:00 μ.μ., και η δεύτερη αργά το απόγευμα, στο διάστημα 18:00 – 21:00 μ.μ. Τα μέγιστα αυτά συνδέονται άμεσα με τις τοπικές πηγές εκπομπής σωματιδίων και πιο συγκεκριμένα με την κίνηση των τροχοφόρων και την λειτουργία πηγών θέρμανσης εσωτερικών χώρων. Ειδικά το δεύτερο μέγιστο, ενδεχομένως να συνδέεται και με τις αλλαγές στο ύψος του οριακού στρώματος στην περιοχή, το οποίο κατά τις βραδυνές ώρες παρουσιάζει μείωση, με αποτέλεσμα οι ρύποι να συγκεντρώνονται σε μικρότερο όγκο ατμοσφαιρικού αέρα και χαμηλότερα, κοντά στην επιφάνεια του εδάφους. Η πρώτη κορυφή παρουσιάζει μέγιστο την καλοκαιρινή περίοδο, ενώ η δεύτερη τόσο το καλοκαίρι, όσο και τον χειμώνα. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, οπότε ο κινούμενος στόλος αυτοκινήτων αυξάνεται κατακόρυφα από τους περιηγητές που επισκέπτονται το νησί, συνδέονται με την αυξημένη κίνηση τροχοφόρων. Επιπλέον, οι αυξημένες συγκεντρώσεις κατά τη διάρκεια του χειμώνα έχουν να κάνουν με τις εκπεμπόμενες ποσότητες καυσαερίων από την καύση ορυκτών καυσίμων και βιομάζας στους λέβητες ή άλλες διατάξεις θέρμανσης των σπιτιών και των εργασιακών χώρων.

5.1.2 Σταθμικές μέθοδοι προσδιορισμού του επιπέδου των αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή Ακρωτηρίου - Μετρήσεις κατανομής μεγέθους μάζας

Για την εκτίμηση του επιπέδου των αιωρούμενων σωματιδίων PM_{10} με πρότυπες σταθμικές μεθόδους, χρησιμοποιήθηκαν δύο όργανα. Ο προσκρουστής Andersen και ο δειγματολήπτης Sequential, που είδαμε αναλυτικά σε προηγούμενο κεφάλαιο. Οι δειγματοληψίες που έλαβαν χώρα και κάποια στατιστικά μεγέθη των δειγματοληψιών αυτών, φαίνονται στο Πίνακα 8 που ακολουθεί.

Πίνακας 8 Σταθμικές μετρήσεις στον σταθμό Ακρωτηρίου με τους δειγματολήπτες Andersen και Sequential, κατά τη διάρκεια εντατικών δειγματοληψιών.

Οργανολογία **Χρονικό βήμα μετρήσεων** **Είδος φίλτρου**	**Δειγματοληπτική περίοδος** **(n: πλήθος φίλτρων σειράς)**	**Μέση τιμή** **Τυπική απόκλιση** **Ελάχιστη τιμή** **Μέγιστη τιμή** **(σε μg/m^3)**
Andersen impactor 24 h QFF ή GFF, 81 mm	24/04 – 30/04/2007 (n=7)	45,0 5,3 38,4 52,4
	10/08 – 28/08/2007 (n=10)	28,3 12,4 14,0 57,4
	09/07 - 19/07/2008 (n=10)	41,6 6,6 21,3 66,4
	14/10 -23/10/2009 (n=10)	32,0 23,6 5,6 84,0
	12/04 – 19/04/2010 (n=8)	50,8 17,3 35,9 79,0
Gravimetric sequential particulate sampler (FH 95 SEQ)	24/04/2007 – 04/05/2007 (n=12)	24,2 5,5 17,6 35,4
	30/10/2008 - 06/11/2008	62,3

24h PTFE, 47mm	(n=7)	8,5 49,1 74,2
	22/10 - 30/10/2009 (n=8)	22,3 11,6 13,2 62,9
	12/04 - 19/04/2010 (n=8)	36,6 11,0 19,8 51,1
	21/11 - 28/11/2010 (n=8)	15,7 10,5 5,6 41,1
	17/01/2011 - 10/02/2011 (n=24)	17,9 5,8 8,3 33,1
	18/08/2011 - 15/09/2011 (n=27)	27,1 5,4 19,3 37,9

Συνολικά συλλέχθηκαν 139 δείγματα στον περιβάλλοντα χώρο του σταθμού του Ακρωτηρίου. Με τον δειγματολήπτη Andersen 45 δείγματα (ημέρες), ενώ με τον Sequential 94 δείγματα (ημερήσιες μετρήσεις 24 ωρών). Επιλεγμένα από τα δείγματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν για χημικές αναλύσεις, προκειμένου να εκτιμηθεί η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων σε οργανικό και ανόργανο άνθρακα, σε μέταλλά και ιόντα. Αποτελέσματα από αυτή την ανάλυση θα δούμε στη συνέχεια. Επιπλέον τα δεδομένα αυτά χρησιμοποιηθήκαν για να συσχετίσουμε τα αποτελέσματα των οργάνων ή για να προβούμε σε διορθώσεις των αποτελεσμάτων άλλων οργάνων, όπως για παράδειγμα εκείνα που λειτουργούν με βάσει την αρχή της σκέδασης ακτίνας Laser, τα οποία διαθέτει το Εργαστήριο Ατμοσφαιρικών Αιωρούμενων Σωματιδίων του Πολυτεχνείου Κρήτης (DustTrak I και II, TSI).

Για τις μετρήσεις με τον δειγματολήπτη πρόσκρουσης Andersen βρέθηκε συνολικά για τις 5 δειγματοληπτικές περιόδους μια εξαιρετικά καλή συσχέτιση μεταξύ των ολικών PM_{10} αιωρούμενων σωματιδίων και του κλάσματος των 5 μικρότερων σταδίων συλλογής σωματιδιακής ύλης, του κλάσματος δηλαδή $PM_{3,3}$. Η συσχέτιση Pearson

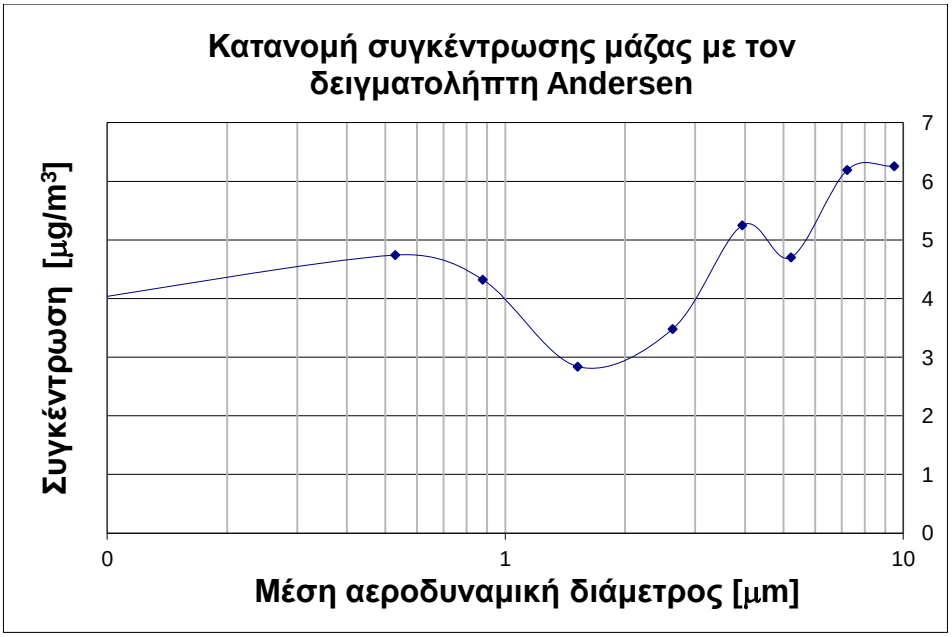
έδωσε έναν συντελεστή ίσο με 0,923. Κάποια από τα στατιστικά μεγέθη της σύγκρισης των δύο αυτών κλασμάτων φαίνονται στον επόμενο Πίνακα 9.

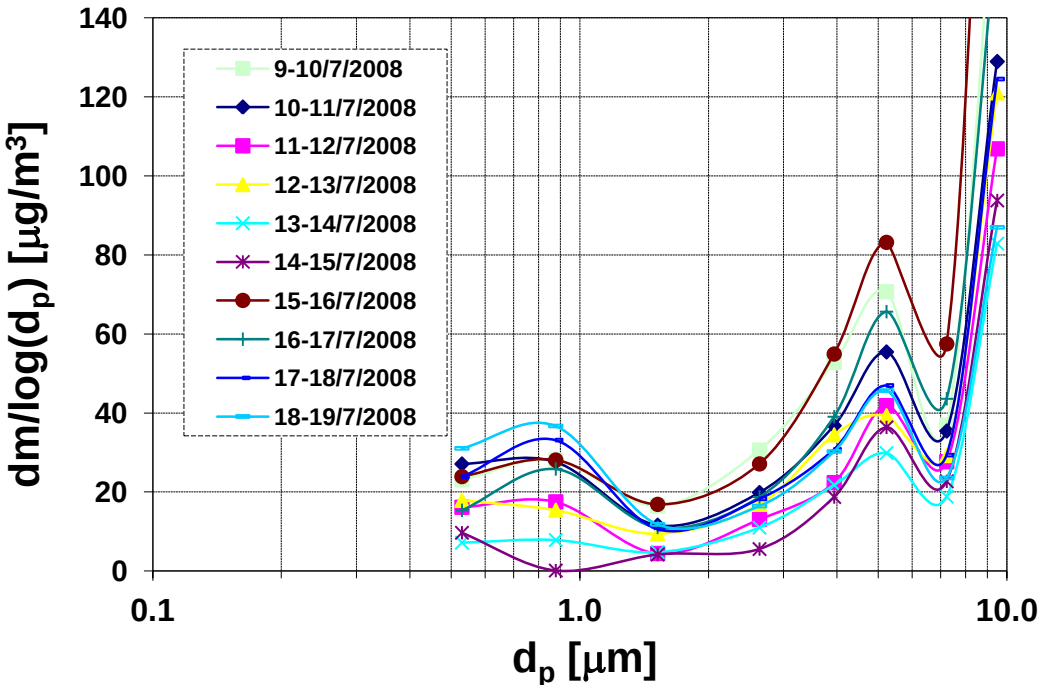
Πίνακας 9 Στατιστικά μεγέθη για τα κλάσματα PM_{10} και $PM_{3,3}$, όπως υπολογίστηκαν από τις εντατικές δειγματοληψίες του Andersen στην περιοχή Ακρωτηρίου Χανίων.

Μέγεθος	**PM_{10}**	**$PM_{3,3}$**	**%**
Μέση τιμή	38,3	21,1	53,4
stdev	17,2	12,2	11,1
min	5,6	3,1	30,4
max	84,0	57,9	79,4

Όπως μπορούμε να δούμε, η μέση τιμή των PM_{10} προσεγγίζει αυτήν που έχει βρεθεί με τις μετρήσεις του Beta radiation attenuation monitor (FH 62 I-R), ενώ το ποσοστό των $PM_{3,3}$ επί του PM_{10} κυμαίνεται από 30,4 έως 79,4 %, με μέση τιμή 53,4 ± 11,1 %.

Στα επόμενα δύο διαγράμματα (Εικόνα 46) παρουσιάζονται οι κατανομές συγκέντρωσης και ανηγμένης μάζας, όπως αυτές απεικονίστηκαν για τις μετρήσεις του προσκρουστήρα Andersen. Πρόκειται για τη μέση κατανομή συγκέντρωσης, όπως αυτή προέκυψε από τις 10 δειγματοληπτικές ημέρες των Ιούλιο του 2008 στον σταθμό του Ακρωτηρίου. Επίσης εμφανίζεται η κατανομή της συγκέντρωσης μάζας ως προς το λογάριθμο της μέσης γεωμετρικής διαμέτρου. Και τα δύο διαγράμματα στον άξονα x είναι σε λογαριθμική κλίμακα. Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε, και στα δύο διαγράμματα εμφανίζονται τρία μέγιστα. Το πρώτο σε διαμέτρους κάτω του 1 μm, ενώ τα άλλα δύο στο κλάσμα των χονδρόκοκκων σωματιδίων, σε διαμέτρους πάνω από τα 3 μm.

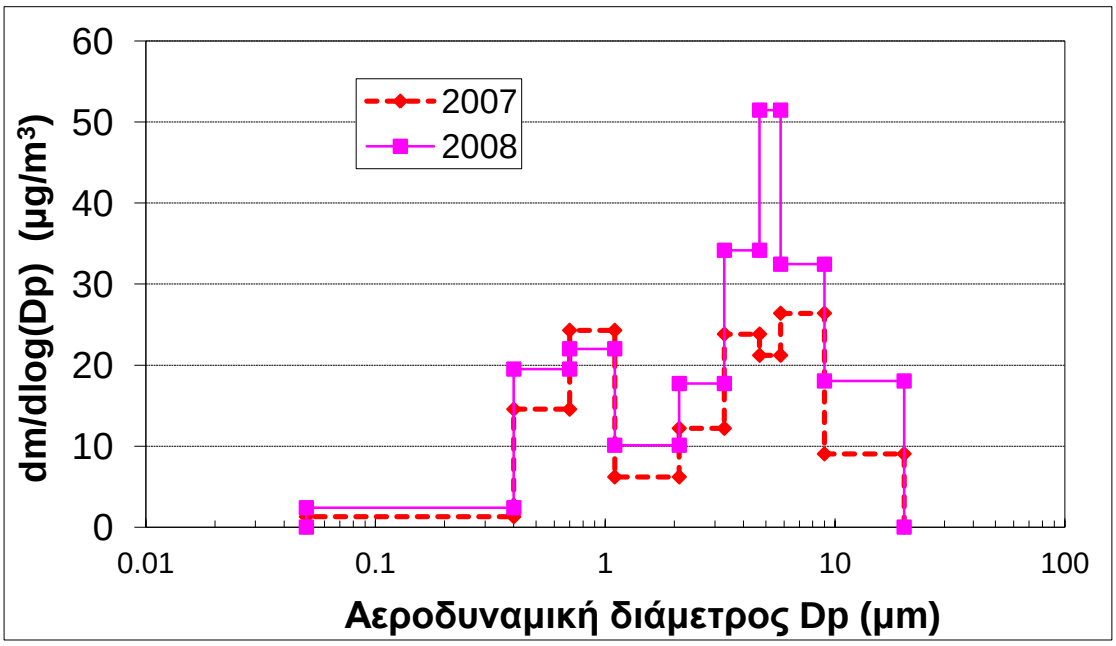




Εικόνα 46 Η κατανομή συγκέντρωσης μάζας, συνολικά και ανά δειγματοληψία, όπως καταγράφηκε με τον δειγματολήπτη Andersen, τον Ιούλιο 2008.

Αναλυτικότερα, με τον δειγματολήπτη Andersen, ο οποίος διαθέτει 9 στάδια συλλογής σωματιδίων, έγινε δυνατή η εκτίμηση της κατανομής μάζας στην περιοχή, στο κλάσμα των σωματιδίων PM_{10}. Στην Εικόνα 47 εμφανίζεται η κατανομή αυτή με την μάζα στην ανηγμένη μορφή dm / d log(D_p) (σε μg/m^3). Η κατανομή εμφανίζει δύο κύρια μέγιστα, ένα στις διαμέτρους των λεπτόκοκκων σωματιδίων σε διαμέτρους μικρότερες

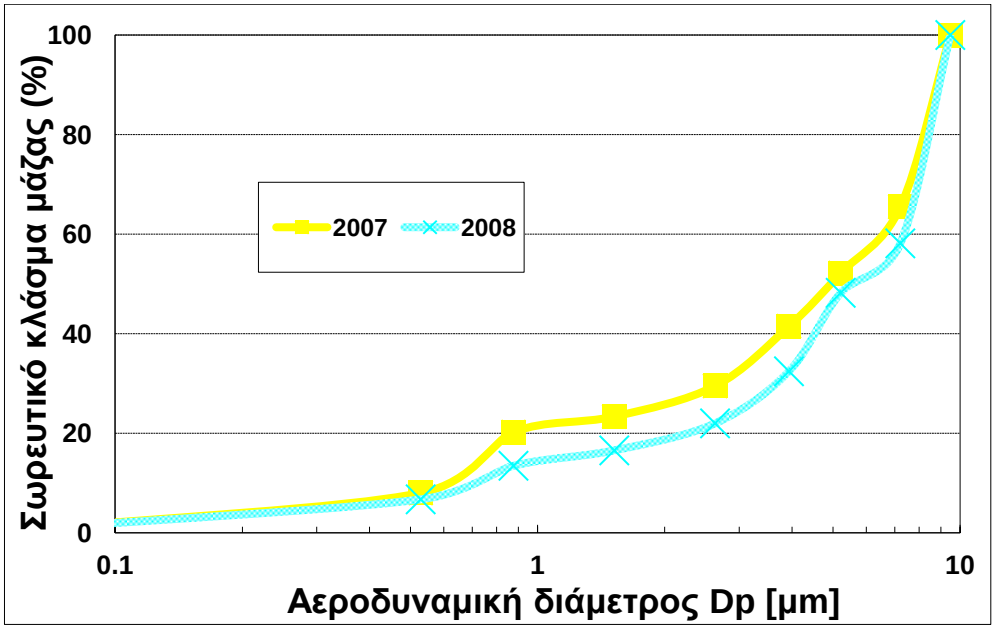
του 1 μm, και το δεύτερο σε αεροδυναμικές διαμέτρους που κυμαίνονται μεταξύ 3,3 και 9 μm. Αν και η συγκέντρωση μάζας στην περίπτωση του Ιουλίου 2008 είναι ανυψωμένη σε σχέση με εκείνη τον Αύγουστο 2007, εν τούτοις οι κορυφές αυτές κάνουν την εμφάνισή τους και στις δύο περιπτώσεις, με εξαιρετικά παρόμοια τρόπο. Αυτό επιβεβαιώνεται και από την Εικόνα 48 που δείχνει το σωρευτικό κλάσμα μάζας (%), σε σχέση με την διάμετρο των μετρούμενων σωματιδίων, και το οποίο παρουσιάζει ίδια μορφή στις δύο περιπτώσεις. Αν και τα συμπεράσματα αυτά βρίσκονται σε συμφωνία με άλλες πρόσφατες εργασίες στην περιοχή (Lazaridis κ.ά., 2006, Smolik κ.ά., 2003, Gerasopoulos κ.ά., 2007), εν τούτοις θα πρέπει να γίνουν περισσότερες σχετικές μετρήσεις στην περιοχή για να επιβεβαιωθούν και να επαληθευθούν αυτά σε μεγαλύτερη χρονική κλίμακα.



Εικόνα 47 Η μέση κατανομή μάζας για τις δειγματοληψίες του Αυγούστου 2007 και του Ιουλίου 2008 (δειγματολήπτης Andersen).

Πιο συγκεκριμένα, κατά τα διάρκεια της δειγματοληψίας του Αυγούστου 2007, βρέθηκε μέση τιμή συγκέντρωσης PM_{10} 28,3 ± 12,4 μg/m^3 και αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης $PM_{2,1}$ ως άθροισμα των 4 τελευταίων σταδίων του προσκρουστήρα Andersen ίση με 12,1 ± 9,0 μg/m^3. Αναλόγως, κατά τη διάρκεια της δεύτερης δειγματοληπτικής περιόδου αυτής της ανάλυσης (Ιούλιος 2008), η μέση συγκέντρωση PM_{10} ήταν 41,6 ± 14,0 μg/m^3 και των $PM_{2,1}$ 15,7 ± 6,1 μg/m^3. Το ποσοστό των $PM_{2,1}$ στα PM_{10} είναι για το 2007 και το 2008, 41,0 και 37,2 %, αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές

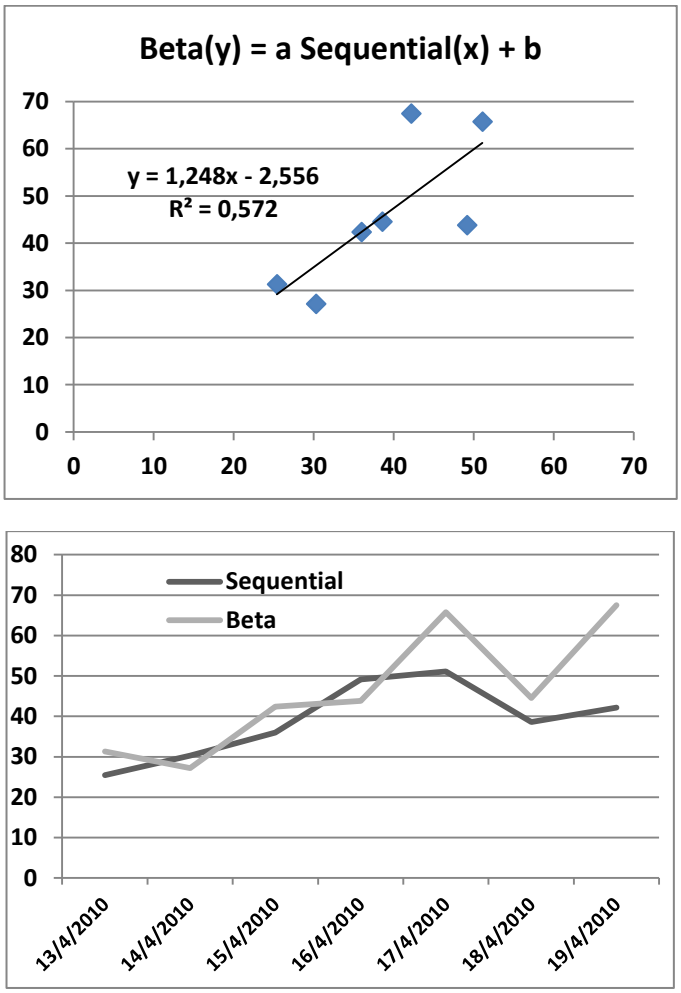
συμφωνούν με εκείνες σε άλλες εργασίες στην περιοχή (Koulouri κ.ά., 2008a). Είναι επίσης πολύ κοντά (κατά 10 % χαμηλότερα) στις αντίστοιχες τιμές που μετρήθηκαν σε άλλη περιοχή της ανατολικής Μεσογείου (Gerasopoulos κ.ά., 2006a και b). Τα παραπάνω βρίσκονται σε συμφωνία με τα θεωρητικώς αναμενόμενα επίπεδα αερολυμάτων, σε περιοχές με έντονο αγροτικό ή δασικό χαρακτήρα. Πράγματι σε αστικές περιοχές, όπως για παράδειγμα στην ελληνική πρωτεύουσα, την Αθήνα, την πλησιέστερη μεγαλούπολη σε σχέση με την θέση της περιοχής μέτρησης του Ακρωτηρίου, το αντίστοιχο ποσοστό των λεπτών σωματιδίων επί του κλάσματος των PM_{10} ήταν σχεδόν διπλάσιο, ίσο με 70 % (Karanasiou κ.ά., 2009).



Εικόνα 48 Σωρευτικό κλάσμα μάζας στα 8 στάδια του δειγματολήπτη Andersen, για τις δειγματοληψίες των ετών 2007 και 2008.

Επιπλέον, με τις σταθμικές μεθόδους που αναπτύχθηκαν παραπάνω, κατέστη δυνατό να γίνουν καμπύλες συσχέτισης μεταξύ των διαφόρων οργάνων που χρησιμοποιήθηκαν και να εκτιμηθούν περαιτέρω οι διάφορες τεχνικές δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων. Για παράδειγμα, τον Απρίλιο του 2010, πραγματοποιήθηκε παράλληλη δειγματοληψία με τον μετρητή συγκέντρωσης FH 62 I-R και τον δειγματολήπτη Sequential. Οι παράλληλες μετρήσεις έδωσαν το διάγραμμα στην Εικόνα 49, όπου φαίνεται η ικανοποιητική συσχέτιση των δύο τεχνικών, της ακτινοβόλησης και μέτρησης του δείγματος με τη βοήθεια σωματίων βήτα (FH 62 I-R), και με την κλασική πρότυπη τεχνική προσδιορισμού των συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων (Andersen), βάσει της Ευρωπαϊκής (2004/470/EC,

European Commision, 2004) και της Αμερικάνικης νομοθεσίας (CEN, 1998, US Government, 1991) (Pearson=0,76).

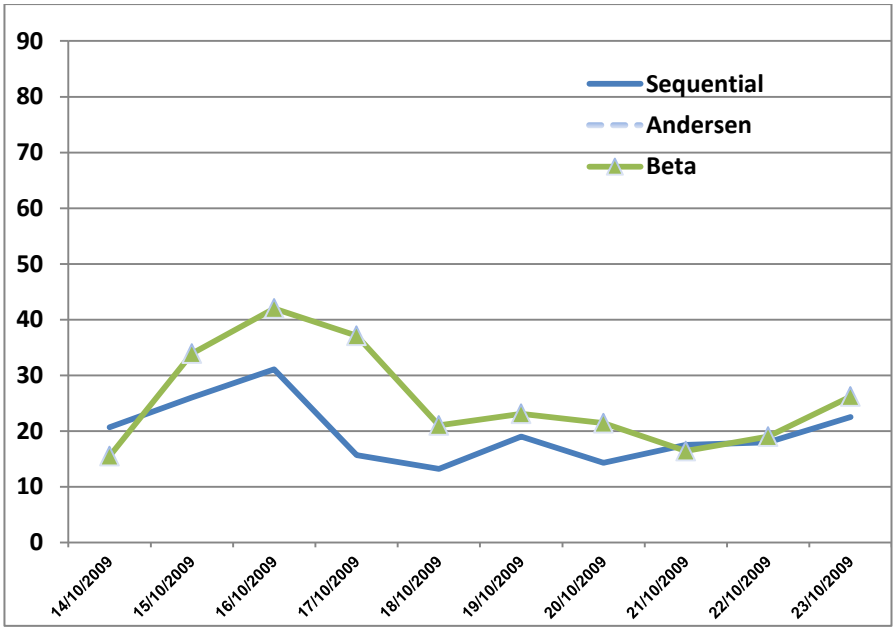


Εικόνα 49 Η γραμμή τάσης και η σχηματική απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης των σωματιδίων PM_{10} όπως καταγράφηκαν με τον μετρητή FH62 I-R (Beta) και τον δειγματολήπτη Sequential.

Πιο αναλυτικά, από τις μετρήσεις προέκυψε ότι ο μετρητής FH62 I-R δίνει τιμές συγκέντρωσης μάζας υψηλότερες από αυτές του Sequential. Αυτό ενδεχομένως να σχετίζεται με το γεγονός ότι η μέτρηση του FH62 I-R πραγματοποιείται απ' ευθείας στο όργανο, ενώ τα φίλτρα που χρησιμοποιούνται στον Sequential ζυγίζονται αφού προηγουμένως έχουν εξισορροπηθεί στο εργαστήριο για 24 ώρες. Κατά αυτόν τον τρόπο, στην δεύτερη περίπτωση ενδέχεται να έχουν εξατμιστεί πτητικές ενώσεις ή να έχουν πραγματοποιηθεί χημικές δράσεις επάνω στο φίλτρο. Πρόσθετος παράγοντας σφάλματος είναι και το γεγονός ότι ο θερμαινόμενος σωλήνας που οδηγεί το δείγμα στο εσωτερικό του FH62 I-R ενδέχεται να μη λειτουργεί απολύτως σωστά με

αποτέλεσμα μέρος της ατμοσφαιρικής υγρασίας να μην απομακρύνεται και να εισέρχεται στο θάλαμο μέτρησης. Τέλος, πειραματικά σφάλματα που έχουν να κάνουν με τον χειρισμό των φίλτρων στον Sequential δεν πρέπει να αποκλειστούν. Το εν λόγω σφάλμα στην περίπτωση του προσκρουστήρα Andersen θα είναι πολλαπλάσιο στην προσπάθεια εκτίμησης του ολικού κλάσματος PM_{10} μιας και ο υπολογισμός του γίνεται μέσω των 9 επιμέρους σταδίων, το κάθε ένα από τα οποία εμπεριέχει και ένα επιμέρους πειραματικό σφάλμα. Οι τιμές συγκέντρωσης που προσδιορίζονται από όργανα καταγραφής σε πραγματικό χρόνο, όπως είναι το FH62 I-R πρέπει να ανάγονται σε τιμές που προκύπτουν από κάποια σταθμική μέθοδο. Κάτι τέτοιο, όπως προαναφέρθηκε, επιτυγχάνεται πολλαπλασιάζοντας τις τιμές από την αυτόματη μέθοδο με έναν συντελεστή αναλογίας. Από μετρήσεις που έχουν πραγματοποιηθεί παλιότερα στο σταθμό έχει βρεθεί πως ο συντελεστής αναλογίας μεταξύ των τιμών του Sequential και του FH62 I-R (Beta) έχει τιμή ίση με 1,2 (Lazaridis κ.ά., 2007).

Κατά ανάλογο τρόπο με προηγουμένως, τον Οκτώβριο του 2009, πραγματοποιήθηκε παράλληλη μέτρηση των σωματιδίων PM_{10}, με τον πρότυπο προσκρουστή Andersen, τον αυτόματο μετρητή Beta και τον σταθμικό δειγματολήπτη Sequential (βλ. πιο κάτω Εικόνα 50 και Πίνακα 10). Παρατηρήθηκε ότι οι δύο σταθμικοί μετρητές μάζας δεν συμφωνούσαν ικανοποιητικά στα αποτελέσματα που έδωσαν με έναν συντελεστή Pearson ίσο με 0,452, σε αντίθεση με την συσχέτιση που έδωσε ο Sequential με τον Beta που ήταν σε ικανοποιητικά επίπεδα (Pearson = 0,599) και την συσχέτιση του Andersen με τον Beta σε μέσα επίπεδα της τάξης του 0,534. Αυτό σημαίνει ότι το πειραματικό σφάλμα που προκύπτει από την αλληλουχία των 9 διαφορετικών σταδίων (χειρισμός ερευνητή, απώλειες λόγω εξάτμισης, επιμόλυνση κατά τη φάση μεταφοράς κτλ.) είναι αρκετά μεγάλο, και πάντως σημαντικότερο του σφάλματος που προκύπτει από την έμμεση μέτρηση μέσω ακτινοβόλησης του δείγματος από τον Beta. Αυτό δείχνει ότι οι συνεχείς έμμεσες μετρήσεις της σωματιδιακής μάζας έχουν εξελιχθεί σε ικανοποιητικό επίπεδο και μπορούν να θεωρηθούν αξιόπιστες για μακροχρόνιες περιβαλλοντικές μετρήσεις σε σταθμούς παρακολούθησης της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, όπως για παράδειγμα σε μεγάλα αστικά κέντρα, με σκοπό την ταχεία και έγκυρη ενημέρωση του κοινού μέσω των αρμόδιων φορέων, όταν αυτό απαιτηθεί.



Εικόνα 50 Σχηματική μεταβολή των συγκεντρώσεων που μετρήθηκαν σε παράλληλη δειγματοληψία με τα όργανα FH62 I-R (Beta), Andersen και Sequential.

Πίνακας 10 Μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις μάζας PM_{10} όπως μετρήθηκαν σε παράλληλη εντατική δειγματοληψία τον Οκτώβριο 2009 με τον δειγματολήπτη Sequential, τον Andersen και το μετρητή FH 62 I-R (Beta).

Όργανο μέτρησης	**Sequential PM_{10}**	**Andersen PM_{10}**	**Beta PM_{10}**
Ημερομηνία	Συγκέντρωση (σε $\mu g/m^3$)		
14/10/2009	20,7	28,8	15,5
15/10/2009	26,0	84,0	33,9
16/10/2009	31,1	44,3	42,0
17/10/2009	15,7	45,2	37,1
18/10/2009	13,2	30,8	21,0
19/10/2009	19,0	9,5	23,1
20/10/2009	14,3	10,9	21,4
21/10/2009	17,5	42,9	16,4
22/10/2009	18,0	5,6	19,0
23/10/2009	22,5	17,7	26,2
Συντελεστής Pearson	**Seq. – Anders.**	**Anders. – Beta**	**Beta – Seq.**
	0,452	**0,534**	**0,599**

5.2 Στατιστική ανάλυση των οπισθοτροχιών στην περιοχή του Ακρωτηρίου

Αφού παρουσιάστηκαν τα αποτελέσματα συγκεντρώσεων μάζας, και προτού προχωρήσουμε στην παρουσίαση των αποτελεσμάτων χημικής ανάλυσης, κρίνεται

σκόπιμο να δοθούν κάποια βασικά στοιχεία για τους πνέοντες ανέμους στην περιοχή της ανατολικής Μεσογείου, καθώς και την προέλευση των αερίων μαζών που φθάνουν στην περιοχή.

Η στατιστική ανάλυση αυτών, είναι σημαντική, καθώς η μεταφορά αερίων μαζών σε μεγάλες αποστάσεις, καθορίζει σε μεγάλο βαθμό όχι μόνο το επίπεδο της συγκέντρωσης αιωρούμενων σωματιδίων σε μια περιοχή, αλλά και την σχετική αναλογία κάθε ενός χημικού είδους στην ατμόσφαιρα. Ιδιαίτερα στην Ευρώπη και πιο συγκεκριμένα στην περιοχή της ανατολικής Μεσογείου, όπου η θαλάσσια έκταση καταλαμβάνει ένα μεγάλο μέρος και η αχανής έρημος της βόρειας Αφρικής βρίσκεται στα νότια όριά της, αυτό καθίσταται επιτακτικό, ώστε να είμαστε σε θέση να εκτιμήσουμε την συμβολή της κάθε μιας πηγής (WHO/UN, 1999, Lazaridis κ.ά., 2002).

Η ανάλυση με το μοντέλο HYSPLIT έγινε για τα έτη 2005 και 2008. Κατά τη διάρκεια των δύο αυτών ετών, είχαμε για το σύνολο σχεδόν του έτους, δεδομένα σωματιδιακής ύλης, για μεν το 2005 μετρήσεις για το κλάσμα των $PM_{2,5}$, για δε το 2008, μετρήσεις για PM_{10}. Από την στατιστική ανάλυση των οπισθοτροχιών προέκυψε μια πολύ καλή επαναλαμβανόμενη κατάσταση των αερίων μαζών που φθάνουν στην ανατολική Μεσόγειο, παρόμοια με εκείνη που έχει βρεθεί και σε άλλη στατιστική ανάλυση που έχει γίνει για τον σταθμό (Lazaridis κ.ά., 2008). Στον Πίνακα 11 εμφανίζονται τα αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης για τα δύο έτη.

Όπως προκύπτει από τον Πίνακα 11, οι βόρειοι και βορειοδυτικοί άνεμοι κυριαρχούν στην περιοχή, με ποσοστά που κυμαίνονται για τους βόρειους από 27,1 έως 33,6 % και για τους βορειοδυτικούς σχεδόν σταθερό στο 18,1 – 18,2 %. Αυτό σημαίνει ότι τις περισσότερες ημέρες του έτους, στην περιοχή της δυτικής Κρήτης φθάνουν αέριες μάζες από περιοχές, είτε της ηπειρωτικής χώρας (κεντρική και βόρεια Ελλάδα), είτε της ευρύτερης περιοχής της κεντρικής Ευρώπης. Εξάλλου ομαδοποιώντας σε δύο βασικές κατηγορίες τους 8 τομείς προέλευσης, ο ένας καλύπτοντας τους νότιους και ανατολικούς ανέμους και ο δεύτερος τους δυτικούς και βόρειους, προκύπτει το εξής ενδιαφέρον συμπέρασμα. Η πρώτη κατηγορία (S και E άνεμοι) καταλαμβάνει ποσοστό της τάξης του 17,2 και 18,0 % για το 2005 και το 2008 αντίστοιχα, ενώ το υπόλοιπο ποσοστό ανήκε στους βόρειους και δυτικούς ανέμους (82,7 και 82,0 %, αντίστοιχα).

Πίνακας 11 Ποσοστό (%) της διεύθυνσης ανέμου ως προς τους 8 κύριους τομείς του ορίζοντα, για τα έτη 2005 και 2008, στον σταθμό Ακρωτηρίου, στη δυτική Κρήτη.

% Διεύθυνση ανέμου	N	NE	E	SE	S	SW	W	NW
2005 ($PM_{2,5}$)	27,1	17,6	2,0	1,2	4,3	9,8	19,9	18,2
2008 (PM_{10})	33,6	19,3	0,9	1,9	5,9	9,3	10,9	18,1

Στην προσπάθεια να διαπιστώσουμε τις πιθανές πηγές παραγωγής αιωρούμενων σωματιδίων περιφερειακά της ανατολικής Μεσογείου διαπιστώνουμε ότι, στην μεν πρώτη κατηγορία ανέμων, των νότιων και ανατολικών διευθύνσεων, κυριαρχούν οι μεγάλες έρημες ή άγονες εκτάσεις της βόρεια αφρικανικής ζώνης (έρημοι Σαχάρα και Σάχελ), της αραβικής χερσονήσου και της ευρύτερης περιοχής της μέσης ανατολής, στη δε περίπτωση των βορείων και δυτικών διευθύνσεων εντοπίζονται περιοχές με έντονη βιομηχανική δραστηριότητα, υψηλό βαθμό αστικοποίησης και εξαιρετικά ανεπτυγμένο δίκτυο οδικών, ακτοπλοϊκών και εναέριων μεταφορών. Έτσι είναι αναμενόμενο, στην πρώτη περίπτωση το ποσοστό των στοιχείων, μετάλλων και ορυκτών που κυριαρχούν στον φλοιό της γης να είναι υψηλό (Gerasopoulos κ.ά., 2006, Querol κ.ά., 2009). Έχει ενδιαφέρον επίσης να σημειώσουμε ότι ανάλογα με την πορεία της αέριας μάζας και τον χρόνο παραμονής της πάνω από αστική ή θαλάσσια περιοχή αυτή θα εμπλουτιστεί με ρύπους ή θα «καθαρίσει» μέσω της απόπλυσης των ρύπων.

5.3 Χημική ανάλυση φίλτρων συλλογής σωματιδιακής ύλης PM_{10} στην περιοχή Ακρωτηρίου Χανίων

5.3.1 Συγκεντρώσεις ιόντων φίλτρων προσκρουστήρα Andersen

Για την εκτίμηση κατ' αρχήν της συγκέντρωσης των βασικών ανιόντων και κατιόντων στην ανατολική Μεσόγειο, και συγκεκριμένα στο ατμοσφαιρικό περιβάλλον του σταθμού του Ακρωτηρίου, αναλύθηκαν 20 σειρές φίλτρων του δειγματολήπτη Andersen. Συνολικά δηλαδή οδηγήθηκαν στην ιοντική χρωματογραφία 20 x 9 = 180 φίλτρα δειγμάτων και 2 x 20 = 40 τυφλά δείγματα. Προκειμένου να αποκτήσουμε μια εικόνα επαναληψιμότητας, οι 10 από αυτές τις σειρές αφορούσαν την καλοκαιρινή

περίοδο του 2007, ενώ οι υπόλοιπες 10 το καλοκαίρι του 2008. Τα αποτελέσματα από αυτές τις χημικές αναλύσεις φαίνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 12 Μέσες συγκεντρώσεις των ανιόντων και των κατιόντων που περιέχονται στην ολική μάζα σωματιδίων PM_{10}.

Ημερομηνία / Χημικό είδος	Αύγουστος 2007 (n = 10 σειρές)		Ιούλιος 2008 (n = 10 σειρές)	
	Μέση τιμή [ng/m^3]	**Τυπική απόκλιση**	**Μέση τιμή** [ng/m^3]	**Τυπική απόκλιση**
Cl^-	1880,8	1317,5	2464,0	790,2
Br^-	6,0	4,4	nd	nd
NO_3^-	2552,5	631,1	1369,4	548,1
SO_4^{2-}	9269,6	2886,1	7039,1	2173,1
$C_2O_4^{2-}$	340,4	72,4	308,4	86,8
Na^+	1643,9	489,3	4638,1	918,1
NH_4^+	343,4	212,8	1523,8	591,0
K^+	295,8	232,9	537,0	299,0
Mg^{2+}	71,4	42,9	242,1	86,6
Ca^{2+}	240,0	166,4	2066,7	887,8
Σύνολο	16643,8		20188,6	

nd: not detected (δεν ανιχνεύθηκε)

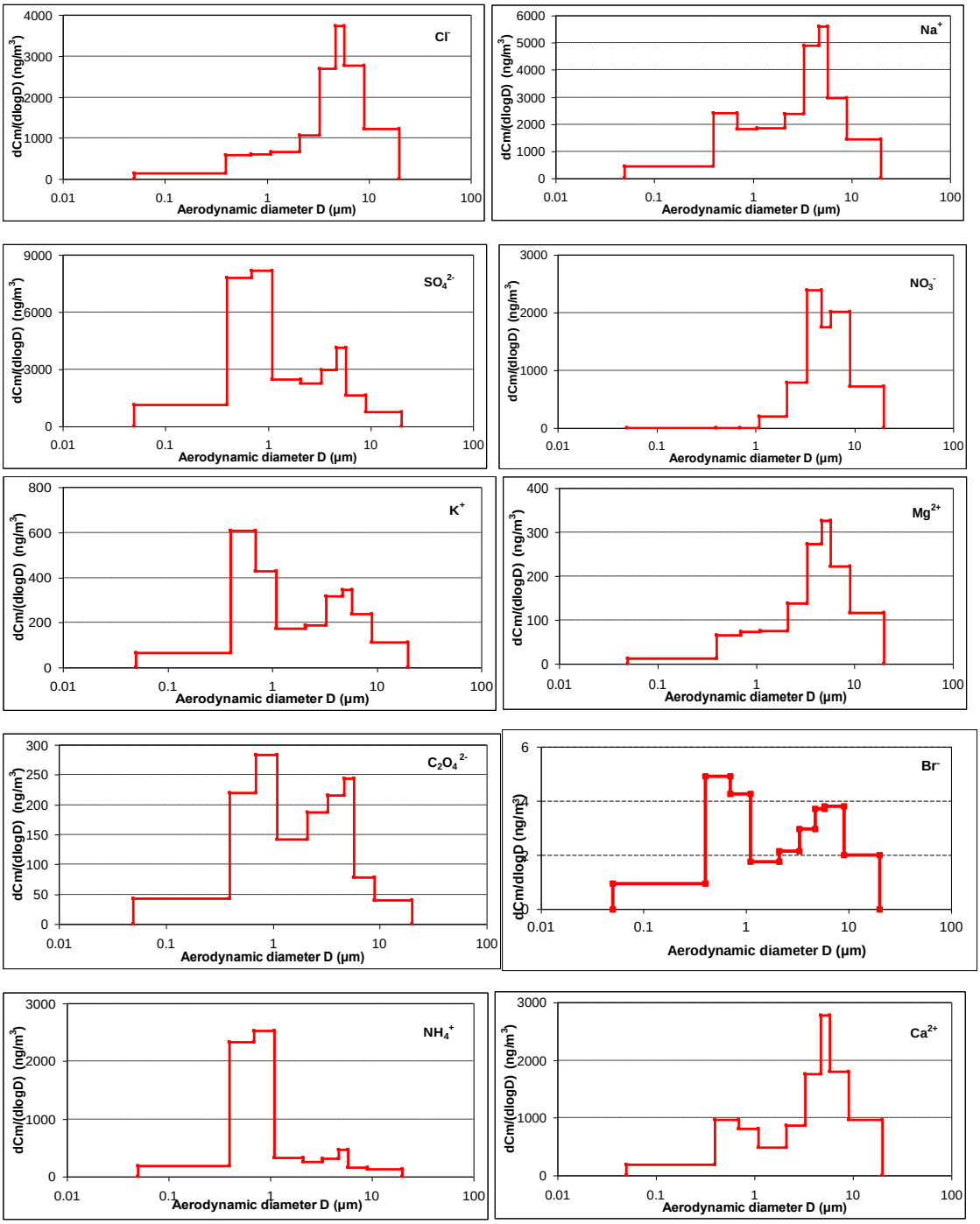
Όπως φαίνεται στον Πίνακα 12, το άθροισμα των μετρούμενων ανιόντων (συνολικά 5 είδη: χλωριούχα, βρωμιούχα, νιτρικά, θειικά και οξαλικά) είναι υψηλότερο του αντίστοιχου αθροίσματος των μετρούμενων κατιόντων (συνολικά 5 είδη: νατρίου, αμμωνίου, καλίου, μαγνησίου και ασβεστίου). Αυτό δείχνει μια σαφή έλλειψη κατιόντων σε σχέση με την παρουσία των ανιόντων. Πιο συγκεκριμένα τα 5 μετρούμενα ανιόντα την πρώτη περίοδο (Αύγουστος 2007) εμφανίζουν ολική συγκέντρωση 14,0 μg/m^3, ενώ τα 5 κατιόντα δίνουν ένα άθροισμα 2,6 μg/m^3 (λόγος ανιόντων / κατιόντων = 5,4). Η αναλογία αυτή μεταξύ ανιόντων και κατιόντων μειώνεται την δεύτερη περίοδο δειγματοληψίας (Ιούλιος 2008) με τα ανιόντα να συγκεντρώνουν 11,2 μg/m^3 και τα κατιόντα 9,0 μg/m^3 (λόγος ανιόντων / κατιόντων = 1,2).

Είναι προφανές ότι η διαφορά της αναλογίας είναι εξαιρετικά μεγάλη και δε θα πρέπει να αποδοθεί μονάχα στην πιθανή διαφοροποίηση των πηγών εκπομπής των σωματιδίων που διαμόρφωσαν τη σωματιδιακή ύλη σε κάθε μία από τις δύο δειγματοληψίες. Η διαφορά αυτή θα πρέπει εν μέρει έστω, να αποδοθεί και σε πειραματικά σφάλματα που προέκυψαν κατά τα φάση δειγματοληψίας και χημικής ανάλυσης και έχουν κυρίως να κάνουν με το υλικό που αποτελούνταν τα φίλτρα συλλογής των σωματιδίων (Lipfert, 1994). Πράγματι το υλικό αυτό ήταν διαφορετικό, στη μεν πρώτη περίπτωση πρόκειται για φίλτρα ινών υάλου (Glass Fiber Filters – GFF), ενώ στην δεύτερη περίπτωση χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα από ίνες χαλαζία (Quartz Fiber Filters – QFF). Ως εκ τούτου, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις νιτρικών και θειικών ανιόντων, κατά την δειγματοληψία του Αυγούστου 2007, θα μπορούσαν να αποδοθούν εν μέρει στην απορρόφηση διοξειδίου του αζώτου και διοξειδίου του θείου στην επιφάνεια των φίλτρων GF λόγω της οξείδωσής τους. Εξάλλου, δύο δευτερογενή ανόργανα ιόντα, τα νιτρικά και τα αμμωνιακά, αποτέλεσαν βασικά συστατικά στην σύσταση των ατμοσφαιρικών σωματιδίων αντιπροσωπεύοντας συνολικά το 17,7 % για τα GF φίλτρα της πρώτης δειγματοληψίας και το υπερδιπλάσιο ποσοστό του 40,4 % για τα φίλτρα QF της δεύτερης δειγματοληψίας.

Επίσης παρατηρήθηκε ότι υπάρχει ισχυρή συσχέτιση R^2 μεταξύ της έλλειψης των κατιόντων και της συγκέντρωσης των θειικών ιόντων (Αύγουστος 2007 R^2 = 0,792, Ιούλιος 2008 R^2 = 0,767). Αυτό μπορεί να αποτελεί μία ένδειξη της ισχυρής παρουσίας του θειικού οξέος και του θειικού αμμωνίου στην ατμόσφαιρα της ανατολικής Μεσογείου, η οποία επηρεάζεται κατά κόρον από αέριες μάζες προερχόμενες από βορειοδυτικές και βορειοανατολικές διευθύνσεις, και οι οποίες διέρχονται προηγουμένως πάνω από μεγάλα αστικά κέντρα. Η ισχυρή αυτή παρουσία του θεϊκού οξέος και θειικών αλάτων, φαίνεται να αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την εμφάνιση φαινομένων πυρηνοποίησης στην περιοχή της ανατολικής Μεσογείου, όπως θα δειχτεί στο 8^{ο} κεφάλαιο.

Συνολικά, τα θειικά ανιόντα καταλαμβάνουν το μεγαλύτερο ποσοστό, με μέσες συγκεντρώσεις στα 9,3 ± 2,9 μg/m^3 και 7,0 ± 2,2 μg/m^3 για την πρώτη και δεύτερη δειγματοληψία, αντίστοιχα. Αν και οι συγκεντρώσεις αυτές είναι αρκετά υψηλές, δεν είναι σπάνιο να μετρηθούν σε θαλάσσια, περιαστικά και αστικά περιβάλλοντα, ενώ είναι γνωστό ότι η συγκέντρωση των θειικών παρουσιάζει μέγιστο κατά την θερινή

περίοδο (Mihalopoulos κ.ά., 2007). Στα επόμενα διαγράμματα (Εικόνα 51) παρουσιάζεται η κατανομή της μέσης συγκέντρωσης μάζας για το κάθε ένα ιόν που μετρήθηκε ξεχωριστά, την περίοδο της δεύτερης δειγματοληψίας (Ιούλιος 2008). Η κατανομή των ιόντων κατά την πρώτη δειγματοληψία, εμφάνισε παρόμοια διακύμανση και για τον λόγο αυτό δεν παρουσιάζονται τα γραφήματα. Τα εννέα διαφορετικά επίπεδα συγκέντρωσης στο κάθε ένα διάγραμμα, αντιπροσωπεύουν τη συγκέντρωση του ιόντος σε κάθε ένα στάδιο (φίλτρο) του δειγματολήπτη Andersen.



Εικόνα 51 Διαγράμματα κατανομής της μάζας των βασικών ιοντων όπως μετρήθηκαν στα φίλτρα των διαφόρων σταδίων του Andersen, για δειγματοληψία στο Ακρωτήρι Χανίων.

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 51 τα ιόντα θειικών, αμμωνιακών και καλίου, συγκεντρώνονται ως επί το πλείστον στο λεπτόκοκκο κλάσμα των σωματιδίων. Αντίθετα, τα ιόντα των χλωρίου, βρωμίου, μαγνησίου και ασβεστίου, καθώς και τα νιτρικά ανιόντα, συσσωρεύονται κυρίως στα χονδρότερα σωματίδια, ενώ τα οξαλικά ανιόντα εμφανίζουν υψηλές συγκεντρώσεις μάζας και στις δύο κατηγορίες σωματιδίων.

Πιο αναλυτικά, από τα γραφήματα της Εικόνας 51 παρατηρούμε ότι, κατά την θερινή περίοδο παρουσιάζουν υψηλές συγκεντρώσεις τα κλάσματα των λεπτών θειικών και τα χονδρόκοκκα κλάσματα των νιτρικών ανιόντων, εύρημα που βρίσκεται σε συμφωνία με άλλες σχετικές έρευνες στην περιοχή (Koulouri κ.ά., 2008a και b, Nicolas κ.ά., 2009). Ωστόσο η συνολική συγκέντρωση των θειικών ιόντων παρουσιάζεται αυξημένη όπως προαναφέρθηκε, με τιμή κατά πολύ υψηλότερη των τιμών που βρέθηκαν σε περιοχές τόσο της ανατολικής όσο και της δυτικής Μεσογείου (Mihalopoulos κ.ά., 1997, Simo κ.ά., 1991), ενώ σε σχέση με τα ευρήματα άλλων εργασιών η συγκέντρωση αυτή βρίσκεται στα ίδια επίπεδα (Bardouki κ.ά., 2003, Sellegri κ.ά., 2001).

Όπως μπορεί να φανεί τα αμμωνιακά ιόντα παρουσιάζουν παρόμοια κατανομή με τα θειικά, ενώ τα ιόντα χλωρίου με τα ιόντα νατρίου. Η πολύ καλή συσχέτιση των αμμωνιακών με τα θειικά, ιδιαίτερα όσον αφορά τα λεπτά σωματίδια, υποδηλώνει την ισχυρή παρουσία στην ατμόσφαιρα της ανατολικής Μεσογείου του διαλυτού στο νερό άλατος του θειικού αμμωνίου (ammonium sulfate) (Koulouri κ.ά., 2008b). Η συσχέτιση αυτή είναι ισχυρότερη στην περίπτωση των μετρήσεων του 2008 (2008: R=0,96, 2007: R=0,84). Επιπρόσθετα, τα ιόντα καλίου εμφανίζουν μια σημαντική κορυφή στα λεπτά κλάσματα, η οποία συνδέεται με εκπομπές από δασικές πυρκαγιές ή εν γένει καύσεις βιομάζας (Karanasiou κ.ά., 2009).

Τα θαλάσσια αερολύματα, πλούσια σε ιόντα χλωρίου, μαγνησίου, καλίου, νατρίου, καθώς και σε νιτρικά ιόντα, κάνουν αισθητή την παρουσία τους στα αερολύματα της περιοχής, ιδιαίτερα στα πρώτα στάδια συλλογής του δειγματολήπτη Andersen, στάδια

που αντιστοιχούν στα μεγαλύτερα αιωρούμενα σωματίδια. Κάτι τέτοιο είναι σε συμφωνία με τις πηγές και τους μηχανισμούς σχηματισμού των ιόντων αυτών (Pakkanen κ.ά., 1999, Metzger κ.ά., 2006). Εξάλλου, σημαντική συσχέτιση παρατηρήθηκε μεταξύ της συγκέντρωσης μάζας των χλωριόντων και των νιτρικών ανιόντων (R=0,75), αλλά μόνο στην περίπτωση των φίλτρων QF της δεύτερης δειγματοληψίας (Ιούλιος 2008).

Συνολικά, οι παρατηρούμενες συγκεντρώσεις των χλωριόντων και των ιόντων νατρίου και καλίου, εμφανίζουν φυσιολογικά αυξημένες συγκεντρώσεις, σαν αποτέλεσμα της μικρής απόστασης του ερευνητικού σταθμού του Ακρωτηρίου από την θάλασσα. Το θαλασσινό αλάτι, κύριο συστατικό του οποίου αποτελεί το χλωριούχο νάτριο, παρουσιάζει έλλειμμα χλωριόντων όσον αφορά τα κλάσματα λεπτών σωματιδίων, δείγμα της συμμετοχής τους σε ατμοσφαιρικές διεργασίες, ενώ στα χονδρόκοκκα κλάσματα η παρουσία του άλατος είναι ισχυρή. Επιπλέον, για την πλειοψηφία των φίλτρων που αναλύθηκαν, βρέθηκε ότι ο λόγος Cl^- / Na^+ είναι μέχρι και 4 φορές χαμηλότερος από τον αντίστοιχο λόγο στο θαλασσινό νερό (1,18) (Wall κ.ά., 1988, Bardouki κ.ά., 2003, Mihalopoulos κ.ά., 1997 και οι εκεί αναφορές). Η έλλειψη αυτή των χλωριόντων σε σχέση με τα ιόντα νατρίου, μπορεί να αποδοθεί στις χημικές αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχει το NaCl του θαλασσινού νερού με οξέα στην αέρια φάση και τα οποία οδηγούν στον σχηματισμό υδροχλωρικού οξέος στην αέρια φάση (Metzger κ.ά., 2006, Eleftheriadis κ.ά., 1998, Bruynseels και Grieken, 1985).

Συνολικά θα μπορούσαμε να παρατηρήσουμε ότι ενώ υπάρχει μια επαναληψιμότητα τόσο στις συγκεντρώσεις των ιόντων, όσο και στην κατανομή αυτών στα 9 διαφορετικά κλάσματα του δειγματολήπτη, εν τούτοις παρουσιάζουν ενίοτε εξαιρετικά υψηλές έως ακραίες συγκεντρώσεις και για την καλύτερη εκτίμησή τους θα πρέπει να πραγματοποιηθούν μελλοντικά, επαναλαμβανόμενες εποχιακές μετρήσεις, με σκοπό την καλύτερη διερεύνηση της διακύμανσής τους στην περιοχή (Zhang κ.ά., 2007).

5.3.2. Συγκεντρώσεις ιόντων δειγματολήπτη Sequential

Επιπλέον, για την εκτίμηση της επαναληψιμότητας των συγκεντρώσεων των ιόντων και του επιπέδου αυτών, πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες και χημικές αναλύσεις

την περίοδο του φθινοπώρου για τα έτη 2008, 2009 και 2010, για δείγματα σωματιδιακής μάζας PM_{10} που συλλέχθηκαν με τον δειγματολήπτη Sequential. Επιπρόσθετα, έγινε μία σειρά μετρήσεων αποτελούμενη από 8 φίλτρα την άνοιξη του 2010, ενώ στην φθινοπωρινή δειγματοληψία του ίδιου έτους χρησιμοποιήθηκαν δύο ειδών φίλτρα, από PTFE (Teflon) και ίνες χαλαζία (QFF) προκειμένου να διερευνηθεί σε πρωταρχικό στάδιο και επίπεδο τάξης μεγέθους η πιθανή διαφοροποίηση των αποτελεσμάτων μεταξύ των δύο φίλτρων, εξαιτίας πιθανών επιμολύνσεων κάποιου εξ αυτών.

Συνολικά μετρήθηκε η συγκέντρωση 10 βασικών ιόντων, με τα αποτελέσματα να φαίνονται στον Πίνακα 13 που ακολουθεί. Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε, η τάξη μεγέθους των συγκεντρώσεων των ιόντων μεταξύ των διαφόρων περιόδων, αλλά και σε σχέση με τις συγκεντρώσεις που βρέθηκαν για τις καλοκαιρινές περιόδους των ετών 2007 και 2008 με τον προσκρουστήρα Andersen, ήταν ίδιες, με μόνη διαφοροποίηση στη συγκέντρωση των θειικών ανιόντων, τα οποία παρουσίασαν και πάλι μεγάλες μεταβολές στη συγκέντρωσή τους. Έτσι η μέση συγκέντρωσή τους την περίοδο του φθινοπώρου 2010 ήταν μόλις 0,79 $\mu g/m^3$, σε αντίθεση με το φθινόπωρο δύο ετών πριν (2008) όπου η συγκέντρωση άγγιξε τα 6,97 $\mu g/m^3$, καταγράφοντας τιμή πάνω από 8 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με το 2010. Αν θεωρηθεί ότι η κύρια προέλευση των θειικών ιόντων είναι οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες, τότε ενδεχομένως να πρόκειται για έναν περιορισμό στις εκπομπές τους είτε σε τοπική, είτε σε πιο απομακρυσμένη κλίμακα. Πράγματι η τιμή των θειικών σταδιακά μειώνεται, εξετάζοντας την φθινοπωρινή περίοδο, κινούμενοι από το έτος 2008 προς το έτος 2010 (2009: 1,91 $\mu g/m^3$), αν και για περισσότερο αξιόπιστα συμπεράσματα, μακροχρόνιες μετρήσεις θα πρέπει να διενεργηθούν.

Επίσης κάποιες άλλες παρατηρήσεις αξίζει να αναφερθούν. Για παράδειγμα, τα ιόντα ασβεστίου, τα οποία αποτελούν δείκτη ως επί το πλείστον ανθρωπογενούς οικοδομικής ή μεταλλευτικής δραστηριότητας, παρουσιάζουν μείωση στη μετρούμενη συγκέντρωσή τους, από 3,28 $\mu g/m^3$ το φθινόπωρο του 2008, στα 1,25 $\mu g/m^3$ το φθινόπωρο του 2009 (και 1,71 $\mu g/m^3$ την άνοιξη του 2010) και στο εύρος από 0,90 έως 1,22 $\mu g/m^3$, το φθινόπωρο του 2010. Η οικονομική κρίση που έπληξε από τις αρχές του 2010 την Ελλάδα, σε συνδυασμό με την στέρηση των εσόδων των οικογενειών είχε ως αποτέλεσμα την καθίζηση της οικοδομικής δραστηριότητας σε όλη τη χώρα

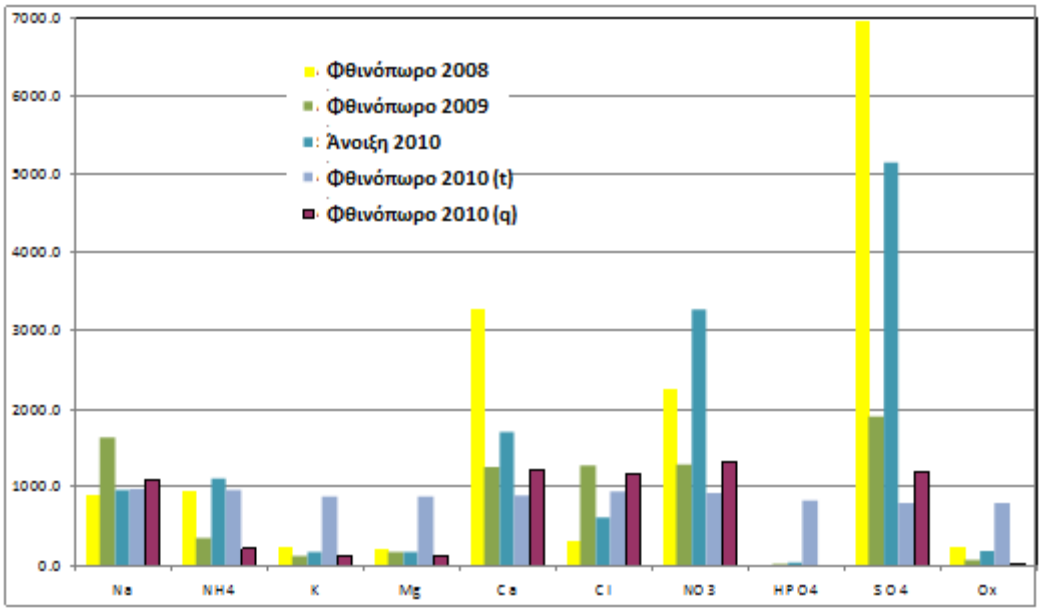
και στα Χανιά συγκεκριμένα, με αποτέλεσμα να μειωθεί κατακόρυφα η ανέγερση νέων οικοδομών. Συγκεκριμένα, ενώ το έτος 2007 είχαν εκδοθεί από τις δύο πολεοδομίες του νομού Χανίων συνολικά 1720 οικοδομικές άδειες, υπήρξε τα επόμενα χρόνια σταδιακή μείωση αυτών, με αποτέλεσμα το έτος 2011 να εκδοθούν μόνο 465 άδειες, εκ των οποίων μάλιστα, πάνω από το 50 % αφορούσε σε τροποποιήσεις, αναθεωρήσεις και άλλες συμπληρωματικές άδειες και όχι νέες οικοδομές. Τα στοιχεία αυτά δείχνουν μια εντυπωσιακή μείωση στην οικοδομική δραστηριότητα στα Χανιά πάνω από 70 %, κι επομένως είναι λογικό να αποδοθεί η παρατηρούμενη μείωση της συγκέντρωσης των ιόντων ασβεστίου στην ατμόσφαιρα της περιοχής και στο γεγονός αυτό (http://www.haniotika-nea.gr/86431-kathizisi-ston-klado-tis-oikodomis/). Η παρακάνω άποψη επιβεβαιώνεται και από την τάση μείωσης που παρουσιάζουν και άλλα ανθρωπογενούς προέλευσης ιόντα όπως είναι τα θειικά και τα νιτρικά, όπως φαίνεται στην Εικόνα 52 (Vrekoyssis κ.ά., 2013).

Πίνακας 13 Μέση συγκέντρωση ιόντων σε φίλτρα σωματιδιακής μάζας PM_{10}, που συλλέχθηκαν με τον Sequential για τα έτη 2008 – 2010.

σε ng/m^3	**Φθινόπωρο 2008**	**Φθινόπωρο 2009**	**Άνοιξη 2010**	**Φθινόπωρο 2010**	**Φθινόπωρο 2010**
Πλήθος και είδος φίλτρων	**7 (PTFE)**	**9 (PTFE)**	**8 (PTFE)**	**4 (PTFE)**	**3 (QFF)**
Na^+	883,4	1637,0	959,3	975,9	1096,2
NH_4^+	946,9	353,2	1106,4	954,6	217,1
K^+	240,6	108,4	156,8	877,0	133,1
Mg^{2+}	212,5	170,3	164,0	867,2	134,6
Ca^{2-}	3276,6	1251,0	1705,2	895,5	1224,1
Cl^-	320,7	1268,2	609,4	940,9	1178,5
NO_3^{2-}	2259,4	1279,8	3273,7	918,3	1317,4
HPO_4^{2-}	14,6	11,6	26,8	817,7	0,0
SO_4^{2-}	6968,1	1906,8	5149,7	792,5	1185,5
Ox ($C_2O_4^{2-}$)	252,8	62,3	188,2	793,1	20,4
Σύνολο	**15375,6**	**8943,4**	**11878,9**	**10423,4**	**8022,3**

Επιπλέον, παρατηρήθηκαν κάποιες ισχυρές συσχετίσεις μεταξύ των συγκεντρώσεων κάποιων ιόντων μεταξύ τους ή ως προς το σύνολο του ιοντικού περιεχομένου των

φίλτρων. Για παράδειγμα, παρουσιάζει ενδιαφέρον η συγκέντρωση των ιόντων χλωρίου στα σωματίδια PM_{10}. Ο συντελεστής Pearson μεταξύ τη συγκέντρωσης των Cl^- ως προς την αντίστοιχη ολική συγκέντρωση ιόντων για τις περιόδους των ετών 2008-2010 που πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες ήταν ίσος με 0,930, γεγονός που δείχνει την ισχυρή παρουσία των θαλασσίων αερολυμάτων στα ατμοσφαιρικά σωματίδια στην περιοχή. Ακόμα παρατηρήθηκε ότι υπάρχει υψηλός βαθμός συσχέτισης μεταξύ των ιόντων χλωρίου και των θειικών ανιόντων, με ένα συντελεστή Pearson ίσο με 0,814, πράγμα που πιστοποιεί την καθοριστική επίδραση της θάλασσας στην ατμόσφαιρα της ανατολικής Μεσογείου, καθώς και την σημαντική συμμετοχή των θειικών ανιόντων στο κλάσμα της αιωρούμενης σωματιδιακής μάζας PM_{10} στην περιοχή της ανατολικής Μεσογείου.



Εικόνα 52 Η αφθονία των βασικών ιόντων (σε ng/m^3) στις διάφορες εντατικές δειγματοληψίες που έλαβαν χώρα στο Ακρωτήρι Χανίων.

Επιπρόσθετα, να σημειώσουμε ότι στο σύνολο σχεδόν των δειγματοληψιών των ετών 2007-2010, και σε κάποιον ιδιαίτερα σημαντικό βαθμό σε ορισμένους καλοκαιρινούς (> 50 % για το 2008) ή φθινοπωρινούς (> 60 % για το 2008) μήνες, παρατηρήθηκε μία έλλειψη των ιόντων χλωρίου και βρωμίου σε σχέση με τις αναμενόμενες συγκεντρώσεις που αναμένονται βασιζόμενοι στους λόγους που έχουν με τα αντίστοιχα κατιόντα (νατρίου και μαγνησίου) στο θαλάσσιο περιβάλλον και παρά την μερική συσχέτιση που παρατηρήθηκε για τα χλωριόντα με τα ιόντα νατρίου (Pearson=0,557). Το έλλειμμα αυτό μπορεί να εξηγηθεί εν μέρει με βάσει τις χημικές

δράσεις στις οποίες συμμετέχουν τα προαναφερθέντα ανιόντα, σχηματίζοντας ένα σύνολο νέων ενώσεων, όπως HOBr, Br_2 , HBr, BrCl, HCl, Cl_2HOCl, BrCl (Ayers κ.ά., 1999, Pio και Lopes, 1998). Ανάλογα συμπεράσματα έλλειψης των ιόντων αυτών ιδιαίτερα την καλοκαιρινή περίοδο στην περιοχή της ανατολικής Μεσογείου έχουν εξαχθεί και σε άλλες εργασίες (Kouvarakis κ.ά., 2002b).

Απόδειξη της ύπαρξης του παραπάνω μηχανισμού, αποτελεί το γεγονός ότι ο συντελεστής συσχέτισης μεταξύ της διαφοράς των συγκεντρώσεων των θειικών προς τα ιόντα ασβεστίου εμφανίζει τιμή 0,675 ως προς το έλλειμμα ιόντων χλωρίου προς εκείνα του νατρίου. Το στοιχείο αυτό δείχνει ότι καθώς τα θειικά (το κύριο ανιόν στα αιωρούμενα σωματίδια) επικρατούν έναντι των ιόντων ασβεστίου (το βασικό κατιόν), δημιουργούν ένα ισχυρό όξινο περιβάλλον στην επιφάνεια των σωματιδίων, με αποτέλεσμα να ευνοείται η ενεργοποίηση χημικών μηχανισμών που ευνοούν την ανάπτυξη του ελλείμματος των αλογονούχων ανιόντων χλωρίου και βρωμίου, μέσω του σχηματισμού των δευτερογενών ενώσεων που προαναφέρθηκαν.

Εξάλλου, οι αντίστοιχοι συντελεστές Pearson για ιόντα ανθρωπογενούς κατά κύριο λόγο προέλευσης, όπως είναι το αμμωνιακό ιόν, τα θειικά και το ασβέστιο βρέθηκαν ίσοι προς 0,555, 0,793 και 0,811, αντίστοιχα. Το γεγονός αυτό δηλώνει την ισχυρή επίδραση των δραστηριοτήτων του ανθρώπου στην περιοχή, που αφορούν κυρίως τις μεταφορές, την θέρμανση των κτιρίων και εν μέρει την παραγωγή ενέργειας, όπου συντελείται καύση ορυκτών καυσίμων, αλλά και την οικοδομική, μεταλλευτική και εξορυκτική δραστηριότητα. Η επίδραση αυτή δεν είναι απαραίτητο να προέρχεται από τοπική κλίμακα, καθότι οι αέριες μάζες μετακινούνται πολύ εύκολα στην γήινη ατμόσφαιρα, συμπαρασύροντας μαζί τους αέριους και σωματιδιακούς ρύπους και οι οποίοι εντός λίγων 24-ώρων μπορούν να διανύσουν μεγάλες αποστάσεις και να κινηθούν από την μία ήπειρο στην άλλη. Έτσι για παράδειγμα η συγκέντρωση ασβεστίου στην περιοχή μπορεί να επηρεάζεται από τα σωματίδια που προέρχονται από την έρημο Σαχάρα, ή αντίστοιχα τα αμμωνιακά ή τα θειικά ιόντα από αστικές ή βιομηχανικές περιοχές, όπως είναι η Αθήνα ή άλλες ευρωπαϊκές ή ανατολικές μεγαλουπόλεις. Τέλος, υψηλή τιμή συσχέτισης παρουσίασαν τα κατιόντα καλίου με τα όξινα φωσφορικά ιόντα (Pearson = 0,978), στοιχείο που δείχνει ότι τα δύο χημικά είδη προέρχονται από κοινές πηγές, ενδεχομένως από τη θερμική επεξεργασία βιομάζας ή τις δασικές πυρκαγιές. Οι τελευταίες κατά διαστήματα λαμβάνουν χώρα σε σημαντικό

βαθμό στην περιοχή της ανατολικής Μεσογείου, με την περίοδο 2007-2010 να εμφανίζουν έξαρση, ενώ στον ελλαδικό χώρο κατά τα έτη 2007 και 2008 προκλήθηκαν εκατοντάδες εκτεταμένες δασικές πυρκαγιές, με ανθρώπινα θύματα και ανυπολόγιστες καταστροφές.

5.3.3 Συγκεντρώσεις μετάλλων

Για την διερεύνηση του επιπέδου κάποιων βασικών μετάλλων στα αιωρούμενα σωματίδια της περιοχής, πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στον Πίνακα 14. Κατ' αρχήν, για την περίοδο του Αυγούστου 2007 κατά την οποία συλλέχθηκε αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη PM_{10} με τον Andersen, σε 9 στάδια, προσδιορίστηκαν 5 μέταλλα, ο χαλκός, το χρώμιο, ο σίδηρος, ο μόλυβδος και το νικέλιο.

Πίνακας 14 Μέσες συγκεντρώσεις των 5 βαρέων μετάλλων που προσδιορίστηκαν για τα 9 στάδια συλλογής σωματιδιακής ύλης κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας του Αυγούστου 2007.

Στάδια προσκρουστήρα Andersen (μm)	**Συγκέντρωση (ng/m^3)**				
	Cu	**Cr**	**Fe**	**Pb**	**Ni**
9,0 - 10	1,1	25,1	343,6	15,0	0,2
5,8 - 9,0	1,0	19,7	345,7	12,1	0,2
4,7 - 5,8	0,6	8,4	249,2	5,8	0,0
3,3 - 4,7	0,2	2,4	233,4	5,8	0,1
2,1 - 3,3	0,4	2,1	239,8	5,9	0,1
1,1 - 2,1	0,4	2,2	243,8	6,5	0,0
0,7 - 1,1	0,5	1,3	211,5	6,4	nd
0,4 - 0,7	0,2	0,8	183,6	5,3	0,3
0,0 - 0,4	0,4	2,2	203,4	6,5	1,0
Σύνολο	**4,8**	**64,4**	**2254,0**	**69,3**	**1,9**

Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε, τα 4 βαρέα μέταλλα που ως επί το πλείστον προέρχονται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες (Cu, Cr, Pb και Ni) παρουσιάζουν χαμηλές συγκεντρώσεις, σε σύγκριση με τη συγκέντρωση του σιδήρου, που

εμφανίζεται αυξημένη, καθώς αποτελεί βασικό στοιχείο του φλοιού της Γης (Chester κ.ά., 1984). Οι συγκεντρώσεις αυτές βρίσκονται σε συμφωνία με άλλες εργασίες που έχουν γίνει στην περιοχή της νοτιοανατολικής Μεσογείου (Smolik κ.ά., 2003, Karanasiou κ.ά., 2007).

Υπολογίστηκε μία καλή συσχέτιση των συγκεντρώσεων σιδήρου με τις αντίστοιχες των επιπέδων PM_{10} και $PM_{2,1}$ (το άθροισμα δηλ. των 4 τελευταίων φίλτρων του Andersen), με τιμές R^2 ίσες προς 0,64 και 0,75, αντίστοιχα. Εκτός αυτού, παρατηρήθηκε ότι οι συγκεντρώσεις του σιδήρου είναι ιδιαίτερα αυξημένες, με την μέση ολική συγκέντρωση να ξεπερνά τα 2,25 $\mu g/m^3$, η οποία επιμερίζεται σχεδόν ισόποσα στο λεπτόκοκκο ($PM_{2,1}$) και το χονδρόκοκκο κλάσμα ($PM_{2,1\ -\ 10}$) των σωματιδίων. Τα παραπάνω δείχνουν την ύπαρξη μιας υψηλής συγκέντρωσης υποβάθρου σιδήρου στην περιοχή, που σχετίζεται με την επαναιώρηση της σκόνης από τις οδικές αρτηρίες και τις γύρω αγροτικές εκτάσεις, οι οποίες αποτελούν βασική πηγή εκπομπής, πολλών χαρακτηριστικών στοιχείων του φλοιού της Γης (Celis κ.ά., 2003).

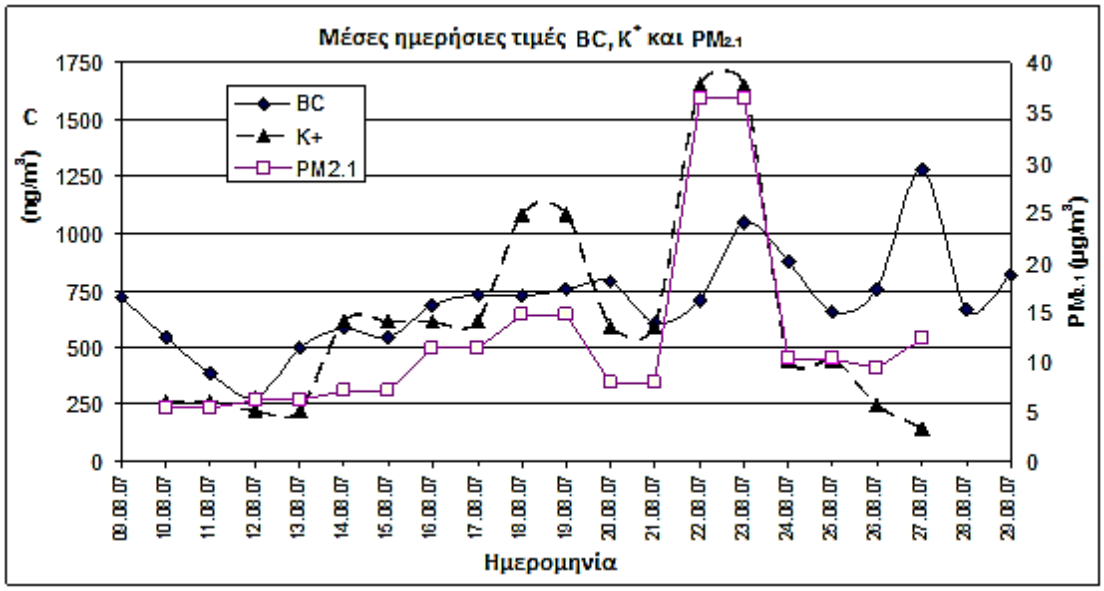
Επιπλέον, από τα αποτελέσματα του πίνακα φαίνεται ότι ο χαλκός, το χρώμιο, αλλά και ο μόλυβδος (παρά το γεγονός ότι ο τελευταίος εμφανίζει καλή συσχέτιση $R^2 = 0,66$ με το κλάσμα $PM_{2,1}$) συγκεντρώνονται σε μεγαλύτερο βαθμό στα χονδρά σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη των 4,7 μm. Αντίθετα, το νικέλιο εμφανίζει την υψηλότερη συγκέντρωση στα υπέρλεπτα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των 0,4 μm (Jang κ.ά., 2007).

5.3.4 Συγκεντρώσεις οργανικού και στοιχειακού άνθρακα

Ο σωματιδιακός ατμοσφαιρικός άνθρακας μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε τρεις κατηγορίες: στον οργανικό άνθρακα (Organic Carbon – OC), στον στοιχειακό άνθρακα (Elemental Carbon – EC) και στον άνθρακα που βρίσκεται υπό τη μορφή ανθρακικών ιόντων (Carbonate Carbon – CC) (Kochy, 1990). Οι δύο πρώτες μορφές άνθρακα, που εδώ μας απασχολούν, εκπέμπονται απ' ευθείας από πηγές καύσης, ενώ επιπλέον ο OC μπορεί να σχηματιστεί και έμμεσα (δευτερογενώς), από τις ατμοσφαιρικές φωτοχημικές οξειδώσεις των αερίων υδρογονανθράκων (Heisler και

Friedlander, 1977). Ο στοιχειακός άνθρακας αποτελεί μέρος του μαύρου άνθρακα ή αιθάλης (Black Carbon – BC), δηλαδή του άνθρακα που έχει την ιδιότητα να απορροφά φως (light-absorption carbon) (Chow κ.ά., 2009). Ο στοιχειακός άνθρακας δηλώνει το ποσοστό του BC που αποτελείται από καθαρό άνθρακα με πυρίμαχη αντοχή έναντι της θερμικής επεξεργασίας κι ο οποίος εμφανίζει δομή γραφίτη (Andreae και Gelencser, 2006). Συχνά το μέρος αυτό του BC, το EC δηλαδή, εκπέμπεται απ' ευθείας από διαδικασίες καύσης ορυκτών καυσίμων, υπό τη μορφή μικροσκοπικών σωματιδίων αιθάλης.

Αρχικά θα εκτεθούν τα αποτελέσματα μετρήσεων BC και εν συνεχεία εκείνα που αφορούν τα κλάσματα EC και OC. Η αιθάλη (BC) μετρήθηκε κατά τη διάρκεια μιας περιόδου 20 ημερών, τον Αύγουστο του 2007, προκειμένου να διερευνηθεί η διακύμανση της συγκέντρωσής του στην ατμόσφαιρα του Ακρωτηρίου την θερινή περίοδο. Η μέση ημερήσια συγκέντρωση του BC που μετρήθηκε ήταν 691,2 ± 222,0 ng/m^3, ενώ η ημερήσια διακύμανση για τις ημέρες δειγματοληψίας (09.08.2007 – 29.08.2007) παρουσιάζονται στην Εικόνα 53. Στην ίδια εικόνα εμφανίζεται η διακύμανση της συγκέντρωσης των λεπτών σωματιδίων $PM_{2,1}$, καθώς και της συγκέντρωσης των ιόντων καλίου.

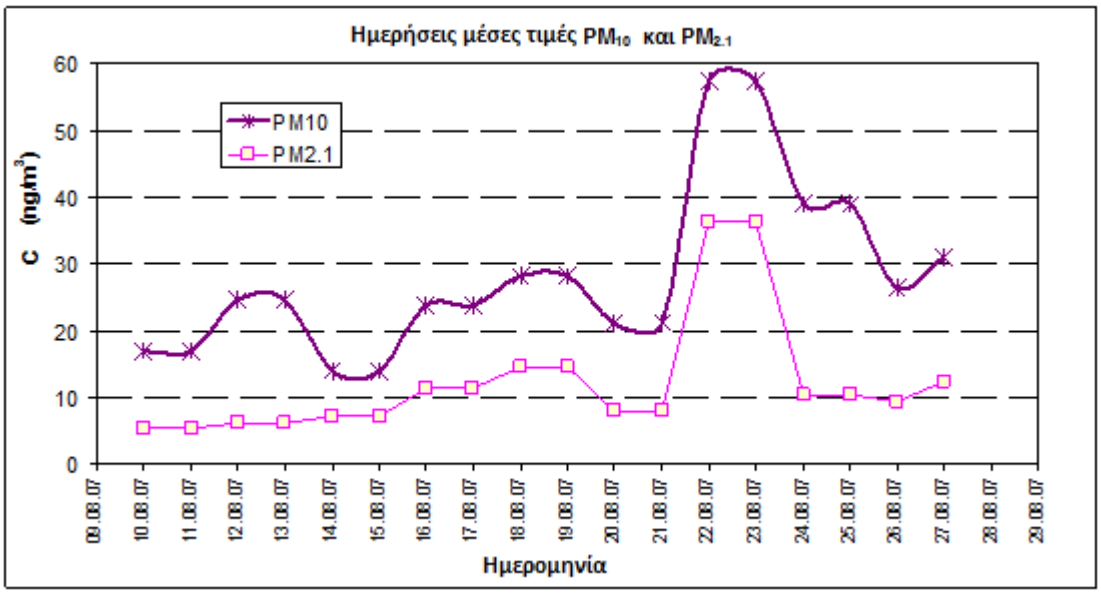


Εικόνα 53 Η μέση ημερήσια συγκέντρωση του καλίου, του μαύρου άνθρακα και των σωματιδίων με διάμετρο κάτω των 2,1 μm, κατά την δειγματοληψία του Αυγούστου 2008.

Αξίζει να σημειωθεί ότι κατά την περίοδο 23.08.2007 – 28.08.2007 δασικές πυρκαγιές κατέκαυσαν τεράστιες δασικές εκτάσεις στην Πελοπόννησο, καθώς και στην Σικελία της νότιας Ιταλίας. Τις ημέρες εκείνες βόρειοι – βορειοδυτικοί άνεμοι επικρατούσαν στην περιοχή, όπως φάνηκε στις οπισθοπορείες που ανακτήθηκαν από το μοντέλο HYSPLIT για τις προηγούμενες 120 ώρες. Κατά τη διάρκεια των δασικών πυρκαγιών, μεγάλες ποσότητες αιωρούμενων σωματιδίων παράγονται και εν συνεχεία εντός λίγων ωρών μεταφέρονται με τη βοήθεια του ανέμου σε μεγάλες αποστάσεις, ενώ το ποσοστό του μαύρου άνθρακα στα λεπτά σωματίδια είναι σημαντικό. Οι δασικές αυτές πυρκαγιές πολύ πιθανόν να είναι η αιτία της αυξημένης μέσης συγκέντρωσης του BC στις τιμές 1047 ± 290 ng/m^3 και 1279 ± 851 ng/m^3 κατά τη διάρκεια της 23^{ης} και 27^{ης} Αυγούστου 2007, αντίστοιχα. Επιπλέον, αξίζει να παρατηρήσουμε ότι ο BC παρουσιάζει αυξημένες συγκεντρώσεις, κοντά στα 750 ng/m^3, και την πρώτη ημέρα δειγματοληψίας (09.08.2007). Στηριζόμενοι στις περιπτώσεις των κορυφών της 23^{ης} και 27^{ης} του μήνα, όπου η αύξηση του BC ακολουθεί με χρονική υστέρηση τις αντίστοιχες αυξήσεις τις συγκεντρώσεις των $PM_{2,1}$ και K^+ κατά 1 ημέρα περίπου, θα μπορούσαμε να υποθέσουμε ότι οι πυρκαγιές της 8^{ης} του μήνα, για τις οποίες δεν υπάρχουν ωστόσο μετρήσεις, προκάλεσαν την κορυφή του BC την 9^{η} Αυγούστου 2007.

Από το ίδιο διάγραμμα προκύπτει ότι υπάρχει καλή συσχέτιση μεταξύ των τριών παραμέτρων που παρουσιάζονται σε αυτό (BC, K^+, $PM_{2,1}$), με αποτέλεσμα να μπορεί να θεωρηθεί ότι έχουν κοινές πηγές προέλευσης. Το γεγονός αυτό είναι σαφές για παράδειγμα την 23^{η} του μήνα, οπότε, όπως προαναφέρθηκε, δασικές πυρκαγιές έκαψαν τεράστιες ποσότητες βιομάζας, παράγοντας ταυτόχρονα υψηλές συγκεντρώσεις μαύρου άνθρακα και καλίου (Karanasiou κ.ά., 2009). Η οπισθοτροχιά για την 23^{η} Αυγούστου έδειξε ότι οι αέριες μάζες που έφτασαν στην δυτική Κρήτη, πέρασαν προηγουμένως από την περιοχή της νότιας Πελοποννήσου που επλήττετο από μεγάλες δασικές πυρκαγιές. Ωστόσο, την 27^{η} Αυγούστου 2007, δεν εμφανίζεται καμία συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων του μαύρου άνθρακα, του καλίου και των λεπτών ατμοσφαιρικών σωματιδίων. Οι οπισθοπορείες (back trajectories) των αερίων μαζών παρουσίασαν μεγάλη διακύμανση, με αποτέλεσμα να μην εμφανιστεί κάποια σταθερή συσχέτιση μεταξύ των τριών παραμέτρων.

Εξάλλου, πέραν των παραπάνω δεδομένων, και η συγκέντρωση που έδωσε για την 23η Αυγούστου ο δειγματολήπτης συνεχούς καταγραφής FH 62 I-R, συμφωνεί με την αυξημένη αυτή συγκέντρωση σωματιδίων $PM_{2,1}$ που καταγράφηκε με τον προσκρουστήρα Andersen (PM_{10}: 56 μg/m^3). Το επόμενο γράφημα (Εικόνα 54) δίνει την διακύμανση της συγκέντρωσης των κλασμάτων $PM_{2,1}$ και PM_{10} της ατμοσφαιρικής σωματιδιακής ύλης για την εξεταζόμενη περίοδο 9 με 29 Αυγούστου 2007.

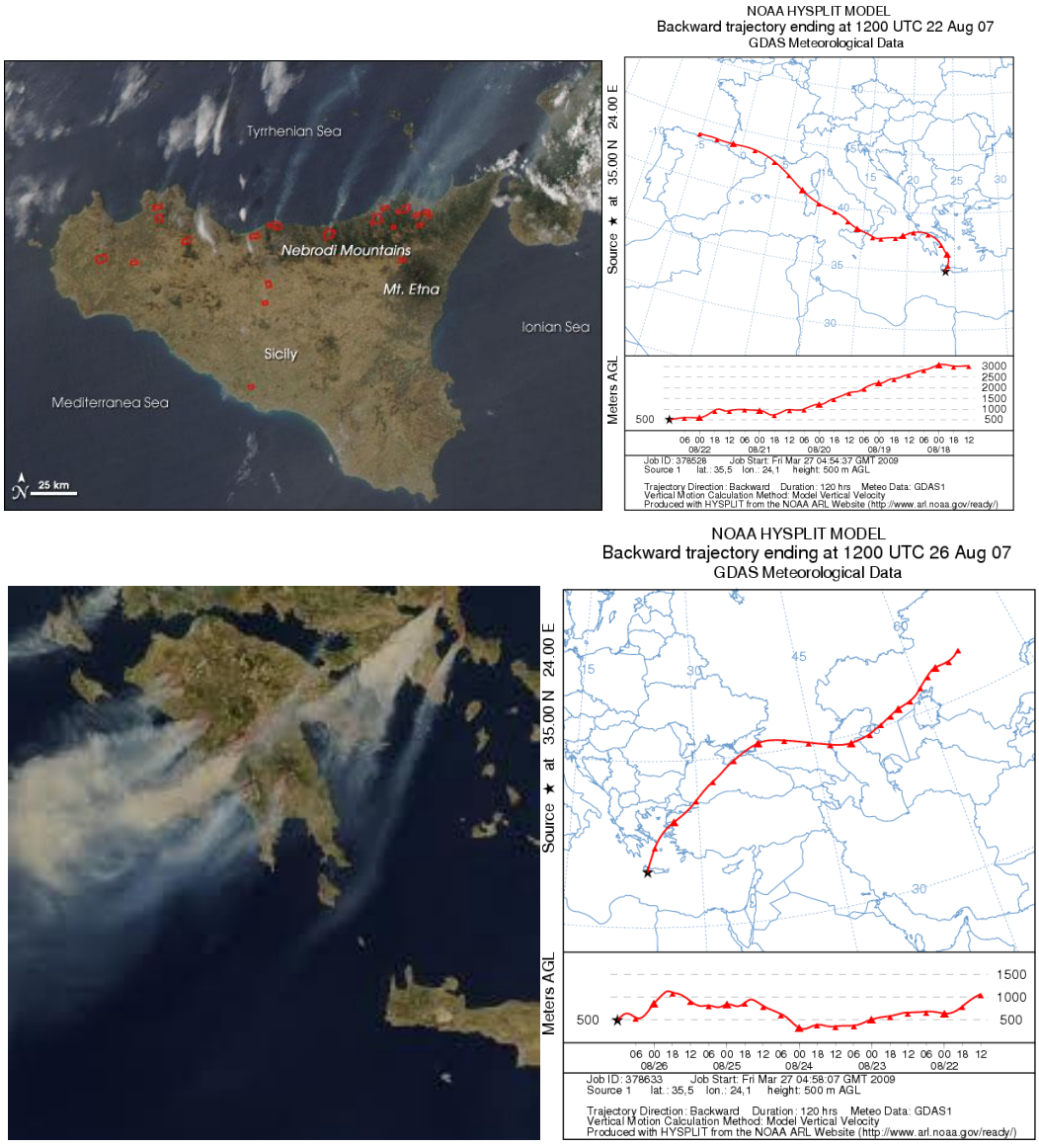


Εικόνα 54 Η διακύμανση των κλασμάτων PM_{10} και $PM_{2,1}$ της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης στο Ακρωτήρι Χανίων, το χρονικό διάστημα από 9 έως 29 Αυγούστου 2007.

Όπως μπορεί να φανεί στην Εικόνα 54, κατά την διάρκεια της χρονικής περιόδου 10/08 – 21/08 η συγκέντρωση της σωματιδιακής ύλης PM_{10} παρουσιάζει τιμές κάτω των 30 μg/m^3. Κατά την περίοδο αυτή βρέθηκε ότι οι αέριες μάζες που προσεγγίζουν την ακτογραμμή της Κρήτης ίπτανται προηγουμένως για αρκετές ώρες ή ημέρες στην γύρω θαλάσσια περιοχή. Οι διευθύνσεις από τις οποίες προέρχονται είναι, για τα μεν χρονικά διαστήματα 10/08 – 13/08 και 20/08 – 21/08 από βορειοδυτικές κατευθύνσεις, για δε την περίοδο 14/08 – 19/08 από βόρειες – βορειοανατολικές διευθύνσεις. Η υψηλότερη τιμή συγκέντρωσης για την περίοδο αυτή αποτελεί η τιμή των 28 μg/m^3 (18-20/08), όταν η αέρια μάζα πέρασε πάνω από την περιοχή της πρωτεύουσας της χώρας (Αθήνα). Το γεγονός αυτό προκάλεσε όχι μόνο τον εμπλουτισμό της αέριας μάζας σε αστικά αιωρούμενα σωματίδια, αλλά και σε σωματίδια που προέρχονται από δασικές πυρκαγιές, πράγμα που επιβεβαιώνεται από το γεγονός ότι εκείνη την ημέρα

βρίσκονταν σε εξέλιξη πυρκαγιά στο Πεντελικό όρος, στα βόρεια προάστια των Αθηνών.

Ωστόσο, η υψηλότερη τιμή συγκέντρωσης τόσο για τα PM_{10} και $PM_{2,1}$, όσο και για τα ιόντα καλίου, μετρήθηκε το διήμερο της 23ης και 24ης Αυγούστου, 2007, όταν μεγάλες δασικές πυρκαγιές ξέσπασαν στην Σικελία. Τόσο οι οπισθοπορείες, όσο και δορυφορικές φωτογραφίες, οι οποίες παρουσιάζονται στην Εικόνα 55, αποδεικνύουν ότι έλαβε χώρα μεταφορά αερίων μαζών προς την Κρήτη, εμπλουτισμένων με εκπομπές δασικών πυρκαγιών.



Εικόνα 55 Δορυφορικές φωτογραφίες και οι αντίστοιχες οπισθοπορείες για ημέρες με έντονες δασικές πυρκαγιές στην περιοχή της Σικελίας και της κεντρικής Ελλάδας. Διακρίνεται η μεταφορά ρύπων που παράγονται στις εστίες πυρκαγιάς, σε μεγάλες αποστάσεις (διασυνοριακή ρύπανση).

Τις επόμενες μέρες οι συγκεντρώσεις της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης μειώνονται. Αυτό οφείλεται στο ότι οι άνεμοι πλέον οδηγούν τις δασικές εκπομπές προς νοτιοδυτικές κατευθύνσεις, ενώ παράλληλα όπως φαίνεται στην Εικόνα 55 για την οπισθοπορεία της 26^{ης} Αυγούστου, η αέρια μάζα προέρχεται από βορειοανατολική διεύθυνση. Τέλος, έγινε μία ανάλυση των δεδομένων μαύρου άνθρακα που ελήφθησαν από το επτά μηκών κύματος αιθαλόμετρο που χρησιμοποιήθηκε στις μετρήσεις. Η ανάλυση αφορούσε στον υπολογισμό της συσχέτισης της συγκέντρωσης του μαύρου άνθρακα ως έκφραση του λόγου της τιμής IR_2 του αιθαλομέτρου στα 950 nm διά της τιμής UV στα 370 nm, ως προς τη συγκέντρωση των κατιόντων καλίου. Τα αποτελέσματα αυτών των μετρήσεων φαίνονται στον Πίνακα 15.

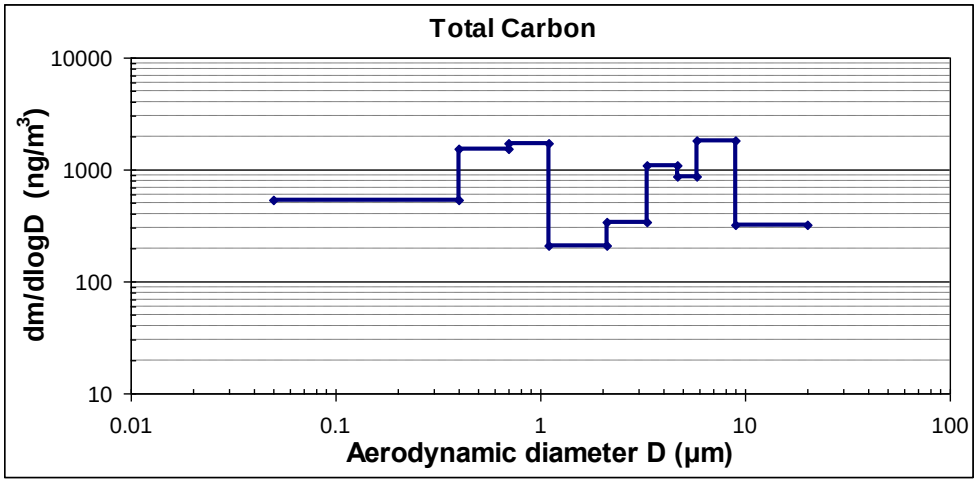
Πίνακας 15 Συσχέτιση του λόγου IR_2/UV (δεδομένα της 7^{ης} προς την 1^{η} στήλη) του οργάνου μέτρησης του BC ως προς τη συγκέντρωση των ιόντων καλίου K^+.

Ημερομηνία	**K^+**	**IR_2/UV**
10 - 12/08/07	264,7	1,19
12 - 14/08/07	224,3	1,15
14 - 16/08/07	613,1	1,26
16 - 18/08/07	616,4	1,24
18 - 20/08/07	1084,3	1,26
20 - 22/08/07	592,8	1,17
22 - 24/08/07	1652,2	1,23
24 - 26/08/07	444,4	1,07
26 - 27/08/07	248,3	0,90
27 - 28/08/07	145,0	1,11
Συντελεστής Pearson	**0,54**	

Μία καλή συσχέτιση (Pearson = 0,54), βρέθηκε για τις δύο αυτές παραμέτρους. Το στοιχείο αυτό αποτελεί μια ακόμα απόδειξη ότι, η αυξημένη απορρόφηση φωτός στο UV, σε δείγματα αέρα που προέρχονται από την καύση βιομάζας, αποτελεί ένδειξη των εκπομπών των δασικών πυρκαγιών στην περιοχή και οι οποίες αναγνωρίζονται συνήθως από την αυξημένη συγκέντρωση καλίου και μαύρου άνθρακα. Εδώ, κάνουμε την υπόθεση ότι, η συγκέντρωση του μαύρου άνθρακα αντιστοιχεί σε έναν αξιόπιστο συντελεστή απορρόφησης και ο λόγος των δύο αυτών συγκεντρώσεων είναι ευθέως ανάλογος προς την αναλογία των συντελεστών απορρόφησης. Αυτό με τη σειρά του σχετίζεται με τον εκθέτη Angstrom της απορρόφησης (Moosmüller κ.ά., 2009) και

σύμφωνα με τους Lewis και συνεργάτες (2008) ο μαύρος άνθρακας που προέρχεται από τα ορυκτά καύσιμα αντιστοιχεί σε εκθέτη Angstrom ίσο με ένα, ενώ σωματίδια μαύρου άνθρακα που προέρχονται από την καύση της βιομάζας θα εμφανίζουν υψηλότερες τιμές. Η υπόθεση αυτή υποστηρίζεται από το εύρημα αυτής της μελέτης, αν λάβουμε υπόψη τις υψηλότερες τιμές του δείκτη συγκέντρωσης IR_2/UV (1,2-1,3) που αντιστοιχούν σε υψηλότερες τιμές του ιχνηθέτη K^+ καύσης βιομάζας και που συμφωνούν με τα ευρήματα που προέρχονται από τις οπισθοτροχιές για τις ημέρες που υπάρχουν δασικές πυρκαγιές στην Σικελία.

Ακολουθούν τα αποτελέσματα του προσδιορισμού του OC και του EC. Η ανάλυση αφορά 6 σειρές φίλτρων του Andersen (9 φίλτρα η κάθε σειρά, 2 blanks ανά σειρά), 24ωρης δειγματοληψίας, συλλεχθέντα τον Ιούλιο του 2008, σε φίλτρα QFF (quartz). Ορίζεται ως ολικός άνθρακας (Total Carbon – TC) το άθροισμα του στοιχειακού και του οργανικού κλάσματος. Η μέση συγκέντρωση του ολικού άνθρακα στα φίλτρα βρέθηκε ίση με 1,9 μg/m^3. Στην Εικόνα 56 παρουσιάζεται η μέση κατανομή μάζας του ολικού άνθρακα στις σειρές των φίλτρων QFF για τον Ιούλιο του 2008 ανά στάδιο του προσκρουστή Andersen.

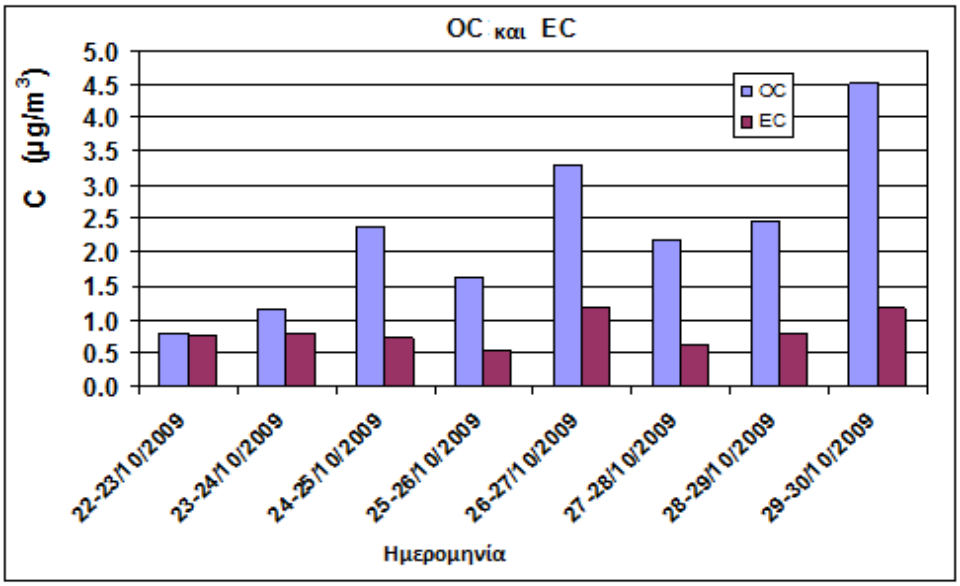


Εικόνα 56 Η κατανομή του ολικού άνθρακα όπως υπολογίστηκε στα 8 διαφορετικά φίλτρα (+1 επιπλέον, το back up) στον δειγματολήπτη χαμηλής ροής Andersen.

Όπως φαίνεται, η κατανομή μεγέθους του ολικού άνθρακα χωρίζεται σε δύο κύρια μέρη, ένα εκ των οποίων βρίσκεται στα λεπτά σωματίδια, με διαμέτρους κάτω του 1 μm, ενώ το δεύτερο στο χονδρόκοκκο κλάσμα των σωματιδίων με αεροδυναμική διάμετρο μεταξύ 3 και 10 μm. Στο διάγραμμα η διάμετρος εμφανίζεται σε λογαριθμική

κλίμακα για ευκρινέστερη εποπτεία της διακύμανσης. Η κατανομή μεγέθους του ολικού άνθρακα, με αυξημένες συγκεντρώσεις στις μεγαλύτερες και μικρότερες διαμέτρους σωματιδίων, παρουσιάζει μία παρεμφερή κατατομή (profile) με εκείνη που εμφανίζουν τα θειικά ιόντα και τα ιόντα καλίου, όπως είδαμε στο σχετικό κεφάλαιο για την ιοντική σύσταση των ατμοσφαιρικών σωματιδίων στην περιοχή Ακρωτηρίου. Το γεγονός αυτό ενδεχομένως να υποδηλώνει την κοινή προέλευση των ρυπασμένων αερίων μαζών.

Επιπρόσθετα, μεταξύ της 22^{ας} και της 30^{ης} Οκτωβρίου 2009, 8 φίλτρα QF, κατόπιν 24-ωρης δειγματοληψίας στον δειγματολήπτη Sequential, οδηγήθηκαν προς ανάλυση για τον προσδιορισμό των κλασμάτων OC και EC. Τα αποτελέσματα, ως μέση 24-ωρη συγκέντρωση, φαίνονται στην Εικόνα 57.



Εικόνα 57 Μέσες συγκεντρώσεις οργανικού (OC) και ανόργανου άνθρακα (EC) στον ερευνητικό σταθμό Ακρωτηρίου Κρήτης (Οκτώβρης 2009).

Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε, σε όλες τις περιπτώσεις η συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα είναι υψηλότερη των συγκεντρώσεων στοιχειακού άνθρακα. Μάλιστα, με εξαίρεση το χρονικό διάστημα 22-23/10/2009, όπου ο OC είναι οριακά μεγαλύτερος της αντίστοιχης συγκέντρωσης του EC, σε όλες τις άλλες περιπτώσεις η διαφορά αυτή είναι πολλαπλάσια της συγκέντρωσης του EC, με την μέση τιμή του λόγου OC/EC ίση προς 2,8 ± 1,0. Στον Πίνακα 16 παρουσιάζονται συνοπτικά οι μέσες συγκεντρώσεις TC, EC, OC, καθώς και οι τιμές πρόσθετων παραμέτρων

(συγκεντρώσεις PM_{10}, τυπικές αποκλίσεις, παράγοντες συσχέτισης R^2 κ.ά.), για τις δύο προαναφερθείσες εντατικές δειγματοληψίες του Ιουλίου 2008 και του Οκτωβρίου 2009.

Πίνακας 16 Αποτελέσματα από τις δύο εντατικές δειγματοληψίες (Ιούλιος 2008, Οκτώβριος 2009) σχετικά με το περιεχόμενο άνθρακα στα αιωρούμενα σωματίδια της περιοχής Ακρωτηρίου.

Παράμετρος (μονάδα)	**Ιούλιος 2008 (n = 6 δείγματα)**	**Οκτώβριος 2009 (n = 8 δείγματα)**
PM_{10} ($\mu g/m^3$)	43,4 ± 16,1	19,9 ± 4,2
TC ($\mu g/m^3$)	2,7 ± 2,3	3,1 ± 1,4
OC ($\mu g/m^3$)	2,3 ± 2,1	2,3 ± 1,2
EC ($\mu g/m^3$)	0,4 ± 0,3	0,8 ± 0,2
OC / EC	4,8 ± 2,6	2,8 ± 1,0
TC in PM_{10} (%)	5,8 ± 4,1	15,9 ± 6,9
OC in PM_{10} (%)	4,9 ± 3,9	11,8 ± 6,2
OC in TC (%)	80,1 ± 7,6	71,0 ± 10,2
R (OC – EC)	0,76	0,86
R (EC – PM_{10})	0,91	0,78

TC = (OC + EC), nd: not detected

Όπως φαίνεται, το κλάσμα OC αποτελεί το κύριο μέρος του TC, συνεισφέροντας περίπου το 70 % της ολικής μάζας άνθρακα στα σωματίδια της περιοχής. Η αντίστοιχη συνεισφορά του οργανικού άνθρακα στο κλάσμα μάζας των PM_{10} σωματιδίων κυμαίνεται στο 11,8 ± 6,2 % (Οκτώβριος 2009). Επιπλέον, εμφανίζεται ισχυρή συσχέτιση μεταξύ OC και EC (R^2 = 0,74), ενώ η συσχέτιση EC – PM_{10} παρουσιάζεται μικρότερη (R^2 = 0,61). Η συγκέντρωση των σωματιδίων PM_{10} βρέθηκε ίση με 19,9 ± 4,2 $\mu g/m^3$ κατά τη μέτρηση του Οκτωβρίου 2009 με τον Sequential, τιμή που σχετίζεται ικανοποιητικά με την αντίστοιχη τιμή που έδωσε για το ίδιο χρονικό διάστημα ο αυτόματος δειγματολήπτης FH62 I-R (μέση τιμή: 22,8 $\mu g/m^3$). Εξάλλου, η συγκέντρωση OC κυμάνθηκε μεταξύ 0,80 και 4,51 $\mu g/m^3$, ενώ η τιμή του EC μεταξύ 0,56 και 1,16 $\mu g/m^3$ (Οκτώβριος 2009). Οι σχετικά υψηλές τιμές του στοιχειακού άνθρακα κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας του Οκτωβρίου 2009, συνδέονται με τις εκπομπές των τροχοφόρων εντός της Πολυτεχνειούπολης στο Ακρωτήρι Χανίων,

σε σχέση με την περίοδο του Ιουλίου 2008, οπότε αυτές οι εκπομπές είναι μειωμένες καθώς η δειγματοληψία συμπίπτει με τις θερινές διακοπές της Πολυτεχνειακής Κοινότητας.

Παρά τον μικρό αριθμό δειγμάτων επιχειρήθηκε μία εκτίμηση των πιθανών πηγών εκπομπής ενώσεων άνθρακα, με βάση τον λόγο OC / EC. Πέραν των προαναφερθέντων δειγμάτων αναλύθηκαν 3 ακόμα δείγματα που ελήφθησαν το φθινόπωρο του 2010. Τα συνοπτικά αποτελέσματα των 3 εντατικών δειγματοληψιών των ετών 2008-2010, φαίνονται στον Πίνακα 17.

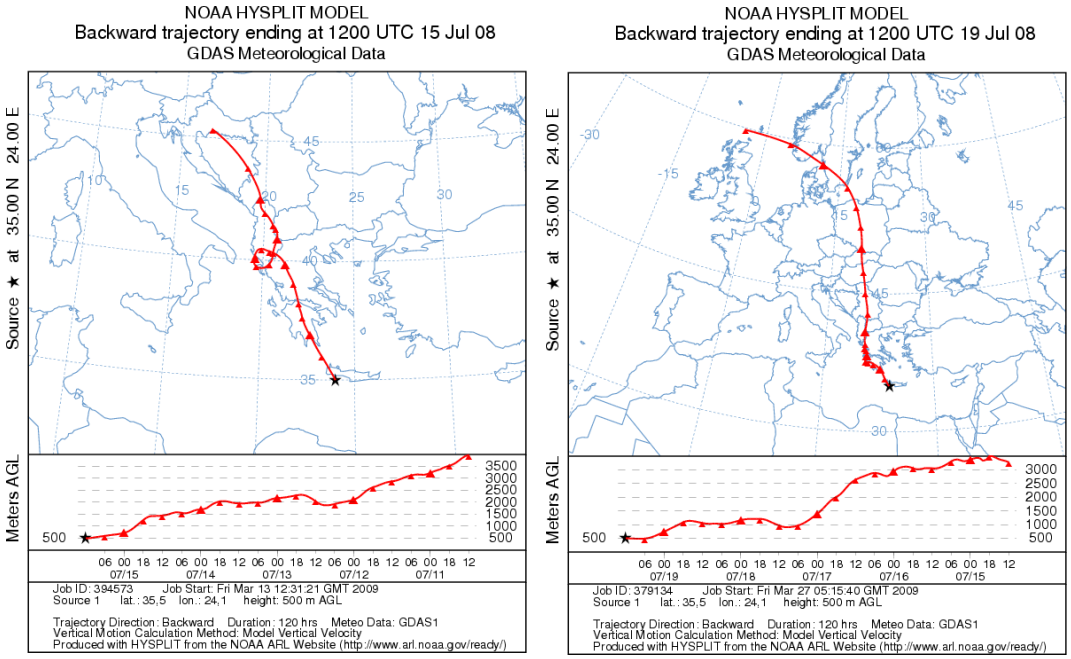
Πίνακας 17 Ανάλυση OC και EC σε εντατικές δειγματοληψίες των ετών 2008, 2009 και 2010, στην περιοχή Ακρωτηρίου.

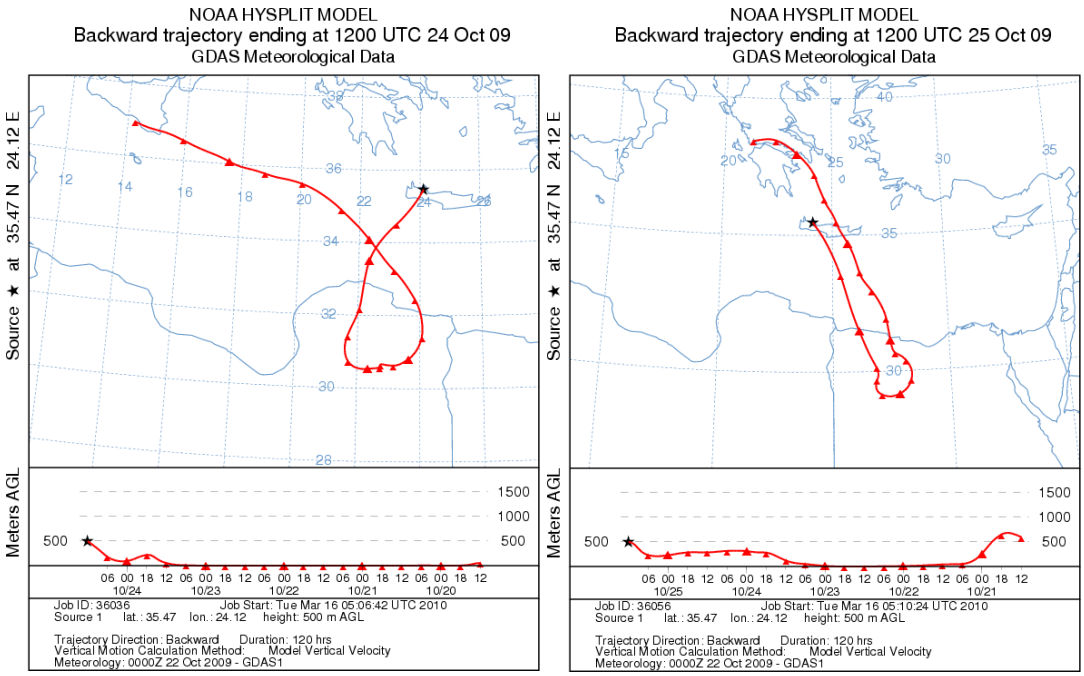
σε μg/m^3	**Καλοκαίρι 2008**	**Φθινόπωρο 2009**	**Φθινόπωρο 2010**
Πλήθος φίλτρων	**6 (QFF)**	**8 (QFF)**	**3 (QFF)**
OC	2,3	2,3	2,4
EC	0,4	0,8	1,0
OC / EC	5,8	2,9	2,4
Σύνολο	2,7	3,1	3,4

Όπως βλέπουμε στον πίνακα, ο λόγος OC / EC και στις 3 δειγματοληψίες εμφανίζει τιμές μεγαλύτερες του 2, αν και καθώς κινούμαστε από το 2008 προς το 2010 η τιμή του λόγου αυτού μειώνεται από 5,8 σε 2,4. Παρόλα αυτά και αντίθετα προς την προηγούμενη τάση μείωσης του λόγου OC / EC, η συγκέντρωση του TC αυξάνεται σταδιακά, με τιμή συγκέντρωσης ολικού άνθρακα στην δειγματοληψία του καλοκαιριού του 2008 στα 2,7 μg/m^3, το φθινόπωρο 2009 στα 3,1 μg/m^3 και το φθινόπωρο του 2010 στα 3,4 μg/m^3. Επίσης παρατηρούμε ότι ενώ η τιμή του OC παραμένει σχεδόν αμετάβλητη, η τιμή του EC αυξάνεται χρόνο με το χρόνο.

Ο λόγος OC / EC με τιμές μεγαλύτερες της τιμής 2, δηλώνει την δευτερογενή προέλευση του οργανικού άνθρακα των ανθρακικών αερολυμάτων (Tsitouridou, 2004 και οι εκεί αναφορές). Ο σταθμός του Ακρωτηρίου, βρίσκεται όπως έχει αναφερθεί, 7 χιλιόμετρα από την πόλη των Χανίων και υπό φυσιολογικές συνθήκες επηρεάζεται σε

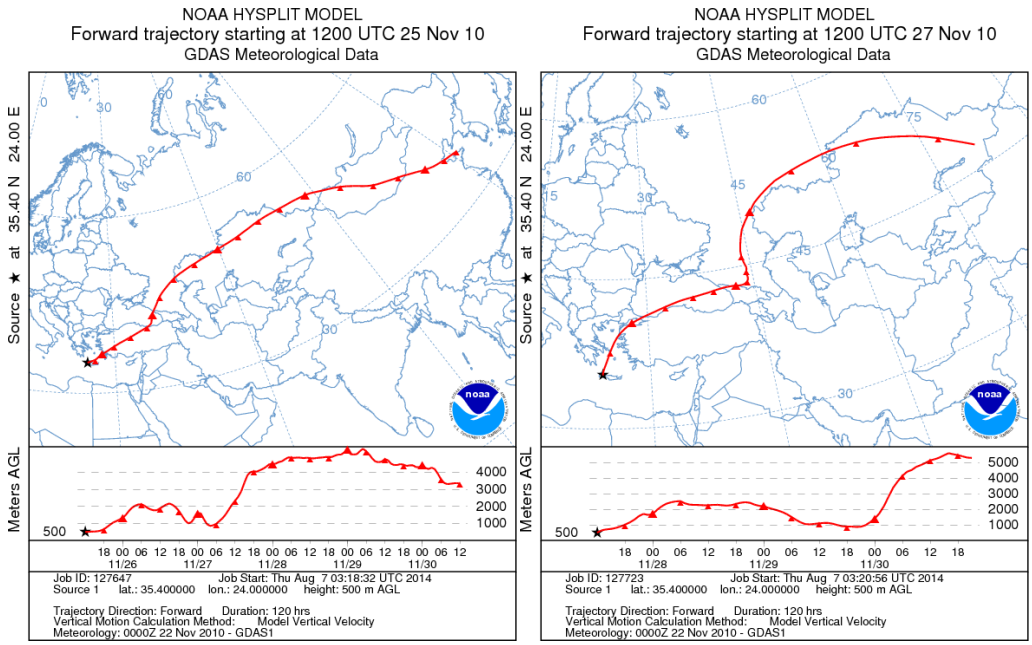
μικρό βαθμό από τις εκπομπές που παράγονται και έρχονται απ' ευθείας από την πόλη, εξαιτίας της μορφολογίας του χώρου και των χαρακτηριστικών των πνεόντων ανέμων στην περιοχή (Lazaridis κ.ά., 2008). Επομένως οι άμεσες, πρόδρομες εκπομπές ανθρακικών ειδών στην περιοχή είναι περιορισμένες, ιδιαίτερα την θερινή περίοδο. Επιπλέον, η ανάλυση των οπισθοπορειών παρουσίασε ενδιαφέρον. Προέκυψε, όπως φαίνεται στην Εικόνα 58, ότι κατά τη διάρκεια της πρώτης δειγματοληψίας (Ιούλιος 2008) οι κύριες διευθύνσεις ανέμου ήταν η βορειοδυτική και η βορειοανατολική, ενώ κατά τη δεύτερη δειγματοληψίας τον Οκτώβριο 2009 οι αέριες μάζες προέρχονταν από νότιες διευθύνσεις.





Εικόνα 58 Χαρακτηριστικές περιπτώσεις απεικονίσεων οπισθοπορείας, με τις αέριες μάζες να προέρχονται από διαφορετικές περιοχές (βόρεια Ευρώπη, βόρεια Αφρική). Παρουσιάζει ενδιαφέρον και το ύψος στο οποίο κινείται η αέρια μάζα, προτού προσεγγίσει την Κρήτη.

Εξάλλου, η επί μακρόν παραμονή των αερίων μαζών στην ατμόσφαιρα, στην περίπτωση της πρώτης δειγματοληψίας, δίνει τη χρονική δυνατότητα του χημικού μετασχηματισμού των πρωτογενών εκπομπών που παράγονται στην βόρεια βιομηχανοποιημένη Ευρώπη και την μεγαλούπολη των Αθηνών προς δευτερογενή αερολύματα, κινούμενα σε μεγάλο υψόμετρο. Από την άλλη μεριά, κατά τη διάρκεια της δεύτερης δειγματοληψίας, τον Οκτώβριο του 2009, οι νότιοι άνεμοι σε συνδυασμό με το χαμηλό υψόμετρο στο οποίο κινούνται οι αέριες μάζες κατά τη μεταφορά τους προς την Κρήτη, επιτρέπει την αλληλεπίδραση αέρα – θάλασσας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εναπόθεση αερολυμάτων στην θάλασσα, που λειτουργεί ως καταβόθρα σωματιδίων, με τελικό αποτέλεσμα την εύρεση μειωμένων συγκεντρώσεων PM_{10} στην περιοχή της Κρήτης.



Εικόνα 59 Οπισθοπορείες για την 25η και 27η Νοεμβρίου 2010. Παρατηρείται ότι ενώ προέρχονται από τα βορειοανατολικά και οι δύο, τις τελευταίες ώρες προτού οι αέριες μάζες φθάσουν στην δυτική Κρήτη, ακολουθούν διαφορετική πορεία που έχει ως αποτέλεσμα κατά περίπτωση των εμπλουτισμό αυτών από αστικά αιωρούμενα σωματίδια.

Παρατηρήθηκε μια έντονη διαφοροποίηση για τις μετρούμενες τιμές OC και EC, όσον αφορά την περίοδο του φθινοπώρου 2010. Έτσι, ενώ τις δύο πρώτες ημέρες μέτρησης (25-26/11/2010) οι οπισθοπορείες των αερίων μαζών (Εικόνα 59) έδωσαν την πληροφορία ότι αυτές κινήθηκαν με αρκετά μεγάλη ταχύτητα, αρχικά βόρεια τα Κίνας, έπειτα πάνω από τον Καύκασο, εν συνεχεία διεμβόλησαν την κεντρική Τουρκία και κινούμενες στα νοτιοδυτικά της κατέληξαν, έπειτα από σύντομη διαδρομή πάνω από το Αιγαίο, στον ερευνητικό σταθμό του Ακρωτηρίου. Τις δύο αυτές ημέρες μετρήθηκαν χαμηλές συγκεντρώσεις τόσο για το οργανικό κλάσμα του άνθρακα, όσο και για το στοιχειακό του περιεχόμενο (μέση τιμή OC = 1,1 και EC = 0,4 μg/m^3). Αντίθετα, την επόμενη ημέρα (27 Νοεμβρίου 2010), οι αέριες μάζες κινήθηκαν κατά την τελευταία τους φάση βορειότερα. Πιο συγκεκριμένα 12 ώρες προτού φθάσουν στην Κρήτη, κινήθηκαν σταδιακά νότια της Κωνσταντινούπολης, μιας μεγαλούπολης με πληθυσμό πάνω από 14 εκατομμύρια κατοίκους (απογραφικά στοιχεία 2013), τα στενά του Βοσπόρου και το Αιγαίο πέλαγος, όπου κινούνται καθημερινά εκατοντάδες πλοία μεταφοράς ορυκτών καυσίμων και τέλος ανοικτά της Αττικής. Η πορεία αυτή εμπλούτισε τις αέριες μάζες με ενώσεις οργανικού άνθρακα και σωματίδια στοιχειακού άνθρακα με αποτέλεσμα να μετρηθούν κατά 4 με 5 φορές υψηλότερες συγκεντρώσεις (OC = 4,8 και EC = 2,1 μg/m^3), σε σχέση με το προηγούμενο διήμερο.

Σημειώνεται ότι και τις 3 ημέρες ο λόγος OC / EC παρέμενε πάνω από την τιμή 2, πράγμα που δηλώνει όπως προαναφέρθηκε την δευτερογενή παραγωγή του οργανικού άνθρακα.

5.3.5 Εκατοστιαία χημική σύσταση μάζας PM_{10} (mass closure)

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αποτίμηση της συνεισφοράς της κάθε μιας χημικής ομάδας (ανιόντων, κατιόντων, μετάλλων και ολικού άνθρακα) στην συνολική μάζα του κλάσματος PM_{10} των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα της ανατολικής Μεσογείου (αγροτικής / υπόβαθρο αστικής / παραθαλάσσιας θέσης). Τα αποτελέσματα της επί τοις εκατό χημικής σύστασης των PM_{10} αφορούν στις χημικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν για τα φίλτρα που συλλέχθηκαν σε δύο εντατικές δειγματοληψίες στον ερευνητικό σταθμό Ακρωτηρίου. Πρόκειται για τις δειγματοληψίες τον Αύγουστο 2007 και τον Ιούλιο 2008, οπότε και μετρήθηκαν τιμές συγκέντρωσης μάζας ίσες με 28,3 $\pm$ 12,4 μg/m^3 και 41,6 $\pm$ 14,0 μg/m^3, αντίστοιχα. Τα κλάσμα των ανιόντων περιλαμβάνει σε αυτήν την ανάλυση τα ιόντα: NO_3^{2-}, Cl^-, SO_4^{2-} και $C_2O_4^{2-}$, ενώ η ομάδα των κατιόντων που μετρήθηκαν αποτελείται από τα: Na^+, K^+, NH_4^+, Ca^{2+} και Mg^{2+}. Το κομμάτι των μετάλλων περιλαμβάνει την αφθονία των εξής 5 στοιχείων: Fe, Cu, Cr, Pb και Ni, ενώ τέλος σαν ολικός άνθρακας θεωρήθηκε το άθροισμα του στοιχειακού και του οργανικού κλάσματος αυτού.

Πίνακας 18 Ποσοστό μάζας του κάθε ενός χημικού είδους στα σωματίδια PM_{10} στον σταθμό Ακρωτηρίου τον Αύγουστο 2007 και τον Ιούλιο 2008.

Αύγουστος 2007	**%**		**Ιούλιος 2008**	**%**
Ανιόντα	68,7		Ανιόντα	31,8
Κατιόντα	12,7		Κατιόντα	20,7
Βαρέα μέταλλα	5,9		Οργανικός άνθρακας	10,5
Μαύρος άνθρακας	1,7		Στοιχειακός άνθρακας	0,9
Απροσδιόριστο ποσοστό (οργανικά συστατικά κτλ.)	11,0		Απροσδιόριστο ποσοστό (μέταλλα, νερό κτλ.)	36,1

PM_{10} (Αύγουστος 2007): 28,3 $\pm$ 12,4 μg/m^3, PM_{10} (Ιούλιος 2008): 41,6 $\pm$ 14,0 μg/m^3

Όπως φαίνεται στον σχετικό Πίνακα 18, το μεγαλύτερο μέρος της μάζας των PM_{10} αφορούσε ανόργανα χημικά είδη. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις αυτών, ιδιαίτερα την περίοδο του Αυγούστου 2007, εν μέρει αποδίδεται σε χημικές οξειδώσεις που υπέστησαν οξείδια, όπως τα διοξείδια του θείου και του αζώτου, επάνω στην επιφάνεια των φίλτρων GF που χρησιμοποιήθηκαν κατά την δειγματοληψία. Για τον λόγο αυτό στην επόμενη δειγματοληψία, τον Ιούλιο 2008, χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα ινών χαλαζία (QFF), προκειμένου επιπλέον να καταστεί δυνατή η μέτρηση του περιεχομένου άνθρακα στα αερολύματα. Για τους παραπάνω λόγους, το απροσδιόριστο κομμάτι στις δύο δειγματοληψίες, 11 και 36 % αντίστοιχα, δεν μπορεί να αποτελέσει αξιόπιστο στοιχείο συγκριτικής εκτίμησης.

Η συνολική συνεισφορά των οργανικών ειδών (particulate organic matter, POM = 2 x OC) φθάνει για τον Ιούλη 2008 το 10 % της συνολικής σωματιδιακής μάζας, ποσοστό που συμφωνεί με άλλες εργασίες για την περιοχή της Κρήτης (Koulouri κ.ά., 2008b, Gerasopoulos κ.ά., 2006) ή και άλλες περιοχές (Castro κ.ά., 1999). Εξάλλου, το άθροισμα των K, Mg, Ca, Fe, Al, Si, Mn, καθώς και των ανθρακικών (carbonates) μας δίνει με καλή προσέγγιση το ορυκτολογικό κλάσμα της σωματιδιακή ύλης. Στις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν προσδιορίστηκαν μονάχα τα K, Mg, Ca και Fe για τον Αύγουστο 2007. Αυτά αποτέλεσαν συνολικά το 10,1 % της συνολικής μάζας, καθώς αθροιστικά ήταν τα 2,86 $\mu g/m^3$ από τα 28,3 $\mu g/m^3$ της ολικής μάζας. Ανάλογο ποσοστό (6,8 %) παρουσίασαν τα K, Mg και Ca με 2,84 $\mu g/m^3$ στα συνολικά 41,6 $\mu g/m^3$ της δειγματοληψίας PM_{10}. Τα παραπάνω ποσοστά αποτελούν συντηρητικές εκτιμήσεις των ορυκτών συστατικών της αιωρούμενης σκόνης, καθώς όπως προαναφέρθηκε δεν αναλύθηκε το σύνολο των βασικών στοιχείων που ανιχνεύονται στα ορυκτά.

Τέλος, όπως φαίνεται στον Πίνακα 19, η μάζα PM στο Ακρωτήρι, παρουσίασε παρόμοιες τιμές, με εκείνες που έχουν μετρηθεί σε άλλη θέση της Κρήτης (Φινοκαλιά Λασιθίου), ενώ ανάλογα είναι και τα ποσοστά των χημικών ειδών, ιδιαίτερα του ολικού άνθρακα, ο οποίος όμως παρουσιάζει διαφοροποιήσεις σε σχέση με μετρήσεις που έχουν γίνει στο Αιγαίο Πέλαγος (Lararidis κ.ά., 2006, Kopanakis κ.ά., 2012).

Πίνακας 19 Συγκριτική παρουσίαση μετρήσεων μάζας PM_{10}, $PM_{2,5}$ και των χημικών ειδών, σε διάφορα περιβάλλοντα της Μεσογείου (υποβάθρου, αγροτικό, αστικό) (οι τιμές είναι σε $\mu g/m^3$).

Αναφορά	Περιοχή	PM_{10}	Ανιόντα	Κατιόντα	Μέταλλα	TC
Παρούσα μελέτη (Kopanakis κ.ά., 2012)	Rural / suburban (Akrotiri, Crete)	PM_{10} 36,1 ± 9,5 $PM_{2.5}$ 23,6 ± 5,8	11,2 – 14,0 (NO_3^{2-}, Cl^-, SO_4^{2-}και $C_2O_4^{2-}$)	2,6 – 9,0 (Na^+, K^+, NH_4^+, Ca^{2+} και Mg^{2+})	2,39 (Fe, Cu, Cr, Pb, Ni)	1,9 – 3,1
Gerasopoulos κ.ά. (2006)	Urban (Heraklion, Crete)	51 ± 33				
	Background (Finokalia, Crete)	28 ± 30				
Rodriguez κ.ά. (2001)	Rural (S & E Spain)	18 – 30				
Chaloulakou κ.ά. (2003)	Urban (Athens)	75				
Karaca κ.ά. (2005)	Urban (Instanbul)	47				
Dayan και Levy (2005)	Urban (Tel Aviv)	57				
Karanasiou κ.ά. (2009)	Urban (Athens)	54 ± 35 (PM_2 41 ± 30)	2,85 (Cl^-, NO_3^{2-}, SO_4^{2-})	4,05 (Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Na^+)	1,01 (Cd, Pb, V, Ni, Fe, Al, Cu, Cr, Mn)	
Koulouri κ.ά. (2008a)	Background (Finokalia, Crete)	36 ($PM_{1.3}$ 12)	12,14 (SO_4^{2-}, Oxalate, Cl^-, NO_3^{2-} κ.ά.)	4,00 (Na^+, NH_4^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+})	0,72 (Fe, Zn, Mn, Ti κ.ά.)	2,95
Koulouri κ.ά. (2008b)	Urban (Athens)	52 ± 29 ($PM_{2.5}$ 29 ± 10) (PM_1: 20 ± 7)				
	Background (Finokalia, Crete)	33 ± 28 ($PM_{2.5}$ 18 ± 12) (PM_1 10 ± 5)				
Lararidis κ.ά. (2006)	Background (Finokalia, Crete)	24,1 (PM_1 8,6)	8,93 (SO_4^{2-}, NO_3^{2-}, Cl^-)	1,58 (NH_4^+)	2,26 (Al, Si, K, Ca, Ti, Fe, S, Cl Pb, Zn, Cu, Ni, Mn, Cr και V)	1,18 (BC, OC)
	Marine (Aegean Sea, Greece)	53,7 (PM_1 20,2 ± 5,5)	13,35 (SO_4^{2-}, NO_3^{2-}, Cl^-)	1,53 (NH_4^+)	7,58 (Al, Si, K, Ca, Ti, Fe, S, Cl Pb, Zn, Cu, Ni, Mn, Cr και V)	4,27 (BC, OC)
Koçak κ.ά. (2004)	Erdemli (Turkey)		22,48 (SO_4^{2-}, NO_3^{2-}, Cl^-, oxalate κ.ά.)	11,32 (Na^+, NH_4^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+})		
Bardouki κ.ά. (2003)	Background (Finokalia,		18,54 (SO_4^{2-}, NO_3^{2-}, Cl^-	9,00 (Na^+, NH_4^+, K^+,		

	Crete)		και οργανικές ιοντικές ενώσεις)	Mg^{2+}, Ca^{2+})		
Karanasiou κ.ά. (2007)	Urban (Athens)				5,6 – 28,6 (Cd, Pb, V, Ni, Mn, Cr, Cu, Fe, Al)	

5.4 Μετρήσεις σωματιδιακής μάζας PM_{10} στην πόλη των Χανίων

5.4.1 Εισαγωγή

Οι μετρήσεις στον αστικό χώρο της πόλης των Χανίων πραγματοποιήθηκαν προκειμένου:

1. Να υπολογιστούν τα επίπεδα σωματιδιακής μάζας PM_{10} στην πόλη.
2. Να εκτιμηθούν τα χημικά είδη και η συγκέντρωση αυτών, που κυριαρχούν στην αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη.
3. Να διερευνηθούν οι πιθανές πηγές εκπομπής των μετρηθέντων αερολυμάτων.
4. Να γίνει σύγκριση μεταξύ του επιπέδου και της χημικής σύστασης της σωματιδιακής ύλης της πόλης, σε σχέση με τα ευρήματα στην περιοχή υποβάθρου (Ακρωτήρι) και να εκτιμηθεί η πιθανή διαφορετική προέλευση αυτών.
5. Να εκτιμηθεί η παρουσία αιθαλομίχλης και τα επίπεδα αυτής στην πόλη των Χανίων.

Αξίζει μια μικρή, ιδιαίτερη μνεία στο φαινόμενο της αιθαλομίχλης, το οποίο έχει κάνει τον τελευταίο καιρό την εμφάνισή του σε έντονο βαθμό σε αρκετές πόλεις της χώρας. Η αιθαλομίχλη είναι μια μορφή ατμοσφαιρικής ρύπανσης η οποία προκαλείται από την καύση στερεών καυσίμων, ως επί το πλείστον ξύλου ή άλλης μορφής βιομάζας και κάρβουνου. Αποτελείται ως επί το πλείστον από σωματίδια αιθάλης, από τα οποία παίρνει και το όνομά της, καθώς και από διοξείδιο του θείου. Στην περίπτωση της χημικά επεξεργασμένης ξυλείας οι παραγόμενες αέριες ενώσεις ρύπων είναι πολλαπλάσιες σε είδος και όγκο και η επικινδυνότητά τους σημαντικά αυξημένη.

Η αιθαλομίχλη είναι διαφορετική μορφή ρύπανσης από ότι το φωτοχημικό νέφος, το οποίο έχει ως κύριες αιτίες πρόκλησής του την ρύπανση από τις μηχανές εσωτερικής καύσης των τροχοφόρων, καθώς και τις βιομηχανικές εκπομπές. Ως εκ τούτου επεισόδια αιθαλομίχλης παρατηρούνται πιο συχνά ή αποκλειστικά σε περιοχές με έντονη πυκνότητα πληθυσμού ή / και ύπαρξη μεγάλου πλήθους βιομηχανιών. Στο φαινόμενο επιδρά, πέρα από την ποσότητα των πρωτογενών ρύπων που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα της περιοχής, και η μετεωρολογία αυτής. Ανάλογα με τις ατμοσφαιρικές συνθήκες ευνοείται ή όχι η παραμονή των αερίων της καύσης στην ατμόσφαιρα της περιοχής, ή διασπείρονται σε μεγαλύτερες αποστάσεις. Ιδιαίτερα σε συνθήκες θερμοκρασιακής αναστροφής, όπως συμβαίνει τακτικά στην Αθήνα και άλλα αστικά κέντρα της χώρας, όπου κατά τη διάρκεια της νύχτας τα σωματίδια εγκλωβίζονται σε ένα στρώμα λίγων εκατοντάδων μέτρων πάνω από το έδαφος, με αποτέλεσμα η συγκέντρωσή τους να αυξάνεται απότομα, εμφανίζεται οξυμένο το φαινόμενο.

Επομένως, κατά τη διάρκεια της νύχτας, οπότε η θερμοκρασία του αέρα παραμένει σε χαμηλά επίπεδα και η πιθανότητα καύσης βιομάζας λόγω ψύχους είναι υψηλή, αναμένονται τα σημαντικότερα επεισόδια αιθαλομίχλης σε ένα αστικό κέντρο, αν και έχει παρατηρηθεί ότι σε ιδιαίτερα ακραίες περιπτώσεις ρύπανσης (π.χ. σε ημέρες με έντονο ψύχος), το φαινόμενο μπορεί να παραμείνει ενεργό και κατά τη διάρκεια της ημέρας, προσδίδοντας στην ατμόσφαιρα ένα ομιχλώδες, υποκίτρινο / πορτοκαλί χρώμα και μειώνοντας αισθητά την ορατότητα.

Σήμερα στην Ελλάδα, εξαιτίας της οικονομικής κρίσης πολλά νοικοκυριά, ακόμα και στα αστικά κέντρα, επιλέγουν ως μέσο θέρμανσης το τζάκι ή τη σόμπα, που κάνουν χρήση βιομάζας. Η αυξημένη χρήση βιομάζας προκαλεί αυξημένες ποσότητες ρύπων που ευνοούν το σχηματισμό πέπλου αιθαλομίχλης στην ευρύτερη περιοχή. Τα σωματίδια από την καύση των ξύλων και των άλλων ειδών βιομάζας αποτελούνται σε πολύ μεγάλο ποσοστό από οργανικές ενώσεις (πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, αλκάνια, μονο- και δι-καρβοξυλικά οξέα, λεβογλουκοσάνη (levoglucosan) που αποτελεί έναν δείκτη καύσης ξύλου κτλ.), αλλά και άλλες ενώσεις και στοιχεία όπως στοιχειακό άνθρακα, ανόργανα άλατα (χλωριούχο κάλιο, θειικό κάλιο κλπ.).

Οι επιπτώσεις στην υγεία των κατοίκων της πόλης στην οποία εμφανίζεται το φαινόμενο της αιθαλομίχλης είναι αξιοσημείωτες. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι:
(1) τα αποτελέσματα που επιφέρουν οι ρύποι, αέριοι και σωματιδιακοί, που υπάρχουν στην αιθαλομίχλη δρουν συνεργιστικά και
(2) οι επιπτώσεις τους έχουν κάποιο χρόνο επώασης (σταδιακή συσσώρευση της ποσότητας του ρύπου στον οργανισμό), με αποτέλεσμα πέραν των άμεσων αναπνευστικών νοσημάτων, τον ερεθισμό των οφθαλμών, της μύτης και του λάρυγγα, την εκδήλωση πονοκεφάλων και την ενεργοποίηση άσθματος, πολλές ακόμα ασθένειες να σχετίζονται με το φαινόμενο αλλά να εκδηλώνονται αρκετό χρόνο αργότερα. Στις τελευταίες εντάσσονται οι καρκινογενέσεις και μεταλλάξεις (τοξική βιο-συσσώρευση) που ενδέχεται να προκληθούν από την διαβίωση σε περιβάλλον όπου το άτομο έρχεται σε καθημερινή επαφή με τέτοιους ρύπους.

5.4.2 Μετρήσεις συγκέντρωσης μάζας

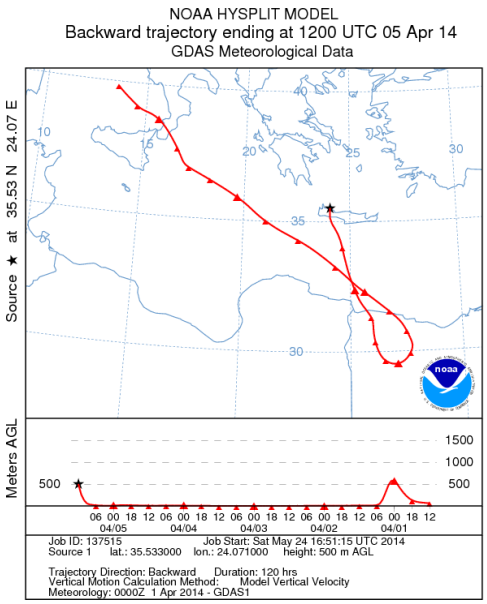
Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν τα επίπεδα της σωματιδιακής ύλης PM_{10} στον αστικό ιστό της πόλεως των Χανίων της Κρήτης. Τα Χανιά είναι ένα αστικό κέντρο με περίπου 65 χιλ. κατοίκους και αρκετά μεγάλο πλήθος οχημάτων (περίπου 70 χιλ. τροχοφόρα). Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε για διάρκεια 100 ημερών στο κέντρο των Χανίων και συγκεκριμένα στην περιοχή της Πλατείας Δικαστηρίων (28/01/2014 – 16/05/2014). Ο δειγματολήπτης ήταν τοποθετημένος στην ταράτσα της Αποκεντρωμένης Διοίκησης Χανίων (πρώην Νομαρχία Χανίων) σε ύψος 17 περίπου μέτρων (Εικόνα 60). Να σημειωθεί εδώ ότι το ύψος αυτό είναι σχετικά μεγάλο, ενώ έχει διαπιστωθεί ότι η σχετική απόσταση της θέσης μέτρησης από τον δρόμο μπορεί να καθορίσει σε σημαντικό βαθμό τις μετρούμενες συγκεντρώσεις (Monn κ.ά., 1997, Peters κ.ά., 2013).



Εικόνα 60 Ο δειγματολήπτης Sequential στη θέση μέτρησης, στην πλατεία Δικαστηρίων, στην πόλη των Χανίων, τοποθετημένος στην ταράτσα δημόσιου κτιρίου (Ιανουάριος – Μάιος 2014).

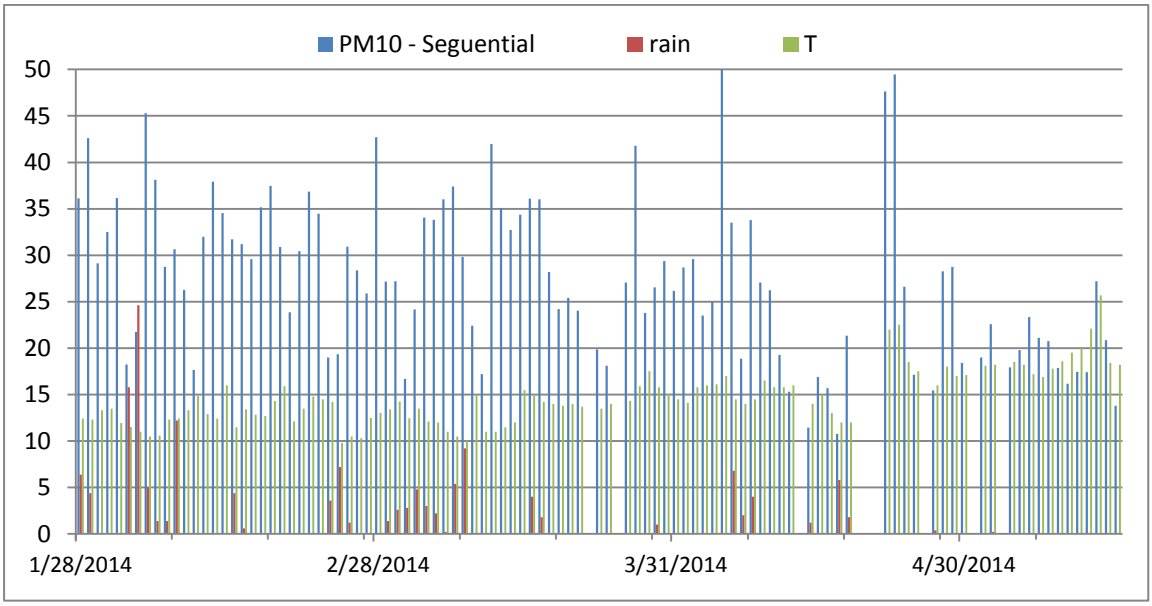
Χρησιμοποιήθηκε ο δειγματολήπτης Sequential (Thermo) με φίλτρα QFF (Quartz Fiber Filter). Ο χρόνος δειγματοληψίας ήταν 24 ώρες, με εκκίνηση στις 7:30 π.μ. και λήξη την ίδια ώρα της επόμενης ημέρας. Το φίλτρο μετά τη συλλογή του οδηγούνταν στο δωμάτιο εξισορρόπησης μάζας του Εργαστηρίου Ατμοσφαιρικών Αιωρούμενων Σωματιδίων της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος, όπου μετά την παρέλευση 48 ωρών (για την απόκτηση της αυτής σχετικής υγρασίας και θερμοκρασίας με το blank) ζυγίζονταν σε ζυγό ακριβείας 5 δεκαδικών ψηφίων (Sartorius, Germany). Παρατηρήθηκαν 8 υπερβάσεις όσον αφορά την μέση ημερήσια τιμή από την τιμή 40 μg/m^3 (29/1, 4/2, 28/2, 12/3, 27/3, 5/4, 22/4 και 23/4), ενώ το θεσμοθετημένο ημερήσιο όριο των 50 μg/m^3 ξεπεράστηκε μονάχα μία φορά, στις 5 Απριλίου 2014, οπότε παρατηρήθηκε μεταφορά σκόνης από την έρημο Σαχάρα. Στην προηγούμενη φωτογραφία εμφανίζεται ο δειγματολήπτης Sequential στη θέση δειγματοληψίας, ενώ στην επόμενη φαίνεται στιγμιότυπο από την καθημερινή διαδικασία αλλαγής του φίλτρου.

Όπως φαίνεται στην οπισθοπορεία της Εικόνας 61 (120 h, backward, 500 m) που αφορά την 5^η Απριλίου 2014 (PM_{10}: 83,6 μg/m^3), η αέρια μάζα προτού προσεγγίσει την Κρήτη, πέρασε προηγουμένως επάνω από εκτάσεις ερήμου της βόρειας Αφρικής, με αποτέλεσμα να εμπλουτιστεί σε σκόνη και αιωρούμενα σωματίδια και σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα να ταξιδέψει βορειότερα μέχρι την Κρήτη.



Εικόνα 61 Η οπισθοτροχιά της 5ης Απριλίου 2014, οπότε παρουσιάστηκε φαινόμενο μεταφοράς σκόνης από τις βόρειες παρυφές της ερήμου Σαχάρα. Το φαινόμενο ήταν μέτριας έντασης, τόσο σε διάρκεια, όσο και σε μάζα κονιορτού που μετέφερε από την Αφρική προς την ανατολική Μεσόγειο.

Στην Εικόνα 62 φαίνονται το σύνολο των μετρήσεων για τα αιωρούμενα σωματίδια, το ύψος βροχόπτωσης και η μέση ημερήσια θερμοκρασία. Είναι εμφανής η διαφορά στις τιμές και των 3 αυτών παραμέτρων στην περίοδο πριν τις 23 Μαρτίου (χειμώνας), σε σχέση με τις τιμές μετά (άνοιξη). Για τον λόγο αυτό στη συνέχεια η ανάλυση αφορά τις επιμέρους αυτές δύο υποπεριόδους.



Εικόνα 62 Οι μέσες ημερήσιες τιμές των αιωρούμενων σωματιδίων, της θερμοκρασίας και του ύψους βροχόπτωσης, για την περίοδο δειγματοληψιών στην πόλη των Χανίων.

Η διαφοροποίηση αυτή επιβεβαιώνεται και από τα στοιχεία του Πίνακα 20, όπου βλέπουμε ότι τόσο η θερμοκρασία (αύξηση), όσο και η βροχόπτωση (μείωση) μεταβάλλονται σημαντικά καθώς μεταβαίνουμε από την 1η στην 2η υποπερίοδο.

Πίνακας 20 Μέση συγκέντρωση αιωρούμενων σωματιδίων για κάθε μια υποπερίοδο χωριστά, και οι αντίστοιχες μέσες τιμές θερμοκρασίας και ύψους βροχής στην περιοχή δειγματοληψίας.

Χρονική Περίοδος	PM_{10} ($\mu g/m^3$)	T (^oC)	Ύψος βροχής (mm)
29/01/2014 – 16/05/2014	27,8 ± 10,0	14,7 ± 3,0	148,8
1η υποπερίοδος (29/01/2014 – 21/03/2014)	30,6 ± 7,0	12,8 ± 1,6	125,6 *1
2η υποπερίοδος (23/03/2014 – 16/05/2014)	23,4 ± 8,2	16,8 ± 2,7	23,2 *2

*1 24 περιστατικά υγρής κατακρήμνισης, με μέσο όρο βροχόπτωσης στα 5,2 mm

*2 9 περιστατικά υγρής κατακρήμνισης, με μέσο όρο βροχόπτωσης στα 2,6 mm

Στον Πίνακα 21 φαίνονται οι μέσοι όροι για όλη την περίοδο δειγματοληψίας, αλλά και οι επιμέρους για την 1η και 2η υποπερίοδο, ενώ στις δύο τελευταίες στήλες υπολογίζονται οι μέσες τιμές ξεχωριστά για τις καθημερινές και τα σαββατοκύριακα.

Πίνακας 21 Μέσες συγκεντρώσεις PM_{10} ανά περίοδο δειγματοληψίας και ανά ημέρες της εβδομάδας (καθημερινές, σαββατοκύριακα).

Χρονική Περίοδος	PM_{10} ($\mu g/m^3$)	PM_{10} (καθημερινές)	PM_{10} (σαββατοκύριακα)
29/01/2014 – 16/05/2014	27,8 ± 10,0 *	27,5 ± 8,6	26,0 ± 7,6
1η υποπερίοδος (29/01/2014 – 21/03/2014)	30,6 ± 7,0	31,1 ± 7,0	29,2 ± 6,9
2η υποπερίοδος (23/03/2014 – 16/05/2014)	23,4 ± 8,2	23,8 ± 8,6	21,9 ± 6,6

* η ενδιάμεση τιμή median είναι πλησίον της average στα 27,1 $\mu g/m^3$

* χωρίς τη συμμετοχή του Sahara event της 5ης Απριλίου (83,6 $\mu g/m^3$)

Η διαφοροποίηση είναι μικρή, με τις καθημερινές να εμφανίζουν μια ελαφρά μεγαλύτερη συγκέντρωση κατά 1,5 $\mu g/m^3$ περίπου, αλλά στατιστικά μη σημαντική. Εν τούτοις, η διαφορά μεταξύ της 1ης από την 2η υποπερίοδο είναι εμφανής. Όσον αφορά

στις συγκεντρώσεις της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης PM_{10} οι τιμές έχουν μία διαφορά 6-7 $\mu g/m^3$, που μπορεί να θεωρηθεί ως η συνεισφορά των πηγών εκπομπής που κάνουν χρήση βιομάζας.

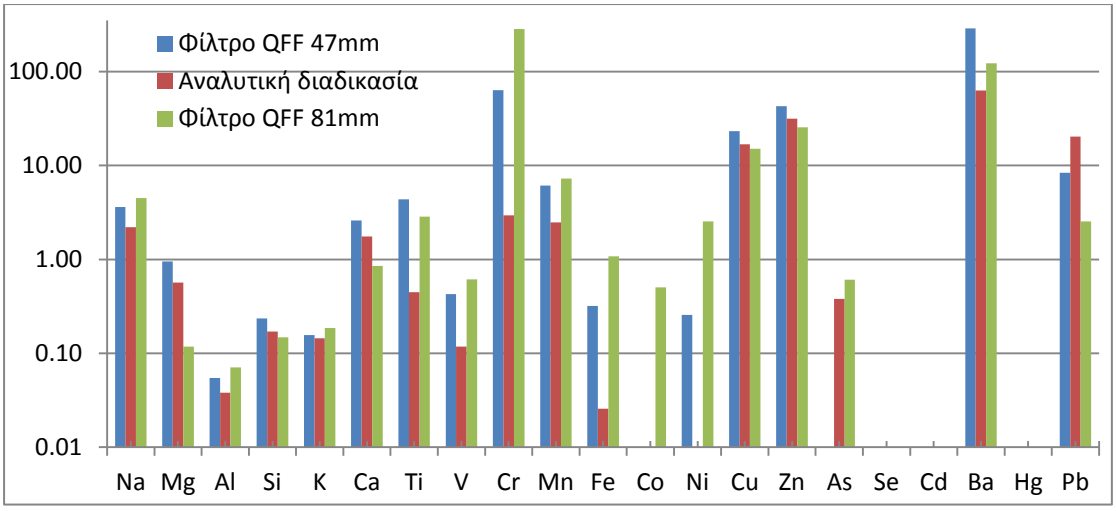
Συμπερασματικά θα λέγαμε ότι οι συνεχείς, για πλέον των 3,5 μηνών, μετρήσεις στην πόλη των Χανίων, κατέδειξαν ότι στην περιοχή δεν εντοπίζεται έντονο πρόβλημα εμφάνισης του φαινομένου της αιθαλομίχλης. Είναι χαρακτηριστικό ότι καμία ημέρα δειγματοληψίας δεν εντοπίστηκε υπέρβαση του θεσμοθετημένου ορίου των PM_{10}. Η μοναδική ημέρα υπέρβασης οφείλεται στη συμμετοχή της αερομεταφερόμενης αφρικανικής σκόνης στην περιοχή. Επιπλέον, η συνεισφορά των πηγών που κάνουν χρήση βιομάζας (τζάκια, σόμπες κτλ.), είναι μικρή, αν και θα πρέπει να επισημανθεί ότι το μεγάλο ύψος δειγματοληψιών (17 μέτρα) ίσως δεν επέτρεψε την ακριβή εκτίμηση των μεταβολών των αιωρούμενων σωματιδίων και οδήγησε σε υποεκτίμηση των συγκεντρώσεών τους.

5.4.3 Χημικές αναλύσεις

5.4.3.1 Ανάλυση μετάλλων

5.4.3.1.1 Επαναληψιμότητα και αξιοπιστία των μετρήσεων

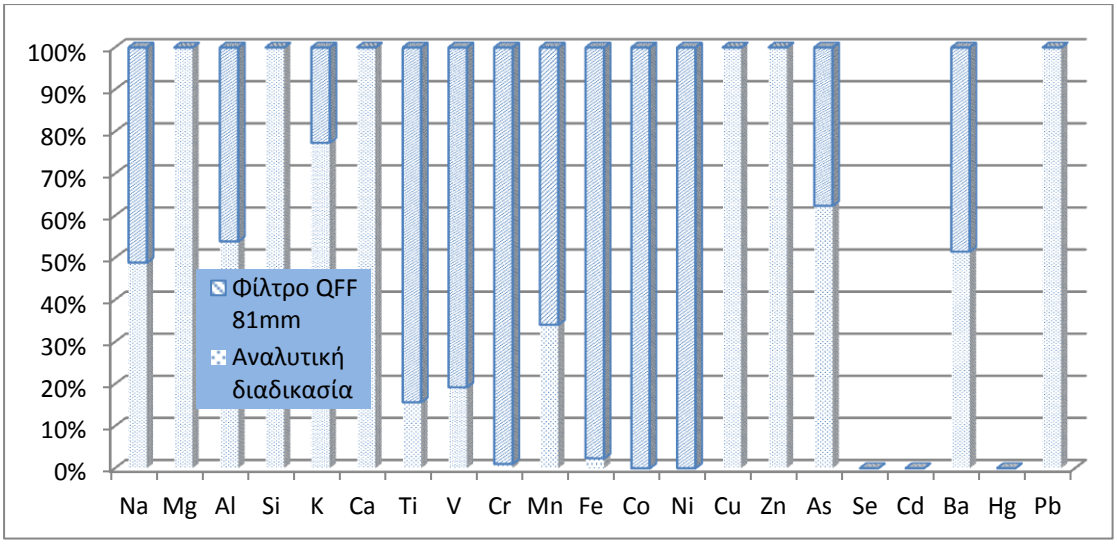
Κατά την εφαρμογή του $2^{ου}$ πρωτοκόλλου χώνευσης των φίλτρων για την εκτίμηση του επιπέδου των συγκεντρώσεων μετάλλων, εφαρμόστηκαν διάφορες δοκιμές εκτίμησης, της επαναληψιμότητας της μεθόδου χώνευσης, καθώς και της εκτίμησης της επιμόλυνσης των φίλτρων και των υλικών (νιτρικό οξύ, διηθητικό φίλτρο, υαλικά κ.ά.) της πειραματικής μεθόδου, σε μέταλλα.



Εικόνα 63 Γράφημα των συγκεντρώσεων μετάλλων για την διαδικασία χώνευσης καθαρών φίλτρων, καθώς και των υλικών της πειραματικής διαδικασίας. Ο άξονας y είναι σε λογαριθμική κλίμακα, ενώ οι συγκεντρώσεις των Fe, Al, Mg, Na, K, Si και Ca είναι σε ppm και των υπολοίπων μετάλλων σε ppb.

Στην Εικόνα 63 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις που βρέθηκαν για καθένα μέταλλο ξεχωριστά στην ανάλυση των τυφλών δειγμάτων φίλτρων QFF Ø81 mm, QFF Ø47 mm και της αναλυτικής διαδικασίας. Παρατηρούμε ότι στις περισσότερες περιπτώσεις η τάξη μεγέθους της συγκέντρωσης του μετάλλου είναι ίδια, με εξαιρέσεις ίσως τον σίδηρο, το τιτάνιο, το χρώμιο και σε μικρότερο βαθμό κάποια άλλα μέταλλα, όπου οι επιμολύνσεις φαίνεται να είναι σοβαρότερες στα δύο είδη φίλτρων. Επίσης βλέπουμε ότι το κοβάλτιο εμφανίζεται μονάχα στα φίλτρα των 81 mm, ενώ το νικέλιο και το αρσενικό, στα δύο ειδή φίλτρων και στα φίλτρα 81 mm και στην αναλυτική διαδικασία, αντίστοιχα. Τέλος, δεν ανιχνεύθηκαν συγκεντρώσεις όσον αφορά το σελήνιο, το κάδμιο και τον υδράργυρο.

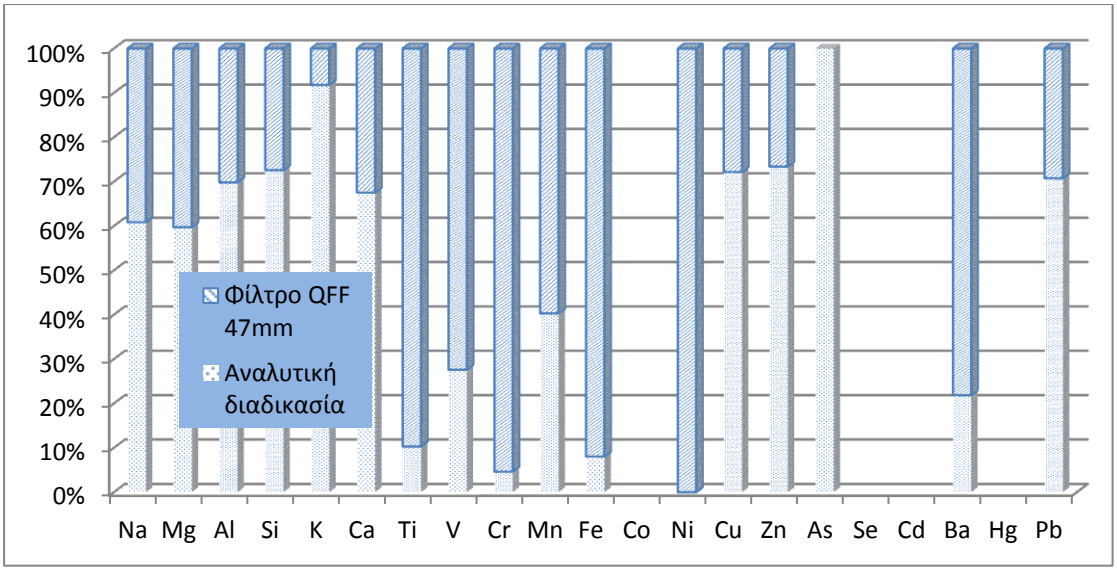
Επιπλέον, για την περίπτωση των φίλτρων QFF Ø81mm που χρησιμοποιήθηκαν στον δειγματολήπτη πρόσκρουσης Andersen, βρέθηκε ότι συγκεντρώσεις μετάλλων περιέχονται τόσο στο φίλτρο, όσο και στα υλικά χώνευσης. Η αναλογία μεταξύ των συγκεντρώσεων στο φίλτρο και στα υλικά εμφανίζονται στην Εικόνα 64.



Εικόνα 64 Η % σχετική αναλογία επιμόλυνσης ανά μέταλλο, όσον αφορά το φίλτρο που χρησιμοποιήθηκε στον δειγματολήπτη Andersen και της χημικής αναλυτικής διαδικασίας που επιλέχθηκε.

Στο διάγραμμα αυτό βλέπουμε ότι μέταλλα όπως για παράδειγμα το μαγνήσιο, το πυρίτιο, τα ασβέστιο, ο χαλκός και ο μόλυβδος εντοπίζονται αποκλειστικά στα υλικά της αναλυτικής διαδικασίας, ενώ άλλα μέταλλα, όπως είναι ο σίδηρος, το κοβάλτιο, το χρώμιο και το νικέλιο, αποκλειστικά σαν επιμολύνσεις του φίλτρου. Δεν ανιχνεύθηκαν μετρήσιμες συγκεντρώσεις για το κάδμιο, τον υδράργυρο και το σελήνιο, ενώ τα υπόλοιπα μέταλλα (K, Al, Ba, Na, As, Zn, Mn, V και Ti) εντοπίστηκαν σε διαφορετικές αναλογίες τόσο στο καθαρό φίλτρο (blank) όσο και στα υλικά χώνευσης.

Κατά ανάλογο τρόπο βρέθηκε ότι για τα φίλτρα QFF Ø47 mm, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στην περίπτωση του δειγματολήπτη Sequential, η αναλογία προσμίξεων μετάλλων στο τυφλό φίλτρο και στην πειραματική διαδικασία είναι αυτή που εμφανίζεται στην Εικόνα 65. Εντύπωση προκαλεί ο σημαντικός βαθμός συσχέτισης (συντελεστής Pearson = 0,889) μεταξύ των τιμών συγκέντρωσης που δίνει η χώνευση των φίλτρων των 47 mm από τη μια και των συγκεντρώσεων των υλικών χώνευσης από τη άλλη.



Εικόνα 65 Η % σχετική αναλογία επιμόλυνσης ανά μέταλλο, όσον αφορά το φίλτρο που χρησιμοποιήθηκε στον δειγματολήπτη Sequential και της χημικής αναλυτικής διαδικασίας που επιλέχθηκε.

Σε αυτό βλέπουμε ότι οι μετρούμενες συγκεντρώσεις αρσενικού οφείλονται αποκλειστικά στην πειραματική χημική διαδικασία, ενώ εκείνες του νικελίου, αποκλειστικά στις επιμολύνσεις του φίλτρου, όπως αυτό παραλαμβάνεται από την εταιρεία παρασκευής του. Το κοβάλτιο, το σελήνιο, το κάδμιο και ο υδράργυρος και σε αυτήν την περίπτωση εμφανίζουν μηδενικές συγκεντρώσεις, κάτω του ορίου ανίχνευσης, ενώ όλα τα υπόλοιπα μέταλλα σε διαφορετικά ποσοστά το καθένα μετρώνται τόσο στο φίλτρο, όσο και στο τυφλό της πειραματικής διαδικασίας.

Για την εκτίμηση την επαναληψιμότητας των μετρήσεων, όσον αφορά την αναλυτική μέθοδο που ακολουθήθηκε, εφαρμόστηκε η επαναληπτική παράλληλη μέθοδος χώνευσης των διπλών δειγμάτων. Παρατηρήθηκε αρχικά, ότι τα μέταλλα που δεν ανευρέθηκαν καθόλου στα φίλτρα ήταν τα ίδια σε όλα τα διπλά δείγματα φίλτρων. Πρόκειται για το σελήνιο, το κοβάλτιο, το κάδμιο και τον υδράργυρο. Για όλα τα άλλα μέταλλα υπολογίστηκε η μέση διακύμανση, ως ποσοστό επί της μέσης συγκέντρωσης. Η τιμή αυτή ανά μέταλλο παρουσιάζεται στον Πίνακα 22.

Πίνακας 22 Μέση διακύμανση, ως ποσοστό της μέσης συγκέντρωσης, ανά μέταλλο.

Μέταλλο	Μέση διακύμανση (%)
Na	21,8
Mg	22,6
Al	17,7

Si	11,5
K	3,7
Ca	19,4
Ti	33,8
V	6,9
Cr	52,4
Mn	3,4
Fe	8,7
Co	0,0
Ni	50,6
Cu	19,4
Zn	22,9
As	10,1
Se	0,0
Cd	0,0
Ba	20,4
Hg	0,0
Pb	7,1
Μέσος όρος	**15,8**

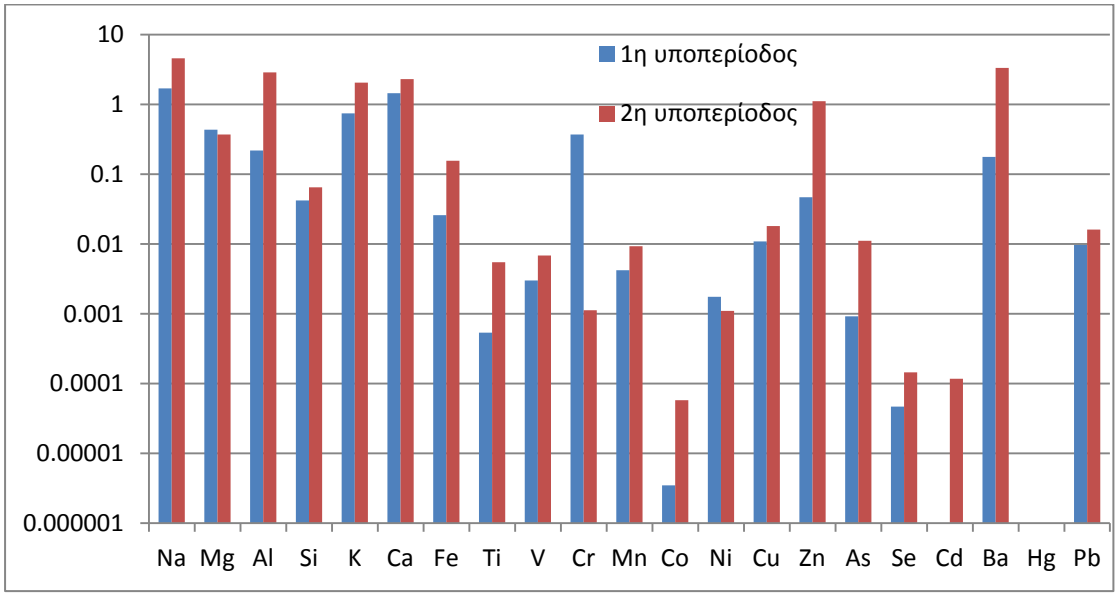
Βλέπουμε ότι η μέση διακύμανση ήταν στο 15,8 %, ποσοστό που περιλαμβάνει τόσο τις αστοχίες της αναλυτικής μεθόδου, όσο και τις διαφοροποιήσεις στην μέτρηση που έλαβαν χώρα στην διάταξη ICP-MS. Οι χαμηλότερες τιμές καταγράφηκαν για το κάλιο και το μαγγάνιο, με 3,7 και 3,4 % αντίστοιχα, τα οποία παρουσιάζουν πολύ καλή επαναληψιμότητα στις μετρούμενες τιμές τους, ενώ οι υψηλότερες τιμές παρατηρήθηκαν στη μέτρηση του χρωμίου με 52,4 % και του νικελίου με 50,6 %, με τις τιμές του τελευταίου να παρουσιάζουν εξαιρετικά υψηλή τιμή τυπικής απόκλισης στις μετρήσεις στο ICP-MS (από 2 έως 280 φορές μεγαλύτερη η τιμή της τυπικής απόκλισης από την μέση μετρούμενη συγκέντρωση νικελίου).

5.4.3.1.2 Αποτελέσματα συγκεντρώσεων μετάλλων

Προσδιορίστηκαν για τις δύο υποπεριόδους οι μέσες συγκεντρώσεις των βασικών μετάλλων που ανιχνεύονται συνήθως στην ατμόσφαιρα. Οι συγκεντρώσεις τους εμφανίζονται στην Εικόνα 66. Αναλύθηκαν συνολικά και για τις δύο υποπεριόδους 39 φίλτρα, που αντιστοιχούν σε 39 ημέρες δειγματοληψίας. Βρέθηκε ότι η μέση τιμή συγκέντρωσης του συνόλου των μετάλλων εμφανίζει μεγάλη διαφοροποίηση μεταξύ των περιόδων. Συγκεκριμένα, την $1^{η}$ χειμερινή και με φαινόμενα βροχοπτώσεων περίοδο, η μέση ολική συγκέντρωση μετάλλων βρέθηκε ίση με 5,2 μg/m^3, όταν η αντίστοιχη συγκέντρωση για την επόμενη περίοδο της άνοιξης ισούται με 17,0 μg/m^3,

τιμή πάνω από 3 φορές υψηλότερη. Να σημειωθεί ότι το επεισόδιο μεταφοράς σκόνης που καταγράφηκε το Σάββατο 5 Απριλίου 2014 στην περιοχή, συνέβαλε αρκετά στην αύξηση αυτή, όπως θα δούμε και στη συνέχεια στην ανάλυση με τους παράγοντες εμπλουτισμού. Συνολικά τα μέταλλα και μεταλλοειδή που μετρήθηκαν στην παρούσα εργασία, φαίνεται να καταλαμβάνουν ένα ποσοστό 33,2 % επί της συνολικής μάζας των αιωρούμενων σωματιδίων PM_{10}, στην αστική περιοχή δειγματοληψίας (15,5 και 57,6 % για την $1^{η}$ και $2^{η}$ υποπερίοδο, αντίστοιχα). Εξάλλου, οι τιμές του συντελεστή Pearson για την $1^{η}$ και $2^{η}$ υποπερίοδο, για τη συσχέτιση μεταξύ των τιμών μετάλλων και σωματιδιακής μάζας βρέθηκαν ίσες προς -0,240 και 0,360, αντίστοιχα. Τα παραπάνω στοιχεία δείχνουν την επίδραση που έχουν τα φαινόμενα βροχόπτωσης στη συγκέντρωση των μετάλλων στην ατμόσφαιρα, η συγκέντρωση των οποίων μειώνεται δραστικά μέσω της απόπλυσής τους από την ατμόσφαιρα, όταν επικρατούν φαινόμενα υγρών κατακρημνίσεων.

Πιο αναλυτικά, οι μέσες συγκεντρώσεις των μετάλλων για τις δύο περιόδους, φαίνονται στο γράφημα της Εικόνας 66, όπου επιβεβαιώνονται σχηματικά τα παραπάνω. Παρατηρούμε, ότι το σύνολο σχεδόν των μετάλλων παρουσιάζει αυξημένες συγκεντρώσεις την $2^{η}$ περίοδο σε σχέση με την $1^{η}$, με εξαίρεση το μαγνήσιο, το νικέλιο και το χρώμιο.



Εικόνα 66 Μέσες συγκεντρώσεις μετάλλων για την $1^{η}$ και $2^{η}$ υποπερίοδο. Στον κάθετο άξονα οι συγκεντρώσεις των μετάλλων σε μg/m^3 και στον οριζόντιο τα μέταλλα που αναλύθηκαν.

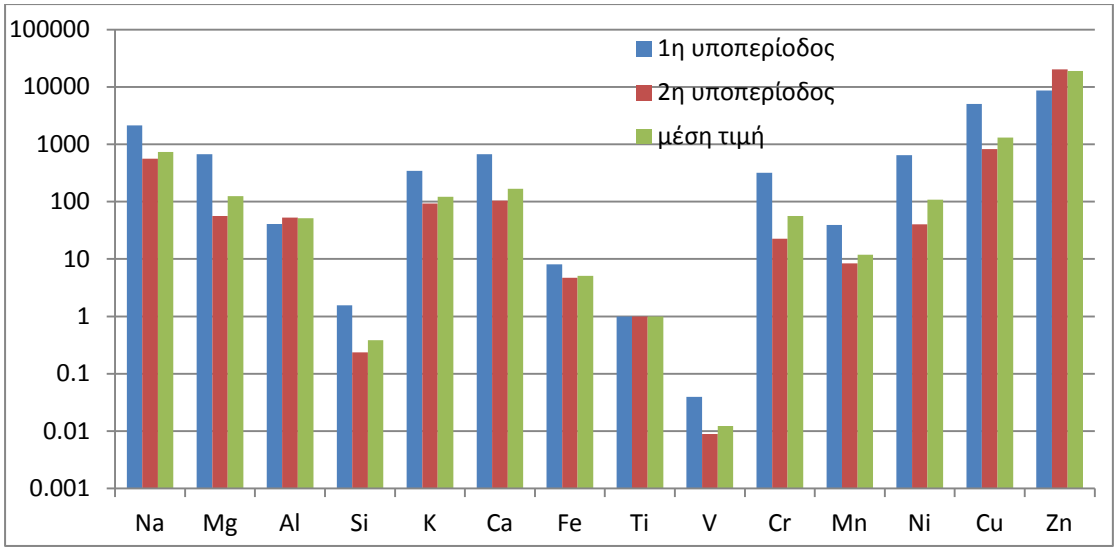
5.4.3.1.3 Πηγές μετάλλων και αιωρούμενων σωματιδίων – Συγκριτική μελέτη

Ακολουθεί η διερεύνηση των πηγών εκπομπής των σωματιδίων στην περιοχή μελέτης. Για το σκοπό αυτό επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί, η μέθοδος των παραγόντων εμπλουτισμού (enrichment factor method - EF). Οι παράγοντες ή δείκτες εμπλουτισμού (EF) υπολογίζονται με τη βοήθεια της επόμενης εξίσωσης:

$$EFi = (Mi/Mr)_{PM} / (Mi/Mr)_{crust} \qquad (37)$$

όπου Mi είναι η συγκέντρωση του μετάλλου i και Mr η αφθονία του στοιχείου αναφοράς στην σωματιδιακή ύλη του φλοιού της γης, κατά προτίμηση της περιοχής στην οποία αναφέρεται η δειγματοληψία δειγμάτων αέρα. Στην παρούσα ανάλυση, επιλέχθηκε ως στοιχείο αναφοράς το τιτάνιο (Ti – titanium), το οποίο παρουσιάζει σχετικά σταθερή συγκέντρωση στον φλοιό της γης και επιπλέον η παρουσία του επηρεάζεται σε περιορισμένο βαθμό από της ανθρωπογενείς δραστηριότητες (Chen κ.ά., 2008).

Στην Εικόνα 67 παρουσιάζονται οι δείκτες εμπλουτισμού σε λογαριθμική κλίμακα. Είναι εμφανής η διαφοροποίηση των τιμών τους, μεταξύ της $1^{ης}$ και της $2^{ης}$ περιόδου δειγματοληψίας. Οι τιμές του δείκτη είναι σχεδόν στο σύνολο των μετάλλων μικρότερες στην δεύτερη περίοδο, μια πρώτη ένδειξη ότι στην περίοδο αυτή η επίδραση φυσικών παραγόντων είναι ισχυρότερη στο ισοζύγιο της σωματιδιακής ύλης της περιοχής αναφοράς. Ως εκ τούτου, κατά τη διάρκεια της $1^{ης}$ περιόδου, η ανθρωπογενής επίδραση στις εκπομπές σωματιδίων και μετάλλων είναι μεγαλύτερη, πράγμα που συνδέεται άμεσα με τις τοπικές εκπομπές αερολυμάτων και κυρίως με την χρήση ορυκτών καυσίμων και βιομάζας για την θέρμανση, κατά τη διάρκεια της χειμερινής περιόδου.



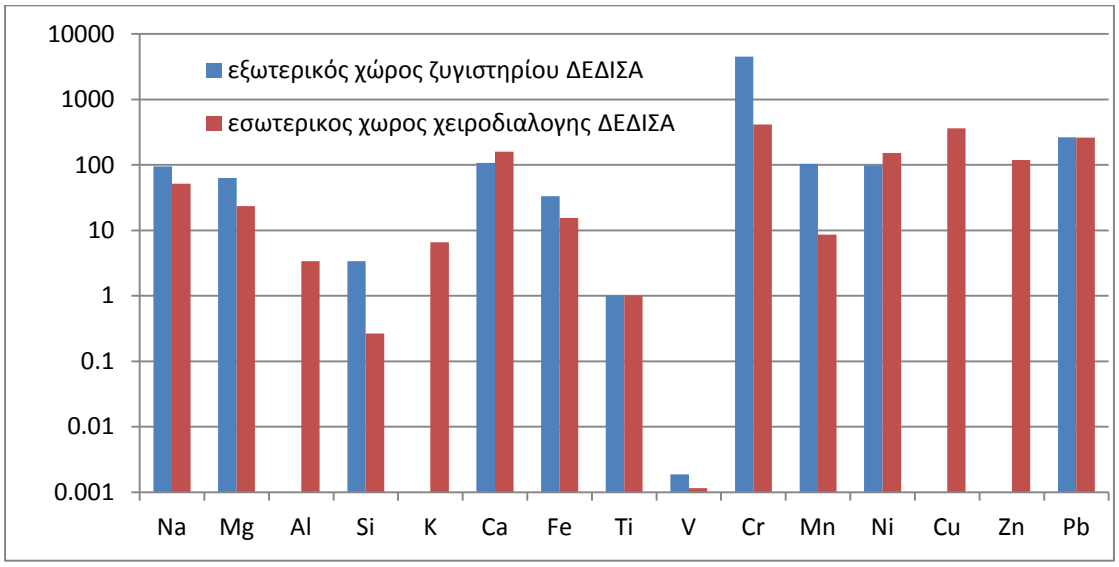
Εικόνα 67 Δείκτες εμπλουτισμού EFs ως προς το τιτάνιο, για τα βασικά μέταλλα που αναλύθηκαν στα φίλτρα που συλλέχθησαν στα Χανιά. Οι δείκτες εμπλουτισμού είναι καθαροί αριθμοί, χωρίς μονάδες.

Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε στο διάγραμμα, οι τιμές EF των Na, Mg, K, Ca, Cr, Ni, Cu και Zn, στην $1^{η}$ περίοδο εμφανίζονται πάνω από την οριακή τιμή 100, όριο το οποίο δηλώνει την ανθρωπογενή επίδραση στην προέλευση αυτών. Την υψηλότερη τιμή παρουσιάζουν ο ψευδάργυρος και ο χαλκός, υποδεικνύοντας ότι τα μέταλλα αυτά προέρχονται κατά κύριο λόγο από ανθρωπογενείς πηγές (Wang και Shooter, 2001). Αντίθετα, στοιχεία όπως το πυρίτιο, ο σίδηρος, το μαγγάνιο και το βανάδιο, εμφανίζουν παράγοντες εμπλουτισμού μικρότερους του 100, πράγμα αναμενόμενο καθώς αυτά απαντώνται σε εκτεταμένο βαθμό σε ορυκτά του φλοιού της γης. Για παράδειγμα το βανάδιο απαντάται σε περίπου 65 διαφορετικά ορυκτά, τα σημαντικότερα εκ των οποίων είναι ο καρτονίτης, ο βαναδίτης, ο ροσκοελίτης και ο πατρονίτης.

Εν γένει στις χημικές αναλύσεις σωματιδιακής ύλης αιωρούμενων σωματιδίων, είναι αναμενόμενο η αύξηση των μετάλλων να συνοδεύεται από παράλληλη αύξηση της γήινης σκόνης στα δείγματα (Gerasopoulos κ.ά., 2006). Μάλιστα έχει προταθεί η εξής σχέση, για τη συσχέτιση του περιεχόμενου μη θαλάσσιας προέλευσης ασβεστίου σε σχέση με τη συγκέντρωση της ορυκτής σκόνης (dust) στα αέρια δείγματα (Sciare κ.ά., 2005):

$$C_{\text{ορυκτής σκόνης}} = 10{,}9 \times C_{\text{nssCa}}^{2+} \qquad (38)$$

Πράγματι παρατηρήθηκε υψηλός βαθμός συσχέτισης μεταξύ της συγκέντρωσης ασβεστίου και σωματιδίων PM_{10}, με τον συντελεστή Pearson να ισούται με 0,726 για το σύνολο των δειγμάτων, ενώ ανεβαίνει στην τιμή 0,876 για τα δείγματα μόνο της δεύτερης περιόδου, που η επίδραση των φυσικών πηγών είναι εντονότερη.



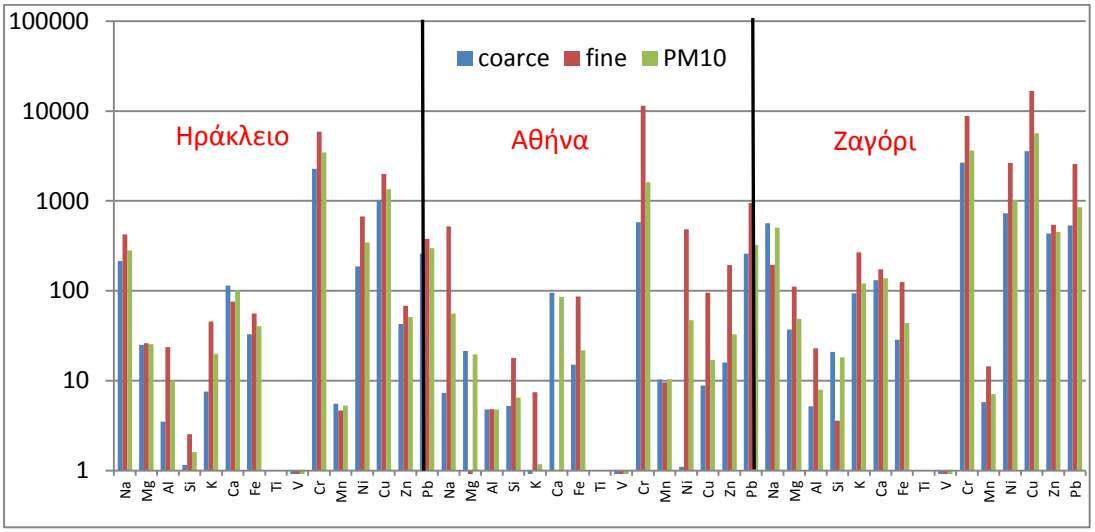
Εικόνα 68 Δείκτες εμπλουτισμού EFs ως προς τι τιτάνιο, για τις συγκεντρώσεις μετάλλων σε δείγματα από την ΔΕΔΙΣΑ Χανίων.

Όχι αμελητέες διαφοροποιήσεις, καταγράφηκαν στους EFs της δειγματοληψίας στην αστική περιοχή των Χανίων, σε σχέση με μετρήσεις μετάλλων σε άλλες περιοχές ή εσωτερικούς χώρους. Οι πρόσθετοι αυτοί χώροι επιλέχθηκαν με το σκεπτικό ότι πρόκειται για χώρους είτε περισσότερο (ΔΕΔΙΣΑ), είτε λιγότερο επιβαρυμένους (μουσειακοί χώροι) από ανθρωπογενούς προέλευσης ρύπους, σε σχέση με το ατμοσφαιρικό περιβάλλον μιας επαρχιακής πόλης (Χανιά). Πιο συγκεκριμένα, υπολογίστκαν οι EFs για δειγματοληψίες που έλαβαν χώρα σε δυο σημεία (ζυγιστήριο, χειροδιαλογή) της τοπικής Διαδημοτικής Επιχείρησης Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων (ΔΕΔΙΣΑ), καθώς επίσης οι αντίστοιχοι δείκτες σε τρεις εσωτερικούς χώρους δύο μουσείων (Εγκληματολογικό μουσείο Ιατρικής Σχολής Αθηνών, Γουδί και Ιστορικό και Λαογραφικό μουσείο Καλοκαιρινού, Ηράκλειο Κρήτης) και μίας συλλογής βιβλίων (Συλλογή βιβλίων Νεόφυτου Δούκα, Άνω Πεδινά, Ζαγόρι Ηπείρου)

Από την ανάλυση βρέθηκε ότι (Εικόνα 68) οι υψηλότερες τιμές του δείκτη καταγράφονται για τα μέταλλα Na, Mg, Si, Fe, Cr, Mn και Pb στον εξωτερικό χώρο

πλησίον του ζυγιστηρίου των εισερχομένων στην μονάδα απορριμματοφόρων, παρά στον εσωτερικό χώρο χειροδιαλογής. Ωστόσο σημαντικό εύρυμα αποτελεί ότι μέταλλα όπως ο χαλκός, ο ψευδάργυρος, το αργίλιο, αλλά και το κάλιο, ανευρίσκονται μονάχα στους εσωτερικούς χώρους της μονάδας. Μάλιστα η τιμή των δεικτών εμπλουτισμού για τα δύο πρώτα (Cu, Zn) είναι μεγαλύτερη του 100 και πιο συγκεκριμένα για τον χαλκό ίση με 363 και τον ψευδάργυρο ίση με 118. Τα δύο αυτά μέταλλα όπως και το νικέλιο και ο μόλυβδος, που επίσης εμφανίζουν υψηλές τιμές εμπλουτισμού στο εσωτερικό της αίθουσας διαλογής, δηλώνουν την ανθρωπογενή προέλευσή τους από χρωστικές των συσκευασιών και από λευκοσιδηρούχα απορρίμματα. Ο μόλυβδος παρουσιάζει τον ίδιο δείκτη με το εσωτερικό και στο εξωτερικό περιβάλλον (261 και 264, αντίστοιχα), πράγμα που δείχνει την επίδραση των τροχοφόρων (φορτωτές) που κινούνται εντός των στεγασμένων, εσωτερικών χώρων που εργοστασίου.

Εξάλλου, οι τιμές των δεικτών EFs για τις περιπτώσεις του εσωτερικού χώρου μουσειακών συλλογών στις πόλεις του Ηρακλείου Κρήτης και την Αθήνα, καθώς και στην απομακρυσμένη θέση του Ζαγορίου, παρουσιάζονται στην Εικόνα 69. Φαίνεται καθαρά η φυσική προέλευση των Si, K, Al, Mn, Mg, Ca και Fe και στα τρία μουσεία, ενώ ανθρωπογενής φαίνεται να είναι η προέλευση των Ni, Cr, Cu και Pb.



Εικόνα 69 Δείκτες εμπλουτισμού EFs ως προς το τιτάνιο, για τις συγκεντρώσεις μετάλλων σε δείγματα από μουσειακούς χώρους σε Ηράκλειο Κρήτης, Αθήνα και Ζαγόρι.

Ιδιαίτερη μνεία αξίζει να γίνει για το χρώμιο. Το εξασθενές χρώμιο, που είναι και η πλέον επικίνδυνη μορφή του (National Research Council, 1974), χρησιμοποιείται εδώ και δεκαετίες στην κατασκευή ανοξείδωτων χρωμιοχαλύβων, στην παραγωγική

διαδικασία χημικών βιομηχανιών και βυρσοδεψείων, σε προιόντα με χρωστικές ουσίες, ενώ μονάδες επιχρωμίωσης συναντώνται συχνά κοντά σε αστικά κέντρα και κατοικημένες περιοχές. Επίσης βασική πηγή εκπομπής χρωμίου αποτελούν και οι πύργοι ψύξης των εγκαταστάσεων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Το χρώμιο χρησιμοποιείται στα εργοστάσια αυτά για να αποτρέπει τη διάβρωση στους σωλήνες ψύξης και η διαρροή του χρωμίου από τους πύργους ψύξης μπορεί να αποτελέσει μία σημαντική πηγή έκθεσης σε χρώμιο(VI) στις περιοχές που γειτνιάζουν με τις εγκαταστάσεις παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (Harte κ.ά., 1991). Τέτοιες ψυκτικές διατάξεις συναντώνται και στο εργοστάσιο παραγωγής και διαχείρισης ενέργειας στην Ξυλοκαμάρα Χανίων.

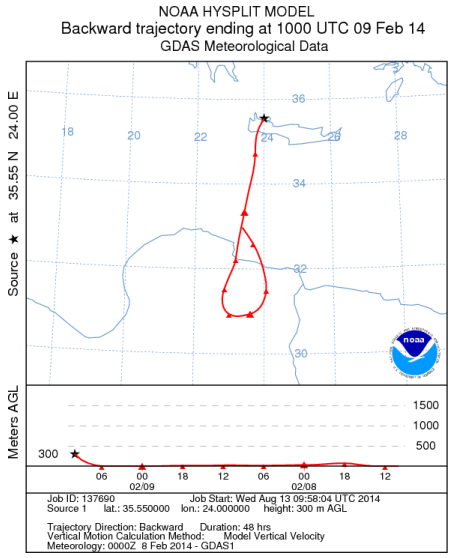
Τα όρια που θέτει η EPA για το χρώμιο στον ατμοσφαιρικό αέρα, είναι κάτω του 1,1 ng/m^3 για απομακρυσμένες περιοχές, μεταξύ των 5,2 και των 160 ng/m^3 για αστικές περιοχές και κάτω των 50 ng/m^3 για γειτνιάζοντα με πύργους ψύξης σημεία (Harte κ.ά., 1991). Οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν για το χρώμιο στους 3 μουσειακούς χώρους ήταν 230, 123 και 109 ng/m^3 για το μουσείο στο Ηράκλειο, την Αθήνα και το Ζαγόρι, αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές είναι σημαντικά υψηλές, με την τιμή του Ηρακλείου να βρίσκεται κατά πολύ πάνω από το όριο, με πιθανές αιτίες αυτού η γειτνίαση του μουσείου με οδική αρτηρία, οι χρωστικές και τα συνθετικά υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί στον διάκοσμο του μουσείου, καθώς και το εργοστάσιο παραγωγής ενέργειας του Ηρακλείου, λίγα χιλιόμετρα στα δυτικά του μουσείου. Να σημειωθεί ότι τόσο το μουσείο, όσο και το εν λόγω εργοστάσιο κείνται στο παραλιακό μέτωπο της περιοχής του Ηρακλείου. Οι μετρήσεις στην ΔΕΔΙΣΑ έδωσαν τιμές χρωμίου 117 και 533 ng/m^3 και ιδιαίτερα αυξημένες τιμές δεικτών εμπλουτισμού EF_{Cr} ίσους με 415 και 4506 για τον εσωτερικό χώρο χειροδιαλογής και το ζυγιστήριο των φορτηγών στην είσοδο της μονάδας, αντίστοιχα, στοιχείο που δηλώνει την έντονη ανθρωπογενή προέλευσή του χρωμίου στο χώρο. Η τιμή στην αίθουσα διαλογής κινείται εντός των ορίων, ενώ εκείνη στο ζυγιστήριο λόγω της συνεχούς κίνησης των βαρεώς τύπου τροχοφόρων σε μεγαλύτερο βαθμό, αλλά και της αποδόμησης των λευκοσιδηρούχων και χρωστικών ουσιών των απορριμμάτων που ρίπτονται εντός των κυττάρων του παρακείμενου ΧΥΤΑ, είναι τουλάχιστον 3 φορές υψηλότερη του προαναφερθέντος άνω ορίου. Αν και πρόκειται για μία καθαρά τοπική υπέρβαση, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη από το προσωπικό του χώρου, ώστε να λαμβάνονται κατά την

ώρα εργασίας τα κατάλληλα προστατευτικά μέτρα, σύμφωνα με τους κανόνες υγιεινής και ασφάλειας.

Όσον αφορά τις δειγματοληψίες στην πόλη των Χανίων αυτές έδωσαν μέσες τιμές συγκέντρωσης χρωμίου 369 και 1,1 ng/m^3, για την 1^η και 2^η περίοδο δειγματοληψίας, αντίστοιχα (ολική μέση τιμή 209 ng/m^3). Αν εξετάσουμε περισσότερο επισταμμένα την διακύμανση στο χρόνο των συγκεντρώσεων χρωμίου θα διαπιστώσουμε ότι μονάχα τις 6 από τις 39 ημέρες για τις οποίες αναλύθηκαν τα μέταλλα, παρουσίασε μετρήσιμη συγκέντρωση, ενώ όλες τις άλλες ημέρες η συγκέντρωσή του ήταν κάτω του ορίου ανίχνευσης. Από τις 6 αυτές ημέρες εμφανίστηκε η εξής συχνότητα: 1 ημέρα ήταν Τρίτη και 2 Τετάρτη και 1 ημέρα Σάββατο και 2 Κυριακή. Αν θεωρήσουμε σημαντική την επίδραση του εργοστασίου της ΔΕΗ, ενδεχομένως το παραπάνω στοιχείο να υποδεικνύει την περιοδική συντήρηση των ψυκτικών μηχανών της μονάδας παραγωγής ενέργειας στη θέση Ξυλοκαμάρα, σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται κάποια κανονικότητα στις εκπομπές χρωμίου από αυτές και ως εκ τούτου στις συγκεντρώσεις που μετρώνται στον αέρα. Να σημειωθεί ότι η ευθεία απόσταση του σημείου δειγματοληψίας από τον ηλεκτροπαραγωγικό σταθμό της ΔΕΗ είναι 2200 μέτρα. Ο σταθμός βρίσκεται σε ύψος 15 μέτρων από την επιφάνεια της θάλασσας, το κτίριο της Αντιπεριφέρειας Χανίων σε υψόμετρο 35 μέτρων, ενώ μεταξύ των σημείων δεν παρεμβάλλεται κανενός είδους φυσικό εμπόδιο, με τις αέριες μάζες να κινούνται ελεύθερα από τον σταθμό προς το κτίριο δειγματοληψίας. Επίσης ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι στο σύνολο των 6 αυτών ημερών οι οπισθοπορείες έδωσαν την ίδια μορφή, με την αέρια μάζα να κινείται σε χαμηλό ύψος από το έδαφος (συχνά κάτω των 500 μέτρων), και να περνάει πάνω από την περιοχή της Ξυλοκαμάρας κινούμενη από νότια - νοτιοδυτική διεύθυνση προς το σημείο δειγματοληψίας. Να επισημανθεί ότι οι νότιοι – νοτιοδυτικοί άνεμοι στην περιοχή της δυτικής Κρήτης εμφανίζονται με μικρή συχνότητα, ενώ για τις ημέρες της παρούσας δειγματοληψίας, οι Ν – ΝΔ άνεμοι εμφανίστηκαν σε ποσοστό της τάξης του 10 % περίπου, ποσοστό ανάλογο με εκείνο που έχει αναφερθεί σε αναλυση που προηγήθηκε για τις οπισθοτροχιές που προσεγγίζουν τον σταθμό Ακρωτηρίου (βλ. Πίνακα 11).

Στις 5 από τις 6 αυτές ημέρες καταγράφηκαν τιμές χρωμίου μεταξύ 2 και 21,5 ng/m^3. Εντύπωση ωστόσο προκαλεί η τιμή συγκέντρωσης του χρωμίου την 8^η προς 9^η

Φεβρουαρίου 2014 (ημέρα Σάββατο), που προσεγγίζει τα 8.1 μg/m^3, τιμή κατά 3 τάξεις μεγέθους υψηλότερη των μέσων τιμών χρωμίου. Την ημέρα αυτή η οπισθοτροχιά έδωσε την μορφή που περιγράφηκε παραπάνω, με το ύψος τροχιάς σχεδόν επιφανειακό, όπως φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί.



Εικόνα 70 Οπισθοτροχιά διήμερης καταγραφής, στα 300 μέτρα υψόμετρο για την 9η Φεβρουαρίου 2014.

Η ορυκτογενής προέλευση του μετάλλου αποκλείεται ως πιθανότητα, καθώς α) η τιμή συγκέντρωσης PM_{10} για την 8η Φεβρουαρίου είναι 26,3 μg/m^3, τιμή εξαιρετικά χαμηλή για να περιέχει αφρικανική σκόνη και β) το ύψος κίνησης της αέριας μάζας κινούμενης προς την Κρήτη είναι τέτοιο που δεν επιτρέπει την παραμονή τέτοιων συγκεντρώσεων μετάλλου στη σκόνη που τελικά φθάνει στην δυτική Κρήτη. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι 4 μέρες μετά, την 12η Φεβρουαρίου, ξανά η οπισθοπορεία έδωσε νότια προέλευση των αερίων μαζών, χωρίς ωστόσο αυτή τη φορά να ανιχνευθεί χρώμιο.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει ένα ακόμα γεγονός. Βλέπουμε ότι, όχι μόνο η τιμή του χρωμίου είναι εξαιρετικά υψηλή στην περιοχή των Χανίων, συγκρίσιμη με εκείνη του ζυγιστηρίου της ΔΕΔΙΣΑ, αλλά επιπλέον η τάση διακύμανσής της είναι ακριβώς η αντίθετη σε σχέση με την συνολική τάση των μετάλλων, που παρουσιάζουν τριπλάσια τιμή συγκέντρωσης την δεύτερη περίοδο με σχέση με την πρώτη. Επομένως, πέρα από το γεγονός ότι σε ένα αστικό κέντρο όπως είναι αναμενόμενο οι πηγές προέλευσης μετάλλων, όπως είναι το χρώμιο, είναι πολλές και ποικίλλες, εν τούτοις στην

περίπτωση της πόλης των Χανίων διαφάινεται ότι το μεγαλύτερο μέρος αυτής της συνεισφοράς σε χρώμιο, προέρχεται από μία κύρια πηγή, τέτοια που δεν υφίσταται πλησίον άλλων δειγματοληπτικών σημείων, όπως αυτά που εξετάστηκαν επιπρόσθετα στην παρούσα εργασία.

Η υψηλή αυτή συγκέντρωση του συνόλου των μετάλλων την $2^{η}$ περίοδο, εμφανίζεται ακόμα πιο εντυπωσιακή αν αναλογιστεί κανείς ότι το 53,5 % της ολίκης αιωρούμενης μάζας του κλάσματος PM_{10} για αυτήν την περίοδο αποτελούν τα μέταλλα, καθώς επίσης ότι με εξαίρεση μία περίπτωση, δεν εμφανίστηκαν φαινόμενα μεταφοράς αφρικανικού κονιορτού, που πιθανώς να εξηγούσε την μεγάλη αυτή συγκέντωση μετάλλων. Εξάλλου, ακόμα και την ημέρα του έντονου φαινομένου μεταφοράς σκόνης από την Αφρική (Σάββατο, 5 Απριλίου 2014), η αναλογία μετάλλων προς συγκέντρωση PM_{10} δε ξεπέρασε το 0,56, με τη συγκέντρωση του χρωμίου σε μη ανιχνέυσιμα επίπεδα, ενώ σε σχετική ανάλυση που έγινε, δεν εμφανίζεται καμία συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης αερολυμάτων και της συγκέντρωσης μετάλλων, συσχέτιση που αν υπήρχε θα υποδείκνυε την φυσική ορυκτολογική προέλευση των μετάλλων αυτών. Οι δείκτες εμπλουτισμού για την $2^{η}$ αυτή περίοδο δείχνουν μια τάση αυξημένης ανθρωπογενούς προέλευσης για συγκεκριμένα μέταλλα, όπως είναι ο ψευδάργυρος, το αργίλιο, ενδεχομένως και το βάριο, και για την αιτιολόγηση της αύξησης αυτής θα πρέπει να αναζητηθούν άλλες ανθρωπογενείς πηγές, απροσδιόριστες για την ώρα.

Συμπερασματικά μπορούμε να πούμε ότι φαίνεται να υπάρχουν ανθρωπογενείς πηγές στην εξεταζομενη περιοχή, τουλάχιστον δύο διαφορετικές μεταξύ τους, που η μία παράγει ορισμένες συγκεκριμένες ημέρες, αποκλειστικά υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου, ενώ η άλλη πηγή παράγει κατά περιόδους κάποιων ημερών, σημαντικές ποσότητες διαφόρων μετάλλων, κυρίως Na, K, Al, Ba, Zn και ενίοτε Ca, μέταλλα που στο σύνολό τους εμφανίζουν τιμές EFs πάνω ή πολύ κοντά σε σχέση με την οριακή τιμή 100. Δίχως να αποκλείεται η μερική συνεισφορά της θάλασσας (για το Na και το K) και διαφόρων κατασκευαστικών έργων (για το Ca και το Al), μία πρόσθετη ανθρωπογενής πηγή είναι απαραίτητο να υποτεθεί ότι υπάρχει, η οποία μάλιστα καλύπτει ένα μεγάλο γεωγραφικό εύρος, δίχως να αποκλείεται η πιθανότητα κάποια από αυτά τα μέταλλα να προέρχονται από μεταφορά από άλλες περιοχές. Περαιτέρω

μετρήσεις στην περιοχή θα δώσουν περισσότερα στοιχεία για την κατανόηση της διακύμανσης των συγκεντρώσεων των μετάλλων και των πηγών παραγωγής αυτών.

Ενδεχομένως αυτός να είναι και ο λόγος που κάποια από τα μέταλλα αυτά εμφανίζονται με υψηλούς EFs τόσο στις μετρήσεις των μουσείων, όσο και σε εκείνους της ΔΕΔΙΣΑ. Στα μουσεία, τα στοιχεία Na, Zn και Ca (στην περίπτωση του Ζαγορίου και το κάλιο) παρουσιάζουν υψηλές τιμές δεικτών εμπλουτισμού EFs, ενώ και στις δειγματοληψίες των δύο σημειων της ΔΕΔΙΣΑ, αυξημένες είναι οι τιμές των EFs για το νάτριο και το ασβέστιο. Επιπλέον για την περίπτωση της ΔΕΔΙΣΑ, όπου οι δύο δειγματοληψίες έλαβαν χώρα με διαφορά 6 μηνών η μία από την άλλη, η πλήρης απουσία των Cu, Zn, Al και K, στην μέτρηση του ζυγιστηρίου, σε αντίθεση με την ύπαρξη μετρούμενων συγκεντρώσεων αυτών των μετάλλων στη μέτρηση της χειροδιαλογής, καθώς και η υψηλή τιμή των EFs για τον χαλκό και τον ψευδάργυρο, συμφωνούν με την παραπάνω υπόθεση για την ύπαρξη απροσδιόριστης ανθρωπογενούς πηγής, καθώς αν υπήρχε ένα σταθερό βιογενές υπόβαθρο συγκεντρώσεων εξαιτίας των φυσικών πετρωμάτων, της θάλασσας ή ακόμα και των απορριμμάτων ή των τροχοφόρων που επίσης μπορούμε να πούμε εμφανίζουν μια κάποια σταθερότητα παρουσίας στο χώρο, θα ανιχνεύονταν και στις δύο δειγματοληψίες.

Η πρόσθετη ανθρωπογενής πηγή που αναφέρθηκε, θα μπορούσε για παράδειγμα να σχετίζεται με τις γεωργικές πρακτικές (χρήση λιπασμάτων και ζιζανιοκτόνων), οι οποίες σε όλη την έκταση της χώρας εφαρμόζονται με παρόμοιο τρόπο, χωρίς σημαντικές εξαιρέσεις και έτσι θα μπορούσε να αιτιολογηθεί το μεγάλο χωρικό εύρος των παρατηρήσεων. Για την επιβεβαίωση των παραπάνω θα ήταν σημαντικό να υπάρξουν στο μέλλον επισταμένες μετρήσεις και χημικές αναλύσεις.

Αξίζει τέλος να αναφερθεί ότι, αξιόλογες ποσότητες επιπλέον μετάλλων βρέθηκαν σε δείγματα που αναλύθηκαν, με συλλεχθείσα σκόνη από την βόρεια Αφρική (για περισσότερα στοιχεία σχετικά με την μέτρηση αυτή, βλ. κεφάλαιο 6.4.3). Το γεγονός αυτό ίσως δηλώνει την μεταφορά σημαντικών ποσοτήτων μετάλλων, πολλά από τα οποία δεν ανιχνεύονται και δεν μετρώνται συνήθως στην περιοχή της ανατολικής Μεσογείου, από άλλες περιοχές μέσω της διασυνοριακής μεταφοράς σκόνης. Πιο συγκεκριμένα, ποσότητες βορίου (B), υττρίου (Y), βαρίου (Ba) (για το οποίο έγινε ήδη

λόγος) και αντιμονίου (Sb) μετρήθηκαν τόσο σε υγρά, όσο και σε ξηρό δείγμα. Οι μέσες συγκεντρώσεις των υττρίου (Y), βαρίου (Ba) και αντιμονίου (Sb) ήταν 23,1, 344 και 8,3 μg/L για τα υγρά δείγματα και 1,3, 175,3 και 7,2 μg/L για το ξηρό δείγμα. Η συγκέντρωση του βορίου ήταν μεγαλύτερη των 2000 μg/L για το σύνολο των δειγμάτων, ενώ αποκλειστικά στα υγρά δείγματα μετρήθηκαν ποσότητες ουρανίου (U) ίση με 1,62, υδραργύρου (Hg) 1,1 και στροντίου (Sr) 276 μg/L. Πρόκειται για μέταλλα ιδιαίτερα σημαντικά και ενίοτε επικίνδυνα για τον ανθρώπινο πληθυσμό, κι επομένως θα πρέπει μελλοντικά να αναζητηθούν οι πηγές εκπομπής αυτών και ο περιορισμός των εκπομπών τους. Θα πρέπει να διερευνηθεί εάν αυτά τα μέταλλα παράγονται σε χώρες της αφρικανικής ηπείρου και μεταφέρονται προς την ανατολική Μεσόγειο μέσω των μετεωρολογικών φαινομένων ή βρίσκονται διαλυτοποιημένα στα υγροσταγονίδια της ατμόσφαιρας, στην οποία έχουν καταλήξει από άλλες πηγές και περιοχές. Αναλύσεις σε δείγματα βροχής στην περιοχή μελέτης, για ημέρες όπου οι αέριες μάζες προέρχονται από διάφορες κατευθύνσεις, και όχι αποκλειστικά από την περιοχή της Αφρικής, θα δώσει ενδιαφέροντα αποτελέσματα. Τέλος, να σημειωθεί ότι γενικά, ο μέσος όρος των συγκεντρώσεων των μετάλλων στα υγρά δείγματα ήταν μεγαλύτερος από 1,2 έως 17,7 φορές των αντίστοιχων συγκεντρώσεων στην μάζα της ξηρής σκόνης του αέρα.

5.4.3.2 Ανάλυση ιόντων

Για την εκτίμηση του ιοντικού φορτίου (κατιόντων και ανιόντων) στην συλλεχθείσα αιωρούμενη σωματιδιακή σκόνη, έγινε ανάλυση σε 98 δείγματα από την δειγματοληψία στην Πλατεία Δικαστηρίων στην πόλη των Χανίων. Από την εργαστηριακή ανάλυση των δειγμάτων, δεν βρέθηκε ιδιαίτερη διακύμανση στις τιμές των ιόντων που μετρήθηκαν την πρώτη, σε σχέση με την δεύτερη περίοδο δειγματοληψίας. Τα ευρύματα εμφανίζονται στον Πίνακα 23.

Πίνακας 23 Μέσος όρος συγκεντρώσεων ανιόντων και κατιόντων (σε μg/m^3) στην πόλη των Χανίων την περίοδο 28/01/2014 – 16/05/2014 και τις υποπεριόδους 28/01/2014 – 21/03/2014 (1^η) και 23/03/2014 – 16/05/2014 (2^η).

Ανιόντα	Χλωριόντα	Βρωμιόντα	Νιτρικά	Φωσφορικά	Θειικά	Οξαλικά	Σύνολο
Συνολικά	1,89	0,00	2,19	0,09	2,92	0,30	**7,39**
1^η περίοδος	1,82	0,00	2,28	0,01	2,78	0,35	**7,24**

$2^{η}$ περίοδος	1,96	0,00	2,09	0,19	3,09	0,26	**7,57**
Συγκεντρώσεις ιόντων σε μg/m^3							
Κατιόντα	**Νατρίου**	**Αμμωνίου**	**Καλίου**	**Μαγνησίου**	**Ασβεστίου**		**Σύνολο**
Συνολικά	1,67	0,46	0,49	0,24	1,29		**4,15**
$1^{η}$ περίοδος	1,24	0,58	0,65	0,20	1,07		**3,74**
$2^{η}$ περίοδος	2,15	0,33	0,31	0,29	1,54		**4,61**

Πιο αναλυτικά, οι υψηλότερες μέσες συγκεντρώσεις ανιόντων που καταγράφηκαν αφορούν τα θειικά ιόντα, τα νιτρικά ιόντα και τα ιόντα χλωρίου, με συγκεντρώσεις ίσες προς 2,92, 2,19 και 1,89 μg/m^3, αντίστοιχα, ενώ από τα μετρηθέντα κατιόντα υψηλές συγκεντρώσεις εμφάνισαν τα ιόντα νατρίου με μέση συγκέντρωση 1,67 μg/m^3 και τα ιόντα ασβεστίου με τιμή συγκνέτρωσης ίση προς 1,29 μg/m^3. Η μη έλλειψη χλωριόντων σε σχέση με τα ιόντα νατρίου δείχνει την έντονη συνεισφορά της θάλασσας, η οποία απέχει από το κτίριο της αντιπεριφέρειας Χανίων περίπου 700 μέτρα και την οδό Ηρώων Πολυτεχνείου εν είδει αεροσήραγγας, να οδηγεί απ' ευθείας τις θαλάσσιες αέριες μάζες βόρειας προέλευσης στην περιοχή δειγματοληψίας. Η περίσσεια νατρίου στο ισοζύγιο νατρίου-χλωρίου δείχνει ότι μέρος αυτού οφείλεται σε σημαντικό βαθμό σε ορυκτολογική προέλευση (σκόνη του φλοιού της Γης).

Ως προς την διαφοροποίση μεταξύ των δύο υποπεριόδων, αυτή είναι μικρή, με τις τιμές πάντως τόσο των ανιόντων όσο και των κατιόντων να εμφανίζοναι αυξημένες κατά τη διάρκεια της $2^{ης}$ από αυτές. Συγκεκριμένα, η μέση τιμή του συνόλου των 6 ανιόντων που μετρήθηκαν από 7,24 μg/m^3 την $1^{η}$ περιόδο, ανεβαίνει στα 7,57 μg/m^3 την $2^{η}$ περίοδο μετρήσεων. Η διαφοροποίηση είναι μεγαλύτερη όσον αφορά τα 5 μετρούμενα κατιόντα με την τιμή την $1^{η}$ περίοδο στα 3,74 μg/m^3, ενώ την $2^{η}$ περίοδο στα 4,61 μg/m^3, καταγράφωντας μια μέση αύξηση κατά 23 % περίπου, με την αύξηση αυτή να οφείλεται κύρια στα ιόντα νατρίου και ασβεστίου.

5.4.3.3 Ανάλυση οργανικού και στοιχειακού άνθρακα

Στην συνέχεια επιχειρήθηκε η εκτίμηση του επιπέδου οργανικού και στοιχειακού άνθρακα στην πόλη των Χανίων μέσω της ανάλυσης συγκεκριμένου αριθμού δειγμάτων, από την δειγματοληψία στην Πλατεία Δικαστηρίων, στα Χανιά. Για την $1^{η}$ χειμερινή υποπερίοδο αναλύθηκαν 19 επιλεγμένα δείγματα, με σκοπό την εκτίμηση

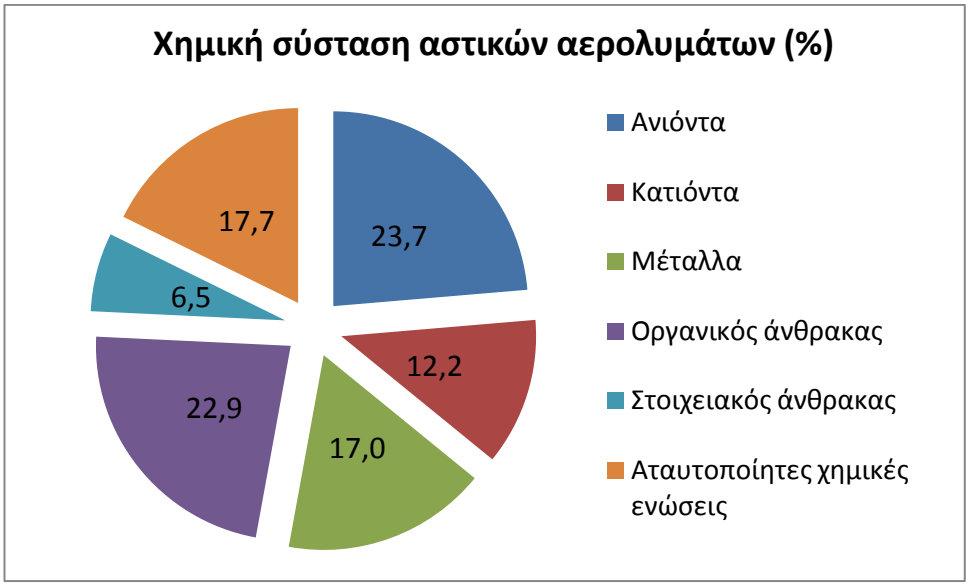
των συγκεντρώσεων του οργανικού και στοιχειακού κλάσματος άνθρακα. Τα δείγματα κάλυψαν περιόδους με φαινόμενα βροχόπτωσης και μη. Τα 11 από τα δείγματα αυτά αποτέλεσαν σειρά συνεχών μετρήσεων στο διάστημα μεταξύ 17 – 28 / 02 / 2014.

Η μέση τιμή συγκέντρωσης και η τυπική διακύμανση για το σύνολο της περιόδου ήταν για τον OC και τον EC ίση με 7,0 ± 2,9 και 2,0 ± 1,1 μg/m^3, αντίστοιχα. Για το διάστημα των συνεχών μετρήσεων, κατά τη διάρκεια του οποίου παρατηρήθηκαν φαινόμενα υγρής κατακρήμνισης στις 3 από τις 11 ημέρες, υπήρξε αρνητική συσχέτιση μεταξύ των τιμών του άνθρακα και του ύψους βροχής (τιμές Pearson για OC = - 0,68 και για EC = - 0,61). για το συνολικό διάστημα παρατηρήθηκε μερική συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων OC και EC (Pearson = 0,60), που σχετίζεται με τις κοινές πηγές εκπομπής των κλασμάτων αυτών (καυστήρες κεντρικής θέρμανσης, τροχοφόρα κτλ.).

Η αναλογία οργανικού προς στοιχειακό άνθρακα κυμάνθηκε μεταξύ 0,99 και 4,80, με μέση τιμή στα 3,7. Η ελάχιστη τιμή παρατηρήθηκε στις 26 Φεβρουαρίου 2014, μετά από ένα τριήμερο ασθενών βροχοπτώσεων, το μεγαλύτερο συνεχές χρονικό διάστημα με υγρές κατακρημνίσεις, για την εξεταζόμενη για τον άνθρακα περίοδο. Την ημέρα αυτή η συγκέντρωση του στοιχειακού άνθρακα ήταν ιδιαίτερα αυξημένη με τιμή συγκέντρωσης στα 5,2 μg/m^3, μοναδική περίπτωση στην περίοδο μετρήσεων του άνθρακα που παρατηρήθηκε συγκέντρωση στοιχειακού άνθρακα οριακά υψηλότερη της αντίστοιχης ημερήσιας τιμής οργανικού άνθρακα. Πάντως η μέση τιμή αναλογίας OC / EC στα 3,7 δηλώνει τον δευτερογενή σχηματισμό του οργανικού άνθρακα (Tsitouridou, 2004) και επομένως θα πρέπει να θεωρηθεί δεδομένη η μεταφορά ποσοτήτων άνθρακα και από άλλες περιοχές. Αυτό, όπως άλλωστε είδαμε και στην ανάλυση του άνθρακα για τα δείγματα στον σταθμό υποβάθρου, συνάγεται και από το γεγονός της εύρεσης δευτερογενώς σχηματιζόμενου οργανικού άνθρακα στην περιοχή του Ακρωτηρίου. Ωστόσο οι σχεδόν διπλάσιες συγκεντρώσεις που παρουσιάζει εντός της πόλης των Χανίων, τόσο ο στοιχειακός, όσο και ο οργανικός άνθρακας, δηλώνουν ότι ένα μεγάλο μέρος αυτών παράγεται από πηγές εντός της πόλης.

5.4.4 Εκατοστιαία χημική σύσταση μάζας αστικών αερολυμάτων

Ακολούθως, πραγματοποιήθηκε ο υπολογισμός της εκατοστιαίας χημικής σύστασης της μάζας των αιωρούμενων σωματιδίων για το χρονικό διάστημα 28/01/2014 – 21/03/2014, περίοδος για την οποία υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις των βασικών χημικών ομάδων (mass closure). Την περίοδο 28/01/2014 – 21/03/2014, η μέση τιμή του κλάσματος των αιωρούμενων σωματιδίων PM_{10} υπολογίστηκε ίση προς 30,6 ± 7,0 μg/m^3. Η ανάλυση έδωσε την κατανομή συγκεντρώσεων χημικών ειδών (%) που εμφανίζεται στο επόμενο διάγραμμα της Εικόνας 71.



Εικόνα 71 Εκατοστιαία (%) χημική σύσταση αστικών αερολυμάτων (πόλη Χανίων Κρήτης) για την περίοδο 28/01/2014 – 21/03/2014, κατά την οποία μετρήθηκε μέση τιμή αιωρούμενων σωματιδίων PM_{10} ίσης προς 30,6 ± 7,0 μg/m^3.

Όπως μπορούμε να δούμε σημαντικό ποσοστό της μάζας των αιωρούμενων σωματιδίων στην πόλη των Χανίων αποτελούν τα ιόντα, με κυρίαρχα τα κατιόντα, με ένα ποσοστό που υπερβαίνει το 1/3 του συνόλου της μάζας (35,9 %). Ακολουθούν ο οργανικός άνθρακας με ποσοστό συμμετοχής 22,9 % και τα μέταλλα με ποσοστό 17,0 %, αμφότερα σαν αποτέλεσμα της επίδρασης των αστικών πηγών εκπομπής σωματιδίων (καύσεις ορυκτών καυσίμων, ατελείς καύσεις, βιοτεχνική παραγωγή, κυκλοφοριακή κίνηση, παραγωγή ενέργειας κτλ.). Μικρότερη συμμετοχή έχει στην συνολική μάζα ο στοιχειακός άνθρακας με ποσοστό 6,5 %, ενώ ένα σημαντικό μέρος

αυτής (17,7 %) μένει αταυτοποίητο με τις χρησιμοποιηθέντες αναλυτικές χημικές τεχνικές. Μεγάλο πάντως μέρος αυτού αποτελεί το νερό της ατμόσφαιρας υπό μορφή υγρασίας η οποία απορροφάται από το φίλτρο κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας ή βρίσκεται ενσωματωμένο στα συλλεχθέντα αιωρούμενα σωματίδια.

6ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ – ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΕΡΟΜΕΤΑΦΕΡΟΜΕΝΗΣ ΣΚΟΝΗΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΦΡΙΚΗ, ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΤΗΣ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗΣ ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ

6.1 Εισαγωγή

Το φαινόμενο μεταφοράς σκόνης από την Αφρική προς την ανατολική Μεσόγειο δεν είναι ούτε σπάνιο, ούτε τωρινό. Υπάρχουν παλιές αναφορές συγγραφέων, καθώς και ερασιτεχνών «μετεωρολόγων» του προπερασμένου 19ου αιώνα, που όχι σπάνια αναφέρουν τέτοια φαινόμενα μεταφοράς κονιορτού.

*«Ο χειμώνας 1892 υπήρξε γενικά γλυκύς. Την 24-25 Φεβρουαρίου άρχισαν να πνέουν ελαφροί νότιοι άνεμοι. Την 2η πρωινή ώρα της 26ης (*11 Μαρτίου 1892*) οι άνεμοι στα Χανιά έπνευσαν ξαφνικά με δύναμη ισχυρής θύελλας που κράτησε λίγα μόνο λεπτά. Πυκνό νέφος κάλυψε την πόλη, φοβερό βουητό έδινε την αίσθηση σεισμού, όσοι δεν έσπευσαν σε καταφύγια παρασύρονταν από τον άνεμο. Πλείστα κουφώματα και καμινάδες παρασύρθηκαν, τζάμια έσπασαν, ο ξύλινος τρούλος ενός μιναρέ έπεσε, σήμαιναν μόνες τους οι καμπάνες του ναού των Αγίων Αναργύρων, ανατράπηκαν οι λέμβοι στο λιμάνι και μάλιστα μερικές ήταν γεμάτες με βαρέλια με λάδι, βαρειά αντικείμενα παρασύρθηκαν και έπεσαν στους δρόμους. Στην γύρω πεδινή περιοχή σοβαρές ζημίες στα περιβόλια και τους ελαιώνες, ο αριθμός μάλιστα των ελαιοδένδρων μειώθηκε σημαντικά κατά τόπους. Σχεδόν το ίδιο παρατηρήθηκε τον επόμενο μήνα. Προφανώς η θύελλα έπληξε ολόκληρο το νησί.»*

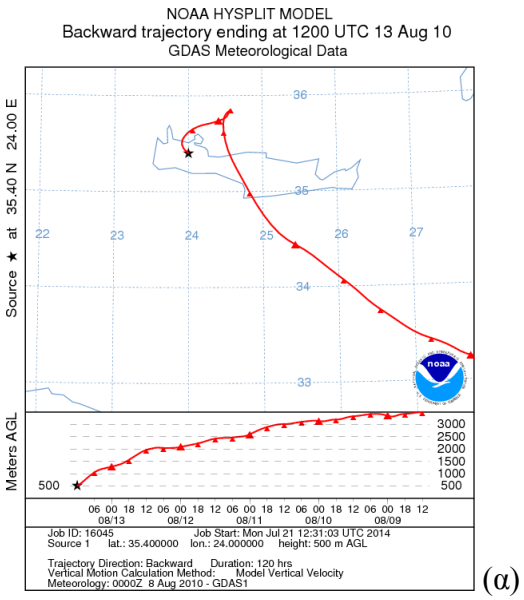
(Μ. Γ. Παρλαμάς, Κρητικά Χρονικά, 1949 σ. 342).

Αλλά και πιο πρόσφατα γεγονότα όπως αυτά της 18ης – 19ης Απριλίου 1991 ή της 5ης Απριλίου 1994, είναι χαρακτηριστικά παραδείγματα της έντονης κατά περιπτώσεις μεταφοράς νέφους κονιορτού σε όλο το νησί και πρόκλησης ζημιών στις πόλεις και στην ύπαιθρο, με μείωση της ορατότητας και με ταχύτητες ανέμου που ξεπερνούν πολλές φορές τα 100 χιλ./ώρα (http://creteweather.blogspot.gr/).

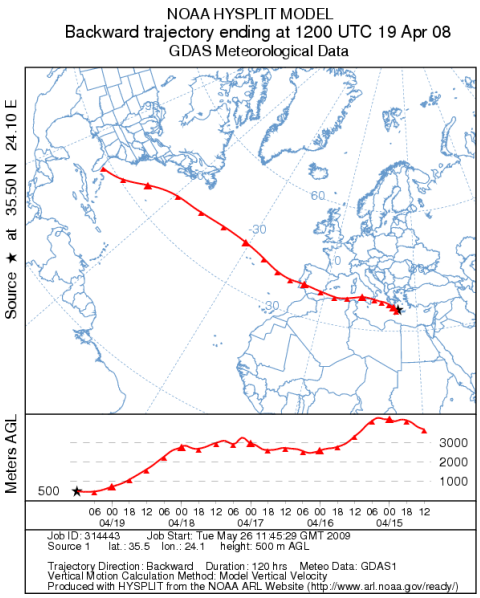
Πριν προχωρήσουμε στην ανάλυση των οπισθοπορειών και της γενικότερης επίδρασης που προκαλούν οι αέριες μάζες οι προερχόμενες από την Αφρικανική ήπειρο, θεωρήθηκε σκόπιμο να παρουσιαστούν δεδομένα που αφορούν συνολικά της προέλευση των αερίων μαζών που προσεγγίζουν την Κρήτη. Με αφετηρία αυτήν την ανάλυση θα ακολουθήσει ως συνέχεια, η επισταμένη προσέγγιση πάνω στην αερομεταφερόμενη αφρικανική σκόνη, που όπως θα φανεί, συμβάλλει σε σημαντικό βαθμό στην ποσότητα και χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα της ανατολικής Μεσογείου.

6.2 Στατιστική επεξεργασία δεδομένων διεύθυνσης ανέμου στον σταθμό Ακρωτηρίου για τα έτη 2008 και 2010

Πραγματοποιήθηκε στατιστική ανάλυση των δεδομένων συγκέντρωσης μάζας αιωρούμενων σωματιδίων, με συσχέτιση της προέλευσης των αερίων μαζών, για την περιοχή του Ακρωτηρίου, για τα έτη 2008 και 2010, για τα οποία υπάρχει ποσοστιαία το μεγαλύτερο μέρος των δεδομένων και κατά τα οποία έτη μετρήθηκε η ίδια παράμετρος (PM_{10}). Συνολικά αξίζει να παρατηρήσει κανείς ότι η αέρια μάζα που φθάνει στην περιοχή της ανατολικής Μεσογείου, μπορεί να προέρχεται είτε από την ίδια την περιοχή, είτε από μια πολύ πιο μακρυνή, όπως φαίνεται στις παρακάτω χαρακτηριστικές οπισθοπορείες που ακολουθούν (Εικόνα 72).



(α)



(β)

Εικόνα 72 Οπισθοπορείες που (α) κινούνται επί 5 ημέρες, πριν την προσέγγισή τους στην Κρήτη, στην ευρύτερη περιοχή του νησιού και (β) προέρχονται από την περιοχή της Καραϊβικής.

Παρατηρήθηκε κατ' αρχήν μια αξιοσημείωτη σταθερότητα στις μέσες τιμές των δύο ετών. Η μέση τιμή για το έτος 2008 βρέθηκε 38,3 (±24,7) μg/m^3, ενώ η αντίστοιχη για το 2010 ήταν 39,3 (±27,8) μg/m^3. Και οι διάμεσος τιμές είναι στατιστικά κοντά και ίσες με 31,1 και 32,2 μg/m^3, αντίστοιχα. Σχετικά με τις ακραίες, μέγιστες και ελάχιστες, τιμές των δύο περιόδων, παρατηρήθηκε ότι, ενώ οι ελάχιστες σχεδόν ταυτίζονται (11,0 και 11,4 μg/m^3 για το 2008 και το 2010, αντίστοιχα), οι μέγιστες παρατηρούμενες τιμές διαφέρουν σημαντικά (164,6 και 297,9 μg/m^3, αντίστοιχα).

Συνολικά παρατηρήθηκε ότι, κατά τον μήνα Φεβρουάριο του 2010, και πιο συγκεκριμένα κατά τη διάρκεια του 2^{ου} δεκαημέρου (10-20/02/2010), καταγράφηκαν κάποια εξαιρετικά έντονα φαινόμενα μεταφοράς σκόνης από την βόρεια παραθαλάσσια ζώνη της Αφρικής (χώρες Λιβύη, Τυνησία και Αλγερία) προς την περιοχή της ανατολικής Μεσογείου. Οι μέσες ημερήσιες τιμές για την 10^η, 18^η και 20^η Φεβρουαρίου 2010 βρέθηκαν ίσες με 297,9, 162,5 και 194,9 μg/m^3, αντίστοιχα, ενώ οι μέγιστες μέσες ωριαίες τιμές συγκέντρωσης αιωρούμενων σωματιδίων PM_{10} για την 10^η και την 20^η του μήνα μετρήθηκαν ίσες προς 1039,5 και 390,3 μg/m^3. Αυτή είναι η κύρια αιτία της εμφάνισης πολύ μεγαλύτερης μέγιστης τιμής το 2010 σε σχέση με εκείνη του 2008.

Επίσης παρατηρήθηκε ότι, κατά προσέγγιση, οι τιμές συγκέντρωσης κυμαίνονται σε επίπεδα κάτω των 35 μg/m^3 σε ποσοστό 60 %, μεταξύ 35 και 50 μg/m^3, κατά 20 %, ενώ το υπόλοιπο 20 % παρουσιάζει τιμές μεγαλύτερες του ημερήσιου θεσμοθετημένου ορίου των 50 μg/m^3 (35 υπερβάσεις / ημερολογιακό έτος). Πιο συγκεκριμένα 67 ημέρες (από τις 362 που μετρήθηκαν) το 2008 και 74 μέρες (από τις συνολικά 350) του 2010, παρουσίασαν υψηλότερες του ορίου μέσες ημερήσιες τιμές. Πολύ περισσότερες, περίπου διπλάσιες, και για τις δύο χρονιές, από το όριο των 35 ημερών και με μία μικρή τάση αύξησης των ημερών με συγκέντρωση σωματιδίων πάνω από τα 50 μg/m^3, που όμως θα πρέπει να διερευνηθεί περαιτέρω με πολύχρονες σχετικές μετρήσεις.

Ωστόσο όπως θα δειχτεί στην ανάλυση που ακολουθεί, πολλές από τις υπερβάσεις αυτές, οφείλονται αποκλειστικά ή εν μέρει στο φαινόμενο μεταφοράς σκόνης από την ερημοποιημένη ζώνη της βορείου Αφρικής. Για τον λόγο αυτό θα πρέπει ενδεχομένως να ληφθεί μέριμνα στις σχετικές Κοινοτικές Οδηγίες και Νομοθεσία, προκειμένου να λαμβάνονται υπόψη στις σχετικές υποχρεώσεις συμμόρφωσης κάθε χώρας, οι σχετικές ειδικές φυσικές και κλιματικές συνθήκες που επικρατούν στην περιοχή ή ενδεχομένως θα πρέπει η τιμή συγκέντρωσης να συσχετιστεί με την χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων. Πράγματι η χημική σύσταση δε θα μας δώσει μονάχα μια εικόνα της επικινδυνότητας μιας αιωρούμενης σωματιδιακής μάζας, αλλά θα μας επιτρέψει να ανιχνεύσουμε με ικανοποιητική ακρίβεια, μέσω διαγνωστικών λόγων και αναλύσεων, τις πηγές προέλευσης της μάζας αυτής. Μία πρώτη προσπάθεια προς τον σκοπό αυτό, είναι η Κοινοτική Οδηγία 2008/50/ΕΚ για την ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα, που λαμβάνει υπόψη της τη συμβολή φυσικών πηγών στα μετρούμενα επίπεδα αιωρούμενων σωματιδίων.

Στη συνέχεια έγινε προσπάθεια να συσχετιστούν οι τιμές συγκέντρωσης των ετών αυτών, με τη διεύθυνση του ανέμου και την προέλευση της αέριας μάζας που φθάνει στην περιοχή Ακρωτηρίου, στην ανατολική Μεσόγειο. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης αυτής παρουσιάζονται συνοπτικά στους Πίνακες 24 και 25.

Πίνακας 24 Στατιστική ανάλυση για την διετία των ετών 2008 και 2010 της διεύθυνσης του ανέμου και της συγκέντρωσης αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης, για τις περιπτώσεις που η τελευταία είναι πάνω από 35, πάνω από 50 ή μεταξύ των 35 και 50 μg/m^3.

2008 και 2010			
Διεύθυνση ανέμου	Πλήθος ημερών για C_{PM10} > 35μg/m^3	Πλήθος ημερών για C_{PM10} > 50μg/m^3	Πλήθος ημερών για 50μg/m^3> C_{PM10} > 35μg/m^3
Βόρειοι (Β)	80 (52,6)*	34 (67,1)	46 (41,9)
Βορειοανατολικοί (ΒΑ)	64 (57,3)	31 (75,0)	33 (40,7)
Ανατολικοί (Α)	5 (51,3)	2 (70,5)	3 (38,6)
Νοτιοανατολικοί (ΝΑ)	8 (51,1)	4 (62,0)	4 (40,1)
Νότιοι (Ν)	30 (88,4)	22 (105,6)	8 (40,9)
Νοτιοδυτικοί (ΝΔ)	30 (72,3)	18 (92,4)	12 (42,1)
Δυτικοί (Δ)	38 (53,0)	18 (67,1)	20 (40,3)
Βορειοδυτικοί (ΒΔ)	40 (51,6)	12 (74,3)	28 (41,8)
ΣΥΝΟΛΟ (712)	**295 (59,1)**	**141 (78,6)**	**154 (41,3)**

* Στην παρένθεση η αντίστοιχη συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων.

Η ανάλυση των δύο ετών, έδειξε μια επαναλαμβανόμενη κατάσταση, όσον αφορά διάφορες παρατηρήσεις. Ερευνήθηκαν, κατ' αρχήν, κατά πόσο οι συγκεντρώσεις ξεπερνούν τις οριακές τιμές των 35 και 50 μg/m^3. Το βασικό εύρημα συνίσταται στο ότι το ποσοστό των μέσων ημερήσιων τιμών συγκέντρωσης που ξεπερνούν τα 50 μg/m^3, είναι κατά προσέγγιση ίσο προς το αντίστοιχο για τιμές συγκέντρωσης μεταξύ 35 και 50 μg/m^3, όπως φαίνεται στους σχετικούς Πίνακες 24 και 25. Έτσι συνολικά για τις 712 ημερήσιες τιμές των δύο εξεταζόμενων ετών (2008 και 2010), οι 141 (ποσοστό 19,8 %) ξεπερνούν την τιμή 50, με μέση τιμή 78,6 μg/m^3, ενώ οι 154 (ποσοστό 21,6 %) είναι μεταξύ 35 και 50 μg/m^3 (μέση τιμή 41,3 μg/m^3). Προσεγγιστικά δηλαδή, στις 10 τυχαίες παρατηρήσεις συγκέντρωσης μάζας αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή Ακρωτηρίου, οι 6 είναι κάτω της τιμής 35, οι 2 μεταξύ 35 και 50 και οι υπόλοιπες 2 πάνω από τα 50 μg/m^3.

Πίνακας 25 Επιμέρους στατιστική ανάλυση για τα έτη 2008 και 2010, της διεύθυνσης του ανέμου και της συγκέντρωσης αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης, για τις περιπτώσεις που η τελευταία είναι πάνω από 35, πάνω από 50 ή μεταξύ των 35 και 50 μg/m^3.

2008 (περίοδος 21/11/2007 – 20/11/2008)			
Διεύθυνση ανέμου	Πλήθος ημερών για C_{PM10} > 35μg/m^3	Πλήθος ημερών για C_{PM10} > 50μg/m^3	Πλήθος ημερών για 50μg/m^3> C_{PM10} > 35μg/m^3
Βόρειοι (Β)	53 (52,2)	22 (67,1)	31 (41,6)

Βοριοανατολικοί (ΒΑ)	32 (56,9)	15 (74,9)	17 (41,0)
Ανατολικοί (Α)	1 (37,6)	0	1 (37,6)
Νοτιοανατολικοί (ΝΑ)	2 (51,0)	1 (62,4)	1 (39,7)
Νότιοι (Ν)	11 (89,1)	8 (107,5)	3 (39,9)
Νοτιοδυτικοί (ΝΔ)	16 (71,2)	10 (88,4)	6 (42,4)
Δυτικοί (Δ)	13 (62,6)	7 (82,7)	6 (39,3)
Βορειοδυτικοί (ΒΔ)	17 (48,5)	4 (72,5)	13 (41,1)
ΣΥΝΟΛΟ (362)	**145 (58,5)**	**67 (78,7)**	**78 (41,1)**

2010 (περίοδος 15/11/2009 – 14/11/2010)			
Διεύθυνση ανέμου	Πλήθος ημερών για C_{PM10} > 35μg/m^3	Πλήθος ημερών για C_{PM10} > 50μg/m^3	Πλήθος ημερών για 50μg/m^3> C_{PM10} > 35μg/m^3
Βόρειοι (Β)	27 (53,4)	12 (67,2)	15 (42,3)
Βοριοανατολικοί (ΒΑ)	32 (57,8)	16 (75,1)	16 (40,5)
Ανατολικοί (Α)	4 (54,8)	2 (70,5)	2 (39,0)
Νοτιοανατολικοί (ΝΑ)	6 (51,1)	3 (61,9)	3 (40,2)
Νότιοι (Ν)	19 (88,0)	14 (104,6)	5 (41,5)
Νοτιοδυτικοί (ΝΔ)	14 (73,5)	8 (97,4)	6 (41,7)
Δυτικοί (Δ)	25 (48,0)	11 (57,2)	14 (40,8)
Βορειοδυτικοί (ΒΔ)	23 (53,9)	8 (75,2)	15 (42,5)
ΣΥΝΟΛΟ (350)	**150 (59,7)**	**74 (78,5)**	**76 (41,4)**

* Στην παρένθεση η αντίστοιχη συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων.

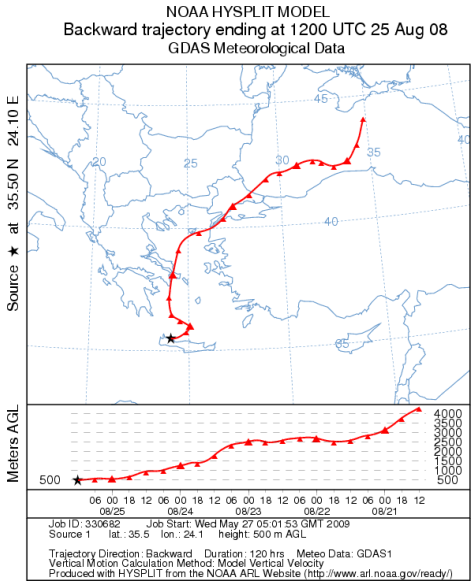
Αναλυτικότερα, το ποσοστό των τιμών πάνω από 35 μg/m^3, για το έτος 2008 είναι 40,1 % και για το έτος 2010, 42,9 % (Πίνακας 25). Η μικρή διαφοροποίηση οφείλεται στα έντονα φαινόμενα μεταφοράς σκόνης τον Φεβρουάριο του 2010 για τα οποία έγινε λόγος προηγουμένως και μάλλον δε πρόκειται για αυξανόμενη τάση συμμετοχής της αφρικανικής σκόνης στο συνολικό σωματιδιακό ισοζύγιο της περιοχής. Όπως και να ᾽χει πάντως, απαιτούνται μακροχρόνιες μετρήσεις πολλών ετών για σχετικά αξιόπιστα συμπεράσματα.

Στους Πίνακες 24 και 25 παρατηρούμε καθαρά ότι οι τιμές συγκέντρωσης επηρεάζονται καθοριστικά από την οπισθοπορεία και προέλευση της αέριας μάζας που

φθάνει στην περιοχή. Έτσι, αέριες μάζες που προέρχονται από νότιες και νοτιοδυτικές διευθύνσεις, δηλαδή από περιοχές όπου εκπέμπονται μεγάλες ποσότητες αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα, παρουσιάζουν τιμές συγκέντρωσης αιωρούμενων σωματιδίων εμφανώς μεγαλύτερες. Συνολικά, για νότιες διευθύνσεις η μέση αυτή τιμή είναι ίση με 88,4 μg/m^3, ενώ για νοτιοδυτικές 72,3 μg/m^3. Αντίθετα για όλες τις άλλες περιπτώσεις οι μέσες τιμές κυμαίνονται από 51,1 (για ΝΑ διευθύνσεις) μέχρι 57,3 μg/m^3 (για ΒΑ διευθύνσεις).

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι βόρειοι και οι βορειανατολικοί άνεμοι, παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ποσοστό συμμετοχής σε ότι αφορά τιμές συγκέντρωσης μεγαλύτερες τόσο των 35, όσο και των 50 μg/m^3, κάτι που είναι σχετικά αναμενόμενο καθώς είναι οι άνεμοι που πνέουν στην περιοχή της ανατολικής Μεσογείου με την μεγαλύτερη συχνότητα. Ιδιαίτερα την θερινή περίοδο (που στην παρούσα ανάλυση ως τέτοια θεωρείται η τετράμηνη περίοδος Ιουνίου – Σεπτεμβρίου) οι άνεμοι αυτοί δεν καταλαμβάνουν μονάχα την πρώτη θέση σε συχνότητα εμφάνισης στην περιοχή, αλλά συντελούν και στην μεταφορά αιωρούμενων σωματιδίων, αλλά και άλλων αέριων πρόδρομων ενώσεων, από μεγαλουπόλεις όπως είναι η Αθήνα και η Κωνσταντινούπολη. Έξαλλου, ένας μεγάλος στόλος πλοίων μεταφοράς πετρελαίου και φυσικού αερίου κινείται καθημερινά στη Μαύρη θάλασσα, τα στενά του Βοσπόρου και εν συνεχεία στο Αιγαίο Πέλαγος, ο αριθμός του οποίου μεταβάλλεται ανάλογα με τις γεωπολιτικές συνθήκες, παραμένει ωστόσο πάντα υψηλός καθώς αποτελεί ένα από τα βασικά ενεργειακά μονοπάτια μεταφοράς των ορυκτών καυσίμων της Ρωσίας και των Καυκάσιων χωρών προς τις ευρωπαϊκές αγορές.

Είναι χαρακτηριστικό ότι η οπισθοπορεία που ξεκινά από την Μαύρη Θάλασσα, διασχίζει ακολούθως την ατμόσφαιρα πάνω από τον Βόσπορο και την Πόλη, ακολουθεί την γραμμή ΒΑ προς ΝΔ Αιγαίο και καταλήγει στην Κρήτη, είναι μια σχεδόν μόνιμη κατάσταση για μεγάλες θερινές χρονικές περιόδους. Πρόκειται για τα γνωστά μελτέμια, που πνέουν κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού στο Αιγαίο Πέλαγος. Έτσι για παράδειγμα τις περιόδους 21-30/06/2008, 10-18/07/2008, 27/07-09/08/2008, 12-16/08/2008, 19-25/08/2008 κοκ. επαναλαμβάνεται η σχεδόν ταυτόσημη μορφή οπισθοπορείας, χαρακτηριστικό παράδειγμα της οποίας αποτελεί η Εικόνα 73 που ακολουθεί.



Εικόνα 73 Χαρακτηριστικό παράδειγμα οπισθοπορείας, που δείχνει την κίνηση των αερίων μαζών όταν στην περιοχή του Αιγαίου πνέουν τα γνωστά μελτέμια, άνεμοι από ΒΕ διευθύνσεις.

Έχει ενδιαφέρον ωστόσο να παρατηρήσει κανείς ότι οι βορειοανατολικοί άνεμοι μεταφέρουν προς την εξεταζόμενη περιοχή αέριες μάζες με φορτίο σωματιδίων στην 3^{η} κατά σειρά θέση, μετά τις Ν και ΝΔ διευθύνσεις (Lazaridis κ.ά., 2008). Συνολικά εξάλλου, πάνω από τις μισές και για την ακρίβεια 77 από τις 141 ημέρες όπου η τιμή συγκέντρωσης μάζας ξεπερνά τα 50 μg/m^3, οι πνέοντες άνεμοι προέρχονται από βόρειες, βορειοδυτικές ή βορειοανατολικές διευθύνσεις. Πρόκειται, ως επί το πλείστον, για τις περιπτώσεις εκείνες που πρωτογενή αιωρούμενα σωματίδια από την ανεπτυγμένη βιομηχανικά δυτική Ευρώπη, την ανερχόμενη βιομηχανικά ανατολική Ευρώπη ή ακόμα πλησιέστερα προς την Κρήτη μεγάλα αστικά κέντρα, όπως είναι οι πόλεις της Κωνσταντινούπολης και της Αθήνας που προαναφέρθηκαν, μεταφέρονται νοτιότερα στην περιοχή της Κρήτης, στην ανατολική Μεσόγειο.

Όμως, ενώ οι τιμές της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων κυμαίνονται για τις βόρειες διευθύνσεις (Β, ΒΔ, ΒΑ) από 67,1 έως 75,0 μg/m^3, για τις Ν και ΝΔ έχουμε μέσες τιμές ίσες προς 105,6 και 92,4 μg/m^3, αντίστοιχα. Διαπιστώνει επομένως κανείς ότι, για ημέρες με επιβαρυμένο φορτίο αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα της ανατολικής Μεσογείου εξαιτίας της μεταφοράς σκόνης από την έρημο Σαχάρα, οι αέριες μάζες από νοτιοδυτικές κατευθύνσεις, σε σχέση με τη θέση της Κρήτης, μεταφέρουν επιβαρυμένες αέριες μάζες, που τουλάχιστον οι 20-30 μονάδες τους (σε

μg/m^3), μπορούν να αποδοθούν στη συνεισφορά της σκόνης από τις ερήμους της βόρειας Αφρικής (βλ. και σχετικό κεφάλαιο 6.3).

Η ιδιαίτερη συνεισφορά της μεταφερόμενης σκόνης από τη Σαχάρα στα επίπεδα PM_{10} που καταγράφονται στην περιοχή της ανατολικής Μεσογείου, επιβεβαιώνεται από τον Πίνακα 26 που ακολουθεί. Εδώ φαίνεται ότι τους μήνες, από τον Οκτώβριο μέχρι και τον Μάιο, σχεδόν το σύνολο των ημερήσιων υπερβάσεων PM_{10} οφείλονται σε αερομεταφερόμενη αφρικανική σκόνη, σε αντίθεση με τις περιπτώσεις των μηνών της περιόδου Ιούνιου – Σεπτεμβρίου όπου δε συμβαίνει κάτι ανάλογο.

Επιπλέον παρατηρούμε ότι η συνεισφορά της αφρικανικής σκόνης δεν κάνει την εμφάνισή της πάντα σε περιπτώσεις όπου η συγκέντρωση υπερβαίνει το όριο των 50 μg/m^3, αλλά συμμετέχει και σε περιπτώσεις που η τιμή των PM_{10}, παραμένει στο εύρος 35-50 μg/m^3. Έτσι παρατηρούμε ότι από τα 38 συνολικά εμφανιζόμενα επεισόδια σκόνης από τη Σαχάρα (Sahara events) του 2008 τα 10 εξελίσσονται σε περιπτώσεις που η συγκέντρωση στην περιοχή Ακρωτηρίου δεν υπερβαίνει τα 50 μg/m^3, ενώ για την περίπτωση του 2010 η αντίστοιχη αναλογία είναι 23 στα 60 φαινόμενα μεταφοράς σκόνης. Σε υψηλότερο ωστόσο ποσοστό εμφανίζονται τα έντονα φαινόμενα μεταφοράς σκόνης, οπότε προκαλείται η γνωστή μείωση της ορατότητας στην ατμόσφαιρα και για κάποιες ώρες συνήθως οι τιμές που καταγράφονται είναι πολλαπλάσιες του ορίου των 50 μg/m^3. Συγκεκριμένα για το 2008 οι 28 από τις 67 (41,8 %) υπερβάσεις, για τιμές πάνω από 50 μg/m^3, αποδίδονται σε κύρια συνεισφορά της αφρικανικής σκόνης, ενώ το αντίστοιχο ποσοστό για το εύρος συγκεντρώσεων 35-50 μg/m^3 η αναλογία είναι 10 στις 78 υπερβάσεις (12,8 %). Αντίστοιχα, οι αναλογίες για το 2010 είναι 37 στις 74 (50,0 %) άνω των 50 μg/m^3 και 23 στις 76 υπερβάσεις μεταξύ 35-50 μg/m^3 (30,3 %). Οι όποιες διαφοροποιήσεις μεταξύ των δύο ετών στην στατιστική ανάλυση, ενδεχομένως, όπως προαναφέρθηκε, να οφείλονται στα έντονα φαινόμενα μεταφοράς σκόνης που έλαβαν χώρα τον Φεβρουάριο του 2010 στην περιοχή, σε αντίθεση με τον αντίστοιχο μήνα του 2008 όπου δεν συνέβη καμία υπέρβαση της τιμής των 50 μg/m^3 (Πίνακας 26). Συνολικά πάντως η παρούσα στατιστική ανάλυση έδωσε παρεμφερή αποτελέσματα με άλλες εργασίες στην περιοχή, οι οποίες κάνουν λόγο για την συμμετοχή της αφρικανικής σκόνης σε ένα ποσοστό περίπου 10-20 % επί των επεισοδίων σωματιδιακής ρύπανσης

σε Μεσογειακές χώρες, με τη συμμετοχή της αερομεταφερόμενης σκόνης στα επίπεδα των PM_{10} να ξεπερνά ενίοτε το 60 % (Goudie κ.ά., 2006).

Πίνακας 26 Στατιστική ανάλυση ανά μήνα για τα έτη (α) 2008 και (β) 2010, που δείχνει τη συμμετοχή της αερομεταφερόμενης σκόνης από την Αφρική, στις υπερβάσεις των PM_{10} που καταγράφονται στον σταθμό Ακρωτηρίου.

2008 (περίοδος 21/11/2007 – 20/11/2008)					
Μήνας	Ημέρες με C_{PM10} > 35μg/m^3	Συμμετοχή σκόνης από Σαχάρα	Ημέρες με C_{PM10} > 50 μg/m^3	Συμμετοχή σκόνης από Σαχάρα	Διαφορά φαινομένων από Σαχάρα
Ιανουάριος	3	0	0	0	0
Φεβρουάριος	2	0	0	0	0
Μάρτιος	12	7	3	3	4
Απρίλιος	15	11	11	10	1
Μάιος	16	5	7	3	2
Ιούνιος	19	1	11	1	0
Ιούλιος	21	2	12	2	0
Αύγουστος	25	1	8	1	0
Σεπτέμβριος	12	2	6	1	1
Οκτώβριος	9	4	2	2	2
Νοέμβριος	8	5	7	5	0
Δεκέμβριος	3	0	0	0	0
ΣΥΝΟΛΟ ΗΜΕΡΩΝ (362)	**145**	**38**	**67**	**28**	**10**

(α)

2010 (περίοδος 15/11/2009 – 14/11/2010)					
	Ημέρες με C_{PM10} > 35μg/m^3	Συμμετοχή σκόνης από Σαχάρα	Ημέρες με C_{PM10} > 50 μg/m^3	Συμμετοχή σκόνης από Σαχάρα	Διαφορά φαινομένων Σαχάρα
Ιανουάριος	5	5	2	2	3
Φεβρουάριος	10	10	8	8	2
Μάρτιος	9	9	3	3	6
Απρίλιος	15	5	4	4	1
Μάιος	9	6	4	3	3
Ιούνιος	5	1	3	1	0
Ιούλιος	21	1	12	1	0
Αύγουστος	22	1	15	1	0
Σεπτέμβριος	21	4	10	2	2
Οκτώβριος	12	7	7	6	1
Νοέμβριος	14	4	3	3	1
Δεκέμβριος	7	7	3	3	4
ΣΥΝΟΛΟ ΗΜΕΡΩΝ (350)	**150**	**60**	**74**	**37**	**23**

(β)

6.3 Επεισόδια μεταφοράς σκόνης από την βόρεια Αφρική – Συμβολή τους στην σωματιδιακή συγκέντρωση της ανατολικής Μεσογείου

Για την εκτίμηση των φαινομένων μεταφοράς σκόνης από την περιοχή της βόρειας Αφρικής χρησιμοποιήθηκαν τα εξής κριτήρια, τα οποία θα έπρεπε να ικανοποιούνται ταυτόχρονα, για να θεωρηθεί ότι μία συγκέντρωση που μετράται στον σταθμό Ακρωτηρίου, έχει δεχθεί την επίδραση αφρικανικής αερομεταφερόμενης σκόνης.

1. Να υπερβαίνει η μετρούμενη μέση ημερήσια συγκέντρωση, στην περίπτωση μέτρησης του κλάσματος PM_{10} τα 35 μg/m^3, ή στην περίπτωση του κλάσματος $PM_{2,5}$ τα 25 μg/m^3. Οι τιμές αυτές είναι κατά προσέγγιση οι μέσες ετήσιες τιμές που καταγράφονται στον σταθμό του Ακρωτηρίου (Kopanakis κ.ά., 2012).
2. Η οπισθοτροχιές των αερίων μαζών, για 5-νθήμερη αναγωγή, να ικανοποιούν τα εξής κριτήρια:
   i. Τουλάχιστον το 60 % του χρόνου αυτού να κινούνται σε νοτιότερες της Κρήτης περιοχές (κάτω των 35° Βόρεια).

ii. Τουλάχιστον τις 2 από τις 5 ημέρες η αέρια μάζα να κινείται πάνω από την Αφρικανική Ήπειρο, ενώ αν ο χρόνος αυτός είναι από 1-2 μέρες η αέρια μάζα να φθάνει στην Κρήτη τις επόμενες 24 ώρες από τη στιγμή που αφήνει την αφρικανική ακτή.

Να σημειωθεί εδώ ότι υπάρχουν αρκετές περιπτώσεις όπου οι αέριες μάζες προέρχονται από την αφρικανική ήπειρο αλλά δεν ευνοείται η μεταφορά σκόνης, κι ως εκ τούτου δεν καταγράφεται ανύψωση της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων στον σταθμό του Ακρωτηρίου. Για τις ημέρες αυτές είναι δύσκολο να εκτιμηθεί η ύπαρξη συνεισφοράς στην τελική συγκέντρωση, κι επομένως δεν καταγράφηκαν ως φαινόμενα μεταφοράς σκόνης.

Στον παρακάτω εκτενή Πίνακα 27, παρουσιάζονται το σύνολο των επεισοδίων μεταφοράς σκόνης από την Αφρική προς την ανατολική Μεσόγειο για τα έτη από 2003 – 2010 και 2013. Στον πίνακα εμφανίζονται κατά σειρά, η ημερομηνία εκδήλωσης του φαινομένου, η παράμετρος που μετριόνταν την ημέρα εκείνη (PM_{10} ή $PM_{2,5}$), η χρονική διάρκεια του επεισοδίου (σε ώρες), η μέγιστη μέση ωριαία τιμή (σε $\mu g/m^3$) που μετρήθηκε από το όργανο συνεχούς καταγραφής της συγκέντρωσης της σωματιδιακής ύλης, η μέση ημερήσια τιμή για την ημέρα του επεισοδίου (σε $\mu g/m^3$), καθώς και η χώρα ή χώρες προέλευσης των αερίων μαζών.

Πίνακας 27 Στατιστικά μεγέθη των υπερβάσεων σκόνης για τα έτη 2003 – 2010 και 2013 και η χώρα / -ες προέλευσης του κονιορτού.

Ημερομηνία	**PM**	**Διάρκεια επεισοδίου (h)**	**Μέγιστη μέση ωριαία τιμή ($\mu g/m^3$)**	**Μέση ημερήσια τιμή ($\mu g/m^3$)**	**Χώρα προέλευσης**
2003					
9 Σεπτεμβρίου	PM_{10}	7	108,5	60,0	Λιβύη
1 Οκτωβρίου	PM_{10}	3	59	39,5	Τυνησία Αλγερία
4-7 Οκτωβρίου	PM_{10}	61	308,5	4: 45,3 5: 65,5 6: 96,0 7: 67,1	Τυνησία Αλγερία Λιβύη
17 Οκτωβρίου	PM_{10}	4	40,5	33,3	Λιβύη
19 Οκτωβρίου	PM_{10}	6	131,0	40,1	Λιβύη Αίγυπτος
20 Οκτωβρίου	PM_{10}	7	144,5	90,9	Λιβύη
21 Οκτωβρίου	PM_{10}	4	139,5	70,1	Μαρόκο Αλγερί

					Λιβύη
22 Οκτωβρίου	PM_{10}	6	80,5	71,4	Λιβύη Αίγυπτος
23-25 Οκτωβρίου	PM_{10}	41	138,0	23: 76,8 24: 79,5 25: 56,5	Λιβύη Αίγυπτος
31 Οκτωβρίου	PM_{10}	4	153,0	45,5	Τυνησία Αλγερία
18 Νοεμβρίου	PM_{10}	3	69,5	31,8	Λιβύη Αίγυπτος
27-28 Νοεμβρίου	PM_{10}	6	52,5	27: 43,3 28: 34,6	Λιβύη Αίγυπτος
29 Νοεμβρίου	PM_{10}	5	47,5	29: 35,3	Μαρόκο Αλγερία Τυνησία
7 Δεκεμβρίου	PM_{10}	3	42,0	32,7	Λιβύη
14 Δεκεμβρίου	PM_{10}	15	83,5	46,4	Λιβύη Αλγερία
2004					
16 Φεβρουαρίου	PM_{10}	3	57,5	50,5	Λιβύη
23 Φεβρουαρίου	PM_{10}	6	155,5	42,5	Λιβύη Αίγυπτος
24-25 Φεβρουαρίου	PM_{10}	25	149	24: 70,0 25: 32,0	Λιβύη Αίγυπτος
26-29 Φεβρουαρίου	PM_{10}	78	512	26: 82,8 27: 189,8 28: 82,0 29: 29,5	Μαρόκο Αλγερία Λιβύη Αίγυπτος
27-28 Μαρτίου	$PM_{2,5}$	29	123	27: 75,4 28: 58,9	Αλγερία Λιβύη
4-6 Μαΐου	$PM_{2,5}$	35	454	4: 68,5 5: 98,4 6: 43,0	Λιβύη Αίγυπτος
6 Μαΐου	$PM_{2,5}$	18	132	43,0	Λιβύη Αίγυπτος
7 Μαΐου	$PM_{2,5}$	11	78,5	38,0	Τυνησία Αλγερία
9 Μαΐου	$PM_{2,5}$	12	210,5	43,6	Τυνησία Αλγερία
10 Μαΐου	$PM_{2,5}$	8	98	26,8	Τυνησία Αλγερία
12 Ιουλίου	$PM_{2,5}$	20	151,5	30,0	Αλγερία Τυνησία
2005					
20-21 Ιανουαρίου	$PM_{2,5}$	23	87	20: 26,4 21: 42,3	Λιβύη
25-27 Ιανουαρίου	$PM_{2,5}$	50	161,5	25: 37,5 26: 77,7 27: 77,6	Λιβύη Τυνησία Αλγερία
15-16 Φεβρουαρίου	$PM_{2,5}$	20	192,3	15: 53,8 16: 20,9	Λιβύη
17-18 Φεβρουαρίου	$PM_{2,5}$	6	75	17: 27,0 18: 20,7	Αλγερία Τυνησία
5-6 Μαρτίου	$PM_{2,5}$	13	143	5: 39,2 6: 29,9	Μαυριτανία Αλγερία Λιβύη
17-19 Μαρτίου	$PM_{2,5}$	37	66,5	17: 31,5	Λιβύη

				18: 33,6 19: 27,4	Τυνησία
28 Μαρτίου	$PM_{2,5}$	21	316	91,5	Λιβύη
11-12 Απριλίου	$PM_{2,5}$	22	73,3	11: 48,6 12: 22,1	Λιβύη
13 Απριλίου	$PM_{2,5}$	6	74,8	27,3	Τυνησία Αλγερία
16-17 Απριλίου	$PM_{2,5}$	25	780,0	16: 27,4 17: 282,4	Λιβύη Τυνησία Αλγερία Αίγυπτος
19 Μαΐου	$PM_{2,5}$	9	78,5	36,7	Λιβύη Αίγυπτος
25-26 Οκτωβρίου	$PM_{2,5}$	22	152,8	25: 28,8 26: 47,4	Λιβύη
27 Νοεμβρίου	$PM_{2,5}$	14	152,8	33,1	Αίγυπτος
1-2 Δεκεμβρίου	$PM_{2,5}$	18	59,8	1: 25,8 2: 31,2	Λιβύη Αίγυπτος
14-15 Δεκεμβρίου	$PM_{2,5}$	14	125,3	14: 25,1 15: 33,4	Αλγερία Λιβύη Αίγυπτος
29 Δεκεμβρίου	$PM_{2,5}$	8	61,3	29: 27,8	Αλγερία Λιβύη
2006					
4 Ιανουαρίου	$PM_{2,5}$	9	83,8	29,4	Λιβύη
23-24 Φεβρουαρίου	$PM_{2,5}$	21	718,3	23: 38,7 24: 211,0	Μαρόκο Αλγερία Λιβύη Τυνησία
26 Φεβρουαρίου	$PM_{2,5}$	7	65,8	28,8	Τυνησία
28 Φεβρουαρίου	$PM_{2,5}$	17	100,8	61,5	Λιβύη Αίγυπτος
22-23 Μαρτίου	$PM_{2,5}$	49	160,5	22: 45,1 23: 39,2	Αλγερία Τυνησία
7-8 Απριλίου	PM_{10}	28	780,0	7: 171,0 8: 52,3	Λιβύη
20 Ιουνίου	PM_{10}	8	503,6	116,5	Αλγερία
21 Ιουνίου	PM_{10}	3	398,2	52,8	Αλγερία
21-24 Αυγούστου	PM_{10}	61	52,8	21: 50,6 22: 59,6 23: 48,9 24: 38,8	Αλγερία
18 Σεπτεμβρίου	$PM_{2,5}$	5	54,3	25,8	Τυνησία
2007					
27 Ιανουαρίου	$PM_{2,5}$	3	158	25,0	Λιβύη Αίγυπτος
21 Μαρτίου	$PM_{2,5}$	8	68	39,1	Λιβύη
29-30 Μαρτίου	$PM_{2,5}$	11	60	29: 22,0 30: 28,0	Τυνησία Αλγερία
5 Μαΐου	$PM_{2,5}$	3	60,5	26,4	Μαρόκο Αλγερία Τυνησία
1-4 Νοεμβρίου	PM_{10}	58	228,5	1: 140,9 2: 136,5 3: 98,3	Λιβύη Αίγυπτος Αλγερία

				4: 46,6	
4-5 Νοεμβρίου	PM_{10}	15	120	46,5	Λιβύη
15-18 Νοεμβρίου	PM_{10}	53	252	15: 53,6 16: 68,2 17: 90,6 18: 138,7	Λιβύη Αίγυπτος Αλγερία
2008					
8 Ιανουαρίου	PM_{10}	7	126,8	42,6	Λιβύη
16-17 Ιανουαρίου	PM_{10}	5	85	16: 32,8 17: 29,0	Λιβύη
7-8 Φεβρουαρίου	PM_{10}	21	95	7: 35,6 8: 33,1	Αίγυπτος Λιβύη
6-7 Μαρτίου	PM_{10}	8	74,5	6: 33,85 7: 40,92	Αίγυπτος
9-10 Μαρτίου	PM_{10}	21	102,3	9: 44,0 10: 41,8	Λιβύη Τυνησία Αλγερία
13-14 Μαρτίου	PM_{10}	13	151,3	13: 77,3 14: 26,9	Τυνησία
20-22 Μαρτίου	PM_{10}	33	254,5	20: 46,8 21: 74,5	Λιβύη Μαυριτανία
22-24 Μαρτίου	PM_{10}	50	311,8	22: 40,3 23: 119,6 24: 69,9	Λιβύη
9-10 Απριλίου	PM_{10}	45	177,3	9: 98,2 10: 94,2	Λιβύη Τυνησία
12-13 Απριλίου	PM_{10}	64	339,1	12: 138,6 13: 116,3	Λιβύη Τυνησία Αλγερία
18-20 Απριλίου	PM_{10}	41	265	18: 76,9 19: 152 20: 103,3	Λιβύη
21-22 Απριλίου	PM_{10}	47	263,5	21: 146,6 22: 143,0	Λιβύη Αίγυπτος
2 Μαΐου	PM_{10}	11	267,8	66,7	Λιβύη
3 Μαΐου	PM_{10}	7	177,3	59	Λιβύη
20 Μαΐου	PM_{10}	15	176,3	53,5	Μαυριτανία Αλγερία Λιβύη
29-30 Μαΐου	PM_{10}	8	494,8	29: 84,1 30: 55,8	Αλγερία
1-2 Ιουνίου	PM_{10}	5	446,8	1: 76,4 2: 52,5	Λιβύη Αίγυπτος
3 Ιουνίου	PM_{10}	8	128,5	50,5	Αίγυπτος Σουδάν
4-5 Ιουνίου	PM_{10}	12	226,5	4: 64,5 5: 59,0	Λιβύη Αίγυπτος
20-21 Ιουνίου	PM_{10}	18	170,75	20: 59,2 21: 46,2	Αλγερία
30 Ιουνίου	PM_{10}	2	838,5	67,3	Νιγηρία Τσαντ Λιβύη
14-16 Σεπτεμβρίου	PM_{10}	45	461,7	14: 84,3 15: 67,7 16: 74,4	Λιβύη
3 Οκτωβρίου	PM_{10}	4	200,5	63,3	Αίγυπτος

31 Οκτωβρίου -1 Νοεμβρίου	PM_{10}	39	116	31: 61,7 1: 70,0	Λιβύη
2-6 Νοεμβρίου	PM_{10}	77	181,5	2: 51,6 3: 85,7 4: 95,1 5: 95,1 6: 82,3	Λιβύη Αίγυπτος Μαυριτανία Μαλί Αλγερία Τυνησία
29 Νοεμβρίου	PM_{10}	10	101,8	68,6	Αίγυπτος
2009					
23 Ιανουαρίου	PM_{10}	14	831,8	253,8	Αίγυπτος
25 Ιανουαρίου	PM_{10}	15	152,5	73,0	Αλγερία Τυνησία
27 Ιανουαρίου	PM_{10}	16	205,3	110,4	Αλγερία Λιβύη Τυνησία
2-3 Φεβρουαρίου	PM_{10}	37	102,0	2: 55,7 3: 68,4	Λιβύη
4 Φεβρουαρίου	PM_{10}	14	214,7	94,2	Λιβύη Αίγυπτος
6-8 Φεβρουαρίου	PM_{10}	47	229,25	6: 112,9 7: 134,0 8: 89,1	Μαυριτανία Αλγερία Λιβύη
4 Μαρτίου	PM_{10}	18	159,8	53,6	Λιβύη
5-7 Μαρτίου	PM_{10}	48	636,5	5: 160,1 6: 237,91 7: 111,18	Αίγυπτος Λιβύη
31 Μαρτίου	PM_{10}	10	83,8	45,8	Λιβύη
1 Απριλίου	PM_{10}	12	90,5	60,5	Αλγερία Τυνησία Λιβύη
2 Απριλίου	PM_{10}	2	122	51,0	Αλγερία Τυνησία
3 Απριλίου	PM_{10}	19	90,8	62,3	Αλγερία Τυνησία
4 Απριλίου	PM_{10}	14	159,0	50,7	Αλγερία Τυνησία
13-14 Απριλίου	PM_{10}	15	185,3	13: 56,5 14: 70,5	Αλγερία Τυνησία
16 Οκτωβρίου	PM_{10}	4	285,8	50,4	Λιβύη Αίγυπτος
15-16 Δεκεμβρίου	PM_{10}	15	353,8	15: 68,8 16: 97,5	Λιβύη Αίγυπτος
18 Δεκεμβρίου	PM_{10}	5	155,3	41,0	Αλγερία Τυνησία
20 Δεκεμβρίου	PM_{10}	13	189,8	98,2	Αλγερία Τυνησία Λιβύη
24 Δεκεμβρίου	PM_{10}	7	157,5	39,0	Μαρόκο Αλγερία Τυνησία Λιβύη
30 Δεκεμβρίου	PM_{10}	20	77,0	29: 29,3 30: 44,3	Αλγερία Τυνησία
2010					

28-29 Ιανουαρίου	PM_{10}	20	163,3	28: 85,2 29: 63,4	Λιβύη Τυνησία Αλγερία
10-11 Φεβρουαρίου	PM_{10}	14	1039,5	10: 297,9 11: 20,8	Λιβύη Τυνησία Αλγερία
17 Φεβρουαρίου	PM_{10}	16	195,3	87,8	Τυνησία
18-19 Φεβρουαρίου	PM_{10}	23	338,3	18: 162,5 19: 81,8	Μαρόκο Αλγερία Τυνησία
19-20 Φεβρουαρίου	PM_{10}	32	390,3	19: 81,8 20: 194,9	Αλγερία Λιβύη
21 Φεβρουαρίου	PM_{10}	4	359,5	62,0	Μαρόκο Αλγερία Τυνησία
7-8 Μαρτίου	PM_{10}	27	291	7: 42,1 8: 67,4	Αίγυπτος
16-17 Απριλίου	PM_{10}	33	279	16: 58,1 17: 46,5	Λιβύη
18-20 Απριλίου	PM_{10}	37	105	18: 53,8 19: 62,8 20: 30,8	Τυνησία Αλγερία Λιβύη
14 Μαΐου	PM_{10}	14	250	58,4	Τυνησία Αλγερία Μαρόκο
15 Μαΐου	PM_{10}	12	490	144,1	Αλγερία Μαρόκο
5 Σεπτεμβρίου	PM_{10}	11	277	39,8	Τυνησία Αλγερία Λιβύη
29 Σεπτεμβρίου	PM_{10}	12	160	110,6	Τυνησία Λιβύη
12-14 Οκτωβρίου	PM_{10}	51	229,5	12: 38,4 13: 123,6 14: 134,7	Λιβύη Αίγυπτος
15 Οκτωβρίου	PM_{10}	15	212,5	51,9	Τυνησία Αλγερία Μαρόκο
18 Οκτωβρίου	PM_{10}	9	469,3	97,6	Λιβύη Αίγυπτος Τυνησία
26-27 Οκτωβρίου	PM_{10}	16	350,5	26: 79,9 27: 55,8	Λιβύη Αίγυπτος
5 Νοεμβρίου	PM_{10}	4	141,0	60,6	Λιβύη Αλγερία
7-8 Νοεμβρίου	PM_{10}	9	134,5	7: 55,6 8: 44,2	Λιβύη
2013					
6-7 Απριλίου	PM_{10}	23	112	6: 58,7 7: 64,3	Λιβύη Αίγυπτος
12 Απριλίου	PM_{10}	4	132,5	75,9	Τυνησία
18 Μαΐου	PM_{10}	7	240,4	112,7	Αίγυπτος
20 Μαΐου	PM_{10}	24	346,5	148,6	Μαυριτανία Μάλι Αλγερία Τυνησία

21 Μαΐου	PM_{10}	23	169	144,2	Λιβύη
23-24 Μαΐου	PM_{10}	18	312	23: 121,4 24: 52,6	Τυνησία Αλγερία
28-30 Μαΐου	PM_{10}	28	367	28: 85,5 29: 238,2 30: 150,1	Λιβύη Αίγυπτος Τυνησία
13 Σεπτεμβρίου	$PM_{2,5}$	6	237	70,3	Λιβύη
16 Σεπτεμβρίου	$PM_{2,5}$	7	452	63,8	Αλγερία
13 Οκτωβρίου	$PM_{2,5}$	4	143	56,2	Λιβύη
12 Νοεμβρίου	$PM_{2,5}$	9	258	36,5	Αίγυπτος
14 Νοεμβρίου	$PM_{2,5}$	5	164,5	36,1	Λιβύη Αίγυπτος
21 Νοεμβρίου	$PM_{2,5}$	3	151,5	38,5	Λιβύη
2 Δεκεμβρίου	$PM_{2,5}$	5	156,3	36,3	Λιβύη Αίγυπτος

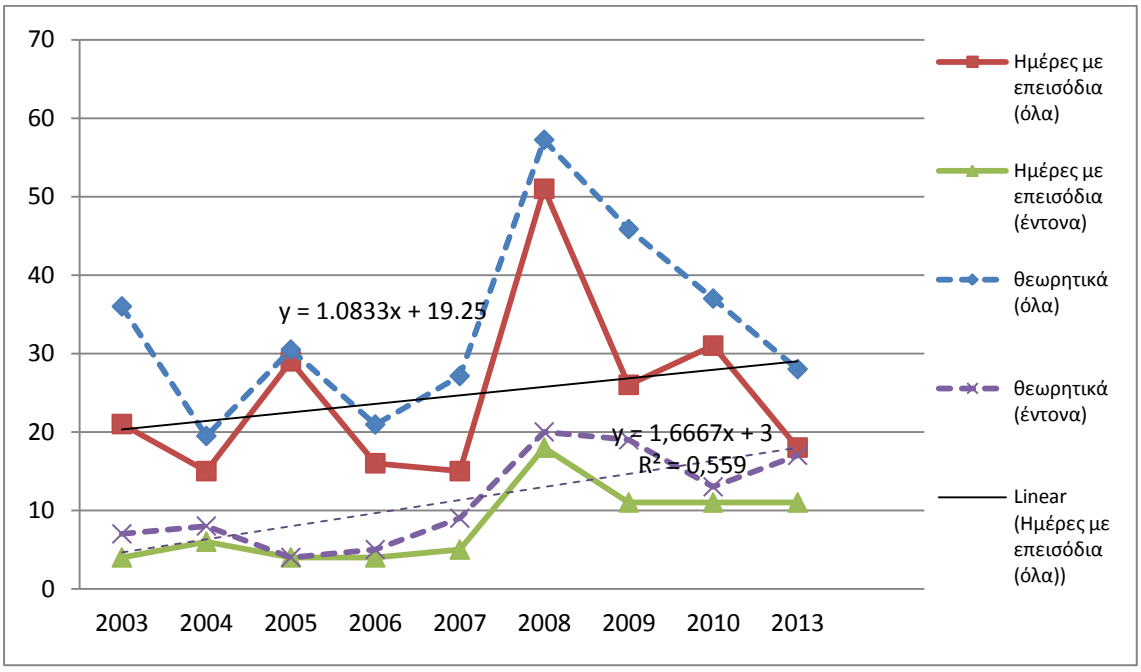
Στον Πίνακα 28 επιχειρείται μια στατιστική ανάλυση για τα 9 έτη μετρήσεων, σχετικά με τα επεισόδια μεταφοράς σκόνης κατά την χειμερινή και θερινή περίοδο του έτους, ενώ γίνεται και μια αναγωγή των αποτελεσμάτων στην υποθετική περίπτωση που είχαμε μετρήσεις για το σύνολο των ημερών του έτους. Από την αναγωγή αυτή, όπως θα φανεί, προκύπτουν ανάλογα αποτελέσματα με εκείνα των πραγματικών μετρήσεων, πράγμα που δείχνει ότι η εμφάνιση πλέον των φαινομένων μεταφοράς σκόνης δεν σχετίζεται αποκλειστικά με την εποχή του έτους, αλλά καθ' όλη τη διάρκεια του έτους υπάρχει η πιθανότητα να εκδηλωθεί το φαινόμενο το οποίο πολλές φορές συνοδεύεται από υγρές κατακρημνίσεις, γνωστές ως λασποβροχές.

Πίνακας 28 Αθροιστικά ετήσια μεγέθη που αφορούν σε ημέρες με μεταφορά σκόνη από τη Σαχάρα, συνολικά ή κατανεμημένα σε δύο περιόδους (θερινή και χειμερινή).

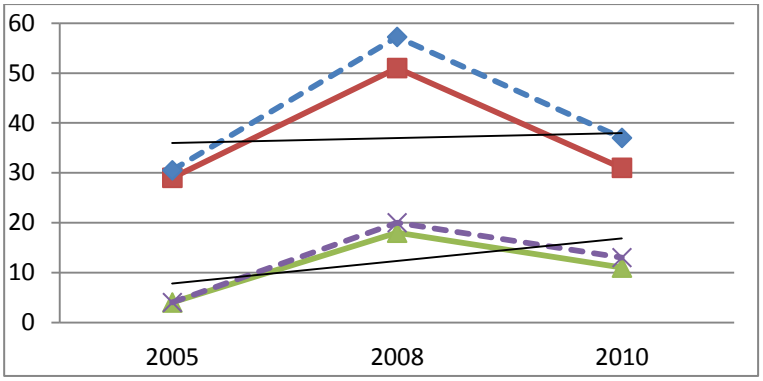
Έτος	**2003**	**2004**	**2005**	**2006**	**2007**	**2008**	**2009**	**2010**	**2013**	**ΣΥΝΟΛΟ**
Ημέρες δειγματοληψίας (% κάλυψης έτους)	211 (57,8)	282 (77,0)	347 (95,1)	279 (76,4)	202 (55,3)	326 (89,1)	207 (56,7)	304 (83,3)	234 (64,1)	**2392** **(72,8)**
Ημέρες με μεταφορά σκόνης από Σαχάρα (χειμερινή)	20	15	29	9	15	40	26	31	16	**201**
Ημέρες με μεταφορά σκόνης από Σαχάρα (θερινή)	1	0	0	7	0	11	0	0	2	**21**
Ημέρες με μεταφορά σκόνης από Σαχάρα ΣΥΝΟΛΟ	21	15	29	16	15	51	26	31	18	**222**

Θεωρητική αναγωγή του πλήθους των ημερών σε 365 μέρες	36	19	30	21	27	57	46	37	28	**301**
Ημέρες με έντονη μεταφορά	4	6	4	4	5	18	11	11	11	**74**
Θεωρητική αναγωγή των ημερών με έντονη μεταφορά	7	8	4	5	9	20	19	13	17	**102**

Στην παρούσα ανάλυση, ημέρες με έντονη μεταφοράς σκόνης από την Σαχάρα, θεωρήθηκαν εκείνες οι μέρες στις οποίες η μέση ημερήσια τιμή, όταν πρόκειται για μέτρηση PM_{10} ήταν πάνω από τα 75 $\mu g/m^3$ και στην περίπτωση μέτρησης σωματιδίων $PM_{2,5}$ ήταν πάνω από τα 55 $\mu g/m^3$. Από τον Πίνακα 28 συνάγεται κατ' αρχήν το συμπέρασμα ότι 1 στα 3 φαινόμενα μεταφοράς σκόνης που καταγράφονται στην περιοχή της ανατολικής Μεσογείου, είναι έντονα. Επιπλέον, ένα ποσοστό της τάξης του 10 % συμβαίνει την περίοδο Ιουνίου – Σεπτεμβρίου (θερινή περίοδος), ενώ το κύριο μέρος, περίπου το 90 % αυτών, εκτυλίσσεται το 8-μηνο, Οκτωβρίου – Μαΐου (χειμερινή περίοδος).



(α)



(β)

Εικόνα 74 (α) Το ολικό πλήθος των φαινομένων μεταφοράς και το πλήθος των έντονων από αυτά φαινομένων μεταφοράς αφρικανικής σκόνης, που καταγράφηκαν στην Κρήτη κατ' έτος, την περίοδο 2003 – 2010 και 2013. (β) Η μεταβολή των Sahara events για τα έτη που υπάρχει πληθώρα δεδομένων, όπου παρατηρείται μία αυξητική τάση, μεγαλύτερη για τα ισχυρής έντασης φαινόμενα.

Στην Εικόνα 74, εμφανίζεται το πλήθος των ημερών όπου καταγράφεται επεισόδιο μεταφοράς αφρικανικής σκόνης, η θεωρητική αναγωγή των πλήθους αυτού σε σχέση με το διαθέσιμο όγκο δεδομένων στο σύνολο των ημερών του έτους, καθώς και τα αντίστοιχα πλήθη για έντονα φαινόμενα μεταφοράς. Σχετικά με την αυξητική τάση των Sahara events που ενδεχομένως διακρίνει κανείς παρατηρώντας το προηγούμενο γράφημα, έχουμε να σημειώσουμε τα εξής. Για το σύνολο των παρατηρήσεων η γραμμή τάσης δίνει μια ελάχιστη αύξηση της τάξης της μίας περίπου ημέρας ανά έτος, στη διάρκεια των 9 ετών μετρήσεων, αν και σε απόλυτο μέγεθος το πλήθος των επεισοδίων κυμαίνεται όλα τα έτη μεταξύ 15 και 31, με μοναδική εξαίρεση το έτος 2008 οπότε καταγράφονται 51 ημέρες με έξαρση της αερομεταφερόμενης σκόνης.

Έχει ενδιαφέρον ωστόσο να παρατηρήσουμε ότι η τάση για τα έντονα φαινόμενα μεταφοράς δεν είναι ίδια με το σύνολο των παρατηρήσεων, αλλά ακολουθεί μια σαφώς αυξητική τάση, αρχής γενομένης από το έτος 2008. Ενώ στο διάστημα 2003-2007 το φαινόμενο μεταφοράς αφρικανικού κονιορτού στην περιοχή ήταν από 4 έως 6 ημέρες, το χρονικό διάστημα 2008-2010 και το έτος 2013, το πλήθος αυτό κυμαίνεται μεταξύ 11 και 18 ημερών, αποτυπώνοντας μια κατάσταση σχετικά σταθερή τα τελευταία χρόνια, με χαρακτηριστικό τον διπλασιασμό των έντονων φαινομένων, σε σχέση με την περίοδο μέχρι το έτος 2007. Τα προηγούμενα συμπεράσματα επιβεβαιώνονται και όταν χρησιμοποιηθούν τα δεδομένα μονάχα από τα έτη 2005, 2008 και 2010, οπότε είναι διαθέσιμος μεγάλος όγκος δεδομένων.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει επίσης ο τόπος προέλευσης της αέριας μάζας (πάνω από ποιες δηλαδή χώρες κινήθηκε στην αφρικανική ήπειρο, προτού προσεγγίσει την Κρήτη), καθώς και το ύψος από το επίπεδο της θάλασσας στο οποίο κινήθηκε τις 5 προηγούμενες μέρες πριν την άφιξή της στην κρητική ακτογραμμή. Το τελευταίο στοιχείο, αποτελεί σημαντικό παράγοντα για το επίπεδο των σωματιδίων στο νέφος σκόνης που θα φτάσει στην Κρήτη, καθώς μέρος αυτών θα εγκλωβιστεί κατά τη διαδρομή από το σώμα της θάλασσας που λειτουργεί ως καταβόθρα ατμοσφαιρικών ρύπων. Είναι γνωστό ότι οι θαλάσσιες περιοχές αποτελούν μεγάλες καταβόθρες για αέριες χημικές ενώσεις και σωματιδία που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα. Επομένως είναι σημαντικό να εξεταστεί πόσες ώρες χρειάζεται η αέρια μάζα για να διανύσει την απόσταση μεταξύ Κρήτης και της τελευταίας μεγάλης ηπειρωτικής περιοχής από όπου πέρασε τις προηγούμενες ημέρες, καθώς και το ύψος σε σχέση με την επιφάνεια της θάλασσας που κινήθηκε στην διαδρομή αυτή. Στη συνέχεια εξετάζεται το κομμάτι που αφορά την χώρα, ή τον ευρύτερο γεωγραφικό χώρο καλύτερα, προέλευσης της αέριας μάζας, με τα ευρήματα να παρουσιάζονται στον Πίνακα 29.

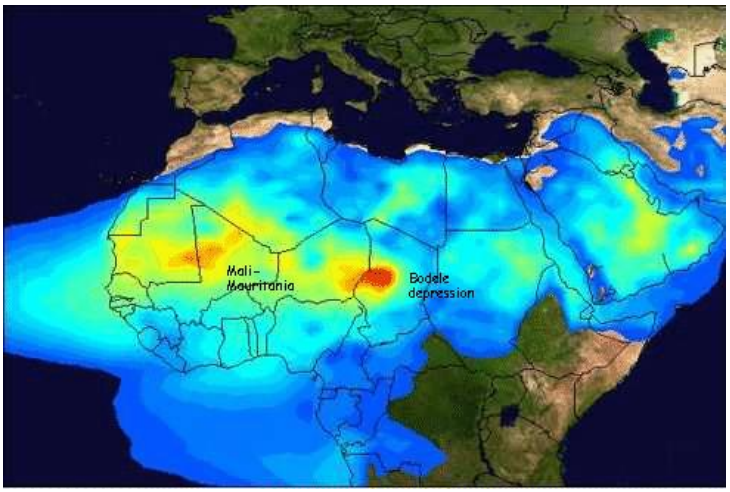
Πίνακας 29 Στατιστική ανάλυση κατ' έτος και χώρα προέλευσης των περιστατικών μεταφοράς αφρικανικής σκόνης.

Έτος	Περίοδος	Χώρα				
		Λιβύη	Αίγυπτος	Αλγερία	Τυνησία	Μαρόκο
2003	Οκτ. – Μάιος	11	5	6	4	2
	Ιούν. – Σεπτ.	1	0	0	0	0
2004	Οκτ. – Μάιος	7	5	5	3	1
	Ιούν. – Σεπτ.	0	0	0	0	0
2005	Οκτ. – Μάιος	13	5	7	5	0
	Ιούν. – Σεπτ.	0	0	0	0	0
2006	Οκτ. – Μάιος	4	1	2	3	1
	Ιούν. – Σεπτ.	0	0	3	1	0
2007	Οκτ. – Μάιος	5	3	4	2	1
	Ιούν. – Σεπτ.	0	0	0	0	0
2008	Οκτ. – Μάιος	14	6	5	5	0
	Ιούν. – Σεπτ.	4	3	1	0	0
2009	Οκτ. – Μάιος	13	4	13	11	1
	Ιούν. – Σεπτ.	0	0	0	0	0
2010	Οκτ. – Μάιος	12	4	10	11	5
	Ιούν. – Σεπτ.	0	0	0	0	0
2013	Οκτ. – Μάιος	7	6	2	4	0
	Ιούν. – Σεπτ.	1	0	1	0	0
Σύνολο Οκτ. – Μάιος		86	39	54	48	11
Σύνολο Ιούν. –Σεπτ.		6	3	5	1	0
Σύνολο		**92**	**42**	**59**	**49**	**11**

Επιπλέον, πέραν τον στοιχείων του προηγούμενου πίνακα και με μικρότερη συχνότητα εμφάνισης, είχαμε τις εξής παρατηρήσεις. Την περίοδο Ιουνίου – Σεπτεμβρίου διαφόρων ετών εμφανίστηκαν 6 οπισθοπορείες που πέρασαν από την Μαυριτανία, την περίοδο Ιουνίου – Σεπτεμβρίου 2008 εμφανίστηκαν από μία φορά οπισθοπορείες από τις χώρες Τσαντ, Σουδάν και Νιγηρία, ενώ η χώρα Μάλι εμφανίστηκε 2 φορές, μία την περίοδο Οκτωβρίου – Μαΐου 2008 και μία ακόμα την περίοδο Οκτωβρίου – Μαΐου 2010.

Από τον προηγούμενο Πίνακα 29, που ομαδοποιεί την εμφάνιση των χωρών στις οπισθοπορείες των αερίων μαζών που φθάνουν στην περιοχή της ανατολικής Μεσογείου, επιβεβαιώνεται κατ' αρχήν για μια ακόμα φορά, η κύρια εμφάνιση του φαινομένου μεταφοράς σκόνης της περίοδο Οκτωβρίου – Μαΐου. Επιπλέον, βλέπουμε να κυριαρχούν σε συμμετοχή οι αέριες μάζες από την Λιβύη, με 92 εμφανίσεις συνολικά. Ακολουθούν σε συχνότητα εμφάνισης η Αλγερία και η Τυνησία (με 59 και 49 εμφανίσεις συνολικά, αντίστοιχα), χώρες που βρίσκονται δυτικά της Λιβύης. Η Αίγυπτος, στα ανατολικά της Λιβύης, βρίσκεται στην $4^{η}$ θέση του σχετικού πίνακα, με 42 εμφανίσεις. Επιπλέον, χώρες που βρίσκονται στην βορειοδυτική Αφρική, όπως το Μαρόκο με 11 εμφανίσεις, η Μαυριτανία με 6, το Μάλι, το Τσαντ, το Σουδάν και η Νιγηρία με 1 εμφάνιση έκαστο, καταγράφονται σποραδικά σε κινήσεις αερίων μαζών που καταλήγουν στην ανατολική Μεσόγειο.

Από τα προηγούμενα συνάγεται το συμπέρασμα ότι η κύρια ευρύτερη περιοχή προέλευσης των αερίων μαζών που φθάνουν στην ανατολική Μεσόγειο είναι η βορειοδυτική Αφρική (δυτική και κεντρική Σαχάρα και βορειοδυτική έρημος Σάχελ). Η αέρια μάζα αφού διέλθει πάνω από την Λιβύη, καταλήγει βορειότερα στην υπό μελέτη περιοχή. Δευτερευόντως, εμφανίζονται οπισθοτροχιές που αναπτύσσονται νότια της Κρήτης και συγκεκριμένα στην έκταση των χωρών Λιβύης – Αιγύπτου, ή αποκλειστικά μίας εξ αυτών. Επομένως οι πλέον συχνές διαδρομές των αερίων μαζών είναι οι εξής: Μαρόκο – Αλγερία – Λιβύη, Αλγερία – Τυνησία – Λιβύη, Αλγερία – Τυνησία, Αλγερία – Λιβύη, Αίγυπτος – Λιβύη, απ' ευθείας από την Αίγυπτο ή τέλος, απ' ευθείας από την Λιβύη, ενώ σε μικρότερο ποσοστό εμφανίζονται άλλοι εναέριοι δρόμοι μεταφοράς. Οι διαδρομές αυτές συμφωνούν με τα αποτελέσματα άλλων εργασιών που διερεύνησαν την πορεία της αφρικανικής σκόνης προς την ανατολική Μεσόγειο (Engelstaedter κ.ά., 2006).



Εικόνα 75 Οι κύριες εστίες παραγωγής κονιορτού στην ευρύτερη περιοχή της Σαχάρα και η ισχυρή τάση μεταφοράς του προς τα δυτικά - νοτιοδυτικά.

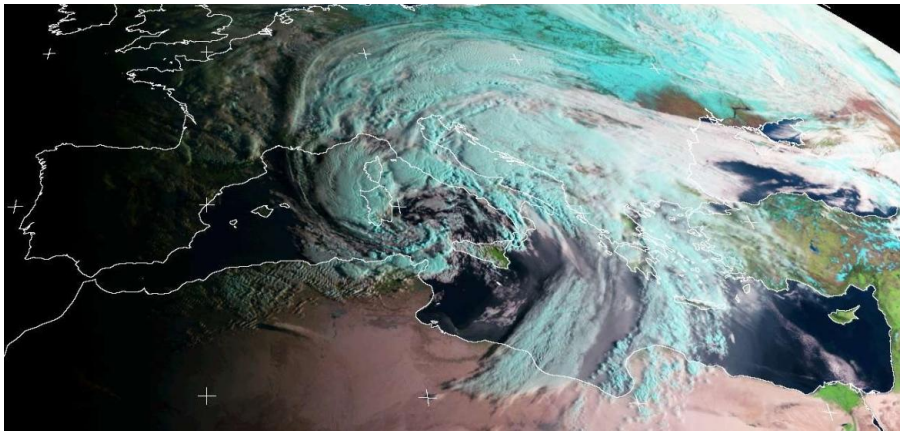
Αντίθετα, η μεταφορά σκόνης από τις βασικές εστίες παραγωγής της (βλ. Εικόνα 75), που είναι η περιοχή στα σύνορα Μαλί – Μαυριτανίας, καθώς και κύρια η σχεδόν στο σύνολό της πια αποξηραμένη λίμνη Τσαντ (περιοχή Bodele), συμμετέχουν σπανιότατα στο ισοζύγιο σκόνης που ανιχνεύεται στην ανατολική Μεσόγειο. Η περιοχή Bodele είναι μια τεράστια έκταση περίπου 350000 τετραγωνικών χιλιομέτρων (πάνω από δύο φορές η έκταση της Ελλάδας), με διατομίτες ως επί το πλείστον στην επιφάνειά της (μιας και στην περιοχή στο παρελθόν υπήρχε εκτεταμένη λίμνη) και η οποία εκπέμπει κάθε χρόνο μεγάλες ποσότητες κονιορτού, ο οποίος οδηγείται στο μεγαλύτερο ποσοστό προς δυτικές κατευθύνσεις, προς τον Ατλαντικό ωκεανό και της μέσες και νότιες χώρες της αμερικανικής ηπείρου (Bristow κ.ά., 2009 και 2010, Washington και Todd, 2005, Engelstaedter κ.ά., 2006), επηρεάζοντας μέχρι και το βιογεωχημικό ισοζύγιο των θρεπτικών συστατικών πολλών περιοχών, συμπεριλαμβανομένης της περιοχής του Αμαζονίου στην λατινική Αμερική (Koren κ.ά., 2006). Εξάλλου, δορυφορικές μετρήσεις (TOMS – Total Ozone Mapping Spectrometer Aerosol Index) πιστοποιούν ότι η κοιλάδα Bodele αποτελεί μια από τις κυριότερες πηγές εκπομπής ορυκτογενούς σύστασης αερολυμάτων, καθ’ όλη τη διάρκεια του έτους και την πηγή με την μεγαλύτερη δραστηριότητα στον κόσμο (Washington και Todd, 2005, Prospero κ.ά., 2001).

Η μεταφορά του βορειοαφρικανικού ορυκτογενούς κονιορτού πραγματοποιείται είτε μέσω του επιφανειακού στρώματος ανάμιξης, είτε μέσω της ελεύθερης τροπόσφαιρας.

Οι πιθανότητες να συμβεί η καθεμία από τις δύο αυτές περιπτώσεις μεταφοράς φαίνεται να είναι ισοδύναμες. Ωστόσο, παρατηρείται διαφοροποίηση στην εποχιακή εμφάνιση της καθεμιάς μεταφοράς, με την μεταφορά μέσω ελεύθερης τροπόσφαιρας να επικρατεί την θερινή περίοδο (Kalivitis κ.ά., 2007). Αυτή ίσως είναι η εξήγηση γιατί την περίοδο αυτή δεν καταγράφονται αρκετές περιπτώσεις μεταφοράς σκόνης στον σταθμό Ακρωτηρίου, καθώς η σταθερότητα της ατμόσφαιρας την καλοκαιρινή περίοδο δεν επιτρέπει την κατακόρυφη διάχυση του ιπτάμενου αφρικανικού νέφους και την είσοδό του εντός του στρώματος ανάμιξης.

Την περίοδο της άνοιξης στην ατμόσφαιρα της περιοχής της Μεσογείου εμφανίζονται οι κυκλώνες Sharav (ή αλλιώς Sahara depression ή Kamsin depression) οι οποίοι κινούνται προς ανατολάς, κατά μήκος της βόρειας αφρικανικής ακτογραμμής μεταφέροντας τον αιολικό κονιορτό προς την ανατολική Μεσόγειο (Bou Karam κ.ά., 2010). Η μεταφορά της σκόνης, όπως φαίνεται και στην επόμενη δορυφορική φωτογραφία (Εικόνα 76), είναι αποτέλεσμα της ύπαρξης ενός βαρομετρικού συστήματος πάνω από τη βορειοδυτική Αφρική και τη δυτική Μεσόγειο και την ταυτόχρονη επικράτηση νοτιοδυτικών ανέμων. Οι συγκεκριμένες μετεωρολογικές συνθήκες εμφανίζονται κυρίως την άνοιξη, γι’ αυτό και το φαινόμενο παρουσιάζει έξαρση την περίοδο Μαρτίου – Μαΐου (Bijelić, 2013).

Αντίθετα, την περίοδο του καλοκαιριού, οι υψηλές πιέσεις πάνω από τη Λιβύη εμποδίζουν την περαιτέρω ανατολική διάδοση των κυκλώνων αυτών και τη μεταφορά των σωματιδίων, με αποτέλεσμα η μεταφορά να συντελείται προς την κεντρική Μεσόγειο. Επιπρόσθετα, προς το τέλος του καλοκαιριού οι χαμηλές πιέσεις κοντά στις Βαλεαρίδες νήσους, έχουν ως αποτέλεσμα η μεταφορά σκόνης να γίνεται κυρίως προς την δυτική Μεσόγειο (Kaskaoutis κ.ά., 2008, Dayan κ.ά., 2008).



Εικόνα 76 Τυπικός κυκλώνες Sharav στην περιοχή της ανατολικής Μεσογείου την περίοδο της άνοιξης του 2013, όπως φωτογραφήθηκε από δορυφόρο (τροποποιημένη από http://aeoliandust.blogspot.gr/, ανάκτηση 7/8/2014).

Η αυξημένη εμφάνιση φαινομένων μεταφοράς σκόνης ενδέχεται να σχετίζεται με την εξάπλωση με ταχείς ρυθμούς τις τελευταίες δεκαετίες, του φαινομένου της ερημοποίησης προς βορειότερες περιοχές της αφρικανικής ηπείρου. Το φαινόμενο δημιουργεί άγονες εκτάσεις από τις οποίες εύκολα διαφεύγουν και μεταφέρονται ποσότητες χώματος προς διάφορες κατευθύνσεις. Επίσης πρόσφατα γεωπολιτικά γεγονότα στην περιοχή, όπως είναι οι βομβαρδισμοί κατά τον πρόσφατο πόλεμο στην Λιβύη, ή άλλα στοιχεία , όπως η αυξανόμενη αστικοποίηση πόλεων της βόρειας Αφρικής (αυξημένες βιομηχανικές εκπομπές, αυξημένος στόλος αυτοκινήτων, αυξημένες εκπομπές από ανεξέλεγκτες χωματερές, όπου συχνά χρησιμοποιείται η συμβατική καύση ως μέθοδος μείωσης του όγκου των απορριμμάτων κτλ.), θα πρέπει να μας κάνουν να αντιμετωπίσουμε με μεγαλύτερη προσοχή τόσο τα επίπεδα αερομεταφερόμενης σκόνης από την περιοχή αυτή, όσο και την χημική σύσταση αυτής. Να σημειωθεί ότι ο ερευνητικός σταθμός Ακρωτηρίου Κρήτης βρίσκεται σε μία περιοχή που δέχεται την μεγαλύτερη επίδραση στον ελλαδικό χώρο και μία από τις ισχυρότερες στην μεσογειακή λεκάνη, και επομένως μετρήσεις και δειγματοληψίες σε αυτόν μπορούν να εκτιμήσουν αξιόπιστα την μεταβαλλόμενη επίδραση της αφρικανικής σκόνης στις αέριες μάζες που φθάνουν προς την ευρωπαϊκή ήπειρο.

6.4 Χημική και ορυκτολογική σύσταση του αφρικανικού κονιορτού που συλλέγεται στην ανατολική Μεσόγειο

6.4.1 Εισαγωγή

Παρόλο που έχουν ανευρεθεί ατμοσφαιρικά αιωρούμενα σωματίδια αφρικανικής προέλευσης με διάμετρο μέχρι και 150 μm, τα σωματίδια που κινούνται βορειότερα και φθάνουν στην νότια Ευρώπη, φαίνεται να έχουν διαμέτρους μεταξύ 5 και 30 μm (McTainsh κ.ά., 1982, Schroeder κ.ά., 1985).

Εξάλλου, ανάλογα με την χώρα προέλευσης του κονιορτού, αυτός αποτελείται από διαφορετικά χημικά στοιχεία, ενώσεις και ορυκτά. Σε μεγάλη συγκέντρωση μετρώνται συνήθως ενώσεις όπως ο χαλαζίας (SiO_2), το τριοξείδιο του αργιλίου (κοινώς αλουμίνα) (Al_2O_3), τα οξείδια του σιδήρου (κυρίως Fe_2O_3), το οξείδιο του μαγνησίου (MgO) και του ασβεστίου (CaO), καθώς και ενώσεις φωσφόρου, υπεύθυνες για τον εμπλουτισμό των ωκεανών με θρεπτικά συστατικά (Goudie κ.ά., 2001). Ανάλογα με την περιοχή προέλευσης της σκόνης η αναλογία αυτών των στοιχείων είναι διαφορετική. Η αερομεταφερόμενη σκόνη που προέρχεται από την βόρεια ή τη δυτική Αφρική (έρημος Σαχάρα) αποτελείται κυρίως από ιλλίτη, ένα βασικό ορυκτό της αργίλου. Αντίθετα, εκείνη που προέρχεται από την νότια ή την κεντρική Αφρική (κοιλάδα Bodele, έρημος Sahel) αποτελείται κυρίως από αργιλικό καολινίτη (Caquineau κ.ά., 1998). Επίσης ο κονιορτός ο προερχόμενος από περιοχές της νότιας Σαχάρα περιέχει λιγότερα ανθρακικά πετρώματα από ότι η σκόνη της βόρειας και κεντρικής Σαχάρα (Sarnthein κ.ά., 1982), ενώ αποξηραμένες λίμνες και ποτάμια περιέχουν κυρίως διατομίτες.

Στη συνέχεια γίνεται μια προσπάθεια εκτίμησης της ορυκτολογικής και χημικής σύστασης των σωματιδίων που φθάνουν από την αφρικανική ήπειρο στην ανατολική Μεσόγειο, με βάση δειγματοληψίες που πραγματοποιήθηκαν στην ευρύτερη περιοχή των Χανίων.

6.4.2 Ορυκτολογική ανάλυση των αερομεταφερόμενων σωματιδίων αφρικανικής προέλευσης

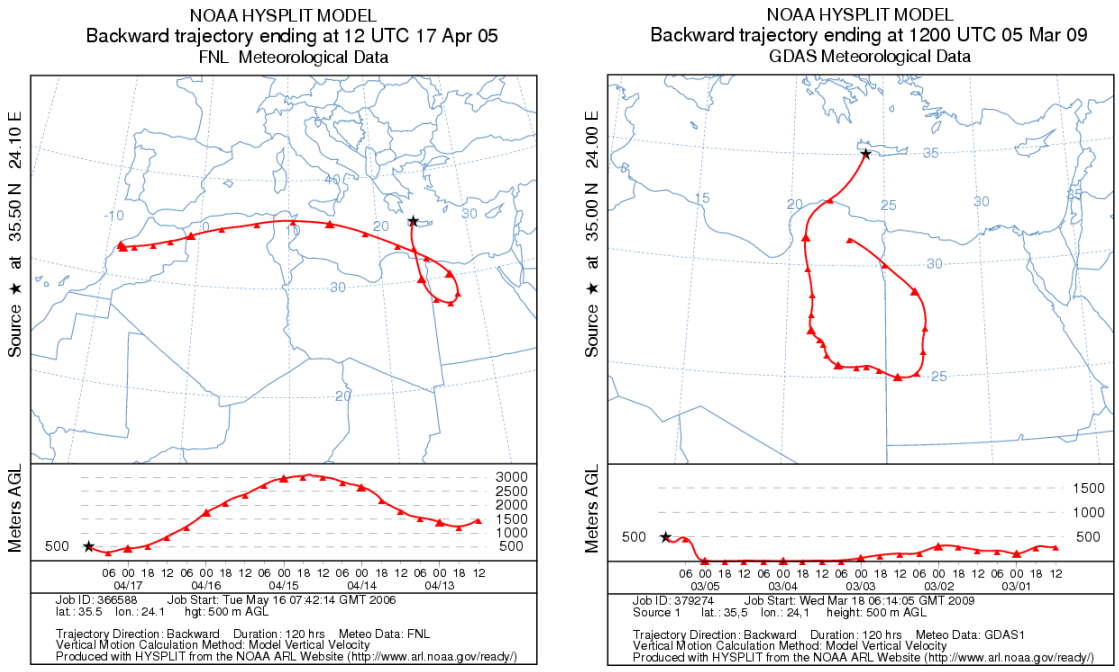
Κατά τη διάρκεια της περιόδου της άνοιξης των ετών 2004, 2005, 2006 και 2009, συλλέχθηκαν υγρά και ξηρά δείγματα, ημέρες κατά τις οποίες εξελίσσονταν φαινόμενα μεταφοράς αφρικανικής σκόνης προς την Μεσόγειο. Συγκεκριμένα, τα δείγματα S1, S2 και S3 (βλ. Πίνακα 30) συλλέχθηκαν ημέρες όπου τα επεισόδια σκόνης συνοδεύονταν

από φαινόμενα υγρών κατακρημνίσεων, ενώ τα δείγματα S4 και S5, προέρχονται από δειγματοληψίες του έτους 2009, το μεν πρώτο μέσω υγρής κατακρήμνισης, ενώ το δεύτερο μέσω συλλογής ξηρού αέρα. Ο διαφορετικός αυτός τρόπος που αποτέθηκαν τα υγρά σε σχέση με το ξηρό δείγμα, είναι ο λόγος που αναμένεται και διαφορετική σύσταση στα δείγματα αυτά.

Πίνακας 30 Ορυκτολογική σύσταση των αιολικών δειγμάτων σκόνης από την Αφρική, συλλεχθέντα σε περιοχή της ανατολικής Μεσογείου.

Δείγμα	Ημερομηνία	Illite	Quartz	Calcite	Kaolinite	Dolomite	Palygorskite	Albite	Chlorite	Gypsum
S1 (rain)	**05/05/2004**	30,0	19,3	21,2	8,2	5,8	6,3	9,3	-	-
S2 (rain)	**17/04/2005**	29,8	19,0	28,7	4,8	4,7	4,9	7,4	-	-
S3 (rain)	**21/04/2006**	38,6	15,0	17,0	5,1	3,2	3,5	12,0	4,6	-
S4 (rain)	**05/03/2009**	28,7	25,8	12,7	6,9	4,3	3,5	14,0	4,5	-
S5 (air)	**05/03/2009**	30,0	24,5	13,0	8,0	3,5	3,0	10,0	3,0	5,0

Οι οπισθοπορείες των αερίων μαζών που υπολογίστηκαν με το μοντέλο HYSPLIT (Εικόνα 77), κατέδειξαν την προέλευση των αερίων μαζών τις ημέρες αυτές από νότιες διευθύνσεις και συγκεκριμένα από περιοχές της Λιβύης και της Αιγύπτου. Ωστόσο το δείγμα της 17^{ης} Απριλίου 2005, 5 μέρες πριν την άφιξή του στην Κρήτη, κινιόνταν στο όρος Άτλας (Μαρόκο – βόρεια Αλγερία), περιοχή που η σκόνη χώματος παρουσιάζει αρκετές διαφοροποιήσεις στην ορυκτολογική της σύσταση, σε σχέση με αυτήν από τις βορειοανατολικές περιοχές της Αφρικής.



(α) **(β)**

Εικόνα 77 Οπισθοτροχιές προερχόμενες από τα νότια της Κρήτης μεταφέροντας σκόνη από την βόρεια Αφρική για (α)την 17η Απριλίου 2005 και (β) την 5η Μαρτίου 2009.

Καθότι οι αέριες μάζες δεν προήλθαν απ' ευθείας από κεντρικότερες περιοχές της ερήμου Σαχάρα αλλά ως επί το πλείστον από παραθαλάσσιες και βορειότερες και μερικά γόνιμες εκτάσεις, μας κάνει να υποθέσουμε ότι στην ατμόσφαιρα των περιοχών αυτών προϋπήρχαν σωματίδια νοτιότερης προέλευσης, από τις ερήμους Σαχάρα και Σάχελ. Η οδηγός δύναμη που καθορίζει συνολικά το φαινόμενο της μεταφοράς φαίνεται να είναι ένας αντικυκλώνας πάνω από την βορειοδυτικά Αφρική (Nastos, 2012, Querol κ.ά., 2009).

Η σωματιδιακή ύλη από τις αφρικανικές ερήμους αποτελείται κυρίως από πυριτικά και χαλαζιακά ορυκτά (quartz), καλσίτες (calcite), δολομίτες (dolomite), καθώς και αργιλικά ορυκτά (clay minerals). Ο άμεσος προσδιορισμός των: Ca, Al_2O_3, Fe_2O_3, K, Mg και ο έμμεσος των: Si ($3\times Al_2O_3 = SiO_2$) και CO_3^{2-} ($1.5\times Ca + 2.5\times Mg = CO_3^{2-}$), επιτρέπει τον υπολογισμό του ορυκτολογικού φορτίου που προέρχεται από την έρημο Σαχάρα.

Στην παρούσα εργασία, όπως φαίνεται στους Πίνακες 30 και 31, διαπιστώθηκε ότι ο ιλλίτης (illite), αποτελεί το ορυκτό με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση στα συλλεχθέντα δείγματα. Το μέσο ποσοστό συμμετοχής του στα υγρά δείγματα ήταν 31,8 % και για

το ξηρό δείγμα αέρα 30,0 %, τιμές που συμφωνούν με άλλες εργασίες στην περιοχή (Guerzoni κ.ά., 1997, Blanco κ.ά., 2003, Avila κ.ά., 1997). Φαίνεται ότι υψηλές συγκεντρώσεις ιλλίτη προέρχονται από περιοχές του Τσάντ και όχι τόσο από περιοχές της Λιβύης και της Αιγύπτου, όσον αφορά την Αφρική, και από περιοχές στην βορειοδυτική Κίνα, όσον αφορά τις ασιατικές ερήμους (Ganor και Foner, 1995). Στην τελευταία περίπτωση της Κίνας, το ποσοστό του ιλλίτη φθάνει μέχρι και το 70 % (Shen κ.ά., 2006). Ακολουθούν σε ποσοστό τα πυριτικά ορυκτά και οι καλσίτες, γεγονός που συμφωνεί με άλλες μετρήσεις σκόνης από ερήμους που έχουν γίνει με τη μέθοδο XRD, που χρησιμοποιήθηκε και στην παρούσα ορυκτολογική ανάλυση.

Πίνακας 31 Ορυκτολογική σύσταση (ως ποσοστό %) και οι διαφορές μεταξύ υγρών και ξηρών δειγμάτων αφρικανικής σκόνης.

Δείγμα	Illite	Quartz	Calcite	Kaolinite	Dolomite	Palygorskite	Albite	Chlorite	Gypsum
Υγρά δείγματα	31,8	19,8	19,9	6,3	4,5	4,6	10,7	2,3	0
Ξηρό δείγμα	30,0	24,5	13,0	8,0	3,5	3,0	10,0	3,0	5,0
Διαφορά	1,8	-4,7	6,9	-1,7	1,0	1,6	0,7	-0,7	-5,0

Η μέθοδος της περίθλασης των ακτίνων x (x-ray diffraction) έχει δείξει ότι σε τέτοια δείγματα χώματος από την Αφρική και την Ασία, κυριαρχούν τα ορυκτά: illite (I), quartz (Q), calcite (C), kaolinite (K) και dolomite (D) (Prodi και Fea, 1979, Blanco κ.ά., 2003, Shen κ.ά., 2006). Ωστόσο εδώ, ο καολινίτης με ποσοστό συμμετοχής 6,3 % για τα υγρά και 8,0 % για το ξηρό δείγμα αέρα, είναι αρκετά χαμηλότερο σε σχέση με άλλες εργασίες, όπου είτε βρέθηκε να κυριαρχεί ως πρωτεύον ορυκτό στην περιοχή της ανατολικής Μεσογείου (Chester κ.ά., 1977), είτε παρουσίασε υψηλά ποσοστά συμμετοχής σε σκόνη προερχόμενη από την περιοχή Λιβύης - Αιγύπτου (30 %) ή τις κινεζικές ερήμους (≈ 10 %) (Ganor, 1991, Ganor και Foner, 1995, Shen κ.ά., 2006).

Επιπλέον, όπως προκύπτει από τον Πίνακα 31, οι διαφορές των ορυκτών για τα υγρά και το ξηρό δείγμα, είναι μικρές για τον καολινίτη και τον ιλλίτη, γεγονός που καταδεικνύει το σθένος αυτών έναντι της υγρής απόπλυσης, σε αντίθεση με άλλα ορυκτά, και κυρίως του γύψου (gypsum) τα οποία εμφανίζουν μειωμένα ποσοστά συμμετοχής στα υγρά δείγματα. Συγκεκριμένα ο γύψος, με ποσοστό συμμετοχής στο 5 % στο ξηρό δείγμα, δεν ανιχνεύεται στα υγρά δείγματα, κάτι που δείχνει ότι

πραγματοποιείται διαλυτοποίηση του γύψου που περιέχεται στα αιωρούμενα ατμοσφαιρικά σωματίδια κατά τη διάρκεια της βροχόπτωσης.

Εξάλλου, η απουσία ποσοτήτων σμεκτίτη στα δείγματά μας (smectite), καταδεικνύει ότι οι αέριες μάζες που προσεγγίζουν την δυτική Κρήτη, δεν προέρχονται σε σημαντικό βαθμό από την περιοχή της Αλγερίας, όπου παρουσιάζεται σε υψηλές συγκεντρώσεις το εν λόγω ορυκτό (Christidis, 2010), αν και πιθανότερο σενάριο είναι αυτό της μίξης αερίων μαζών καθώς αυτές κινούνται προς την Κρήτη (Ganor και Foner, 1995). Η απουσία του σμεκτίτη προφανώς συνδέεται και με την μηδενική συγκέντρωση σιδήρου και καλίου που μετρήθηκαν στην στοιχειακή ανάλυση του ξηρού δείγματος της 5^{ης} Μαρτίου 2009. Όσον αφορά τους χλωρίτες (chlorites) εμφάνισαν ποσοστό συμμετοχής 2,3 – 3,0 %, ποσοστό αρκετά χαμηλό σε σχέση τόσο με έρημες εκτάσεις της βόρειας Αφρικής, όσο και αντίστοιχες της Ασίας, όπου εμφανίζεται σε πολλές περιπτώσεις στην πρώτη θέση συμμετοχής. Εντύπωση προκαλεί το αρκετά υψηλό ποσοστό του albite με 10,7 %, καθώς επίσης του palygoskite, με 4,6 %, με πιθανότερη προέλευση για το τελευταίο οι περιοχές της δυτικής Σαχάρα και του νότιου Μαρόκο (Molinaroli, 1996).

Πίνακας 32 Διαγνωστικοί λόγοι μεταξύ ορυκτών που ανιχνεύθηκαν στην περιοχή Ακρωτηρίου Χανίων.

Δείγμα	**Ημερομηνία**	**illite / kaolinite**	**kaolinite / chlorite**
S1 (rain)	5/5/04	3,7	-
S2 (rain)	17/4/05	6,2	-
S3 (rain)	21/4/06	7,6	1,1
S4 (rain)	5/3/09	4,2	1,5
S5 (air)	5/3/09	3,8	2,7
Μέσος όρος (St.Dev.)		**5,1 (1,7)**	**1,8 (0,8)**

Στον Πίνακα 32 εμφανίζονται οι λόγοι συγκέντρωσης illite / kaolinite (I/K) και kaolinite / chlorite (K/Ch), οι διαφοροποιήσεις των οποίων παρουσιάζουν ενδιαφέρον. Είναι γνωστό ότι ο λόγος K/Ch μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης προέλευσης του δείγματος σκόνης καθώς, πηγές κονιορτού της ανατολικής Ασίας εμφανίζουν

χαμηλούς λόγους K/Ch, κάτω της μονάδας, ενώ η σκόνη αφρικανικής ή βορειοαμερικανικής προέλευσης παρουσιάζει λόγους K/Ch μεγαλύτερους της μονάδας, που κυμαίνονται από 1 έως 10 (Caquineau κ.ά., 2002, Avila κ.ά., 1997, Shen κ.ά., 2005 και οι εκεί αναφορές). Πράγματι στα συλλεχθέντα δείγματα αφρικανικής προέλευσης , όλοι οι λόγοι καολινίτη προς χλωρίτη εμφανίζουν τιμές μεταξύ 1,1 και 2,7, με μέση τιμή K/Ch = 1,8 ± 0,8.

Τέλος, η σχετική αφθονία της περιεκτικότητας σε ιλλίτη έναντι του καολινίτη έχει χρησιμοποιηθεί για να εντοπίσει την προέλευση της σκόνης της Σαχάρας (Caquineau κ.ά, 1998 και 2002). Θεωρείται ότι όσο περισσότερο αυξάνεται η αναλογία I / K, τόσο περισσότερο μειώνεται η αναλογία K/Ch (Shen κ.ά., 2006). Σε περιοχές της λεκάνης της Μεσογείου και της βόρειας Αφρικής ο λόγος K/Ch παρουσιάζει υψηλές τιμές (κατά μέσο όρο ≈ 8), αλλά χαμηλότερη αναλογία I/K (5,1 στην παρούσα εργασία) (Shen κ.ά., 2006).

6.4.3 Στοιχειακή ανάλυση σύστασης ορυκτής αιολικής σκόνης στην περιοχή της ανατολικής Μεσογείου

Στην στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων σκόνης που πραγματοποιήθηκε με τη διάταξη ICP-MS, βάσει και των στοιχείων που ήδη εκτέθηκαν στην συγκριτική μελέτη προηγούμενου κεφαλαίου (κεφ. 5.4.3.1.3), βρέθηκε η ύπαρξη σε αξιοσημείωτη συγκέντρωση μετάλλων όπως είναι τα: Si, Al, Ca, Fe, Mg, K και Na, ενώ συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων ανιχνεύθηκαν και μετρήθηκαν για τα στοιχεία: Cu, Zn, B, Mn, Ni, Cr, V και Ba. Ακολούθως, υπολογίστηκαν οι σχετικές αφθονίες κάποιων εξ αυτών των μετάλλων έναντι τα συγκέντρωσης του πυριτίου, προκειμένου να πιστοποιηθεί η φυσική προέλευση της σκόνης (Levin κ.ά., 1979). Τα αποτελέσματα αυτής της ανάλυσης φαίνονται στον Πίνακα 33.

Πίνακας 33 Λόγοι ορισμένων μετάλλων έναντι της συγκέντρωσης πυριτίου, σε δείγματα Σαχάριας προέλευσης, όπως αυτά συλλέχθηκαν στον ερευνητικό σταθμό του Ακρωτηρίου, στην δυτική Κρήτη.

Μέταλλο / Si	**S2 (rain)**	**S3 (rain)**	**S4 (rain)**	**S5 (air)**
Si/Si	1,00	1,00	1,00	1,00
Na/Si	0,07	0,04	0,03	0,31

Mg/Si	0,15	0,14	0,12	0,24
Al/Si	0,31	0,37	0,39	0,26
K/Si	0,09	0,10	0,09	<DL
Ca/Si	0,99	0,66	0,37	0,61
Fe/Si	0,20	0,23	0,22	<DL

<DL: κάτω του ορίου ανίχνευσης (Detection Limit)

Ο λόγος των συγκεντρώσεων Al/Si θεωρείται ένα καλός δείκτης διαφοροποίησης των δειγμάτων εκείνων που προέρχονται ως επί το πλείστον από ανθρωπογενείς επιδράσεις (εκπομπές), από εκείνες που προέρχονται από φυσικά αερολύματα από ξηρές και άγονες (ερημικές) εκτάσεις γης, με υψηλότερες τιμές στα δείγματα φυσικής προέλευσης (συνήθως τιμές πάνω από 0,3) (Blanco κ.ά., 2003, Molinaroli κ.ά., 1993, Guerzoni κ.ά., 1997). Στα δείγματα που αναλύθηκαν η μέση τιμή του λόγου Al/Si, ισούται με 0,33, μία ακόμα ένδειξη της αφρικανικής προέλευσης της σκόνης αυτής.

Επιπλέον παρατηρήθηκε ένα σημαντικό έλλειμμα βασικών στοιχείων στο ξηρό δείγμα έναντι εκείνων που ελήφθησαν κατά τη διάρκεια υγρών κατακρημνίσεων. Το έλλειμμα αυτό φθάνει το 5,6, το 7,2, το 7,8, το 14,2 και το 54,3 % για τα Al, Ca, Si, Mg και Na, αντίστοιχα, με ένα μέσο όρο ελλείμματος της τάξης του 17,8 %. Το στοιχείο αυτό μας οδηγεί στη υπόθεση ότι τα αιωρούμενα ξηρά σωματίδια περιέχουν μεγαλύτερο ποσοστό οργανικών ενώσεων και μικρότερο ποσό ορυκτών του γήινου φλοιού, παρά το γεγονός ότι οι οργανικές ενώσεις εν γένει και ορισμένα ευδιάλυτα ορυκτά (π.χ. γύψος, σμεκτίτης) παρουσιάζουν μεγάλη διαλυτότητα στο βρόχινο νερό (για το γύψο αυτή φθάνει τα 2,0 – 2,5 g/L στους 25 ^{o}C, Bock, 1961).

Αξίζει να παρατηρήσουμε ότι ο λόγος Ca/Si εμφανίζει τιμές 0,37 – 0,99, σαφώς υψηλότερες εκείνων που αναφέρονται για την σκόνη από τη Σαχάρα στη βιβλιογραφία, τιμές που κυμαίνονται από 0,10 έως 0,15 (Blanco κ.ά., 2003). Υψηλές τιμές των λόγων Ca/Si και Ca/Al μπορεί να αποδοθεί στην υψηλή περιεκτικότητα δειγμάτων σκόνης σε χαλαζίες, δολομίτες και καλσίτες (Avila κ.ά., 1997). Το εύρημα αυτό συμφωνεί με την εκτίμηση της συμμετοχής της περιοχής του όρους Άτλας στο Μαρόκο, στην περιεκτικότητα της σκόνης που φθάνει στην περιοχή της ανατολικής Μεσογείου (Avila κ.ά., 1997). Εξάλλου, και η παρουσία στην συλλεχθείσα σκόνη ποσοτήτων παλυγορσκίτη (palygorskite), καταδεικνύει την προέλευση της από άγονα

εδάφη, που χαρακτηρίζονται από αλκαλικό pH, όπως είναι αυτά στην δυτική Σαχάρα (Molinaroli κ.ά., 1996, Christidis κ.ά., 2010).

Πίνακας 34 Διαγνωστικοί λόγοι δειγμάτων σκόνης κατά τη διάρκεια επεισοδίου μεταφοράς κονιορτού από τη Σαχάρα, στην περιοχή Ακρωτηρίου Χανίων.

Στοιχείο/Si	**S2 (rain)**	**S3 (rain)**	**S4 (rain)**	**S5 (air)**
Ca/Al	3,14	1,78	0,95	2,35
Fe/Ca	0,21	0,35	0,59	<DL
K/Ca	0,09	0,15	0,24	<DL
Si/Al	3,18	2,69	2,58	3,86

<DL: κάτω του ορίου ανίχνευσης (Detection Limit)

Τέλος, με την εύρεση επιπλέον διαγνωστικών λόγων, που παρουσιάζονται στον Πίνακα 34, έγινε μια περαιτέρω προσπάθεια εκτίμησης της προέλευσης των αερίων μαζών που φθάνουν στην περιοχή της ανατολικής Μεσογείου, με βάσει τη χημική τους σύσταση. Βρέθηκε ότι τα δείγματα S2, S3 και S4, παρουσιάζουν υψηλούς λόγους Ca/Al και Si/Al και χαμηλούς λόγους Fe/Ca και K/Ca. Εξάλλου, η προέλευση της αέριας μάζας έχει σαφή συσχέτιση με τους λόγους αυτούς. Πράγματι, το δείγμα S2, προέρχεται από το μαροκινό όρος Άτλας και οι λόγοι Ca/Si, Ca/Al, Si/Al παρουσιάζουν υψηλές τιμές, σε αντίθεση με το δείγμα της 5^{ης} Μαρτίου 2009 (S4), που προέρχεται της περιοχής Αιγύπτου – Λιβύης και εμφανίζει χαμηλότερες τιμές, αλλά υψηλότερες σε άλλους λόγους (Fe/Ca και K/Ca) (Guerzoni κ.ά., 1997).

7° ΚΕΦΑΛΑΙΟ – ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΠΛΗΘΟΥΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

7.1 Εισαγωγή

Την περίοδο 2009 – 2014, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του πλήθους των αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή του Ακρωτηρίου Χανίων και πιο συγκεκριμένα, στον χώρο του Ερευνητικού Σταθμού της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με το σύστημα CPC – DMA (SMPS) (GRIMM, Germany). Κατά τη διάρκεια των πρώτων 4 ετών, για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε ο long DMA, ο οποίος είναι κατασκευασμένος ώστε να μετράει σωματίδια με εύρος διαμέτρων 11,1-1083,3 nm, διατμημένων σε 44 διαφορετικά κανάλια μεγέθους (size bins). Τα δύο τελευταία έτη μετρήσεων (2013 και 2014), το CPC συνδέθηκε με το medium DMA, με δυνατότητα μέτρησης σωματιδίων με διαμέτρους από 5,5 nm έως 350,4 nm, ενώ και πάλι το συνολικό άθροισμα σωματιδίων ενός run (κύκλου μέτρησης) του οργάνου, δίνονταν επιμερισμένο σε 44 size bins.

Να σημειωθεί ότι το πλήθος των σωματιδίων πάνω από τα 1000 nm (1 μm), υπό φυσιολογικές συνθήκες, στον ατμοσφαιρικό αέρα υποβάθρου, δε ξεπερνά τα λίγες δεκάδες σωματίδια ανά κυβικό εκατοστόμετρο. Επομένως, δεν θα πρόσδιδε στην έρευνα κάτι ουσιώδες, η γνώση του πλήθους των σωματιδίων πάνω από αυτές τις διαμέτρους, αν σκεφθεί κανείς ότι μια τυπική τιμή λεπτών σωματιδίων (κάτω του 1 μm) για τον ατμοσφαιρικό αέρα της ανατολικής Μεσογείου είναι κάποιες χιλιάδες σωματίδια ανά cm^3. Στην συνέχεια, όπου γίνεται λόγος για 1^{η} και 2^{η} περίοδο δειγματοληψίας με το όργανο SMPS, θα υπονοείται, δίχως να επισημαίνεται ιδιαίτερα, ως 1^{η}, η περίοδος 2009-2012 των μετρήσεων με το long DMA, ενώ ως 2^{η}, η περίοδος 2013-2014, των μετρήσεων με το medium DMA. Παρατηρούμε ότι κατά την 2^{η} περίοδο δειγματοληψιών, το άνω όριο από 1083,3 nm, πέφτει στα 350,4 nm, ενώ παράλληλα το κάτω όριο μέτρησης σωματιδίων κινείται από τα 11,1 στα 5,5 nm, με αποτέλεσμα να ευνοούνται οι μετρήσεις που έχουν να κάνουν με την διερεύνηση του φαινομένου της πυρηνοποίησης, φαινόμενο που ξεκινά και λαμβάνει χώρα σε διαμέτρους κάποιων λίγων νανομέτρων (nm). Στον Πίνακα 35 φαίνονται τα βασικά

στοιχεία κάθε μιας από τις δύο πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν στις μετρήσεις πεδίου.

Πίνακας 35 Περίοδοι δειγματοληψιών, εύρη διαμέτρων, χρόνος κύκλου, καθώς και τα τρία κλάσματα σωματιδίων για το long DMA και το medium DMA. Στις 3 τελευταίες σειρές, μέσα σε παρένθεση, αριθμείται το πλήθος των size bins σε κάθε ένα κλάσμα σωματιδίων.

Τύπος DMA	**Long DMA**	**Medium DMA**
Έτη δειγματοληψιών	2009-2012	2013-2014
Εύρος DMA (πλήθος κλασματοποίησης / size bins)	11,1-1083,3 (44)	5,5-350,4 (44)
Χρόνος κύκλου (run time)	6 min και 46 s	3 min και 50 s
Εύρος πυρήνων (size bins)	11,1-24,7 (10)	5,5-24,7 (18)
Εύρος υπέρλεπτων σωματιδίων	27,0-101,1 (15)	27,1-101,4 (15)
Εύρος σωματιδίων συσσωμάτωσης	111,9-1083,3 (19)	112,3-350,4 (11)

7.2 Συγκέντρωση πλήθους σωματιδίων στον σταθμό του Ακρωτηρίου

Οι δειγματοληψίες, ως πρώτο στόχο είχαν την διαχρονική εκτίμηση του αριθμού των αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή της δυτικής Κρήτης και την διερεύνηση των πηγών αυτών. Οι μετρήσεις των ετών 2009-2014, μας έδωσαν τη δυνατότητα για μια αρκετά καλή προσέγγιση του στόχου αυτού. Έγινε προσπάθεια οι μετρήσεις να καλύψουν επαρκώς το σύνολο του ημερολογιακού έτους. Εξαιτίας όμως της ταυτόχρονης διερεύνησης του φαινομένου της πυρηνοποίησης, έλαβαν χώρα περισσότερες ημέρες μετρήσεων την θερινή περίοδο, όπως θα φανεί παραστατικά και στα επόμενα διαγράμματα.

Στον επόμενο συγκεντρωτικό Πίνακα 36, παρουσιάζονται οι μέσες τιμές (average) ανά μήνα, εποχή και έτος δειγματοληψιών, η τυπική διακύμανση (standard deviation) κάθε μίας μέσης τιμής, η διάμεσος τιμή (median) της κάθε περιόδου, καθώς και η ελάχιστη και μέγιστη τιμή που παρατηρήθηκε σε κάθε ένα από αυτά τα χρονικά διαστήματα. Επίσης εμφανίζονται οι αντίστοιχες περίοδοι δειγματοληψίας, ενώ καταγράφεται και το πλήθος των ημερών δειγματοληψίας για κάθε μία περίοδο.

Πίνακας 36 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα για τις δειγματοληψίες που έλαβαν χώρα την περίοδο 2009 2014, στον σταθμό του Ακρωτηρίου, όσον αφορά τη συγκέντρωση του ολικού πλήθους των αιωρούμενων σωματιδίων.

Εποχή	**Περίοδος & ημέρες δειγματοληψίας**	**Μέση τιμή**	**Τυπική διακύμανση**	**Διάμεσος τιμή**	**Ελάχιστη τιμή**	**Μέγιστη τιμή**
Κατ' έτος						
2009	81	4819	3143	4097	344	66752
2010	89	5236	3895	4290	386	55092
2011	62	6461	3579	5575	1052	49532
2012	88	5785	3735	5210	471	99561
2013	41	4164	3327	3112	134	46111
2014	189	4487	3620	3446	387	67478
2009-2012	**320**	**5423**	**3671**	**4682**	**344**	**99561**
2013-2014	**230**	**4424**	**3567**	**3386**	**134**	**67478**
2009-2014	550	4922	3645	4066	134	99561
Ανά εποχή						
Καλοκαίρι 2009	23/06 - 18/08 (37)	4245	1593	3983	1780	20872
Φθινόπωρο 2009	09/10 - 29/11 (44)	5293	3929	4306	344	66752
Χειμώνας 2010	12/01 - 12/02 (23)	5902	5842	4062	386	55092
Άνοιξη 2010	03/04 - 27/05 (51)	5271	3214	4524	791	54628
Καλοκαίρι 2010	02/06 – 26/06 (15)	4092	1960	3691	1393	19842
Καλοκαίρι 2011	04/06 – 20/08 (58)	6390	3488	5549	1052	49532
Φθινόπωρο 2011	02/11 – 08/11 (4)	8353	5822	4641	3184	30074
Άνοιξη 2012	19/03 – 30/03 και 04/05 – 31/05 (28)	5392	3017	4500	582	36128
Καλοκαίρι 2012	01/06 – 10/07 και 06/08 – 16/08 (44)	6311	4331	5694	471	99561
Φθινόπωρο 2012	07/09 – 25/09 (16)	5179	2575	4695	955	52872
Φθινόπωρο 2013	15/09 – 04/11 (41)	4164	3327	3112	134	46111
Χειμώνας 2014	11/02 – 28/02 (18)	7023	6253	4894	809	67478
Άνοιξη 2014	01/03 – 31/05 (79)	4658	3628	3569	658	47361
Καλοκαίρι 2014	01/06 – 31/08 (64)	3646	2035	3274	387	45336
Φθινόπωρο 2014	01/09 – 28/09 (28)	2576	2314	1999	531	67695

Ανά μήνα						
Ιούνιος 2009	23-25/06/09 (3)	2777	1520	2412	1809	17494
Ιούλιος 2009	1-22/07/09 (18)	4474	1663	4266	1780	20872
Αύγουστος 2009	3-18/08/09 (16)	4204	1403	3969	1791	14090
Οκτώβριος 2009	9 - 30/10/09 (18)	4111	2736	3561	735	66752
Νοέμβριος 2009	2 - 29/11/09 (26)	6076	4378	4851	344	48153
Ιανουάριος 2010	12 - 24/01/10 (12)	6175	5339	4681	453	43900
Φεβρουάριος 2010	2 - 12/02/10 (11)	5615	6316	3559	386	55092
Απρίλιος 2010	3 – 30/04/10 (26)	5423	3144	4693	1093	54628
Μάιος 2010	1 - 27/05/10 (25)	5146	3266	4319	791	46754
Ιούνιος 2010	2 – 26/06/10 (15)	4092	1960	3691	1393	19842
Ιούνιος 2011	04 – 30/06/11 (25)	6582	3427	5731	1052	49532
Ιούλιος 2011	01 – 06 και 25 – 31/07/11 (13)	6065	3959	4926	2378	46461
Αύγουστος 2011	01 – 20/08/11 (20)	6066	2628	5612	2764	42104
Νοέμβριος 2011	02/11 – 08/11 (4)	8353	5822	4641	3184	30074
Μάρτιος 2012	19 – 30/03/12 (12)	6740	2765	5892	3152	36128
Μάιος 2012	04/05 – 08/05 και 21/05 – 31/05/12 (16)	4789	2930	3988	582	34950
Ιούνιος 2012	01 – 30/06/12 (26)	6159	2628	5792	529	58120
Ιούλιος 2012	01 – 10/07/12 (10)	6360	3227	5786	471	68020
Αύγουστος 2012	06 – 16/08/12 (8)	6937	9239	5209	580	99561
Σεπτέμβριος 2012	07/09 – 25/09 (16)	5179	2575	4695	955	52872
Σεπτέμβριος 2013	15/09 – 30/09 (11)	2792	2420	2513	134	17672
Οκτώβριος 2013	01/10 – 26/10 (26)	4659	3489	3523	658	46111
Νοέμβριος 2013	01/11 – 04/11 (4)	2845	2146	1925	577	15360
Φεβρουάριος 2014	11/02 – 28/02 (18)	7023	6253	4894	809	67478
Μάρτιος 2014	01/03 – 31/03 (27)	6124	4544	4787	1090	45493
Απρίλιος 2014	01/04 – 30/04 (26)	3581	2388	2840	909	31075
Μάιος 2014	01/05 – 31/05 (26)	4312	3122	3540	658	47361
Ιούνιος 2014	01/06 – 30/06 (25)	4109	2335	3739	387	45336

Ιούλιος 2014	01/07 – 30/07 (27)	3217	1657	3005	992	28222
Αύγουστος 2014	14/08 – 31/08 (12)	3787	2005	3220	1543	23780
Σεπτέμβριος 2014	01/09 – 28/09 (28)	2576	2314	1999	531	67695

Ως ελάχιστη μέση μηνιαία τιμή καταγράφεται η τιμή του Ιουνίου του 2009 με τιμή στα 2777 σωματίδια / cm^3, ενώ ως μέγιστη μέση μηνιαία τιμή η τιμή 8353 σωματίδια / cm^3 τον Νοέμβριο του 2011 (με μόνο 4 ημέρες μετρήσεων) και έπεται η τιμή του Φεβρουαρίου 2014 με 7023 σωματίδια / cm^3. Εξάλλου, συνολικά η ελάχιστη τιμή καταγράφηκε τον Σεπτέμβριο του 2013 με μόλις 134 σωματίδια / cm^3, ενώ η μέγιστη στιγμιαία τιμή παρατηρήθηκε τον Αύγουστο 2012 με 99561 σωματίδια / cm^3. Να επισημανθεί εδώ ότι ακραίες υψηλές τιμές καταγράφονταν συχνά στον σταθμό Ακρωτηρίου, είτε όπως προαναφέρθηκε εξαιτίας τοπικών επιδράσεων, είτε συμβάντων φαινομένου πυρηνοποίησης, όπως θα δούμε αναλυτικά σε επόμενο κεφάλαιο. Σε όλες τις περιπτώσεις μηνών, η τυπική απόκλιση ήταν χαμηλότερη της αντίστοιχης μέσης μηνιαίας τιμής, ένδειξη ότι στη διάρκεια ενός μηνός, οι τιμές των αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή παρουσιάζουν σχετική σταθερότητα, ακόμα και αν υπάρχουν καταγραφές φαινομένων πυρηνοποίησης. Η μόνη περίπτωση, όπου η μέση μηνιαία τιμή ήταν μικρότερη της αντίστοιχης τυπικής απόκλισης, είναι ο μήνας που καταγράφηκε και η μέγιστη στιγμιαία τιμή (Αύγουστος 2012).

Να σημειωθεί ότι οι μέσες μηνιαίες τιμές καθώς και οι μέσες τιμές ανά εποχή και ανά κλάσμα σωματιδίων (για τα οποία θα γίνει παρακάτω σχετική αναφορά), υπολογίστηκαν μετά την αφαίρεση επιλεγμένων ακραίων τιμών, που είχαν καταγραφεί ως μη αποδεκτές στο Τετράδιο Δειγματοληψιών και που προέρχονταν από την επίδραση τοπικών πηγών, όπως της κίνησης των φορτηγών και των μπετονιερών στο χώρο της Πολυτεχνειούπολης, την κοπή των χόρτων με χορτοκοπτικό μηχάνημα, τις καύσεις ξερών χόρτων και κλαδεμάτων κτλ. Να τονιστεί ωστόσο ότι τα γεγονότα αυτά δεν ήταν δυνατόν να έχουν εντοπιστεί και καταγραφεί στο σύνολό τους, με αποτέλεσμα στις τελικές συγκεντρώσεις που υπολογίστηκαν να εμπεριέχεται η συνεισφορά τέτοιων αστάθμητων ανθρωπογενών πηγών. Επίσης, στις περιπτώσεις των μέσων τιμών ολικού πλήθους, συνυπολογίστηκαν και οι μετρήσεις εκείνες που είχαν πραγματοποιηθεί με τη χρήση μόνο του CPC (μέτρηση ολικού πλήθους σωματιδίων) και για τον λόγο αυτό ενδέχεται να παρουσιάζονται μικρές αποκλίσεις μεταξύ του ολικού πλήθους των σωματιδίων ενός μήνα ή μιας περιόδου, σε σχέση με το άθροισμα

των επιμέρους 3 κλασμάτων, των οποίων οι συγκεντρώσεις πλήθους υπολογίστηκαν με βάση τα δεδομένα του συστήματος CPC-DMA (SMPS). Τα δεδομένα του SMPS καλύπτουν το μεγαλύτερο μέρος των ημερών δειγματοληψίας, καταλαμβάνοντας ένα ποσοστό πάνω από 96 %.

Στον Πίνακα 37, εμφανίζονται οι μέσες συγκεντρώσεις πλήθους σωματιδίων, κλασματοποιημένες σε τρία εύρη διαμέτρων. Πρόκειται γα τους πυρήνες, με διάμετρο από το κάτω όριο μέτρησης του οργάνου έως τα 25 nm (N_{nucl} – nucleation mode), για σωματίδια στην περιοχή Aitken, από τα 25 nm μέχρι τα 100 nm (N_{25} – Aitken mode) και τέλος, για τα σωματίδια στην περιοχή συσσώρευσης, με διάμετρο πάνω από τα 100 nm (N_{100} – Accumulation mode).

Πίνακας 37 Μέσες συγκεντρώσεις πλήθους πυρήνων, σωματιδίων Aitken και σωματιδίων συσσώρευσης, ανά περίοδο δειγματοληψίας.

Περίοδος	**N_{nucl} (%)**	**N_{25} (%)**	**N_{100} (%)**
Καλοκαίρι 2009	314 (7,3)	1998 (47,3)	1916 (45,4)
Φθινόπωρο 2009	1253 (23,7)	2501 (47,2)	1540 (29,1)
Χειμώνας 2010	2021 (32,0)	3032 (52,0)	5902 (16,0)
Άνοιξη 2010	948 (14,7)	2573 (48,5)	1750 (36,8)
Καλοκαίρι 2010	361 (7,8)	2088 (51,7)	1642 (40,5)
Καλοκαίρι 2011	919 (14,5)	2954 (46,7)	2589 (40,9)
Φθινόπωρο 2011	843 (10,1)	5108 (61,1)	2402 (28,8)
Άνοιξη 2012	844 (15,8)	2519 (47,1)	1988 (37,1)
Καλοκαίρι 2012	878 (14,1)	2954 (47,6)	2379 (38,3)
Φθινόπωρο 2012	821 (16,0)	2558 (49,8)	1760 (34,2)
Φθινόπωρο 2013	1603 (36,7)	2166 (49,6)	599 (13,7)
Χειμώνας 2014	1603 (23,7)	3989 (58,9)	1183 (17,5)
Άνοιξη 2014	1226 (27,7)	2582 (58,3)	623 (14,1)
Καλοκαίρι 2014	724 (16,2)	2318 (61,0)	801 (22,8)
Φθινόπωρο 2014	785 (30,5)	1364 (53,0)	426 (17,5)
2009	833 (17,3)	2271 (47,2)	1715 (35,5)
2010	1107 (21,1)	2605 (49,8)	1524 (29,1)
2011	919 (14,2)	2954 (45,7)	2589 (40,1)
2012	853 (14,9)	2733 (47,8)	2133 (37,3)

2013	1603 (36,7)	2166 (49,6)	599 (13,7)
2014	1041 (20,6)	2584 (60,5)	745 (18,9)
2009-2012	**931 (16,9)**	**2623 (47,7)**	**1947 (35,4)**
2013-2014	**1166 (22,3)**	**2491 (59,2)**	**712 (18,6)**

Στους δύο προηγούμενους Πίνακες 36 και 37, παρατηρούμε ότι καταγράφεται μεγάλη διακύμανση στις τιμές, αλλά και τα αντίστοιχα ποσοστά, σε όλα τα κλάσματα των σωματιδίων και συνολικά για όλη την περίοδο μετρήσεων. Αυτή η έντονη μεταβλητότητα του πλήθους των σωματιδίων που καταγράφεται, οφείλεται:

1. Στον διαφορετικό τύπο DMA που χρησιμοποιήθηκε την περίοδο 2009-2012, σε σχέση με τα δύο επόμενα έτη (2013 και 2014).
2. Στο διαφορετικό πλήθος ημερών δειγματοληψίας που πραγματοποιηθήκαν κάθε μία περίοδο, με αποτέλεσμα να μην είναι στατιστικά αξιόπιστη η σύγκριση των τιμών αυτών μεταξύ των διαφόρων χρονικών περιόδων.
3. Στην μεταβλητότητα εμφάνισης φαινομένων πυρηνοποίησης στην περιοχή.
4. Στην ακανόνιστη επίδραση τυχαίων πηγών τοπικής κλίμακας (κίνηση λεωφορείων, φορτηγών, αυτοκινήτων, χρήση χορτοκοπτικού, καύση κλαδεμάτων κτλ.).
5. Στην επίδραση μεταφοράς λεπτόκοκκων σωματιδίων, κυρίως από τα γειτονικά αστικά κέντρα (Χανιά, Κουνουπιδιανά), αλλά και άλλα σημεία παραγωγής τέτοιων αερολυμάτων όπως κοντινούς αυτοκινητόδρομους, λιμάνι, αεροδρόμιο, εξορυκτικές δραστηριότητες και βιομηχανικές εγκαταστάσεις.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 36, η μέση τιμή των ολικών σωματιδίων για την $1^{η}$ περίοδο δειγματοληψίας με την διάταξη SMPS, στην περιοχή Ακρωτηρίου βρέθηκε ίση με 5423 ± 3671 σωματίδια / cm^3, με διάμεσο τιμή 4682, για συνολικά 320 ημέρες μετρήσεων, που καλύπτουν επαρκώς το σύνολο σχεδόν του έτους, με μία έμφαση στους καλοκαιρινούς και ανοιξιάτικους μήνες, οπότε αναμένονταν να έκαναν την εμφάνισή τους πιο συχνά τα φαινόμενα πυρηνοποίησης. Αντίστοιχα, για την $2^{η}$ περίοδο δειγματοληψίας η μέση τιμή βρέθηκε ίση με 4424 ± 3567 σωματίδια / cm^3, με διάμεσο τιμή 3386, για συνολικά 230 ημέρες μετρήσεων. Όπως παρατηρούμε στον Πίνακα 36, σε όλες τις περιόδους, η διάμεσος τιμή ήταν κάτω της μέσης τιμής. Αυτό αποτελεί δείγμα του ότι η κατανομή των συγκεντρώσεων κείται σε περιοχές

χαμηλότερες της μέσης τιμής, ενώ η μέση τιμή διαμορφώνεται σε υψηλότερα επίπεδα, που οφείλονται στους προαναφερθέντες λόγους (εμφάνιση φαινομένου πυρηνοποίησης, τοπικές πηγές εκπομπής κτλ.).

Συνολικά από τον Πίνακα 36 διαπιστώνουμε ότι δεν εμφανίζεται κανενός είδους περιοδικότητα σε εποχιακή ή μηνιαία βάση στις ολικές συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή του Ακρωτηρίου. Η επίδραση της τοπικής παραγωγής αερολυμάτων και μεταφοράς από άλλες περιοχές, φαίνεται να αποτελεί σημαντικό παράγοντα, στη διαμόρφωση της συνολικής μέσης συγκέντρωσής τους στην περιοχή. Επίσης, στον δεύτερο πίνακα φαίνεται ότι το μέσο ποσοστό των πυρήνων, ενώ την $1^{η}$ περίοδο δειγματοληψίας είναι στο 16,9 %, ανεβαίνει στο 22,3 %, ενώ τα σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης την $1^{η}$ δειγματοληπτική περίοδο καταλαμβάνουν ποσοστό 35,4, ενώ την $2^{η}$ ποσοστό μόλις 18,6 %. Οι μεταβολές αυτές έχουν σαφώς να κάνουν με τα διαφορετικά εύρη διαμέτρων που μετρώνται κατά τη διάρκεια των δύο περιόδων, ενώ η διαφορά των ποσοστών αυτών, ειδικά λαμβάνοντας υπόψη την σχετική σταθερότητα με την οποία εμφανίζονται τα σωματίδια Aitken, μπορεί να μας δώσει μια πρώτη χονδροειδή εικόνα του ποσοστού των αιωρούμενων λεπτών σωματιδίων στα εύρη διαμέτρων από τα 5,5 έως τα 11,1 nm και από τα 350,4 nm στα 1083,3. Συνολικά φαίνεται να επικρατεί σχετική σταθερότητα στο ποσοστό εμφάνισης σωματιδίων Aitken στην περιοχή, γύρω στο 50 %, ενώ την μεγαλύτερη διακύμανση στις τιμές συγκέντρωσης παρουσιάζει το κλάσμα των πυρήνων. Τα σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης φαίνεται να παρουσιάζουν μια μικρή τάση εποχικότητας, με υψηλότερα ποσοστά συμμετοχής τους στον ολικό αριθμό αιωρούμενων σωματιδίων να εμφανίζονται τους θερινούς μήνες, ενώ χαμηλότερα τους χειμερινούς (χειμώνας και φθινόπωρο).

7.3 Ανάλυση διαφοροποίησης συγκεντρώσεων σωματιδίων μεταξύ καθημερινών ημερών και σαββατοκύριακου

Η σχετική σταθερότητα που παρουσιάζεται στους προηγούμενους πίνακες, τόσο όσον αφορά τις μέσες τιμές συγκέντρωσης ανά περίοδο, αλλά και όσον αφορά το ποσοστό εμφάνισης κάθε ενός κλάσματος σωματιδίων ξεχωριστά, φαίνεται να επαναλαμβάνεται και στην περίπτωση μεταξύ των 5 καθημερινών ημερών της

εβδομάδας και των 2 ημερών του σαββατοκύριακου. Οι επιμέρους εξάρσεις ή διαφοροποιήσεις στις επιμέρους τιμές κάποιων ημερών φαίνεται να συνδέεται άμεσα με φαινόμενα μεταφοράς και τοπικής παραγωγής, όπως θα δούμε αναλυτικά στη συνέχεια και δεν είναι σε θέση να επηρεάσουν σημαντικά τις ολικές μέσες τιμές περιόδων. Η ιδέα για τη διερεύνηση πιθανών διαφοροποιήσεων μεταξύ των καθημερινών ημερών και του σαββατοκύριακου, προέκυψε από τους προφανείς λόγους, που δεν είναι άλλοι από το διαφορετικό ποσοστό εργαζομένων, τις διαφορετικές συνήθειες, τις διαφορετικές ανάγκες για μετακίνηση, επίσκεψη αστικών περιοχών ή του εμπορικού κέντρου της πόλης, ακόμα και για θέρμανση κ.ά.

Αρχικά παρουσιάζονται τα γραφήματα που αφορούν στην περίοδο 2009-2012 (Εικόνα 78), ενώ ακολουθούν εκείνα που αναφέρονται στην $2^{η}$ περίοδο μετρήσεων (Εικόνα 79). Όπως μπορούμε να δούμε, η μέση τάση διακύμανσης στη διάρκεια ενός 24-ωρου είναι ίδια και για τις 4 εποχές της περιόδου. Πιο συγκεκριμένα, κατά τη διάρκεια της άνοιξης (Μάρτιος, Απρίλιος, Μάιος), η συγκέντρωση πλήθους σωματιδίων παρουσιάζει 3 μέγιστα. Τις καθημερινές τα μέγιστα εντοπίζονται στις 8:00 – 9:00 π.μ., στις 14:00 μ.μ. και στις 23:00 μ.μ., ενώ τα σαββατοκύριακα τα μέγιστα απαντώνται τις ίδιες ώρες, με μοναδική διαφοροποίηση το νυκτερινό μέγιστο που παρατηρείται λίγο νωρίτερα, στις 22:00 μ.μ. Η συνολική εικόνα για την άνοιξη δίνει την πληροφορία ότι τις καθημερινές παρουσιάζονται ελαφρά χαμηλότερες τιμές τις πρώτες 18 ώρες του 24-ώρου, αλλά εμφανώς υψηλότερες των αντίστοιχων του σαββατοκύριακου για τις ώρες μεταξύ 18:00 μ.μ. και 24:00 μ.μ. Αντίστροφη ακριβώς τάση, σε σχέση με αυτήν που μόλις περιγράφηκε, καταγράφεται την περίοδο του φθινοπώρου (Σεπτέμβριος, Οκτώβριος, Νοέμβριος), με τις τιμές τις ώρες αυτές (18:00 - 24:00 μ.μ.) να εμφανίζονται υψηλότερες τα σαββατοκύριακα.

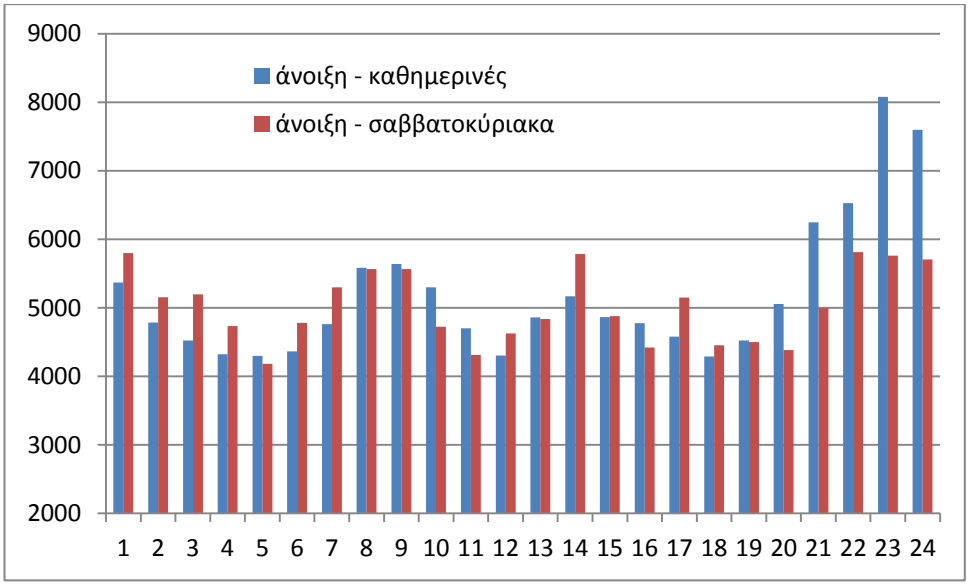
Η τρικόρυφη κατανομή της άνοιξης, συνεχίζεται και την περίοδο του καλοκαιριού (Ιούνιος, Ιούλιος, Αύγουστος). Τα δύο ημερήσια μέγιστα εντοπίζονται αυτή τη φορά λίγο νωρίτερα (7:00 π.μ. και 12:00 - 13:00 μ.μ.), ενώ το νυκτερινό την ίδια περίπου ώρα (23:00 - 24:00 μ.μ.) με μια μικρή καθυστέρηση στο μέγιστο των καθημερινών και πάλι. Οι συγκεντρώσεις συνολικά την περίοδο του καλοκαιριού εμφανίζουν χαρακτηριστική σταθερότητα, μεταξύ των δύο εξεταζόμενων περιόδων της εβδομάδας, δηλώνοντας αντίστοιχη σταθερότητα στις ανθρωπογενείς και φυσικές πηγές παραγωγής λεπτών σωματιδίων στην περιοχή.

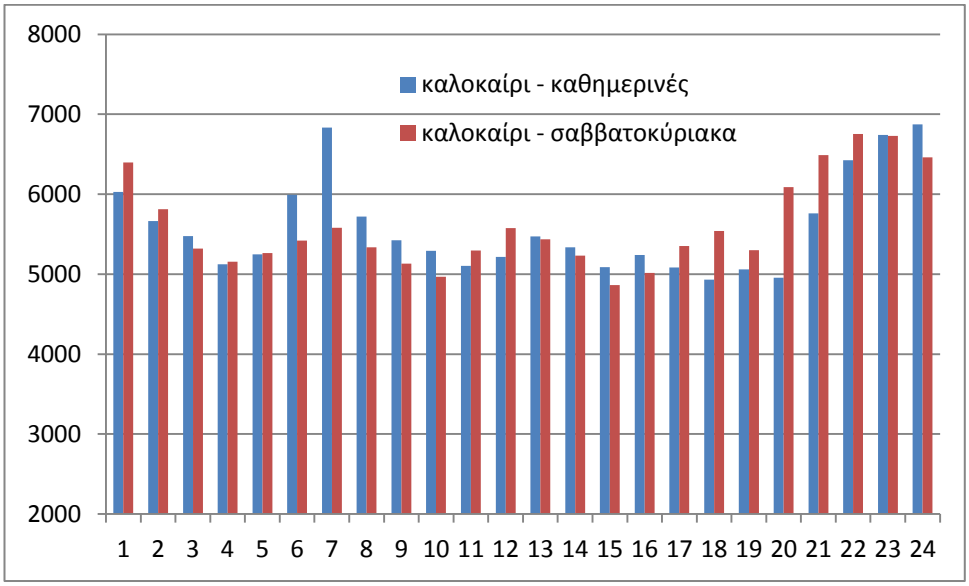
Συνολικά οι τρεις κορυφές της άνοιξης και του καλοκαιριού δηλώνουν, η πρώτη την έναρξη της ημέρας και των ανθρώπινων δραστηριοτήτων (ιδιαίτερα τις καθημερινές το μέγιστο αυτό είναι μεγαλύτερο), η δεύτερη την αυξημένη μετακίνηση του πληθυσμού από και προς προορισμούς, με κύριους τους χώρους κατοικίας και εργασίας, ενώ η τρίτη κορυφή αντικατοπτρίζει τις βραδυνές εξόδους μετακίνησης, για αναψυχή και εργασία. Τα μέγιστα στην περίπτωση των δύο άλλων περιόδων, φθινόπωρο και χειμώνα (Νοέμβριος, Δεκέμβριος, Ιανουάριος), περιορίζονται σε δύο. Το πρώτο ξανά τις πρωινές ώρες, με μία καθυστέρηση το πολύ μιας ώρας, ενώ το δεύτερο μετατοπίζεται μεταξύ της $2^{ης}$ και $3^{ης}$ κορυφής των θερινών περιόδων και εντοπίζεται περίπου στις 21:00 μ.μ.

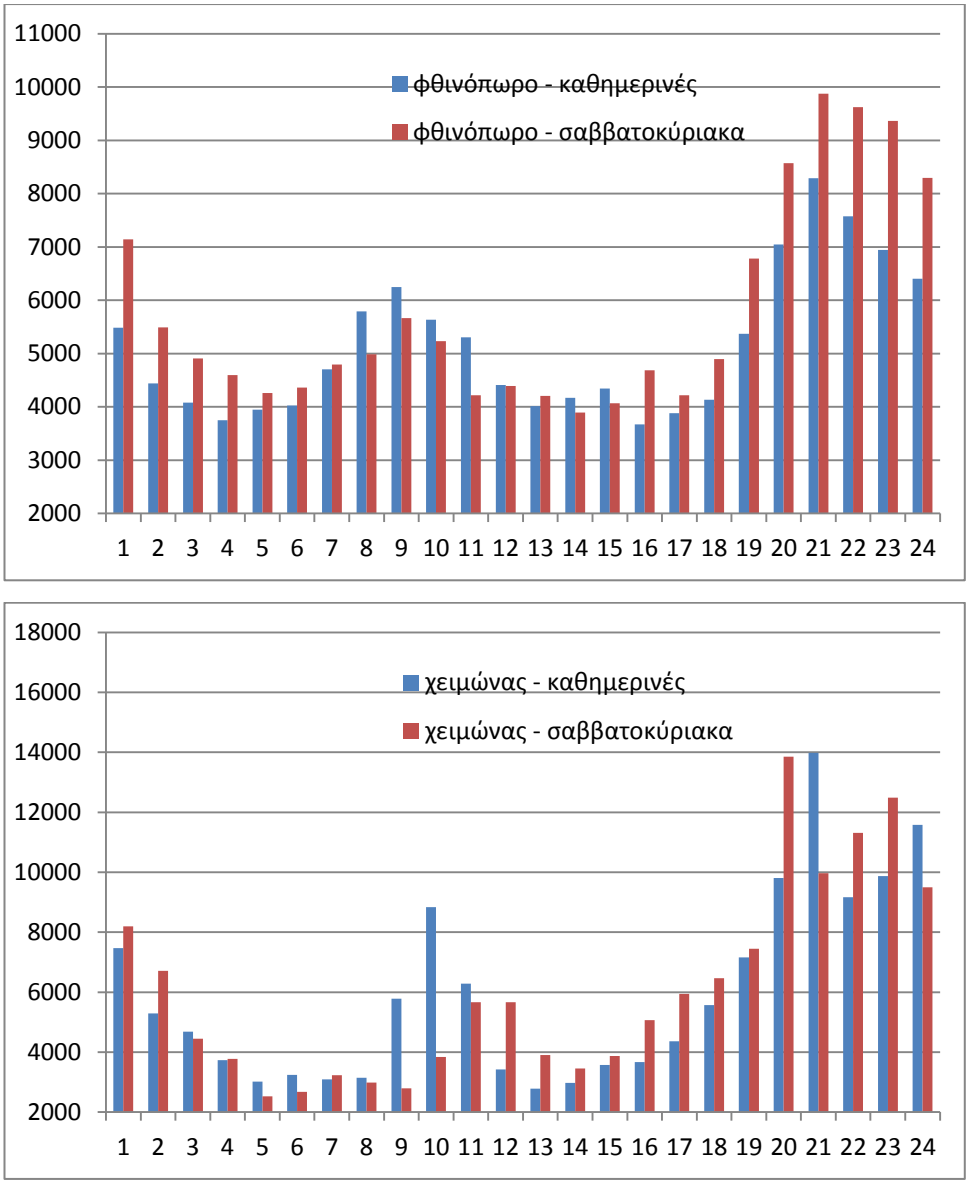
Ωστόσο, είναι χαρακτηριστικό ότι, αμέσως μετά την εμφάνιση της $2^{ης}$ κορυφής, στη μεν περίπτωση του φθινοπώρου η συγκέντρωση ακολουθεί ομαλή, συνεχή πτωτική τάση της συγκέντρωσης μέχρι τις 5 τα ξημερώματα, σε αντίθεση με την περίοδο του χειμώνα όπου η τάση αυτή μείωσης ξεκινά μετά τις 23:00 μ.μ. Το τελευταίο αποτελεί ένδειξη της συμμετοχής των εστιών θέρμανσης (τζάκια, καυστήρες πετρελαίου, πυρηνόξυλου κτλ.) κατά τη διάρκεια του χειμώνα στα επίπεδα των αιωρούμενων λεπτών σωματιδίων στην ατμόσφαιρα της περιοχής του Ακρωτηρίου. Ιδιαίτερα αυτή η συμμετοχή φαίνεται πιο έντονη τα σαββατοκύριακα, οπότε παρατηρούνται και υψηλότερες συγκεντρώσεις σωματιδίων.

Εξάλλου οι απόλυτες τιμές των συγκεντρώσεων κατά τη διάρκεια του χειμώνα παρουσιάζουν και τις μεγαλύτερες διακυμάνσεις μέσα σε ένα 24-ωρο. Πράγματι, ενώ η κατά προσέγγιση διακύμανση, των τιμών του χειμώνα είναι μεταξύ 3000 και 14000 counts/cm^3 (εύρος 11000 counts/cm^3), η αντίστοιχη για τις άλλες περιόδους είναι εμφανώς μειωμένη, με τις τιμές του φθινοπώρου από 4000 – 10000 και εύρος 6000 counts/cm^3, τις τιμές της άνοιξης από 4000 έως 8000 counts/cm^3 (εύρος 4000 counts/cm^3) και τέλος, τις τιμές του καλοκαιριού με τη μικρότερη διακύμανση, προσεγγιστικά από 5000 – 7000 σωματίδια στο κυβικό εκατοστό και εύρος μόλις 2000 counts/cm^3. Οι παραπάνω τιμές αποτελούν μία ακόμα ένδειξη της επίδρασης ανθρωπογενών και φυσικών παραγόντων στο γίγνεσθαι των αιωρούμενων σωματιδίων. Για παράδειγμα, ενώ το χειμώνα, ως αποτέλεσμα των προαναφερθέντων παραγόντων καύσης, εντοπίζεται η μέγιστη τιμή πλήθους σωματιδίων, παράλληλα

καταγράφεται και η μικρότερη τιμή συγκέντρωσης πλήθους, ως αποτέλεσμα του φυσικού καθαρισμού της ατμόσφαιρας την περίοδο αυτή (επεισόδια υγρή κατακρήμνισης). Η ελάχιστη τιμή για όλες τις περιόδους είναι οι ώρες, νωρίς το πρωί, κατά τις 5 το ξημέρωμα, και νωρίς το απόγευμα, γύρω στις 16:00 – 18:00 μ.μ.



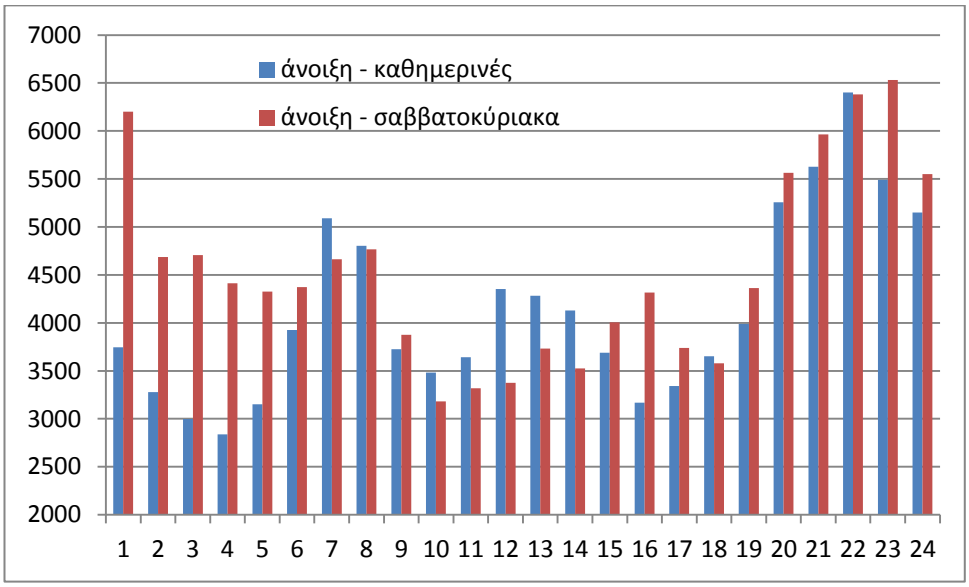


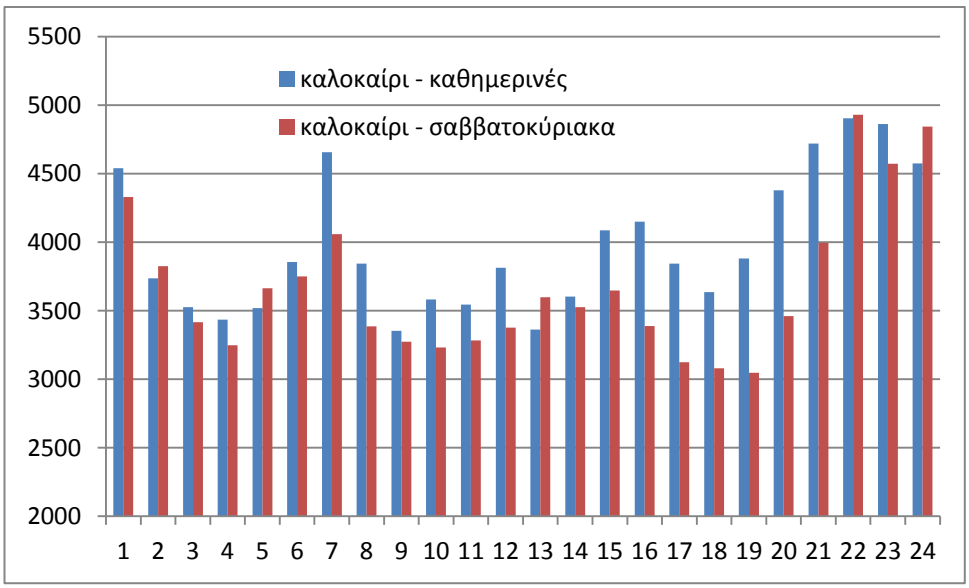


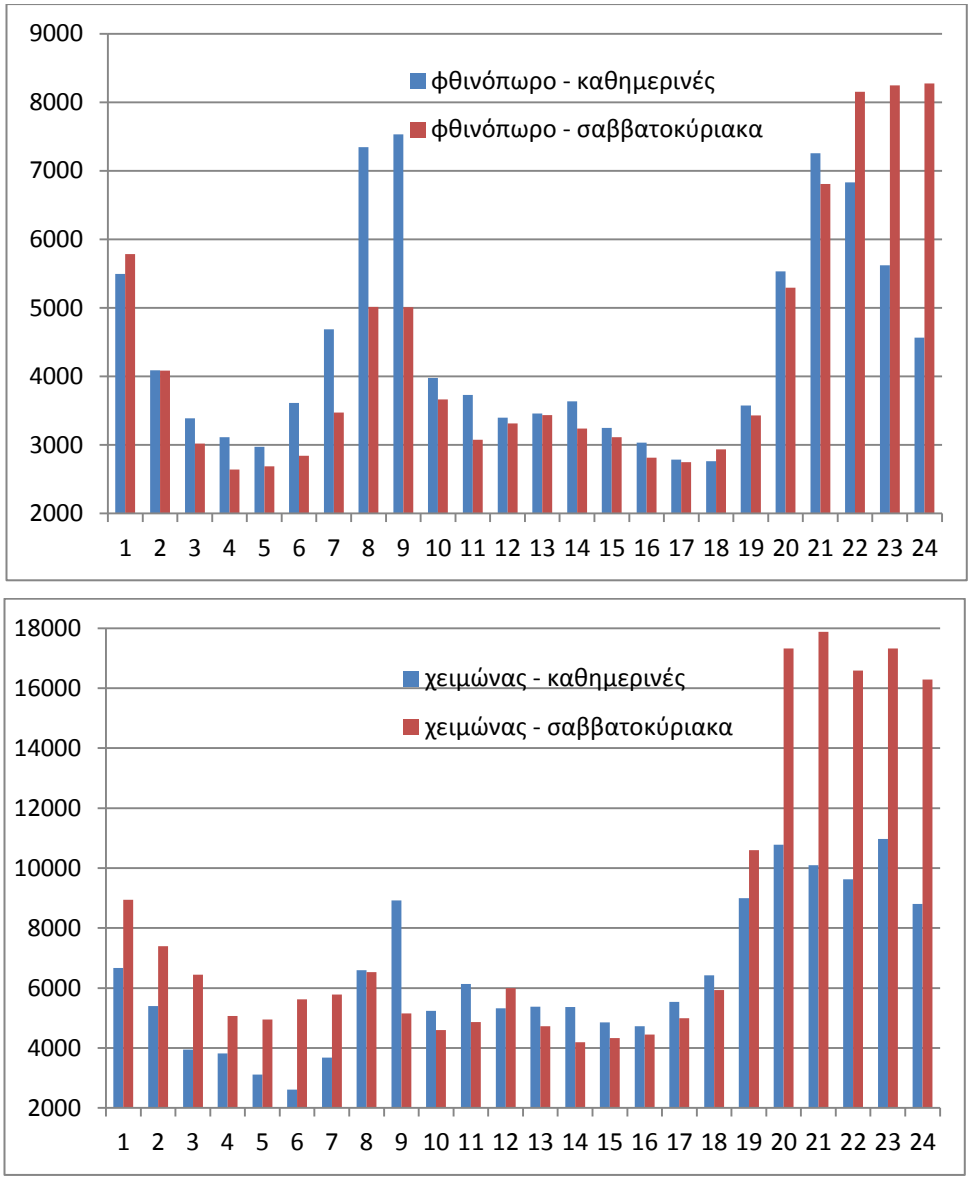
Εικόνα 78 Μέση 24-ωρη διακύμανση ολικής συγκέντρωσης πλήθους σωματιδίων ανά εποχή για τις καθημερινές και τα σαββατοκύριακα, για την περίοδο 2009-2012.

Οι παραπάνω παρατηρήσεις επαναλαμβάνονται με καλή προσέγγιση την περίοδο 2013-2014, που οι μετρήσεις έγιναν με το medium DMA (Εικόνα 79). Οι όποιες, μεγαλύτερες διακυμάνσεις, στις συγκεντρώσεις ή στη διαφορά μεταξύ σαββατοκύριακου και καθημερινών, εν μέρει οφείλονται στον μικρότερο όγκο δεδομένων για αυτήν την περίοδο. Είναι ενδεικτικό για παράδειγμα το γεγονός ότι, την περίοδο της άνοιξης και πιο συγκεκριμένα τις πρώτες πρωινές ώρες, και στις δύο περιόδους μετρήσεων οι τιμές κατά τη διάρκεια του σαββατοκύριακου είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τις αντίστοιχες των καθημερινών. Ωστόσο, ενώ είναι ανεπαίσθητες και πιθανόν στατιστικά ασήμαντες οι διαφορές αυτές την $1^{η}$ περίοδο, την $2^{η}$ περίοδο φθάνουν σε τιμές που η διαφορά αυτή προσεγγίζει το 40 %.

Εμφανίζεται με άλλα λόγια την περίοδο της άνοιξης της 2^{ης} περιόδου μετρήσεων, μια τάση παραμονής των σωματιδίων που παρήχθησαν την προηγούμενη μέρα σε υψηλές συγκεντρώσεις. Αξιοσημείωτη είναι επίσης η διαφορά των συγκεντρώσεων για τις βραδυνές ώρες, μεταξύ καθημερινών και σαββατοκύριακου, για την περίοδο του χειμώνα.







Εικόνα 79 Μέση 24-ωρη διακύμανση ολικής συγκέντρωσης πλήθους σωματιδίων ανά εποχή για τις καθημερινές και τα σαββατοκύριακα, για την περίοδο 2013-2014.

7.4 Ανάλυση διαφοροποίησης κατανομής πλήθους σωματιδίων μεταξύ καθημερινών ημερών και σαββατοκύριακου

Πραγματοποιήθηκε ανάλυση των δεδομένων για την περίοδο 2013-2014, με σκοπό την διερεύνηση της κατανομής των συγκεντρώσεων στα 44 μετρούμενα κλάσματα, για τις περιόδους των καθημερινών ημερών και των σαββατοκύριακων (Εικόνα 80). Η ανάλυση έγινε για κάθε περίοδο του έτους χωριστά, με το σύνολο των διαθέσιμων δεδομένων για κάθε περίοδο για το εν λόγω χρονικό διάστημα των 2 ετών. Κατ' αναλογία με προηγουμένως, επιβεβαιώνεται ξανά ότι οι υψηλότερες συγκεντρώσεις

παρατηρούνται τα σαββατοκύριακα των χειμερινών μηνών, ως αποτέλεσμα της ανθρώπινης συμμετοχής στο ισοζύγιο πλήθους των ατμοσφαιρικών σωματιδίων, εξαιτίας των πηγών καύσης που χρησιμοποιεί για θέρμανση. Να σημειωθεί ότι και την περίοδο των καθημερινών ημερών του χειμώνα, παρατηρείται επίσης η υψηλότερη συγκέντρωση σε σχέση με αυτές που καταγράφονται τις άλλες εποχές του έτους. Η διαφορά αυτή είναι πιο περιορισμένη τις καθημερινές, σε αντίθεση με τα σαββατοκύριακα που η διαφοροποίηση του χειμώνα είναι περισσότερο έντονη σε σχέση με τις μετρούμενες συγκεντρώσεις τις άλλες εποχές. Το στοιχείο αυτό επιβεβαιώνει ότι, σωματίδια με διαμέτρους κάτω των 25 nm έχουν μικρότερο χρόνο παραμονής στην ατμόσφαιρα, σε σχέση με τα μεγαλύτερα σωματίδια και ειδικά εκείνα με διαμέτρους άνω των 90 nm.

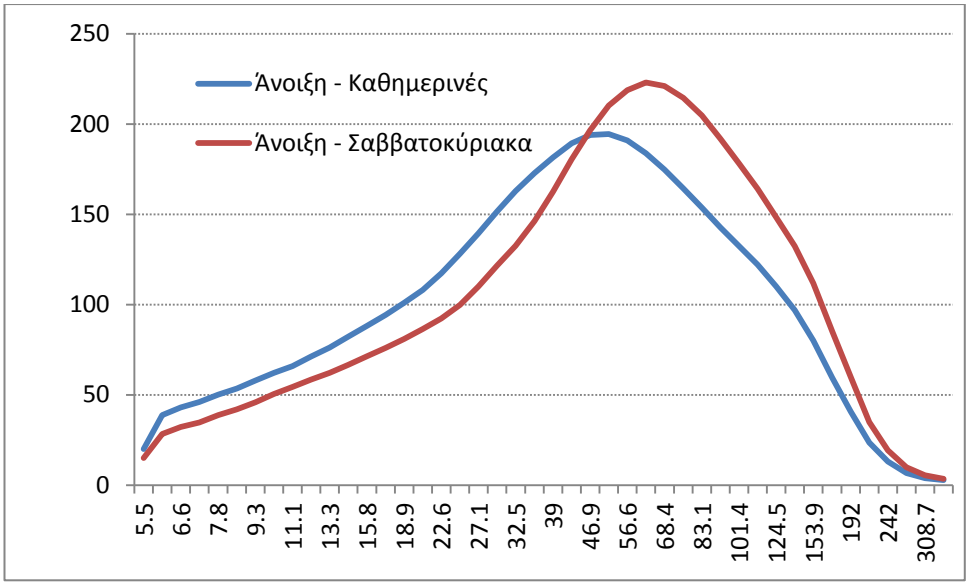
Πράγματι, τα μέγιστα που παρατηρούνται την χειμερινή περίοδο εντοπίζονται στα 70 nm και στα 90 nm περίπου, για τις καθημερινές ημέρες και τα σαββατοκύριακα, αντίστοιχα. Στις καθημερινές καταγράφεται επιπλέον και ένα μικρότερο μέγιστο στα 25 nm. Η συγκέντρωση, ενώ εμφανίζει μειωμένες τιμές το σαββατοκύριακο στα σωματίδια μέχρι 25 nm, από ’κει και πάνω (25 – 350 nm) η συγκέντρωση το Σάββατο και την Κυριακή υπερβαίνει κατά πολύ τις αντίστοιχες τιμές των καθημερινών. Τα παραπάνω έρχονται σε συμφωνία με το ότι, οι καύσεις σε μηχανές εσωτερικής καύσεις για τις μετακινήσεις του πληθυσμού, που γίνονται σε μεγαλύτερο βαθμό τις καθημερινές, παράγουν ως επί το πλείστον λεπτόκοκκα σωματίδια, ενώ οι εστίες θέρμανσης παράγουν σωματίδια μεγαλύτερης διαμέτρου.

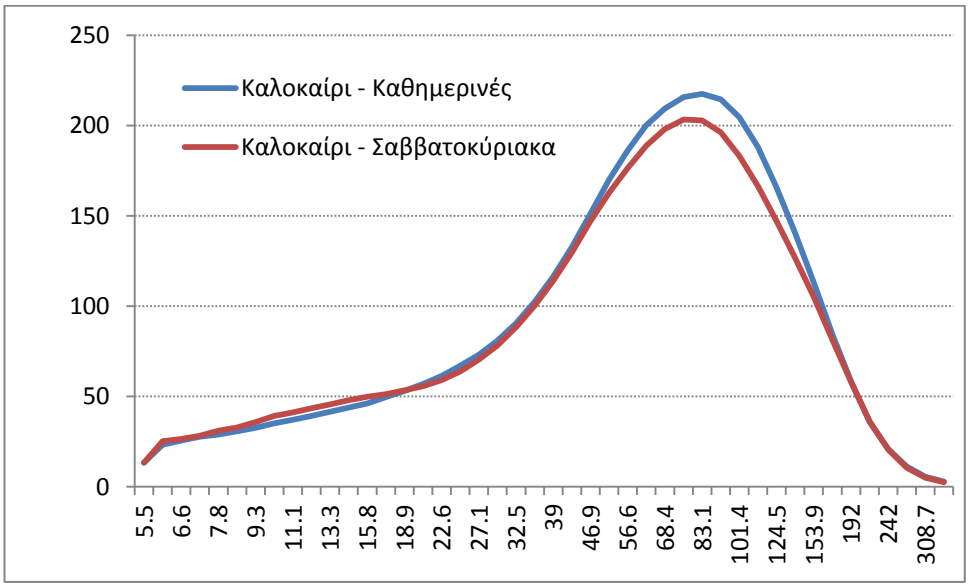
Για την εποχή του φθινοπώρου, η δικόρυφη αυτή κατανομή που παρατηρήθηκε τον χειμώνα εμφανίζεται πιο έντονη. Τα μέγιστα εντοπίζονται στα 20 και 70 nm, αλλά οι απόλυτες τιμές των συγκεντρώσεων εμφανίζονται κατά πολύ μειωμένες, οι χαμηλότερες σε σχέση με τις άλλες τρεις εποχές. Η μεγαλύτερη ένταση που εμφανίζεται η κορυφή στους πυρήνες, σε σχέση και με τον χειμώνα, ενδεχομένως σχετίζεται με το ότι τα επεισόδια υγρής κατακρήμνισης είναι περιορισμένα στην περιοχή της ανατολικής Μεσογείου, την περίοδο του φθινοπώρου, σε αντίθεση με τον χειμώνα που είναι πιο συχνά και περισσότερο έντονα. Επίσης η διαφοροποίηση ενδεχομένως σχετίζεται και συνολικά με την διαφοροποίηση στη μετεωρολογία της ατμόσφαιρας τις δύο αυτές περιόδους. Το οριακό στρώμα στη διάρκεια των χειμερινών ψυχρών μηνών κατέρχεται, με αποτέλεσμα τον εγκλωβισμό των

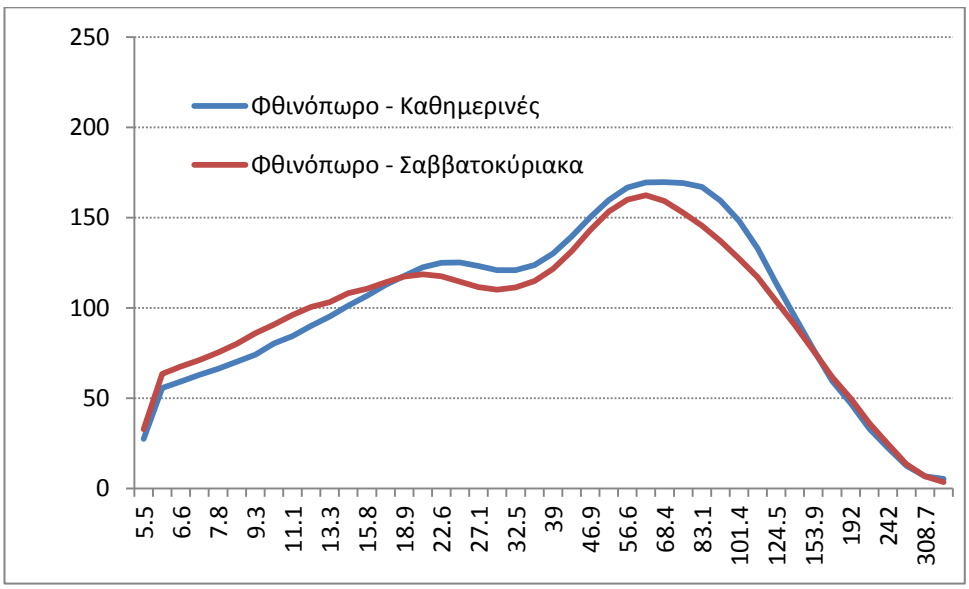
παραγόμενων ανθρωπογενών ρύπων σε μικρότερο όγκο αέρα, δίχως τη δυνατότητα γρήγορης διάχυσης και μεταφοράς τους, με αποτέλεσμα συνολικά να καταγράφονται υψηλότερες συγκεντρώσεις τον χειμώνα.

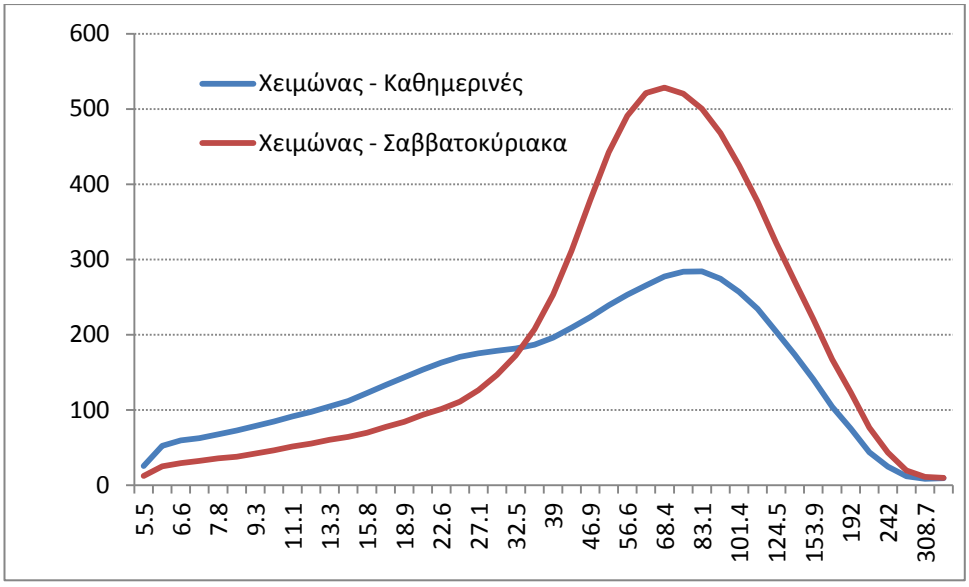
Η δικόρυφη κατανομή που εμφανίστηκε την περίοδο των 6 χειμερινών μηνών, παύει να υφίσταται τους θερινούς μήνες. Τόσο την άνοιξη, όσο και το καλοκαίρι, η εμφανιζόμενη κατανομή παρουσιάζει μόνο ένα μέγιστο και αυτό εντοπίζεται, για την περίοδο του καλοκαιριού στα 80 nm και για την άνοιξη στα 70 nm για τα σαββατοκύριακα και στα 50 nm για τις καθημερινές. Η περίπτωση της άνοιξης είναι η μοναδική στις τέσσερις εποχές, όπου το εμφανιζόμενο μέγιστο τις καθημερινές και τα σαββατοκύριακα, παρουσιάζεται σε τόσο διαφορετικές διαμέτρους. Ίσως αυτό να σχετίζεται με την διαφορετική χωρική κατανομή των ανθρώπινων δραστηριοτήτων, με αυτές να εντοπίζονται τις καθημερινές εντός των αστικών ιστών, ενώ τα σαββατοκύριακα ένα μέρος του πληθυσμού να διαβιεί την ημέρα του εκτός πόλης. Το στοιχείο συμφωνεί και με το ότι, όπως και στην περίπτωση του χειμώνα, τα μικρότερα σωματίδια κάτω από 40 nm εμφανίζουν υψηλότερες τιμές τις καθημερινές, ενώ τα μεγαλύτερα σωματίδια (40-350 nm) έχουν υψηλότερες τιμές συγκεντρώσεων τα σαββατοκύριακα.

Κατά τα άλλα, οι απόλυτες τιμές των συγκεντρώσεων τις τρεις περιόδους (άνοιξη, καλοκαίρι, φθινόπωρο), παρουσιάζουν μικρές διαφοροποιήσεις μεταξύ καθημερινών και σαββατοκύριακου, με τις μεγαλύτερες από αυτές να παρουσιάζονται την άνοιξη, αλλά σε πολύ πιο περιορισμένο βαθμό σε σχέση με τις αντίστοιχες διαφοροποιήσεις των μηνών του χειμώνα. Να σημειωθεί τέλος, ότι αυξημένες συγκεντρώσεις σωματιδιακών συγκεντρώσεων έχουν ανευρεθεί και σε απομακρυσμένη θέση στη ανατολική Μεσόγειο (Φινοκαλιά, ανατολική Κρήτη), που και πάλι αποδίδονται σε τοπικές πηγές (Καλυβίτης, Διδακτορική. Διατριβή, 2008, σ. 93), πράγμα που δείχνει το εκτεταμένο εύρος της ατμοσφαιρικής ανάμιξης των ρύπων στην ευρύτερη περιοχή.


250
200
150
100
50
0
Άνοιξη - Καθημερινές
Άνοιξη - Σαββατοκύριακα
5.5
6.6
7.8
9.3
11.1
13.3
15.8
18.9
22.6
27.1
32.5
39
46.9
56.6
68.4
83.1
101.4
124.5
153.9
192
242
308.7


250
200
150
100
50
0
Καλοκαίρι - Καθημερινές
Καλοκαίρι - Σαββατοκύριακα
5.5
6.6
7.8
9.3
11.1
13.3
15.8
18.9
22.6
27.1
32.5
39
46.9
56.6
68.4
83.1
101.4
124.5
153.9
192
242
308.7


250
200
150
100
50
0
Φθινόπωρο - Καθημερινές
Φθινόπωρο - Σαββατοκύριακα
5.5
6.6
7.8
9.3
11.1
13.3
15.8
18.9
22.6
27.1
32.5
39
46.9
56.6
68.4
83.1
101.4
124.5
153.9
192
242
308.7



Εικόνα 80 Κατανομή συγκεντρώσεων πλήθους σωματιδίων στα 44 μετρούμενα κλάσματα, για τις περιόδους των καθημερινών ημερών και των σαββατοκύριακων των ετών 2013-2014.

7.5 Εκτίμηση της μέσης συγκέντρωσης επιφάνειας και όγκου σωματιδίων

Στο παρόν κεφάλαιο, εξετάζονται τα επίπεδα της επιφάνειας και του όγκου των μετρούμενων σωματιδίων, όπως επίσης και η κατανομή των μεγεθών αυτών στα σωματίδια ανάλογα με τη διάμετρό τους. Ως γνωστόν, αρκετές ιδιότητες των αιωρούμενων σωματιδίων εκφράζονται με πιο εποπτικό τρόπο και εξαρτώνται περισσότερο από τις κατανομές επιφάνειας και όγκου. Η ανάλυση έγινε με τα δεδομένα συγκεντρώσεων πλήθους σωματιδίων των ετών 2013-2014 και αφορά στη μέτρηση σωματιδίων από τα 5,5 nm μέχρι τα 350,4 nm. Έγινε η θεώρηση ότι τα σωματίδια έχουν απόλυτα σφαιρικό σχήμα και ο υπολογισμός των μεγεθών πραγματοποιήθηκε με τους γνωστούς τύπους υπολογισμού επιφάνειας και όγκου σφαίρας.

$$S = \pi \sum_i \mathrm{N}_i D_p^2 \qquad (39)$$

$$V = \frac{\pi}{6} \sum_i \mathrm{N}_i D_p^3 \qquad (40)$$

Στους πίνακες που ακολουθούν (Πίνακες 38 και 39) εμφανίζονται κάποια στατιστικά μεγέθη των μεγεθών S και V, για κάθε εποχή του έτους ξεχωριστά. Όπως μπορούμε να

δούμε η μικρότερη τιμή επιφάνειας, κατ' αναλογία με την κατανομή πλήθους που είδαμε προηγουμένως, εμφανίζεται την εποχή του φθινοπώρου, με μέση τιμή 76,6 ± 40,8 $\mu m^2/cm^3$. Μειωμένη τιμή παρουσιάζεται και την εποχή της άνοιξης (77,5 ± 60,7 $\mu m^2/cm^3$). Ωστόσο ενδιαφέρον είναι να παρατηρήσουμε ότι αυτές τις δύο μεταβατικές περιόδους του έτους, εμφανίζονται παράλληλα και οι υψηλότερες μέγιστες τιμές (825,9 και 974,9 $\mu m^2/cm^3$, για την περίοδο της άνοιξης και του φθινοπώρου, αντίστοιχα). Το γεγονός έχει να κάνει πολύ πιθανόν, με την εμφάνιση κατά τις περιόδους αυτές του έτους έντονων και συχνών φαινομένων μεταφοράς σκόνης από την βόρεια Αφρική, φαινόμενα που μεταφέρουν χονδρόκοκκα ως επί το πλείστον, αλλά και λεπτόκοκκα σωματίδια σε μεγάλες αποστάσεις. Παρομοίως, και οι υψηλότερες μέγιστες τιμές του υπολογιζόμενου όγκου μετρήθηκαν αυτές τις δύο μεταβατικές περιόδους (19,33 και 56,23 $\mu m^3/cm^3$, για την άνοιξη και το φθινόπωρο, αντίστοιχα).

Εξάλλου, την περίοδο του χειμώνα εμφανίζονται οι υψηλότερες συγκεντρώσεις τόσο για την επιφάνεια (143,5 ± 119,6 $\mu m^2/cm^3$), όσο και για τον όγκο των μετρούμενων σωματιδίων (3,31 ± 2,84 $\mu m^3/cm^3$). Το γεγονός έχει να κάνει με το αντίστοιχο εποχιακό μέγιστο που εμφανίζεται στις κατανομές του πλήθους των σωματιδίων. Επίσης, οι αυξημένες τιμές τυπικής απόκλισης δηλώνουν την έντονη διακύμανση των τιμών επιφάνειας και όγκου την χειμερινή περίοδο, με κύριους παράγοντες για τις μετρούμενες μεταβολές των τιμών τα επεισόδια βροχόπτωσης και τις εκπομπές από ανθρωπογενείς εποχικές δραστηριότητες.

Ενδιαφέρον είναι ότι την περίοδο του καλοκαιριού, ενώ η μέση τιμή του όγκου παρουσιάζει τη δεύτερη μεγαλύτερη μέση τιμή ως προς τις τέσσερις εποχές, εν τούτοις η μέγιστη τιμή είναι μόλις 10,31 $\mu m^3/cm^3$, τιμή που είναι η ελάχιστη για όλες τις περιόδους και που δείχνει την μικρή διακύμανση της κατανομής του όγκου των σωματιδίων κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου, ενώ όπως είναι λογικό επακόλουθο την εποχή αυτή παρουσιάζεται και η μικρότερη τιμή τυπικής διακύμανσης του όγκου (1,01 $\mu m^3/cm^3$). Τέλος, η διάμεσος τιμή για όλες τις εποχές του έτους και για τις δύο παραμέτρους, επιφάνειας και όγκου, βρέθηκε μικρότερη της αντίστοιχης μέσης τιμής. Το ίδιο συνέβη και στην περίπτωση των συγκεντρώσεων πλήθους αιωρούμενων σωματιδίων και δείχνει την κυριαρχία, στο μετρούμενο εύρος διαμέτρων, των μικρότερων σωματιδίων. Συνολικά οι τιμές επιφάνειας και όγκου κινούνται σε

φυσιολογικά και αναμενόμενα επίπεδα. Σε σχέση με μετρήσεις στην περιοχή της Φινοκαλιάς Κρήτης (147 ± 85 $\mu m^2/cm^3$ για την επιφάνεια και 6,6 ± 4,1 $\mu m^3/cm^3$), βρέθηκαν σχετικά χαμηλότερες τιμές στο Ακρωτήρι, ένδειξη ότι η πλειοψηφία των σωματιδίων στην περιοχή της Φινοκαλιάς, περιοχή μακρυά από αστικές περιοχές, περιλαμβάνει μεγαλύτερες διαμέτρους και επηρεάζεται κυρίως από φυσικές πηγές εκπομπής σωματιδίων.

Πίνακας 38 Στατιστικά μεγέθη της επιφάνειας (S) των σωματιδίων στην περιοχή Ακρωτηρίου, για κάθε εποχή του έτους χωριστά (περίοδος 2013-2014).

S (σε $\mu m^2/cm^3$)	**Μέση τιμή**	**Τυπική απόκλιση**	**Διάμεσος τιμή**	**Ελάχιστη τιμή**	**Μέγιστη τιμή**
Άνοιξη	77,5	60,7	61,6	14,8	825,9
Καλοκαίρι	92,6	42,3	86,4	12,7	767,7
Φθινόπωρο	76,6	40,8	69,4	12,2	974,9
Χειμώνας	143,5	119,6	114,3	14,7	787,4

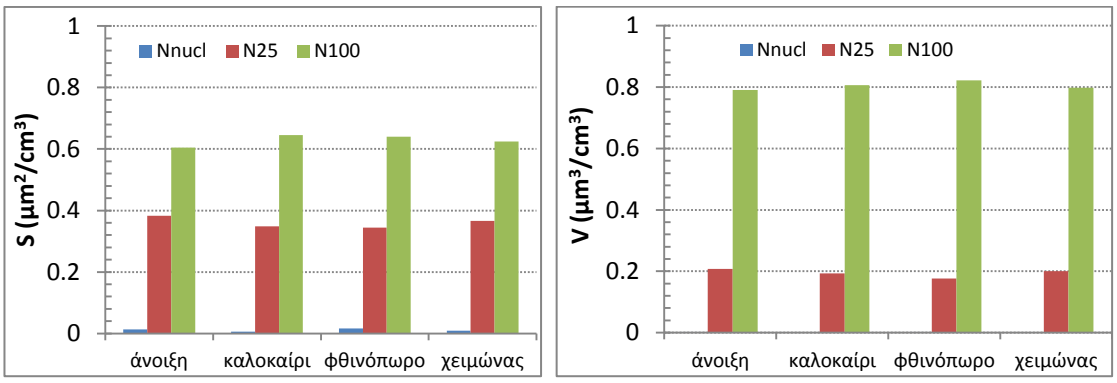
Πίνακας 39 Στατιστικά μεγέθη του όγκου V των σωματιδίων στην περιοχή Ακρωτηρίου, για κάθε εποχή του έτους χωριστά (περίοδος 2013-2014).

V (σε $\mu m^3/cm^3$)	**Μέση τιμή**	**Τυπική απόκλιση**	**Διάμεσος τιμή**	**Ελάχιστη τιμή**	**Μέγιστη τιμή**
Άνοιξη	1,72	1,49	1,30	0,27	19,33
Καλοκαίρι	2,14	1,01	2,00	0,27	10,31
Φθινόπωρο	1,85	1,24	1,56	0,24	56,23
Χειμώνας	3,31	2,84	2,56	0,33	24,54

Στην Εικόνα 81 παρουσιάζονται τα κλάσματα συμμετοχής της κάθε μιας ομάδας σωματιδίων χωριστά. Στο πρώτο από αυτά δίνεται η συμμετοχή του κάθε κλάσματος σωματιδίων ανά εποχή στην ολική μετρούμενη επιφάνεια (Εικόνα 81(α)), ενώ το δεύτερο διάγραμμα αναφέρεται στον όγκο των μετρούμενων σωματιδίων (Εικόνα 81(β)). Παρατηρούμε ότι υπάρχει μια σχετική σταθερότητα στο κλάσμα συμμετοχής της κάθε μιας τάξης σωματιδίων (πυρήνες N_{nucl}, σωματίδια περιοχής Aitken N_{25} και σωματίδια περιοχής συσσώρευσης N_{100}) τόσο όσον αφορά την τιμή της στην επιφάνεια, όσο και σε αυτήν στον όγκο. Την μικρότερη, σχεδόν αμελητέα, τιμή,

παρουσιάζουν όπως είναι αναμενόμενο οι πυρήνες, με ποσοστό συμμετοχής στην ολική συγκέντρωση γύρω στο 1 % για την επιφάνεια και 0,2 % για τον όγκο.

Τα σωματίδια Aitken εμφανίζουν ποσοστό συμμετοχής στην ολική επιφάνεια 36 %, ενώ τα σωματίδια συσσώρευσης 63 %. Τα ποσοστά αυτά διαφοροποιούνται σημαντικά στην κατανομή όγκου, με το ποσοστό των σωματιδίων Aitken N_{25} στο 19,4 % και των σωματιδίων στην περιοχή συσσώρευσης N_{100} στο 80,4 %. Οι μικρές σχετικά διακυμάνσεις στις τιμές επιφάνειας και όγκου, δηλώνουν την σχετικά σταθερή παρουσία των μεγαλύτερων διαμέτρων σωματιδίων, ενώ η μεταβολή του πλήθους προέρχεται κατά κύριο λόγο από την εκπομπή ή την παραγωγή πολύ μικρών σωματιδίων στην περιοχή.



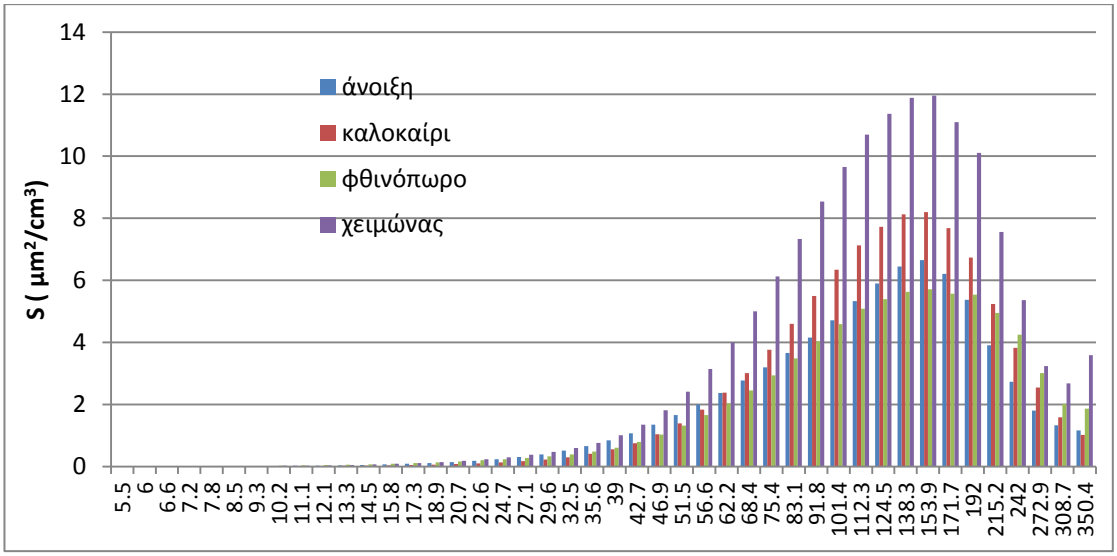
(α) **(β)**

Εικόνα 81 Κλάσματα συμμετοχής των τριών ομάδων σωματιδίων (πυρήνων, Aitken, συσσωμάτωσης) (α) στην συνολική επιφάνεια και (β) στον συνολικό όγκο, των μετρούμενων λεπτών σωματιδίων στο Ακρωτήρι.

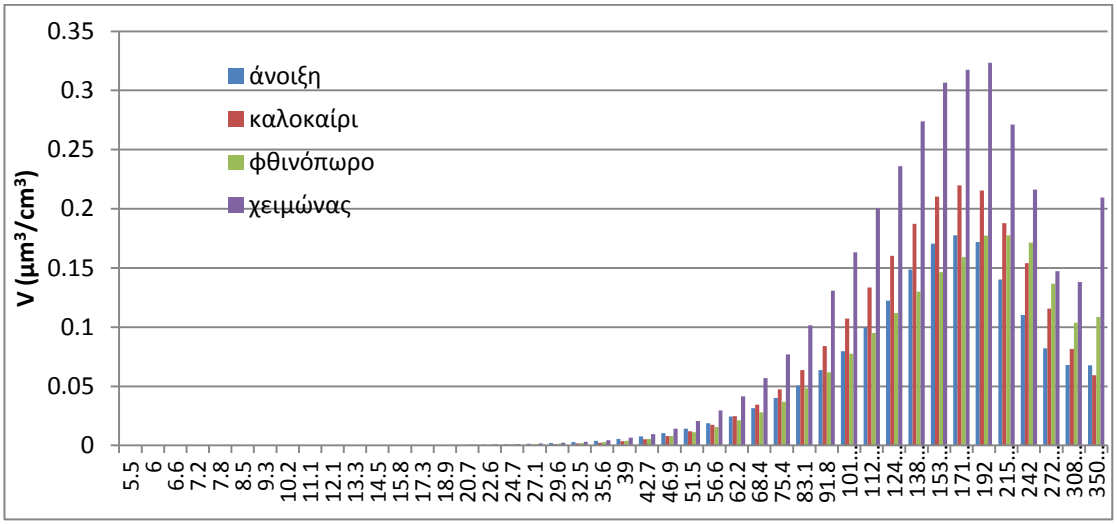
Το τελευταίο συμπέρασμα επιβεβαιώνεται και από τα επόμενα διαγράμματα της Εικόνας 82, που δείχνουν κατά σειρά την κατανομή των συγκεντρώσεων επιφάνειας, όγκου και πλήθους σωματιδίων στην περιοχή Ακρωτηρίου, ανά εποχή του έτους. Η τάση μετατόπισης του μεγίστου δεξιότερα, προς μεγαλύτερες διαμέτρους, στην αλληλουχία υπολογισμού πλήθους, επιφάνειας και όγκου σωματιδίων, βρίσκεται σε συμφωνία με τα θεωρητικά και βιβλιογραφικά παραδεδομένα (Seinfeld και Pandis, 2006).

Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε, ενώ στην περίπτωση της επιφάνειας και του όγκου το μέγιστο για κάθε εποχή εντοπίζεται σε σωματίδια σχεδόν της ίδιας διαμέτρου και συγκεκριμένα στα 150 nm για την επιφάνεια και στα 180 nm για τον όγκο, αυτό

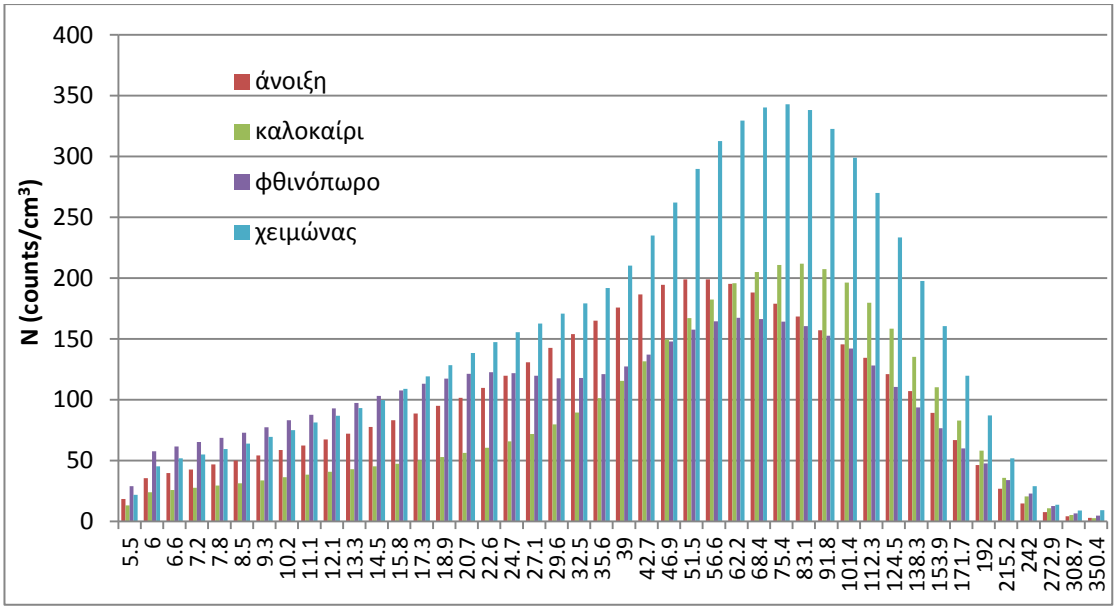
μετατοπίζεται έντονα στην περίπτωση της κατανομής του πλήθους των σωματιδίων, όπως είδαμε αναλυτικά και προηγουμένως. Επιπρόσθετα, στην κατανομή του πλήθους φαίνεται καθαρά, η ισχυρή συμμετοχή των μικρών σωματιδίων κάτω από τα 50 nm, πράγμα που δεν συμβαίνει στις κατανομές επιφάνειας και όγκου.



(α)



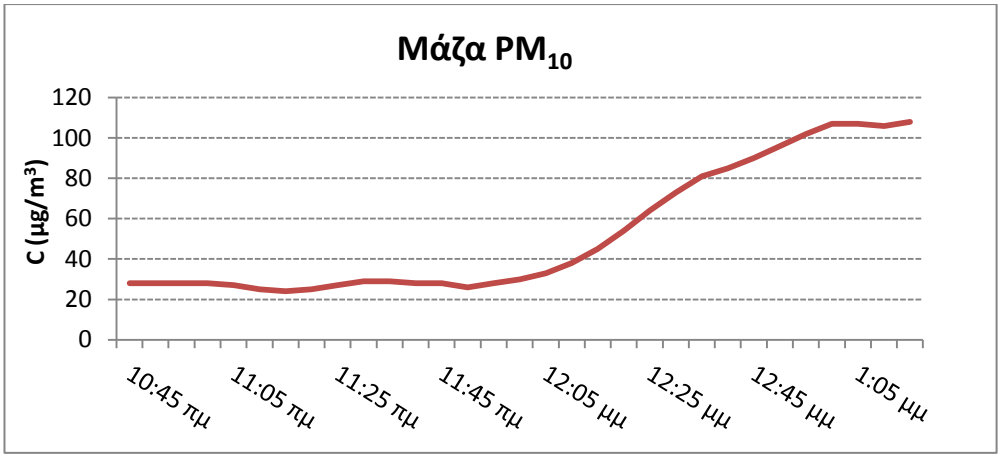
(β)



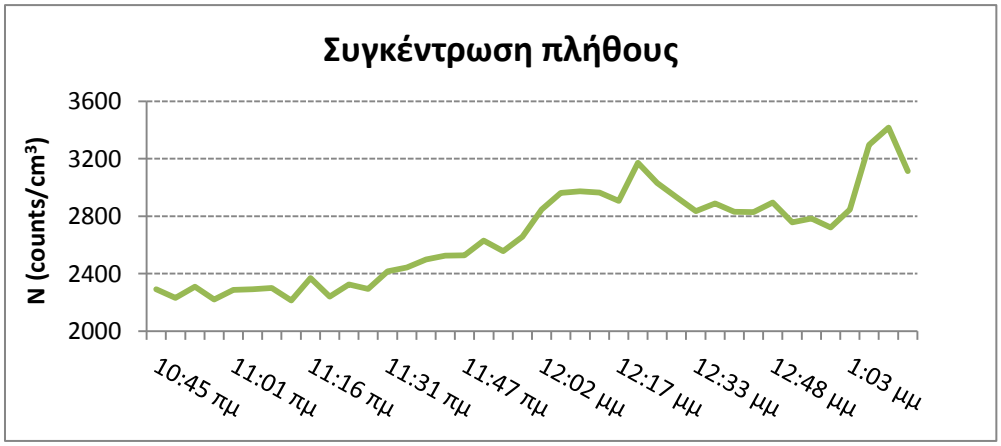
(γ)

Εικόνα 82 Κατανομή (α) επιφάνειας (σε μm^2/cm^3), (β) όγκου (σε μm^3/cm^3) και (γ) πλήθους (σε counts/cm^3) αιωρούμενων σωματιδίων, στην περιοχή Ακρωτηρίου, για το χρονικό διάστημα 2013-2014.

Τέλος, σχετικά με την κατανομή μάζας των σωματιδίων, ως γνωστόν αυτή προσεγγίζεται με βέλτιστο τρόπο από την αντίστοιχη κατανομή όγκου. Η μάζα της συνολικής μάζας PM_{10} μικρή μόνο συσχέτιση μπορεί να έχει με την αντίστοιχη των λεπτών σωματιδίων, τόσο γιατί η κύρια μάζα της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης βρίσκεται στα μεγαλύτερα σωματίδια, όσο και γιατί τα δύο μεγέθη αναφέρονται σε διαφορετικά εύρη σωματιδίων. Πράγματι, στην Εικόνα 83, όπου παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης της μάζας PM_{10} (Εικόνα 83(α)) και του πλήθους των σωματιδίων με διάμετρο μεταξύ 50 και 350 nm (Εικόνα 83(β)), βλέπουμε ότι ενώ εμφανίζεται μια παρόμοια τάση στη μεταβολή των μεγεθών αυτών, η τάση αυτή δε φαίνεται να ακολουθεί πιστά τις επιμέρους μεταβολές των δύο μεγεθών (συντελεστής Pearson = 0,525).



(α)



(β)

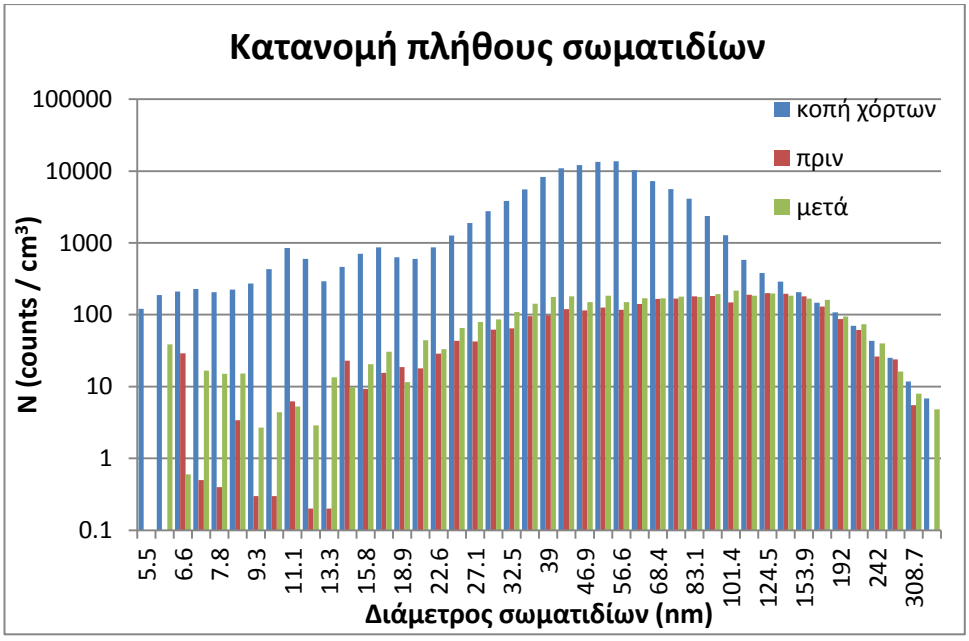
Εικόνα 83 Μεταβολή (α) της μάζας των σωματιδίων PM_{10} και (β) του πλήθους τω σωματιδίων με διάμετρο 50 - 350 nm, για την 26η Αυγούστου 2014, στον σταθμό του Ακρωτηρίου Χανίων.

7.6 Επίδραση τοπικών πηγών και μεταφοράς στο μετρούμενο πλήθος σωματιδίων

Η συνεχής μεταβολή του ποσοστού των υπέρλεπτων σωματιδίων στην περιοχή πυρηνοποίησης δείχνει την έντονη επίδραση που έχουν οι δρόμοι ταχείας κυκλοφορίας και τα αστικά κέντρα στις μετρούμενες συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων. Στο χρονικό διάστημα μιας μέρας παρατηρούνται μεταβολές που μπορεί να φτάνουν σε συγκεντρώσεις αρκετές φορές πολλαπλάσιες της τιμής υποβάθρου και εν τούτοις να μην οφείλονται σε πυρηνοποίηση αλλά σε πρωτογενή παραγωγή υπέρλεπτων σωματιδίων, κύρια από ανθρωπογενείς δραστηριότητες και την καύση ορυκτών καυσίμων. Έτσι, δεν ήταν σπάνιες οι περιπτώσεις που διαπιστώθηκε ότι η επίδραση γειτνιαζόντων του σταθμού τοπικών πηγών στον μετρούμενο αριθμό των σωματιδίων ήταν σημαντική.

Στη συνέχεια θα παρουσιαστούν κάποια στοιχεία από την ανάλυση αυτή, προκειμένου να δειχτεί ότι η μεταφορά σωματιδίων είτε από την πόλη των Χανίων, είτε την κωμόπολη των Κουνουπιδιανών, σε απόσταση 400 μέτρων από τον σταθμό, μπορεί να λάβει χώρα μέσω της κίνησης του ανέμου ή μέσω διάχυσης και σε πολλές περιπτώσεις δεν είναι αμελητέα. Στο αερομεταφερόμενο κλάσμα σωματιδίων συμβάλλουν μέσω μεταφοράς και οι κόμβοι Προφήτη Ηλία και Πιθαρίου, που αποτελούν ουσιαστικά τις πύλες εισόδου στο Ακρωτήρι. Η απόσταση του σταθμού από τους δύο αυτούς κόμβους είναι 1400 και 2000 μέτρα, αντίστοιχα. Η περιοχή του Ακρωτηρίου, φιλοξενεί μεγάλες στρατιωτικές και μη εγκαταστάσεις, το αεροδρόμιο, παραλίες και άλλους χώρους όπου καθημερινά μετακινούνται από και προς το Ακρωτήρι μεγάλο πλήθος πολιτών με τροχοφόρα οχήματα.

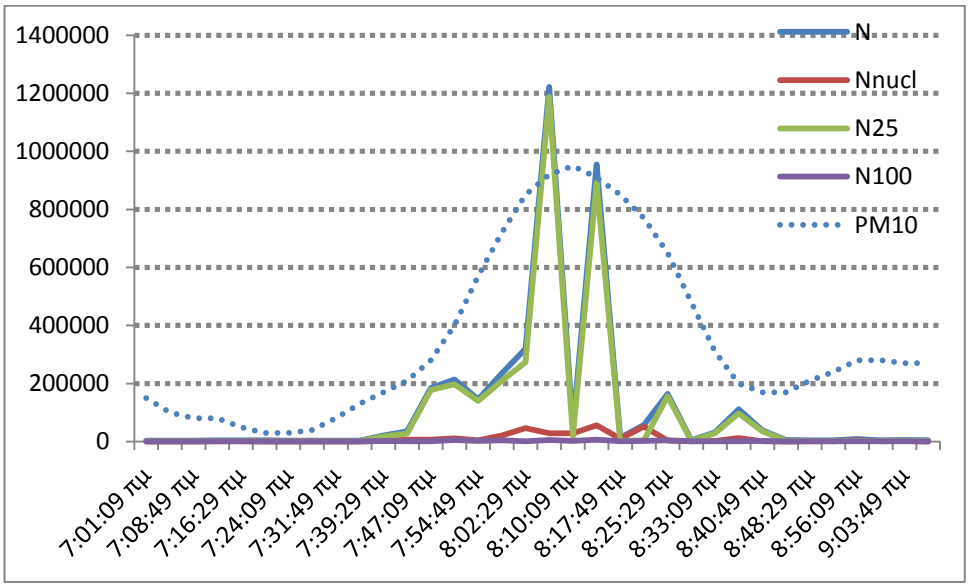
Οι τοπικές πηγές, σε μικρή απόσταση από τον σταθμό δειγματοληψίας, φαίνεται να επηρεάζουν ακαριαία τις μετρούμενες συγκεντρώσεις. Ωστόσο αυτή η επίδραση είναι περιστασιακή, κι ενώ η συμβολή της έχει ως αποτέλεσμα τις περισσότερες φορές την εκτίναξη των συγκεντρώσεων σε υψηλά επίπεδα, εν τούτοις αυτές φαίνεται να επανέρχονται τάχιστα στα προ του γεγονότος επίπεδα υποβάθρου. Για παράδειγμα ένα τέτοιο περιστατικό ήταν η κοπή των χόρτων περιμετρικά του σταθμού, με τη βοήθεια βενζινοκίνητου χορτοκοπτικού μηχανήματος. Η κοπή έλαβε χώρα στις 8 Ιουλίου 2014. Στην Εικόνα 84 βλέπουμε ότι η μέση συγκέντρωση πλήθους από 3000 σωματίδια που ήταν πριν την έναρξη κοπής εκτινάχθηκε 100 φορές πάνω στα 300 χιλιάδες σωματίδια ανά κυβικό εκατοστό. Παρατηρούμε ωστόσο ότι πολύ γρήγορα, μετά το πέρας της εργασίας, και σε χρόνο περίπου 30 λεπτών, η τιμή συγκέντρωσης επανέρχεται σχεδόν στα φυσιολογικά επίπεδα, με τα σωμάτια-πυρήνες να παρουσιάζουν την μεγαλύτερη τάση παραμονής τους στην ατμόσφαιρα. Οι τιμές τέτοιων γεγονότων, που εκτίνασσαν την τιμή σε υψηλά επίπεδα, όπου εντοπίζονταν και καταγράφονταν, αφαιρούνταν πριν την επεξεργασία των πρωτογενών δεδομένων (raw data).



Εικόνα 84 Πλήθος αιωρούμενων σωματιδίων πριν, κατά τη διάρκεια και μετά την κοπή χόρτων με χορτοκοπτικό μηχάνημα, περιμετρικά του σταθμού μέτρησης. Ο άξονας y, που δείχνει το πλήθος των σωματιδίων, είναι σε λογαριθμική κλίμακα.

Έχει ενδιαφέρον επίσης να παρατηρήσουμε ότι ενώ το μέγιστο πριν και μετά το επεισόδιο αυτό, βρίσκονταν στα 124,5 nm, με μέση τιμή στα 100 – 200 counts / cm^3, κατά τη διάρκεια του γεγονότος αυξήθηκε πάνω από τα 10000 counts / cm^3, σε μικρότερες διαμέτρους της τάξης των 56,6 nm. Το στοιχείο αυτό δείχνει ότι η παραγωγή σωματιδίων κατά τη διάρκεια κοπής των χόρτων δεν οφείλεται μόνο στην μηχανική διαδικασία τεμαχισμού των φυτών, αλλά και στα καυσαέρια που εκλύονται από το μηχάνημα κοπής. Τέλος, όπως βλέπουμε στο προηγούμενο γράφημα (Εικόνα 84), η αύξηση των σωματιδίων οφείλεται αποκλειστικά στο δεύτερο κλάσμα μετρούμενων σωματιδίων, εκείνων με διάμετρο από 25 έως 100 nm (σωματίδια Aitken, N_{25}). Οι πυρήνες, στην κορύφωση του φαινομένου, έχουν κάποια μικρή σχετικά συμμετοχή, ενώ το πλήθος των σωματιδίων με διάμετρο μεγαλύτερη των 100 nm, ελάχιστα επηρεάζεται από την παρουσία του μηχανήματος κοπής (αύξηση του πλήθους τους από 3 έως 5 φόρες) σε σχέση με την τιμή υποβάθρου). Παρόμοια τάση διακύμανσης ως προς τον χρόνο, ανάλογη με εκείνη του πλήθους των σωματιδίων, εμφανίζει και η μάζα των αιωρούμενων σωματιδίων PM_{10}, με το μέγιστο αυτής (95 $\mu g/m^3$) να καταγράφεται σχεδόν ταυτόχρονα με εκείνο του πλήθους των σωματιδίων (βλ. Εικόνα 85). Επιπλέον, η συγκέντρωση της μάζας, φαίνεται να παραμένει για περισσότερο χρόνο σε κάποια υψηλότερα επίπεδα, σε σχέση με την τιμή υποβάθρου,

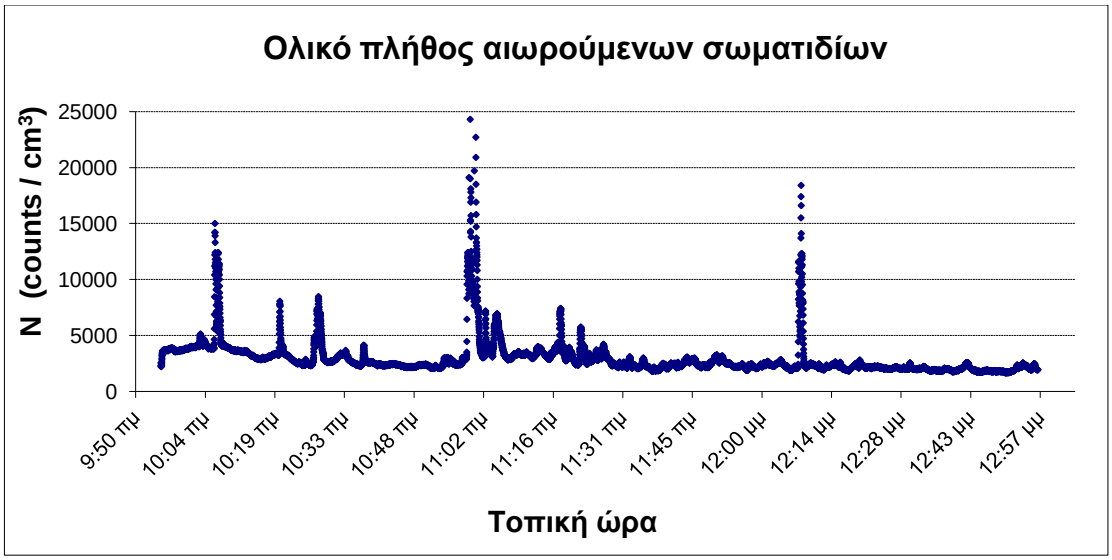
πριν την έναρξη του φαινομένου, σε αντίθεση με το πλήθος των σωματιδίων (λεπτά σωματίδια) που επανέρχονται γρηγορότερα στην αρχική τους συγκέντρωση.



Εικόνα 85 Ολικό πλήθος και πλήθος των τριών κλασμάτων (N_{nucl}, N_{25} και N_{100}) κατά τη διάρκεια κοπής χόρτων (σε σωμ. / cm^3). Στο διάγραμμα με μπλε τελείες εμφανίζεται και η διακύμανση της συγκέντρωσης μάζας PM_{10} (τιμή PM_{10} x 10000, σε $\mu g/m^3$) την ίδια χρονική περίοδο.

Ωστόσο πολλές φορές, εμφανίζονταν ακραίες τιμές που δεν μπορούσαν εύκολα να εξηγηθούν. Για παράδειγμα την περίοδο Καλοκαίρι 2011 – Καλοκαίρι 2012, πραγματοποιήθηκε το μεγαλύτερο μέρος των εργασιών κατασκευής από την ανάδοχο εργολαβική εταιρεία, του 2^{ου} μέρους των κτιριακών υποδομών της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος. Τα έργα αυτά, που περιελάμβαναν την κατασκευή 3 νέων κτιρίων και του περιβάλλοντος χώρου, επέφεραν την εκπομπή μεγάλων ποσοτήτων σκόνης και αέριων ρύπων, από την κίνηση των φορτηγών αυτοκινήτων. Δίχως να είναι εφικτή η ποσοτικοποίηση αυτής της συνεισφοράς, στο συνολικό ισοζύγιο του πλήθους των αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή, εν τούτοις πολύ συχνά, ιδιαίτερα τις πρωινές και μεσημεριανές ώρες, παρατηρούνταν ακραία και διαρκής αύξηση των σωματιδίων στην περιοχή. Για την εξήγηση της αύξησης αυτής μόνο η υπόθεση της συνεισφοράς της τοπικής παραγωγής φαίνεται να ικανοποιεί τις προϋποθέσεις, καθώς τόσο η ύπαρξη φαινομένου πυρηνοποίησης, όσο και το σενάριο της μεταφοράς από άλλες περιοχές αποκλείονταν, είτε διότι δεν ικανοποιούνταν τα κριτήρια πυρηνοποίησης (βλ. σχετικό Κεφάλαιο 8), είτε διότι οι αέριες μάζες δεν προέρχονταν από κάποια αστική περιοχή, που θα μπορούσε να εκληφθεί ως χώρος παραγωγής λεπτών σωματιδίων.

Εξάλλου, στο διάγραμμα της Εικόνας 86 φαίνεται η μεταβολή του ολικού πλήθους σωματιδίων στον σταθμό Ακρωτηρίου, ένα τυχαίο πρωινό της άνοιξης του 2012. Έχει ενδιαφέρον να παρατηρήσουμε τα εξής. Στις ώρες 10:00, 11:00 και 12:00, εμφανίζονται υψηλές συγκεντρώσεις σωματιδίων, πάνω από 15000 counts / cm^3. Το γεγονός σχετίζεται με την διέλευση σε απόσταση περίπου 60 μέτρων του λεωφορείου που εξυπηρετεί την πανεπιστημιακή κοινότητα και το οποίο κάθε μία ώρα διέρχεται του περιφερειακού δρόμου του πολυτεχνείου. Επιπλέον, οι εξάρσεις στην τιμή συγκέντρωσης μεταξύ 10:00 με 11:15 π.μ. ερμηνεύονται από την παρουσία σε απόσταση 100 μέτρων περίπου φορτωτή και μπετονιέρας. Συνολικά παρατηρήθηκε ότι τα καλοκαίρια 2011 και 2012, καταγράφηκαν αρετές φορές ακραίες τιμές που είχαν να κάνουν με χωματουργικά και κατασκευαστικά έργα στην Πολυτεχνειούπολη Ακρωτηρίου. Αντίθετα δε φαίνεται η διέλευση του λεωφορείου της γραμμής, κατά μήκος της περιφερειακής οδού του πολυτεχνείου, να επηρεάζει συνολικά την υπολογιζόμενη συγκέντρωση πλήθους σωματιδίων, με εξαίρεση κάποια εντελώς περιστασιακά και μεμονωμένα περιστατικά. Το γεγονός δικαιολογείται από το ότι ο χρόνος διέλευσης των λεωφορείων είναι πολύ μικρός, ενώ και η απόσταση μεταξύ σταθμού και περιφερειακής οδού δεν είναι αμελητέα.



Εικόνα 86 Μεταβολή του ολικού πλήθους σωματιδίων στην περιοχή Ακρωτηρίου όπως αυτή μετρήθηκε με το όργανο CPC (GRIMM) (πρωί 12ης Απριλίου 2012).

Επιπρόσθετα, αξίζει να αναφερθεί ότι την 15η Απριλίου 2005 σε απόσταση 80 περίπου μέτρων από το σταθμό υπήρχε μικρή φωτιά σε σωρό χόρτων, για μια διάρκεια περίπου

30 λεπτών. Μετρήθηκαν υψηλές τιμές, με μέση τιμή περίπου στα 35000 σωματίδια / cm^3.

7.7 Επίδραση του ανέμου στις συγκεντρώσεις πλήθους σωματιδίων

Τέλος, αξίζει να επισημανθεί ο βασικό ρόλος που φαίνεται να διαδραματίζει ο άνεμος και ιδιαίτερα η διεύθυνση αυτού, στην περιοχή Ακρωτηρίου (χάρτης στην Εικόνα 87) όσον αφορά τα επίπεδα των μετρούμενων συγκεντρώσεων πλήθους σωματιδίων. Στη συνέχεια θα παρουσιαστούν κάποια χαρακτηριστικά παραδείγματα για να επισημανθεί το γεγονός.



Εικόνα 87 Χάρτης της ευρύτερης περιοχής δειγματοληψιών και μετρήσεων. Διακρίνονται η θέση του Σταθμού μετρήσεων (με κόκκινο χρώμα), η πόλη των Χανίων, η γειτονική κωμόπολη των Κουνουπιδιανών, το αεροδρόμιο και το λιμάνι της Σούδας. Το άσπρο βέλος δείχνει τον Βορρά.

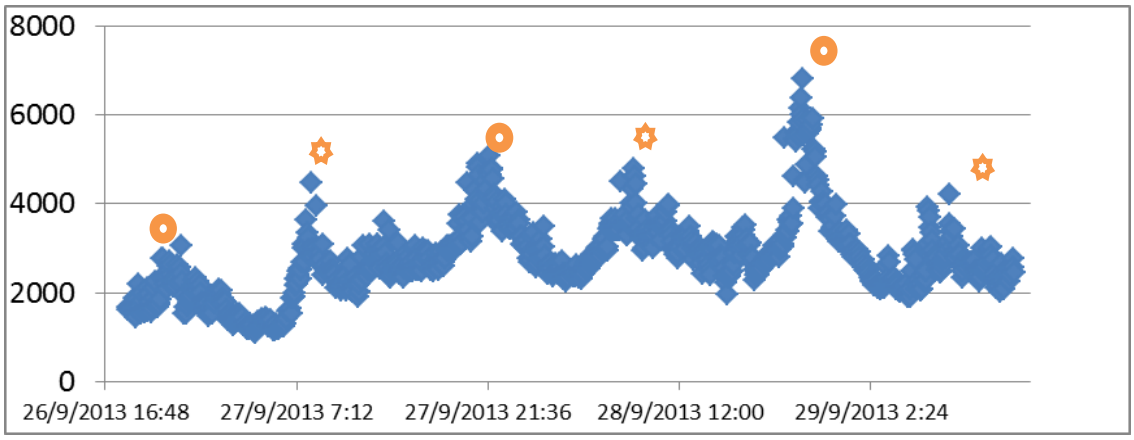
Η επίδραση της προέλευσης της αέριας μάζας που προσεγγίζει μία περιοχή, φαίνεται να επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό το επίπεδο των αιωρούμενων σωματιδίων της περιοχής. Η κίνηση των αερίων μαζών μεταφέρει σημαντικά ποσά σκόνης, με τη μορφή αιωρούμενων σωματιδίων διεσπαρμένα σε ποικίλες διαμέτρους, από την τάξη των πυρήνων (όταν πρόκειται για μεταφορά από μικρή σχετικά απόσταση κάποιων χιλιομέτρων) έως τα χονδρά σωματίδια. Εξάλλου αξίζει να αναφερθεί και η έμμεση επίδραση που μπορεί να έχουν οι αέριες μάζες στο ισοζύγιο των αερολυμάτων, καθώς

είναι αυτές που μεταφέρουν και πρωτογενείς ή ακόμα και δευτερογενείς αέριους ρύπους, με αποτέλεσμα την συμμετοχή αυτών σε διάφορα ατμοσφαιρικά φαινόμενα (συμπύκνωση, πυρηνοποίηση) που επιφέρουν τον μετασχηματισμό ή τη δημιουργία νέων σωματιδίων. Στη συνέχεια παρουσιάζεται ένα παράδειγμα, όπου θα φανεί η επίδραση της προέλευσης των αερίων μαζών.

Στις 16 και 17 Σεπτεμβρίου 2013 καταγράφηκαν ιδιαίτερα χαμηλές συγκεντρώσεις ολικών αιωρούμενων σωματιδίων (16/9: 566 ± 223, min 184, max 1640 counts/cm^3, 17/9: 346 ± 112, min 134, max 600 counts/cm^3). Η διεύθυνση του ανέμου στην περιοχή ήταν από νότιες – νοτιοδυτικές διευθύνσεις κατά την 16^η του μήνα, στρεφόμενος σε δυτικός την 17^η αυτού. Παρόλα αυτά δε φαίνεται η καταγωγή της αέριας μάζας που φθάνει στην Κρήτη (βόρεια Αφρική) την 16^η του μήνα να επηρεάζει την συγκέντρωση του πλήθους των σωματιδίων παρόλο που η συγκέντρωση της μάζας τους είναι ανεβασμένη σε σχέση με τις προηγούμενες και τις επόμενες μέρες στις τιμές 63,8 και 54,7 μg/m^3, αντίστοιχα και παρά το γεγονός ότι φθάνει με αρκετά μεγάλη ταχύτητα και κινούμενη μακρυά από το επίπεδο της θάλασσας, που ενδεχομένως θα μπορούσε να λειτουργήσει ως καταβόθρα των λεπτών σωματιδίων. Επομένως συνάγεται το συμπέρασμα ότι η μεταφορά των σωματιδίων με διαμέτρους κάτω του 1 μm δύσκολα συμβαίνουν σε ευρεία γεωγραφική κλίμακα. Ιδιαιτέρως τα πολύ λεπτά σωματίδια (τάξη Aitken) μπορούν να επηρεάσουν μονάχα σε μια μικρή κλίμακα λίγων χιλιομέτρων την περιοχή στην οποία εκπέμπονται.

Τα παραπάνω επιβεβαιώνονται από την αμέσως επόμενη περίοδο, 10 μέρες αργότερα, 27-29 Σεπτεμβρίου 2013 (Εικόνα 88), όπου ενώ οι αέριες μάζες προέρχονται όλες αυτές τις ημέρες, από τις ίδιες δυτικές διευθύνσεις, εν τούτοις οι τιμές του πλήθους παρουσιάζουν μεγάλη διαφοροποίηση (27/9: 2573 ± 1085, min 1087, max 14076 counts/cm^3, 28/9: 3255 ± 820, min 1972, max 6814 counts/cm^3, 29/9: 3457 ± 2394, min 1906, max 16101 counts/cm^3). Κατ' αρχήν παρατηρείται ότι, η συγκέντρωση υποβάθρου, ενώ την Πέμπτη κινείται στα επίπεδα των 1000 σωματιδίων ανά κυβικό εκατοστό, τις επόμενες μέρες διπλασιάζεται και φθάνει τα 2000 σωματίδια ανά κυβικό εκατοστό. Ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα πρωινά και απογευματινά μέγιστα των ημερών αυτών. Παρατηρείται ότι το απογευματινό μέγιστο (με τον κύκλο στο σχήμα) καθώς προχωρούμε από την Πέμπτη 26 του μήνα, προς το Σάββατο 28 Σεπτεμβρίου 2013 μεγεθύνεται τόσο όσον αφορά τον απόλυτο αριθμό σωματιδίων, όσο και στη

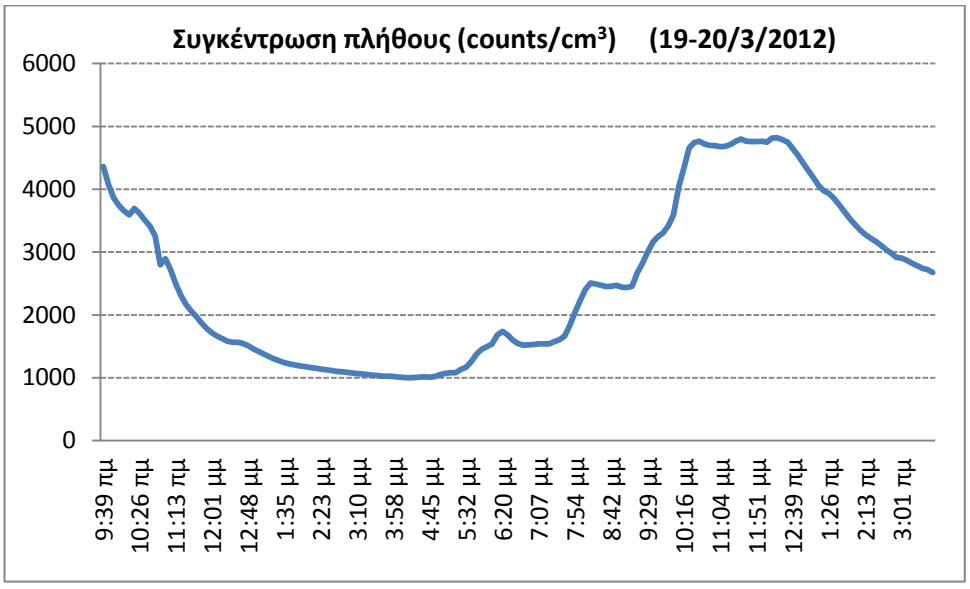
διάρκεια τα διατήρησης του πλήθους σε υψηλά επίπεδα. Τα απογευματινά μέγιστα σταδιακά αυξάνονται από μια τιμή 3000 σωμ. / cm^3 την Πέμπτη 26/9, στα 5000 σωμ. / cm^3 την Παρασκευή και στα σχεδόν 7000 σωματίδια ανά κυβικό εκατοστό το Σάββατο 28/9/2013. Η κίνηση στα εμπορικά καταστήματα και την αγορά την Πέμπτη είχε ως αποτέλεσμα τον τριπλασιασμό της τιμής πλήθους σωματιδίων (σε σχέση με την τιμή υποβάθρου της ημέρας), ενώ η αυξημένη κυκλοφοριακή κίνηση τα απογεύματα της Παρασκευής και του Σαββάτου προκάλεσε την σταδιακή αύξηση των σωματιδίων. Τα πρωινά μέγιστα (περί της 8:20 π.μ.) κινούνται σε παρόμοια επίπεδα την Παρασκευή και το Σάββατο, ημέρες εργάσιμες και με ανοικτά τα εμπορικά καταστήματα (περίπου στα 4500-5000 σωματίδια ανά κυβικό εκατοστό), ενώ την Κυριακή 29 του μήνα το μέγιστο είναι σαφώς μειωμένο, τόσο σε πλήθος (περίπου στα 4000 σωμ. / cm^3), όσο και σε διάρκεια. Η μεταφορά τις ημέρες αυτές κατέστη δυνατή, καθώς από τη μια υπήρχαν οι δυτικοί άνεμοι που ευνοούσαν τη μεταφορά ρύπων από την πόλη των Χανίων προς τα ανατολικά, όπου βρίσκεται και ο σταθμός του Ακρωτηρίου και από την άλλη, η ασθενής σχετικά ένταση των ανέμων και η ευστάθεια της ατμόσφαιρας ευνόησαν η μεταφορά αυτή να γίνει ομαλά. Η αύξηση αυτή των σωματιδίων οφείλεται ως επί το πλείστον στα σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης.



Εικόνα 88 Μεταβολή του πλήθους σωματιδίων στον σταθμό Ακρωτηρίου την περίοδο 26-29/09/2013.

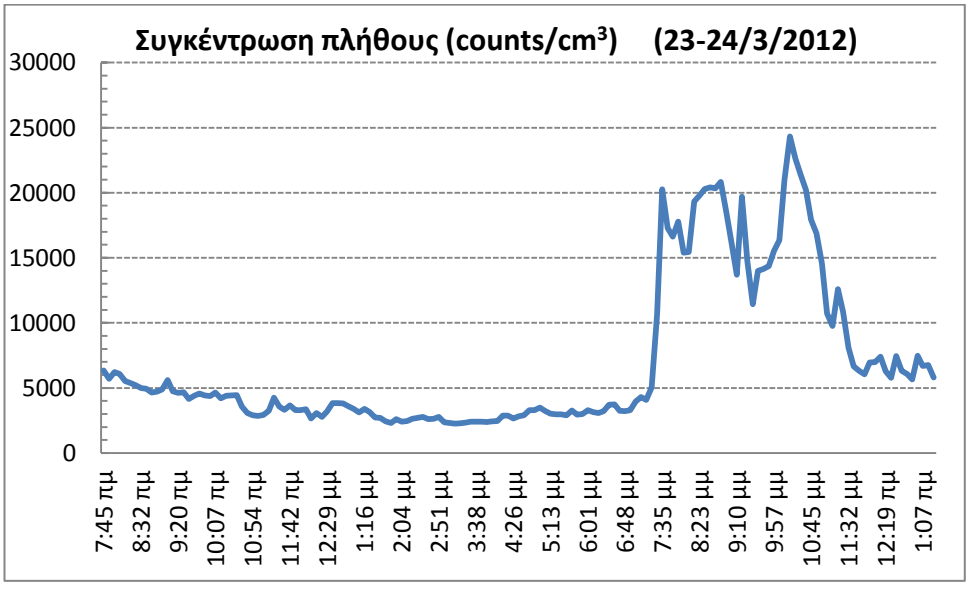
Εξάλλου, στο χρονικό διάστημα 19 και 20 Μαρτίου 2012, η διακύμανση της συνολικής συγκέντρωσης αιωρούμενων σωματιδίων, με διάμετρο 11,1 – 1083,3 nm, παρουσίασε ενδιαφέρον. Αυτή απεικονίζεται γραφικά στην Εικόνα 89. Τις πρώτες ώρες του εξεταζόμενου χρονικού διαστήματος (πρωινές ώρες Δευτέρας 19 Μαρτίου) και όλες τις προηγούμενες ώρες, οι άνεμοι έπνεαν από νότιες διευθύνσεις, δηλαδή από

την πλευρά του νοητού άξονα που βρίσκεται νότια του σταθμού Ακρωτηρίου και ο οποίος ορίζεται από το δίπολο των αστικών χώρων Χανίων – Κουνουπιδιανών (βλ. σχετικό χάρτη στην Εικόνα 87). Γύρω στις 10:00 π.μ. οι άνεμοι αρχικά στρέφονται σε δυτικούς / βορειοδυτικούς και κατόπιν γρήγορα σε βόρειους / βορειοδυτικούς, μεταφέροντας καθαρές αέριες μάζες από την πλευρά του κρητικού πελάγους. Η συγκέντρωση πλήθους από τα 4000 σωματίδια ανά κυβικό εκατοστό, πέφτει πολύ γρήγορα στα 1000 counts/cm^3, μια μείωση της τάξης του 75 %. Στις 17:15 μ.μ. οι άνεμοι ξαναποκτούν νότια / νοτιοδυτική διεύθυνση (με μέση ταχύτητα 4,8 m/s), με αποτέλεσμα ακαριαία να σπρώξουν νέες ποσότητες αστικών ρύπων στην περιοχή και αυτές να καταγραφούν ως μία νέα αύξηση στην συγκέντρωση των σωματιδίων. Η τιμή συγκέντρωσης μετά τις 22:00 μ.μ., προσεγγίζει τα 5000 σωματίδια ανά κυβικό εκατοστό, τιμή παρεμφερή με εκείνη του πρωινού της ίδιας μέρας. Επίσης παρατηρούμε ότι, η τιμή συγκέντρωσης σταδιακά μειώνεται μετά τις 12 τα μεσάνυχτα και καθώς προχωρούν οι πρώτες ώρες της 20^{ης} Μαρτίου, παρόλο που οι άνεμοι δεν αλλάζουν διεύθυνση και παραμένουν Ν / ΝΔ. Αυτό δείχνει ότι οι πηγές παραγωγής των σωματιδίων έπαψαν να υφίσταται. Οι πηγές αυτές προφανώς, είναι η αστική περιοχή νοτίως, καθώς και οι αυτοκινητόδρομοι που βρίσκονται στην ίδια κατεύθυνση, και από τις οποίες παράγονται μειωμένες συγκεντρώσεις σωματιδιακών και αέριων ρύπων κατά τις μεταμεσονύκτιες ώρες.



Εικόνα 89 Έντονη διακύμανση στη συγκέντρωση του ολικού πλήθους σωματιδίων στο Ακρωτήρι (19-20/03/2012).

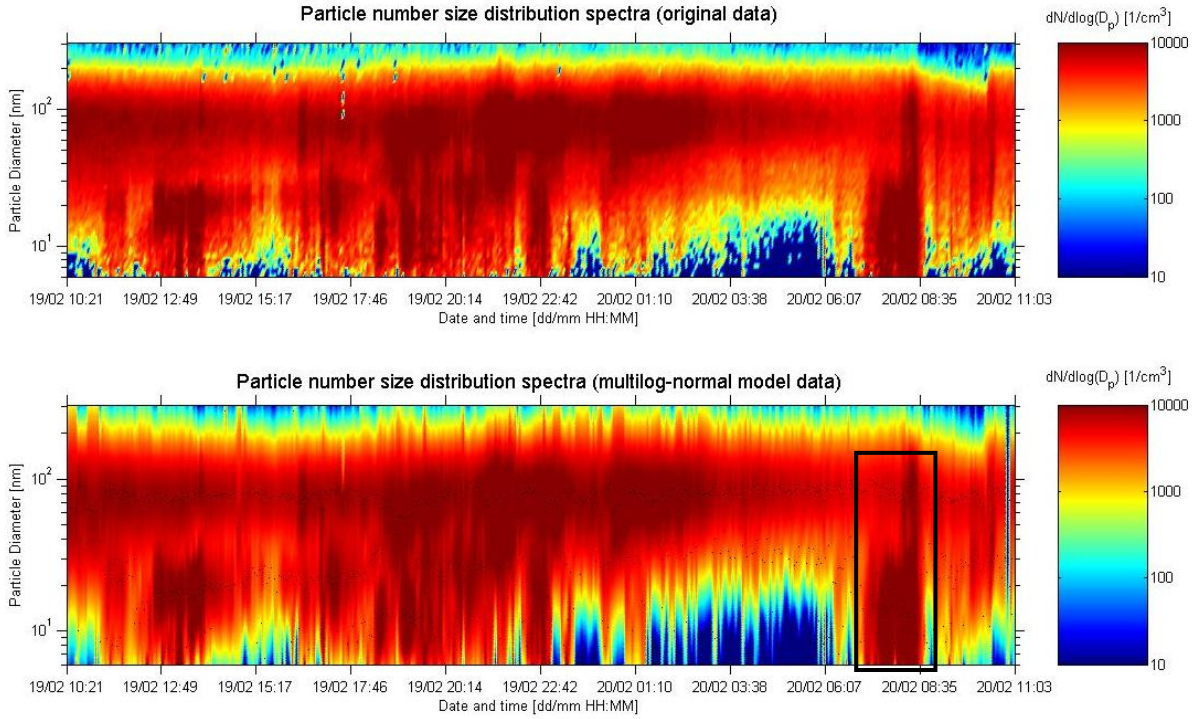
Ενδιαφέρον έχει να δούμε ένα στιγμιότυπο κάποιων επόμενων ημερών. Πρόκειται για το χρονικό διάστημα 23 και 24 Μαρτίου, 3 ημέρες δηλαδή μετά. Στην Εικόνα 90 εμφανίζεται η διακύμανση της συγκέντρωσης πλήθους σωματιδίων. Το χαρακτηριστικό που κυριαρχεί είναι η μεγάλη τιμή συγκέντρωσης τις απογευματινές και βραδυνές ώρες της Παρασκευής, 23 Μαρτίου 2012. Η απότομη αυτή αύξηση, από τις 4000 σε τιμές πάνω από 20000 counts/cm^3 και η παραμονή της συγκέντρωσης σε αυτά τα επίπεδα για τουλάχιστον 4 ώρες, μας επιτρέπει να αποκλείσουμε την πιθανότητα μεταφοράς των σωματιδίων αυτών από άλλες περιοχές. Παρόλο που οι άνεμοι τις βραδυνές ώρες έπνεαν από την πλευρά της πόλης, εν τούτοις τα χαρακτηριστικά της διακύμανσης της συγκέντρωσης, και κυρίως η απότομη αύξηση και η σταδιακή μείωσή της, όπως επίσης τα συνολικά επίπεδά της, δείχνουν να πρόκειται για ένα φαινόμενο πυρηνοποίησης. Η μείωση της συγκέντρωσης αρχίζει λίγο μετά της 22:00 μ.μ., αρκετά προτού ολοκληρωθεί η μέρα, καθώς και νωρίτερα κατά 2 ώρες, σε σχέση με την παρατηρούμενη μείωση της προηγούμενης περίπτωσης (19-20/3/2012), η αύξηση της οποίας αποδόθηκε σε μεταφορά. Η μείωση αυτή οδηγεί την συγκέντρωση, τις πρώτες ώρες της 24^{ης} Μαρτίου, σε τιμές συγκέντρωσης αστικού υποβάθρου, γύρω στις 6000 σωματίδια ανά κυβικό εκατοστό. Να επισημανθεί εξάλλου παρενθετικά εδώ, ότι και την επόμενη ημέρα, εορτή της 25^{ης} Μαρτίου, καταγράφηκε μικρό σε διάρκεια φαινόμενο πυρηνοποίησης (βλ. 8^{ο} Κεφάλαιο, για την ανάλυση φαινομένων πυρηνοποίησης).



Εικόνα 90 Μεταβολή του ολικού πλήθους σωματιδίων στην περιοχή Ακρωτηρίου την 23^{η} Μαρτίου 2012.

Από την άλλη, δεν αποκλείεται να εμφανιστούν τέτοιες υψηλές συγκεντρώσεις, οφειλόμενες και σε μεταφορά σωματιδίων. Είναι χαρακτηριστική η περίπτωση της περιόδου 5 – 11 Οκτωβρίου 2013 (δεν εμφανίζεται σχετικό γράφημα εδώ), όπου παρόλο που εμφανίζονται δύο φαινόμενα πυρηνοποίησης (βλ. 8^{ο} Κεφάλαιο), είναι βέβαιο ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις μεταξύ 5000 και 45000 counts/cm^3 και την στιγμιαία τιμή να υπερβαίνει τα 20000 counts/cm^3, τουλάχιστον σε έξι διαφορετικά περιστατικά, οφείλονται και σε επεισόδια μεταφοράς. Καθ' όλη σχεδόν τη διάρκεια των 6 αυτών ημερών της περιόδου, οι άνεμοι πνέουν από νότιες, νοτιοδυτικές και νοτιοανατολικές διευθύνσεις, μεταφέροντας αστικούς ρύπους. Μοναδική εξαίρεση στο διάστημα αυτό αποτελούν οι ώρες 9 το πρωί με 4 το απόγευμα της 10^{ης} Οκτωβρίου, που οι άνεμοι πνέουν από βορειοδυτικές διευθύνσεις, με αποτέλεσμα οι τιμές συγκέντρωσης να μειωθούν στα 3000 counts/cm^3.

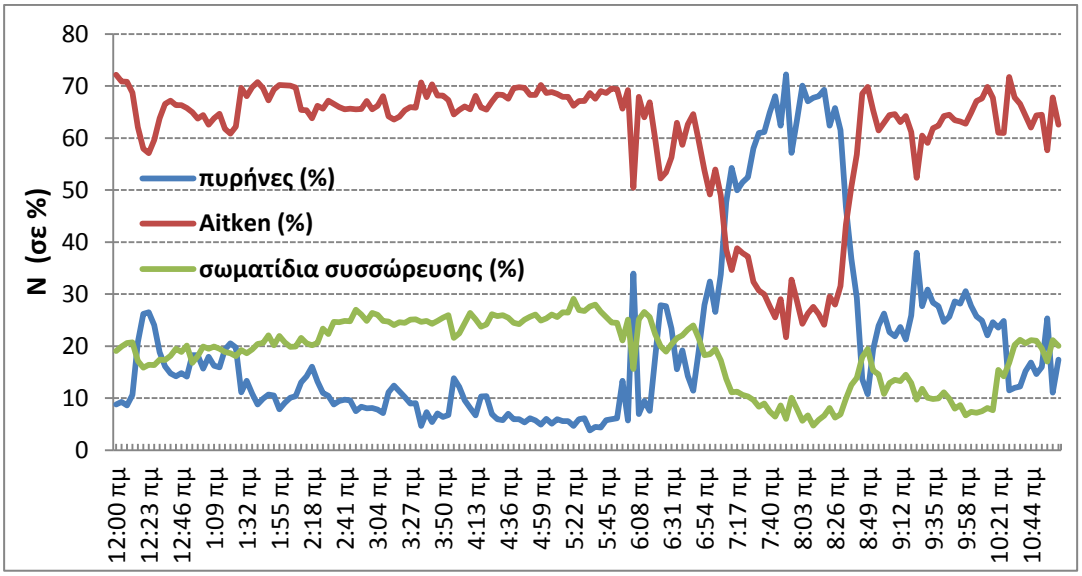
Μία άλλη σχετική με τα προηγούμενα περίπτωση είναι αυτή στις 20 Φεβρουαρίου 2014. Η κατανομή των σωματιδίων απεικονίζεται στην επόμενη Εικόνα 91. Ενώ τα σωματίδια πυρήνων φθάνουν σε πολύ μεγάλα ποσοστά και η διάρκεια της παραμονής αυτής είναι περίπου 3 ώρες, εν τούτοις δε μπορούμε να συμπεριλάβουμε το φαινόμενο στα φαινόμενα πυρηνοποίησης. Δύο είναι οι βασικοί λόγοι που συνηγορούν σε αυτό. Πρώτον, η σταδιακή αύξηση των πυρήνων για τουλάχιστον δύο ώρες, γεγονός αντίθετο με την σχεδόν ακαριαία αύξηση των πυρήνων σε περίπτωση φαινομένου πυρηνοποίησης και δεύτερον, το ότι η μέση γεωμετρική διάμετρος του κλάσματος των νεοεμφανιζόμενων πυρήνων δεν ακολουθεί μια γραμμική ή σχεδόν γραμμική αύξηση της τιμής τους.



Εικόνα 91 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για το διήμερο 19-20 Φεβρουαρίου 2014. Η πάνω εικόνα αποτελεί απεικόνιση των πρωτογενών δεδομένων. Οι μαύρες τελείες εντός της τροποποιημένης κάτω εικόνας, αντιστοιχούν στις μέσες γεωμετρικές διαμέτρους (GMD) των κατανομών κάθε χρονική στιγμή, όπως αυτές υπολογίστηκαν και απεικονίστηκαν με τον αλγόριθμο AMANpsd.

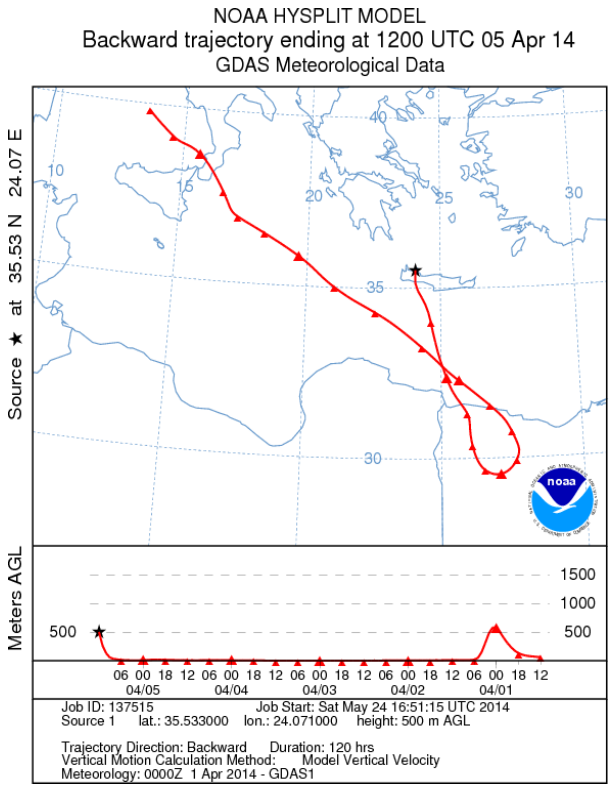
Τις ώρες που εξετάζουμε (00:00 – 11:00 π.μ., 20/2/2014) οι πνέοντες άνεμοι στην περιοχή είναι ανατολικοί, χωρίς καμία μεταβολή στην διεύθυνσή τους. Επίσης, η ταχύτητα του ανέμου είναι πολύ χαμηλή, της τάξης του 1 m/s. Η μοναδική ίσως πηγή που θα μπορούσε να παραγάγει τόσο μεγάλο πλήθος σωματιδίων κάτω των 25 nm (μέγιστη τιμή πάνω από 15000 counts/cm^3) είναι ο χώρος του αεροδρομίου και τα αεροπλάνα που εξυπηρετούνται από αυτό. Πρόκειται ωστόσο για μια χειμερινή ημέρα και το πλήθος των πτήσεων τόσο πρωινή ώρα θα ήταν σε περιορισμένο αριθμό, ενώ και η απόσταση από τον σταθμό (περίπου 6 χλμ.) δεν επιτρέπει την εύκολη μεταφορά των σωματιδίων. Θα μπορούσε από την άλλη να υποτεθεί ότι, η παραγωγή αυτών των σωματιδίων οφείλεται στους λέβητες θέρμανσης των οικιών στην ευρύτερη περιοχή της Πολυτεχνειούπολης, αν και η σχετική αναλογία των τριών κλασμάτων σωματιδίων (Εικόνα 92) δεν είναι η αναμενόμενη σε αυτήν την περίπτωση. Ωστόσο, η έναρξη του φαινομένου στις 6 το πρωί και η απότομη γιγάντωση του πλήθους των πυρήνων στις 7:00 π.μ. δεν αποκλείουν αυτό το ενδεχόμενο. Ανάλογες τάσεις αύξησης και εν συνεχεία πτώσης της συγκέντρωσης του πλήθους των σωματιδίων, έχουν καταγραφεί και σε άλλες περιπτώσεις της χειμερινής περιόδου, στην περιοχή του Ακρωτηρίου (π.χ.

περιπτώσεις στις 6 Νοεμβρίου 2009, στις 22-24 Φεβρουαρίου 2011 κ.ά.). Σε όλες αυτές τις περιπτώσεις οι καταγεγραμμένες αυξομειώσεις αφορούν πρωινές και απογευματινές ώρες και όχι μεσημεριανές ώρες ή το ξημέρωμα.



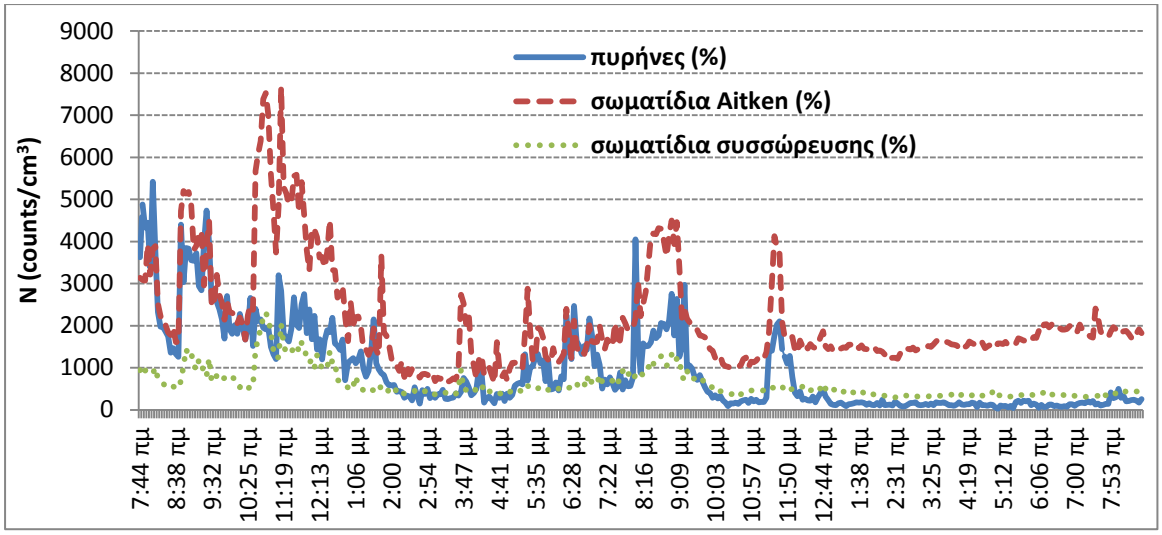
Εικόνα 92 Η % συμμετοχή και μεταβολή του πλήθους των τριών βασικών κλασμάτων σωματιδίων κατά τη διάρκεια του διημέρου 19-20/02/2014.

Μία περίπτωση μεταφοράς σωματιδίων από μεγάλες αποστάσεις είναι το φαινόμενο που καταγράφηκε στις 5-6 Απριλίου 2014. Η μέση τιμή συγκέντρωσης μάζας όπως αυτή καταγράφηκε σε δειγματολήπτη σταθμικής πρότυπης μεθόδου που βρίσκονταν τοποθετημένος στην πόλη των Χανίων βρέθηκε ίση με 83,6 μg/m^3. Επομένως επρόκειτο για ένα μέσης έντασης και διάρκειας φαινόμενο μεταφοράς σκόνης από την βόρεια Αφρική (Εικόνα 93). Η μέση τιμή κινήθηκε σε σχετικά χαμηλά επίπεδα και αυτό εν μέρει οφείλεται στο ότι, η αέρια μάζα κατά τη μεταφορά της προς την Κρήτη κινήθηκε πολύ κοντά στην επιφάνεια της θάλασσας.



Εικόνα 93 Η οπισθοτροχιά (120 h, backward, 500 m) που αφορά την 5η Απριλίου 2014 (PM_{10}: 83,6 μg/m^3).

Την ίδια χρονική περίοδο η διακύμανση του πλήθους των τριών κλασμάτων των αιωρούμενων σωματιδίων παρουσίασε την μορφή που φαίνεται στην Εικόνα 94. Όπως μπορούμε να δούμε, το επεισόδιο μεταφοράς σκόνης (Sahara event) επηρεάζει και τα τρία κλάσματα μεγέθους σωματιδίων, με κύρια επίδραση στην συγκέντρωση των σωματιδίων στην περιοχή Aitken (25-100 nm) (Εικόνα 94). Τα τελευταία καταλαμβάνουν ένα ποσοστό 58 %, με τους πυρήνες να ακολουθούν με ποσοστό 26 % και τα σωματίδια συσσώρευσης στο 17 %.



Εικόνα 94 Η συμμετοχή και μεταβολή του πλήθους των τριών βασικών κλασμάτων σωματιδίων κατά τη διάρκεια του διημέρου 5-6/04/2014.

8ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ – ΓΕΝΕΣΗ ΚΑΙ ΜΕΓΕΘΥΝΣΗ ΠΥΡΗΝΩΝ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΑΚΡΩΤΗΡΙΟΥ

8.1 Εισαγωγή

Για την εκτίμηση ενός φαινομένου πυρηνοποίησης και αν πρόκειται για τέτοιο ή η αύξηση του πλήθους των σωματιδίων οφείλεται σε άλλο γεγονός, π.χ. τοπική παραγωγή, μεταφορά από παρακείμενη αστική περιοχή ή αυτοκινητόδρομο ταχείας κυκλοφορίας κτλ., έχουν κατά καιρούς χρησιμοποιηθεί διάφορα κριτήρια. Σε αρκετές εργασίες έχουν χρησιμοποιηθεί κριτήρια που σχετίζονται με την εμφάνιση μιας νέας κορυφής στην κατανομή του πλήθους των σωματιδίων, π.χ. από δικόρυφη (bimodal) να γίνει τρικόρυφη (trimodal). Αν συμβεί κάτι τέτοιο θα πρέπει να ικανοποιούνται επιπλέον κριτήρια για να θεωρηθεί ως φαινόμενο πυρηνοποίησης το συγκεκριμένο γεγονός. Τέτοια είναι η νέα κορυφή (mode) να κάνει την εμφάνισή του εντός της περιοχής πυρηνοποίησης ($d < 25$ nm), αυτή να παραμείνει εμφανής και ξεκάθαρη για ένα χρονικό διάστημα κάποιων ωρών, καθώς επίσης να επιδείξει συναρτήσει του χρόνου μια μετατόπιση προς μεγαλύτερες διαμέτρους, εντός της περιοχής Aitken (Dal Masso κ.ά., 2005). Ωστόσο τα κριτήρια αυτά δεν είναι πάντα ικανοποιητικά στο να κρίνουν ένα φαινόμενο μεγέθυνσης πλήθους ως φαινόμενο πυρηνοποίησης ή μη, όπως σε περιπτώσεις που το φαινόμενο εκτυλίσσεται σε μια μικρή και με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά γεωγραφική περιοχή ή σε περιοχή που οι προϋπάρχουσες ατμοσφαιρικές ενώσεις ευνοούν μεν την εμφάνιση του φαινομένου, αλλά όχι την μεγέθυνση των σχηματιζόμενων πυρήνων (O'Dowd κ.ά., 2002).

Σε άλλες περιπτώσεις έχουν χρησιμοποιηθεί κριτήρια που έχουν να κάνουν με τον συνολικό αριθμό των σωματιδίων κάθε στιγμή ή την σχέση του αριθμού αυτού προς τον μέσο όρο της τρέχουσας περιόδου (συνήθως μέση μηνιαία τιμή), το ποσοστό των πυρήνων στον αριθμό αυτό, το χρονικό διάστημα μεταξύ της έναρξης του φαινομένου και της κορύφωσής του, ή του χρόνου μεταξύ της κορυφής του φαινομένου και της ολοκλήρωσής του κτλ. (Kopanakis κ.ά., 2013, Pikridas κ.ά., 2012, Jeong κ.ά., 2010, Kalivitis κ.ά., 2008). Ωστόσο, πολύ πιθανόν, η κάθε μελέτη να απαιτεί διαφορετικό τρόπο προσέγγισης για την εκτίμηση φαινομένων πυρηνοποίησης, ενώ απαραίτητη είναι η ανά ημέρα ανάλυση της κατανομής των σωματιδίων, ώστε οπτικά αρχικά, κι έπειτα με διαγνωστικούς λόγους να εκτιμηθεί με ακρίβεια η κατάσταση.

Στην παρούσα μελέτη τα βασικά κριτήρια πυρηνοποίησης, ήταν τα ακόλουθα:

1. Το πλήθος των σωματιδίων να είναι τουλάχιστον διπλάσιο του μέσου μηνιαίου όρου ή τριπλάσιο της τιμής υποβάθρου πριν την έναρξη του φαινομένου ή το μέγιστο πλήθος στην κορύφωση του φαινομένου να ξεπερνά τα 8000 σωματίδια / cm^3.
2. Το κλάσμα των σωματιδίων στην τάξη πυρηνοποίησης να καταλαμβάνει ένα ποσοστό μεγαλύτερο του 15 % (για το long DMA) ή 25 % (για το medium DMA) επί του συνολικού αριθμού (σε ημέρες χωρίς φαινόμενο πυρηνοποίησης το σύνηθες ποσοστό ήταν κάτω του 2 – 3 % ή 5 – 10 %, αντίστοιχα, με το μεγαλύτερο ποσοστό αυτών των σωματιδίων-πυρήνων, να οφείλεται στην επίδραση του αστικού περιβάλλοντος).
3. Το χρονικό διάστημα μεταξύ της εκδήλωσης του φαινομένου και της κορύφωσής του (αύξηση πλήθους πυρήνων – burst) να είναι τουλάχιστον 30 λεπτά της ώρας, ενώ η δεύτερη φάση του φαινομένου (αύξηση μεγέθους υπέρλεπτων σωματιδίων – growth) να διαρκεί τουλάχιστον 1 ώρα.
4. Να έχουμε τη δημιουργία της χαρακτηριστικής «μπανάνας» στην κατανομή των σωματιδίων καθώς εξελίσσεται το φαινόμενο, με την τιμή της GMD να ξεκινά σε διαμέτρους εντός της περιοχής πυρηνοποίησης δηλ. < 25 nm και να μετατοπίζεται σταδιακά προς μεγαλύτερες διαμέτρους Aitken.

Επίσης στην πλειοψηφία των περιπτώσεων, θεωρήθηκε ότι το μελετούμενο φαινόμενο πυρηνοποίησης φθάνει στην ολοκλήρωσή του, όταν το ολικό πλήθος σωματιδίων στην περιοχή επανέλθει στα επίπεδα που ήταν, πριν την έναρξη του φαινομένου. Τα παραπάνω κριτήρια αποτέλεσαν τον πλοηγό για την εκτίμηση των φαινομένων πυρηνοποίησης. Ωστόσο υπήρξαν λίγες περιπτώσεις, όπου αν και οριακά δεν ικανοποιούνταν απολύτως το σύνολο των κριτηρίων αυτών, θεωρήθηκε ότι πρόκειται για παραγωγή σωματιδίων και όχι μεταφορά ή τοπική εκπομπή.

Εν τούτοις, η εκτίμηση ύπαρξης ή μη, φαινομένου πυρηνοποίησης, παρουσίασε κατά την ανάλυση των μετρήσεων αρκετές δυσκολίες. Αυτές είχαν να κάνουν κυρίως με τη σχετική θέση του σταθμού, καθώς:

1. Βρίσκεται αρκετά κοντά στην πόλη των Χανίων, σε απόσταση περίπου δύο χιλιομέτρων, ενώ από την κωμόπολη των Κουνουπιδιανών απέχει λίγες μόλις

εκατοντάδες μέτρα (περίπου 400 μ.). Τα αστικά αυτά κέντρα συμβάλλουν με τις εκπομπές τους στην εμφανιζόμενη κατανομή των σωματιδίων.

2. Ο στόλος αυτοκινήτων που κινείται περιμετρικά της περιφερειακής οδού εντός της έκτασης του πολυτεχνείου, καθώς και τα 10 περίπου παρκινγκ αυτοκινήτων που υπάρχουν διάσπαρτα στην Πολυτεχνειούπολη, αποτελούν hot σημεία εκπομπής λεπτόκοκκων σωματιδίων.

3. Η φωτοχημεία της περιοχής, σαν αποτέλεσμα της συνεισφοράς των αστικών εκπομπών και των εκπομπών οδικών αρτηριών, εμφανίζει ιδιαιτερότητες, με αποτέλεσμα αυτές να αντικατοπτρίζονται τόσο στη μορφή των πραγματικών φαινομένων πυρηνοποίησης που εξετάστηκαν, όσο και στα χαρακτηριστικά αυτών.

Οι παραπάνω λόγοι καθιστούν επιτακτική την ανάγκη μεταφοράς του Σταθμού σε θέση που θα αντικατοπτρίζει περισσότερο αξιόπιστα το ατμοσφαιρικό υπόβαθρο της ανατολικής Μεσογείου, προκειμένου να μελετηθούν επισταμένα ατμοσφαιρικά φαινόμενα και διεργασίες που συνεργούν στη δυναμική των αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή. Προτείνεται ως τέτοια, θέση που βρίσκεται λίγες εκατοντάδες μέτρα βόρεια της Μονής Γουβερνέτου Ακρωτηρίου. Η θέση βρίσκεται σε ένα υψόμετρο 300 περίπου μέτρων από τη θάλασσα, ακριβώς απέναντί της, λαμβάνει τις αέριες μάζες που έρχονται από όλες τις διευθύνσεις ανεμπόδιστα, ενώ η σχετική της θέση (υψόμετρο, απόσταση) είναι τέτοια που δεν επηρεάζεται από τοπικές εκπομπές (αστικές, λατομείων, αεροδρομίου, λιμανιού κτλ.). Η πρόσβαση στην περιοχή είναι σχετικά ομαλή, αν και θα πρέπει να γίνουν οι απαραίτητες συνεννοήσεις με την Περιφέρεια Κρήτης και τους συναρμόδιους φορείς, ώστε να χωροθετηθεί επακριβώς η νέα θέση του σταθμού, καθώς η περιοχή είναι προστατευόμενη και πλησίον της θέσης βρίσκεται καταφύγιο άγριων ζώων.

Ο βασικός διαχωρισμός των ημερών δειγματοληψίας ήταν εάν συνέβησαν ένα ή περισσότερα φαινόμενα πυρηνοποίησης την εξεταζόμενη ημέρα ή εάν δεν συνέβη κανένα φαινόμενο πυρηνοποίησης και αύξησης του πλήθους των σωματιδίων. Το βασικό χαρακτηριστικό των ημερών με πυρηνοποίηση είναι ότι, τις ημέρες εκείνες για κάποιο χρονικό διάστημα της τάξεως κάποιων ωρών, το πλήθος των σωματιδίων στην περιοχή πυρηνοποίησης, από ασήμαντο ή χαμηλό που ήταν, εκτινάσσεται σε υψηλά νούμερα, καταλαμβάνοντας συνήθως ένα μέσο ποσοστό πάνω από 25 % επί του

συνόλου των αιωρούμενων σωματιδίων, ενώ η μέγιστη τιμή του μπορεί κατά περιπτώσεις να προσεγγίσει το 80 %.

Να τονιστεί εδώ ότι η εκτίμηση και ταυτοποίηση των αιτίων που προκαλούν μία μεταβολή στη συγκέντρωση πλήθους αιωρούμενων σωματιδίων, είναι μια εξαιρετικά δυσχερής διαδικασία, με αρκετούς αστάθμητους παράγοντες να διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο. Έτσι υπάρχουν περίοδοι που ενώ οι μεταβολές είναι μεγάλες, δεν είναι δυνατόν να εκτιμηθεί από πού αυτές προέρχονται (π.χ. περίοδοι 9-13 Οκτωβρίου 2009, 20-29 Νοεμβρίου 2009 κτλ.).

Ο αλγόριθμος AMANpsd χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να μετασχηματιστούν τα αρχικά δεδομένα που ήταν σε μορφή πλήθους σωματιδίων ανά cm^3 και ανά size bin, σε μορφή $dN / d\log(d_p)$. Η μορφή αυτή παρουσιάζει τα αποτελέσματα του πλήθους των αιωρούμενων σωματιδίων παραστατικότερα, καθώς αυτά παρουσιάζουν μεταξύ τους διαφορές έως και 3-5 τάξεις μεγέθους. Παράλληλα όμως ο αλγόριθμος, πέραν της παραστατικής χρωματικής τρισδιάστατης απεικόνισης της μεταβολής της συγκέντρωσης των σωματιδίων που παρέχει, εξάγει με συνοπτικό και προσιτό τρόπο βασικά στατιστικών μεγεθών, όπως είναι το πλήθος των κορυφών της κατανομής, η διάμετρος όπου εμφανίζονται τα μέγιστα αυτά, η μέσες τιμές και η τυπική απόκλιση κτλ.

Όπως θα δούμε στην παρακάτω ανάλυση, πολλά φαινόμενα και μορφές στην κατανομή του πλήθους των ατμοσφαιρικών αιωρούμενων σωματιδίων, επαναλαμβάνονται. Για τον λόγο αυτό, δε θα παρουσιαστούν το σύνολο των καταγραφών, αλλά κάποια ενδεικτικά παραδείγματα των φαινομένων αυτών, στα οποία θα στηριχθούμε για την εξαγωγή κάποιων υποθέσεων ή συμπερασμάτων. Για λόγους αποκλειστικά τάξης, θα παρουσιαστούν αρχικά καταγραφές που έλαβαν χώρα την περίοδο 2013-2014 με τη χρήση του medium DMA και εν συνεχεία, θα παρουσιαστούν με περισσότερη συντομία, αναλογικά με το χρόνο καταγραφής τους, κάποια φαινόμενα που πραγματοποιήθηκαν τα έτη 2009-2012, με τη χρήση του long DMA. Η πρόταξη των μετρήσεων με το medium DMA, έγινε, όπως γίνεται κατανοητό, καθ' ότι η διάταξη αυτή είχε την δυνατότητα καταγραφής σωματιδίων με μικρότερες διαμέτρους και ως εκ τούτου, παρείχε περισσότερες πιθανότητες να

εντοπιστεί κάποιο φαινόμενο πυρηνοποίησης, το οποίο ξενικά από μεγέθη της τάξης του 1 nm.

Για να εντοπίσουμε ένα φαινόμενο πυρηνοποίησης και να υπολογίσουμε στη συνέχεια τον χρόνο διάρκειάς του, βρίσκουμε αρχικά το άθροισμα του πλήθους των σωματιδίων στην περιοχή πυρηνοποίησης και το ποσοστό αυτών επί του συνολικού αριθμού σωματιδίων σε κάθε ένα run του οργάνου. Έπειτα φιλτράρουμε τα δεδομένα τα οποία ικανοποιούν το πρώτο ($N > 2 \times N_{M.O.}$), το δεύτερο ($N_{nucl.} > 30\ \% \times N_{total}$) και το τρίτο κριτήριο (χρονική διάρκεια αύξησης πλήθους > 0,5 h και συσσωμάτωσης > 1 h). Στη συνέχεια κάνουμε την γραμμή τάσης για το κάθε ένα από αυτά τα διαστήματα για το ποσοστό των πυρήνων και για το ολικό πλήθος των σωματιδίων. Για τα φαινόμενα πυρηνοποίησης που καταγράφηκαν, υπολογίστηκαν οι ρυθμοί σχηματισμού και μεγέθυνσης, J και GR, αντίστοιχα. Προτιμήθηκε η χρήση των όρων ρυθμός μεγέθυνσης ή ρυθμός αύξησης μεγέθους (growth rate) και ρυθμός σχηματισμού (formation rate). Αποφεύχθηκε η χρήση του όρου ρυθμός πυρηνοποίησης (nucleation rate), ο οποίος δηλώνει τον ρυθμό στα πρώτα στάδια του φαινομένου και σε διαμέτρους 1-3 nm, διαμέτρων που δεν είχαμε τη δυνατότητα να μετρήσουμε το πλήθος των αιωρούμενων σωματιδίων, με την διαθέσιμη οργανολογία που είχαμε στην διάθεσή μας. Ο ρυθμός σχηματισμού υπολογίστηκε από το πηλίκο, της διαφοράς της μέγιστης ολικής τιμής σωματιδίων από την αρχική συγκέντρωση υποβάθρου, προς τον χρόνο που χρειάστηκε για να συμβεί αυτή η αύξηση στη συγκέντρωση των σωματιδίων. Ο ρυθμός σχηματισμού μετράται σε πλήθος (νέων) σωματιδίων ανά cm^3 και s. Επίσης ο ρυθμός μεγέθυνσης υπολογίστηκε από το πηλίκο το εύρος μεγέθυνσης των αρχικών πυρήνων που ανιχνεύονται με το όργανο, ώστε αυτοί να μεγεθυνθούν έξω από την περιοχή πυρηνοποίησης, φθάνοντας στην μέγιστη τιμή συγκέντρωσής τους, σε μια συγκεκριμένη επιλεγμένη κρίσιμη, χαρακτηριστική διάμετρο (π.χ. 35 nm), προς τον χρόνο που χρειάστηκε για να λάβει χώρα αυτή η μεγέθυνση.

8.2 Εκτίμηση πλήθους κορυφών ανά περίοδο δειγματοληψιών και εποχή του έτους

Στο παρόν κεφάλαιο, υπολογίστηκαν το πλήθος των κορυφών των κατανομών και η συγκέντρωση πλήθους σωματιδίων σε κάθε μία από αυτές, για τις δύο μεγάλες περιόδους μετρήσεων (2009-2012 και 2013-2014). Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε στους παρακάτω δύο Πίνακες 40(α) και 40(β), η πλειοψηφία των καταγεγραμμένων περιπτώσεων εμφανίζει δικόρυφη κατανομή, με ποσοστό που ξεπερνά το 50 % των παρατηρήσεων στην συντριπτική πλειοψηφία των περιπτώσεων.

Πιο αναλυτικά, στην πρώτο περίοδο και για μονοκόρυφη κατανομή το μέγιστο εμφανίζεται να εντοπίζεται σε ένα μεγάλο εύρος διαμέτρων, που ξεκινούν από μια μέση τιμή 44 nm κατά τη διάρκεια του χειμώνα και φθάνουν στα 113 nm (μέση τιμή) για την άνοιξη. Αντίθετα, η μεγάλη αυτή διακύμανση των κορυφών περιορίζεται στις άλλες δύο κατανομές (δικόρυφη και τρικόρυφη). Ιδιαίτερα στις τρικόρυφες κατανομές τα μέγιστα παρουσιάζουν καλή σταθερότητα, εμφανιζόμενα περίπου στα 15, 55 και 155 nm, με τις μέγιστες διαφορές να εμφανίζονται μεταξύ χειμερινής και καλοκαιρινής περιόδου για το $2^{ο}$ μέγιστο και μεταξύ χειμερινής και φθινοπωρινής περιόδου για το $3^{ο}$ μέγιστο. Οι εποχιακές αυτές διαφοροποιήσεις, έχουν να κάνουν κυρίως με τις πηγές εκπομπής των σωματιδίων στην περιοχή κάθε μια εποχή, αλλά και με τις ιδιαίτερες συνθήκες που επικρατούν στην ατμόσφαιρα κάθε περίοδο.

Ενώ το ποσοστό εμφάνισης δικόρυφων κατανομών είναι σχετικά σταθερό και κυμαίνεται από 52 % (φθινόπωρο και καλοκαίρι) έως 57 % (άνοιξη), το υπόλοιπο ποσοστό κατανέμεται με διαφορετικό τρόπο τις τέσσερις εποχές του έτους, μεταξύ των μονοκόρυφων και τρικόρυφων παρατηρήσεων. Έτσι παρουσιάζεται μεγάλη διακύμανση που φθάνει για τις μονοκόρυφες το 12 %, μεταξύ των μεταβατικών περιόδων – άνοιξης και φθινοπώρου – και του καλοκαιριού, ενώ για τις τρικόρυφες η διαφορά φθάνει το 13 %, μεταξύ καλοκαιριού με 22 % και φθινοπώρου με 35 %, ποσοστό εμφάνισης τρικόρυφων κατανομών.

Πίνακας 40 Πλήθος κορυφών (d1, d2, d3), συγκεντρώσεις σωματιδίων (N1, N2, N3) και συνολική συμμετοχή της κάθε κατανομής στο σύνολο των παρατηρήσεων ανά εποχή για (α) την περίοδο μετρήσεων 2009-2012 και (β) την περίοδο μετρήσεων 2013-2014.

2009-2012 Εποχή	**Πλήθος κορυφών**	**d1**	**d2**	**d3**	**N1**	**N2**	**N2**	**Πλήθος παρατηρήσεων**	**%**
Άνοιξη	1	113			5118			1136	14

	2	29	120		2928	3545		4461	57
	3	15	55	147	3536	2218	2814	2296	29
Καλοκαίρι	1	107			4375			3851	26
	2	32	122		2580	3656		7699	52
	3	14	59	154	3628	2155	2431	3223	22
Φθινόπωρο	1	90			5614			1152	14
	2	27	129		3610	3676		4298	52
	3	14	56	205	4400	2097	1729	2894	35
Χειμώνας	1	44			4632			599	15
	2	23	88		3853	2819		2148	53
	3	13	45	145	4176	1884	1110	1316	32

(α)

2013-2014 Εποχή	**Πλήθος κορυφών**	**d1**	**d2**	**d3**	**N1**	**N2**	**N2**	**Πλήθος παρατηρήσεων**	**%**
Άνοιξη	1	60			4467			3116	16
	2	20	80		2228	2968		9894	52
	3	9	31	90	2860	1906	2255	6010	32
Καλοκαίρι	1	83			4393			4481	20
	2	24	93		2049	3278		11167	51
	3	10	37	101	2878	1608	2442	6281	29
Φθινόπωρο	1	83			3631			2024	14
	2	23	88		2627	2565		6855	48
	3	10	37	107	3205	1711	1993	5331	38
Χειμώνας	1	63			7680			565	16
	2	21	83		2789	4073	21	1655	48
	3	9	31	97	3193	2054	3181	1218	35

(β)

Στη συμμετοχή εμφάνισης κάθε μιας κατανομής δεν εμφανίζονται ακραίες διαφορές μεταξύ 1ης και 2ης περιόδου μετρήσεων. Έτσι, κατά τη διάρκεια των ετών 2013-2014, ξανά, οι δικόρυφες κατανομές εμφανίζονται με το υψηλότερο ποσοστό, που φθάνει το 50 %, ενώ ακολουθούν οι τρικόρυφες κατανομές με 35 % περίπου και έπονται οι μονοκόρυφες με ένα κατά προσέγγιση 15 %. Παρατηρείται καλή σταθερότητα στα ποσοστά εμφάνισης καθ' όλη τη διάρκεια του έτους, ενώ το αυξημένο ποσοστό αυτής της περιόδου για τις τρικόρυφες κατανομές, μπορεί να αποδοθεί και στο διαφορετικό

εύρος διαμέτρου σωματιδίων τα οποία μετρήθηκαν. Πράγματι η μικρότερη κορυφή ενώ στην 1η περίπτωση και για τρικόρυφες κατανομές εμφάνιζε μέγιστο στα 13-15 nm, στην 2η περίπτωση αυτό μετατοπίστηκε χαμηλότερα (στα 9-10 nm), ενώ παράλληλα μετατοπίστηκαν σε αρκετά μικρότερες διαμέτρους και οι επόμενες δυο κορυφές, η μία στα 35 nm (από 55 nm) και η άλλη στα 100 nm (από 155 nm).

Τέλος, αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι, σχεδόν στο σύνολο των εποχών και για τις δύο περιόδους μετρήσεων, εμφανίζεται υψηλότερη τιμή πλήθους σωματιδίων γύρω από την 2η κορυφή, στα 80 – 90 nm (με εξαίρεση την περίοδο του φθινοπώρου που υπερέχει το πλήθος της 1ης κορυφής, με μικρή διαφορά). Ωστόσο όταν η κατανομή γίνεται τρικόρυφη, η πλειοψηφία των σωματιδίων φαίνεται να μετατοπίζεται σε μικρότερες διαμέτρους, με αποτέλεσμα στο σύνολο των περιπτώσεων οι τιμές των σωματιδίων γύρω από την μικρότερη από τις τρεις κορυφές να είναι μεγαλύτερο ή κατά πολύ μεγαλύτερο των αντίστοιχων τιμών πέριξ των άλλων δύο κορυφών.

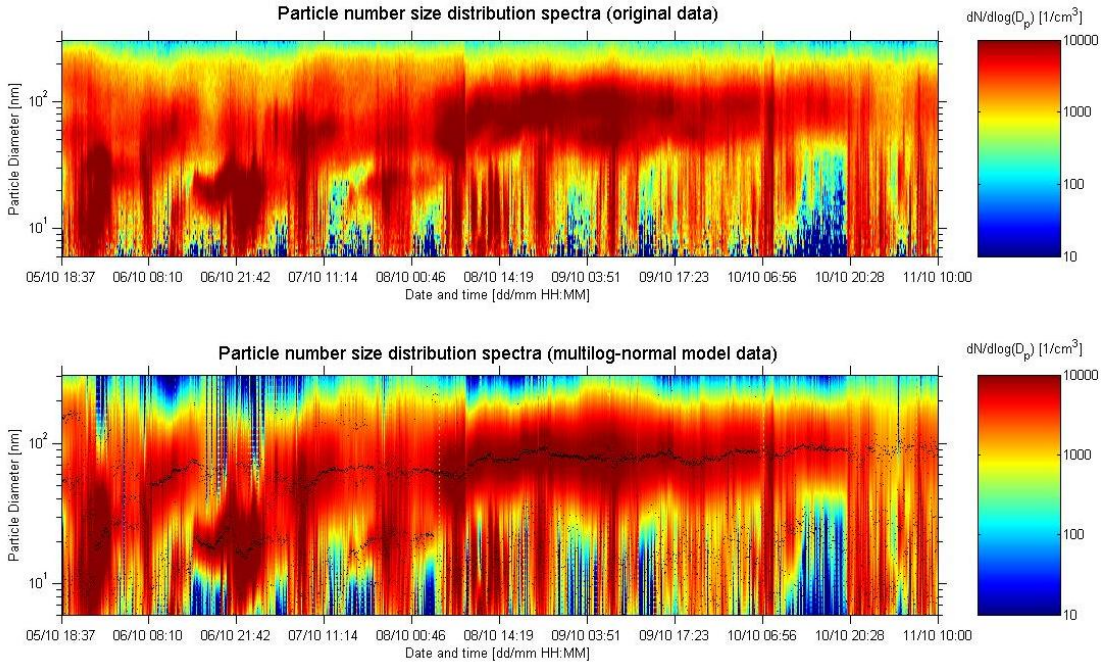
8.3 Παραδείγματα γένεσης και μεταφοράς σωματιδίων στην περιοχή Ακρωτηρίου

8.3.1 Ανάλυση περιστατικών της περιόδου 2013 – 2014 (medium DMA)

Μέσα από την αναλυτική παρουσίαση συγκεκριμένων φαινομένων που ακολουθεί, θα εξαχθούν χρήσιμα στοιχεία που έχουν να κάνουν με την προέλευση και την κατάληξη (fate) των λεπτόκοκκων σωματιδίων στην περιοχή του Ακρωτηρίου. Μετά την ολοκλήρωση της παρουσίασης των περιστατικών αυτών, θα γίνει μια συνοπτική παρουσίαση των βασικών συμπερασμάτων.

Έτσι, φαινόμενο πυρηνοποίησης στην περιοχή Ακρωτηρίου παρατηρείται, το Σάββατο 5 Οκτωβρίου 2013 με έναρξη στις 18:00 μ.μ. και την ολοκλήρωσή του τα μεσάνυχτα της ίδιας μέρας (Εικόνα 95). Οι πυρήνες από ένα 10 % που καταλαμβάνουν στο συνολικό πλήθος σωματιδίων στην έναρξη, φθάνουν στην κορύφωση του γεγονότος σε ποσοστό 70 %, ενώ συνολικά για τις 6 ώρες του φαινομένου το ποσοστό των πυρήνων προσεγγίζει το 50 %. Η μέση GMD στην περιοχή πυρηνοποίησης είναι στα 12,1 nm, με τρικόρυφη κατανομή να επικρατεί στη διάρκεια του φαινομένου και τις άλλες δύο κορυφές στα 48,9 και 75,4 nm. Παρατηρούμε ότι ενώ το φαινόμενο ξεκινά

ημέρα, το δεύτερο στάδιο του, αυτό της συσσωμάτωσης και μεγέθυνσης των νεογενών σωματιδίων συνεχίζεται και ολοκληρώνεται νυχτερινές ώρες, απουσία ηλιακού φωτός. Οι ρυθμοί σχηματισμού και μεγέθυνσης βρέθηκαν ίσοι με 0,95 cm^{-3} s^{-1} και 5,48 nm h^{-1}.

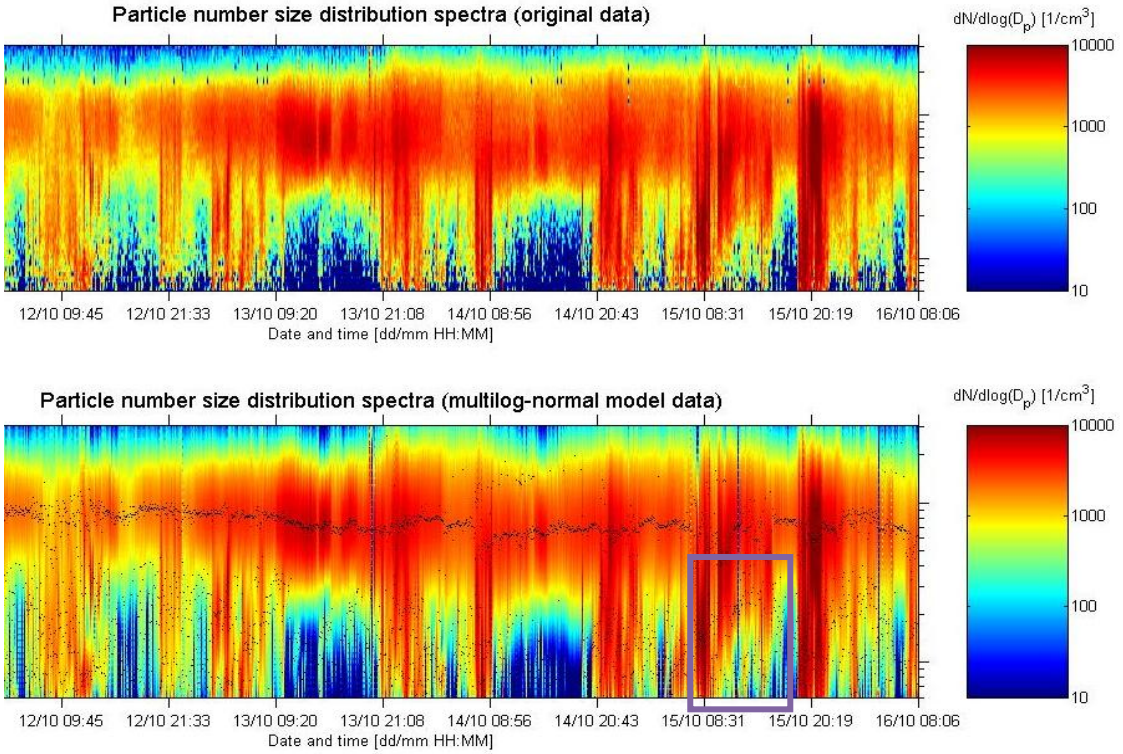


Εικόνα 95 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 5-11 Οκτωβρίου 2013. Οι μαύρες τελείες εντός της κάτω εικόνας, αντιστοιχούν στις μέσες γεωμετρικές διαμέτρους (GMD) των κατανομών κάθε χρονική στιγμή, όπως αυτές υπολογίστηκαν και απεικονίστηκαν με τον αλγόριθμο AMANpsd.

Ανάλογο φαινόμενο παρατηρείται την επόμενη μέρα 6 Οκτωβρίου 2013, με το φαινόμενο να εκδηλώνεται στις 10:50 π.μ. και να διαρκεί ως τις 9 το βράδυ (Εικόνα 95). Οι ρυθμοί σχηματισμού και μεγέθυνσης βρέθηκαν ίσοι με 0,50 cm^{-3} s^{-1} και 3,62 nm h^{-1}, με τη μέγιστη τιμή των πυρήνων στο 72 % και το μέσο ποσοστό τους στο 40 %.

Στις 13 και 14 Οκτωβρίου 2013, έχουμε δύο κλασικές μέρες που οι συγκεντρώσεις τόσο των πυρήνων, όσο και του συνολικού πλήθους των σωματιδίων, παραμένουν στα φυσιολογικά επίπεδα υποβάθρου της περιοχής Ακρωτηρίου. Η μέση τιμή για τους πυρήνες και τον συνολικό αριθμό είναι για τις 13/10, 119 και 2979 counts/cm^3 (ποσοστό 4,0 %) και για τις 14/10, 95 και 2109 counts/cm^3 (ποσοστό 4,4 %). Τις δύο αυτές ημέρες πνέουν ασθενείς άνεμοι, δυτικής-βορειοδυτικής διεύθυνσης.

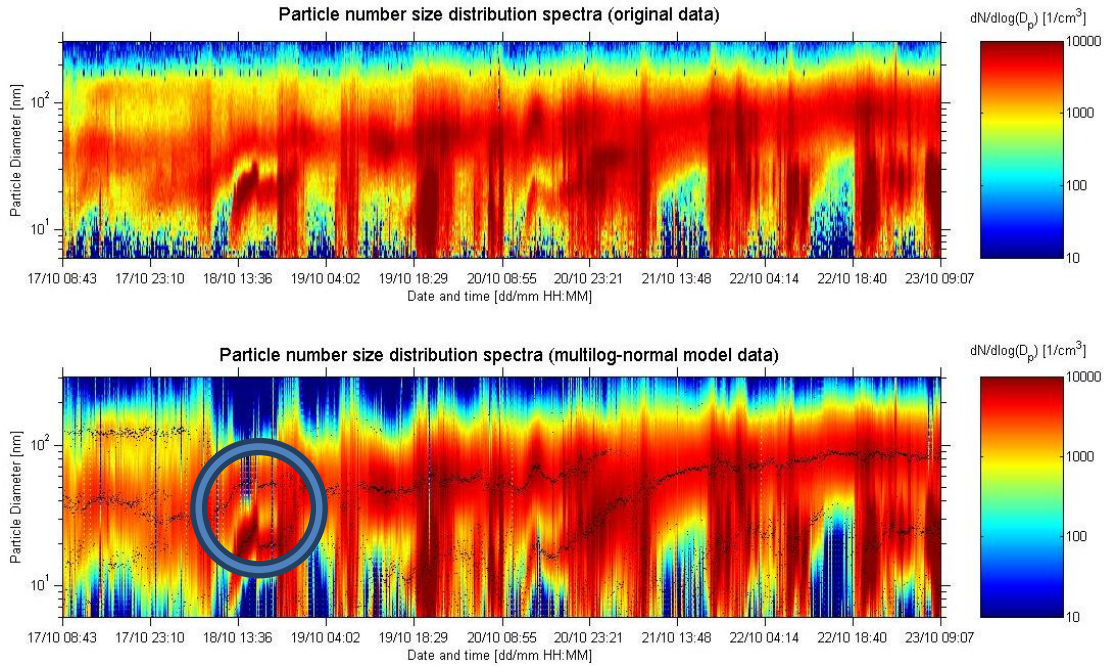
Φαινόμενο πυρηνοποίησης εμφανίζεται και την 15η Οκτωβρίου 2013 (Εικόνα 96) με το ρυθμό GR ίσο με 8,12 nm h^{-1} και το J ίσο με 1,10 cm^{-3} s^{-1}. Η διάρκεια του φαινομένου ήταν περίπου 9 ώρες, ενώ ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι η έναρξή του έλαβε χώρα στις 4 περίπου τα ξημερώματα.



Εικόνα 96 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 12-16 Οκτωβρίου 2013. Οι μαύρες τελείες εντός της κάτω εικόνας, αντιστοιχούν στις μέσες γεωμετρικές διαμέτρους (GMD) των κατανομών κάθε χρονική στιγμή, όπως αυτές υπολογίστηκαν και απεικονίστηκαν με τον αλγόριθμο AMANpsd.

Εξαιρετικό ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη της περιόδου 17 (Πέμπτη) – 23 (Τετάρτη) / 10 / 2013 (Εικόνα 97). Το ενδιαφέρον έγκειται στο ότι εμφανίζονται συνεχή φαινόμενα πυρηνοποίησης και συσσωμάτωσης, κάποια εκ των οποίων είναι νυχτερινά. Τα σημαντικότερα από αυτά είναι εκείνα που εκδηλώθηκαν το μεσημέρι της 18ης του μήνα και το πρωί της 20ης, ημέρα Κυριακή, και το οποίο διαρκεί μέχρι το πρωί της 21ης. Χαρακτηριστικό του πρώτου φαινομένου είναι ο υψηλός ρυθμός μεγέθυνσης, στα 78,5 nm h^{-1} και ο σχετικά χαμηλός ρυθμός σχηματισμού, 0,29 cm^{-3} s^{-1}. Αξίζει να παρατηρήσουμε ότι, ενώ με την εκδήλωση του πρώτου από τα δύο φαινόμενα διατηρείται και το μεγαλύτερο GMD σχηματίζοντας έτσι ένα χαρακτηριστικό «βραχιόλι», με τα σωματίδια να επιμερίζονται μεταξύ δύο κορυφών, στο δεύτερο φαινόμενο και μετά το πρώτο στάδιο της έκρηξης και της πρώτης

μεγέθυνσης, παρατηρείται να κυριαρχεί μία κορυφή που καθορίζεται από την πορεία του προηγουμένως εκδηλωθέντος φαινομένου πυρηνοποίησης.



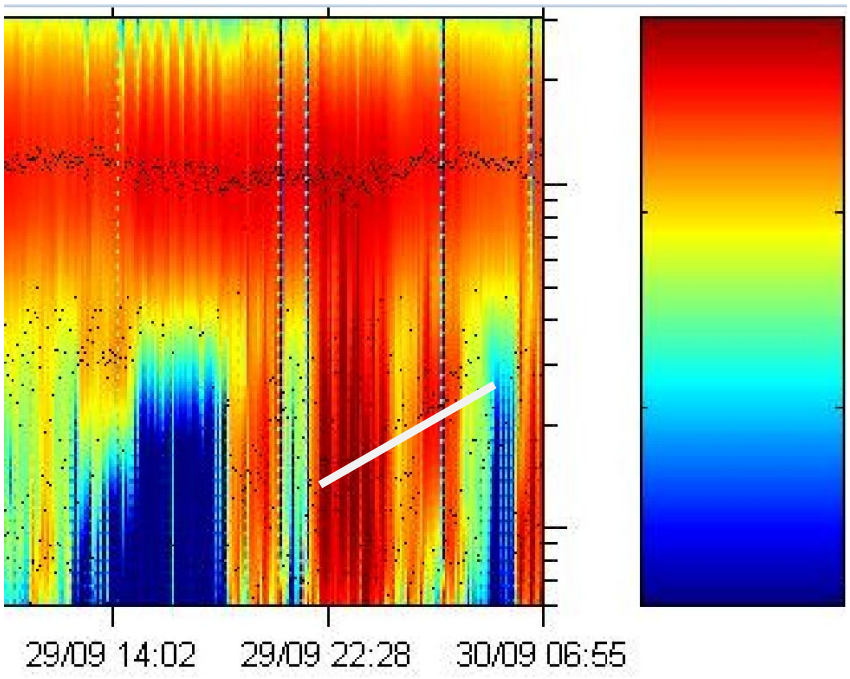
Εικόνα 97 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 17-23 Οκτωβρίου 2013.

Για το δεύτερο φαινόμενο, ο ρυθμός μεγέθυνσης μετρήθηκε στα 2,62 nm h^{-1} και ο ρυθμός σχηματισμού ίσος με 0,42 cm^{-3} s^{-1}. Έχει ενδιαφέρον να παρακολουθήσουμε από κοντά την εξέλιξη του 2^{ου} φαινομένου. Εκδηλώνεται το πρωί της 20^{ης} του μήνα, με έναν έντονο αρχικό βαθμό μεγέθυνσης και αντίστοιχα υψηλό βαθμό σχηματισμού, ίσους προς 67,30 nm h^{-1} και 2,83 cm^{-3} s^{-1}, αντίστοιχα. Στη συνέχεια οι ρυθμοί αυτοί ομαλοποιούνται. Το απόγευμα της 20^{ης} του μήνα νέες ροές πυρήνων κάνουν την εμφάνισή τους στην ατμόσφαιρα, όπως και το πρωί της επόμενης μέρας. Οι συνεισφορά αυτών, είναι να συνεχιστεί για πάνω από 24 ώρες αυτή η σταδιακή μεγέθυνση των νεογενών σωματιδίων, μέχρι τα 60 nm, σε μία monomodal μορφή κατανομής. Έχει προηγηθεί η «εξαφάνιση» της δικόρυφης κατανομής, γεγονός που συνέβη κατά τη διάρκεια της νύχτας, ένδειξη ότι το φαινόμενο της πυρηνοποίησης έμμεσα καθορίζει την τύχη όχι μόνο των πυρήνων, αλλά και μεγαλύτερων σωματιδίων, μέχρι τα 100 nm (περιοχή Aitken). Γενικά παρατηρήθηκε ότι κατά τη διάρκεια της μεγέθυνσης των νεογενών σωματιδίων, μεγάλο μέρος τόσο των μικρότερων, όσο και των μεγαλύτερων διαμέτρων, εμφάνιζαν σημαντικά μειωμένες

συγκεντρώσεις, ενώ το GMD μετατοπίζονταν στις διαμέτρους που αντιστοιχούσαν στο βαθμό εξέλιξης του φαινομένου της μεγέθυνσης.

Επίσης, συνολικά για την περίοδο αυτή των 6 ημερών, καταγράφεται ότι ενώ πριν την έναρξη των φαινομένων που περιγράφηκαν, η τιμή υποβάθρου ήταν κάτω των 2000 counts/cm^3, μετά το πέρας αυτών, την 23^{η} Οκτωβρίου, η μετρούμενη συγκέντρωση των σωματιδίων δεν πέφτει κάτω από τα 2400 counts/cm^3, σαν αποτέλεσμα της συνολικής επίδρασης των φαινομένων παραγωγής νέων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα της περιοχής. Τέλος να σημειωθεί ότι το μικρό «σμήνος» των φαινομένων που παρατηρήθηκαν στο διάστημα 18 με 21 Οκτωβρίου, αποτελεί περίπτωση που δεν είναι σπάνια στην περιοχή του Ακρωτηρίου. Φαίνεται ότι τα χημικά είδη που αιωρούνται στην ατμόσφαιρα και είναι υπεύθυνα για το φαινόμενο, παρουσιάζουν σχετική σταθερότητα στη συγκέντρωσή τους για ένα διάστημα που υπερβαίνει κάποιες φορές την μία ημέρα, ή νέες εκπομπές εμπλουτίζουν την ατμόσφαιρα με αυτά, με αποτέλεσμα να παρατηρούνται συνεχή τέτοια φαινόμενα, όπως θα δούμε και στη συνέχεια.

Η περίπτωση της 29^{ης} Σεπτεμβρίου 2013, είναι μία από εκείνες που ενώ έχουν στοιχεία πυρηνοποίησης, όπως για παράδειγμα την εξαφάνιση των σωματιδίων διαμέτρου πυρήνων πριν την εκδήλωση του φαινομένου, φαίνεται να επηρεάζονται και από ποσότητες αερομεταφερόμενων υπέρλεπτων σωματιδίων ή από την έλλειψη ικανών ποσοτήτων χημικών ειδών που βοηθούν στην μεγέθυνση των νεογενών σωματιδίων (Εικόνα 98). Αυτό έχει ως συνέπεια από τη μια, σε διαμέτρους πυρήνων να παρατηρείται ένας συνεχής εμπλουτισμός με νέα σωματίδια, κι από την άλλη να καταγράφεται μία μερική αύξηση της μέσης γεωμετρικής διαμέτρου από διαμέτρους κάτω των 10 nm μέχρι σωματίδια με διάμετρο πάνω από 40 nm (η άσπρη γραμμή στο επόμενο σχήμα βρίσκεται κάτω και παράλληλα της τάσης αυτής της GMD). Ωστόσο, ταυτόχρονα με τα παραπάνω, η ολική συγκέντρωση πλήθους σωματιδίων καταγράφει μια πριονωτή μορφή, δηλώνοντας αδυναμία σχηματισμού της χαρακτηριστικής «μπανάνας» του φαινομένου της πυρηνοποίησης.

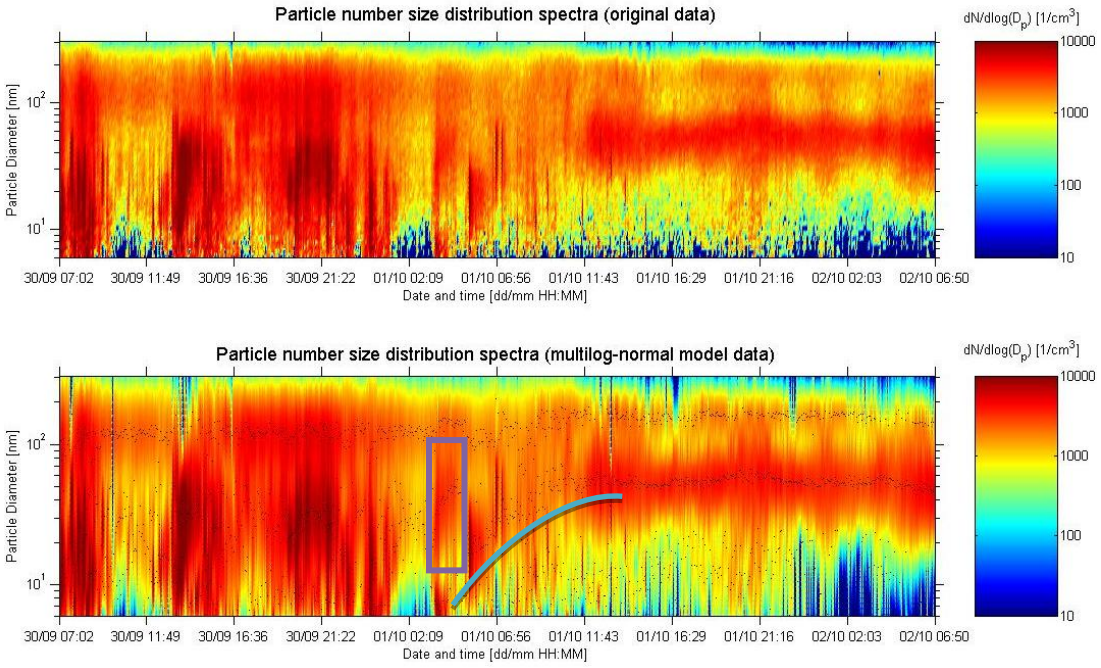


Εικόνα 98 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 29-30 Σεπτεμβρίου 2013.

Την επόμενη μέρα (30/09/2013) παρατηρείται ένα σχετικά πιο ξεκάθαρο πυρηνοποίησης φαινόμενο που ξεκινά και ολοκληρώνεται εντός των μεσημεριανών ωρών (από τις 13:00 έως τις 17:00 μ.μ.) της ημέρας αυτής (Εικόνα 99). Οι ρυθμοί σχηματισμού και μεγέθυνσης είναι 6,79 cm^{-3} s^{-1} και 52,35 nm h^{-1}, αντίστοιχα. Τα φαινόμενα στις 29 και 30 Σεπτεμβρίου δείχνουν ότι, τα χημικά είδη της ατμόσφαιρας, φαίνεται να λειτουργούν ανεξάρτητα μεταξύ τους ή σωστότερα κατά ομάδες. Ένα πλήθος από αυτά συμμετέχει περισσότερο ενεργά στην έκρηξη του φαινομένου πυρηνοποίησης (με πιθανότερο σενάριο αυτό του τριμερούς συστήματος θειικού οξέος – αμμωνίας – νερού), ενώ ένα άλλο στη μεγέθυνση των σωματιδίων (κατά κύριο λόγο οργανικές ενώσεις). Για αυτόν το λόγο, έχει παρατηρηθεί ότι είναι δυνατόν, ενώ ένα φαινόμενο βρίσκεται σε φάση μεγέθυνσης ή ολοκλήρωσης, να ξεκινά παράλληλα ένα δεύτερο φαινόμενο πυρηνοποίησης. Κατά κάποιο τρόπο δηλαδή, το πλήθος των κυρίαρχων κορυφών σε μια δεδομένη περίοδο κάποιων ωρών, δηλώνει εμμέσως το αντίστοιχο πλήθος των παράλληλων διεργασιών ή μηχανισμών (μεταφορά, πυρηνοποίηση, συμπύκνωση, συσσωμάτωση, τοπική παραγωγή) που συντελούνται στην ατμόσφαιρα και καθορίζουν το γίγνεσθαι των υπέρλεπτων σωματιδίων.

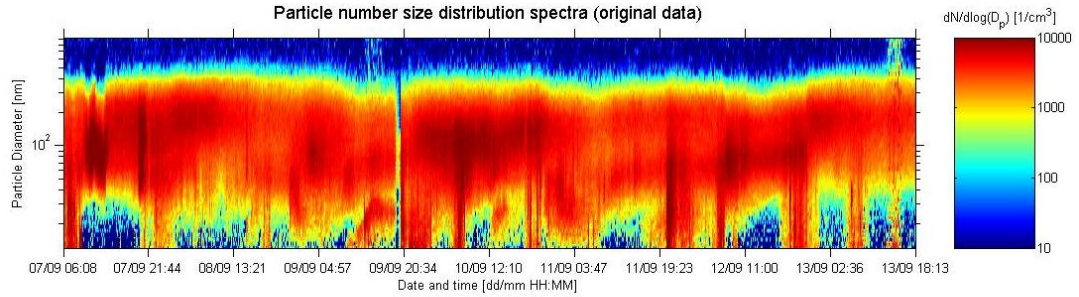
Βάση και των προηγούμενων, θα μπορούσε να υποτεθεί ότι η εξέλιξη του φαινομένου τις πρώτες πρωινές ώρες της 1^{ης} Οκτωβρίου, όπως αυτό παρουσιάζεται στην επόμενη

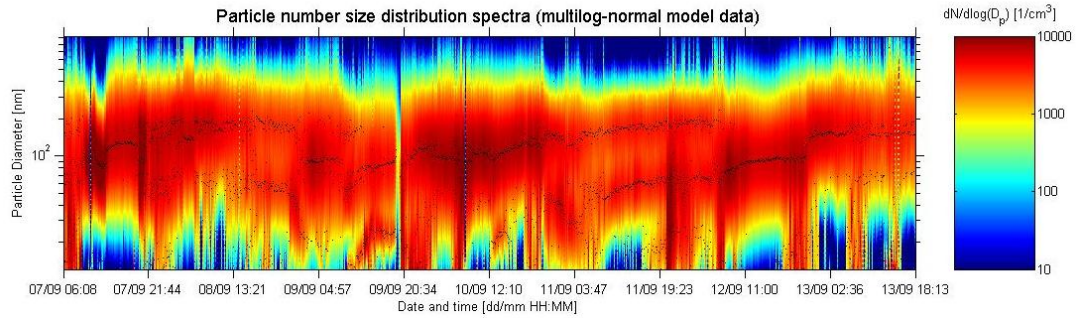
Εικόνα 99, θα ήταν περισσότερο «επιτυχής» αν πριν την έναρξή του η ατμόσφαιρα είχε αποπλυθεί καλύτερα από τα σωματίδια τα μικρότερα από 30 nm. Η έναρξη του φαινομένου τη νύχτα, σε συνδυασμό με την παρουσία αξιόλογου αριθμού σωματιδίων Aitken, προκάλεσε την παραγωγή, με διαφορετικούς μηχανισμούς, νέων σωματιδίων σε όλες τις διαμέτρους κάτω από τα 100 nm, πράγμα που ενδεχομένως δυσχέρανε σε αυτό το πρώτο στάδιο την γρήγορη εξέλιξη του φαινομένου.



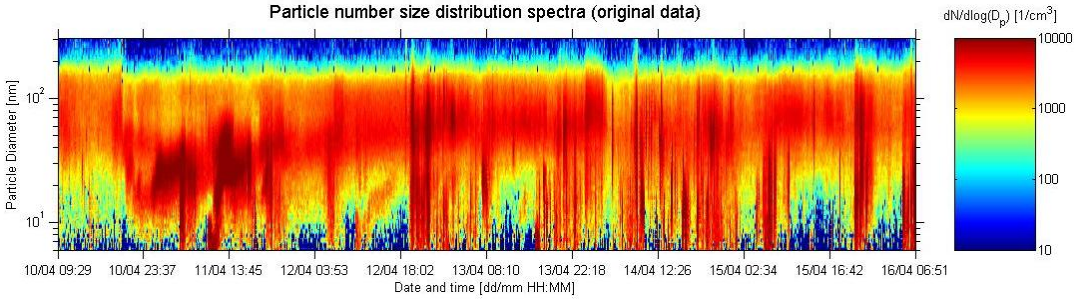
Εικόνα 99 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 30 Σεπτεμβρίου - 2 Οκτωβρίου 2013.

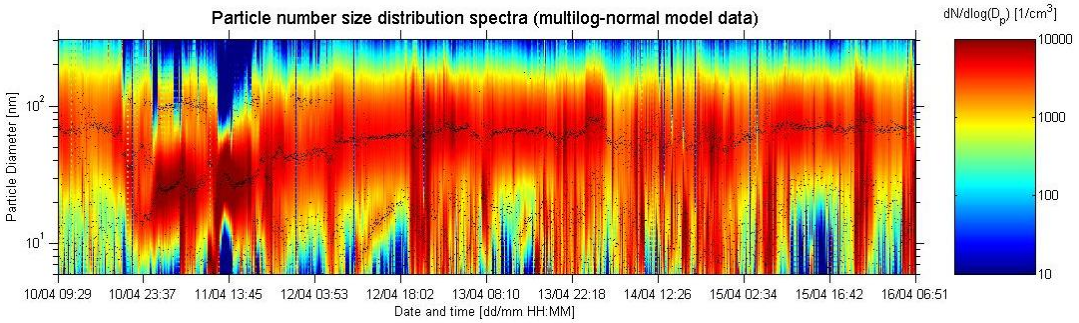
Δύο ακόμα παραδείγματα τέτοιων παράλληλων διεργασιών ακολουθούν στα επόμενα δύο διαγράμματα (Εικόνα 100). Πρόκειται για τις κατανομές πλήθους σωματιδίων στην περιοχή Ακρωτηρίου για τα χρονικά διαστήματα 07-13 / 09 / 2012 και 10 - 16 / 04 / 2014.





(α)





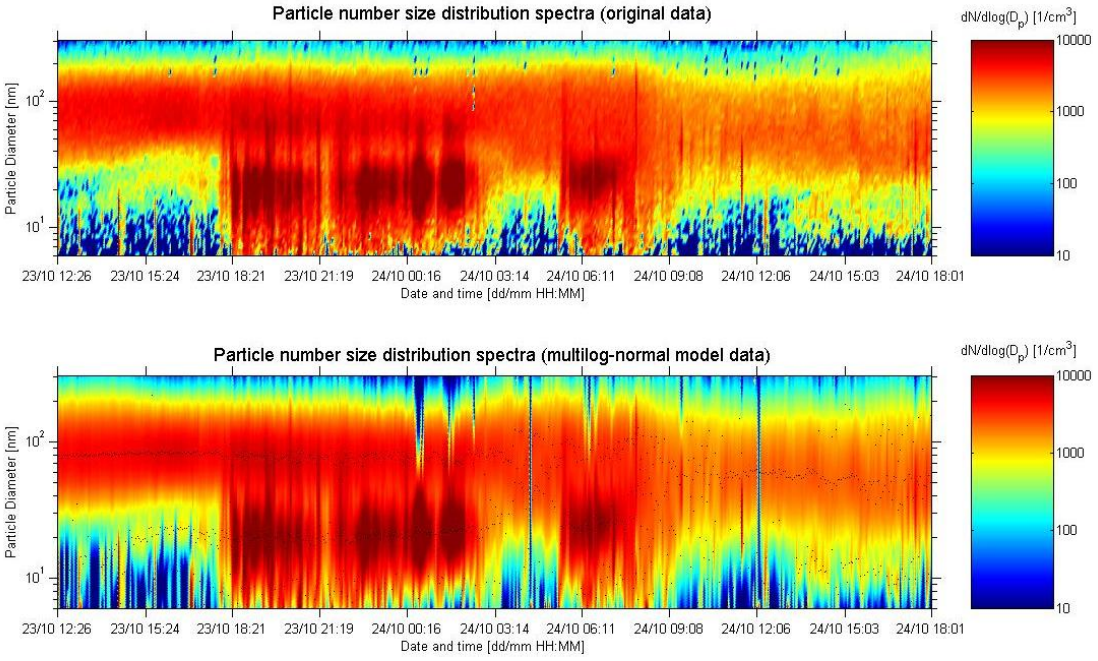
(β)

Εικόνα 100 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για (α) 07-13/09/2013 και 10-16/04/2013.

Όπως μπορούμε να δούμε στα δύο γραφήματα, από κάποιο γεγονός που δεν είναι ξεκάθαρο εάν πρόκειται για πυρηνοποίηση, μεταφορά ή τοπική παραγωγή σωματιδίων, παράγεται εξ αρχής ένας αριθμός σωματιδίων στην περιοχή των πυρήνων και το κυρίαρχο mode που δημιουργούν, συνεχίζει να υφίσταται 4 μέρες μετά, στην περίπτωση του Σεπτεμβρίου 2012, ενώ τον Απρίλιο του 2014 έπειτα από 30 ώρες

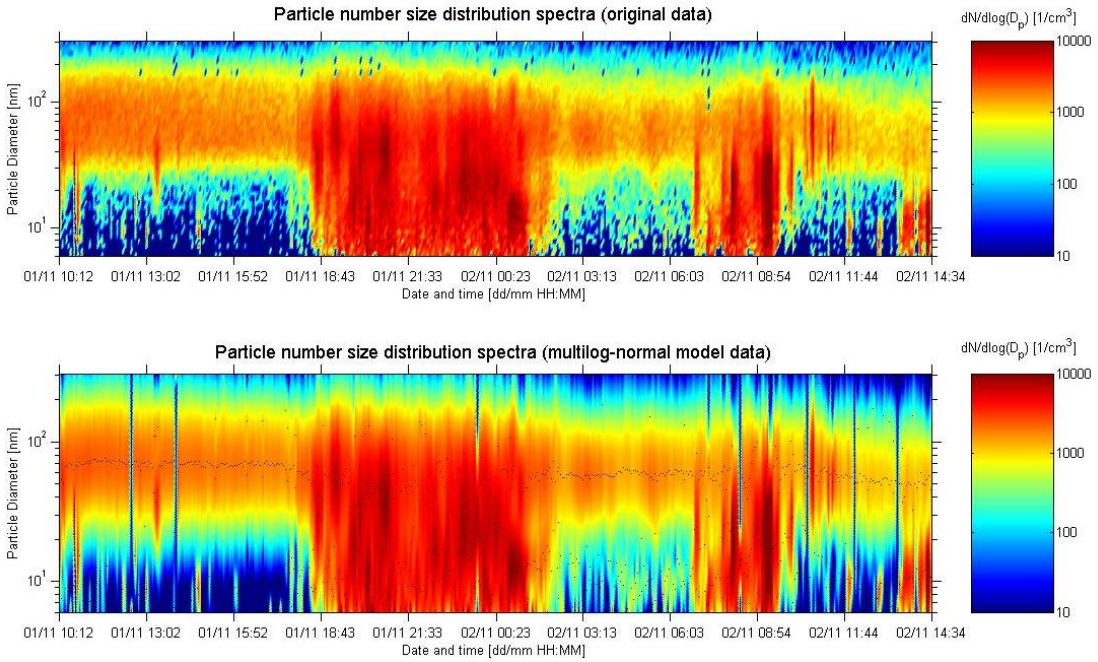
περίπου φαίνεται το mode αυτό να «καταβροχθίζει» το παράλληλο και μεγαλύτερο του (άνω των 100 nm) mode. Είναι χαρακτηριστικό ότι η GMD του φαινομένου συνεχίζει να αυξάνεται για πολλές ημέρες και στις δύο περιπτώσεις, συνδαυλιζόμενη στη μεγέθυνση αυτή από συνεχή κύματα εμπλουτισμού με νέους πυρήνες, που λειτουργούν υποστηρικτικά στη λειτουργία μεγέθυνσης. Για παράδειγμα, τέτοια φαινόμενα εντοπίζονται, για την 1η από αυτές τις δύο περιπτώσεις, στις 7:00 το πρωί της 12ης Απριλίου, όπου πιθανόν πρόκειται για μικρό φαινόμενο πυρηνοποίησης και στις 11 το πρωί της ίδιας μέρας, που σωματίδια μεταφέρονται από περιφερειακές πηγές. Για την 2η περίπτωση των ημερών του Σεπτεμβρίου παρόμοια φαινόμενα εμπλουτισμού εντοπίζονται στις 7:00 το πρωί της 9ης του μήνα, το απόγευμα της ίδιας μέρας κοκ.

Οι ημέρες 23 και 24 Οκτωβρίου 2013 αποτελούν ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα μεταφοράς αστικών ρύπων από την περιοχή των Κουνουπιδιανών (Εικόνα 101). Κατά τη διάρκεια της 23ης οι άνεμοι πνέουν από βόρειες – βορειοδυτικές διευθύνσεις, προερχόμενοι από την πλευρά της θάλασσας. Τις απογευματινές ώρες, στρέφονται σε ανατολικούς με αποτέλεσμα να ευνοηθεί η μεταφορά ρύπων από την περιοχή της κωμόπολης των Κουνουπιδιανών και των οδικών αρτηριών πέριξ αυτής, ενώ επανέρχονται σε βορειοδυτικούς τις πρωινές ώρες της 24ης και διατηρούνται έτσι για όλη τη μέρα.



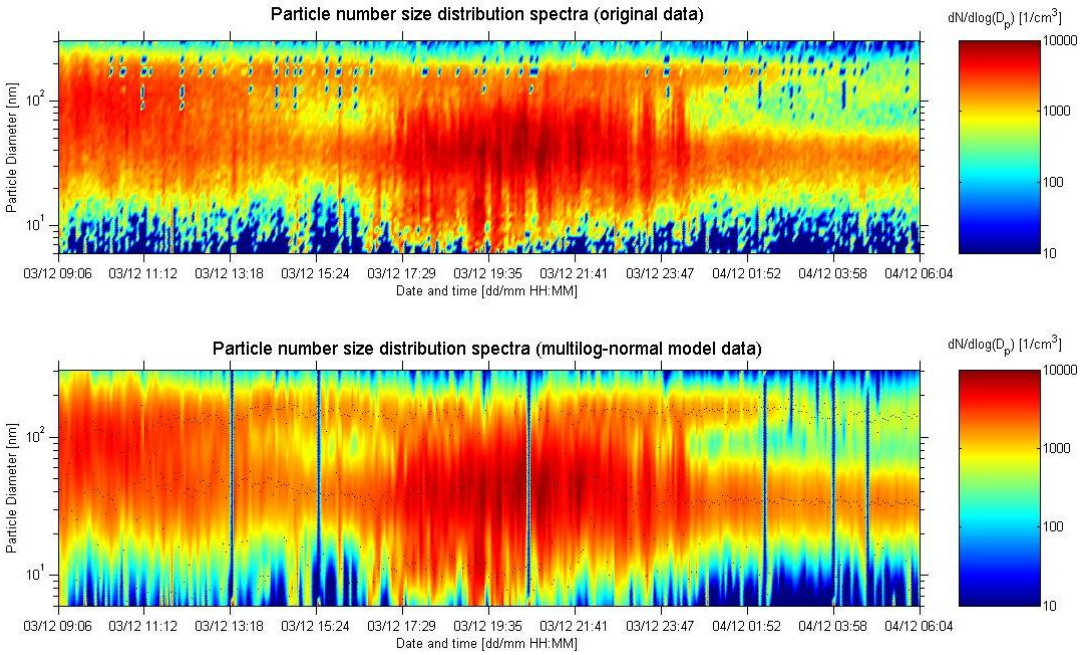
Εικόνα 101 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD$_p$) για την περίοδο 23-24/10/2013.

Εντελώς ανάλογη περίπτωση με την προηγούμενη, εμφανίζεται μια εβδομάδα μετά, και συγκεκριμένα στις 1 και 2 Νοεμβρίου 2013, ημέρες Παρασκευή και Σάββατο (Εικόνα 102). Οι άνεμοι την 1^η Νοεμβρίου αρχικά πνέουν από βορειοδυτικές διευθύνσεις, ενώ το απόγευμα στρέφονται σε βορειοανατολικούς, ερχόμενοι από την πλευρά των Κουνουπιδιανών (max τιμή πάνω από 9000, τιμή υποβάθρου 1400 counts/cm^3). Αυτό έχει σαν συνέπεια την μεταφορά ρύπων όλων των διαμέτρων, κάτω των 200 nm, μέχρι την 1:00 π.μ. της επόμενης μέρας. Η μεταφορά συνεχίζεται και το επόμενο πρωί, με αυτήν να σταματά μονάχα όταν στις 9:00 π.μ. περίπου οι άνεμοι στρέφονται σε βορειοδυτικούς ή άστατης διεύθυνσης.



Εικόνα 102 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD$_p$) για την περίοδο 01-02/11/2013.

Στις 25/10/2013, από τις 19:00 μ.μ. έως τις 23:00 μ.μ., καταγράφεται έντονο φαινόμενο πυρηνοποίησης, με την συγκέντρωση να φθάνει στη μέγιστη τιμή της στις 21:00 μ.μ., με τιμή στα 14774 counts/cm^3 και ποσοστό πυρήνων στην κορύφωση του φαινομένου 64 % (μέσος όρος για το φαινόμενο 47 %). Οι ρυθμοί σχηματισμού και μεγέθυνσης είναι 1,62 cm^{-3} s^{-1} και 9,34 nm h^{-1}, αντίστοιχα. Τέλος, ένα ακόμα φαινόμενο μεταφοράς πραγματοποιείται στις 3 Δεκεμβρίου 2013, ημέρα Τρίτη, οπότε έχουμε την εξής κατανομή πλήθους, η οποία απεικονίζεται στην Εικόνα 103.



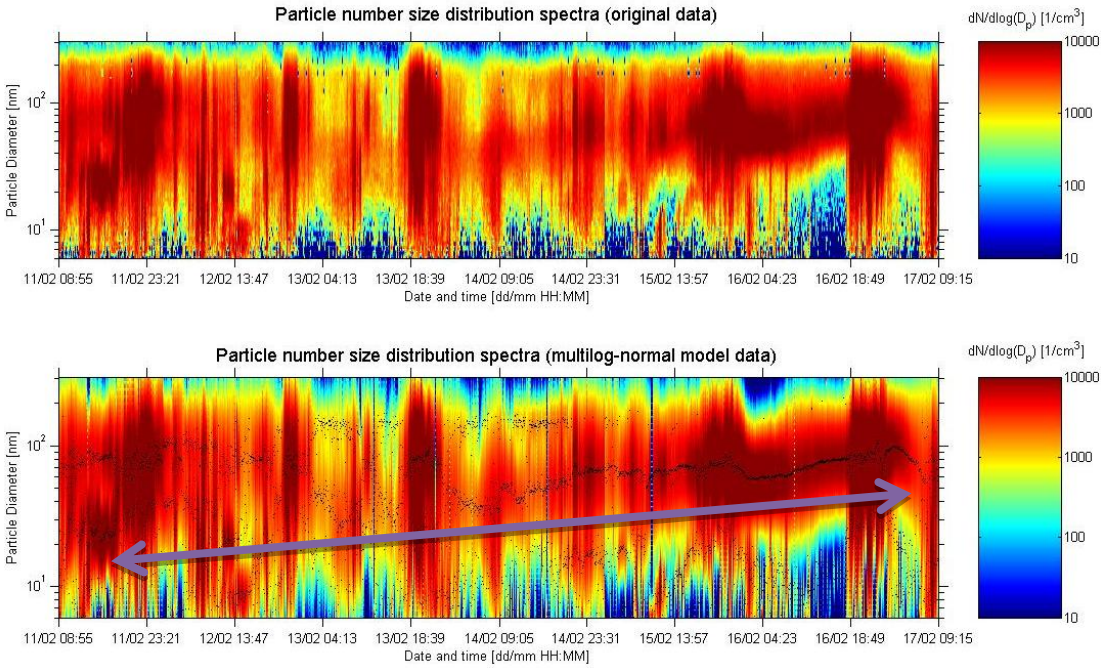
Εικόνα 103 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 03-04/12/2013.

Όπως βλέπουμε, σωματίδια με διάμετρο από 5,5 nm μέχρι τα 200 nm εμφανίζονται από τις 5 το απόγευμα και μέχρι τις 12 τα μεσάνυχτα περίπου. Το ποσοστό των πυρήνων στο χρονικό αυτό διάστημα και η κατανομή των κορυφών, δεν επιβεβαιώνουν περί ύπαρξης φαινομένου σχηματισμού νεογενών πυρήνων. Αντίθετα, πέραν του ότι πρόκειται για εργάσιμο απόγευμα με τα καταστήματα ανοικτά, εμφανίζεται και μια ξαφνική πτώση της θερμοκρασίας, η οποία από 18,1 ^oC στις 02/12/2013, πέφτει σχεδόν 5 μονάδες στους 13,3 ^oC την επόμενη ημέρα. Οι άνεμοι την ημέρα αυτή πνέουν από βορειοδυτική διεύθυνση. Η αύξηση των σωματιδίων εμφανίζεται κυρίως σε αυτά με διάμετρο περίπου 40 nm, ενώ στα σωματίδια κάτω των 10 nm οι μεταβολές της συγκέντρωσης είναι περιορισμένες. Χαρακτηριστικό είναι ότι, με την ολοκλήρωση της ημέρας, οι τιμές των σωματιδίων από μια μέγιστη τιμή άνω των 8200 counts/cm^3 στις 8 μ.μ., επανέρχονται σε φυσιολογικά επίπεδα κάτω των 2000 σωματιδίων ανά κυβικό εκατοστό κατά τη διάρκεια των πρώτων ωρών της 4^{ης} Δεκεμβρίου.

Στο χρονικό διάστημα 11-17/02/2014 έκαναν την εμφάνισή τους δύο ακόμα φαινόμενα πυρηνοποίησης (Εικόνα 104). Το πρώτο ξεκίνησε στις 10:00 το πρωί της 12^{ης} του μήνα, και ολοκληρώθηκε περίπου στις 22:00 μ.μ., ενώ το δεύτερο ξεκίνησε στις 10:30 π.μ. της 15^{ης} και ολοκληρώθηκε τα μεσάνυχτα της ίδιας μέρας. Ο ρυθμός μεγέθυνσης

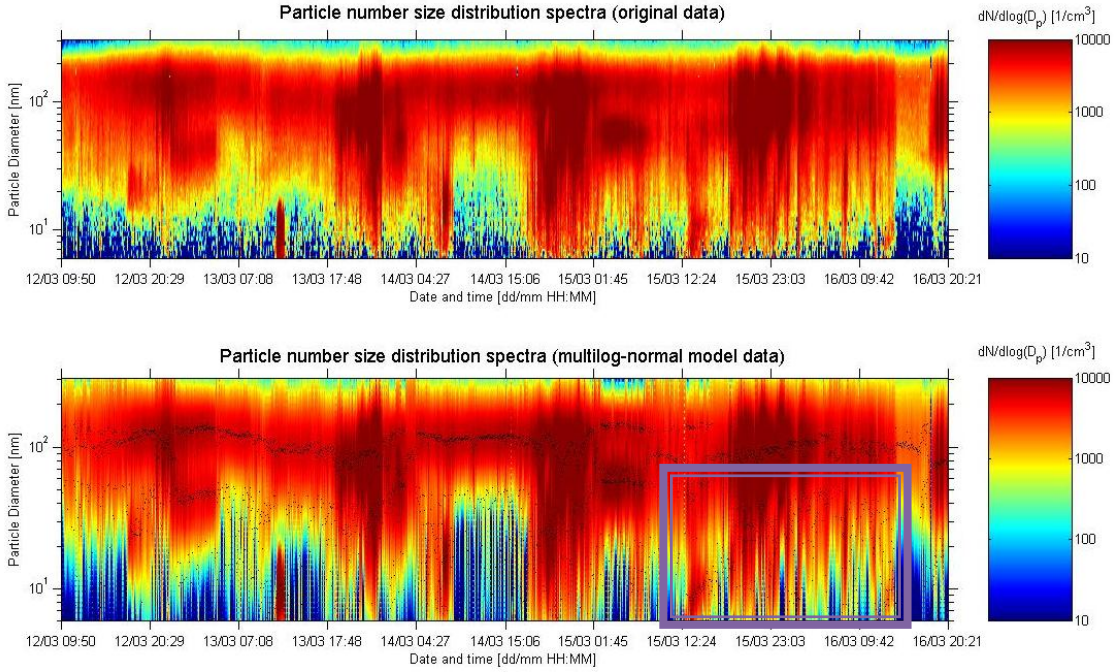
του φαινομένου της 12^{ης} Φεβρουαρίου 2014 είναι 2,43 nm h^{-1} και ο ρυθμός σχηματισμού 0,30 cm^{-3} s^{-1}, ενώ οι αντίστοιχοι ρυθμοί μεγέθυνσης και σχηματισμού του φαινομένου της 15^{ης} Φεβρουαρίου είναι 2,36 nm h^{-1} και 0,38 cm^{-3} s^{-1}.

Αξίζει να σημειώσουμε την τάση εξαφάνισης (που σχηματικά στο επόμενο διάγραμμα απεικονίζεται με το μωβ βέλος), που εμφανίζουν τα σωματίδια με διάμετρο κάτω των 40 nm (Εικόνα 104). Η τάση αυτή δεν είναι αρκετά ευκρινής, καθώς στη διάρκεια της χρονικής περιόδου των 6 ημερών, κάνουν τα προαναφερθέντα δύο φαινόμενα πυρηνοποίησης την εμφάνισή τους. Αποτέλεσμα τούτου είναι για τις ήμερες εκείνες (12 και 15 Φεβρουαρίου) να αυξηθούν πρόσκαιρα τα σωματίδια του κλάσματος αυτού. Μικρή αύξηση παρατηρείται και σε άλλα μικρότερα χρονικά διαστήματα, πολύ πιθανόν εξαιτίας της τοπικής παραγωγής ή της μεταφοράς σωματιδίων από γειτονικές περιοχές, με κυριότερη την αύξηση που παρατηρείται τις βραδυνές ώρες της 13^{ης} του μήνα. Η τάση εξαφάνισης των σωματιδίων Aitken έχει παρατηρηθεί και άλλες μέρες στον σταθμό Ακρωτηρίου (π.χ. βλ. πιο πάνω την περίπτωση 6-10/10/2013), καθώς και στη Φινοκαλιά Λασιθίου. Η τάση αυτή μπορεί να αποδοθεί στην επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας στην δυναμική της ατμόσφαιρας, καθώς και στην συμπύκνωση πτητικών αέριων ενώσεων πάνω στα σωματίδια (Καλυβίτης, 2008, Kalivitis κ.ά., 2008). Παράλληλα με την τάση αυτή, βλέπουμε να καταγράφεται και αντίστοιχη τάση αύξησης της GMD της περιοχής, από τα 25 nm στις 11/02, στα 80 nm στις 17/02, ενώ ήδη από τις 15/02 και με την έναρξη του 2^{ου} φαινομένου πυρηνοποίησης παρατηρείται εξαφάνιση της κορυφής στα άνω των 100 nm διάμετρο και την κυριαρχία πλέον μιας διαμέτρου, μεταξύ 70 και 90 nm.



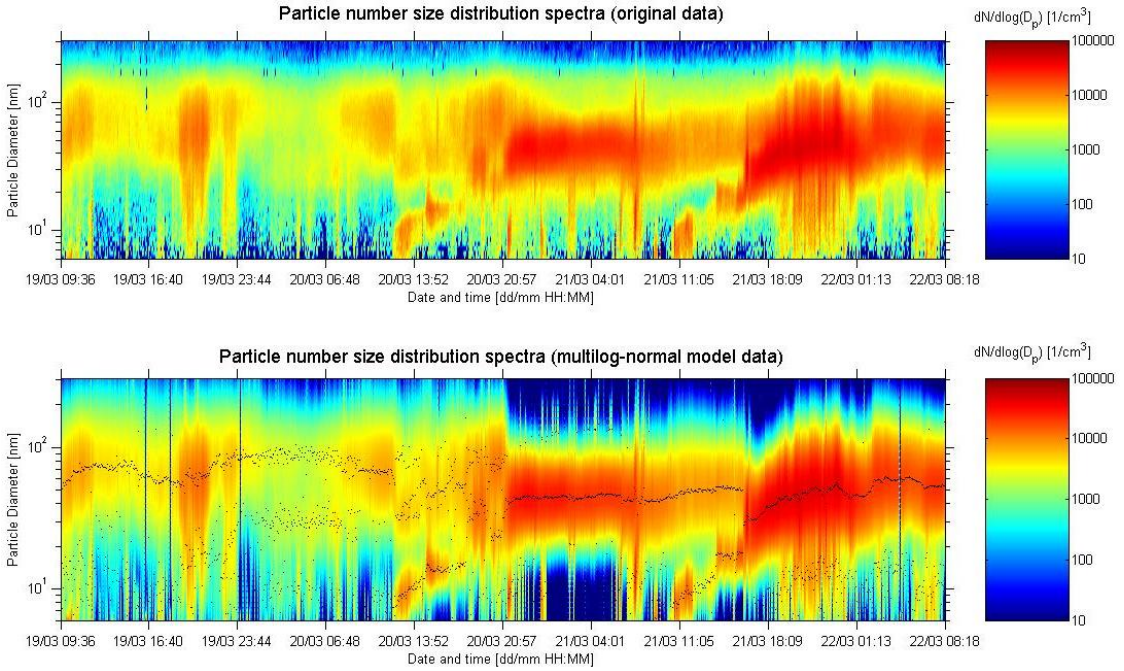
Εικόνα 104 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 11-17/02/2014.

Στις 15 Μαρτίου 2014 καταγράφεται το εξής περιστατικό, όπως σημειώνεται με μωβ πλαίσιο στο επόμενο διάγραμμα (Εικόνα 105). Όπως βλέπουμε, το φαινόμενο ξεκινά στις 12:00 μ.μ. με μία φυσιολογική μεγέθυνση του πλήθους των πυρήνων μέχρι τις 16:00 μ.μ. Από εκεί κι ύστερα η μεγέθυνση συνεχίζεται, με τη συμμετοχή του μεγαλύτερου μέρους των πυρήνων, αλλά παράλληλα εξελίσσονται δύο ακόμα φαινόμενα μέχρι το μεσημέρι της 16^{ης} του μήνα. Το ένα αφορά την συνεχή διασπορά των σωματιδίων σε όλο το εύρος διαμέτρων από το κάτω όριο ανίχνευσης του οργάνου (5,5 nm) έως σωματίδια με διαμέτρους μέχρι 40 nm και το δεύτερο την συνεχή εκπομπή νέων σωματιδίων για πολύ μικρά χρονικά διαστήματα. Τα σωματίδια από αυτά τα περίπου 10 επεισόδια παραγωγής νέων πυρήνων φαίνεται ότι εν μέρει συμμετέχουν στη μεγέθυνση των υπαρχόντων πυρήνων μέσω συσσωμάτωσης, ενώ κατά το υπόλοιπο μέρος τους συμμετέχουν στην αύξηση του πλήθους των σωματιδίων με GMD περί τα 100 nm. Η μη επιτυχής συνολική και ξεκάθαρη ολοκλήρωση του φαινομένου, μπορεί να αποδοθεί στην έλλειψη της ατμόσφαιρας την ημέρα εκείνη του Μαρτίου, των απαραίτητων χημικών ειδών, ως επί το πλείστον οργανικών ενώσεων, τα οποία κατά κύριο λόγο εκπέμπονται στη συγκεκριμένη περιοχή από τις βιογενείς εκπομπές δέντρων, θάμνων και άλλων φυτών (πινένια, τερπένια κτλ.).



Εικόνα 105 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 12-16/03/2014.

Στις 20 και 21 Μαρτίου 2014, από το πρωί στις 11:00 π.μ. περίπου, μέχρι τα μεσάνυχτα και για τις δύο ημέρες, παρατηρούνται δύο ξεχωριστά φαινόμενα πυρηνοποίησης, όπως φαίνεται παραστατικά στην Εικόνα 106. Η τελική μεγέθυνση επιτυγχάνεται ταχύτερα στην πρώτη από τις δύο περιπτώσεις. Κατά τη διάρκεια της νύχτας μεταξύ των δύο ημερών παρατηρείται ξανά το φαινόμενο της σχεδόν πλήρους εξαφάνισης των σωματιδίων με διάμετρο κάτω από τα 25 nm περίπου, ενώ η κυριαρχούσα κορυφή για το σύνολο των δύο ημερών βρίσκεται αρκετά χαμηλά περίπου στα 50 nm, δείγμα της καταλυτικής συμμετοχής των δύο φαινομένων πυρηνοποίησης. Ο ρυθμός μεγέθυνσης του 1^{ου} φαινομένου είναι 4,36 nm h^{-1} και ο ρυθμός σχηματισμού είναι 0,29 cm^{-3} s^{-1}, με τη μέση συγκέντρωση σωματιδίων στα 7400 counts/cm^3 (μέγιστη τιμή 15.000 counts/cm^3) και το ποσοστό σε αυτά των πυρήνων στο 47 %. Αντίστοιχα, για το 2^{ο} φαινόμενο, ο ρυθμός μεγέθυνσης είναι 3,65 nm h^{-1} και ο ρυθμός σχηματισμού είναι 0,27 cm^{-3} s^{-1}, με μέση συγκέντρωση σωματιδίων 14.700 counts/cm^3 (μέγιστη τιμή 29.000 counts/cm^3) και ποσοστό πυρήνων 46 %.

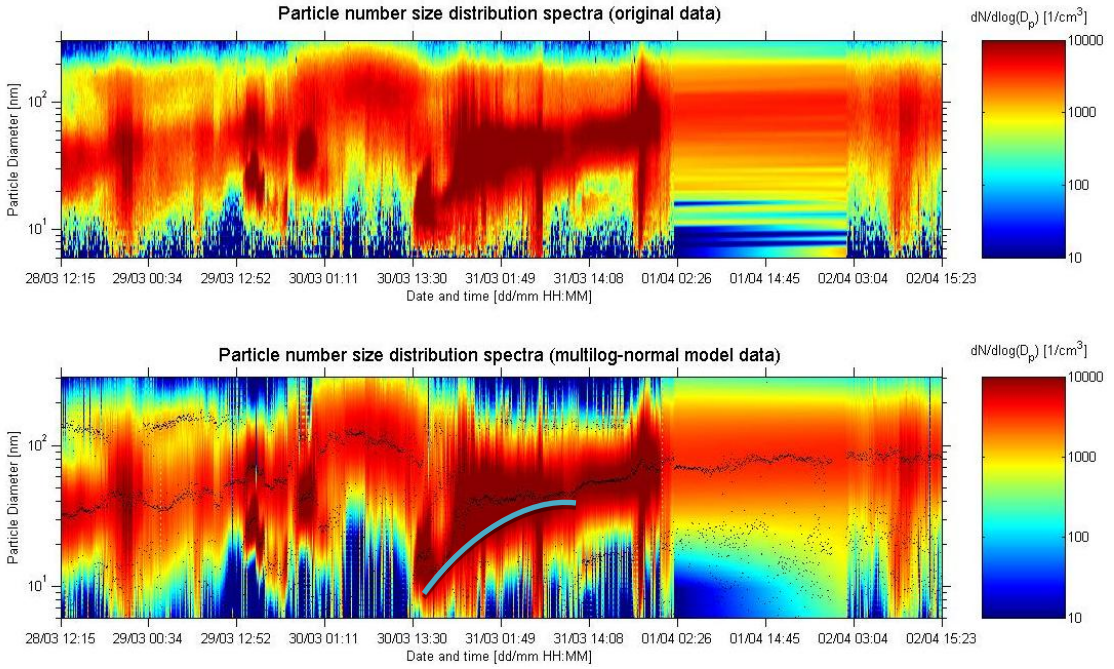


Εικόνα 106 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 19-22/03/2014.

Τα παραπάνω φαινόμενα, όπως φαίνεται σχηματικά στο γράφημα της Εικόνας 106, αποτελούν ένδειξη του γεγονότος ότι για να ολοκληρωθεί με επιτυχία ένα φαινόμενο πυρηνοποίησης, θα πρέπει να μειωθούν παράλληλα οι συγκεντρώσεις των μεγαλύτερων και μικρότερων διαμέτρων σωματιδίων. Δηλαδή, πιο συγκεκριμένα, για τα δύο υπό μελέτη φαινόμενα, τα σωματίδια με διάμετρο μέχρι 30 nm και τα μεγαλύτερα των 70 nm. Το γεγονός αυτό (της εξαφάνισης των δύο αυτών κλασμάτων σωματιδίων) αποτελεί ταυτόχρονα συνθήκη και συνέπεια ενός συμβάντος πυρηνοποίησης. Αυτό θα μπορούσε να συνδέεται με το ότι, στην περίπτωση που υπάρχουν τέτοιων διαμέτρων σωματίδια, δε θα επιτρέψουν να μεγαλώσουν με τον αναμενόμενο τρόπο τα νεογενή σωματίδια, καθώς τα τελευταία θα «καταβροχθίζονται» από τα προϋπάρχοντα μέσω συσσωμάτωσης. Για να επιτευχθεί μία γραμμική ή σχεδόν γραμμική αύξηση της μέσης γεωμετρικής διαμέτρου των νεογενών πυρήνων, θα πρέπει, πέραν των άλλων προϋποθέσεων, η «σύσταση» της ατμόσφαιρας (α) σε εξελισσόμενα φαινόμενα (χημικές αντιδράσεις, συσσωμάτωση, συμπύκνωση κτλ.) και (β) ως προς το είδος των χημικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα και το μέγεθος των αιωρούμενων σωματιδίων (πυρήνες, υπέρλεπτα, λεπτά κ.ά.) να είναι η απλούστερη δυνατή, ούτως ώστε να ευνοηθούν αποκλειστικά οι χημικές αντιδράσεις εκείνες (π.χ. σχηματισμός άλατος θειικού αμμωνίου) που εμπλέκονται στο

φαινόμενο πυρηνοποίησης. Με τα παραπάνω συνδέεται και το γεγονός ότι έχουν παρατηρηθεί φαινόμενα πυρηνοποίησης έπειτα από φαινόμενα υγρής κατακρήμνισης.

Στις 30 Μαρτίου 2014 καταγράφεται σημαντικό φαινόμενο πυρηνοποίησης στην περιοχή Ακρωτηρίου (Εικόνα 107). Η έναρξή του εντοπίζεται τις μεσημεριανές ώρες, περί τις 12:30 μ.μ., ενώ η ολοκλήρωσή του πραγματοποιείται τις πρώτες πρωινές ώρες της 31^{ης} του μήνα. Η τάση του σημειώνεται στο επόμενο σχήμα με την μπλε καμπύλη γραμμή, τάση που προσομοιάζει την γνωστή μορφή «μπανάνας» που σχηματίζεται κατά την εξέλιξη ενός τυπικού φαινομένου πυρηνοποίησης. Στην κορύφωση του φαινομένου, στις 16:30 μ.μ. της 30^{ης}, το ποσοστό των πυρήνων επί του συνολικού αριθμού μετρούμενων αιωρούμενων σωματιδίων φθάνει το 85 %. Ο ρυθμός μεγέθυνσης του φαινομένου είναι 2,79 nm h^{-1}, ενώ ο ρυθμός σχηματισμού 0,36 cm^{-3} s^{-1}.

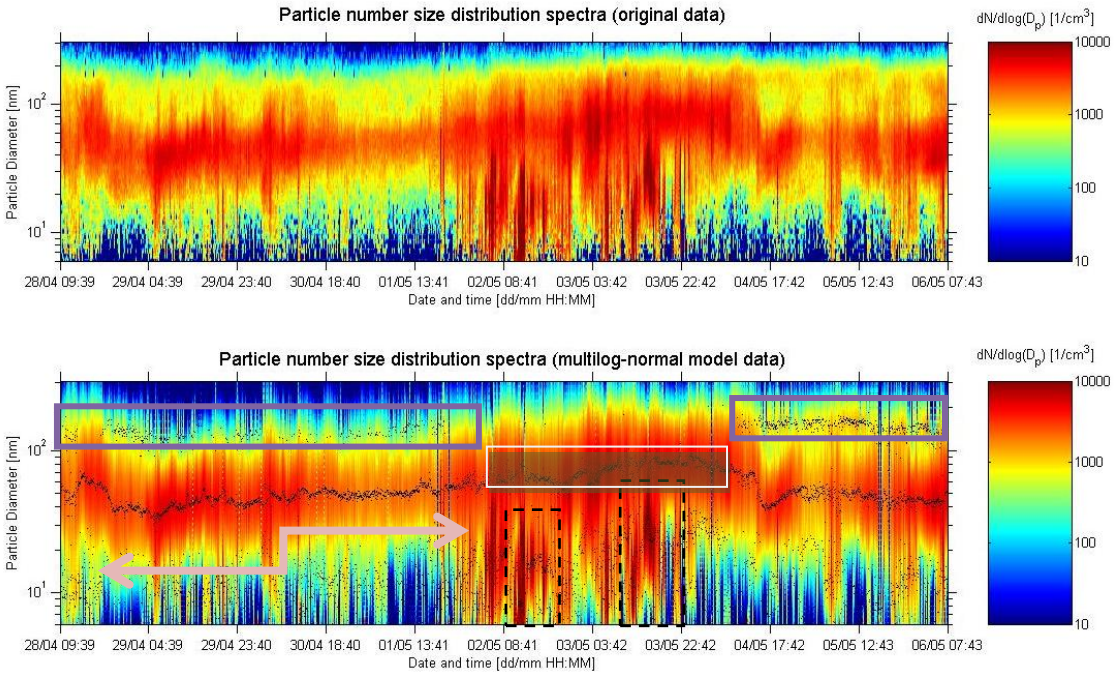


Εικόνα 107 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 28/03-02/04/2014.

Τις πρώτες ημέρες του Μαΐου του 2014, έλαβαν χώρα δύο ακόμα φαινόμενα πυρηνοποίησης. Το πρώτο στις 2 Μαΐου και το δεύτερο στις 3 Μαΐου (Εικόνα 108). Τα κύρια χαρακτηριστικά τους ήταν η μικρή σχετικά διάρκεια και η μερική μόνο συσσωμάτωση και μεγέθυνση που πραγματοποιήθηκε. Η διάρκεια των φαινομένων

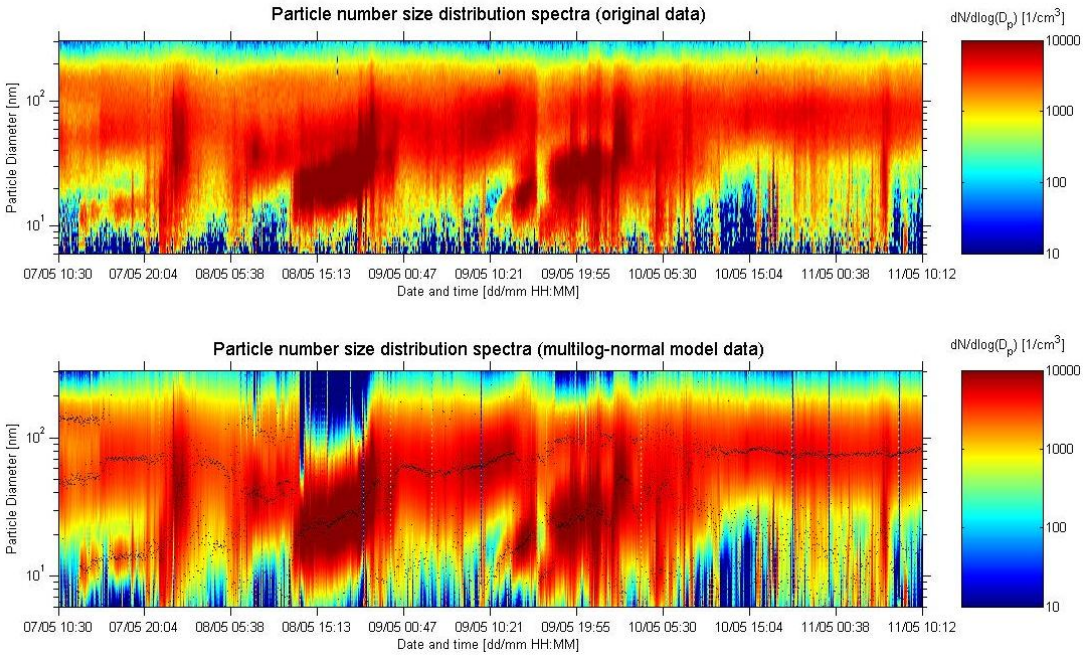
ήταν 3 ώρες για το πρώτο (10:45 π.μ. – 13:45 μ.μ.) και 4,5 ώρες για το δεύτερο (11:30 π.μ. – 16:00 μ.μ.). Και στις δύο περιπτώσεις, η μεγέθυνση των σωματιδίων δεν παρήγαγε σωματίδια στην περιοχή Aitken, μεγαλύτερα των 40 nm, γεγονός που αποδίδεται στους ανέμους που επικράτησαν στην περιοχή την ώρα της εξέλιξης του φαινομένου και που ενδεχομένως απόπλυναν την ατμόσφαιρα από το φορτίο που είχε συσσωρευθεί και το οποίο εκκίνησε την διαδικασία. Στις 2 του μήνα, οι άνεμοι το πρωί προέρχονταν κυρίως από ανατολικές διευθύνσεις (περιοχή Κουνουπιδιανών) και ήταν ασθενείς με μέση ένταση στα 5 m/s, ενώ τις ώρες του φαινομένου οι άνεμοι στράφηκαν σε βορειοδυτικοί διεύθυνση, προερχόμενοι από την πλευρά της θάλασσας, ενώ παράλληλα η μέση έντασή τους αυξήθηκε στα 8,5 m/s. Ο ρυθμός μεγέθυνσης του φαινομένου στις 2/5 ήταν 14,72 nm h^{-1}, ενώ ο ρυθμός σχηματισμού 2,41 cm^{-3} s^{-1}, με το πλήθος των σωματιδίων, από μια συγκέντρωση υποβάθρου στα 3300 counts/cm^3, να ξεπερνά στην κορύφωση του φαινομένου τα 17700 σωματίδια ανά κυβικό εκατοστόμετρο, ενώ το ποσοστό των πυρήνων να προσεγγίζει το 87 %. Στην $2^{η}$ περίπτωση ο αριθμός από 4600 ξεπέρασε στο μέγιστο του φαινομένου τα 20.800 σωματίδια / cm^3, με το ποσοστό των πυρήνων στο 90 % αυτή τη φορά. Οι ρυθμοί μεγέθυνσης και σχηματισμού μετρήθηκαν ίσοι προς 7,03 nm h^{-1} και 0,68 cm^{-3} s^{-1}, αντίστοιχα.

Αξίζει να παρατηρήσουμε στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 108), ότι η συνεισφορά των νεογενών σωματιδίων κατά τα φαινόμενα πυρηνοποίησης έχει ως αποτέλεσμα τελικά, την παραγωγή μιας κατηγορίας σωματιδίων κύριας διαμέτρου 80 έως και 100 nm, όταν τις ημέρες πριν και μετά τα φαινόμενα η επικρατούσα διάμετρος είναι περίπου στα 40 nm (το άσπρο πλαίσιο στο διάγραμμα). Επιπλέον, πριν και μετά τα φαινόμενα, εμφανίζεται και ένα μεγαλύτερο GMD στα 140 nm περίπου (τα δύο μωβ πλαίσια), το οποίο «χάνεται» κατά τη διάρκεια της πυρηνοποίησης, πράγμα που συμφωνεί και με προηγούμενες παρατηρήσεις μας για επίδραση του φαινομένου συνολικά στο ισοζύγιο των αιωρούμενων λεπτών σωματιδίων. Τέλος, επαναλαμβάνεται η τάση που έχει ξανά επισημανθεί, της σταδιακής πτώσης του πλήθους των σωματιδίων σε χαμηλές διαμέτρους Aitken (στην περίπτωση τούτη, κάτω των 35 nm) (το ροζ βέλος στο γράφημα). Θα μπορούσε να υποθέσει κανείς, καθώς το φαινόμενο είναι επαναλαμβανόμενο, ότι η «εξαφάνιση» αυτή αποτελεί μία απαραίτητη συνθήκη, για την πραγματοποίηση του φαινομένου της πυρηνοποίησης.



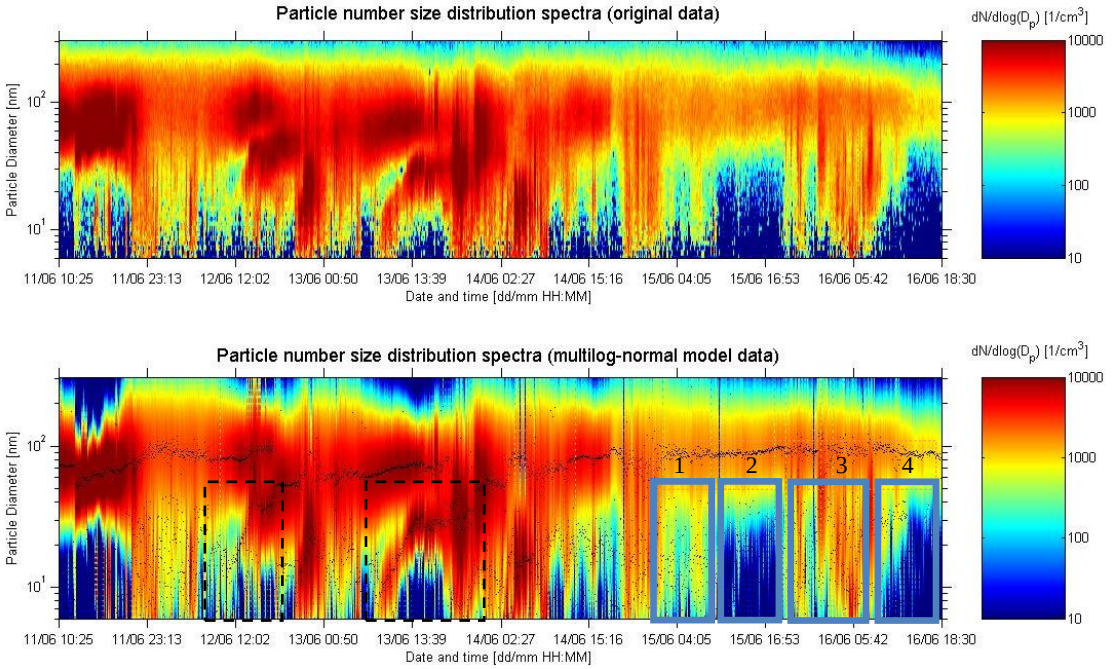
Εικόνα 108 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 28/04-06/05/2014.

Η επόμενη περίπτωση 7 – 11 / 05 /2014, παρουσιάζει ενδιαφέρον (Εικόνα 109) και αρκετά μεγάλη αναλογία με την περίπτωση της περιόδου 17 – 23 / 10 / 2013, που μελετήθηκε ήδη. Παρουσιάζονται δύο κύρια φαινόμενα πυρηνοποίησης, το πρώτο στις 8 Μαΐου (GR = 3,41 nm h^{-1} και J = 1,38 cm^{-3} s^{-1}) και το δεύτερο στις 9 Μαΐου (2,55 nm h^{-1} και 0,22 cm^{-3} s^{-1}). Και τα δύο φαινόμενα εξελίσσονται κατά το μεγαλύτερο μέρος τους κατά τη διάρκεια της ημέρας, καθώς ξεκινούν τις πρωινές ώρες και ολοκληρώνονται αργά το βράδυ.



Εικόνα 109 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 07-11/05/2014.

Το φαινόμενο να λαμβάνουν χώρα για δύο συνεχόμενες μέρες φαινόμενα πυρηνοποίησης, ένα την κάθε ημέρα, κατά τη διάρκεια των μεσημεριανών ωρών, δεν είναι σπάνιο στην περιοχή του Ακρωτηρίου. Και η επόμενη περίπτωση αποτελεί ένα τέτοιο παράδειγμα (Εικόνα 110). Παρατηρήθηκαν φαινόμενα πυρηνοποίησης στις 12 και 13 Ιουνίου 2014, με μεγαλύτερο σε διάρκεια και περισσότερο παραγωγικό σε πλήθος νέων σωματιδίων, το δεύτερο φαινόμενο. Η διάρκεια του 1^{ου} ήταν περίπου 7 ώρες (10:00 π.μ. – 17:00 μ.μ.), ενώ η διάρκεια του 2^{ου} φαινομένου ήταν 16 ώρες, από τις 10 το πρωί έως τα μεσάνυχτα.

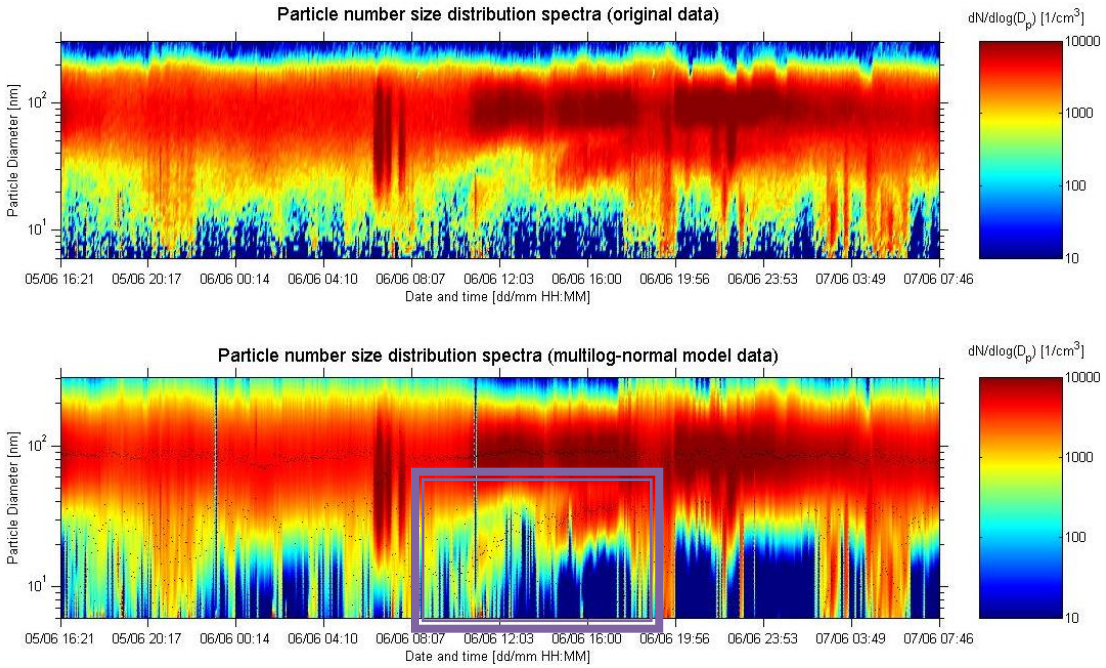


Εικόνα 110 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 11-16/06/2014.

Το πρώτο και το δεύτερο φαινόμενο παρουσίασαν έναν ρυθμό αύξησης μεγέθους (Growth Rate, GR) ίσο με 5,89 nm h^{-1} και 2,48 nm h^{-1} και ρυθμό σχηματισμού (Formation Rate, J) ίσο με 0,32 cm^{-3} s^{-1} και 0,28 cm^{-3} s^{-1}, αντίστοιχα. Η μέγιστη συγκέντρωση, από μια τιμή υποβάθρου περίπου 2600 σωματίδια / cm^3, κυμάνθηκε στα 8200 και στα 17300 σωματίδια / cm^3, αντίστοιχα. Είναι χαρακτηριστικό ότι τις επόμενες ημέρες και ιδιαίτερα στις 15 και 16 Ιουνίου, οι συγκεντρώσεις των σωματιδίων από τα 40 nm και κάτω παρουσιάζουν εξαιρετικά χαμηλές τιμές, ενώ και το συνολικό πλήθος των σωματιδίων κινείται σε χαμηλά για την περιοχή επίπεδα, γύρω στα 1000 σωματίδια ανά κυβικό εκατοστό ή ακόμα χαμηλότερα, ειδικά για την $16^{η}$ του μήνα (έως και 420 counts/cm^3). Οι χαμηλές αυτές τιμές δικαιολογούνται από την απουσία νέων φαινομένων πυρηνοποίησης, αλλά και τους ευνοϊκούς ανέμους που πνέουν τις ημέρες εκείνες στην περιοχή. Πιο συγκεκριμένα, στο μπλε πλαίσιο No. 1 της προηγούμενης εικόνας φαίνεται μια χαρακτηριστική περίπτωση μεταφοράς ρύπων από την ευρύτερη περιοχή των Χανίων, καθώς οι άνεμοι τις πρώτες ώρες της $15^{ης}$ Ιουνίου πνέουν από νότιες – νοτιοδυτικές διευθύνσεις. Στη συνέχεια, από τις μεσημεριανές ώρες κι έπειτα, οι άνεμοι στρέφονται σε βορειοδυτικούς, καθαρίζοντας την ατμόσφαιρα στο Ακρωτήρι από τους πυρήνες και τα χαμηλής διαμέτρου σωματίδια Aitken (No. 2 μπλε πλαίσιο). Εν συνεχεία, από το βράδυ της $15^{ης}$ μέχρι το πρωί της $16^{ης}$, οι άνεμοι αλλάζουν διεύθυνση και πάλι, στρεφόμενοι σε ανατολικούς –

νοτιοανατολικούς, με αποτέλεσμα την μεταφορά ρύπων από τα γειτονικά αστικά κέντρα. Η μορφή αυτών (πλαίσιο No. 3 στην Εικόνα 110) και πάλι έχει μη σταθερά χαρακτηριστικά, τόσο όσον αφορά το πλήθος των πυρήνων, όσο και την επικρατούσα γεωμετρική διάμετρο στο κλάσμα αυτό, πράγμα που αποτελεί ένδειξη μεταφοράς ρύπων. Τέλος, το πρωί της $16^{ης}$ οι άνεμοι γίνονται ξανά βορειοδυτικοί με συνέπεια τον καθαρισμό της ατμόσφαιρας και πάλι, από τα μικρά αιωρούμενα σωματίδια (πλαίσιο No. 4), καθώς οι άνεμοι προέρχονται από καθαρότερα περιβάλλοντα (θαλάσσιο, αγροτικό) και δεν μεταφέρουν σωματίδια με διαμέτρους κάτω των 30 ή 40 nm. Παρόλα αυτά να σημειωθεί ότι, οι άνεμοι αυτοί έχουν τη δυνατότητα να μεταφέρουν μεγαλύτερα σωματίδια, ακόμα κι αν αυτά παραχθούν σε περιοχές διαφορετικού προσανατολισμού ως προς το Ακρωτήρι, καθώς αυτά διαχέονται προς όλες τις κατευθύνσεις.

Φαινόμενο πυρηνοποίησης και μεγέθυνσης παρατηρήθηκε και στις 6 Ιουνίου του 2014 (μωβ πλαίσιο στην Εικόνα 111). Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε, το φαινόμενο ξεκινά με έναν σχετικά μικρό αριθμό πυρήνων, με διάμετρο κάτω από 25 nm και εξελίσσεται σταδιακά με τη μεγέθυνση των σωματιδίων και τον πολλαπλασιασμό του πλήθους τους, όταν η GMD προσεγγίσει την τιμή 30 nm και άνω. Το φαινόμενο ξεκινά νωρίς το πρωί, περίπου στις 9:00 π.μ., και ολοκληρώνεται το απόγευμα της ίδιας μέρας, περίπου στις 20:00 μ.μ., με μία συνολική διάρκεια 11 ωρών. Ο ρυθμός μεγέθυνσης του φαινομένου είναι 4,32 nm h^{-1} και ο ρυθμός σχηματισμού είναι 0,12 cm^{-3} s^{-1}. Ο ρυθμός σχηματισμού είναι μικρός, καθώς πρόκειται για μία σχετικά μικρή μεταβολή στη συνολική συγκέντρωση των σωματιδίων (από 2800 σε 7000 σωματίδια / cm^3), που λαμβάνει χώρα σε ένα αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα.



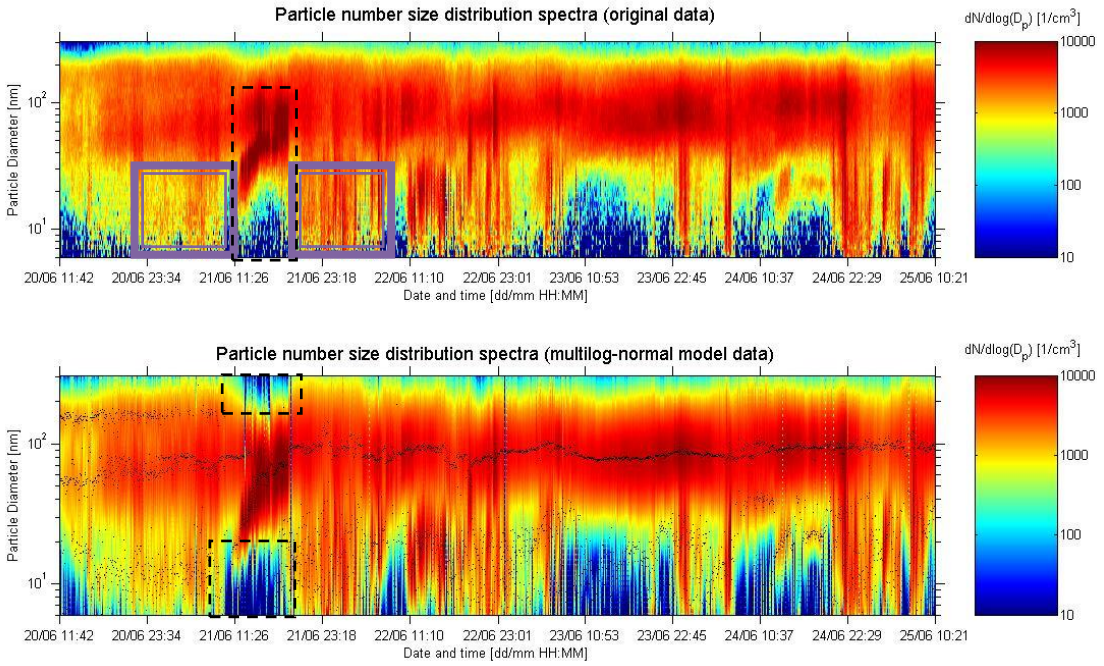
Εικόνα 111 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 05-07/06/2014.

Στις 8 Ιουνίου 2014 καταγράφηκε φαινόμενο πυρηνοποίησης από τις 10:00 π.μ. μέχρι τις 14:00 μ.μ. με μέσο ρυθμό σχηματισμού J = 10,19 cm^{-3} s^{-1} και ρυθμό μεγέθυνσης GR = 16,25 nm h^{-1}. Το φαινόμενο είναι σχετικά ασθενές, χωρίς την παραγωγή μεγάλου αριθμού νέων σωματιδίων. Ωστόσο, στην ολοκλήρωσή του, προκαλεί την συνένωση των δύο κυρίαρχων modes, των 90 nm και των νέων σωματιδίων που έχουν μεγεθυνθεί σε μία κορυφή διαμέτρου 40 nm, σε ένα που διαμορφώνεται στα 60 nm, κορυφή που παραμένει για τουλάχιστον 8 ώρες, προτού μετατοπιστεί εκ νέου σε μεγαλύτερες διαμέτρους. Το τελευταίο αποτελεί μία ακόμα ένδειξη, όπως έχει και προηγουμένως αναφερθεί, ότι το φαινόμενο πυρηνοποίησης στην ατμόσφαιρα, ενώ θεωρητικά διαρκεί κάποιες ώρες, παράγοντας έναν ορισμένο αριθμό εμβρύων και νέων πυρήνων, εν τούτοις στην πράξη επηρεάζει το συνολικό ισοζύγιο του συνόλου των αιωρούμενων σωματιδίων, καθώς τα νέα σωματίδια έρχονται και μεταλλάσουν τις συνθήκες των κυρίαρχων μέχρι εκείνη την ώρα ατμοσφαιρικών φαινομένων.

Ένα επίσης ενδιαφέρον φαινόμενο, καταγράφηκε στις 21 Ιουνίου 2014 στην περιοχή Ακρωτηρίου (Εικόνα 112). Πρόκειται για ένα φαινόμενο που η διάρκεια της αρχικής έκρηξής (έναρξής) του (burst) ήταν εξαιρετικά μικρή, ενώ το δεύτερο στάδιο της μεγέθυνσης διήρκησε περισσότερο χρόνο. Το φαινόμενο ξεκίνησε στις 11 το πρωί και έλαβε τέλος στις 19:30 μ.μ. Ξεκινά περίπου από τα 15 nm και φθάνει στα 90 nm. Στο

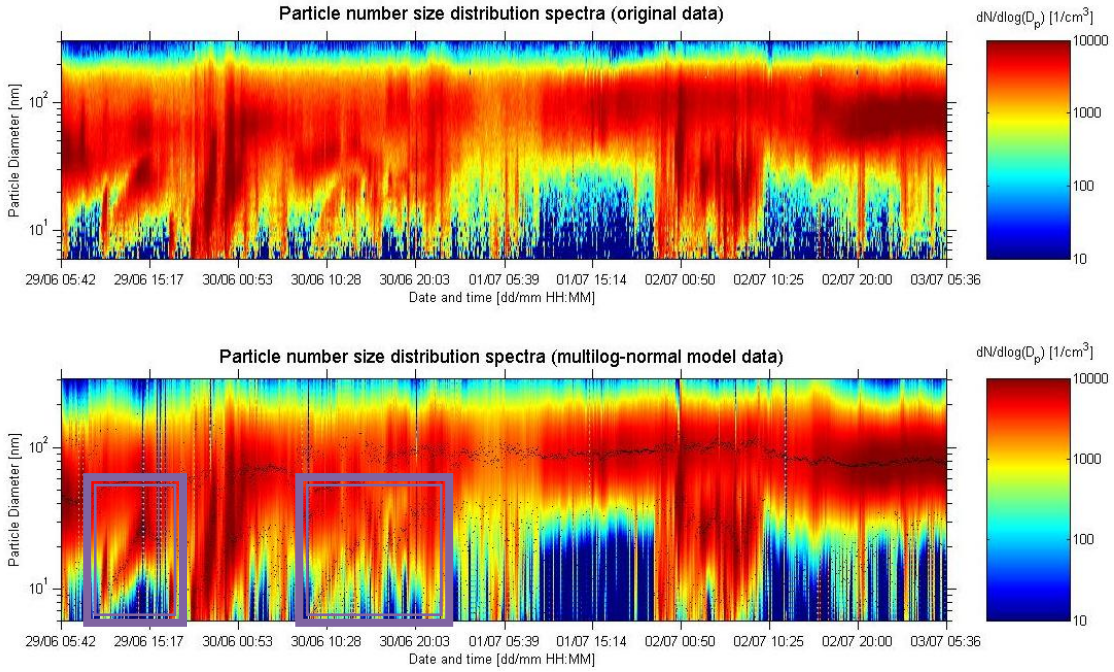
τελικό αυτό σημείο, η δεύτερη κορυφή της κατανομής των σωματιδίων, που υπήρχε στα 80 – 90 nm καθ' όλη τη διάρκεια του φαινομένου, συνενώνεται σε μία με τα μεγεθυσμένα σωματίδια, στα 90, ενώ παράλληλα μία τρίτη κορυφή στα 160 nm που υπήρχε, εξαφανίζεται. Η τιμή των σωματιδίων από τις 2000 ανεβαίνει πάνω από τις 7000 counts/cm^3 και το ποσοστό των πυρήνων στο 40 %. Ο ρυθμός μεγέθυνσης του φαινομένου είναι 126,84 nm h^{-1} και ο ρυθμός σχηματισμού 0,79 cm^{-3} s^{-1}.

Παρατηρείται η χαρακτηριστική, κατά την ώρα του φαινομένου, μείωση της συγκέντρωσης των μικρότερων των 35 nm και μεγαλύτερων των 100 nm σωματιδίων (περιοχές με μαύρη διαγράμμιση στην Εικόνα 112). Θα μπορούσε να θεωρηθεί ότι η «μαγιά» των σωματιδίων που οδήγησαν στην προαναφερθείσα μεγέθυνση, είναι εκείνα που προϋπήρχαν του φαινομένου κατά τη διάρκεια των πρώτων ωρών της $21^{ης}$, με μία μέση συγκέντρωση στα 955 σωματίδια / cm^3 και ποσοστό 26 % (η $1^{η}$ περιοχή με το μωβ πλαίσιο στο επόμενο σχήμα). Πριν και μετά το φαινόμενο παρατηρούμε την χαρακτηριστική άστατη και συνεχώς εναλλασσόμενη χρωματικά μορφή, που υποδεικνύει μεταφορά ρύπων. Πράγματι, τις ώρες αυτές οι άνεμοι πνέουν από νοτιοδυτικές διευθύνσεις. Στο ενδιάμεσο διάστημα ωστόσο, που μεσολαβεί το φαινόμενο πυρηνοποίησης, οι άνεμοι έχουν βορειοδυτική διεύθυνση, μεταφέροντας αέριες μάζες από την θάλασσα. Οι παραπάνω παρατηρήσεις, αποτελούν ένδειξη τριών πιθανών σεναρίων, που επιγραμματικά έχουν να κάνουν με το ότι: (α) για την έναρξη φαινομένου πυρηνοποίησης απαιτείται η «σταθεροποίηση» της ατμόσφαιρας με ορισμένο φορτίο χημικών ειδών και όχι ο συνεχής εμπλουτισμός αυτής, (β) η συμμετοχή θαλασσίων χημικών ειδών, όπως είναι το ιώδιο, το χλώριο και το νάτριο, ενδεχομένως να μην πρέπει να θεωρείται αμελητέα και (γ) κατά την εξέλιξη του φαινομένου, το σύνολο των σωματιδίων κάτω από τα 40 nm συμμετέχουν στο φαινόμενο και ακολουθούν τη μεγέθυνση, με αποτέλεσμα την πλήρη «απόπλυσή» τους από το πεδίο των μετρήσεων.



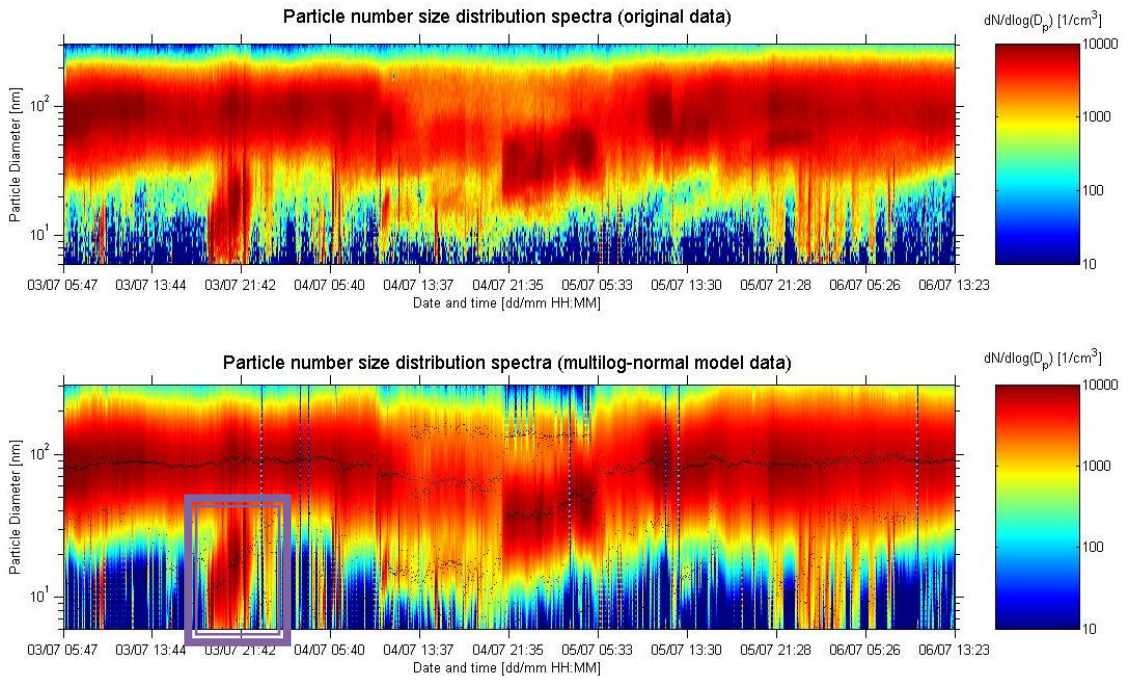
Εικόνα 112 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 20-25/06/2014.

Ζεύγος φαινομένων πυρηνοποίησης καταγράφηκαν και το διήμερο 29 και 30 Ιουνίου 2014, όπως φαίνεται στην Εικόνα 113. Η διάρκεια του φαινομένου στις 29/06 ήταν 4,5 ώρες (9:30 π.μ. – 14:00 μ.μ.), ενώ στις 30/06 ήταν 13,5 ώρες (8:30 π.μ. – 10:00 μ.μ.). Οι ρυθμοί μεγέθυνσης και σχηματισμού ήταν για τις 29/06 ήταν 5,42 nm h^{-1} και 0,89 cm^{-3} s^{-1}, αντίστοιχα και για τις 30/06, 2,62 nm h^{-1} και 0,26 cm^{-3} s^{-1}. Από τους ρυθμούς αυτούς και κυρίως το μικρό ύψος στο οποίο μεγεθύνονται τα νεογενή σωματίδια (περίπου μέχρι τα 45 nm), γίνεται αντιληπτό ότι η εξέλιξη ενός φαινομένου πυρηνοποίησης, τόσο στη φάση της έκρηξης του φαινομένου, όσο και της συσσωμάτωσης και μεγέθυνσης των σωματιδίων, εξαρτάται καθοριστικά από τις υπάρχουσες στην ατμόσφαιρα συγκεντρώσεις χημικών ειδών που παίζουν ρυθμιστικό ρόλο, όπως είναι το θεϊκό οξύ, η αμμωνία, το νερό και τα οργανικά μόρια. Καθώς οι συγκεντρώσεις των σωμάτων αυτών είναι αποτέλεσμα τόσο ανθρωπογενών (καύσεις ως επί το πλείστον), όσο και βιογενών εκπομπών (από τα ηφαίστεια, τους ωκεανούς και τη βλάστηση), είναι φανερό ότι η πρόγνωση εμφάνισης τέτοιων φαινομένων καθίσταται εξαιρετικά δύσκολη. Ενδεχομένως η στατιστική ανάλυση διαχρονικών σειρών μετρήσεων, θα μπορέσει να μας δώσει μία εικόνα της τάσης εμφάνισης των φαινομένων σε μία συγκεκριμένη περιοχή.



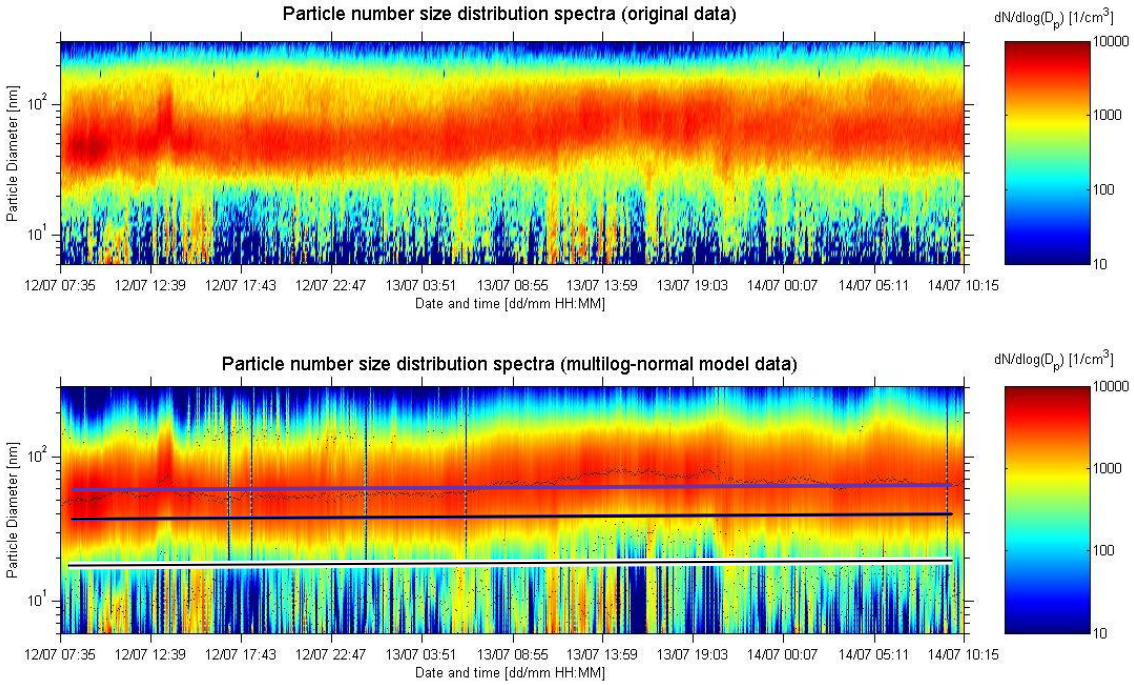
Εικόνα 113 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 29/06-03/07/2014.

Επίσης, στις 3 Ιουλίου (18:00 μ.μ. – 10:30 μ.μ.) λαμβάνει χώρα φαινόμενο πυρηνοποίησης το οποίο έχει ως αποτέλεσμα τον πολλαπλασιασμό της συνολικής συγκέντρωσης πλήθους των υπέρλεπτων σωματιδίων (Εικόνα 114). Η συγκέντρωση υποβάθρου είναι στα 3400, ενώ η μέγιστη συγκέντρωση ξεπερνά, κατά τη διάρκεια του φαινομένου, τα 16500 σωματίδια ανά κυβικό εκατοστό. Ο ρυθμός σχηματισμού J είναι 0,05 cm^{-3} s^{-1}, ενώ ο ρυθμός μεγέθυνσης GR 14,28 nm h^{-1}.



Εικόνα 114 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 03-06/07/2014.

Η περίπτωση της κατανομής του πλήθους των σωματιδίων την περίοδο 12 – 14 / 07 / 2014, όπως αυτή παρουσιάζεται στην Εικόνα 115, αποτελεί χαρακτηριστική περίπτωση σταθερής συγκέντρωσης σωματιδίων, χωρίς μεταβολές εξαιτίας μεταφοράς ρύπων, τοπικής παραγωγής ή γένεσης από πυρηνοποίηση. Η κύρια κορυφή στην κατανομή είναι μεταξύ 50 και 80 nm, με το πλήθος των σωματιδίων κάτω από τα 25 nm, να παραμένει σε χαμηλά επίπεδα, ενώ το συνολικό μετρούμενο πλήθος παρουσιάζει μέση τιμή συγκέντρωση 1950 counts/cm^3.

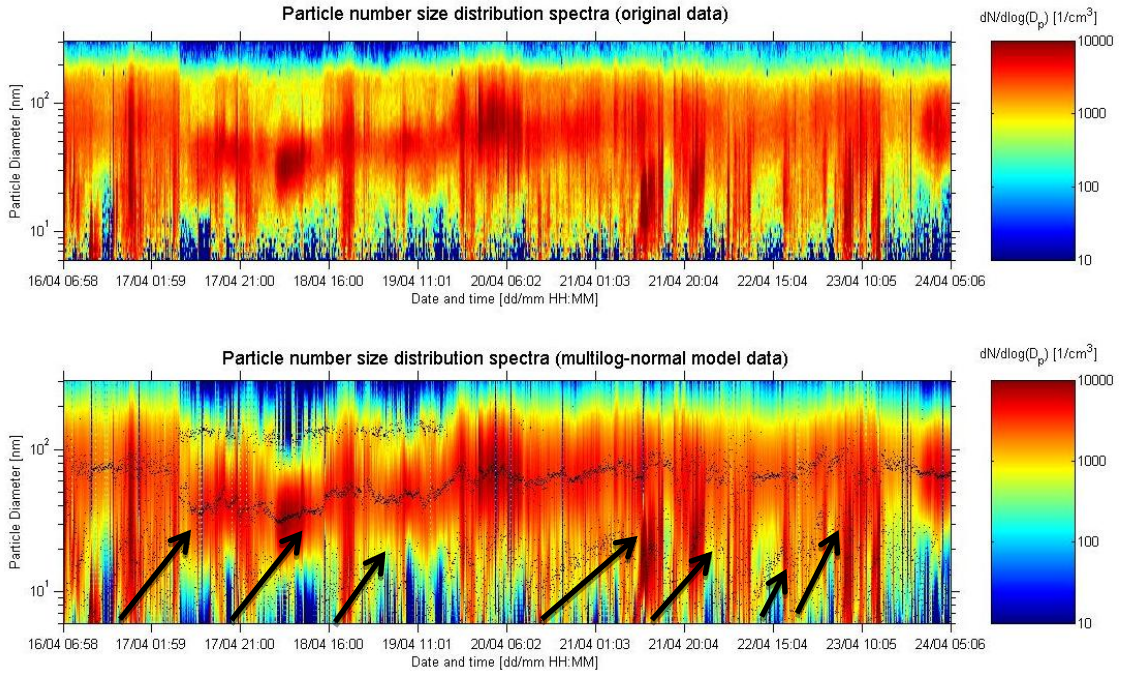


Εικόνα 115 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 12-14/07/2014.

Την άνοιξη του 2014 (16-24/04) εμφανίζεται η κατανομή στην Εικόνα 116, που επίσης παρουσιάζει ενδιαφέρον. Στο γράφημα φαίνεται ότι κατά τη διάρκεια μιας εβδομάδας περίπου, εμφανίζονται συνεχείς τάσεις παραγωγής νέων σωματιδίων. Αποτέλεσμα αυτών είναι να παρατηρούνται συνεχείς αυξήσεις του πλήθους στα σωματίδια με διαμέτρους από 20 μέχρι 100 nm. Οι αυξήσεις αυτές αποδίδονται σε ανολοκλήρωτα φαινόμενα πυρηνοποίησης, που και άλλες φορές εντοπίστηκαν στην παρούσα εργασία. Ήδη από τις απογευματινές ώρες της 16^{ης} Απριλίου κάνουν την εμφάνισή τους οι τάσεις αυτές και συνεχίζονται τόσο κατά τη διάρκεια των επόμενων ημερών όσο και των νυκτερινών ωρών. Η μέση δημιουργηθείσα από το φαινόμενο GMD ξεκινά από τιμές 40 nm και καταλήγει στα 70 nm. Μάλιστα φαίνεται ότι, όταν η τιμή προσεγγίσει την τελική αυτή τιμή των 70 nm, τα σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη των 100 nm που σχημάτιζαν μία 3^{η} κορυφή, συνενώνονται με τα μικρότερα σχηματίζοντας ένα κυρίαρχο mode στα 70 με 100 nm.

Συνολικά τα φαινόμενα που στην Εικόνα 116 σημειώνονται με μαύρα βέλη, αποδίδουν ανολοκλήρωτα φαινόμενα πυρηνοποίησης. Οι συνθήκες των προϋπαρχόντων χημικών ειδών στην ατμόσφαιρα εκείνων των ημερών (το είδος αυτών και η συγκέντρωσή τους), δεν επέτρεψαν τη δημιουργία αξιοσημείωτης ποσότητας πυρήνων, με αποτέλεσμα όσοι πυρήνες παράγονταν κατά διαστήματα, να «απομακρύνονται»

συσσωματούμενοι είτε μεταξύ τους, είτε το πιθανότερο, με μεγαλύτερα σωματίδια. Η παραπάνω υπόθεση, επιβεβαιώνεται κι από το ότι η ανεπιτυχής «επώαση» αυτών των πυρήνων φθάνει μέχρι και τις 17 ώρες (περίπτωση 20 – 21 / 04 / 2014).

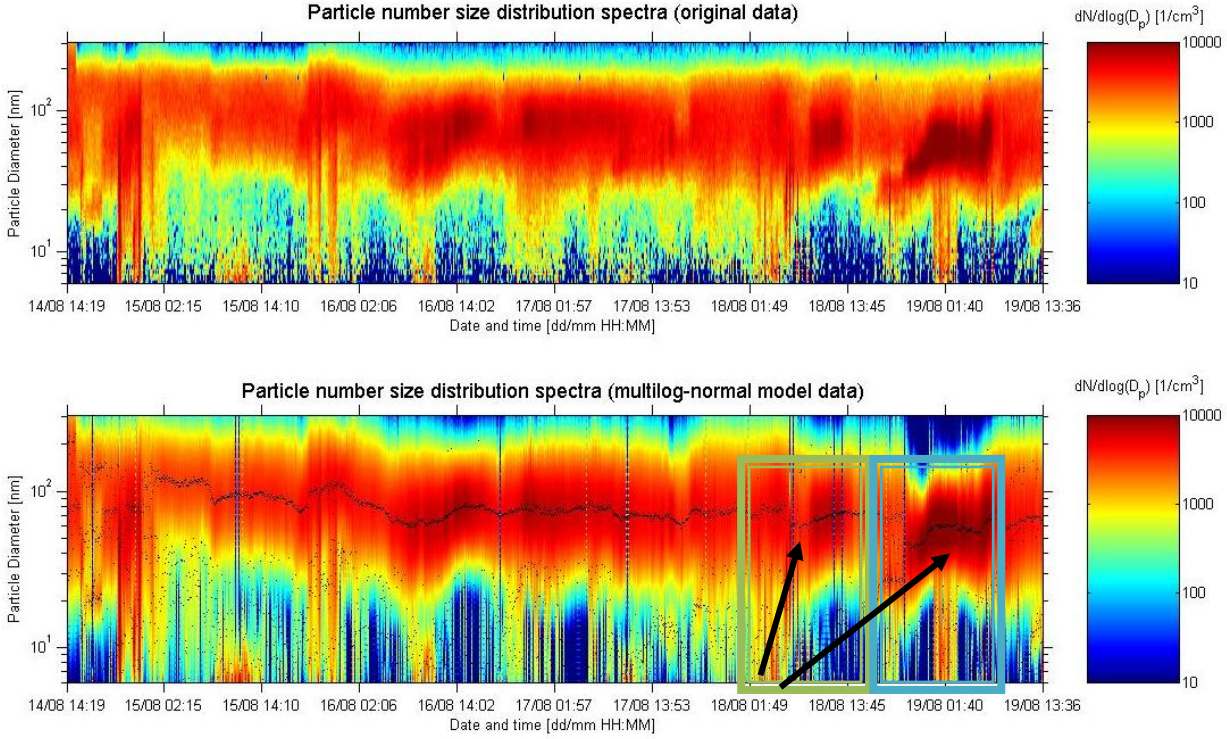


Εικόνα 116 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 16-24/04/2014.

Τον Αύγουστο 2014 είχαμε επίσης την εμφάνιση ενός φαινομένου πυρηνοποίησης κατά τις πρωινές ώρες (20/08, 05:30 – 07:00 π.μ.). Η αρχική τιμή συγκέντρωσης σωματιδίων πριν την εκδήλωση του φαινομένου ήταν 3000 σωμ./cm^3, η μέγιστη τιμή κατά την κορύφωση του φαινομένου 17000σωμ./cm^3, ο ρυθμός μεγέθυνσης 20,48 nm h^{-1}, ο ρυθμός σχηματισμού 2,78 cm^{-3} s^{-1} και το μέγιστο ποσοστό των πυρήνων στο 64 %.

Ενδιαφέρον επίσης παρουσιάζουν τα επόμενα δύο γραφήματα (Εικόνες 117 και 118). Στο πρώτο από αυτά, εμφανίζεται ένα φαινόμενο σχηματισμού, που όμως δεν εξελίχθηκε ομαλά. Συγκεκριμένα, το φαινόμενο εκδηλώθηκε τις πρώτες πρωινές ώρες της 18^{ης} Αυγούστου. Η απουσία ικανών συγκεντρώσεων πρόδρομων ενώσεων στη συμβολή ολοκληρωμένου φαινομένου πυρηνοποίησης, οδήγησε μερικώς στο σχηματισμό πυρήνων και σωματιδίων Aitken (στάδιο 1, πράσινο πλαίσιο στο διάγραμμα). Μία μικρή μόνο ποσότητα πυρήνων κατάφερε και παρέμεινε στην κλίμακα κάτω από τα 10 nm, η οποία σταδιακά και μέχρι τις 3 το μεσημέρι, οπότε

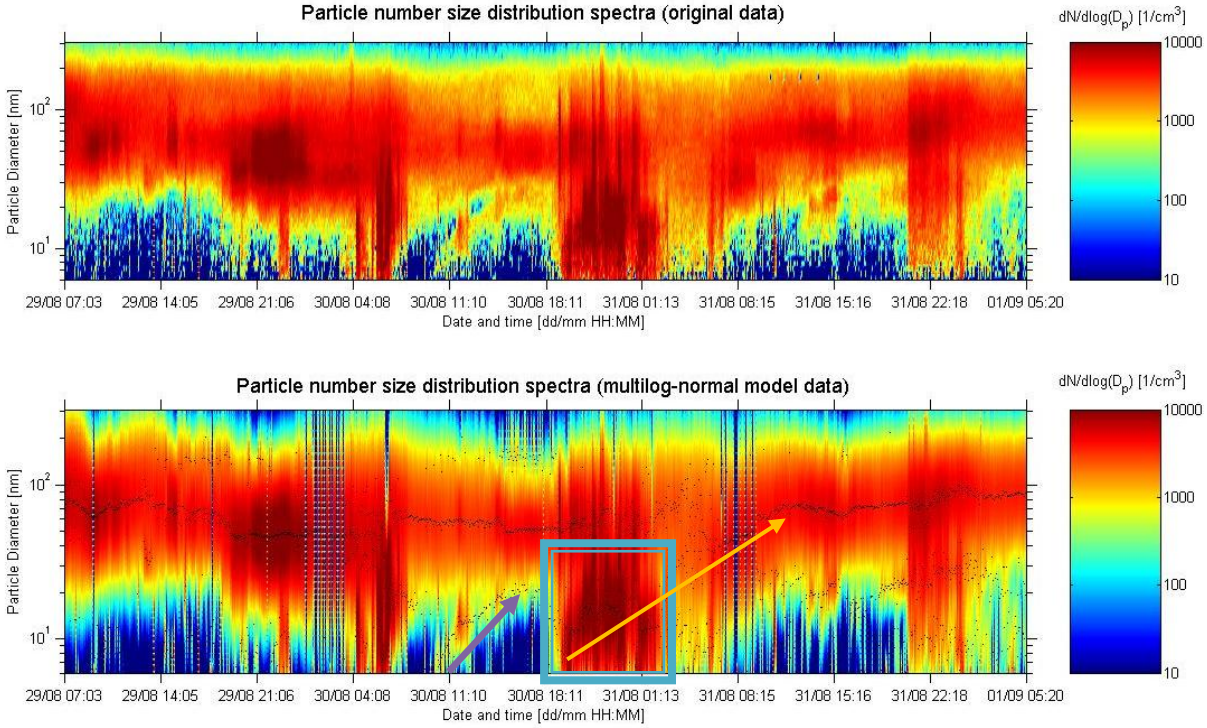
έκαναν την εμφάνισή τους ποσότητες χημικών ειδών που βοήθησαν στην μεγέθυνση των πυρήνων αυτών, οι τελευταίοι σχημάτισαν μεγαλύτερα σωματίδια, μέχρι διάμετρο 80 nm (στάδιο 2, μπλε πλαίσιο στο διάγραμμα), σε ένα χρονικό διάστημα αρκετά διευρυμένο, καθώς η μεγέθυνση συνεχίστηκε μέχρι τις πρώτες πρωινές ώρες της 19ης Αυγούστου.



Εικόνα 117 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 14-19/08/2014.

Στο δεύτερο διάγραμμα (Εικόνα 118), βλέπουμε μία ανάλογη περίπτωση ανολοκλήρωτου φαινομένου, στις 30 Αυγούστου 2014. Η μεγέθυνση των σωματιδίων ξεκινά το πρωί, γύρω στις 09:00 π.μ., και συνεχίζεται ομαλά μέχρι τις 5 το απόγευμα. Μέχρι εκείνη την ώρα η μέση γεωμετρική διάμετρος στους πυρήνες αυξάνονταν με σχεδόν γραμμικό τρόπο (μωβ βέλος στο γράφημα), ενώ το μεγαλύτερο πλήθος των σωματιδίων μέσα σε αυτές τις 8 ώρες που μεσολάβησαν είχαν φθάσει σε μια διάμετρο, σχεδόν 30 nm. Το απόγευμα της ίδια μέρας και καθώς το φαινόμενο φαινόταν να φθάνει στην ολοκλήρωση του, ποσότητες πυρήνων έκαναν την εμφάνισή τους (μωβ πλαίσιο), οι οποίοι αμέσως άρχισαν να αυξάνουν σε μέγεθος (κίτρινο βέλος). Το φαινόμενο συνεχίστηκε καθ' όλη τη διάρκεια της νύχτας και ολοκληρώθηκε με τον

σχηματισμό μεγάλου αριθμού σωματιδίων με διάμετρο 90 nm περίπου, στις 10:00 π.μ. της 31ης Αυγούστου 2014.



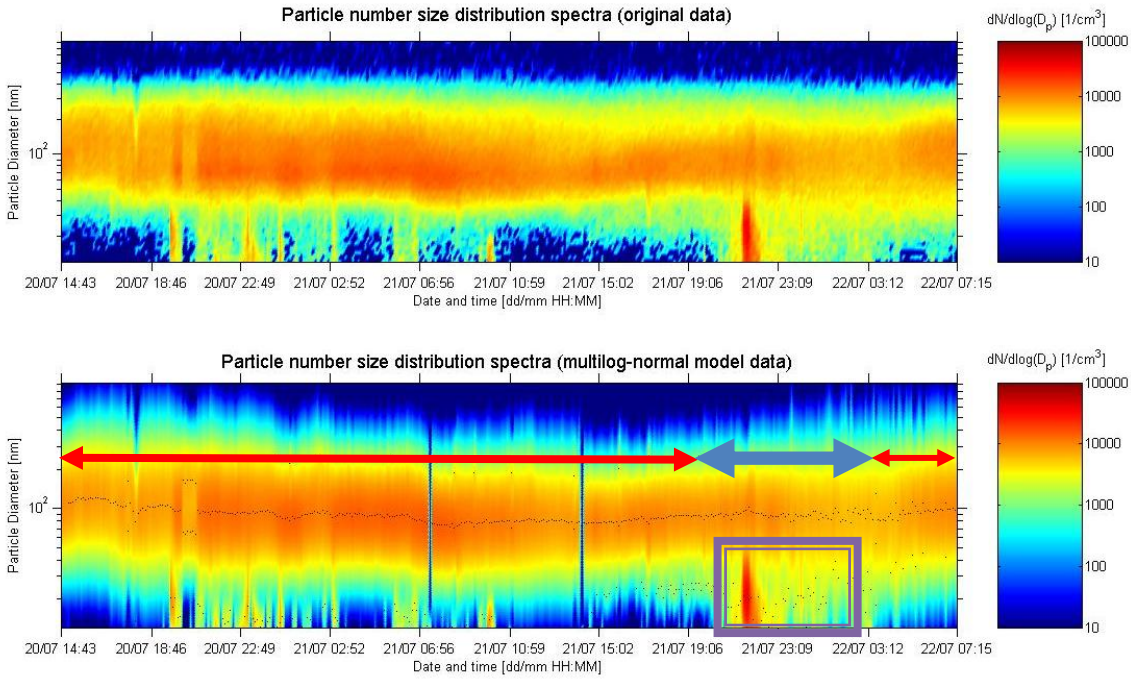
Εικόνα 118 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD$_p$) για την περίοδο 29/08-01/09/2014.

8.3.2 Ανάλυση περιστατικών της περιόδου 2009 – 2012 (long DMA)

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η κατανομή των σωματιδίων την περίοδο 20-22/07/2009. Το ενδιαφέρον έγκειται στο ότι, δεν παρατηρούνται εξάρσεις στις τιμές του πλήθους των αιωρούμενων σωματιδίων και επομένως θα μπορούσε να θεωρηθεί ως υπόδειγμα υποβάθρου της περιοχής για την καλοκαιρινή περίοδο. Βλέπουμε ότι τα σωματίδια με διαμέτρους κάτω των 25 nm και άνω των 400 καταλαμβάνουν μικρό μόνο μέρος στο συνολικό πλήθος των σωματιδίων που μετρώνται, με ποσοστά συμμετοχής μόλις 6,7 και 0,1 %, αντίστοιχα. Εντύπωση προκαλεί η υψηλή μέση τιμή συγκέντρωσης πλήθους που βρέθηκε ίση με 6500 σωματίδια / cm^3 (με ελάχιστη τιμή κοντά στα 5000 σωματίδια / cm^3). Η τιμή δείχνει ότι η απόπλυση των παραγόμενων στην ατμόσφαιρα σωματιδίων είναι μια αργή σχετικά διαδικασία, με αποτέλεσμα οι τιμές υποβάθρου να είναι διαφορετικές ανά περίοδο και αυτές να επηρεάζονται καθοριστικά από τις

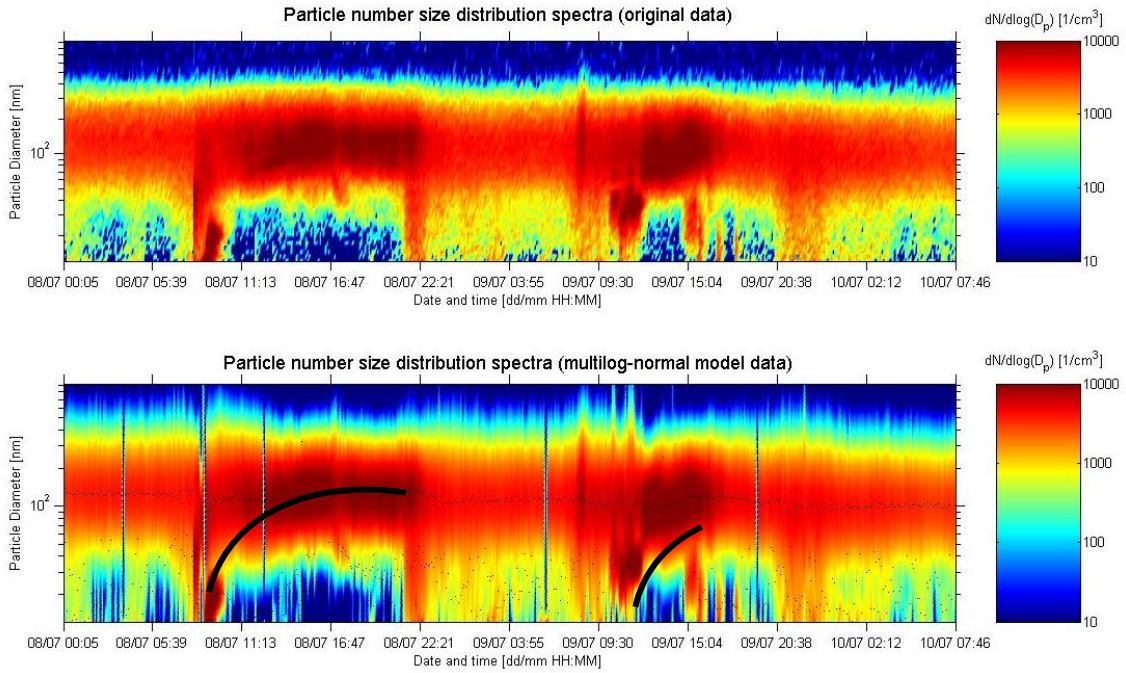
μετεωρολογικές συνθήκες της περιόδου (περιστατικά υετού, ύψος βροχής, ταχύτητα και διεύθυνση ανέμου), τον όγκο των φαινομένων σχηματισμού νέων πυρήνων, τις ανθρώπινες δραστηριότητες κοκ. Βλέπουμε για παράδειγμα ότι μοναδική εξαίρεση στην σχεδόν απόλυτα ισορροπημένη κατανομή του 3-ημέρου, αποτελεί η έξαρση του πλήθους των πυρήνων το βράδυ της 21^{ης}, περίπου στις 22:00 μ.μ. Εξετάζοντας τη διεύθυνση του ανέμου της περιόδου αυτής, θα διαπιστώσουμε ότι οι αέριες μάζες προέρχονταν από βόρειες – βορειοδυτικές διευθύνσεις πριν και μετά το χρονικό αυτό σημείο (τα βέλη με κόκκινο χρώμα στην Εικόνα 119). Αντίθετα από τις 21:00 μ.μ της 21^{ης} μέχρι τις 03:00 π.μ. της 22^{ας} Ιουλίου 2009 οι άνεμοι στην περιοχή στράφηκαν σε ανατολικούς – νοτιοανατολικούς με αποτέλεσμα τη μεταφορά ρύπων από τα γειτονικά αστικά κέντρα (η περιοχή με το γκρι βέλος και πλαίσιο). Το ότι είναι ανθρωπογενής επίδραση η έξαρση αυτή, αποδεικνύεται και από το γεγονός ότι γρήγορα το πλήθος των πυρήνων μειώνεται, αποτέλεσμα της μειωμένης ανθρώπινης δραστηριότητας μετά τις 11 το βράδυ, ενώ καθώς στις 3 το ξημέρωμα της 22ας Ιουλίου οι άνεμοι στρέφονται ξανά Β – ΒΔ, η περιοχή των πυρήνων ξαναεμφανίζει εξαιρετικά χαμηλές τιμές.

Επανερχόμενοι στο θέμα των τιμών υποβάθρου μιας περιοχής, να σημειωθεί ότι η τιμή αυτή δεν είναι εύκολο πολλές φορές να εκτιμηθεί με αξιοπιστία, καθώς το μεγάλο πλήθος των παραγόντων που επηρεάζουν κάθε στιγμή, στην κυριολεξία, τα επίπεδα των αιωρούμενων σωματιδίων σε αυτήν, ιδιαίτερα όσον αφορά τον σταθμό Ακρωτηρίου, καθιστά το έργο αυτό δυσχερές. Μπορεί για παράδειγμα να υπάρχει η εκτίμηση ότι η τιμή υποβάθρου στην περιοχή της δυτικής Κρήτης είναι μειωμένη περίπου στα 2000 counts/cm^3, εν τούτοις τους ίδιους μήνες υπεισέρχονται αστάθμητοι παράγοντες όπως είναι το άναμμα των τζακιών ή των καυστήρων, τα επεισόδια βροχής κοκ. που δεν επιτρέπουν την ασφαλή εκτίμηση του μεγέθους.



Εικόνα 119 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 20-22/07/2009.

Το διήμερο 8 και 9 Ιουλίου 2009, παρουσιάστηκαν δύο φαινόμενα, διάρκεια λίγων ωρών το καθένα (Εικόνα 120). Το πρώτο (8 Ιουλίου) παρατηρήθηκε το πρωί από τις 8 μέχρι τις 10. Το δεύτερο στις 9 Ιουλίου, εμφανίστηκε στις 7:30 π.μ. και έληξε στις 11:30 π.μ. περίπου. Η τιμή υποβάθρου ήταν και στις δύο περιπτώσεις στα 3000 σωματίδια ανά κυβικό εκατοστό, ενώ η μέγιστη τιμή στην $1^{η}$ περίπτωση μετρήθηκε 15400 και στη $2^{η}$ 8600 σωματίδια / cm^3. Οι ρυθμοί GR και J βρέθηκαν ίσοι προς 54,09 nm h^{-1} και 2,30 cm^{-3} s^{-1} για την $1^{η}$ περίπτωση και 5,85 nm h^{-1} και 0,35 cm^{-3} s^{-1} για την $2^{η}$ περίπτωση.

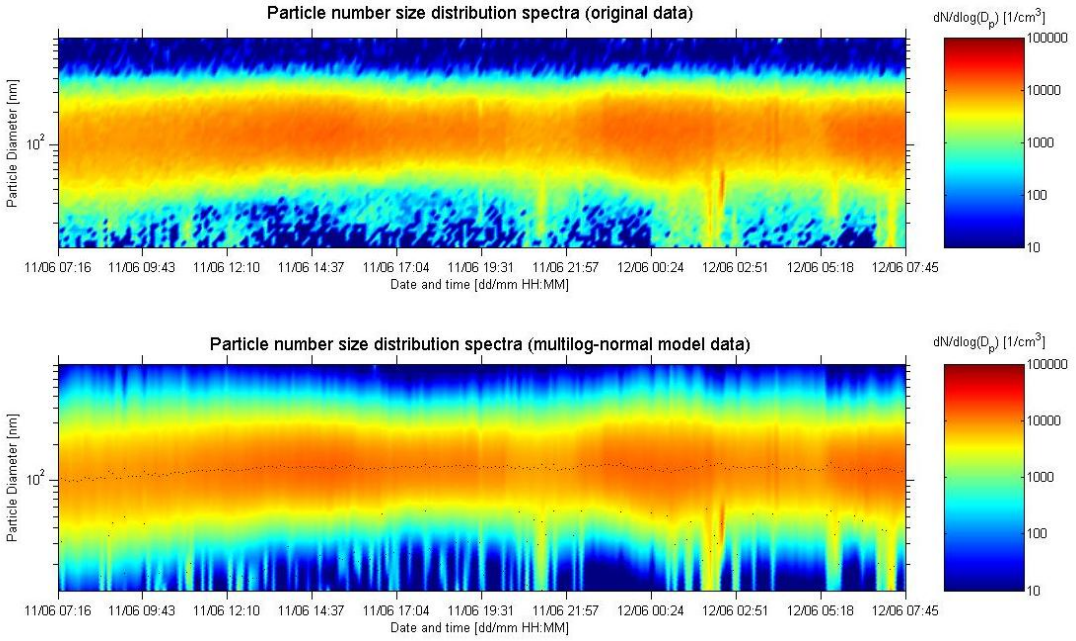


Εικόνα 120 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 08-10/07/2009.

Το πρωί της 20ης Ιουλίου 2009 κατεγράφη διάρκειας 5 ωρών φαινόμενο πυρηνοποίησης (06:00 – 11:00 π.μ.). Για το συγκεκριμένο φαινόμενο η τιμή υποβάθρου βρέθηκε ίση με περίπου 4500 σωμ./cm^3, η μέγιστη τιμή 16700 σωμ./cm^3, οι πυρήνες εμφάνισαν μέγιστο ποσοστό 48 %, ενώ οι ρυθμοί μεγέθυνσης GR και σχηματισμού J υπολογίστηκαν ίσοι με 9,83 nm h^{-1} και 1,39 cm^{-3} s^{-1}, αντίστοιχα. Επιπλέον, φαινόμενα πυρηνοποίησης έκαναν την εμφάνισή τους το διήμερο 21 και 22 Οκτωβρίου 2009 στην περιοχή Ακρωτηρίου. Πιο συγκεκριμένα, στις 21/10 είχαμε ένα πρωινό φαινόμενο με διάρκεια 3 ωρών, 6:30 π.μ. – 9:30 π.μ., με τιμή υποβάθρου 1950 σωμ./cm^3, μέγιστη τιμή 7200 σωμ./cm^3, πυρήνες με μέγιστο ποσοστό 37 %, GR 10,82 nm h^{-1} και J 0,65 cm^{-3} s^{-1}. Επιπλέον, στις 22/10, έκανε την εμφάνισή του εκ νέου πρωινό φαινόμενο, διάρκειας αυτή τη φορά 7 ωρών (7:00 π.μ. – 14:00 μ.μ.), με τιμή υποβάθρου 5500 σωμ./cm^3, max τιμή 20100, πυρήνες στο 43 %, GR 12,02 nm h^{-1} και J 1,99 cm^{-3} s^{-1}.

Ένα παράδειγμα «καθαρού» υποβάθρου της ατμόσφαιρας του Ακρωτηρίου τον Ιούνιο του 2010 παρουσιάζεται στο επόμενο γράφημα (Εικόνα 121). Η πλειοψηφία των κατανομών του διημέρου αυτού είναι μονοκόρυφες (48,6 %), με μέση διάμετρο στα 124 nm, ακολουθούν οι δικόρυφες κατανομές (43,6 %), με κορυφές στα 28 και 129 nm, και τέλος οι τρικόρυφες και άνω κατανομές με ποσοστό εμφάνισης 7,8 % και οι

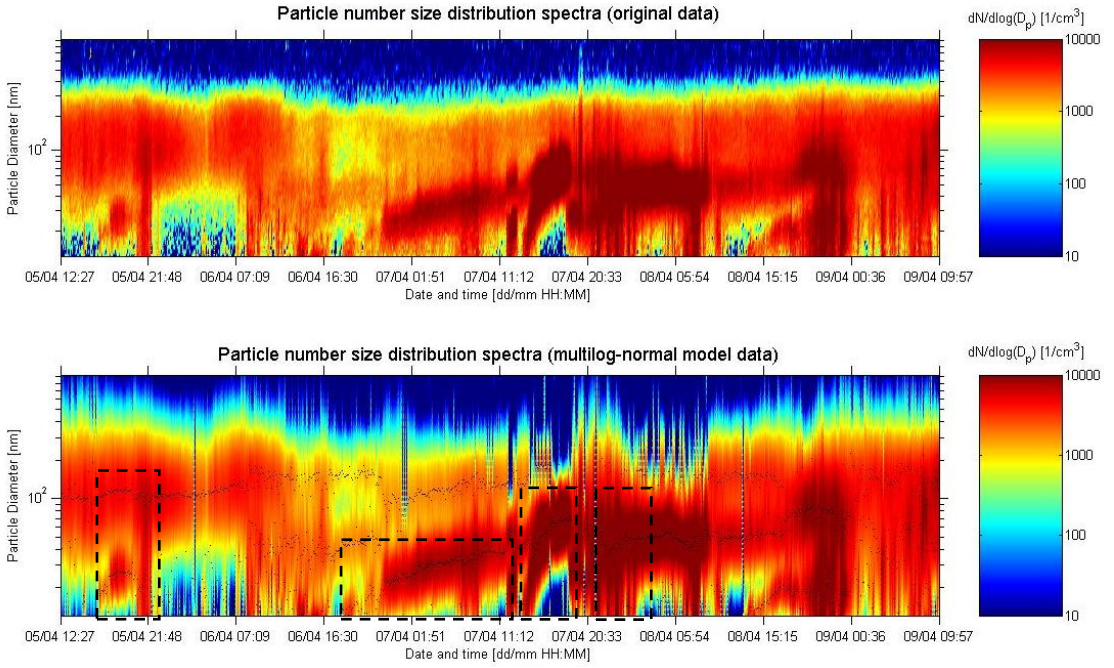
GMD στα 6, τα 31 και τα 132 nm. Η μέση συγκέντρωση σωματιδίων είναι 6500 counts/cm^3, ενώ το μέσο ποσοστό των σωματιδίων με διάμετρο κάτω των 25 nm δε ξεπερνά το 2,4 %. Οι επικρατούσα διεύθυνση του ανέμου είναι η βορειοδυτική, προερχόμενες οι αέριες μάζες από την πλευρά της θάλασσας. Βλέπουμε ότι τα σωματίδια πάνω από τα 400 nm επίσης έχουν πολύ μικρή συμμετοχή στο συνολικό πλήθος.



Εικόνα 121 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD$_p$) για την περίοδο 11-12/06/2010.

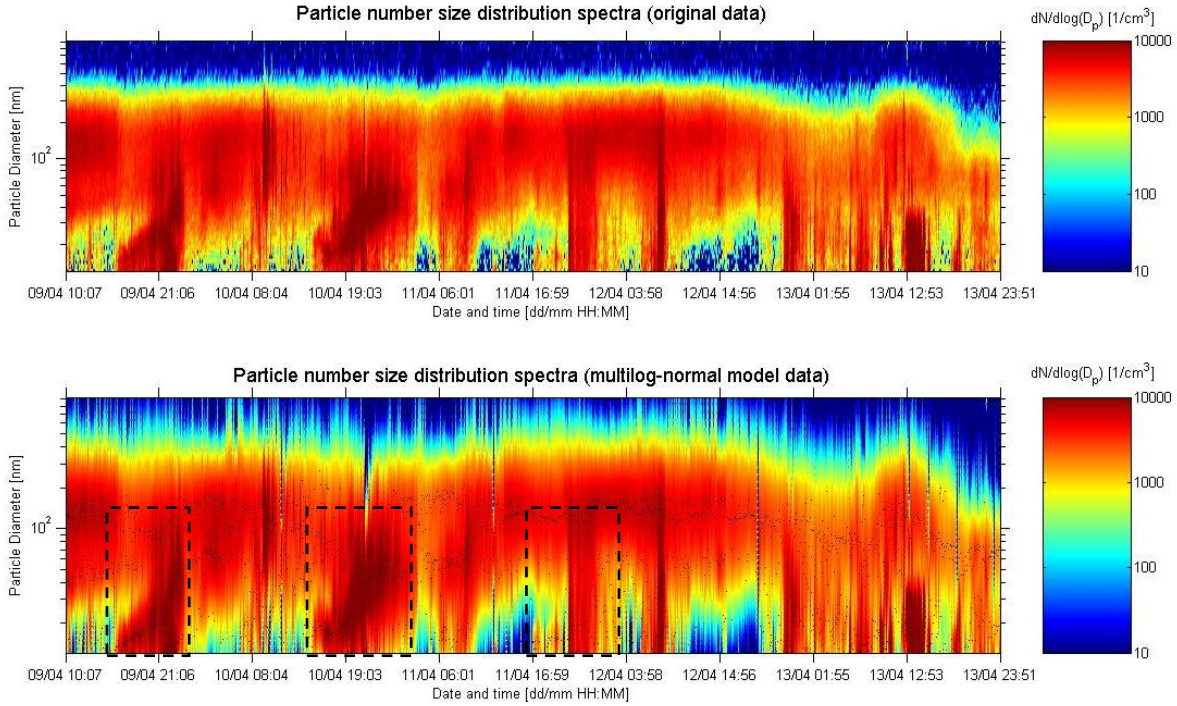
Μία ομάδα φαινομένων πυρηνοποίησης, έλαβε χώρα το χρονικό διάστημα από 5 έως 10 Απριλίου 2010. Στην Εικόνα 122 εμφανίζονται 4 από αυτά τα φαινόμενα. Το πρώτο από αυτά, στις 5 Απριλίου, ξεκίνησε το μεσημέρι και ολοκληρώθηκε μετά τις 10 το βράδυ (15:15 μ.μ. – 22:45 μ.μ.), με συνολική διάρκεια 7,5 ώρες. Το δεύτερο ξεκίνησε το απόγευμα της 6^{ης} Απριλίου και ολοκληρώθηκε στις 11 το πρωί της επόμενης μέρας, με κύριο χαρακτηριστικό την σταδιακή μεγέθυνση των σωματιδίων που συνεχίστηκε καθ' όλη τη διάρκεια της νύχτας (18:00 μ.μ. – 11:00 π.μ., διάρκεια 17 ώρες). Τέλος, το τρίτο από τα φαινόμενα αυτά, ξεκίνησε στις 13:00 μ.μ. της 7^{ης} Απριλίου και ολοκληρώθηκε στις 20:00 μ.μ. της ίδιας μέρας (διάρκεια 7 ώρες), ενώ το 4^{ο} ήταν συνέχεια του 3^{ου}, με ώρα έναρξης τις 20:00 μ.μ. και ολοκλήρωση στις 09:00 π.μ. της 8^{ης} Απριλίου 2010.

Για τα τέσσερα αυτά φαινόμενα ο ρυθμός σχηματισμού βρέθηκε ίσος προς 0,05, 0,12, 0,87 και 1,08 cm^{-3} s^{-1}, ενώ ο ρυθμός μεγέθυνσης 4,70, 1,83, 14,42 και 6,76 nm h^{-1}, αντίστοιχα. Στο 1^{ο} φαινόμενο η τιμή υποβάθρου για τη συγκέντρωση πλήθους σωματιδίων ήταν 3100 σωματίδια / cm^3 και έφτασε, στο ζενίθ του φαινομένου, στην τιμή 8290 σωματίδια / cm^3. Για το 2^{ο} φαινόμενο αντίστοιχα οι τιμές αυτές ήταν 1600 και 7450 counts/cm^3, ενώ για το 3^{ο} 3200 και 17330 counts/cm^3 και το 4^{ο} 6300 και 21000 counts/cm^3.



Εικόνα 122 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 05-09/04/2010.

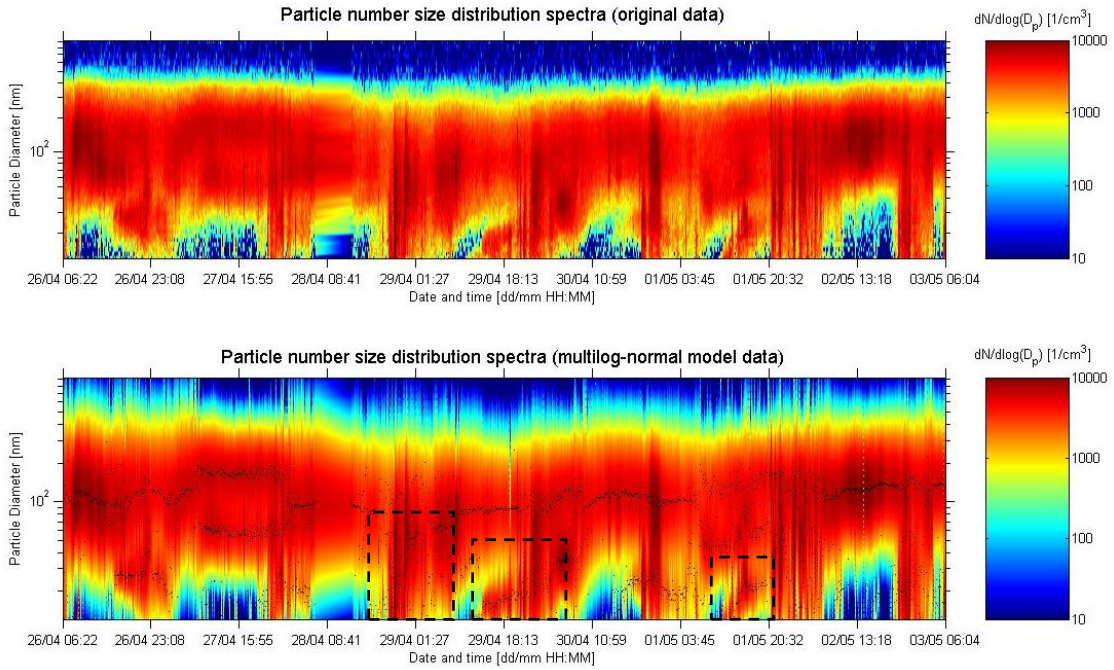
Φαινόμενα πυρηνοποίησης, όπως αυτά απεικονίζονται γραφικά στην Εικόνα 123, έκαναν την εμφάνισή τους επίσης στις 09/04 (διάρκεια 8 ωρών 16:00 – 24:00 μ.μ., τιμή υποβάθρου 4200 σωμ./cm^3, μέγιστη τιμή 14900 σωμ./cm^3, πυρήνες 52 %, GR 3,28 nm h^{-1} και J 0,42 cm^{-3} s^{-1}), στις 10/4 (διάρκεια 9 ωρών 15:00 – 24:00 μ.μ., τιμή υποβάθρου 3000 σωμ./cm^3, μέγιστη τιμή 26000 σωμ./cm^3, πυρήνες 48 %, GR 3,93 nm h^{-1} και J 1,04 cm^{-3} s^{-1}) και στις 11/4 (διάρκεια 8 ωρών 15:00 μ.μ. – 01:00 π.μ., τιμή υποβάθρου 3100 σωμ./cm^3, μέγιστη τιμή 16000 σωμ./cm^3, πυρήνες 40 %, GR 5,55 nm h^{-1} και J 0,79 cm^{-3} s^{-1}).



Εικόνα 123 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 09-13/04/2010.

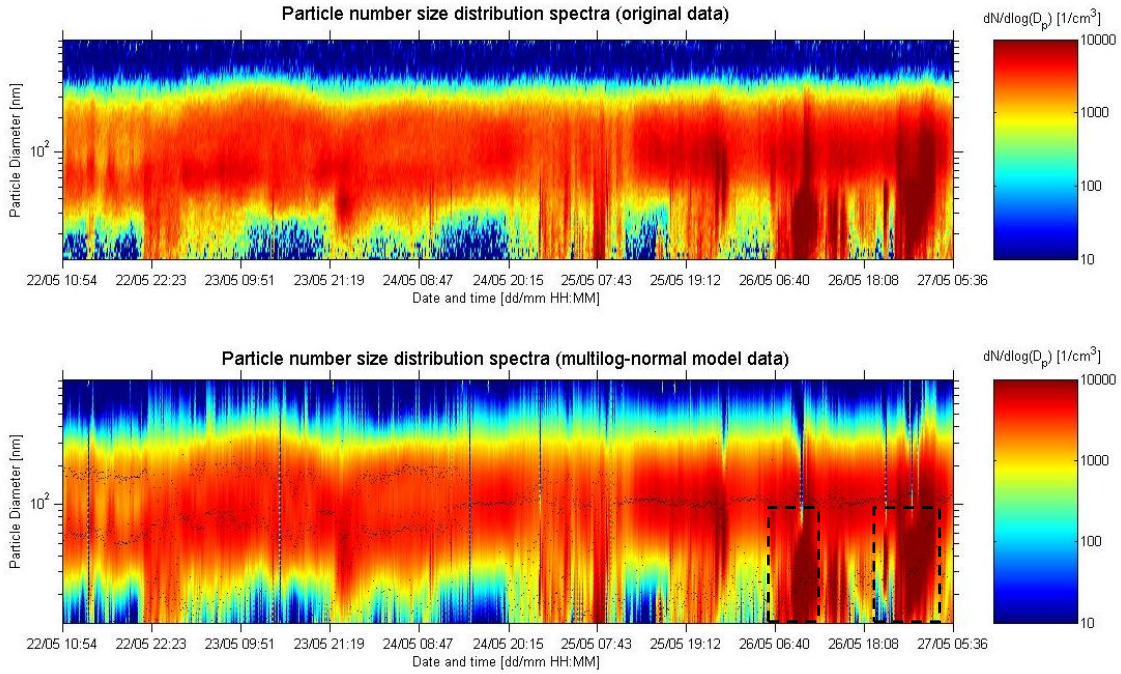
Τον ίδιο μήνα επαναλήφθηκε το φαινόμενο της εμφάνισης συστάδας τέτοιων γεγονότων, σε διάστημα λίγων ημερών. Έτσι, από τις 28 Απριλίου μέχρι την 1^{η} Μαΐου 2010, έλαβαν χώρα 3 φαινόμενα πυρηνοποίησης στην περιοχή (Εικόνα 124). Η διάρκεια του 1^{ου} ήταν 16,5 ώρες περίπου (16:00 μ.μ. 28/4 – 8:30 π.μ. 29/4), του 2^{ου} 20,5 ώρες (12:30 μ.μ. 29/4 – 9:00 π.μ. 30/4) και του 3^{ου} 11,5 ώρες (11:30 π.μ. – 23:00 μ.μ. 1/5). Όπως βλέπουμε, τα δύο από αυτά τα φαινόμενα, ενώ ενεργοποιούνται κατά τη διάρκεια του μεσημεριού, καλύπτουν το σύνολο της επόμενης νύχτας και ολοκληρώνονται το επόμενο πρωινό. Επίσης το 3^{ο}, εμφανίζεται νωρίς το μεσημέρι και επίσης συνεχίζεται η παρουσία του για λίγες νυκτερινές ώρες.

Για το 1^{ο} φαινόμενο η συγκέντρωση ανέρχεται στα 13700 counts/cm^3, από τιμή συγκέντρωσης υποβάθρου 2900 counts/cm^3. Η τιμή του ρυθμού σχηματισμού βρέθηκε 0,41 cm^{-3} s^{-1}, ενώ ο ρυθμός μεγέθυνσης 3,38 nm h^{-1}. Το ποσοστό των πυρήνων έφτασε μέχρι το 48 % επί του συνόλου των μετρούμενων σωματιδίων. Στη διάρκεια του 2^{ου} φαινομένου το πλήθος ανήλθε στο 10600 από 3500 counts/cm^3, με J ίσο με 0,18 cm^{-3} s^{-1} και GR 2,14 nm h^{-1}, με το ποσοστό των πυρήνων στο 46 %. Τέλος, για το 3^{ο} φαινόμενο έχουμε μέγιστη συγκέντρωση πλήθους 15200 σωματίδια ανά κυβικό εκατοστό (από 3700), J = 0,28 cm^{-3} s^{-1}, GR = 2,19 nm h^{-1} και πυρήνες στο 30 %.



Εικόνα 124 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 26/04-03/05/2010.

Στις 26 και 27 Μαΐου 2010 παρατηρείται ζεύγος φαινομένων (Εικόνα 125). Το πρώτο αρχίζει με την ανατολή του ήλιου στις 26/05 και ολοκληρώνεται λίγο μετά το μεσημέρι, με συνολική διάρκεια περίπου 6,5 ώρες. Το 2^{ο} είναι νυχτερινό, ξεκινά στις 21:30 μ.μ., εξελίσσεται κατά τη διάρκεια της νύκτας και ολοκληρώνεται νωρίς το πρωί (συνολική διάρκεια 8 ώρες). Κατά τη διάρκεια του 1^{ου} από αυτά τα φαινόμενα, η τιμή συγκέντρωσης σωματιδίων ανέρχεται πάνω από τις 46000 σωματίδια ανά κυβικό εκατοστό (τιμή υποβάθρου 3000), με σχετικά μεγάλους ρυθμούς σχηματισμού και μεγέθυνσης (3,01 cm^{-3} s^{-1} και 6,36 nm h^{-1}, αντίστοιχα), γεγονός που ενδεχομένως έχει να κάνει με το ότι, κατά τη διάρκεια της άνοιξης η διαθεσιμότητα οργανικών ειδών, τα οποία ως γνωστόν συμμετέχουν στην αύξηση του μεγέθους των νέων σωματιδίων, είναι μεγαλύτερη. Το ποσοστό των πυρήνων ξεπερνά το 60 %. Στο 2^{ο} φαινόμενο, που λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της νύκτας, η τιμή υποβάθρου είναι στα 4000 counts/cm^3, ενώ η μέγιστη τιμή ξεπερνά τις 40000 counts/cm^3. Οι ρυθμοί σχηματισμού και μεγέθυνσης βρέθηκαν αντίστοιχα ίσοι προς 4,38 cm^{-3} s^{-1} και 10,30 nm h^{-1}, ενώ το μέγιστο ποσοστό πυρήνων ξεπέρασε το 43 %.



Εικόνα 125 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 22-27/05/2010.

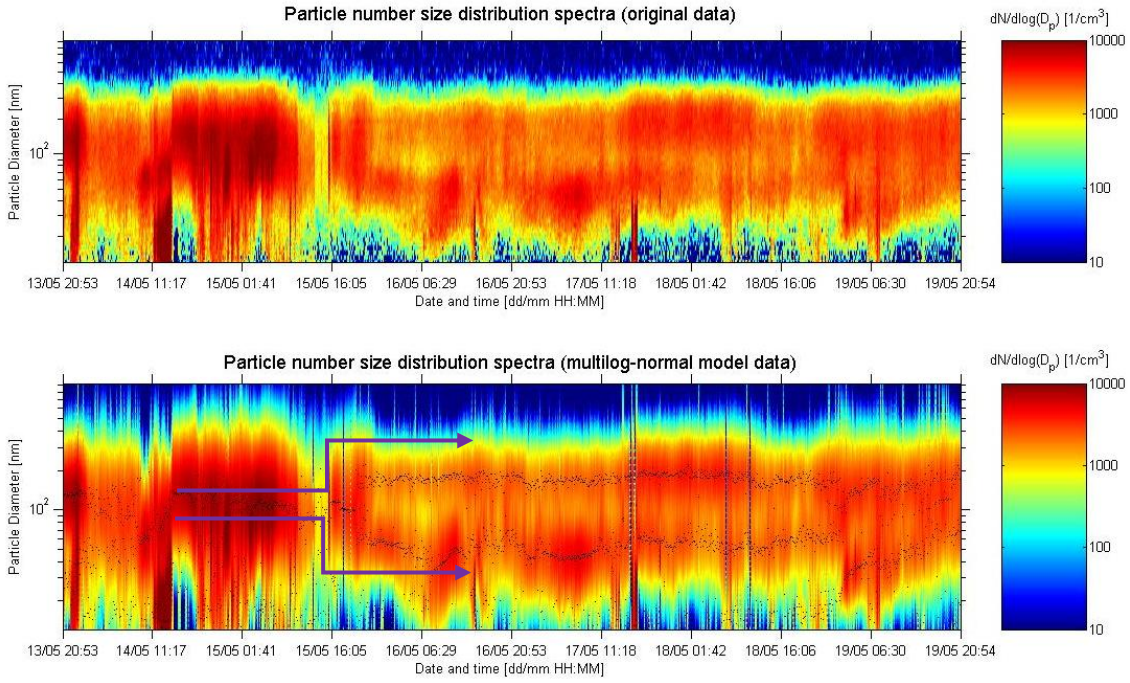
Σμήνος φαινομένων δημιουργίας νέων σωματιδίων είχε παρατηρηθεί και τις πρώτες ημέρες του Μαΐου 2010, με τα φαινόμενα να λαμβάνουν χώρα το διάστημα από τις 3 έως τις 8 του μήνα. Παρατηρήθηκαν τέσσερα κύρια φαινόμενα σχηματισμού πυρήνων, το 1^{ο} στις 03/05 από τις 18:00 μ.μ. – 4:30 π.μ. της επόμενης μέρας (με GR 4,08 nm h^{-1}, J 0,48 cm^{-3} s^{-1}, τιμή συγκέντρωσης υποβάθρου 3000 σωμ./cm^3, μέγιστη τιμή 14300 σωμ./cm^3, % πυρήνες 27,5 %), το 2^{ο} στις 05/05 από τις 6:00 π.μ. – 4:00 μ.μ. (με GR 2,70 nm h^{-1}, J 0,53 cm^{-3} s^{-1}, τιμή συγκέντρωσης υποβάθρου 3500 σωμ./cm^3, μέγιστη τιμή 19000 σωμ./cm^3, % πυρήνες 72 %), το 3^{ο} στις 06/05 από τις 4:00 π.μ. – 11:00 π.μ. (με GR 3,61 nm h^{-1}, J 1,05 cm^{-3} s^{-1}, τιμή συγκέντρωσης υποβάθρου 3500 σωμ./cm^3, μέγιστη τιμή 29000 σωμ./cm^3, % πυρήνες 52,5 %) και το 4^{ο} στις 08/05 από τις 22:00 μ.μ. – 1:00 π.μ. της επόμενης μέρας (με GR 36,06 nm h^{-1}, J 3,98 cm^{-3} s^{-1}, τιμή συγκέντρωσης υποβάθρου 4500 σωμ./cm^3, μέγιστη τιμή 14350 σωμ./cm^3, % πυρήνες 47,8 %). Είναι χαρακτηριστικό ότι και τα τέσσερα φαινόμενα εξελίσσονται τόσο εντός της ημέρας, όσο και κατά τη διάρκεια νυκτερινών ωρών. Μάλιστα η συμμετοχή των νυκτερινών ωρών, άλλες φορές γίνεται στην έναρξη (burst), κι άλλες φορές στην εξέλιξη ή τη λήξη του φαινομένου (growth). Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι η φωτοχημεία και τα ανθρωπογενή οξειδωτικά που παράγονται κατά τη διάρκεια της ημέρας, δεν αποτελούν από μόνα τους παράγοντες – κλειδιά για την ερμηνεία του φαινομένου, αλλά στην εμφάνισή του εμπλέκονται και άλλα χημικά είδη και ατμοσφαιρικές

συνθήκες. Αυτά έχουν να κάνουν είτε με βιογενείς εκπομπές, είτε με το ύψος της σχετικής υγρασίας στην περιοχή, την σταθερότητα της ατμόσφαιρας, το φορτίο αυτής κοκ.

Το αμέσως επόμενο χρονικό διάστημα 13-19/05/2010, έκανε την εμφάνισή του ένα ακόμα φαινόμενο (Εικόνα 126). Πρόκειται για αυτό στις 14 Μαίου με στοιχεία: τιμή υποβάθρου 2500 σωμ./cm^3, μέγιστη τιμή 17500 σωμ./cm^3, πυρήνες 68 %, GR 7,21 nm h^{-1} και J 1,46 cm^{-3} s^{-1}. Εκείνο ωστόσο, που αξίζει να σημειωθεί, είναι το σχηματιζόμενο «πιρούνι με δύο δόντια» στις 15/05 (βλ. Εικόνα 126) και το οποίο διατηρείται για τουλάχιστον 3 ημέρες. Συγκεκριμένα βλέπουμε ότι το αμέσως προηγούμενο διάστημα και σαν αποτέλεσμα της πυρηνοποίησης της 14^{ης} Μαΐου, ένας σημαντικός αριθμός σωματιδίων κυριαρχεί σε διαμέτρους περί τα 120 nm. Το απόγευμα της 15^{ης} Μαΐου, η μορφή αυτή σπάει σε δύο παράλληλες κορυφές, μία που κινείται σε ακόμα υψηλότερες διαμέτρους (περίπου στα 180 nm) και μία δεύτερη σε χαμηλότερες διαμέτρους της τάξης των 40 nm. Το γεγονός ενδεχομένως συνδέεται με το ότι ορισμένης χημικής σύστασης και τυπολογίας σωματίδια κατάφεραν να συσσωματωθούν μεταξύ τους, δημιουργώντας έτσι μεγαλύτερα σωματίδια, ενώ ταυτόχρονα μικρά σωμάτια Aitken που μέχρι εκείνη την ώρα «απορροφούνταν» από τα μεγαλύτερα σωματίδια, δημιούργησαν την κορυφή στα 40 nm σαν αποτέλεσμα της δυνατότητας να παραμείνουν περισσότερο χρόνο αιωρούμενα στην ατμόσφαιρα.

Η εξέλιξη αυτή, της δημιουργίας δικόρυφης κατανομής, είναι μια διαδικασία, που συμβαίνει τακτικά στην περιοχή του Ακρωτηρίου. Η δικόρυφη κατανομή είναι η κυριαρχούσα κατανομή με ποσοστό γύρω στο 50 % των περιπτώσεων, όπως έχουμε ήδη δει σε προηγούμενο κεφάλαιο. Το γεγονός δικαιολογείται, καθώς ο σταθμός του Ακρωτηρίου είναι ένας σταθμός αστικού υποβάθρου, με την επίδραση των ανθρωπογενών εκπομπών να συμβαίνει περιστασιακά (κυρίως σε συνάρτηση με τη διεύθυνση των πνεόντων ανέμων στην περιοχή). Η επίδραση των ανθρωπογενών εκπομπών συνήθως μεταβάλλει την κατανομή σε μονοκόρυφη (Kalivitis κ.ά., 2008), ενώ στις περιπτώσεις φαινομένων πυρηνοποίησης ενδέχεται να συναντώνται δικόρυφες κατανομές με τις GMD όμως, αυτή τη φορά, αισθητά μειωμένες, ιδιαίτερα όσον αφορά την μεγαλύτερη από τις δύο διαμέτρους. Από την άλλη η σταδιακή εξαφάνιση των μικρών σωματιδίων της περιοχής Aitken, έχει πολλές φορές ως αποτέλεσμα την μετατροπή της δικόρυφης (bimodal) σε μονοκόρυφη (monomodal)

κατανομή (περιπτώσεις 21-26/04/2010 και 24-28/05/2012, δεν εμφανίζονται εδώ τα γραφήματά τους), αποτέλεσμα ως επί το πλείστον τοπικής ανθρωπογενούς παραγωγής σωματιδίων.



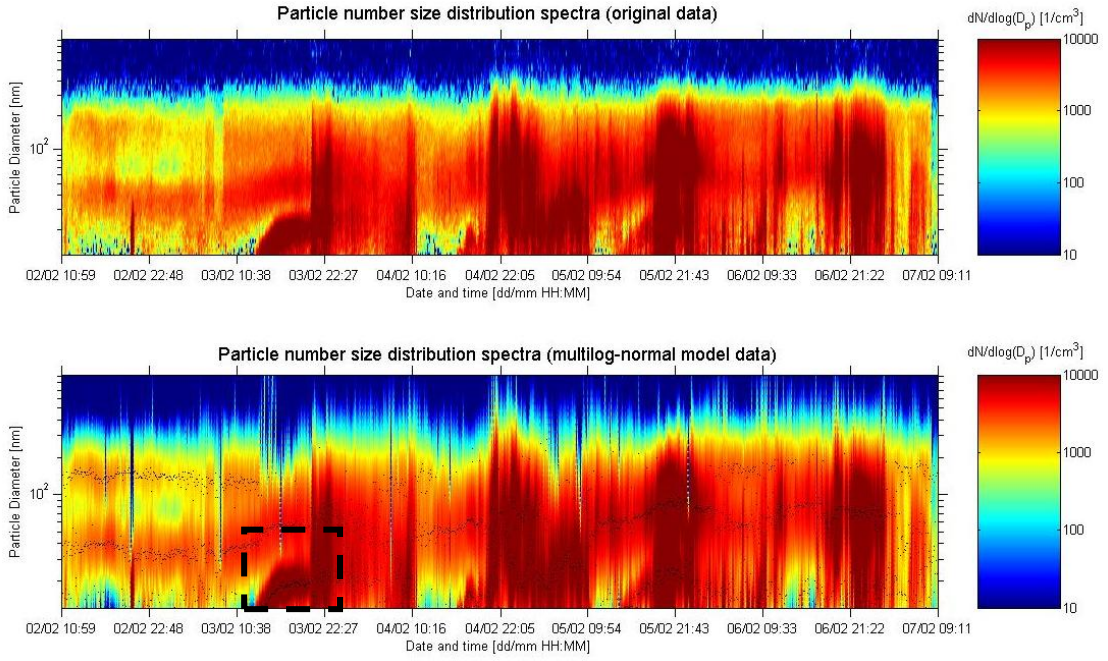
Εικόνα 126 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 13-19/05/2010.

Φαινόμενα πυρηνοποίησης καταγράφηκαν επίσης την περίοδο από 18 μέχρι 24 Ιουνίου 2010. Πιο συγκεκριμένα, φαινόμενο ξεκίνησε το βράδυ της 18ης και ολοκληρώθηκε το μεσημέρι της επόμενης μέρας, με συνολική διάρκεια 16,5 ώρες (10:30 μ.μ. 18/06 – 15:00 μ.μ. 19/06), ενώ ένα δεύτερο ξεκίνησε το μεσημέρι της 23ης του μήνα και τελείωσε το βράδυ της επόμενης μέρας (16:00 μ.μ. 23/06 – 22:00 μ.μ. 24/06). Για το 1ο από αυτά τα φαινόμενα, η τιμή υποβάθρου για την συγκέντρωση του πλήθους των αιωρούμενων σωματιδίων ήταν 7000 σωμ./cm^3, η μέγιστη τιμή συγκέντρωσης κατά το φαινόμενο πλησίασε τα 20000 σωμ./cm^3, με τους πυρήνες να ξεπερνούν το 77 %. Οι ρυθμοί GR και J βρέθηκαν 2,16 nm h^{-1} και 0,49 cm^{-3} s^{-1}, αντίστοιχα. Στο 2ο φαινόμενο οι αντίστοιχες παράμετροι έλαβαν τις εξής τιμές: τιμή υποβάθρου 2000 σωμ./cm^3, μέγιστη τιμή 12100 σωμ./cm^3, πυρήνες 60 %, GR 1,58 nm h^{-1} και J 0,22 cm^{-3} s^{-1}.

Ενδιαφέρουσα περίπτωση αποτελεί εκείνη της 19ης Ιανουαρίου 2010, καθώς πρόκειται για ένα φαινόμενο που λαμβάνει χώρα χειμερινή περίοδο. Το φαινόμενο ξεκινά το

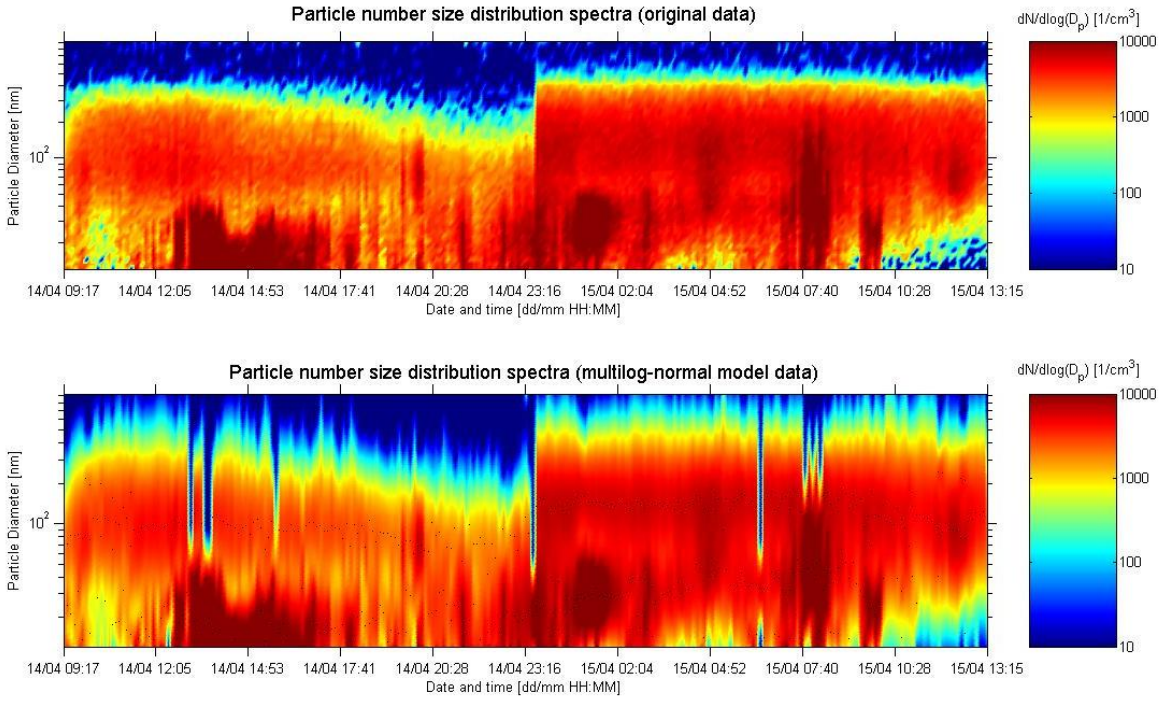
απόγευμα της 19ης και ολοκληρώνεται το απόγευμα της επόμενης μέρας, με συνολική διάρκεια που φθάνει τις 29 ώρες περίπου (15:00 μ.μ. 19/01 – 20:00 μ.μ. 20/01). Είναι χαρακτηριστική η αργή διαδικασία μεγέθυνσης που παρατηρείται στο φαινόμενο γεγονός που συσχετίζεται με την έλλειψη ατμοσφαιρικών χημικών ειδών που θα βοηθούσαν στην γρηγορότερη εξέλιξη του φαινομένου. Τα στατιστικά στοιχεία του φαινομένου: τιμή υποβάθρου 2500 σωμ./cm^3, μέγιστη τιμή 23750 σωμ./cm^3, πυρήνες 88 %, GR 4,02 nm h^{-1} και J 1,83 cm^{-3} s^{-1}.

Την περίοδο 3 με 5 Φεβρουαρίου 2010, επίσης παρατηρούνται τάσεις πυρηνοποίησης που όμως οι περισσότερες από αυτές μένουν ανολοκλήρωτες. Οι περισσότερες από αυτές εντοπίζονται στο διάστημα 4 και 5 του μήνα. Ενδεχομένως ωστόσο, οι αυξήσεις αυτές στο πλήθος των πυρήνων και των σωματιδίων Aitken, να συνδέονται και με τοπικές εκπομπές από καυστήρες κεντρικής θέρμανσης και τζάκια, καθώς πρόκειται για μία περίοδο με αρκετό κρύο και τη θερμοκρασία να πέφτει στην περιοχή μέχρι τους 3,8 °C τη νύχτα. Η μοναδική περίπτωση ολοκληρωμένου φαινομένου είναι αυτή της 3ης Φεβρουαρίου (Εικόνα 127), φαινόμενο που ξεκινά στις 12 το μεσημέρι και ολοκληρώνεται στις 22:30 μ.μ., με στοιχεία: τιμή υποβάθρου 2600 σωμ./cm^3, max τιμή 41650 σωμ./cm^3, πυρήνες 75 %, GR 2,81 nm h^{-1} και J 1,33 cm^{-3} s^{-1}.



Εικόνα 127 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 02-07/02/2010.

Άλλο αξιοσημείωτο γεγονός πυρηνοποίησης της περιόδου είναι αυτό της 4ης Ιουνίου 2010 (διάρκεια 7 ωρών με εκκίνηση στις 16:00 μ.μ., τιμή υποβάθρου 3000 σωμ./cm^3, μέγιστη τιμή 14300 σωμ./cm^3, πυρήνες 38 %, GR 6,98 nm h^{-1} και J 1,14 cm^{-3} s^{-1}). Επιπλέον, να αναφερθεί ότι εμφανίζονται περιπτώσεις που το μεγάλο πλήθος των μετρούμενων πυρήνων και το μεγάλο χρονικό εύρος της εμφάνισης τους, δε μπορεί να συνδεθεί με φαινόμενα μεταφοράς ή τοπικής παραγωγής. Ένα τέτοιο συμβάν καταγράφηκε στις 14 και 15 Απριλίου 2010. Ειδικά στην περίπτωση της 14ης Απριλίου, όπως φαίνεται και στο επόμενο γράφημα (Εικόνα 128), το ποσοστό των πυρήνων, αλλά και το απόλυτο πλήθος τους, εκτινάχθηκε σε υψηλά νούμερα. Η συγκέντρωση πλήθους ξεπέρασε τα 29000 counts/cm^3, ενώ καθ' όλη τη διάρκεια του μεσημεριού οι τιμές κατέγραψαν τιμές πάνω από 10000 counts/cm^3. Η μέση τιμή του ποσοστού των πυρήνων για το διάστημα αυτό ήταν 58 %, ενώ η μέγιστη τιμή ξεπέρασε το 82 %. Η εμφανιζόμενη κατανομή είναι δικόρυφη με μέγιστα στα 12 και 76 nm. Δεν αποκλείεται επομένως, οι συνθήκες να ευνόησαν την παραγωγή νέων σωματιδίων την ημέρα εκείνη, αλλά τα νέα σωματίδια να μην κατάφεραν να μεγεθυνθούν πάνω από τα 45 nm, κατά τα πρότυπα ενός κλασικού φαινομένου πυρηνοποίησης. Η κατάληξη των παραγόμενων σωματιδίων, είναι σταδιακά να συσσωματωθούν σχηματίζοντας, με μία αργή διαδικασία 36 ωρών, σωματίδια διαμέτρου περίπου 40 nm.



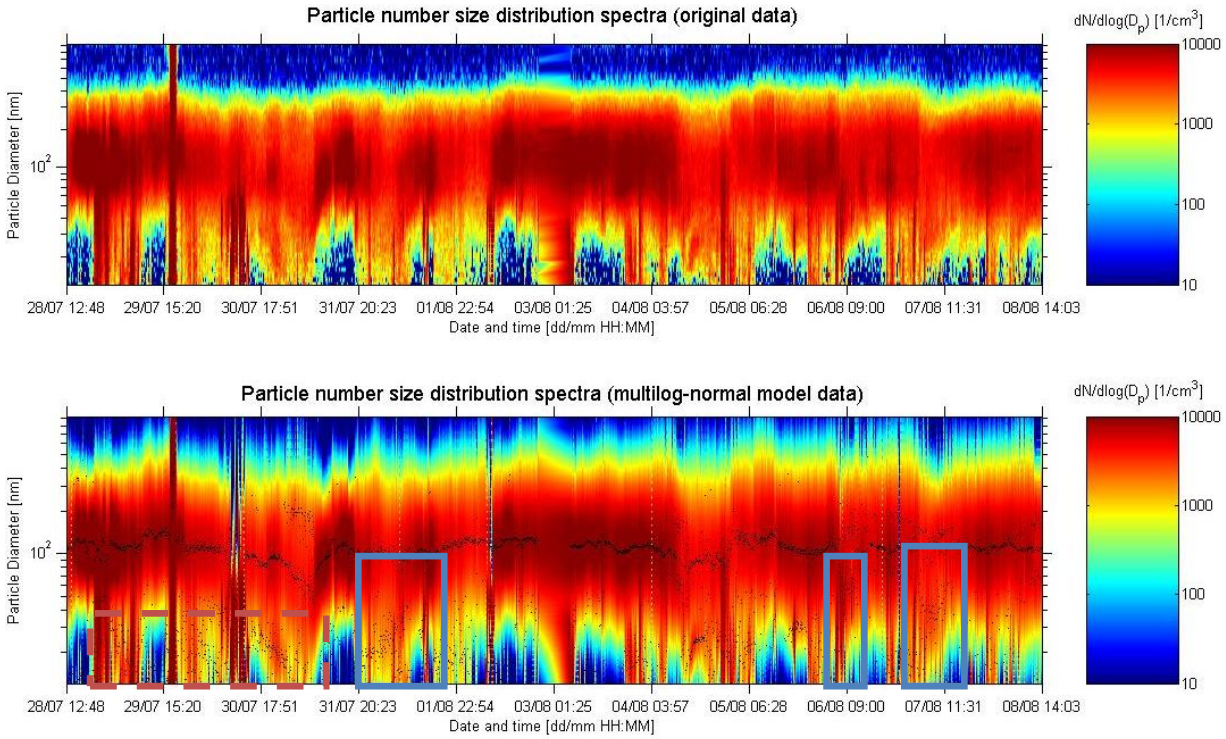
Εικόνα 128 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 14-15/04/2010.

Φαινόμενα πυρηνοποίησης παρατηρήθηκαν και κατά την περίοδο των μετρήσεων του 2011. Τα σημαντικότερα είναι αυτά στις 31 Ιουλίου-1 Αυγούστου, 6 και 7 Αυγούστου 2011, με τη χαρακτηριστική εμφάνιση ενός ζεύγους φαινομένων στη διάρκεια ενός διημέρου να παρουσιάζεται και εδώ (Εικόνα 129). Συγκεκριμένα, το 1^{ο} φαινόμενο, διάρκειας 13,5 ωρών (20:30 μ.μ. 31/07 – 10:00 π.μ. 01/08) παρουσίασε συγκέντρωση υποβάθρου 5400 σωμ./cm^3, μέγιστη συγκέντρωση 38.900 σωμ./cm^3, 64 % ποσοστό πυρήνων, GR 2,19 nm h^{-1} και J 0,83 cm^{-3} s^{-1}. Το 2^{ο} φαινόμενο αντίστοιχα, διάρκειας 3 ωρών (6:00 – 9:00 π.μ. 06/08) εμφάνισε συγκέντρωση υποβάθρου 6500, μέγιστη συγκέντρωση 35.250 counts/cm^3, 37 % ποσοστό πυρήνων, GR 10,82 nm h^{-1} και J 3,51 cm^{-3} s^{-1}. Τέλος, το 3^{ο} φαινόμενο, διάρκειας 6 ωρών (4:30 – 10:30 π.μ. 07/08) εμφάνισε τιμές συγκέντρωσης υποβάθρου 4500 σωμ./cm^3, μέγιστη συγκέντρωση 6500 σωμ./cm^3, 45 % ποσοστό πυρήνων, GR 4,11 nm h^{-1} και J 0,08 cm^{-3} s^{-1}.

Βλέπουμε, ότι τα εν λόγω φαινόμενα εξελίχθηκαν σχεδόν αποκλειστικά, νυκτερινές ώρες. Ανάλογα νυκτερινά φαινόμενα, έχουν παρατηρηθεί και αλλού, ένδειξη ότι η ηλιακή ενέργεια δεν αποτελεί απαραίτητη συνθήκη για την έκρηξη ή/και ολοκλήρωση του φαινομένου. Ωστόσο συμπερασματικά θα πρέπει να επισημανθεί το εξής. Καθώς, φαινόμενα πυρηνοποίησης φαίνεται να εξελίσσονται με ή χωρίς την παρουσία φωτός, ή να προχωρούν εν μέρει ώρες της ημέρας και εν μέρει νυκτερινές ώρες, συνάγεται το συμπέρασμα ότι δε πρέπει να είναι ένας αποκλειστικός και συγκεκριμένος ο μηχανισμός που δημιουργεί όλα αυτά τα φαινόμενα πυρηνοποίησης. Με άλλα λόγια, οι παράγοντες που δρουν και συμβάλλουν στην εμφάνιση του φαινομένου παραγωγής νέων σωματιδίων φαίνεται να είναι πολλοί, συμπεριλαμβανομένων των πρόδρομων χημικών ειδών στην ατμόσφαιρα, της αρχικής συγκέντρωσης του κάθε ενός, τις ατμοσφαιρικές συνθήκες θερμοκρασίας, σχετικής υγρασίας, ταχύτητας και διεύθυνσης του ανέμου, της παρουσίας ή μη ηλιακού φωτός, του εμπλουτισμού της ατμόσφαιρας σε σωματιδιακό φορτίο, τα χαρακτηριστικά αυτού (κατανομή μάζας και πλήθους, ενεργότητα, ηλεκτρικό φορτίο, χρόνος αιώρησης κτλ.), κάποια από τα οποία ίσως λειτουργούν ανασταλτικά στην εξέλιξη του μηχανισμού κοκ. Επίσης είναι πολύ σημαντικό να τονιστεί ότι, παρά το γεγονός ότι φαινόμενα πυρηνοποίησης έχουν καταγραφεί σε όλη την έκταση του πλανήτη, εν τούτοις σε κάθε μια θέση που εξετάζουμε την εμφάνιση του φαινομένου, υπεισέρχονται παράγοντες, που σχετίζονται

με τοπικές ιδιαιτερότητες, που έχουν να κάνουν δηλαδή με το υψόμετρο της εξεταζόμενης θέσης από την επιφάνεια της θάλασσας, καθώς και την σχετική θέση του σημείου ως προς αστικά κέντρα, δασικές ή θαλάσσιες εκτάσεις κτλ.

Επίσης παρατηρούμε ότι το τριήμερο 28 με 30 Ιουλίου, κύματα πυρήνων κάνουν ξαφνικά την εμφάνισή τους στην περιοχή, ενώ το ίδιο γρήγορα εξαφανίζονται, ενδεικτικό της προέλευσής τους. Αυτά προέρχονται είτε από τοπικές πηγές, όπως θα μπορούσε πιθανόν να είναι ένα χωματουργικό μηχάνημα ή μία πρέσα του μπετόν που βρίσκεται σε λειτουργία εντός της Πολυτεχνειούπολης, είτε μεταφέρονται από γειτονικές αστικές περιοχές με την κίνηση των αερίων μαζών.



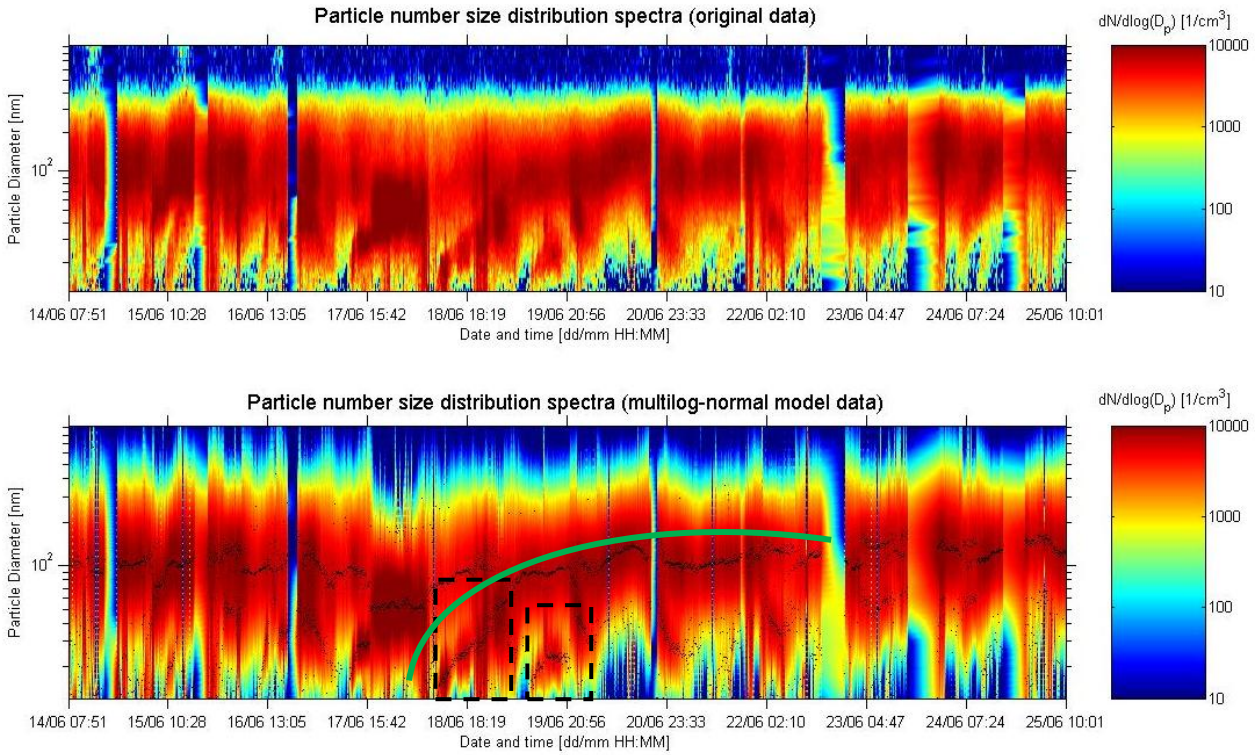
Εικόνα 129 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 28/07-08/08/2011.

Αρκετά φαινόμενα πυρηνοποίησης παρατηρήθηκαν τον Ιούνιο του 2011. Στις 6 του μήνα, καταγράφηκε φαινόμενο διάρκειας 8,5 ωρών (5:30 π.μ. – 14:00 μ.μ.), με τιμή υποβάθρου 6300 σωμ./cm^3, μέγιστη τιμή 26100, ποσοστό πυρήνων 64 % και ρυθμούς GR και J με τιμές 30,91 nm h^{-1} και 6,98 cm^{-3} s^{-1}, αντίστοιχα. Επιπλέον, στις 14 Ιούνη, έλαβε χώρα φαινόμενο με διάρκεια 10 ωρών (5:00 π.μ. – 15:00 μ.μ.), με τιμή

υποβάθρου 4900 σωμ./cm^3, μέγιστη τιμή 15200, ποσοστό πυρήνων 39 % και ρυθμούς GR και J με τιμές 18,03 nm h^{-1} και 2,11 cm^{-3} s^{-1}, αντίστοιχα.

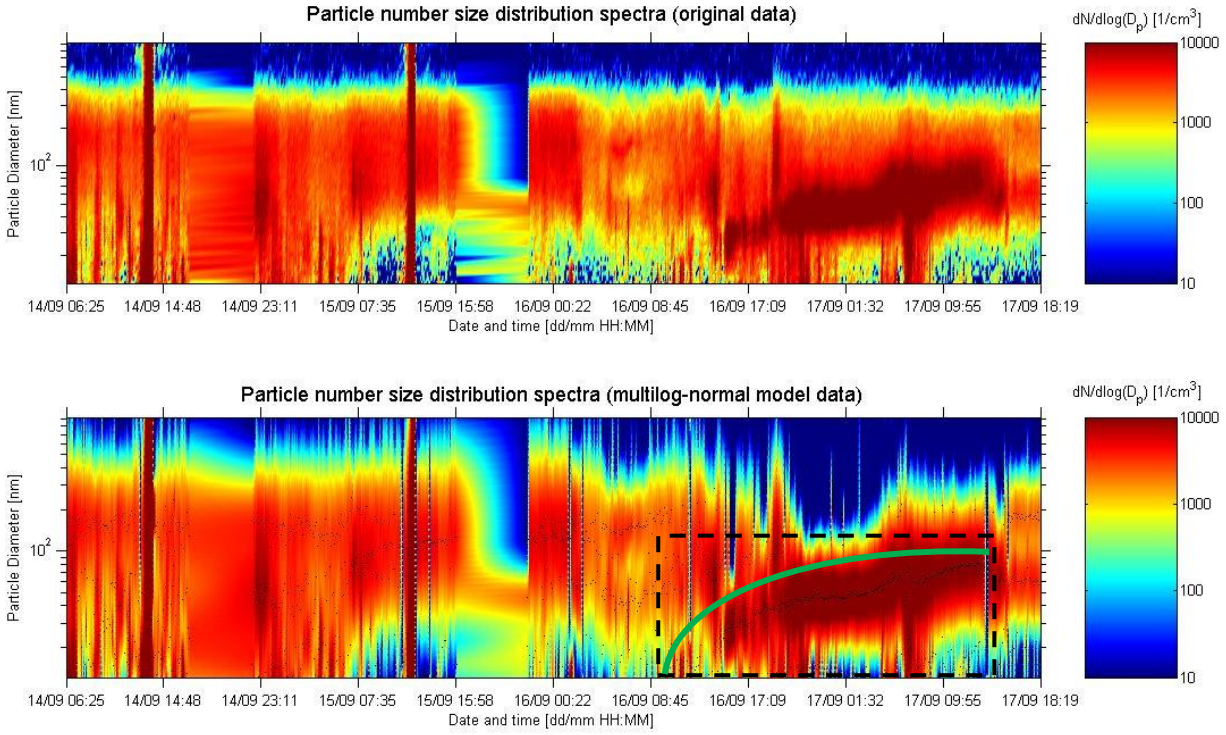
Άλλο φαινόμενο που έγινε την ίδια περίοδο είναι εκείνο της 20ης και 21ης Ιουνίου 2011. Ξεκίνησε στις 17:00 μ.μ. της πρώτης μέρας και ολοκληρώθηκε περίπου στις 4 τα ξημερώματα της 27ης Ιουνίου. Τα στοιχεία του φαινομένου είναι: συγκέντρωση υποβάθρου 4200 σωμ./cm^3, μέγιστη συγκέντρωση 11400 σωμ./cm^3, 42,5 % ποσοστό πυρήνων, GR 2,64 nm h^{-1} και J 0,21 cm^{-3} s^{-1}. Πρόσθετα αξιοσημείωτα φαινόμενα είναι (α) στις 27 Ιουνίου (9:00 π.μ. – 13:00 μ.μ.) με συγκέντρωση υποβάθρου 7200 σωμ./cm^3, μέγιστη συγκέντρωση 16600 σωμ./cm^3, 45 % ποσοστό πυρήνων, GR 8,01 nm h^{-1} και J 1,00 cm^{-3} s^{-1} και (β) στις 1 και 2 Ιουλίου 2011 (21:00 μ.μ. – 21:00 μ.μ. της επόμενης μέρας) συγκέντρωση υποβάθρου 4500 σωμ./cm^3, μέγιστη συγκέντρωση 39000 σωμ./cm^3, 64 % ποσοστό πυρήνων, GR 9,41 nm h^{-1} και J 3,70 cm^{-3} s^{-1}.

Την περίοδο 14 με 25 Ιουνίου 2012 εμφανίζονται έντονες τάσεις σχηματισμού νέων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα της περιοχής. Ολοκληρωμένα φαινόμενα εντοπίζονται στις 18 και 19 του μήνα (Εικόνα 130). Το πρώτο εξ αυτών λαμβάνει χώρα για διάρκεια 9 ωρών (10:00 π.μ. – 19:00 μ.μ.), ενώ το δεύτερο διαρκεί περί τις 8 ώρες (12 μεσημέρι – 20:00 μ.μ.). Τα στοιχεία του πρώτου φαινομένου: τιμή υποβάθρου 3600 σωμ./cm^3, μέγιστη τιμή 7400 σωμ./cm^3, πυρήνες 57 %, GR 9,01 nm h^{-1} και J 0,76 cm^{-3} s^{-1}, ενώ του δεύτερου: τιμή υποβάθρου 5000 σωμ./cm^3, μέγιστη τιμή 7200 σωμ./cm^3, πυρήνες 23 %, GR 7,46 nm h^{-1} και J 0,61 cm^{-3} s^{-1}. Η μικρή σχετικά αύξηση κατά τη διάρκεια του 2ου φαινομένου αιτιολογείται από το γεγονός ότι λίγο πριν ξεσπάσει αυτό, είχε μόλις ολοκληρωθεί το 1ο φαινόμενο, με αποτέλεσμα την υψηλή τιμή της συγκέντρωσης του πλήθους των αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή. Για τον ίδιο λόγο θα μπορούσαν να θεωρηθούν συνολικά ως ένα τα δύο προαναφερθέντα φαινόμενα (πράσινη καμπύλη γραμμή στην Εικόνα 130).



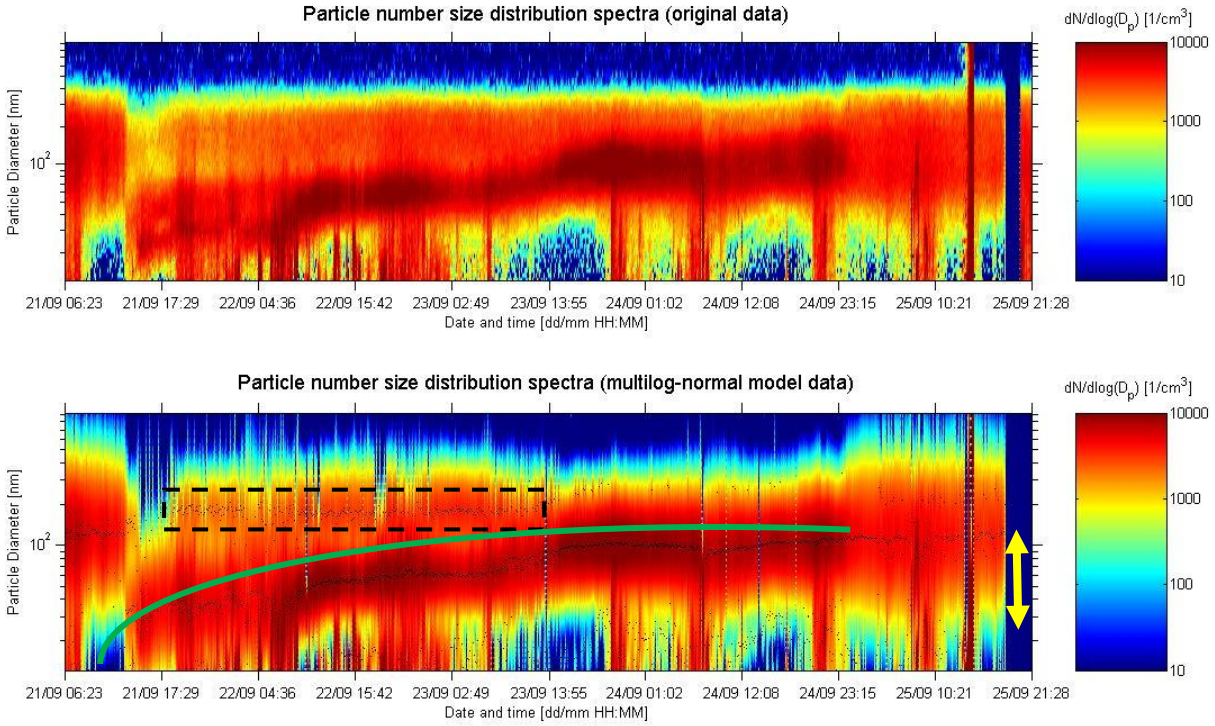
Εικόνα 130 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 14-25/06/2012.

Ανάλογο με το προηγούμενο, μπορεί να θεωρηθεί και το επόμενο φαινόμενο. Πρόκειται για την πυρηνοποίηση και συνακόλουθη μεγέθυνση των πυρήνων, που συνέβη στις 16-17/09/2012, όπως αυτή απεικονίζεται στο επόμενο γράφημα κατανομής πλήθους σωματιδίων (Εικόνα 131). Το φαινόμενο διαρκεί περίπου 18 ώρες (14:00 μ.μ. 16/09 – 8:00 π.μ. 17/09), με τιμή υποβάθρου 4000 σωμ./cm^3, μέγιστη τιμή άνω των 15500 σωμ./cm^3, ποσοστό πυρήνες 40 % και ρυθμούς GR = 3,18 nm h^{-1} και J = 0,17 cm^{-3} s^{-1}.



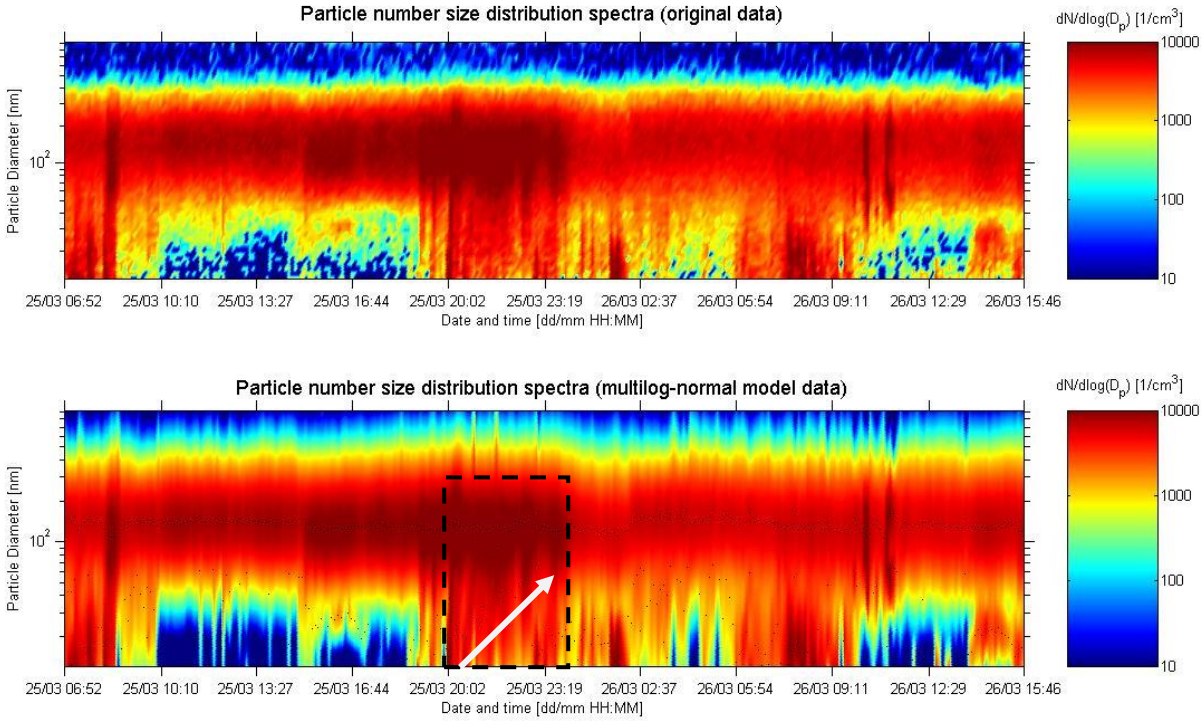
Εικόνα 131 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 14-17/09/2012.

Έπειτα από λίγες μέρες και συγκεκριμένα στο χρονικό διάστημα 21-25 Σεπτεμβρίου 2012 εκτυλίσσεται στην περιοχή Ακρωτηρίου ένα ακόμα, ανάλογο με τα προηγούμενα, φαινόμενο, όπως φαίνεται στην Εικόνα 132. Παρατηρούμε την αργή, σταδιακή αύξηση των σωματιδίων με διάμετρο 20 nm στα 100 nm, σε ένα διάστημα 4 ημερών (κίτρινο βέλος). Παράλληλα, για την επίτευξη της αύξησης αυτής, η διαδικασία εμπλουτίζονταν από νέες ποσότητες πυρήνων. Για τις ποσότητες αυτές δεν είναι ξεκάθαρο ποια είναι η πηγή προέλευσης τους. Ωστόσο είναι φανερό ότι με την εκπομπή τους στην ατμόσφαιρα αυτά συνενώνονταν με τα προϋπάρχοντα σωματίδια, δημιουργώντας μεγαλύτερα. Παρατηρούμε την εξαφάνιση του μεγαλύτερου GMD, κοντά στα 200 nm, όταν τα μεγεθυνόμενα σωματίδια φθάνουν τις 48 ώρες διάρκεια φαινομένου και τα 70 nm διάμετρο.

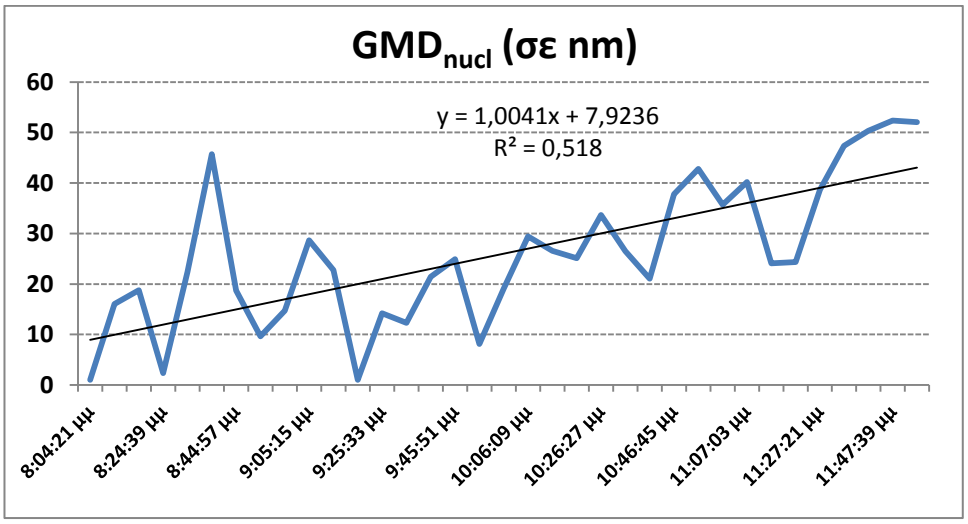


Εικόνα 132 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 21-25/09/2012.

Στις 25 Μαρτίου 2012, μεταξύ 20:00 και 24:00 μ.μ., καταγράφηκε φαινόμενο όπου το πλήθος των πυρήνων αρχικά έφθασε σε υψηλά επίπεδα (της τάξης των 16800, από 5000 σωμ./cm^3) (Εικόνα 133). Επειδή δεν ήταν ξεκάθαρο εάν επρόκειτο για φαινόμενο πυρηνοποίησης ή μεταφορά, πραγματοποιήθηκε έλεγχος της μεταβολής της μέσης γεωμετρικής διαμέτρου των πυρήνων. Η τάση μεταβολής της διαμέτρου έδειξε ότι πρόκειται για καλή προσέγγιση γραμμικής αύξησης, για το χρονικό διάστημα των 4 αυτών ωρών (Εικόνα 134). Ως εκ τούτου θεωρήθηκε ότι πρόκειται για φαινόμενο πυρηνοποίησης, για το οποίο στη συνέχεια υπολογίστηκαν οι ρυθμοί σχηματισμού και μεγέθυνσης που βρέθηκαν ίσοι με 7,07 cm^{-3} s^{-1} και 72,12 nm h^{-1}, αντίστοιχα.



Εικόνα 133 Φάσμα κατανομής αριθμού σωματιδίων (dN / dlogD_p) για την περίοδο 25-26/03/2012.



Εικόνα 134 Η τάση μεταβολής της διαμέτρου GMD για το εξεταζόμενο χρονικό διάστημα των 4 ωρών της 25ης Μαρτίου 2012.

8.4 Συγκεντρωτικά στοιχεία για τα καταγεγραμμένα φαινόμενα πυρηνοποίησης στην περιοχή Ακρωτηρίου την περίοδο 2009-2014

Συνολικά στην περιοχή του Ακρωτηρίου στο χρονικό διάστημα των 550 ημερών που έλαβαν χώρα μετρήσεις με την διάταξη CPC-DMA, καταγράφηκαν 64 σημαντικά φαινόμενα πυρηνοποίησης. Κατά μέσο όρο δηλαδή ανά 8 ημέρες κατεγράφη 1 ημέρα με φαινόμενο πυρηνοποίησης. Η μέση διάρκεια αυτών των φαινομένων ήταν 10 ώρες, με το μικρότερο από αυτά να διαρκεί 1,5 h και το μεγαλύτερο να έχει διάρκεια 30 ώρες. Ο ρυθμός μεγέθυνσης GR κυμάνθηκε από 1,58 έως 126,84 nm h^{-1} (μέση τιμή 12,6 nm h^{-1}) και ο ρυθμός σχηματισμού J από 0,05 έως 10,19 cm^{-3} s^{-1} (μέση τιμή 1,4 cm^{-3} s^{-1}).

Σε σύνολο 64 φαινομένων πυρηνοποίησης, τα 47 από αυτά εξελίχθηκαν την ημέρα ή και κατά τη διάρκεια έστω λίγων ωρών της ημέρας, ενώ τα 17 από αυτά διήρκησαν ολόκληρη μία νύχτα, αν όχι περισσότερο χρόνο. Εξάλλου, χωρίζοντας το 24-ωρο σε 4 τομείς, πρωί (06:00-12:00), μεσημέρι (12:00-18:00), απόγευμα (18:00-24:00) και βράδυ (24:00-06:00) επιδιώξαμε μία στατιστική ανάλυση εμφάνισης του κάθε τομέα στην εξέλιξη αυτών των φαινομένων πυρηνοποίησης. Η κατανομή που εξήχθη είναι αποκαλυπτική ότι δεν υπάρχει κάποια ιδιαίτερη προτίμηση εμφάνισης των φαινομένων σε συγκεκριμένες ώρες του 24-ώρου. Όσο κι αν αυτή η ανάλυση εμπεριέχει στοιχεία σχετικότητας και σφάλματος, καταδεικνύει κατά πόσο ένα φαινόμενο εξελίσσεται μια συγκεκριμένη περίοδο της ημέρας. Πιο αναλυτικά, βρέθηκε ότι στα φαινόμενα πυρηνοποίησης συμμετέχουν οι πρωινές ώρες κατά 28 %, οι μεσημεριανές κατά 27 %, οι απογευματινές κατά 21 % και τέλος, οι βραδυνές ώρες κατά 24 %.

Ακολουθεί συνοπτικά, σε πινακοποιημένη μορφή, η παρουσίαση του συνόλου των κύριων φαινομένων πυρηνοποίησης που καταγράφηκαν στον Ερευνητικό Σταθμό Ακρωτηρίου, για τις 550 ημέρες μετρήσεων, που έλαβαν χώρα την περίοδο 2009 - 2014.

Πίνακας 41 Τα σημαντικότερα φαινόμενα πυρηνοποίησης, όπως αυτά καταγράφηκαν στον σταθμό Ακρωτηρίου, την περίοδο 2009 - 2014.

Ημερομηνία	**Διάρκεια (h)**	**Ώρες εμφάνισης**	**GR (nm h^{-1})**	**J (cm^{-3} s^{-1})**
2009				
8 Ιουλίου	2	πρωί	54,09	2,30
9 Ιουλίου	4	πρωί	5,85	0,35
20 Ιουλίου	5	πρωί	9,83	1,39
21 Οκτωβρίου	3	πρωί	10,82	0,65
22 Οκτωβρίου	7	πρωί	12,02	1,99
2010				
19 Ιανουαρίου	29	μεσημέρι έως επόμενο βράδυ	4,02	1,83
3 Φεβρουαρίου	10,5	μεσημέρι έως βράδυ	2,81	1,33
5 Απριλίου	7,5	μεσημέρι έως βράδυ	4,70	0,05
6 Απριλίου	17	απόγευμα έως επόμενο πρωί	1,83	0,12
7 Απριλίου	7	μεσημέρι έως βράδυ	14,42	0,87
7 Απριλίου	13	βράδυ έως επόμενο πρωί	6,76	1,08
9 Απριλίου	8	μεσημέρι έως βράδυ	3,28	0,42
10 Απριλίου	9	μεσημέρι έως βράδυ	3,93	1,04
11 Απριλίου	8	μεσημέρι έως βράδυ	5,55	0,79
28 Απριλίου	16,5	μεσημέρι έως επόμενο πρωί	3,38	0,41
29 Απριλίου	20,5	μεσημέρι έως επόμενο πρωί	2,14	0,18
1 Μαΐου	11,5	πρωί έως βράδυ	2,19	0,28
26 Μαΐου	6,5	πρωί έως μεσημέρι	6,36	3,01
27 Μαΐου	8	βράδυ έως επόμενο πρωί	10,30	4,38
3 Μαΐου	10,5	απόγευμα έως επόμενο πρωί	4,08	0,48
5 Μαΐου	10	πρωί έως μεσημέρι	2,70	0,53
6 Μαΐου	7	πρωί	3,61	1,05
8 Μαΐου	3	βράδυ	36,06	3,98

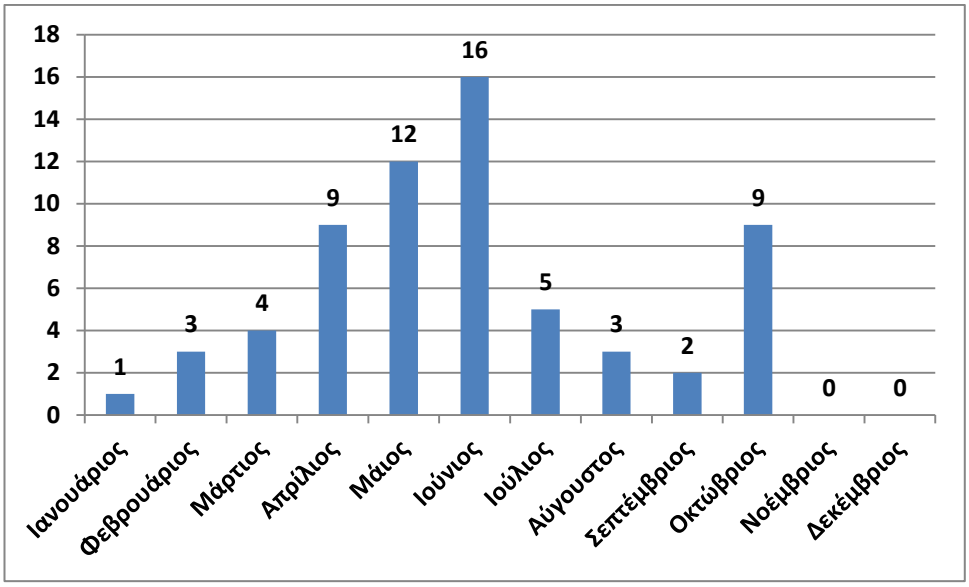
14 Μαΐου	6	πρωί έως μεσημέρι	7,21	1,46
4 Ιουνίου	7	μεσημέρι έως βράδυ	6,98	1,14
18 Ιουνίου	16,5	βράδυ έως επόμενο μεσημέρι	2,16	0,49
23 Ιουνίου	30	απόγευμα έως επόμενο βράδυ	1,58	0,22
2011				
6 Ιουνίου	8,5	πρωί έως μεσημέρι	30,91	6,98
14 Ιουνίου	10	πρωί έως μεσημέρι	18,03	2,11
20 Ιουνίου	11	απόγευμα έως επόμενο πρωί	2,64	0,21
27 Ιουνίου	4	πρωί έως μεσημέρι	8,01	1,00
1 Ιουλίου	24	βράδυ έως επόμενο βράδυ	9,41	3,70
31 Ιουλίου	13,5	βράδυ έως επόμενο πρωί	2,19	0,83
6 Αυγούστου	3	πρωί	10,82	3,51
7 Αυγούστου	6	πρωί	4,11	0,08
2012				
25 Μαρτίου	4	βράδυ	72,12	7,07
18 Ιουνίου	9	πρωί έως βράδυ	9,01	0,76
19 Ιουνίου	8	μεσημέρι έως απόγευμα	7,46	0,61
16 Σεπτεμβρίου	18	μεσημέρι έως επόμενο πρωί	3,18	0,17
2013				
30 Σεπτεμβρίου	4	μεσημέρι	52,35	6,79
5 Οκτωβρίου	6	απόγευμα έως βράδυ	5,48	0,95
6 Οκτωβρίου	10,5	πρωί έως βράδυ	3,62	0,50
15 Οκτωβρίου	9	πρωί έως μεσημέρι	8,12	1,10
18 Οκτωβρίου	4	μεσημέρι	78,50	0,29

20 Οκτωβρίου	25	πρωί έως επόμενο πρωί	2,62	0,42
25 Οκτωβρίου	4	βράδυ	9,34	1,62
2014				
12 Φεβρουαρίου	12	πρωί έως βράδυ	2,43	0,30
15 Φεβρουαρίου	13,5	πρωί έως βράδυ	2,36	0,38
20 Μαρτίου	13	πρωί έως βράδυ	4,36	0,29
21 Μαρτίου	13	πρωί έως βράδυ	3,65	0,27
30 Μαρτίου	14	μεσημέρι έως βράδυ	2,79	0,36
2 Μαΐου	3	μεσημέρι	14,72	2,41
3 Μαΐου	4,5	μεσημέρι	7,03	0,68
8 Μαΐου	12	πρωί έως βράδυ	3,41	1,38
9 Μαΐου	14	πρωί έως βράδυ	2,55	0,22
6 Ιουνίου	11	πρωί έως απόγευμα	4,32	0,12
8 Ιουνίου	4	πρωί έως μεσημέρι	16,25	10,19
12 Ιουνίου	7	πρωί έως μεσημέρι	5,89	0,32
13 Ιουνίου	16	πρωί έως βράδυ	2,48	0,28
21 Ιουνίου	8,5	πρωί έως απόγευμα	126,84	0,79
29 Ιουνίου	4,5	πρωί έως μεσημέρι	5,42	0,89
30 Ιουνίου	13,5	πρωί έως βράδυ	2,62	0,26
3 Ιουλίου	4,5	απόγευμα	14,28	0,05
20 Αυγούστου	1,5	πρωί	20,48	2,78

Στον Πίνακα 41 παρατηρούμε ότι υπάρχει μια μικρή προτίμηση στις πρωινές και μεσημεριανές ώρες. Ωστόσο είναι σημαντικό να σημειωθεί, βλέποντας κανείς τον παραπάνω πίνακα, ότι ένα φαινόμενο πυρηνοποίησης λίγο εξαρτάται από την ώρα της ημέρας, ως συνάρτηση της παρουσίας ηλιακού φωτός (Kulmala κ.ά., 2010). Ενδεχομένως η μικρή αυτή υπεροχή των πρωινών και μεσημεριανών ωρών να σχετίζεται με ανθρωπογενείς εκπομπές τις ώρες αυτές, που συστατικά χημικά είδη αυτών, συμμετέχουν ενεργά στο φαινόμενο της πυρηνοποίησης, όπως π.χ. θεϊκό οξύ, αμμωνία, οργανικά είδη κτλ.

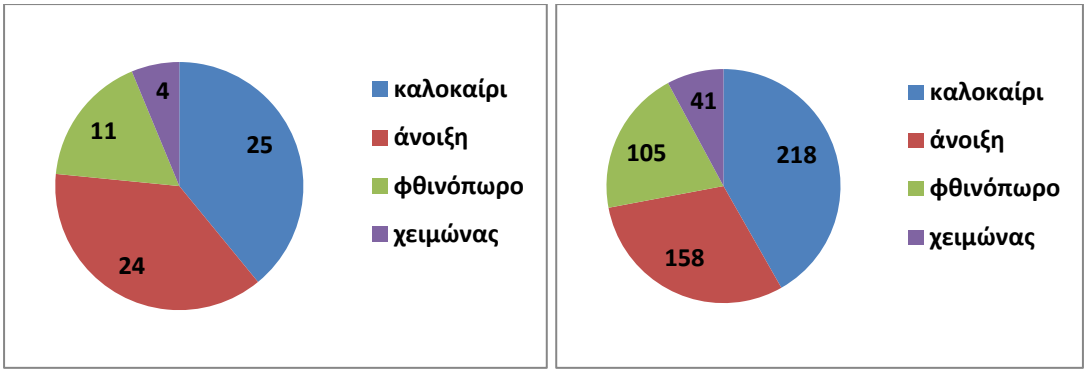
Στην Εικόνα 135 εμφανίζεται ο απόλυτος αριθμός των φαινομένων πυρηνοποίησης ανά μήνα του έτους. Παρατηρείται μια υπεροχή των μηνών Μαΐου και Ιουνίου με 12

και 16 φαινόμενα αντίστοιχα, ενώ ακολουθούν σε συχνότητα εμφάνισης τα φαινόμενα τους μήνες Απρίλιο και Οκτώβριο, από 9 τον κάθε μήνα. Ελάχιστα φαινόμενα καταγράφηκαν τους χειμερινούς μήνες.



Εικόνα 135 Πλήθος φαινομένων πυρηνοποίησης ανά μήνα του έτους για την περίοδο 2009 – 2014.

Η μικρή υπεροχή της εποχής της άνοιξης στην εμφάνιση φαινομένων πυρηνοποίησης, εξάγεται από την σχετική αναλογία των φαινομένων, σε σχέση με τις ημέρες μετρήσεων την κάθε εποχή. Μέτρο στη σύγκριση αυτή αποτέλεσε ο γενικός μέσος όρος εμφάνισης φαινομένου πυρηνοποίησης, που βρέθηκε από το πηλίκο του ολικού αριθμού φαινομένων προς τον ολικό αριθμό ημερών μετρήσεων (64/550 = 0,12 ή 12 %). Συγκεκριμένα, την άνοιξη έγιναν μετρήσεις για 158 ημέρες και εμφανίστηκαν 24 φαινόμενα (ποσοστό εμφάνισης 15,2 %), την περίοδο του καλοκαιριού έγιναν μετρήσεις για 218 ημέρες και καταγράφηκαν συνολικά 25 φαινόμενα (ποσοστό 11,5 %), το φθινόπωρο σε σύνολο 105 ημερών μετρήσεων εμφανίστηκαν 11 φαινόμενα (10,5 %) και τέλος, την περίοδο του χειμώνα για μόλις 41 ημέρες μετρήσεων έκαναν την εμφάνισή τους 4 φαινόμενα πυρηνοποίησης (ποσοστό 9,8 %) (Εικόνα 136). Παρατηρούμε ότι η μοναδική εποχή του έτους κατά την οποία το πλήθος των φαινομένων πυρηνοποίησης υπερβαίνει τον γενικό ετήσιο μέσο όρο εμφάνισής τους στην περιοχή του Ακρωτηρίου, είναι ο μέσος όρος της περιόδου της άνοιξης.



(α) **(β)**

Εικόνα 136 Πλήθος ανά εποχή του έτους (α) φαινομένων πυρηνοποίησης και (β) ημερών μετρήσεων στην περιοχή Ακρωτηρίου, για το σύνολο της περιόδου 2009-2014.

Είναι ωστόσο εξίσου σημαντικό, να τονιστεί ότι με σημαντικό και σχεδόν ισάξιο ποσοστό κάνουν την εμφάνισή τους φαινόμενα πυρηνοποίησης καθ' όλη τη διάρκεια του έτους (Εικόνα 136). Ως εκ τούτου, συμπερασματικά διαπιστώνουμε ότι, η εκδήλωση ενός φαινομένου πυρηνοποίησης, ούτε ημερήσια εξάρτηση μια συγκεκριμένη περίοδο του 24-ώρου έχει, αλλά ούτε και μηνιαία ή εποχιακή εξάρτηση έχει, τέτοια που να εμφανίζεται με ιδιαίτερη συχνότητα συγκεκριμένους μήνες του έτους. Επομένως η περίπτωση να εμφανιστεί φαινόμενο πυρηνοποίησης ακόμα και χειμερινούς μήνες ή νυκτερινές ώρες για παράδειγμα, είναι το ίδιο πιθανό, όπως φάνηκε τόσο από τις μετρήσεις της παρούσας εργασίας, όσο και αλλού (Pikridas κ.ά., 2012).

8.6 Αξιοποίηση δορυφορικών δεδομένων για τον υπολογισμό παραμέτρων πυρηνοποίησης και επαλήθευση πειραματικών μετρήσεων

Παρά τις εντατικές προσπάθειες εκτίμησης των παραμέτρων του φαινομένου της πυρηνοποίησης και της μεταβολής του πλήθους των υπέρλεπτων σωματιδίων με in situ μετρήσεις πεδίου, μοντελοποιήσεις και εργαστηριακές δοκιμές σε θαλάμους προσομοίωσης, τα σημεία προς διερεύνηση είναι ακόμα πολλά. Τόσο ως προς τα χημικά είδη και την αναλογία συγκεντρώσεων με την οποία συμμετέχουν στο φαινόμενο, όσο και τη φύση τους, την χημική τους ενεργότητα και αλληλεπίδραση, καθώς και την επίδραση ενός πλήθους μετεωρολογικών και κλιματικών παραγόντων.

Ένα από τα στοιχεία που έχουν μείνει αναξιοποίητα στην προσπάθεια αυτή, είναι τα δορυφορικά δεδομένα που συλλέγονται καθημερινά από ένα μεγάλο πλήθος δορυφόρων, κυρίως δορυφόρων που ελέγχονται από την Εθνική *Υπηρεσία* Αεροναυτικής και Διαστήματος των ΗΠΑ (NASA) ή άλλες υπηρεσίες διαστήματος άλλων χωρών ή κοινοπραξιών, όπως τον Ευρωπαικό Οργανισμό Διαστήματος (ESA).

Τα δεδομένα αυτά, αν και αναφέρονται συνήθως σε μία μέση ημερήσια τιμή και για ένα πλέγμα επιφάνειας στην καλύτερη περίπτωση της τάξης των 10 x 10 χλμ., αποτελούν πολύτιμη πηγή γνώσης για ένα ευρύ φάσμα ατμοσφαιρικών παραμέτρων όπως είναι η συγκέντρωση των οξειδίων του θείου και του αζώτου, το οπτικό πάχος/βάθος αερολυμάτων (aerosol optical/thickness depth – AOD), η θερμοκρασία του αέρα, η ένταση του ανέμου, η οπισθοσκέδαση (backscatter) και η απορρόφηση (absorption) των αερολυμάτων, το μέγεθος αυτών, η ηλιακή ακτινοβολία και πολλά άλλα.

Μεταξύ της κλασικής θεωρίας της πυρηνοποίησης και των δεδομένων αυτών, υπάρχει ένα χάσμα γνώσης και συσχέτισης. Απλοϊκές εξισώσεις, οι οποίες κάνουν ένα σωρό παραδοχές, άλλοτε περισσότερο και άλλοτε λιγότερο κοντά στην πραγματικότητα, προσπαθούν να συσχετίσουν τα δύο αυτά επιστημονικά πεδία. Με τον τρόπο αυτό γεννήθηκαν τα τελευταία χρόνια οι εξισώσεις μεσολάβησης (proxy equations) οι οποίες στην περίπτωση της ατμοσφαιρικής πυρηνοποίησης, στόχο έχουν να δώσουν μια απλή μορφή στην πιθανή συσχέτιση του ρυθμού πυρηνοποίησης και των δορυφορικών δεδομένων.

Ήδη υπάρχουν προσπάθειες συσχέτισης των δορυφορικών δεδομένων με in situ μετρήσεις ή με μοντελοποιήσεις σε ορισμένες συγκεκριμένες εφαρμογές, όπως για παράδειγμα προβλέψεις για την ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα στην επιφάνεια του εδάφους, για την εκτιμώμενη ποσότητα εκπεμπόμενων ρύπων, την επίδραση των αερολυμάτων στην ακτινοβολία και το ισοζύγιο ενέργειας στην ζώνη εντός του οριακού στρώματος ανάμιξης κ.ά. (Kulmala κ.ά., 2011 και η εκεί βιβλιογραφία).

Εξάλλου, με βάση τις μέχρι σήμερα πειραματικές και θεωρητικές παρατηρήσεις, φαίνεται ότι ο ρυθμός πυρηνοποίησης άλλοτε καθορίζεται σε σημαντικό βαθμό από την παρουσία και συγκέντρωση των ατμών διοξειδίου του θείου και άλλοτε από την

διαθέσιμη ποσότητα πρόδρομων οργανικών ενώσεων (Kroll και Seinfeld, 2008, Hao κ.ά., 2009). Και στις δύο περιπτώσεις φαίνεται ότι καθοριστικό ρόλο παίζουν οι οξειδωτικές ρίζες υδροξυλίου της ατμόσφαιρας (Paasonen κ.ά., 2010) και ενδεχομένως και άλλα οξειδωτικά όπως το όζον (Burkholder κ.ά., 2007). Η συγκέντρωση υδροξυλίων σχετίζεται και είναι ανάλογη της γωνίας του ηλιακού ζενίθ (solar zenith angle) (Sihto κ.ά., 2009). Ωστόσο, επειδή η συγκέντρωση των ριζών υδροξυλίου σπάνια είναι διαθέσιμη από πειραματικές μετρήσεις πεδίου, έχει προταθεί η αντικατάστασή της με την τιμή της έντασης της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) (Rohrer και Berresheim, 2006, Petäjä κ.ά., 2009).

Με βάση τις προηγούμενες προσεγγίσεις και παραδοχές έχουν προταθεί (Kulmala κ.ά., 2011) τέσσερις διαφορετικές εξισώσεις μεσολάβησης (proxies) που δίνουν την συγκέντρωση σωματιδίων στην περιοχή πυρηνοποίησης, οι οποίες είναι:

$$N_{n,1} = UV\,[SO_2] / [CS]^2 \qquad (41)$$

$$N_{n,2} = [UV]^2\,[SO_2]^2 / [CS]^3 \qquad (42)$$

$$N_{n,3} = UV\,[ORG] / [CS]^2 \qquad (43)$$

$$N_{n,4} = [UV]^2\,[ORG]^2 / [CS]^3 \qquad (44)$$

με τις δύο τελευταίες εξισώσεις που αφορούν πυρηνοποίηση με την επίδραση οργανικών ενώσεων, να μεταγράφονται στη μορφή:

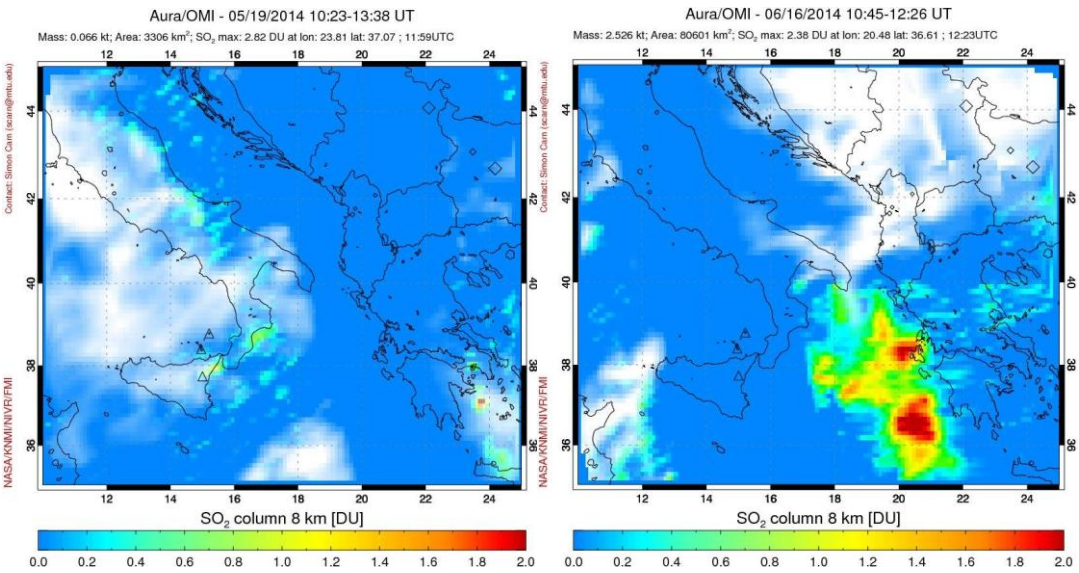
$$N_{n,3} = [NUCORG] / [CS] \qquad (45)$$

$$N_{n,4} = [NUCORG]^2 / [CS] \qquad (46)$$

όπου [NUCORG] η συγκέντρωση των οργανικών ειδών υπό μορφή ατμών που λαμβάνουν χώρα στο αρχικό στάδιο της πυρηνοποίησης και στην πρώτη αύξηση μεγέθους των πυρήνων (Paasonen κ.ά., 2010) (τυπικές τιμές NUCORG και CS από 0,5 10^{-3} s^{-1} μέχρι 1 10^{-3} s^{-1}).

Εν τούτοις και παρά αυτές τις πρώτες αισιόδοξες προσπάθειες προσέγγισης του φαινομένου πυρηνοποίησης με εξισώσεις μεσολάβησης, δε φαίνεται να είναι τόσο ξεκάθαρη η εικόνα που έχουμε και επομένως ενδεχομένως χρειάζεται να γίνουν περαιτέρω απλουστεύσεις και αντικαταστάσεις. Οι εξισώσεις των $N_{n,1}$ και $N_{n,2}$ θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν άμεσα, αν υπήρχαν διαθέσιμα τα σχετικά στοιχεία (UV, συγκέντρωση SO_2 και condensation sink, CS). Ενώ ακριβή στοιχεία για την ένταση της υπεριώδους ακτινοβολίας είναι διαθέσιμα σε εκτεταμένη κλίμακα (μακροχρόνιες μετρήσεις στον σταθμό Ακρωτηρίου ή δορυφορικές μετρήσεις για ακτινοβολία στα 310 nm), από την άλλη, τόσο η συγκέντρωση του διοξειδίου του θείου από δορυφορικές απεικονίσεις, όσο και η τιμή του CS παρουσιάζουν έλλειψη.

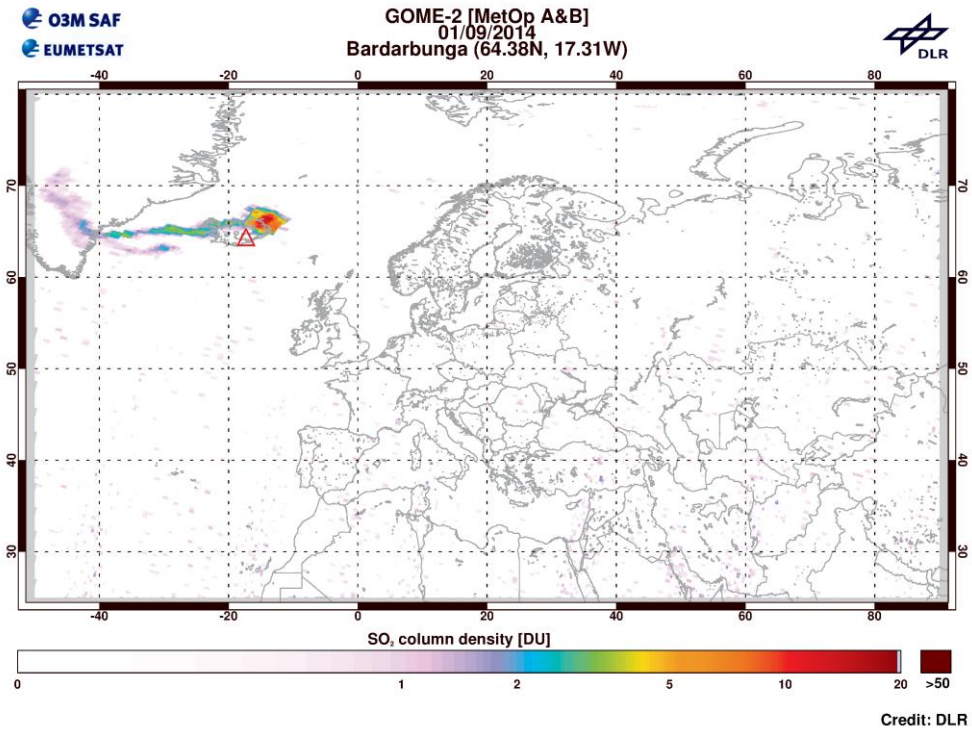
Η συγκέντρωση του διοξειδίου του θείου, μπορεί προσεγγιστικά να υπολογιστεί σαν μέση ημερήσια τιμή από την φωτογραφική απεικόνιση της κατανομής του από τον δορυφόρο Aura/OMI της NASA. Στις πρόσφατες δορυφορικές φωτογραφίες που ακολουθούν (Εικόνα 137), απεικονίζεται χρωματικά η κατανομή συγκέντρωσης διοξειδίου του θείου (σε κολώνα 8 χλμ., μονάδα μέτρησης DU[1]) στην περιοχή ενδιαφέροντος.



Εικόνα 137 Η μέση ημερήσια συγκέντρωση του διοξειδίου του θείου, για δύο πρόσφατες ημέρες (19/5 και 16/6 του 2014) στην περιοχή μελέτης, σαν φωτογραφική απεικόνιση της κατανομής του από τον δορυφόρο Aura/OMI της NASA (σε DU).

[1] Η στήλη μετριέται σε Dobson Units (DU) όπου 1 DU αντιστοιχεί σε μήκος 0,001 cm υπό κανονικές συνθήκες. Για παράδειγμα ολική στήλη 100 DU σημαίνει ότι εάν είχαμε την δυνατότητα να συμπιέσουμε όλο το διοξείδιο του θείου αυτής της στήλης (μοναδιαίου εμβαδού) κοντά στην επιφάνεια η στήλη θα είχε ύψος 0,1 cm. 1 DU= 2,687 x 10^{16} molecules/cm^2 (Spinei κ.ά., 2008).

Κατά ανάλογο τρόπο, θα μπορούσε η τιμή του διοξειδίου του θείου να βρεθεί και από ευρωπαϊκούς δορυφόρους (Εικόνα 138), όπως για παράδειγμα τα αρχειακά δεδομένα του δορυφόρου METOP και το πείραμα GOME-2, της EUMETSAT (http://www.doas-bremen.de/so2_from_gome.htm).



Εικόνα 138 Φωτογραφική απεικόνιση της συγκέντρωσης του διοξειδίου του θείου στην ατμόσφαιρα στην ευρύτερη περιοχή της Ευρώπης, καταγεγραμμένης από τον δορυφόρο METOP (πείραμα GOME-2, EUMETSAT). Παρατηρείται αυξημένη τιμή του ρύπου σε περιοχή ενεργοποίησης ηφαιστείου (Ισλανδία) και κίνησή του προς δυσμάς.

Γίνεται αντιληπτό λοιπόν ότι, για τον υπολογισμό μέσω δορυφορικών δεδομένων της συγκέντρωσης του διοξειδίου του θείου θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν τα κατάλληλα δορυφορικά δεδομένα. Να σημειωθεί ότι στην προσπάθεια αυτή, να εκτιμηθεί η συγκέντρωση στήλης διοξειδίου του θείου στην κατώτερη τροπόσφαιρα από τους δορυφόρους, σημαντικό ρόλο παίζουν οι τοπικές πηγές εντός της τροπόσφαιρας (Vrekoussis κ.ά., 2013, van Geffer κ.ά., 2008). Είτε αυτές είναι φυσικές, όπως τα ηφαίστεια, είτε ανθρωπογενείς, όπως οι εκπομπές από βιομηχανικές μονάδες, εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας κ.ά. και αντίθετα με ότι συμβαίνει με άλλα αέρια, όπως είναι για παράδειγμα το διοξείδιο του αζώτου, του οποίου η δορυφορική εκτίμηση της συγκέντρωσής του στην ατμόσφαιρα δεν παρουσιάζει δυσκολίες στον ανάλογο βαθμό (Veefkind κ.ά., 2011 και οι εκεί σχετικές αναφορές).

Ωστόσο η παράμετρος που παρουσιάζει το μεγαλύτερο πρόβλημα, όσον αφορά την προσέγγιση της αριθμητικής τιμής της, είναι το CS. Προτείνεται η αντικατάστασή της με την τιμή του οπτικού βάθους αερολυμάτων, AOD (Kulmala κ.ά., 2011). Το οπτικό βάθος μπορεί να υπολογιστεί είτε με τον ίδιο τρόπο που προτάθηκε για το διοξείδιο του θείου (δορυφορικά δεδομένα, στο ορατό τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, σε μήκος κύματος 500 nm), είτε με μετρήσεις πεδίου στην περιοχή, οι οποίες δίνουν τυπικές τιμές από 0,05 μέχρι 0,4 (συνήθως 0,1 – 0,3), με ανύψωση των ελάχιστων τιμών κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού και μεμονωμένα περιστατικά όπου το AOD λαμβάνει τιμές υψηλότερες του 0,4 (Καλυβίτης, 2008). Να σημειωθεί ότι η περιοχή μελέτης, αυτή της ανατολικής Μεσογείου, ανήκει στις περιοχές με τις υψηλότερες τιμές οπτικού βάθους αιωρούμενων σωματιδίων (Higurashi και Nakajima, 1999). Στους αριθμητικούς υπολογισμούς των παραπάνω εξισώσεων ιδιαίτερη μέριμνα θα πρέπει να δοθεί στις μονάδες που θα χρησιμοποιηθούν για τα παραπάνω μεγέθη, ειδικά για την συγκέντρωση πλήθους πυρήνων N_n και τη συγκέντρωση του SO_2.

Τέλος, έχουν προταθεί εξισώσεις μεσολάβησης (Sihto κ.ά., 2009, Paasonen κ.ά., 2010) μέσω προσομοίωσης του μηχανισμού για τον υπολογισμό του ρυθμού πυρηνοποίησης. Αυτές είναι για τους μηχανισμούς κινητικής πυρηνοποίησης (kinetic nucleation) και πυρηνοποίησης ενεργοποίησης (activation nucleation) (Sihto κ.ά., 2009, Kulmala κ.ά., 2006) αντίστοιχα:

$$J_{kin} = K\,[H_2SO_4]^2 \qquad (47)$$

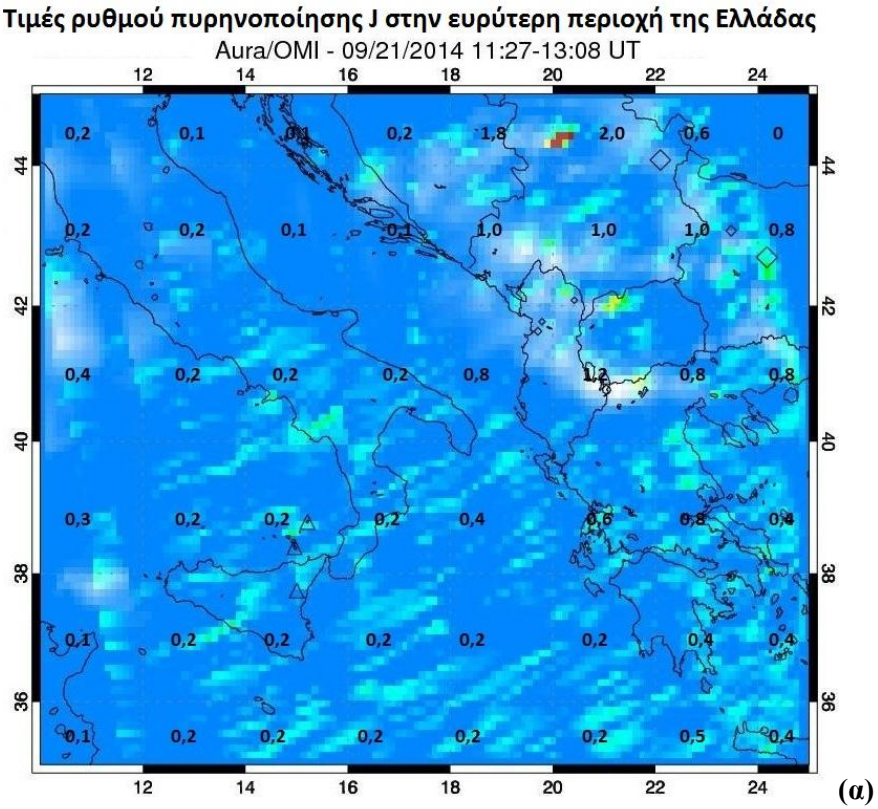
$$J_{act} = A\,[H_2SO_4] \qquad (48)$$

όπου K και A είναι εμπειρικοί συντελεστές πυρηνοποίησης, ίσοι με $K = 5\ 10^{-13}\ cm^3 s^{-1}$ και $A = 10^{-6}\ s^{-1}$ (Sihto κ.ά., 2006) και $[H_2SO_4]$ η τιμή συγκέντρωσης του θεϊκού οξέος κοντά στην επιφάνεια του εδάφους και η οποία κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 10^5 και $7\ 10^6$ μορίων cm^{-3} (ή ακόμα μεγαλύτερες τιμές της τάξης των $4\ 10^7$ μορίων cm^{-3}, βλ. Mihalopoulos κ.ά., 2007). Οι τιμές αυτές δίνουν, μέσω της εξίσωσης (48), τιμές για το J μεταξύ 0,1 και 7 $cm^{-3}\ s^{-1}$, δηλαδή ίδιας τάξης μεγέθους με αυτό που υπολογίστηκε πειραματικά με τις μετρήσεις πεδίου στον σταθμό του Ακρωτηρίου Χανίων (J = 0,1 – 10 $cm^{-3}\ s^{-1}$).

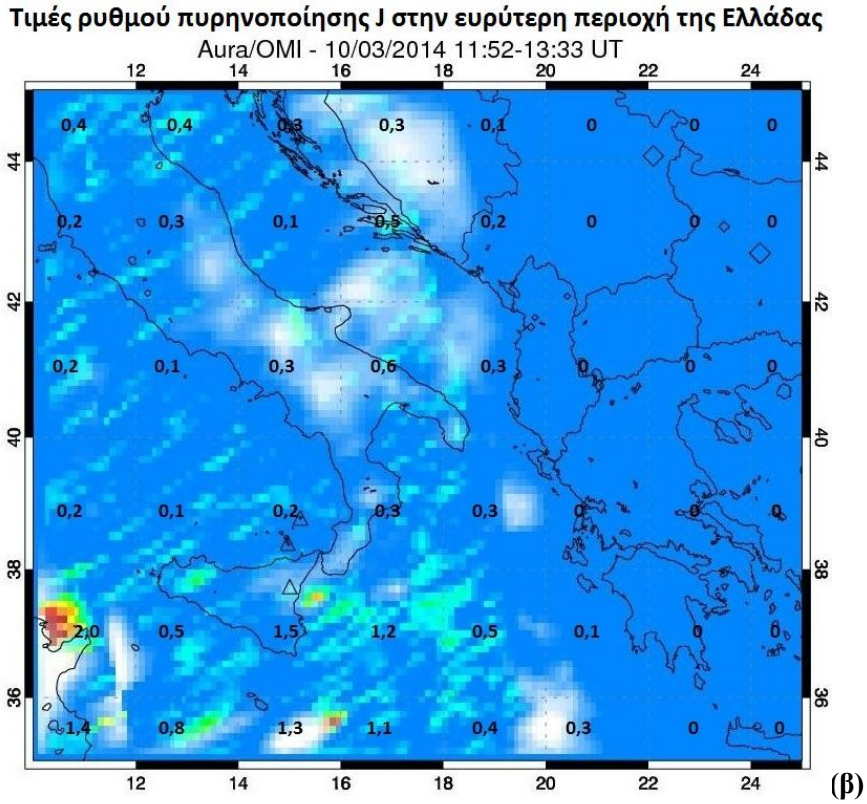
Τα ανωτέρω ευρήματα συμφωνούν επιπλέον, με τα αποτελέσματα που προέρχονται από ερευνητικούς δορυφόρους, σχετικά με τις τιμές του διοξειδίου του θείου στην ατμόσφαιρα της Γης. Έτσι, αν θεωρήσουμε ως μέση τιμή της συγκέντρωσης του θειικού οξέος την τιμή 10^6 μόρια ανά κυβικό εκατοστόμετρο, τότε μπορούμε να διερευνήσουμε υπό μορφή πλέγματος στην ευρύτερη περιοχή της Κρήτης, μέσω δορυφορικών φωτογραφιών – απεικονίσεων της τιμής θειικού οξέος, την μεταβολή του ρυθμού πυρηνοποίησης. Σημειώνεται η υψηλή συγκέντρωση H_2SO_4 που παρατηρείται κατά καιρούς πάνω από ηφαίστεια, όπως είναι αυτά στην νότια Ιταλία, όπως και περιστασιακά πάνω από μεγάλα αστικά κέντρα ή τοπικού χαρακτήρα δασικές πυρκαγιές.

Στις επόμενες δύο δορυφορικές φωτογραφίες (Εικόνα 139) βλέπουμε την κατανομή των μέσων τιμών του ρυθμού πυρηνοποίησης J στην ευρύτερη περιοχή της Ελλάδας. Στον χάρτη περιλαμβάνονται περιοχές της ιταλικής χερσονήσου, των Βαλκανίων και της κεντρικής Μεσογείου, ενώ στις κάτω άκρες του χάρτη εμφανίζονται στη μεν αριστερή πλευρά τμήμα της βόρειας Αφρικής, στη δε δεξιά η δυτική Κρήτη, κύρια περιοχή μελέτης της παρούσας εργασίας. Ο υπολογισμός έγινε σε ένα πλέγμα μεγάλων διαστάσεων (βάσει των ακέραιων πολλαπλασίων του γεωγραφικού μήκους και του γεωγραφικού πλάτους), όπως είναι αυτό στις εν λόγω φωτογραφίες (κατά προσέγγιση 220 x 170 χλμ.) και για αυτόν τον λόγο δεν είναι δυνατόν να έχουμε στην διάθεσή μας αρκετά ακριβή αποτελέσματα όσον αφορά την τιμή του J. Ο κύριος λόγος είναι οι διαφοροποιήσεις της τιμής των θειικών ιόντων, του θειικού οξέος και άλλων παραγόντων πυρηνοποίησης (π.χ. συγκεντρώσεις αμμωνίας και υγρασίας). Ως εκ τούτου οι υπολογιζόμενες τιμές του J για τα εμφανιζόμενα φαινόμενα πυρηνοποίησης είναι περιορισμένης ευαισθησίας, σε σχέση με εκείνες τις τιμές J που καταγράφονται σε τοπική κλίμακα. Συγκεκριμένα, τα φαινόμενα πυρηνοποίησης που παρατηρήθηκαν με μετρήσεις πεδίου στην περιοχή μελέτης, άλλοτε επιβεβαιώνονταν (τουλάχιστον στην εμφάνιση, αν όχι και στον ρυθμό J) με τα δορυφορικά δεδομένα και άλλοτε όχι. Εξάλλου βρέθηκε ότι συχνά, ενώ ο δορυφόρος έδειχνε υψηλή τιμή θειικών στην περιοχή της δυτικής Κρήτης, εν τούτοις οι μετρήσεις πεδίου δεν έδειχναν εμφάνιση πυρηνοποίησης.

Επομένως για τον υπολογισμό του ρυθμού πυρηνοποίησης μέσω δορυφορικών δεδομένων οι υπάρχουσες δυνατότητες για τον σκοπό αυτό παρέχουν μια σημαντική μεν, αλλά περιορισμένης ακρίβειας εκτίμηση, ενώ υπερέχουν οι σχετικοί υπολογισμοί μέσω των πειραματικών μετρήσεων πεδίου. Το τελευταίο σχετίζεται και με το γεγονός ότι συνήθως ένα φαινόμενο πυρηνοποίησης έχει διάρκεια κάποιες λίγες ώρες, ενώ σπάνια καλύπτει το σύνολο ενός ολόκληρου εικοσιτετραώρου. Μελλοντικά και στην περίπτωση που βελτιωθούν τα παρεχόμενα δορυφορικά δεδομένα υπολογισμού της συγκέντρωσης των θειικών σε ένα πιο πυκνό πλέγμα επιφάνειας και βήμα χρόνου, η πληροφορία αυτή θα καταστεί ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για την εκτίμηση και γνώση της στατιστικής εμφάνισης φαινομένων πυρηνοποίησης σε μία περιοχή, καθώς και της έντασης και διάρκειας αυτών. Το γεγονός αυτό θα βοηθήσει περαιτέρω στην κατανόηση των μηχανισμών εξέλιξης του φαινομένου, όπως και της επίδρασης αυτού στην συνολική δυναμική της ατμόσφαιρας του πλανήτη.



(α)



Εικόνα 139 Φωτογραφική απεικόνιση των τιμών ρυθμού σχηματισμού J (σε cm^{-1} s^{-1}) για την (α) 21η Σεπτεμβρίου 2014 και (β) 3η Οκτωβρίου 2014, όπως αυτοί υπολογίστηκαν με τη βοήθεια εξισώσεων μεσολάβησης και δεδομένων διοξειδίου του θείου από τον δορυφόρο Aura/OMI της NASA.

Τέλος, σχετικά με τον ρυθμό μεγέθυνσης των νεογενών πυρήνων, έχει προταθεί η εξίσωση (Riipinen κ.ά., 2007):

$$GR_{1\text{-}3} = 2 \text{ nm} / \Delta t_{N3\text{-}6} \qquad (49)$$

η οποία μπορεί να προσαρμοστεί κατάλληλα, ανάλογα με το κάτω όριο ανίχνευσης των σωματιδίων σε ένα ορισμένο πείραμα και ανάλογα με την διαθέσιμη οργανολογία. Παρόμοιες μέθοδοι υπολογισμού, έχουν προταθεί και αλλού (Weber κ.ά., 1997, Fiedler κ.ά., 2005, Sihto κ.ά., 2006).

9° ΚΕΦΑΛΑΙΟ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

9.1 Ανακεφαλαίωση των βασικών αποτελεσμάτων - συμπερασμάτων

Η παρούσα διδακτορική διατριβή επικεντρώθηκε στην μελέτη της δυναμικής των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων και του δυναμικού πυρηνοποίησης αυτών, στην περιοχή της ανατολικής Μεσογείου. Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκαν μακροχρόνιες συνεχείς μετρήσεις, όπως και εντατικές δειγματοληψίες, στον Ερευνητικό Σταθμό του Πολυτεχνείου Κρήτης στην περιοχή Ακρωτηρίου Χανίων, καθώς επίσης και εντός της πόλης των Χανίων.

Σκοπός αυτών ήταν η εκτίμηση της μάζας και του πλήθους των αιωρούμενων σωματιδίων, καθώς και της κατανομής τους ανάλογα με την διάμετρο και η πιθανή εποχιακή ή ημερήσια διακύμανση. Επίσης διερευνήθηκαν οι πηγές από όπου εκπέμπονται / προέρχονται τα αερολύματα της περιοχής, όπως επίσης η χημική και ορυκτολογική τους σύσταση. Η έρευνα εστιάστηκε ακόμα στην συνεισφορά της σκόνης της προερχόμενης από τις ερήμους της βόρειας Αφρικής στο επίπεδο των αερολυμάτων της ανατολικής Μεσογείου, ενώ έγινε προσπάθεια να εκτιμηθούν οι κύριες εστίες εκπομπής των σωματιδίων αυτών στην ευρύτερη περιοχή της ερήμου Σαχάρα. Όσον αφορά στις μετρήσεις του πλήθους των αιωρούμενων σωματιδίων, αυτές είχαν ως στόχο την εκτίμηση της κατανομής του πλήθους, του όγκου και της επιφάνειάς τους, σημαντικά στοιχεία που δηλώνουν την ενεργότητα των επιφανειών αυτών στην διεξαγωγή των ποικίλων φυσικοχημικών δράσεων που λαμβάνουν χώρα στην ατμόσφαιρα της Γης. Ακόμα, με τη βοήθεια των δεδομένων πολυετών μετρήσεων, μελετήθηκε η συχνότητα εμφάνισης και οι παράμετροι που διέπουν το φαινόμενο της πυρηνοποίησης στην περιοχή της ανατολικής Μεσογείου.

Σχετικά με την μέση συγκέντρωση μάζας των αερολυμάτων στην περιοχή του Ακρωτηρίου, οι μετρήσεις σχεδόν 10 ετών, από το 2003 και μετά, έδωσαν μέσες συγκεντρώσεις για μεν τα PM_{10} ίση με 38,3 ± 11,2 μg/m^3, για δε τα $PM_{2,5}$ ίση με 24,7 ± 6,6 μg/m^3. Συνολικά το ποσοστό των σωματιδίων του κλάσματος $PM_{2,5}$ καταλαμβάνει ένα ποσοστό περίπου 66 % επί του κλάσματος των PM_{10}. Οι

υψηλότερες τιμές για τα σωματίδια PM_{10} παρατηρήθηκε ότι εμφανίζονται τους καλοκαιρινούς μήνες Ιούλιο και Αύγουστο, με τους μήνες Φεβρουάριο, Απρίλιο και Μάιο να ακολουθούν. Οι εξάρσεις της συγκέντρωσης τους ανοιξιάτικους μήνες, καθώς και η εμφάνιση τους μήνες αυτούς υψηλών τιμών τυπικής απόκλισης, σχετίζονται με την εμφάνιση μεταφοράς σκόνης από την βόρεια Αφρική. Από την άλλη, οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται τους χειμερινούς μήνες, με την ελάχιστη μέση μηνιαία τιμή, τον μήνα Δεκέμβριο. Οι υγρές κατακρημνίσεις της περιόδου ευνοούν τον τακτικό καθαρισμό της ατμόσφαιρας από τα αιωρούμενα σωματίδια. Κατά ανάλογο τρόπο, το κλάσμα $PM_{2,5}$ των σωματιδίων εμφανίζει υψηλότερες συγκεντρώσεις τους μήνες Αύγουστο, Ιούλιο και Οκτώβριο, και χαμηλότερες τον Δεκέμβρη και τον Ιανουάριο.

Συνολικά παρατηρήθηκε ότι, η διαφορά μεταξύ θερινής και χειμερινής περιόδου είναι μεγαλύτερη των 10 μονάδων για τα σωματίδια PM_{10} (καλοκαίρι 42,3, χειμώνας 33,0 $\mu g/m^3$), ενώ και για τα $PM_{2,5}$ η διαφορά μεταξύ των περιόδων είναι επίσης σημαντική (καλοκαίρι 29,3, χειμώνας 20,2 $\mu g/m^3$). Η διαφορά αυτή προσεγγίζει για τα μεν PM_{10} το 40 %, για δε τα $PM_{2,5}$ το 30 %. Οι τιμές αυτές είναι σημαντικές και έχουν να κάνουν, τόσο με την τοπική παραγωγή σωματιδίων, όσο και την πορεία που ακολουθούν οι αέριες μάζες που μεταφέρουν αερολύματα καθώς προσεγγίζουν την εξεταζόμενη περιοχή της ανατολικής Μεσογείου.

Τα ευρήματα αυτά, τόσο όσον αφορά τις τιμές συγκέντρωσης, όσο και την έντονη μηνιαία διακύμανση αυτών, βρίσκονται σε συμφωνία με άλλες εργασίες που έχουν πραγματοποιηθεί στην περιοχή και επιβεβαιώνουν την καθοριστική συνεισφορά στα επίπεδα των αιωρούμενων σωματιδίων και την δυναμική της ατμόσφαιρας στην περιοχή, των φυσικών πηγών αερολυμάτων (θάλασσα, αφρικανικές έρημοι, βιογενείς διεργασίες, δασικές πυρκαγιές), των ανθρωπογενών πηγών (μεταφορές, βιομηχανικές δραστηριότητες κτλ.), αλλά και της μετεωρολογίας στην περιοχή της ανατολικής Μεσογείου.

Όσον αφορά τις μέσες ετήσιες τιμές, οι τιμές των PM_{10} εμφάνισαν σχετική σταθερότητα για την περίοδο 2003-2010, με τις μέσες ετήσιες τιμές να κυμαίνονται προσεγγιστικά μεταξύ των 30 και 40 $\mu g/m^3$. Όλες οι τιμές για την περίοδο αυτή, βρίσκονται κάτω του θεσμοθετημένου από την Ευρωπαϊκή Ένωση ετήσιου ορίου των

40 μg/m^3. Εξαίρεση αποτέλεσε η μέση τιμή του έτους 2013 όπου η τιμή των PM_{10} εμφανίσε αυξημένη τιμή (53,3 μg/m^3), αν και θα πρέπει τα επόμενα χρόνια να διερευνηθεί κατά πόσο επιβεβαιώνεται το παραπάνω εύρημα της αύξησης των PM_{10}. Η μέση τιμή των $PM_{2,5}$, η οποία καταγράφηκε το έτος 2007 (17,2 μg/m^3), είναι υψηλότερη τόσο του ετήσιου ορίου που έχει θεσπίσει η Αμερικανική Υπηρεσία Περιβάλλοντος (EPA 15 μg/m^3), όσο και εκείνου του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (WHO AQG 10 μg/m^3). Η μέση τιμή των $PM_{2,5}$ κινείται στην περιοχή συγκεντρώσεων του ορίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης, όπως αυτό καθορίζεται από την Κοινοτική Οδηγία 2008/50/EC (20 μg/m^3).

Σχετικά με την ημερήσια διακύμανση των αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή, παρατηρήθηκε αύξηση αυτών την ημέρα και πτώση των συγκεντρώσεων κατά τη διάρκεια της νύκτας. Οι χαμηλότερες τιμές PM_{10} καταγράφηκαν νωρίς το πρωί, μεταξύ 9:00 και 11:00 π.μ., τοπική ώρα, με τιμές κάτω των 15 μg/m^3. Μάλιστα παρατηρήθηκε ότι καθώς κινούμαστε χρονικά από το καλοκαίρι προς τον χειμώνα η εμφάνιση του ελαχίστου καθυστερεί περισσότερο, εμφανίζεται δηλαδή λίγο αργότερα. Κατά τη διάρκεια της μέρας, δύο κορυφές κάνουν την εμφάνισή τους, η μία το μεσημέρι, μεταξύ 13:00 – 15:00 μ.μ., και η δεύτερη αργά το απόγευμα, στο διάστημα 18:00 – 21:00 μ.μ. Τα μέγιστα αυτά συνδέονται άμεσα με τις τοπικές πηγές εκπομπής σωματιδίων και πιο συγκεκριμένα με την κίνηση των τροχοφόρων και την λειτουργία πηγών θέρμανσης εσωτερικών χώρων. Ειδικά το δεύτερο μέγιστο, ενδεχομένως να συνδέεται και με τις αλλαγές στο ύψος του οριακού στρώματος στην περιοχή, το οποίο κατά τις βραδυνές ώρες παρουσιάζει μείωση.

Για την εκτίμηση του επιπέδου των ολικών σωματιδίων PM_{10}, όπως επίσης και εκείνου του κλάσματος των λεπτών σωματιδίων, χρησιμοποιήθηκαν και πρότυπες σταθμικές μέθοδοι προσδιορισμού αυτών. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 139 ημέρες 24-ωρης δειγματοληψίας στον περιβάλλοντα χώρο του σταθμού του Ακρωτηρίου. Με τον δειγματολήπτη Andersen 45 x 9 = 405 δείγματα, ενώ με τον Sequential 94 δείγματα (ημερήσιες μετρήσεις 24 ωρών).

Για τις μετρήσεις με τον προσκρουστήρα Andersen βρέθηκε συνολικά για τις 5 δειγματοληπτικές περιόδους μια εξαιρετικά καλή συσχέτιση μεταξύ των ολικών PM_{10} αιωρούμενων σωματιδίων και του κλάσματος των 5 μικρότερων σταδίων συλλογής

σωματιδιακής ύλης, του κλάσματος δηλαδή $PM_{3,3}$. Η συσχέτιση Pearson έδωσε έναν συντελεστή ίσο με 0,923. Η μέση τιμή των PM_{10} βρέθηκε ίση με 38,3 ± 17,2 μg/m^3 τιμή που προσεγγίζει αυτήν που έχει βρεθεί με τις μετρήσεις του Beta radiation attenuation monitor (FH 62 I-R). Αντίστοιχα, η μέση τιμή των $PM_{3,3}$ βρέθηκε ίση με 21,1 ± 12,2 μg/m^3. Το ποσοστό των $PM_{3,3}$ επί του PM_{10} κυμάνθηκε από 30,4 έως 79,4 %, με μέση τιμή 53,4 ± 11,1 %. Η κατανομή μάζας με τον Andersen παρουσίασε δύο κύρια μέγιστα, ένα στις διαμέτρους των λεπτόκοκκων σωματιδίων σε διαμέτρους μικρότερες του 1 μm, και ένα δεύτερο σε αεροδυναμικές διαμέτρους που κυμαίνονται μεταξύ 3,3 και 9 μm. Συνολικά οι ευρεθείσες μέσες τιμές συμφωνούν με εκείνες άλλων εργασιών στην περιοχή, ιδιαίτερα για περιοχές με έντονο αγροτικό ή δασικό χαρακτήρα, και όχι τόσο με μετρήσεις σε αστικές περιοχές.

Επιπλέον, με τις σταθμικές μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν, κατέστη δυνατό να γίνουν καμπύλες συσχέτισης μεταξύ των διαφόρων οργάνων που χρησιμοποιήθηκαν και να εκτιμηθούν περαιτέρω οι διάφορες τεχνικές δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων. Την μεγαλύτερη συσχέτιση Pearson εμφάνισαν οι τιμές του Beta radiation attenuation monitor (FH 62 I-R) με εκείνες του δειγματολήπτη Sequential. Έτσι για παράδειγμα, στην δειγματοληψία του Απριλίου του 2010, όπου πραγματοποιήθηκε παράλληλη δειγματοληψία με τα δύο αυτά όργανα, βρέθηκε ικανοποιητική συσχέτιση με τιμή Pearson=0,76 βάσει της Ευρωπαϊκής (2004/470/EC) και της Αμερικάνικης νομοθεσίας (CEN, 1998), ενώ η αναλογία μεταξύ των τιμών του Sequential προς εκείνες του FH62 I-R (Beta) έχει τιμή ίση με 1,2 στην περιοχή Ακρωτηρίου. Οι παράλληλες δειγματοληψίες με τα διάφορα όργανα και τεχνικές, πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικές περιόδους του έτους, με σκοπό την εκτίμηση της εποχιακής διακύμανσης της συσχέτισής τους. Έτσι για παράδειγμα η τιμή συσχέτισης Sequential – Beta για φθινοπωρινή περίοδο του έτους (Οκτώβριος 2009) έδωσε τιμή Pearson ίση με 0,60.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η προέλευση των αερίων μαζών που φθάνουν στην περιοχή του Ακρωτηρίου. Η ανάλυση με το μοντέλο HYSPLIT έγινε για τα έτη 2005 (μετρήσεις για το κλάσμα των $PM_{2,5}$) και για το 2008 (μετρήσεις για PM_{10}). Από την στατιστική ανάλυση των οπισθοτροχιών προέκυψε μια πολύ καλή επαναλαμβανόμενη κατάσταση των αερίων μαζών που φθάνουν στην ανατολική Μεσόγειο, με τους βόρειους και βορειοδυτικούς ανέμους να κυριαρχούν στην περιοχή, με ποσοστά που

κυμαίνονται για τους βόρειους από 27,1 έως 33,6 % και για τους βορειοδυτικούς σχεδόν σταθερό στο 18,1 – 18,2 %. Αυτό σημαίνει ότι τις περισσότερες ημέρες του έτους, στην περιοχή της δυτικής Κρήτης φθάνουν αέριες μάζες από περιοχές, είτε της ηπειρωτικής χώρας (κεντρική και βόρεια Ελλάδα), είτε της ευρύτερης περιοχής της κεντρικής Ευρώπης. Ως εκ τούτου φαίνεται ότι, πέρα από τις φυσικές πηγές που προαναφέρθηκαν (Σαχάρα, Μεσόγειος θάλασσα), σημαντική φαίνεται να είναι και η συνεισφορά αστικών αερολυμάτων από πόλεις της Ελλάδας ή γειτονικών χωρών.

Ακολούθως έγινε προσπάθεια εκτίμησης της χημικής σύστασης των αιωρούμενων σωματιδίων. Για την εκτίμηση κατ' αρχήν της συγκέντρωσης των βασικών ανιόντων και κατιόντων στο ατμοσφαιρικό περιβάλλον του σταθμού του Ακρωτηρίου, αναλύθηκαν 20 σειρές φίλτρων του δειγματολήπτη Andersen (συνολικά 180 φίλτρα). Προκειμένου να αποκτήσουμε μια εικόνα επαναληψιμότητας και κάλυψης του συνόλου των περιόδων του έτους, οι σειρές αυτές προέρχονταν από διαφορετικές δειγματοληπτικές περιόδους. Από την ανάλυση βρέθηκε ότι το άθροισμα των συγκεντρώσεων των μετρούμενων ανιόντων (χλωριούχα, βρωμιούχα, νιτρικά, θειικά και οξαλικά ιόντα) είναι υψηλότερο του αντίστοιχου αθροίσματος των μετρούμενων κατιόντων (νατρίου, αμμωνίου, καλίου, μαγνησίου και ασβεστίου), με τα θειικά ανιόντα να καταλαμβάνουν το μεγαλύτερο ποσοστό. Διαπιστώθηκε συνολικά μια σαφής έλλειψη κατιόντων σε σχέση με την παρουσία των ανιόντων (λόγος ανιόντων / κατιόντων = 1,2 – 5,4).

Επίσης παρατηρήθηκε ότι υπάρχει ισχυρή συσχέτιση μεταξύ της έλλειψης των κατιόντων και της συγκέντρωσης του θειικού οξέος (Αύγουστος 2007 R^2 = 0,792, Ιούλιος 2008 R^2 = 0,767). Αυτό μπορεί να αποτελεί μία ένδειξη της ισχυρής παρουσίας του θειικού οξέος και του θειικού αμμωνίου στην ατμόσφαιρα της ανατολικής Μεσογείου, η οποία επηρεάζεται κατά κόρον από αέριες μάζες προερχόμενες από βορειοδυτικές και βορειοανατολικές διευθύνσεις, και οι οποίες διέρχονται προηγουμένως πάνω από μεγάλα αστικά κέντρα. Εξάλλου η πολύ καλή συσχέτιση των αμμωνιακών με τα θειικά, ιδιαίτερα όσον αφορά τα λεπτά σωματίδια, υποδηλώνει επίσης την ισχυρή παρουσία στην ατμόσφαιρα της ανατολικής Μεσογείου του διαλυτού στο νερό άλατος του θειικού αμμωνίου (ammonium sulfate) (R = 0,84 – 0,96).

Βρέθηκε επίσης ότι τα ιόντα θειικών, αμμωνιακών και καλίου, συγκεντρώνονται ως επί το πλείστον στο λεπτόκοκκο κλάσμα των σωματιδίων. Αντίθετα, τα ιόντα των χλωρίου, βρωμίου, μαγνησίου και ασβεστίου, καθώς και τα νιτρικά ανιόντα, συσσωρεύονται κυρίως στα χονδρότερα σωματίδια, ενώ τα οξαλικά ανιόντα εμφανίζουν υψηλές συγκεντρώσεις μάζας και στις δύο κατηγορίες σωματιδίων. Τα ιόντα καλίου εμφανίζουν μια σημαντική κορυφή στα λεπτά κλάσματα, η οποία συνδέεται με εκπομπές από δασικές πυρκαγιές ή εν γένει καύσεις βιομάζας.

Τα θαλάσσια αερολύματα, πλούσια σε ιόντα χλωρίου, μαγνησίου, καλίου, νατρίου, καθώς και σε νιτρικά ιόντα, κάνουν αισθητή την παρουσία τους στα αερολύματα της περιοχής, ιδιαίτερα στα πρώτα στάδια συλλογής του δειγματολήπτη Andersen, στάδια που αντιστοιχούν στα μεγαλύτερα αιωρούμενα σωματίδια. Εξάλλου, σημαντική συσχέτιση παρατηρήθηκε κατά περίπτωση μεταξύ της συγκέντρωσης μάζας των χλωριόντων και των νιτρικών ανιόντων (R=0,75).

Συνολικά, οι παρατηρούμενες συγκεντρώσεις των χλωριόντων και των ιόντων νατρίου και καλίου, εμφανίζουν φυσιολογικά αυξημένες συγκεντρώσεις, σαν αποτέλεσμα της μικρής απόστασης του ερευνητικού σταθμού του Ακρωτηρίου από την θάλασσα. Για την πλειοψηφία των φίλτρων που αναλύθηκαν, βρέθηκε ότι ο λόγος Cl^- / Na^+ είναι μέχρι και 4 φορές χαμηλότερος από τον αντίστοιχο λόγο στο θαλασσινό νερό (1,18). Η έλλειψη αυτή των χλωριόντων σε σχέση με τα ιόντα νατρίου, μπορεί να αποδοθεί στις χημικές αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχει το NaCl και οι οποίες οδηγούν μεταξύ των άλλων στον σχηματισμό υδροχλωρικού οξέος στην αέρια φάση.

Εκτός από την χημική ανάλυση των φίλτρων από τον Andersen, πραγματοποιήθηκαν και αναλύσεις φίλτρων διαμέτρου 47 mm, με αερολύματα που συλλέχθηκαν με τον δειγματολήπτη Sequential, σε δειγματοληψίες που έλαβαν χώρα σε διάφορες σε διαφορετικές εποχές των ετών. Συνολικά η ολική μέση συγκέντρωση των 10 μετρουμένων ιόντων, το φθινόπωρο 2010 ήταν μόλις 0,79 μg/m^3, σε αντίθεση με το φθινόπωρο δύο ετών πριν (2008) όπου η συγκέντρωση άγγιξε τα 6,97 μg/m^3, καταγράφοντας τιμή πάνω από 8 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με το 2010. Η μείωση αυτή μπορεί να θεωρηθεί σε μεγάλο ποσοστό αποτέλεσμα του περιορισμού των ανθρωπογενών εκπομπών θειικών ιόντων, καθώς η τιμή τους σταδιακά μειώνονταν, εξετάζοντας την φθινοπωρινή περίοδο, κινούμενοι από το έτος 2008 προς το έτος 2010

(2009: 1,91 μg/m^3). Το προηγούμενο εύρημα επιβεβαιώνεται από από τις μετρήσεις των ιόντων ασβεστίου, τα οποία αποτελούν δείκτη ως επί το πλείστον ανθρωπογενούς οικοδομικής ή μεταλλευτικής δραστηριότητας. Αυτά εμφάνισαν μείωση στη μετρούμενη συγκέντρωσή τους, από 3,28 μg/m^3 το φθινόπωρο του 2008, στα 1,25 μg/m^3 το φθινόπωρο του 2009 (και 1,71 μg/m^3 την άνοιξη του 2010) και στο εύρος από 0,90 έως 1,22 μg/m^3, το φθινόπωρο του 2010, επιβεβαίωση της μειωμένης οικοδομικής δραστηριότητας στην περιοχή από το 2010 και έπειτα, αποτέλεσμα της οικονομικής κρίσης που έπληξε τη χώρα.

Εξάλλου, ο συντελεστής Pearson μεταξύ τη συγκέντρωσης των Cl^- ως προς την αντίστοιχη ολική συγκέντρωση ιόντων για τις περιόδους των ετών 2008-2010 που πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες ήταν ίσος με 0,930, γεγονός που δείχνει την ισχυρή παρουσία των θαλασσίων αερολυμάτων στα ατμοσφαιρικά σωματίδια στην περιοχή. Ακόμα παρατηρήθηκε ότι υπάρχει υψηλός βαθμός συσχέτισης μεταξύ των ιόντων χλωρίου και των θειικών ανιόντων, με ένα συντελεστή Pearson ίσο με 0,814, πράγμα που πιστοποιεί την καθοριστική επίδραση της θάλασσας στην ατμόσφαιρα της ανατολικής Μεσογείου, καθώς και την σημαντική συμμετοχή των θειικών ανιόντων στο κλάσμα της αιωρούμενης σωματιδιακής μάζας PM_{10} στην περιοχή της ανατολικής Μεσογείου.

Επίσης, παρά την μερική συσχέτιση που παρατηρήθηκε για τα χλωριόντα με τα ιόντα νατρίου (Pearson=0,557), παρατηρήθηκε μία έλλειψη των ιόντων χλωρίου (όπως και στην περίπτωση των δειγμάτων του Andersen) και βρωμίου σε σχέση με τις αναμενόμενες συγκεντρώσεις που αναμένονται βασιζόμενοι στους λόγους που έχουν με τα αντίστοιχα κατιόντα (νατρίου και μαγνησίου) στο θαλάσσιο περιβάλλον. Το έλλειμμα αυτό, εύρημα κοινό και σε άλλες εργασίες που αναφέρονται στην ανατολική Μεσόγειο, μπορεί να εξηγηθεί εν μέρει με βάσει τις χημικές δράσεις στις οποίες συμμετέχουν τα προαναφερθέντα ανιόντα, σχηματίζοντας ένα σύνολο νέων ενώσεων, όπως HOBr, Br_2 , HBr, BrCl, HCl, Cl_2, HOCl, BrCl. Απόδειξη της ύπαρξης του παραπάνω μηχανισμού, αποτελεί το γεγονός ότι ο συντελεστής συσχέτισης μεταξύ της διαφοράς των συγκεντρώσεων των θειικών προς τα ιόντα ασβεστίου εμφανίζει τιμή 0,675 ως προς το έλλειμμα ιόντων χλωρίου προς εκείνα του νατρίου. Το στοιχείο αυτό δείχνει ότι καθώς τα θειικά επικρατούν έναντι των ιόντων ασβεστίου, δημιουργούν ένα ισχυρό όξινο περιβάλλον στην επιφάνεια των σωματιδίων, με αποτέλεσμα να ευνοείται

η ενεργοποίηση χημικών μηχανισμών που ευνοούν την ανάπτυξη του ελλείμματος των αλογονούχων ανιόντων χλωρίου και βρωμίου, μέσω του σχηματισμού δευτερογενών ενώσεων.

Εξάλλου, οι αντίστοιχοι συντελεστές Pearson για ιόντα ανθρωπογενούς κατά κύριο λόγο προέλευσης, όπως είναι το αμμωνιακό ιόν, τα θειικά και το ασβέστιο βρέθηκαν ίσοι προς 0,555, 0,793 και 0,811, αντίστοιχα. Το γεγονός αυτό δηλώνει την ισχυρή επίδραση των δραστηριοτήτων του ανθρώπου στην ευρύτερη περιοχή, τοπικής ή απομακρυσμένης κλίμακας, που αφορούν κυρίως τις μεταφορές, την θέρμανση των κτιρίων και εν μέρει την παραγωγή ενέργειας, όπου συντελείται καύση ορυκτών καυσίμων, αλλά και την οικοδομική, μεταλλευτική και εξορυκτική δραστηριότητα. Η ευρεθείσα υψηλή τιμή συσχέτισης των κατιόντων καλίου με τα όξινα φωσφορικά ιόντα (Pearson = 0,978), δείχνει ότι τα δύο χημικά είδη προέρχονται από κοινές πηγές, ενδεχομένως από τη θερμική επεξεργασία βιομάζας ή τις δασικές πυρκαγιές.

Για την διερεύνηση του επιπέδου κάποιων βασικών μετάλλων (χαλκός, χρώμιο, σίδηρος, μόλυβδος και νικέλιο) στα αιωρούμενα σωματίδια της περιοχής, πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης. Βρέθηκε ότι τα 4 βαρέα μέταλλα που ως επί το πλείστον προέρχονται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες (Cu, Cr, Pb και Ni) παρουσιάζουν χαμηλές συγκεντρώσεις, σε σύγκριση με τη συγκέντρωση του σιδήρου, που εμφανίζεται αυξημένη, καθώς αποτελεί βασικό στοιχείο του φλοιού της Γης. Οι συγκεντρώσεις αυτές βρίσκονται σε συμφωνία με άλλες εργασίες που έχουν γίνει στην περιοχή της νοτιοανατολικής Μεσογείου.

Από την ανάλυση διαπιστώθηκε ότι ο χαλκός, το χρώμιο, αλλά και ο μόλυβδος συγκεντρώνονται σε μεγαλύτερο βαθμό στα χονδρά σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη των 4,7 μm, ενώ το νικέλιο εμφανίζει την υψηλότερη συγκέντρωση στα υπέρλεπτα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των 0,4 μm. Υπολογίστηκε μία καλή συσχέτιση των συγκεντρώσεων σιδήρου με τις αντίστοιχες των επιπέδων PM_{10} και $PM_{2.1}$ (το άθροισμα δηλ. των 4 τελευταίων φίλτρων του Andersen), με τιμές R^2 ίσες προς 0,64 και 0,75, αντίστοιχα. Εκτός αυτού, παρατηρήθηκε ότι οι συγκεντρώσεις του σιδήρου είναι ιδιαίτερα αυξημένες, με την μέση ολική συγκέντρωση να ξεπερνά τα 2,25 $\mu g/m^3$, η οποία επιμερίζεται σχεδόν ισόποσα στο λεπτόκοκκο ($PM_{2,1}$) και το

χονδρόκοκκο κλάσμα ($PM_{2,1-10}$) των σωματιδίων. Τα παραπάνω δείχνουν την ύπαρξη μιας υψηλής συγκέντρωσης υποβάθρου σιδήρου στην περιοχή, που σχετίζεται με την επαναιώρηση της σκόνης από τις οδικές αρτηρίες και τις γύρω αγροτικές εκτάσεις.

Ακολούθησε η εκτίμηση της συγκέντρωσης του οργανικού (OC), στοιχειακού (EC) και μαύρου άνθρακα (BC). Η μέση ημερήσια συγκέντρωση του μαύρου άνθρακα που μετρήθηκε το χρονικό διάστημα 09/08/2007 έως 29/08/2007ήταν 691,2 ± 222,0 ng/m^3. Παράλληλα, τις ημέρες αυτές καταγράφηκαν οι υψηλότερες μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις PM_{10}, $PM_{2,5}$ και ιόντων καλίου, καθώς ήταν ημέρες που εκδηλώθηκαν δασικές πυρκαγιές στην ηπειρωτική χώρα και την Σικελία.

Η μέση συγκέντρωση του ολικού άνθρακα (TC), το άθροισμα του στοιχειακού και του οργανικού κλάσματος, βρέθηκε ίση με 1,9 $\mu g/m^3$. Επιπλέον ο λόγος OC/EC υπολογίστηκε ίσος προς 2,8 ± 1,0, με το κλάσμα OC να αποτελεί το κύριο μέρος του TC, συνεισφέροντας περίπου το 70 % της ολικής μάζας άνθρακα στα σωματίδια της περιοχής. Διαπιστώθηκε ότι η συνεισφορά του οργανικού άνθρακα στο κλάσμα μάζας των PM_{10} σωματιδίων κυμαίνεται στο 11,8 ± 6,2 %, υπάρχει ισχυρή συσχέτιση μεταξύ OC και EC (R^2 = 0,74), ενώ η συσχέτιση EC – PM_{10} παρουσιάζεται μικρότερη (R^2 = 0,61).

Ο λόγος OC / EC εμφάνισε τιμές μεγαλύτερες του 2, αν και καθώς κινούμαστε από το 2008 προς το 2010 η τιμή του λόγου αυτού μειώνεται από 5,8 σε 2,4. Τιμές του λόγου αυτού μεγαλύτερες του 2, δηλώνουν την δευτερογενή προέλευση του οργανικού άνθρακα των ανθρακικών αερολυμάτων, με την προέλευση των αερίων μαζών να επηρεάζουν σημαντικά την μετρούμενη συγκέντρωση κλασμάτων άνθρακα. Παρόλα αυτά και αντίθετα προς την προηγούμενη τάση μείωσης του λόγου OC / EC, η συγκέντρωση του TC αυξάνεται σταδιακά, με τιμή συγκέντρωσης ολικού άνθρακα στην δειγματοληψία του καλοκαιριού του 2008 στα 2,7 $\mu g/m^3$, το φθινόπωρο 2009 στα 3,1 $\mu g/m^3$ και το φθινόπωρο του 2010 στα 3,4 $\mu g/m^3$. Επίσης παρατηρούμε ότι ενώ η τιμή του OC παραμένει σχεδόν αμετάβλητη, η τιμή του EC αυξάνεται χρόνο με το χρόνο.

Όσον αφορά την συνολική ποσοστιαία συνεισφορά της κάθε μιας χημικής ομάδας (ανιόντων, κατιόντων, μετάλλων και ολικού άνθρακα) στην συνολική μάζα του κλάσματος PM_{10} βρέθηκαν για τα έτη 2007 και 2008 αντίστοιχα ποσοστά συμμετοχής ίσα με 68,7 % και 31,8 % για τα ανιόντα και για τα κατιόντα 12,7 % και 20,7 %. Επιπλέον μετρήθηκαν σε ποσοστό επί της ολικής μάζας 5,9 % βαρέα μέταλλα, 1,7 % μαύρος άνθρακας και ένα 11,0 % παρέμεινε απροσδιόριστο για το έτος 2007. Ανάλογα, για το 2008 ο οργανικός άνθρακας υπολογίστηκε στο 10,5 %, ο στοιχειακός άνθρακας στο 0,9 % και το απροσδιόριστο ποσοστό στο 36,1 %.

Για την πόλη των Χανίων η κατανομή αυτή διαφοροποιείται μερικώς με τα ιόντα να συμμετέχουν σε ένα ποσοστό που υπερβαίνει το 1/3 του συνόλου της μάζας (35,9 %), τον οργανικό άνθρακα να ακολουθεί με ποσοστό 22,9 %, τα μέταλλα με ποσοστό 17,0 % (σαν αποτέλεσμα της επίδρασης των αστικών πηγών εκπομπής σωματιδίων), ο στοιχειακός άνθρακας με ποσοστό 6,5 %, ενώ ένα σημαντικό μέρος αυτής (17,7 %) παρέμεινε αταυτοποίητο.

Επίσης, πραγματοποιήθηκε στατιστική ανάλυση των δεδομένων συγκέντρωσης μάζας αιωρούμενων σωματιδίων, με συσχέτιση της προέλευσης των αερίων μαζών, για την περιοχή του Ακρωτηρίου, για τα έτη 2008 και 2010. Καταγράφηκαν κάποια εξαιρετικά έντονα φαινόμενα μεταφοράς σκόνης από την βόρεια παραθαλάσσια ζώνη της Αφρικής (χώρες Λιβύη, Τυνησία και Αλγερία) προς την περιοχή της ανατολικής Μεσογείου.

Επίσης παρατηρήθηκε ότι, κατά προσέγγιση, οι τιμές συγκέντρωσης κυμαίνονται σε επίπεδα κάτω των 35 $\mu g/m^3$ σε ποσοστό 60 %, μεταξύ 35 και 50 $\mu g/m^3$ κατά 20 %, ενώ το υπόλοιπο 20 % παρουσιάζει τιμές μεγαλύτερες του ημερήσιου θεσμοθετημένου ορίου των 50 $\mu g/m^3$ (35 υπερβάσεις / ημερολογιακό έτος). Επιβεβαιώθηκε ότι πολλές από τις υπερβάσεις αυτές, οφείλονται αποκλειστικά ή εν μέρει στο φαινόμενο μεταφοράς σκόνης από την ερημοποιημένη ζώνη της βορείου Αφρικής, ενώ και η συμμετοχή αστικών αερολυμάτων συμβάλλει στην αύξηση της μάζας των αερολυμάτων της περιοχής, όπως για παράδειγμα με την μεταφορά ανθρωπογενών ρύπων από μεγάλα αστικά κέντρα (Αθήνα, Κωνσταντινούπολη κτλ.) για μεγάλες χρονικές περιόδους του θέρους με τους πνέοντες βορειοανατολικούς ανέμους (μελτέμια).

Υπολογίστηκε ότι 1 στα 3 φαινόμενα μεταφοράς αφρικανικής σκόνης που καταγράφονται στην περιοχή της ανατολικής Μεσογείου, είναι έντονα. Επιπλέον, ένα ποσοστό της τάξης του 10 % συμβαίνει την περίοδο Ιουνίου – Σεπτεμβρίου (θερινή περίοδος), ενώ το κύριο μέρος, περίπου το 90 % αυτών, εκτυλίσσεται το 8-μηνο, Οκτωβρίου – Μαΐου (χμερινή περίοδος). Βρέθηκε ότι κυριαρχούν σε συμμετοχή οι αέριες μάζες από την Λιβύη, με 92 εμφανίσεις συνολικά, ενώ ακολουθούν σε συχνότητα εμφάνισης η Αλγερία και η Τυνησία (με 59 και 49 εμφανίσεις συνολικά, αντίστοιχα), χώρες που βρίσκονται δυτικά της Λιβύης. Η Αίγυπτος, στα ανατολικά της Λιβύης, βρίσκεται στην $4^{η}$ θέση του σχετικού πίνακα, με 42 εμφανίσεις. Από τα προηγούμενα συνάγεται το συμπέρασμα ότι η κύρια ευρύτερη περιοχή προέλευσης των αερίων μαζών που φθάνουν στην ανατολική Μεσόγειο είναι η βορειοδυτική Αφρική (δυτική και κεντρική Σαχάρα και βορειοδυτική έρημος Σάχελ).

Διαπιστώθηκε ότι ο ιλλίτης (illite), αποτελεί το ορυκτό με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση στα συλλεχθέντα δείγματα αφρικανικής σκόνης. Το μέσο ποσοστό συμμετοχής του στα υγρά δείγματα ήταν 31,8 % και για το ξηρό δείγμα αέρα 30,0 %, τιμές που συμφωνούν με άλλες εργασίες στην περιοχή με τον ιλλίτη να προέρχεται από περιοχές του Τσάντ. Ακολουθούν σε ποσοστό τα πυριτικά ορυκτά και οι καλσίτες. Επίσης οι διαφορές των ορυκτών για τα υγρά και το ξηρό δείγμα, είναι μικρές για τον καολινίτη και τον χαλαζία, γεγονός που καταδεικνύει το σθένος αυτών έναντι της υγρής απόπλυσης, σε αντίθεση με άλλα ορυκτά, και κυρίως του γύψου (gypsum) τα οποία εμφανίζουν μειωμένα ποσοστά συμμετοχής στα υγρά δείγματα. Συγκεκριμένα ο γύψος, με ποσοστό συμμετοχής στο 5 % στο ξηρό δείγμα, δεν ανιχνεύεται στα υγρά δείγματα, κάτι που δείχνει ότι πραγματοποιείται διαλυτοποίηση του γύψου που περιέχεται στα αιωρούμενα ατμοσφαιρικά σωματίδια κατά τη διάρκεια της βροχόπτωσης.

Εξάλλου, η απουσία ποσοτήτων σμεκτίτη στα δείγματά μας (smectite), καταδεικνύει ότι μέρος των αερίων μάζών που προσεγγίζουν την δυτική Κρήτη, δεν εμπλουτίζονται σε σημαντικό βαθμό με ορυκτή σκόνη από την περιοχή της Αλγερίας, όπου παρουσιάζεται σε υψηλές συγκεντρώσεις το εν λόγω ορυκτό, ενώ εντύπωση προκαλεί το υψηλό ποσοστό του albite με 10,6 %, καθώς επίσης του palygoskite, με 4,3 %, με πιθανότερη προέλευση για το τελευταίο οι περιοχές της δυτικής Σαχάρα και του νότιου

Μαρόκο. Ο λόγος kaolinite / chlorite (K/Ch) χρησιμοποιήθηκε ως δείκτης προέλευσης του δείγματος σκόνης και η μέση τιμή του (K/Ch = 1,8 ± 0,8) επιβεβαίωσε την αφρικανική προέλευση της σκόνης.

Στην στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων ορυκτής αιολικής σκόνης που πραγματοποιήθηκε με τη διάταξη ICP-MS, βρέθηκε η ύπαρξη σε αξιοσημείωτη συγκέντρωση μετάλλων όπως είναι τα: Si, Al, Ca, Fe, Mg, K και Na, ενώ συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων ανιχνεύθηκαν και μετρήθηκαν για τα στοιχεία: Cu, Zn, B, Mn, Ni, Cr, V και Ba. Επίσης η μέση τιμή του λόγου Al/Si, ισούται με 0,33, μία ακόμα ένδειξη της αφρικανικής προέλευσης της σκόνης αυτής, ενώ ο λόγος Ca/Si εμφανίζει τιμές 0,37 – 0,99, οι οποίες αποδίδονται στην υψηλή περιεκτικότητα των δειγμάτων σκόνης σε χαλαζίες, δολομίτες και καλσίτες.

Την περίοδο 2009 – 2014, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του πλήθους των λεπτών αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή του Ακρωτηρίου Χανίων. Ως ελάχιστη μέση μηνιαία τιμή καταγράφηκε η τιμή του Ιουνίου του 2009 με τιμή στα 2777 σωματίδια / cm^3, ενώ ως μέγιστη μέση μηνιαία τιμή η τιμή 8353 σωματίδια / cm^3 τον Νοέμβριο του 2011 (με μόνο 4 ημέρες μετρήσεων), με την τιμή του Φεβρουαρίου 2014 με 7023 σωματίδια / cm^3 να ακολουθεί. Η μέση τιμή των ολικών σωματιδίων (11,1 – 1083,3 nm) για την $1^{η}$ περίοδο δειγματοληψίας με την διάταξη SMPS, στην περιοχή Ακρωτηρίου βρέθηκε ίση με 5423 ± 3671 σωματίδια / cm^3, με διάμεσο τιμή 4682, για συνολικά 320 ημέρες μετρήσεων, που καλύπτουν επαρκώς το σύνολο σχεδόν του έτους, ενώ για την $2^{η}$ περίοδο δειγματοληψίας (5,5 – 350,4 nm) η μέση τιμή βρέθηκε ίση με 4424 ± 3567 σωματίδια / cm^3, με διάμεσο τιμή 3386, για συνολικά 230 ημέρες μετρήσεων.

Να επισημανθεί εδώ ότι ακραίες υψηλές τιμές καταγράφονταν συχνά στον σταθμό Ακρωτηρίου, είτε εξαιτίας τοπικών επιδράσεων, είτε συμβάντων φαινομένου πυρηνοποίησης. Δεν ήταν σπάνιες οι περιπτώσεις που διαπιστώθηκε ότι η επίδραση γειτνιαζόντων του σταθμού τοπικών πηγών στον μετρούμενο αριθμό των σωματιδίων ήταν σημαντική. Οι πηγές αυτές συνήθως είχαν να κάνουν με ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Επιπλέον, η επίδραση της προέλευσης της αέριας μάζας που προσεγγίζει μία περιοχή, φάνηκε να επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό το πλήθος των αιωρούμενων σωματιδίων της υπό μελέτη περιοχής. Σχετικά με την κατανομή των

σωματιδίων οι δικόρυφες κατανομές εμφάνισαν το υψηλότερο ποσοστό, που έφθανε το 50 %, ενώ ακολούθησαν οι τρικόρυφες κατανομές με 35 % περίπου και οι μονοκόρυφες με ένα κατά προσέγγιση 15 %.

Δεν παρατηρήθηκε κανενός είδους περιοδικότητα σε εποχιακή ή μηνιαία βάση στις ολικές συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή του Ακρωτηρίου. Η επίδραση της τοπικής παραγωγής αερολυμάτων φαίνεται να αποτελεί σημαντικό παράγοντα. Επίσης, το μέσο ποσοστό των πυρήνων, ενώ την $1^{η}$ περίοδο δειγματοληψίας είναι στο 16,9 %, ανεβαίνει στο 22,3 %, ενώ τα σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης την $1^{η}$ δειγματοληπτική περίοδο καταλαμβάνουν ποσοστό 35,4, ενώ την $2^{η}$ ποσοστό μόλις 18,6 %. Συνολικά φαίνεται να επικρατεί σχετική σταθερότητα στο ποσοστό εμφάνισης σωματιδίων Aitken στην περιοχή, γύρω στο 50 %, ενώ την μεγαλύτερη διακύμανση στις τιμές συγκέντρωσης παρουσιάζει το κλάσμα των πυρήνων. Τα σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης φαίνεται να παρουσιάζουν μια μικρή τάση εποχικότητας, με υψηλότερα ποσοστά συμμετοχής τους στον ολικό αριθμό αιωρούμενων σωματιδίων να εμφανίζονται τους θερινούς μήνες, ενώ χαμηλότερα τους χειμερινούς.

Η μέση τάση διακύμανσης στη διάρκεια ενός 24-ωρου ήταν ίδια και για τις 4 εποχές του έτους. Πιο συγκεκριμένα, κατά τη διάρκεια της άνοιξης (Μάρτιος, Απρίλιος, Μάιος), η συγκέντρωση πλήθους σωματιδίων παρουσίασε τρία μέγιστα. Τις καθημερινές τα μέγιστα εντοπίζονται στις 8-9 π.μ., στις 14:00 μ.μ. και στις 23:00 μ.μ., ενώ τα σαββατοκύριακα τα μέγιστα απαντώνται τις ίδιες ώρες, με μοναδική διαφοροποίηση το νυκτερινό μέγιστο που παρατηρείται λίγο νωρίτερα, στις 22:00 μ.μ. Η τρικόρυφη κατανομή της άνοιξης, συνεχίζεται και τις άλλες περιόδους. Οι κορυφές αυτές αποδίδονται κατά κύριο λόγο στις ανθρωπογενείς εκπομπές από τα διάφορα μέσα μεταφοράς και τις πηγές θέρμανσης.

Εξάλλου οι απόλυτες τιμές των συγκεντρώσεων κατά τη διάρκεια του χειμώνα παρουσίασαν και τις μεγαλύτερες διακυμάνσεις μέσα σε ένα 24-ωρο. Πράγματι, ενώ η κατά προσέγγιση διακύμανση, των τιμών του χειμώνα είναι μεταξύ 3000 και 14000 counts/cm^3 (εύρος 11000 counts/cm^3), η αντίστοιχη για τις άλλες περιόδους είναι εμφανώς μειωμένη, με τις τιμές του φθινοπώρου από 4000 – 10000 και εύρος 6000 counts/cm^3, τις τιμές της άνοιξης από 4000 έως 8000 counts/cm^3 (εύρος 4000

counts/cm^3) και τέλος, τις τιμές του καλοκαιριού με τη μικρότερη διακύμανση, προσεγγιστικά από 5000 – 7000 counts/cm^3 και εύρος μόλις 2000 counts/cm^3. Οι παραπάνω τιμές αποτελούν μία ακόμα ένδειξη της επίδρασης ανθρωπογενών και φυσικών παραγόντων στο γίγνεσθαι των αιωρούμενων σωματιδίων.

Οι τιμές των συγκεντρώσεων τις τρεις περιόδους (άνοιξη, καλοκαίρι, φθινόπωρο), παρουσιάζουν μικρές διαφοροποιήσεις μεταξύ καθημερινών και σαββατοκύριακου, με τις μεγαλύτερες από αυτές να παρουσιάζονται την άνοιξη, αλλά σε πολύ πιο περιορισμένο βαθμό σε σχέση με τις αντίστοιχες διαφοροποιήσεις των μηνών του χειμώνα, οπότε και παρατηρήθηκαν οι μεγαλύτερες διαφοροποιήσεις στις τιμές. Το στοιχείο αυτό επιβεβαιώνει ότι, σωματίδια με διαμέτρους κάτω των 25 nm έχουν μικρότερο χρόνο παραμονής στην ατμόσφαιρα, σε σχέση με τα μεγαλύτερα σωματίδια και ειδικά εκείνα με διαμέτρους άνω των 90 nm.

Στους υπολογισμούς της επιφάνειας και του όγκου των σωματιδίων βρέθηκε ότι η μικρότερη τιμή επιφάνειας εμφανίζεται την εποχή του φθινοπώρου, με μέση τιμή 76,6 ± 40,8 $\mu m^2/cm^3$ και της άνοιξης (77,5 ± 60,7 $\mu m^2/cm^3$), ενώ την περίοδο του χειμώνα εμφανίζονται οι υψηλότερες συγκεντρώσεις τόσο για την επιφάνεια (143,5 ± 119,6 $\mu m^2/cm^3$), όσο και για τον όγκο των μετρούμενων σωματιδίων (3,31 ± 2,84 $\mu m^3/cm^3$). Το γεγονός έχει να κάνει με το αντίστοιχο εποχιακό μέγιστο που εμφανίζεται στις κατανομές του πλήθους των σωματιδίων. Επίσης, οι αυξημένες τιμές τυπικής απόκλισης δηλώνουν την έντονη διακύμανση των τιμών επιφάνειας και όγκου την χειμερινή περίοδο. Το μέγιστο της επιφάνειας και του όγκου για κάθε εποχή εντοπίζεται σε σωματίδια σχεδόν της ίδιας διαμέτρου και συγκεκριμένα στα 150 nm για την επιφάνεια και στα 180 nm για τον όγκο. Τα σωματίδια Aitken εμφανίζουν ποσοστό συμμετοχής στην ολική επιφάνεια 36 %, ενώ τα σωματίδια συσσώρευσης 63 %. Τα ποσοστά αυτά διαφοροποιούνται σημαντικά στην κατανομή όγκου, με το ποσοστό των σωματιδίων Aitken N_{25} στο 19,4 % και των σωματιδίων στην περιοχή συσσώρευσης N_{100} στο 80,4 %.

Στην εκτίμηση των φαινομένων πυρηνοποίησης που έλαβαν χώρα την περίοδο 2009 – 2014, κατά τη διάρκεια των 550 ημερών δειγματοληψίας, ελήφθησαν υπόψη συγκεκριμένα κριτήρια. Συνολικά στην περιοχή του Ακρωτηρίου το διάστημα αυτό, καταγράφηκαν 64 σημαντικά φαινόμενα πυρηνοποίησης. Κατά μέσο όρο δηλαδή ανά

8 ημέρες κατεγράφη 1 ημέρα με φαινόμενο πυρηνοποίησης. Η μέση διάρκεια αυτών των φαινομένων ήταν 10 ώρες, με το μικρότερο από αυτά να διαρκεί 1,5 h και το μεγαλύτερο να έχει διάρκεια 30 ώρες. Ο ρυθμός μεγέθυνσης GR κυμάνθηκε από 1,58 έως 126,84 nm h^{-1} (μέση τιμή 12,6 nm h^{-1}) και ο ρυθμός σχηματισμού J από 0,05 έως 10,19 cm^{-3} s^{-1} (μέση τιμή 1,4 cm^{-3} s^{-1}).

Σε σύνολο 64 φαινομένων, τα 47 από αυτά εξελίχθηκαν την ημέρα ή και κατά τη διάρκεια έστω λίγων ωρών της ημέρας, ενώ τα 17 από αυτά διήρκησαν ολόκληρη μία νύχτα, αν όχι περισσότερο χρόνο. Εξάλλου, βρέθηκε ότι ένα φαινόμενο πυρηνοποίησης δεν εξαρτάται από την ώρα της ημέρας, ως συνάρτηση της παρουσίας ηλιακού φωτός, ενώ η μικρή υπεροχή των πρωινών και μεσημεριανών ωρών ενδεχομένως να σχετίζεται με ανθρωπογενείς εκπομπές αυτές τις ώρες ή/και βιογενείς εκπομπές οργανικών ενώσεων.

Σχετικά με την εμφάνιση των φαινομένων ανά περίοδο του έτους, αυτή δεν έδειξε κάποια ισχυρή προτίμηση. Την άνοιξη έγιναν μετρήσεις για 158 ημέρες και εμφανίστηκαν 24 φαινόμενα (ποσοστό εμφάνισης 15,2 %), την περίοδο του καλοκαιριού έγιναν μετρήσεις για 218 ημέρες και καταγράφηκαν συνολικά 25 φαινόμενα (ποσοστό 11,5 %), το φθινόπωρο σε σύνολο 105 ημερών μετρήσεων εμφανίστηκαν 11 φαινόμενα (10,5 %) και τέλος, την περίοδο του χειμώνα για μόλις 41 ημέρες μετρήσεων έκαναν την εμφάνισή τους 4 φαινόμενα πυρηνοποίησης (ποσοστό 9,8 %).

Ως εκ τούτου, συμπερασματικά διαπιστώθηκε ότι, η εκδήλωση ενός φαινομένου πυρηνοποίησης, ούτε ημερήσια εξάρτηση μια συγκεκριμένη περίοδο του 24-ώρου έχει, αλλά ούτε και μηνιαία ή εποχιακή εξάρτηση έχει, τέτοια που να εμφανίζεται με ιδιαίτερη συχνότητα συγκεκριμένους μήνες του έτους. Επομένως η περίπτωση να εμφανιστεί φαινόμενο πυρηνοποίησης ακόμα και χειμερινούς μήνες ή νυκτερινές ώρες για παράδειγμα, είναι το ίδιο πιθανό, όπως φάνηκε τόσο από τις μετρήσεις της παρούσας εργασίας, όσο και αλλού.

Ενδιαφέρον παρουσίασε σε πολλές περιπτώσεις και η μορφή της εξέλιξης των φαινομένων πυρηνοποίησης. Έτσι, σε αρκετές περιπτώσεις, παρατηρήθηκε ο σχηματισμός ενός χαρακτηριστικού «βραχιολιού» το οποίο ως άνω μέρος έχει τη

μεγαλύτερη GMD που διατηρείται και ως κάτω τα σωματίδια διαμέτρου πυρήνων. Σε άλλες πάλι περιπτώσεις έχει προηγηθεί η «εξαφάνιση» της δικόρυφης κατανομής, ένδειξη ότι το φαινόμενο της πυρηνοποίησης έμμεσα καθορίζει την τύχη όχι μόνο των πυρήνων, αλλά και μεγαλύτερων σωματιδίων, μέχρι τα 100 nm (περιοχή Aitken). Γενικά παρατηρήθηκε ότι κατά τη διάρκεια της μεγέθυνσης των νεογενών σωματιδίων, μεγάλο μέρος τόσο των μικρότερων, όσο και των μεγαλύτερων διαμέτρων, εμφάνιζαν σημαντικά μειωμένες συγκεντρώσεις, ενώ η GMD μετατοπίζονταν στις διαμέτρους που αντιστοιχούσαν στο βαθμό εξέλιξης του φαινομένου της μεγέθυνσης.

Επίσης σχετικά με το πλήθος των εμφανιζόμενων κορυφών στην κατανομή του πλήθους των σωματιδίων παρατηρήθηκε η δημιουργία δικόρυφης κατανομής, σε τακτική βάση στην περιοχή του Ακρωτηρίου. Η δικόρυφη κατανομή ήταν η κυριαρχούσα κατανομή με ποσοστό γύρω στο 50 % των περιπτώσεων. Το γεγονός δικαιολογείται, καθώς ο σταθμός του Ακρωτηρίου είναι ένας σταθμός αστικού υποβάθρου, με την επίδραση των ανθρωπογενών εκπομπών να συμβαίνει περιστασιακά (κυρίως σε συνάρτηση με τη διεύθυνση των πνεόντων ανέμων στην περιοχή). Η επίδραση των ανθρωπογενών εκπομπών συνήθως μεταβάλλει την κατανομή σε μονοκόρυφη, ενώ στις περιπτώσεις φαινομένων πυρηνοποίησης ενδέχεται να συναντώνται δικόρυφες κατανομές με τις GMD όμως, αυτή τη φορά, αισθητά μειωμένες, ιδιαίτερα όσον αφορά την μεγαλύτερη από τις δύο διαμέτρους. Από την άλλη η σταδιακή εξαφάνιση των μικρών σωματιδίων της περιοχής Aitken, έχει πολλές φορές ως αποτέλεσμα την μετατροπή της δικόρυφης (bimodal) σε μονοκόρυφη (monomodal) κατανομή, αποτέλεσμα ως επί το πλείστον τοπικής ανθρωπογενούς παραγωγής σωματιδίων.

Εξάλλου, καταγράφηκε σε αρκετές περιπτώσεις η εμφάνιση «σμήνους» φαινομένων πυρηνοποίησης. Πράγματι, τα χημικά είδη που αιωρούνται στην ατμόσφαιρα και είναι υπεύθυνα για το φαινόμενο, παρουσιάζουν σχετική σταθερότητα στη συγκέντρωσή τους για ένα διάστημα που υπερβαίνει κάποιες φορές την μία ημέρα, ή νέες εκπομπές εμπλουτίζουν την ατμόσφαιρα με αυτά, με αποτέλεσμα να παρατηρούνται συνεχή τέτοια φαινόμενα.

Σε πολλές περιπτώσεις έκαναν την εμφάνισή τους φαινόμενα που εξελίχθηκαν αποκλειστικά ή εν μέρει κατά τη διάρκεια των νυκτερινών ωρών. Μάλιστα η συμμετοχή των νυκτερινών ωρών, άλλες φορές γίνεται στην έναρξη (burst), κι άλλες φορές στην εξέλιξη ή τη λήξη του φαινομένου (growth). Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι η φωτοχημεία και τις ανθρωπογενείς οξειδωτικές ενώσεις που παράγονται κατά τη διάρκεια της ημέρας, δεν αποτελούν από μόνα τους παράγοντες – κλειδιά για την ερμηνεία του φαινομένου, αλλά στην εμφάνισή του εμπλέκονται και άλλα χημικά είδη και ατμοσφαιρικές συνθήκες. Αυτά έχουν να κάνουν είτε με βιογενείς εκπομπές, είτε με το ύψος της σχετικής υγρασίας στην περιοχή, την σταθερότητα της ατμόσφαιρας, το σωματιδιακό και ηλεκτρικό φορτίο αυτής κοκ. Ανάλογα νυκτερινά φαινόμενα, έχουν παρατηρηθεί και αλλού, ένδειξη ότι η ηλιακή ενέργεια δεν αποτελεί απαραίτητη συνθήκη για την έκρηξη ή/και ολοκλήρωση του φαινομένου. Ωστόσο συμπερασματικά θα πρέπει να επισημανθεί το εξής. Καθώς, φαινόμενα πυρηνοποίησης φαίνεται να εξελίσσονται με ή χωρίς την παρουσία φωτός, ή να προχωρούν εν μέρει ώρες της ημέρας και εν μέρει νυκτερινές ώρες, συνάγεται το συμπέρασμα ότι δε πρέπει να είναι ένας αποκλειστικός και συγκεκριμένος ο μηχανισμός που δημιουργεί όλα αυτά τα φαινόμενα πυρηνοποίησης. Με άλλα λόγια, οι παράγοντες που δρουν και συμβάλλουν στην εμφάνιση του φαινομένου παραγωγής νέων σωματιδίων φαίνεται να είναι πολλοί, συμπεριλαμβανομένων των πρόδρομων χημικών ειδών στην ατμόσφαιρα, της αρχικής συγκέντρωσης του κάθε ενός, τις ατμοσφαιρικές συνθήκες θερμοκρασίας, σχετικής υγρασίας, ταχύτητας και διεύθυνσης του ανέμου, της παρουσίας ή μη ηλιακού φωτός, του εμπλουτισμού της ατμόσφαιρας σε σωματιδιακό φορτίο, τα χαρακτηριστικά αυτού (κατανομή μάζας και πλήθους, ενεργότητα, ηλεκτρικό φορτίο, χρόνος αιώρησης κτλ.), κάποια από τα οποία ίσως λειτουργούν ανασταλτικά στην εξέλιξη του μηχανισμού κοκ. Επίσης είναι πολύ σημαντικό να τονιστεί ότι, παρά το γεγονός ότι φαινόμενα πυρηνοποίησης έχουν καταγραφεί σε όλη την έκταση του πλανήτη, εν τούτοις σε κάθε μια θέση που εξετάζουμε την εμφάνιση του φαινομένου, υπεισέρχονται παράγοντες, που σχετίζονται με τοπικές ιδιαιτερότητες, που έχουν να κάνουν δηλαδή με το υψόμετρο της εξεταζόμενης θέσης από την επιφάνεια της θάλασσας, καθώς και την σχετική θέση του σημείου ως προς αστικά κέντρα, δασικές ή θαλάσσιες εκτάσεις κτλ.

Άλλες πάλι περιπτώσεις, ενώ είχαν στοιχεία πυρηνοποίησης, δεν κατετάγησαν ως τέτοιες, καθώς δεν ικανοποιούσαν το σύνολο των κριτηρίων που τέθησαν στην αρχή της ανάλυσης, και αποδόθηκαν σε αερομεταφερόμενα υπέρλεπτα σωματιδία ή στην

έλλειψη ικανών ποσοτήτων χημικών ειδών που θα βοηθούσαν σε διαφορετική περίπτωση στην μεγέθυνση των νεογενών σωματιδίων. Τα κύρια χαρακτηριστικά των φαινομένων αυτών ήταν ο σε διαμέτρους πυρήνων συνεχής εμπλουτισμός με νέα σωματίδια, κι από την άλλη η μερική αύξηση της γεωμετρικής μέσης διαμέτρου σωματιδίων με διαμέτρους μικρότερες των 10 nm μέχρι σωματίδια με διάμετρο πάνω από 40 nm, ενώ η ολική συγκέντρωση πλήθους σωματιδίων κατέγραψε μια πριονωτή μορφή, δηλώνοντας αδυναμία σχηματισμού της χαρακτηριστικής «μπανάνας» του φαινομένου της πυρηνοποίησης.

Η μη επιτυχής συνολική και ξεκάθαρη ολοκλήρωση του φαινομένου, μπορεί να αποδοθεί στην έλλειψη της ατμόσφαιρας την ημέρα εκείνη, των απαραίτητων χημικών ειδών, ως επί το πλείστον οργανικών ενώσεων, κατά κύριο λόγο αυτών που εκπέμπονται από βιογενείς εκπομπές δέντρων, θάμνων και άλλων φυτών (πινένια, τερπένια κτλ.). Οι συνθήκες των προϋπαρχόντων χημικών ειδών στην ατμόσφαιρα εκείνων των ημερών (το είδος αυτών και η συγκέντρωσή τους), δεν επιτρέπουν την δημιουργία αξιοσημείωτης ποσότητας πυρήνων, με αποτέλεσμα όσοι πυρήνες παράγονταν κατά διαστήματα, να «απομακρύνονται» συσσωματούμενοι είτε μεταξύ τους, είτε το πιθανότερο, με μεγαλύτερα σωματίδια. Η παραπάνω υπόθεση, επιβεβαιώνεται κι από το ότι η ανεπιτυχής «επώαση» αυτών των πυρήνων βρέθηκε να φθάνει μέχρι και τις 17 ώρες.

Επίσης έγινε φανερό ότι κατά την εξέλιξη ενός φαινομένου πυρηνοποίησης μειώνονται παράλληλα οι συγκεντρώσεις των μεγαλύτερων και μικρότερων διαμέτρων σωματιδίων, τα σωματίδια με διάμετρο μέχρι 30 nm και τα μεγαλύτερα των 70 nm. Το γεγονός αυτό (της εξαφάνισης των δύο αυτών κλασμάτων σωματιδίων) αποτελεί ταυτόχρονα συνθήκη και συνέπεια ενός συμβάντος πυρηνοποίησης. Αυτό θα μπορούσε να συνδέεται με το ότι, στην περίπτωση που υπάρχουν τέτοιων διαμέτρων σωματίδια, δε θα επιτρέψουν να μεγαλώσουν με τον αναμενόμενο τρόπο τα νεογενή σωματίδια, καθώς τα τελευταία θα «καταβροχθίζονται» από τα προϋπάρχοντα μέσω συσσωμάτωσης. Για να επιτευχθεί μία γραμμική ή σχεδόν γραμμική αύξηση της μέσης γεωμετρικής διαμέτρου των νεογενών πυρήνων, θα πρέπει, πέραν των άλλων προϋποθέσεων, η ατμόσφαιρα (α) σε εξελισσόμενα φαινόμενα (χημικές αντιδράσεις, συσσωμάτωση, συμπύκνωση κτλ.) και (β) ως προς το είδος των χημικών ενώσεων σε αυτήν και το μέγεθος των αιωρούμενων σωματιδίων (πυρήνες, υπέρλεπτα, λεπτά κ.ά.),

να είναι η απλούστερη δυνατή, ούτως ώστε να ευνοηθούν αποκλειστικά οι χημικές αντιδράσεις εκείνες (π.χ. σχηματισμός άλατος θειικού αμμωνίου) που εμπλέκονται στο φαινόμενο πυρηνοποίησης. Με τα παραπάνω συνδέεται και το γεγονός ότι έχουν παρατηρηθεί φαινόμενα πυρηνοποίησης έπειτα από φαινόμενα υγρής κατακρήμνισης.

Επιπλέον παρατηρήθηκε τάση εξαφάνισης για τα σωματίδια με διάμετρο κάτω των 40 nm. Η τάση εξαφάνισης των σωματιδίων Aitken έχει παρατηρηθεί και σε άλλες περιπτώσεις στην περιοχή της ανατολικής Μεσογείου. Η τάση αυτή μπορεί να αποδοθεί στην επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας στην δυναμική της ατμόσφαιρας, καθώς και στην συμπύκνωση πτητικών αέριων ενώσεων πάνω στα σωματίδια. Θα μπορούσε να γίνει η υπόθεση, με βάση την επαναληψιμότητα της εν λόγω παρατήρησης, ότι η «εξαφάνιση» αυτή αποτελεί μία απαραίτητη συνθήκη, για την πραγματοποίηση του φαινομένου της πυρηνοποίησης.

Το φαινόμενο να λαμβάνουν χώρα για δύο συνεχόμενες μέρες φαινόμενα πυρηνοποίησης, ένα την κάθε ημέρα, κατά τη διάρκεια των μεσημεριανών ωρών, δεν είναι σπάνιο στην περιοχή του Ακρωτηρίου. Τα δύο φαινόμενα φαίνεται να παρουσιάζουν ρυθμούς σχηματισμού και μεγέθυνσης που είναι ανεξάρτητοι μεταξύ τους, όπως ανεξάρτητες είναι και οι μέσες και μέγιστες συγκεντρώσεις στο κάθε ένα από τα δύο φαινόμενα. Εν γένει γίνεται αντιληπτό ότι η εξέλιξη ενός φαινομένου πυρηνοποίησης, τόσο στη φάση της έκρηξης του φαινομένου, όσο και της συσσωμάτωσης και μεγέθυνσης των σωματιδίων, εξαρτάται καθοριστικά από τις προϋπάρχουσες στην ατμόσφαιρα συγκεντρώσεις χημικών ειδών που παίζουν ρυθμιστικό ρόλο, όπως είναι το θεϊκό οξύ, η αμμωνία, το νερό και τα οργανικά μόρια. Καθώς οι συγκεντρώσεις των ενώσεων αυτών είναι αποτέλεσμα τόσο ανθρωπογενών (καύσεις ως επί το πλείστον), όσο και βιογενών εκπομπών (από τα ηφαίστεια, τους ωκεανούς και τη βλάστηση), είναι φανερό ότι η πρόγνωση εμφάνισης τέτοιων φαινομένων καθίσταται εξαιρετικά δύσκολη. Ενδεχομένως η στατιστική ανάλυση διαχρονικών σειρών μετρήσεων, θα μπορέσει να μας δώσει μία εικόνα της τάσης εμφάνισης των φαινομένων σε μία συγκεκριμένη περιοχή.

Στις περιπτώσεις σχετικά ασθενών φαινομένων, χωρίς την παραγωγή μεγάλου αριθμού νέων σωματιδίων, στην φάση ολοκλήρωσής τους παρατηρήθηκε η συνένωση των δύο κυρίαρχων modes, των 90 nm και των νέων σωματιδίων που έχουν μεγεθυνθεί σε μία

κορυφή διαμέτρου 40 nm, σε ένα που διαμορφώνεται στα 60 nm, κορυφή που παραμένει για τουλάχιστον 8 ώρες, προτού μετατοπιστεί εκ νέου σε μεγαλύτερες διαμέτρους. Το τελευταίο αποτελεί μία ακόμα ένδειξη, όπως έχει και προηγουμένως αναφερθεί, ότι το φαινόμενο πυρηνοποίησης στην ατμόσφαιρα, ενώ θεωρητικά διαρκεί κάποιες ώρες, παράγοντας έναν ορισμένο αριθμό εμβρύων και νέων πυρήνων, εν τούτοις στην πράξη επηρεάζει το συνολικό ισοζύγιο του συνόλου των αιωρούμενων σωματιδίων, καθώς τα νέα σωματίδια έρχονται και μεταλλάσουν τις συνθήκες των κυρίαρχων μέχρι εκείνη την ώρα ατμοσφαιρικών φαινομένων.

Σε άλλες περιπτώσεις παρατηρήθηκε η παράλληλη εξέλιξη φαινομένων μεταφοράς σωματιδίων και πυρηνοποίησης, πράγμα που αποτελεί ένδειξη τριών πιθανών σεναρίων, που επιγραμματικά έχουν να κάνουν με το ότι: (α) για την έναρξη φαινομένου πυρηνοποίησης απαιτείται η «σταθεροποίηση» της ατμόσφαιρας με ορισμένο φορτίο χημικών ειδών και όχι ο συνεχής εμπλουτισμός αυτής, (β) η συμμετοχή θαλασσίων χημικών ειδών, όπως είναι το ιώδιο, το χλώριο και το νάτριο, ενδεχομένως να μην πρέπει να θεωρείται αμελητέα και (γ) κατά την εξέλιξη του φαινομένου, το σύνολο των σωματιδίων κάτω από τα 40 nm συμμετέχουν στο φαινόμενο και ακολουθούν τη μεγέθυνση, με αποτέλεσμα την πλήρη «απόπλυσή» τους από το πεδίο των μετρήσεων.

Τέλος έγινε μία προσπάθεια εκτίμησης και υπολογισμού του ρυθμού πυρηνοποίησης μέσω δορυφορικών δεδομένων. Διαπιστώθηκε ότι οι υπάρχουσες δυνατότητες για τον σκοπό αυτό παρέχουν μια σημαντική μεν, αλλά περιορισμένης ευαισθησίας προσέγγιση. Πιο συγκεκριμένα, τα φαινόμενα πυρηνοποίησης που παρατηρήθηκαν με μετρήσεις πεδίου στην περιοχή μελέτης, άλλοτε επιβεβαιώνονταν (τουλάχιστον στην εμφάνιση, αν όχι και στον ρυθμό J) με τα δορυφορικά δεδομένα και άλλοτε όχι. Εξάλλου βρέθηκε ότι συχνά, ενώ ο δορυφόρος έδειχνε υψηλή τιμή θειικών στην περιοχή της δυτικής Κρήτης, εν τούτοις οι μετρήσεις πεδίου δεν έδειχναν εμφάνιση πυρηνοποίησης.

9.2 Προτεινόμενη περαιτέρω έρευνα

Η δυναμική των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων αποτελεί ένα καθοριστικής σημασίας ζητούμενο σήμερα καθώς αποτελεί το κλειδί για θέματα που σχετίζονται με τις κλιματικές αλλαγές, την ποιότητα ζωής του ανθρώπου και εν γένει την βιοποικιλότητα στον πλανήτη, αφού είναι σε θέση να επηρεάσουν μεταξύ των άλλων, τόσο το ισοζύγιο ενέργειας στην ατμόσφαιρα, όσο και την ποσότητα πυρήνων συμπύκνωσης συννέφου (CCN), κι ως εκ τούτου την εμφάνιση υγρών κατακρημνίσεων σε μία περιοχή.

Περαιτέρω μετρήσεις πεδίου, επικεντρωμένες στα λεπτά και υπέρλεπτα σωματίδια, θα είναι σε θέση να μας δώσουν μια σαφέστερη εικόνα για το χημικό δυναμικό αυτών και την επίδραση που ενδέχεται να προκαλέσουν στον ανθρώπινο οργανισμό. Επίσης σημαντικό είναι να γίνει γνωστό κατά πόσο τα χημικά είδη που εντοπίζονται στα σωματίδια αυτά, υπάρχουν ταυτόχρονα και στην αέρια φάση της ατμόσφαιρας. Επιπλέον θα πρέπει να γίνει περισσότερο κατανοητό κατά πόσο, σε τι βαθμό και σε ποιους ακριβώς μηχανισμούς της ατμόσφαιρας επιδρούν οι ανθρωπογενείς εκπομπές, και αντίστοιχα σε τι βαθμό συμμετέχουν οι φυσικά εκπεμπόμενοι ρύποι.

Επίσης, χρήσιμο θα ήταν να ταυτοποιηθούν τα χημικά είδη (πρόδρομων αέριων ενώσεων και ιόντων) που κυριαρχούν κατά τη διάρκεια εμφάνισης φαινομένων πυρηνοποίησης, καθώς κάτι τέτοιο θα μας οδηγούσε με περισσότερη ασφάλεια στην εκτίμηση των πιθανών μηχανισμών εξέλιξης του φαινομένου στην περιοχή της ανατολικής Μεσογείου. Τέλος, θα ήταν ιδιαίτερα σημαντικό, να γίνουν εκτεταμένα πειράματα σε εργαστηριακή κλίμακα (εντός θαλάμου ελεγχόμενων συνθηκών), ώστε να εκτιμηθεί η επίδραση της μεταβολής θερμοκρασίας ή της μεταβολής θερμοδυναμικών και χημικών παραγόντων στον μηχανισμό και στις παραμέτρους πυρηνοποίησης.

10° ΚΕΦΑΛΑΙΟ – ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Adams O.W., Schmitt J.L., Zalabsky R.A., 1984. The Homogeneous *nucleation* of nonane, J. Chem. Phys., 81, 5074-78.

Agarwal G., Heist R.H., 1980. Homogeneous nucleation in Associated vapors. III. Heptonoic, decanoic, and myristic acids, J. Chem. Phys., 73, 902-7.

Aitken J.A., 1881. On dust, fogs, and clouds, Nature, 23, 195-197.

Aitken J.A., 1897. On some nuclei of cloudy condensation, Trans Roy Soc., XXXIX, 15–25.

Aleksandropoulou V. and M. Lazaridis, 2013. Development and application of a model (ExDoM) for calculating the respiratory tract dose and retention of particles under variable exposure conditions, Air Quality Atmosphere and Health, 6, 13-26.

Alpert P., B. Ziv, 1989. The Sharav Cyclone: Observations and some theoretical considerations, Journal of Geophysical Research, 941:18495-18514. doi: 10.1029/JD094iD15p18495.

Appel B.R., Y. Tokiwa, J. Hsu, E.L. Kothny, E. Hahn, 1985. Visibility as Related to Atmospheric Aerosol Constitutents, Atmos. Environ., 19, 1525-1534.

Asmi, E.; Frey, A.; Virkkula, A.; Ehn, M.; Manninen, H. E.; Timonen, H.; Tolonen-Kivimaki, O.; Aurela, M.; Hillamo, R.; Kulmala, M., 2010. Hygroscopicity and chemical composition of Antarctic sub-micrometer aerosol particles and observations of new particle formation, Atmos. Chem. Phys., 10, 4253-4271, doi:10.5194/acp-10-4253-2010.

Avila, A.: I. Queralt-Mitjans and M. Alarcon, 1997. Mineralogical composition of African dust delivered by red rains over the northeastern Spain, J. Geophys. Res., 102, 21977-21996.

Ball, S.M.; Hanson, D.R.; Eisele, F.L.; McMurry, P.H., 1999. Laboratory studies of particle nucleation: Initial results for H_2SO_4, H_20, and NH_3 vapor, J. Geophys. Res., 104, 23709-23718.

Barsanti, K.C.; McMurry, P.H.; Smith, J.N., 2009. The potential contribution of organic salts to new particle growth, Atmos. Chem. Phys., 9, 2949.

Barton, D.; Ollis, W.D.,. Comprehensive organic chemistry: the synthesis and reactions of organic compounds, 1st ed.; Pergamon Press: Oxford, New York, 1979.

Becker, R.; Döring, W., 1935. Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen., *Ann. Phys., 24, 719*–752.

Benson, D.R.; Erupe, M.E.; Lee, S.H., 2009. Laboratory-measured H_2SO_4-H_2O-NH_3 ternary homogeneous nucleation rates: Initial observations, Geophys. Res. Lett., 36, L15818 – L15818, doi: 10.1029/2009gl038728.

Benson, D.R.; Yu, J.H.; Markovich, A.; Lee, S.H., 2011. Ternary homogeneous nucleation of H_2SO_4, NH_3, and H_2O under conditions relevant to the lower troposphere Atmos. Chem. Phys., 11, 4755, doi: 10.5194/acp-11-4755-2011.

Berndt T., F. Stratmann, M. Sipilä, J. Vanhanen, T. Petäjä, J. Mikkilä, A. Grüner, G. Spindler, R. Lee Mauldin III, J. Curtius, M. Kulmala, J. Heintzenberg, 2010. Laboratory study on new particle formation from the reaction OH + SO_2: influence of experimental conditions, H_2O vapour, NH_3 and the amine tert-butylamine on the overall process, J. Atmos. Chem. Phys., 10, 7101-7116, doi: 10.5194/acp-10-7101-2010.

Berndt, T., O. Boge, and F. Stratmann, 2004. Atmospheric particle formation from the ozonolysis of alkenes in the presence of SO_2, Atmos. Environ., 38, 2145–2153.

Berndt, T.; Boge, O.; Stratmann, F., 2006. Formation of atmospheric H_2SO_4/H_2O particles in the absence of organics: A laboratory study Geophys. Res. Lett., 33, L15817.

Berndt, T.; Boge, O.; Stratmann, F.; Heintzenberg, J.; Kulmala, M., 2005. Rapid formation of sulfuric acid particles at near-atmospheric conditions, Science, 307, 698-700.

Bijelić B., Climatology of cyclones in Mediterranean Region, 12-14 June 2013, Madrid, Spain.

Binder, K. and Heermann, D.W., 2002. Monte Carlo Simulation in Statistical Physics. An Introduction (4th edition). Springer. ISBN 3-540-43221-3.

Biskos, G.; Buseck, P.R.; Martin, S.T., 2009. Hygroscopic Growth of Nucleation-mode Acid Sulfate Particles, J. Aerosol Sci., 40, 338-347.

Blanco A., De Tomasi F., Filippo E., Manno D., Perrone M.R., Serra A., Tafuro A.M., Tepore A., 2003. Characterization of African dust over southern Italy, Atmospheric Chemistry and Physics, 3, 2147-2159.

Blander M., Katz J.L., 1972. The Role of Bubble Nucleation in Explosive Boiling, J. Stat. Phys., 4, 55-59.

Bock E., 1961. On the solubility of anhydrous calcium sulphate and of gupsum in concentrated solutions of sodium chloride at 25°C, 30°C, 40°C, and 50°C, Canadian Journal of Chemistry, 39 (9), 1746–1751.

Bou Karam D., C. Flamant, J. Cuesta, J. Pelon, E. Williams, 2010. Dust emission and transport associated with a Saharan depression: February 2007 case, Journal of geophysical research, 115, D00H27, doi:10.1029/2009JD012390.

Bristow C. S., K. A. Hudson-Edwards, A. Chappell, 2010. Fertilizing the Amazon and equatorial Atlantic with West African dust, Geophys. Res. Lett., 37, L14807, doi:10.1029/2010GL043486.

Bristow C. S., N. Drake, S. Armitage, 2009. Deflation in the dustiest place on Earth: The Bodélé Depression, Chad, Geomorphology, 105, 50–58, doi:10.1016/j.geomorph.2007.12.014.

Brock C.A., Hamill P., Wilson J.C., Jonsson H.H., Chan K.R., 1995. Particle formation in the upper tropical troposphere: A source of nuclei for the stratospheric aerosol, Science, 270, 1650–1653.

Brus D., Neitola K., Hyvärinen A.-P., Petäjä T., Vanhanen J., Sipilä M., Paasonen P., Kulmala M., Lihavainen H., 2011. Homogenous nucleation of sulfuric acid and water at close to atmospherically relevant conditions, Atmos. Chem. Phys., 11, 5277-5287, doi:10.5194/acp-11-5277-2011.

Brus D.; Hyvärinen A.-P.; Viisanen Y.; Kulmala M.; Lihavainen H., 2010. Homogeneous nucleation of sulfuric acid and water mixture: experimental setup and first results, Atmos. Chem. Phys., 10, 2631-2641, doi: 10.5194/acp-10-2631-2010.

Burkholder J.B., T. Baynard, A. R. Ravishankara and E. R. Lovejoy, 2007. Particle nucleation following the O_3 and OH initiated oxidation of α-pinene and β-pinene between 278 and 320 K, J. Geophys. Res.,112, D10216, doi:10.1029/2006JD007783.

Canagaratna M.R.; Jayne J.T.; Jimenez J.L.; Allan J.D.; Alfarra M.R.; Zhang Q.; Onasch T.B.; Drewnick F.; Coe H.; Middlebrook A.; Delia A.; Williams L.R.; Trimborn A.M.; Northway M.J.; DeCarlo P.F.; Kolb C.E.; Davidovits P.; Worsnop D.R., 2007. Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the

aerodyne aerosol mass spectrometer, Mass Spectrom. Rev., 26, 185-222, doi: 10.1002/mas.20115.

Caquineau S., Gaudichet A., Gomes L., Michel L., 2002. Mineralogy of Saharan dust transported over northwestern tropical Atlantic Ocean in relation to source regions, J. Geophys. Res., 107, D15, 10.1029/2000JD000247.

Caquineau, S., Gaudichet, A., Gomes, L., Magonthier, M. and Chatenet, B., 1998. Saharan dust: Clay ratio as a relevant tracer to assess the origin of soil-derived aerosols. Geophysical Research Letters 25: doi: 10.1029/98GL00569.

Cass G.R, L.A. Hughes, P. Bhave, M.J. Kleeman, J.O. Allen, L.G. Salmon, 2000. The Chemical Composition of Atmospheric Ultrafine Particles, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.*, 358, 2581-2592, doi:10.1098/rsta.2000.0670.

Chen W., D.W. Fryrear, 2001. Aerodynamic and Geometric Diameters of Airborne Particle, *Journal of Sedimentary Research*, 71, 365-371.

Christidis G.E., Perdikatsis V., Apostolaki Ch., 2010. Mineralogy of the Saharan aeolian dust in Crete: examples from the period 2004-2009, Bulletin of the Geological Society of Greece, Proceedings of the 12th International Congress, Patras, May, 2010.

Coffman, D. J.; Hegg, D. A., 1995. A preliminary study of the effect of ammonia on particle nucleation in the marine boundary layer, J. *Geophys. Res., 100,7147*-7160.

Courtney W.G., 1961. Remarks on homogeneous nucleation, J. Chern. Phys., 35, 2249-50

Curtius J., 2006. Nucleation of atmospheric aerosol particles, C. R. Physique, 7, 1027-1045, doi: 10.1016/j.crhy.2006.10.018.

Dal Maso, M., Kulmala, M., Riipinen, I., Wagner, R., Hussein, T., Aalto, P., et al., 2005. Formation and Growth of Fresh Atmospheric Aerosols: Eight Years of Aerosol Size Distribution Data from SMEAR II, Hyytiala, Finland. Boreal Environment Research.

de Leeuw, G., G. Kunz, G. Buzorius, C.D. O'Dowd, 2002. Meteorological influences on coastal new particle formation, J. Geophys. Res., 107(D19), 8102, doi:10.1029/2001JD001478.

de Reus, M., Strom, J., Curtius, J., Pirjola, L., Vignati, E., Arnold, F., Hansson, H.-C., Kulmala, M., Lelieveld, J., Raes, F., 2000. Aerosol production and growth in the upper free troposphere, Journal of Geophysical Research D 105, 24751–24762.

Delale C.F., Meier G.E.A., 1993. A semiphenomenological droplet model of homogeneous nucleation from the vapor-phase, The Journal of chemical physics, 98(12), 9850-9858.

Dillmann A., Meier G.E.A., 1989. Homogeneous nucleation of supersaturated vapors, Chern. Phys. Lett., 160, 71-74.

Dillmann A., Meier G.E.A., 1991. J. Chem. Phys., 94, 3872-84.

Doyle, G.J., 1961. Self-nucleation in the sulfuric acid-water system. J. Chem Phys. 35, 795.

Duplissy, J.; Engho ff , M. B.; Aplin, K. L.; Arnold, F.; Aufmhoff , H.; Avngaard, M.; Baltensperger, U.; Bondo, T.; Bingham, R.; Carslaw, K.; Curtius, J.; David, A.; Fastrup, B.; Gagné, S.; Hahn, F.; Harrison, R.G.; Kellett, B.; Kirkby, J.; Kulmala, M.; Laakso, L.; Laaksonen, A.; Lillestol, E.; Lockwood, M.; Mäkelä, J.; Makhmutov, V.; Marsh, N.D.; Nieminen, T.; Onnela, A.; Pedersen, E.; Pedersen, J.O. P.; Polny, J.; Reichl, U.; Seinfeld, J.H.; Sipilä, M.; Stozhkov, Y.; Stratmann, F.; Svensmark, H.; Svensmark, J.; Veenhof, R.; Verheggen, B.; Viisanen, Y.; Wagner, P.E.; Wehrle, G.; Weingartner, E.; Wex, H.; Wilhelmsson, M.; Winkler, P.M., 2010. Results from the CERN pilot CLOUD experiment, Atmos. Chem. Phys., 10, 1635-1647, doi: 10.5194/acp-10-1635-2010.

Eatough D.J., Eatough D.A., Lewis L., Lewis E.A., 1996. Fine particulate chemical composition and light extinction at Canyonlands National Park using organic particulate material concentrations obtained with a multisystem, multichannel diffusion denuder sampler, Journal of Geophysical Research, 101, doi: 10.1029/95JD01385.

Engelstaedter S., Tegen I., Washington R., 2006. North African dust emissions and transport. Earth-Science Reviews, 79, 73–100.

Enghoff , M.B.; Pedersen, J.O. P.; Uggerhøj, U.I.; Paling, S.M.; Svensmark, H., 2011.. Aerosol nucleation induced by a high energy particle beam, Geophys. Res. Lett., 38, L09805, doi: 10.1029/2011gl047036.

Environmental Pretection Agency, 1985. Health Assessment Document for Chromium, Final Report. EPA 600/8-83-014F, Washington, D.C.

Farkas, L., 1927. Keimbildungsgeschwindigkeit in übersättigten Dämpfen, Z. Phys. Chem., Stochiom. Verw., 125, 236-242.

Fiebig, M., Stein, C., Schröder, F., Feldpausch, P., Petzold, A., 2005. Inversion of data containing information on the aerosol particle size distribution using multiple instruments. Journal of Aerosol Science, 36, 1353–1372.

Fiedler V., M. Dal Maso, M. Boy, H. Aufmhoff, J. Hoffmann, T. Schuck, W. Birmili, M. Hanke, J. Uecker, F. Arnold, M. Kulmala, 2005. The contribution of sulphuric acid to atmospheric particle formation and growth: a comparison between boundary layers in Northern and Central Europe, Atmospheric Chemistry and Physics, 5, 1773–1785.

Fine P.M., Chakrabarti B., Krudysz M., Schauer J.J., Sioutas C., 2004. Diurnal variations of individual organic compound constituents of ultrafine and accumulation mode particulate matter in the Los Angeles Basin., Environ. Sci. Technol., 38(5), 1296-304.

Finlayson-Pitts B.J., J.N. Pitts, Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications, Academic Press, 2000.

Fisher M.E., 1967. The theory of condensation and the critical point, Physics, 3, 255-83.

Fleming Z.L., P.S. Monks, A.J. Manning, 2012. Review: Untangling the influence of air-mass history in interpreting observed atmospheric composition, Atmospheric Research, 104-105, 1–39.

Flood, H. Z. Phys. Chem. A: Chem. Thermodyn. Kinet. Elektro-chem. Eigensch. 1934, 170, 286.

Forster, P., Ramaswamy, V., Artaxo, P., Berntsen, T., Betts, R., Fahey, D. W., Haywood, J., Lean, J., Lowe, D. C., Myhre, G., Nganga, J., Prinn, R., Raga, G., Schulz, M., and Van Dorland, R.: Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing, in: Climate Change 2007: The Physical Science Basis, Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, edited by: Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Avery, K. B., Tignor, M., and Miller, H. L., Cambridge University Press. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2007.

Frenkel, J., 1939. Statistical theory of condensation phenomena, J. Chem. Phys., 7, 200.

Fuchs, N.A.; Sutugin, A.G., 1971. High-Dispersed Aerosols. In Topics in current aerosol research, Hidy, G.M., Brock, J.R., (eds), Pergamon Press: New York, 1-60.

Ganor E., 1991. The composition of clay minerals transported to Israel as indicators of Saharan dust emission, Atmosph. Environm., 25A, 12, 2657–2664.

Ganor E., Foner H. A., 1995. The Mineralogical and Chemical Properties and the Behavior of Aeolian Saharan Dust over Israel, in The Impact of Desert Dust Across the Mediterranean, Oristano, 4–7 October, 24 (abs).

Gard, E.; Mayer, J.E.; Morrical, B.D.; Dienes, T.; Fergenson, D.P.; Prather, K.A., 1997. Real-time analysis of individual atmospheric aerosol particles: Design and performance of a portable ATOFMS, Anal. Chem., 69, 4083-4091.

Ge, X.L.; Wexler, A.S.; Clegg, S.L., 2011. Atmospheric amines – Part I. A review, Atmos. Environ., 45, 524, doi: 10.1016/j.atmosenv.2010.10.012.

Gelbard F., and J.H. Seinfeld, 1979. The General Dynamic Equation for Aerosols. Theory and Application to Aerosol Formation and Growth, Journal of Colloid and Interface Science, 68, 363–382, doi: 10.1016/0021-9797(79)90289-3.

Gerasopoulos E., Kouvarakis G., Babasakalis P., Vrekoussis M., Putaud J.P. and Mihalopoulos N., 2006. Origin and variability of particulate matter (PM_{10}) mass concentrations over the eastern Mediterranean, Atmospheric Environment, 40, 4679-4690, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.04.020.

Girshick S.L., 1991. Comment on Self-Consistency Correction to Homogeneous Nucleation Theory, *Journal of Chemical Physics*, 94, 826-827.

Girshick S.L., C.-P. Chiu, 1989. Homogeneous Nucleation of Particles from the Vapor Phase in Thermal Plasma Synthesis, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 9(3), 355-369.

Girshick S.L., Chiu C.P., 1990. Kinetic nucleation theory: A new expression for the rate of homogeneous nucleation from an ideal supersaturated vapor, J. Chern. Phys., 93, 1273-77.

Goudie A.S., Middleton N.J., 2006. Desert Dust in the Global System. Springer, Heidelberg.

Gránásy L., 1993. Diffuse interface approach to vapour condensation, EPL (Europhysics Letters), 24(2), 121-126.

Gránásy L., 1993. Diffuse interface theory of nucleation, Journal of non-crystalline solids, 162(3), 301-303.

Griffin D.W., Garrison V.H., Herman J.R. et al., 2001. African desert dust in the Caribbean atmosphere: microbiology and public health, Aerobiologia, 17, 203-213.

Groblicki P.J., Woltl G.T., Countess R.J. 1981. Visibility-reducing species in the Denver 'Brown Cloud'I-Relationships between extinction and chemical composition. Atmospheric Enoironment, 15, 2473-2484.

Guenther, A.; Hewitt, C.N.; Erickson, D.; Fall, R.; Geron, C.; Graedel, T.; Harley, P.; Klinger, L.; Lerdau, M.; McKay, W.A.; Pierce, T.; Scholes, B.; Steinbrecher, R.; Tallamraju, R.; Taylor, J.; Zimmerman, P., 1995. A global model of natural volatile organic compound emissions, J. Geophys. Res., 100, 8873-92.

Guerzoni S., Molinaroli E., Chester R., 1997. Saharan dust inputs to the western Mediterranean Sea: depositional patterns, geochemistry and sedimentological implications, Deep-Sea Research II, 44, 3–4, 631–654.

Hameri, K.; Kulmala, M., Krissinel E., Kodenyov G., 1996. Homogeneous nucleation in a laminar flow diffusion chamber: The operation principles and possibilities for quantitative rate measurements, J. Chem. Phys. 1996, 105, 7683-7696.

Hao L.Q., P. Yli-Pirila, P. Tiitta, S. Romakkaniemi, P. Vaattovaara, M. K. Kajos, J. Rinne, J. Heijari, A. Kortelainen, P. Miettinen, J. H. Kroll, J. K. Holopainen, J. N. Smith, J. Joutsensaari, M. Kulmala, D.R. Worsnop, A. Laaksonen, 2009. New particle formation from the oxidation of direct emissions of pine seedlings, Atmos. Chem. Phys., 9, 8121–8137.

Harte J., C. Holdren, R. Schneider, C. Shirley, Toxics A to Z: A Guide to Everyday Pollution Hazards Paperback, University of California Press, 1991.

Heist R.H., Colling K.M., Dupuis C.S., 1976. Homogeneous nucleation in associated vapors. I. Acetic acid, J. Chem. Phys., 65, 5147-54.

Held, A., G.J. Rathbone, J.N. Smith, 2009. A thermal desorption chemical ionization ion trap mass spectrometer for the chemical characterization of ultrafine aerosol particles, *Aerosol Science and Technology*, 43**,** 264-272, doi: 10.1080/02786820802603792.

Hinds, W.C., 1999. Aerosol technology: Properties, behavior and measurements of airborne particles (2nd ed.). New York: Wiley.

Hirsikko, A.; Laakso, L.; Horrak, U.; Aalto, P.P.; Kerminen, V.M.; Kulmala, M., 2005. Annual and size dependent variation of growth rates and ion concentrations in boreal forest Boreal Environ. Res., 10, 357-369.

Holmes N.S, 2007. A review of particle formation events and growth in the atmosphere in the various environments and discussion of mechanistic implications, Atmospheric Environment, 41(10), 2183-2201.

Hung C., Krasnopoler M.J., Katz J.L., 1989. Condensation of a supersaturated vapor. VIII. The homogeneous nucleation of n-nonane, J. Chem. Phys., 90, 1856-1865.

Hung, C.-H.; Krasnopoler, M. J.; Katz, J. L., 1989. Condensation of a supersaturated vapor. II. The homogeneous nucleation of the nalkyl benzenes, J. Chem. Phys., 90, 1856, 10.1063/1.456027.

Hussein, T., 2005. Indoor and outdoor aerosol particle size characterization in Helsinki. Academic dissertation, No. 74, Faculty of Science of the University of Helsinki, Finland.

Israelevich, P.L., E. Ganor, Z. Levin, J.H. Joseph, 2003. Annual variations of physical properties of desert dust over Israel, J. Geophys. Res., 108, 4381, doi:10.1029/2002JD003163, D13.

Israelevich, P.L., Levin, Z., Joseph, J.H., Ganor, E., 2002. Desert aerosol transport in the Mediterranean region as inferred from the TOMS aerosol index, Journal of Geophysical Research, 107, doi, 10.1029/2001JD002011.

Jang, M.S.; Czoschke, N.M.; Lee, S.; Kamens, R.M., 2002. Heterogeneous atmospheric aerosol production by acid-catalyzed particle-phase reactions, Science, 298, 814-817.

Jang, M.S.; Czoschke, N.M.; Northcross, A.L., 2005. Semiempirical model for organic aerosol growth by acid-catalyzed heterogeneous reactions of organic carbonyls, Environ. Sci. Technol., 39, 164-174, doi: 10.1021/es048977h.

Jeong, C., Evans, G., McMuire, M., Chang, R., Abbatt, J., Zeromskiene, K., et al., 2010. Particle Formation and Growth at Five Rural and Urban Sites. Atmospheric Chemistry and Physics, 10, 7979-7995.

Jimenez, J.L., R. Bahreini, D.R. Cocker III, H. Zhuang, V. Varutbangkul, R. C. Flagan, J. H. Seinfeld, C. D. O'Dowd, T. Hoffmann, 2003. Correction to ''New particle

formation from photooxidation of diiodomethane (CH_2I_2)'', J. Geophys. Res., 108(D23), 4733, doi:10.1029/2003JD004249.

Johnston, M.V.; Wang, S.Y.; Reinard, M.S., 2006. Nanoparticle Mass Spectrometry: Pushing the Limit of Single Particle Analysis, Appl. Spectrosc., 60, 264A-272A.

Kalberer, M.; Paulsen, D.; Sax, M.; Steinbacher, M.; Dommen, J.; Prevot, A.S.H.; Fisseha, R.; Weingartner, E.; Frankevich, V.; Zenobi, R.; Baltensperger, U., 2004. Identification of Polymers as Major Components of Atmospheric Organic Aerosols Science, 303, 1659-1662.

Kalikmanov V.I., van Dongen M.E.H., 1993a. Cluster approach to the kinetic theory of homogeneous nucleation, Europhys. Lett. 21: 645-50.

Kalikmanov VI, van Dongen M.E.H., 1993b. Self-consistent cluster approach to the homogeneous kinetic nucleation theory, Phys. Rev. E 47, 3532-39.

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

Kalivitis N., E. Gerasopoulos, M. Vrekoussis, G. Kouvarakis, N. Kubilay, N. Hatzianastassiou, I. Vardavas, N. Mihalopoulos, 2007. Dust transport over the eastern Mediterranean derived from Total Ozone Mapping Spectrometer, Aerosol Robotic Network, and surface measurements, J. Geophys. Res., 112, D03202, doi:10.1029/2006JD007510.

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

Kaskaoutis D.G., P.T. Nastos, P.G. Kosmopoulos, H.D. Kambezidis, 2010. The combined use of satellite data, air-mass trajectories and model applications for monitoring of the dust transport over Athens, Greece, International Journal of Remote Sensing, 31(19), 5089–5109.

Katz J.L. and H. Wiedersich, 1977. Nucleation theory without Maxwell Demons., J. Colloid Interface Sci., 61(2), 351-355.

Kavouras I.G., Mihalopoulos N., Stephanou E.G., 1998. Formation of atmospheric particles from organic acids produced by forests, Nature, 395, 683-686.

Kerminen, V.-M. and Kulmala, M., 2002. Analytical formulae connecting the "real" and the "apparent" nucleation rate and the nuclei number concentration for atmospheric nucleation events, J. Aerosol Sci., 33, 609–622.

Khlystov A., Stanier C., Pandis S.N., 2004. An algorithm for combining electrical mobility and aerodynamic size distributions data when measuring ambient aerosol, Aerosol Science and Technology, 38(S1), 229–238.

Kim T.O., Ishida T., Adachi M., Okuyama K., Seinfeld J.H., 1998. Nanometer-Sized Particle Formation from $NH_3/SO_2/H_2O$/Air Mixtures by Ionizing Irradiation, Aerosol Science and Technology, 29, 111-125.

Kopanakis I., S.E. Chatoutsidou, K. Torseth, T. Glytsos, M. Lazaridis, 2013. Particle number size distribution in the eastern Mediterranean: Formation and growth rates of ultrafine airborne atmospheric particles, Atmospheric Environment, 77, 790-802.

Kopanakis I., N. Lydakis-Simantiris, E. Katsivela, D. Pentari, P. Zarmpas, N. Mihalopoulos, and M. Lazaridis. 2010. Size Distribution and Chemical Composition of Airborne Particles at Akrotiri Research Station, Crete, Greece. Global NEST Journal, 12 (1), 54-62, 2010.

Kopanakis I., K. Eleftheriadis, N. Mihalopoulos, N. Lydakis-Simantiris, E. Katsivela, D. Pentari, P. Zarmpas, M. Lazaridis, 2012. Physico-chemical characteristics of particulate matter in the Eastern Mediterranean, Atmospheric Research,, 106, 93–107, 2012.

Koren, I., Y. J. Kaufman, R. Washington, M. C. Todd, Y. Rudich, J. V. Martins, and D. Rosenfeld, 2006. The Bodélé depression: A single spot in the Sahara that provides most of the mineral dust to the Amazon forest, Environ. Res. Lett., 1, 014005, doi:10.1088/1748-9326/1/1/014005.

Korhonen, P.; Kulmala, M.; Laaksonen, A.; Viisanen, Y.; McGraw, R.; Seinfeld, J.H., 1999. Ternary nucleation of H_2SO_4, NH_3, and H_2O in the atmosphere, J. Geophys. Res. 1999, 104, 26349-26353, doi: 10.1029/1999jd900784.

Koulouri E., Grivas G., Gerasopoulos E., Chaloulakou A., Mihalopoulos N., Spyrellis N., 2008b. Study of size-segregated particle (PM_1, $PM_{2.5}$, PM_{10}) concentrations over Greece, Global Nest: the International Journal 10 (2), 132-139.

Koulouri E., S. Saarikoski, C. Theodosi, Z. Markaki, E. Gerasopoulos, G. Kouvarakis, T. Makelä, R. Hillamo, N. Mihalopoulos, 2008a. Chemical composition and sources of

fine and coarse aerosol particles in the Eastern Mediterranean. Atmospheric Environment 42, 6542-6550.

Kroll, J. H.; Seinfeld, J. H., 2008. Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere, Atmospheric Environment, 42, 3593-3624, doi: 10.1016/j.atmosenv.2008.01.003.

Kuang, C.; McMurry, P. H.; McCormick, A. V.; Eisele, F. L., 2008. Dependence of nucleation rates on sulfuric acid vapor concentration in diverse atmospheric locations, J. Geophys. Res., 113, D10209 – D10209, doi: 10.1029/2007jd009253.

Kulmala M., Riipinen I., Nieminen T., Hulkkonen M., Sogacheva L., Manninen H.E., Paasonen P., Petäjä T., Dal Maso M., Aalto P.P., Viljanen A., Usoskin I., Vainio R., Mirme S., Mirme A., Minikin A., Petzold A., Hõrrak U., Plaß-Dülmer C., Birmili W., Kerminen V.-M., 2010. Atmospheric data over a solar cycle: no connection between galactic cosmic rays and new particle formation, Atmos. Chem. Phys., 10, 1885-1898, doi:10.5194/acp-10-1885-2010.

Kulmala M., A. Arola, T. Nieminen, L. Riuttanen, L. Sogacheva, G. de Leeuw, V.-M. Kerminen, K.E.J. Lehtinen, 2011. The first estimates of global nucleation mode aerosol concentrations based on satellite measurements, Atmos. Chem. Phys., 11, 10791–10801.

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

Kulmala, M. 2010. Dynamical atmospheric cluster model, Atmospheric Research, 98(2), 201-206. doi: 10.1016/j.atmosres.2010.03.022

Kulmala, M., Kontkanen, J., Junninen, H., Lehtipalo, K., Manninen, H.E., Nieminen, T., Petäjä, T., Sipilä, M., Schobesberger, S., Rantala, P., Franchin, A., Jokinen, T., Järvinen, E., Äijälä, M., Kangasluoma, J., Hakala, J., Aalto, P.P., Paasonen, P., Mikkilä, J., Vanhanen, J., Aalto, J., Hakola, H., Makkonen, U., Ruuskanen, T., Mauldin, R.L., Duplissy, J., Vehkamäki, H., Bäck, J., Kortelainen, A., Riipinen, I., Kurtén, T., Johnston, M.V., Smith, J.N., Ehn, M., Mentel, T.F.,Lehtinen, K.E.J., Laaksonen, A., Kerminen, V.-M., Worsnop, D.R., 2013. Direct Observations of Atmospheric Aerosol Nucleation. Science 339, 943-946.

Kulmala, M.; Dal Maso, M.; Makela, J.M.; Pirjola, L.; Vakeva, M.; Aalto, P.; Miikkulainen, P.; Hameri, K.; O ' Dowd, C.D., 2001. On the formation, growth and composition of nucleation mode particlesTellus Ser. B-Chem. Phys. Meteor., 53, 479-490.

Kulmala, M.; Pirjola, U.; Makela, J. M. Nature 2000. Stable sulphate clusters as a source of new atmospheric particles, Nature, 404, 66-69, doi:10.1038/35003550.

Kulmala, M., Lehtinen, K. E. J., and Laaksonen, A., 2006. Cluster activation theory as an explanation of the linear dependence between formation rate of 3nm particles and sulphuric acid concentration, Atmos. Chem. Phys., 6, 787-793, doi:10.5194/acp-6-787-2006.

Kurtén, T.; Loukonen, V.; Vehkamäki, H.; Kulmala, M. 2008. Amines are likely to enhance neutral and ion-induced sulfuric acid-water nucleation in the atmosphere more effectively than ammonia, Atmos. Chem. Phys., 8, 4095-4103.

Kurtén, T.; Loukonen, V.; Vehkamäki, H.; Kulmala, M., 2008. Amines are likely to enhance neutral and ion-induced sulfuric acid-water nucleation in the atmosphere more effectively than ammonia, Atmos. Chem. Phys., 8, 4095.

Laaksonen A, Ford I.J., Kulmala M., 1994. Revised parametrization of the Dillmann-Meier theory of homogeneous nucleation, Phys. Rev. E 49, 5517-24.

Laaksonen A., V. Talanquer, D.W. Oxtoby, 1995. Nucleation: Measurements, Theory, and Atmospheric Applications, Annu. Rev. Phys. Chern., 46, 489-524.

Laaksonen, A., Kulmala, M., O'Dowd, C. D., Joutsensaari, J., Vaattovaara, P., Mikkonen, S., Lehtinen, K. E. J., Sogacheva, L., Dal Maso, M., Aalto, P., Petaja, T., Sogachev, A., Yoon, Y. J., Lihavainen, H., Nilsson, D., Facchini, M. C., Cavalli, F., Fuzzi, S., Hoffmann, T., Arnold, F., Hanke, M., Sellegri, K., Umann, B., Junkermann, W., Coe, H., Allan, J. D., Alfarra, M. R., Worsnop, D. R., Riekkola, M. L., Hyotylainen, T., and Viisanen, Y., 2008. The role of VOC oxidation products in continental new particle formation, Atmos. Chem. Phys., 8, 2657–2665.

Lagarias, J.C., Reeds, J. A., Wright, M.H., & Wright, P.E., 1998. Convergence properties of the Nelder–Mead simplex method in low dimensions. SIAM Journal of Optimization, 9(1), 112–147.

Laulainen N. & E. Trexler, 1997. Assessing the Relative Contribution of Biogenic and Fossil Processes to Visibility-Scattering Aerosols Found in Remote Areas: Near-Term

Organic Research Program, Journal of the Air & Waste Management Association, 47:2, 212-215, DOI: 10.1080/10473289.1997.10464428.

Lazaridis M., 2001. New particle formation of ternary droplets in the atmosphere – a steady state nucleation kinetics approach, Atmospheric Environment, 35(3), 599-607, doi: 10.1016/S1352-2310(00)00293-4.

Lazaridis M., A. Semb, S. Larssen, A.-G. Hjellbrekke, Ø. Hov, J.E. Hanssen, J. Schaug, K. Tørseth, 2002. Measurements of particulate matter within the framework of the European Monitoring and Evaluation Programme EMEP I. First results The Science of the Total Environment, 285, 209-235.

Lazaridis M., L. Dzumbova, I. Kopanakis, J. Ondracek, T. Glytsos, V. Aleksandropoulou, A. Voulgarakis, E. Katsivela, N. Mihalopoulos, K. Eleftheriadis, 2008. PM_{10} and $PM_{2.5}$ Levels in the Eastern Mediterranean (Akrotiri Research Station, Crete, Greece), Water Air Soil Pollution, 189, 85-101.

Lazaridis M. and I.J. Ford, 1993. A statistical mechanical approach to the heterogeneous nucleation mechanism, J. Chem. Phys., 99, 5426-5429.

Lazaridis M., M. Kulmala and A. Laaksonen, 1991. Binary Heterogeneous Nucleation of a Water-Sulphuric Acid System: The Effect of Hydrate Interaction, J. Aerosol Sci. 22, 823-830.

Lazaridis M., Y. Drossinos, A., Spiridaki, E. Georgiadou, Gekas, V., 2000. Sensitivity calculations of new particle formation parameterizations using a modal aerosol dynamics model, Journal of Aerosol Science, 31, 442-443 European Aerosol Conference , Dublin.

Le Roux J.P., 2002. Aerodynamic and Geometric Diameter of Airborne Particles: Discussion, Journal of Sedimentary Research, 72, 441-442.

Lee Y.-G., H.-W. Lee, M.-S. Kim, C.Y. Choi, J. Kim, 2008. Characteristics of particle formation events in the coastal region of Korea in 2005, Atmospheric Environment, 42(16), 3729-39.

Levin Z., Lindberg J.D., 1979. Size distribution, chemical composition and optical properties of urban and desert aerosols in Israel, J. Geophys. Res., 84, 6941–6950.

Li-Jones, X., and J.M. Prospero, 1998. Variations in the size distribution of non-sea-salt sulfate aerosol in marine boundary layer at Barbados: Impact of African dust, *J. Geophys. Res., 103*(D13), 16,073-16,084.

Lim, Y. B.; Tan, Y.; Perri, M. J.; Seitzinger, S.P.; Turpin, B.J., 2010. Aqueous chemistry and its role in secondary organic aerosol (SOA) formation, Atmos. Chem. Phys., 10, 10521-10539, doi: 10.5194/acp-10-10521-2010.

Lothe J., Pound G.M., 1962. Reconsiderations of Nucleation Theory, J. Chern. Phys., 36, 2080-85.

Loukonen, V.; Kurten, T.; Ortega, I. K.; Vehkamaki, H.; Padua, A. A. H.; Sellegri, K.; Kulmala, M., 2010. Enhancing effect of dimethylamine in sulfuric acid nucleation in the presence of water – a computational study, Atmos. Chem. Phys., 10, 4961, doi: 10.5194/acp-10-4961-2010.

Makela, J.M., Koponen, I.K., Aalto, P., Kulmala, M., 2000. One-year data of submicron size modes of tropospheric background aerosols in southern Finland. Journal of Aerosol Science, 31, 596–611.

Makela, J.M.; Yli-Koivisto, S.; Hiltunen, V.; Seidl, W.; Swietlicki, E.; Teinila, K.; Sillanpaa, M.; Koponen, I. K.; Paatero, J.; Rosman, K.; Hameri, K., 2001. Chemical composition of aerosol during particle formation events in boreal forest Tellus Ser. B: Chem. Phys. Meteor., 53, 380.

Makelä, J.M.; Yli-Koivisto, S.; Hiltunen, V.; Seidl, W.; Swietlicki, E.; Teinila, K.; Sillanpaa, M.; Koponen, I. K.; Paatero, J.; Rosman, K.; Hameri, K., 2001. Chemical composition of aerosol during particle formation events in boreal forests, Tellus Ser. B: Chem. Phys. Meteor., 53, 380-393.

Makkonen, R., Asmi, A., Korhonen, H., Kokkola, H., Järvenoja, S., Räisänen, P., Lehtinen, K. E. J., Laaksonen, A., Kerminen, V.-M., Järvinen, H., Lohmann, U., Bennartz, R., Feichter, J., and Kulmala, M., 2009. Sensitivity of aerosol concentrations and cloud properties to nucleation and secondary organic distribution in ECHAM5-HAM global circulation model, Atmos. Chem. Phys., 9, 1747-1766, doi: 10.5194/acp-9-1747-2009.

Marti J.J., A. Jefferson, X. P. Cai, C. Richert, P. H. McMurry, F. Eisele, 1997. H_2SO_4 vapor pressure of sulfuric acid and ammonium sulfate solutions, J. Geophys. Res. 102, 3725-3735.

Marti, J. J., Weber, R. J., McMurry, P. H., Eisele, F., Tanner, D., Jefferson, A., 1997. New particle formation at a remote continental site: Assessing the contributions of SO_2 and organic precursors, Journal of Geophysical Research D, 102, 6331–6339.

Marti, J.J.; Weber, R.J.; Saros, M.T.; Vasiliou, J.G.; McMurry, P.H., 1996. Modification of the TSI3025 condensation nucleus counter for pulse height analysis, Aerosol Sci. Technol., 25, 214-218.

McInnes, L., M. Bergin, J. Ogren, and S. Schwartz, 1998. Apportionment of light scattering and hygroscopic growth to aerosol composition, Geophys. Res. Lett., 25, 513-516.

McMurry, P. H. J., 1983. New particle formation in the presence of an aerosol: Rates, time scales, and sub-0.01 μm size distributions, Journal of Colloid and Interface Science, 95, 72–80.

McMurry, P.H., Zhang, X.Q., Lee, C.T., 1996. Issues in aerosol measurement for optics assessments. Journal of Geophysical Research – Atmospheres, 101 (D14), 19189-19197.

McTainsh G.H., Walker P.H., 1982. Nature and distribution of Harmattan dust, Zeitschriftfur Geomorphologie, 26, 417–435.

Michelsen, R.R.; Staton, S.J.R.; Iraci, L.T., 2006. Uptake and Dissolution of Gaseous Ethanol in Sulfuric Acid, J. Phys. Chem., 110, 6711-6717.

Mihalopoulos N., V.M. Kerminen, M. Kanakidou, H. Berresheim, J. Sciare, 2007. Formation of particulate sulfur species (sulfate and methanesulfonate) during summer over the Eastern Mediterranean: A modelling approach, Atmospheric Environment, 41, 6860–6871.

Mikheev, V.B.; Laulainen, N.S.; Barlow, S.E.; Knott, M.; Ford, I.J., 2000. The laminar flow tube reactor as a quantitative tool for nucleation studies: Experimental results and theoretical analysis of homogeneous nucleation of dibutylphthalate, J. Chem. Phys., 113, 3704-3718.

Minerath, E.C.; Elrod, M.J., 2009. Assessing the Potential for Diol and Hydroxy Sulfate Ester Formation from the Reaction of Epoxides in Tropospheric Aerosols, Environ. Sci. Technol., 43, 1386-1392, doi: 10.1021/es8029076.

Mirabel, P., Katz, J.L., 1974. Binary homogeneous nucleation as a mechanism for the formation of aerosols, The Journal of Chemical Physics 60 (3), 1138-1144.

Mirabel, P.; Clavelin, J.L., 1978. Experimental study of nucleation in binary mixtures: The nitric acid–water and sulfuric acid–water systems, J. Chem. Phys., 68, 5020-27.

Molinaroli E., 1996. Mineralogical characterization of Saharan dust with a view to its final destination in Mediterranean sediments. In: Guerzoni S. & Chester R. (eds) The impact of Desert Dust Across the Mediterranean. Kluwer, Rotterdam, 153-162.

Molinaroli E., Guerzoni S., Rampazzo G., 1993. Contribution of Saharan dust to the central Mediterranean basin, Geological Society of America, Special paper 284.

Monn, C., Carabias, V., Junker, M., Waeber, R., Karrer, M. and Wanner, H.U., 1997. Small-scale Spatial Variability of Particulate Matter < 10 μm (PM_{10}) and Nitrogen Dioxide. Atmos. Environ., 31, 2243–2247.

Morawska L., Salthammer, T., (Eds.) 2003. Indoor Environment, Airborne Particles and Settled Dust. Wiley-Vch.

Moulin J.J., Wild P., Romazini S., Lasfargues G., Peltier A., Bozec C., Deguerry P., Pellet F., Perdrix A., 1998. Lung cancer risk in hard-metal workers, Am. J. Epidemiol., 148, 241-8.

Murphy, D.M., 2007. The design of single particle laser mass spectrometers, Mass Spectrom. Rev., 26, 150–165, doi: 10.1002/mas.20113.

Murphy, D.M., D.S. Thomson, 1995. Laser ionization mass spectroscopy of single aerosol particles, Aerosol Science and Technology, 22, 237-249.

Murphy, S.M., Sorooshian, A., Kroll, J.H., Ng, N.L., Chhabra, P., Tong, C., Surratt, J.D., Knipping, E., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2007. Secondary aerosol formation from atmospheric reactions of aliphatic amines, Atmos. Chem. Phys., 7, 2313-2337, doi:10.5194/acp-7-2313-2007.

Myhre G., 2009. Consistency between satellite derived and modeled estimates of the direct aerosol effect, Science, 325, 187–190.

Napari, I.; Noppel, M.; Vehkamaki, H.; Kulmala, M., 2002. An improved model for ternary nucleation of sulfuric acid–ammonia–water, J. Chem. Phys., 116, 4221, doi: 10.1063/1.1450557.

Nastos P.T., 2012. Research Article. Meteorological Patterns Associated with Intense Saharan Dust Outbreaks over Greece in Winter, Hindawi Publishing Corporation Advances in Meteorology, doi:10.1155/2012/828301.

National Research Council, 1974. Chromium. Washington, D.C.: Committee on Biologic Effects of Atmospheric Pollutants, National Academy of Sciences.

Nicolas, J.F. et al., 2009., Aerosol inorganic ions in a semiarid region on the Southeastern Spanish Mediterranean coast, Water, Air, & Soil Pollution, 201, 149-159.

Nowakowski B., Ruckenstein E., 1991. A kinetic approach to the theory of nucleation in gases, J. Chern. Phys., 94, 1397-1402.

Nowakowski B., Ruckenstein E., 1991. Homogeneous nucleation in gases: a three-dimensional Fokker-Planck equation for evaporation from clusters, J. Chern. Phys., 94, 8487-8492.

O' Dowd, C.D.; Aalto, P.; Hameri, K.; Kulmala, M.; Hoffmann, T., 2002. Aerosol formation: Atmospheric particles from organic vapours, Nature, 416, 497-498.

O'Dowd C.D, T. Hoffmann, 2005. Coastal New Particle Formation: A Review of the Current State-Of-The-Art, *Environ. Chem., 2*, 245-255.

Oberdorster G., Gelein RM, Ferin J, Weiss B., 1995. Association of particulate air pollution and acute mortality: involvement of ultrafine particles?, Inhal Toxicol., 7(1):111-24.

Ondrácek J., Zdímal, V., Smolík, J., Lazaridis, M., 2009. A Merging Algorithm for Aerosol Size Distribution from Multiple Instruments. Water Air Soil Pollution, 199, 219–233.

Oxtoby D.W., 1992. In Fundamentals of Inhomogeneous Fluids, ed. D Hender-son, 407-42, New York: Dekker.

Paasonen, P., Nieminen, T., Asmi, E., Manninen, H. E., Petäjä, T., Plass-Dülmer, C., Flentje, H., Birmili, W., Wiedensohler, A., Hõrrak, U., Metzger, A., Hamed, A., Laaksonen, A., Facchini, M. C., Kerminen, V.-M., and Kulmala, M., 2010. On the roles of sulphuric acid and low-volatility organic vapours in the initial steps of atmospheric new particle formation, Atmos. Chem. Phys., 10, 11223-11242, doi:10.5194/acp-10-11223-2010.

Paulot, F.; Crounse, J.D.; Kjaergaard, H.G.; Kürten, A.; St. Clair, J.M.; Seinfeld, J.H.; Wennberg, P.O., 2009. Unexpected epoxide formation in the gas-phase photooxidation of isoprene, Science, 325, 730-33, doi: 10.1126/science.1172910.

Peters J., J. Theunis, M. Van Poppel, P. Berghmans, 2013. Monitoring PM_{10} and Ultrafine Particles in Urban Environments Using Mobile Measurements, Aerosol and Air Quality Research, 13 509–522.

Pikridas, M., I. Riipinen, L. Hildebrandt, E. Kostenidou, H. Manninen, N. Mihalopoulos, N. Kalivitis, J.F. Burkhart, A. Stohl, M. Kulmala, S.N. Pandis, 2012. New particle formation at a remote site in the eastern Mediterranean, J. Geophys. Res., 117, D12205, doi:10.1029/2012JD017570.

Pilinis, C., and Pandis, S.N., 1995. Physical, Chemical and Optical Properties of Atmospheric Aerosols, The Handbook of Environmental Chemistry: Airborne Particulate Matter, 4, part D, 99-125, Kouimtzis T. and Samara C. (Eds), Germany: Springer.

Pillai P, Khlystov A, Walker J, Aneja V., 2013. Observation and Analysis of Particle Nucleation at a Forest Site in Southeastern US, *Atmosphere*, 4(2), 72-93.

Pillai P., A. Khlystov, J. Walker, V. Aneja, 2013. Observation and Analysis of Particle Nucleation at a Forest Site in Southeastern US, Atmosphere, 4, 72-93; doi:10.3390/atmos4020072.

Pirjola, L., O' Dowd, C. D.; Yoon, Y. J.; Sellegri, 2005. Modelling Iodine Particle Formation and Growth from Seaweed in a Chamber, K. Environ. Chem., 2, 271, doi: 10.1071/en05075.

Pratt, K.A.; Mayer, J.E.; Holecek, J.C.; Moffet, R.C.; Sanchez, R.O.; Rebotier, T.P.; Furutani, H.; Gonin, M.; Fuhrer, K.; Su, Y.; Guazzotti, S.; Prather, K.A., 2009. Development and Characterization of an Aircraft Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometer, Anal. Chem., 81, 1792-1800, doi: 10.1021/ac801942r.

Prodi F., Fea G., 1979. A case of transport and deposition of Sahara dust over the Italian Peninsula and Southern Europe, J. Geophys. Res., 84C, 6951–6960.

Prospero, J.M., I. Olmez, and M. Ames, Al and Fe in $PM_{2.5}$ and PM_{10} suspended particles in South-Central Florida: The impact of the long range transport of African mineral dust, Water, Air, and Soil Pollution, *125*, 291-317, 2001.

Prospero, J.M., P. Ginoux, O. Torres, S.E. Nicholson, T.E. Gill, 2002. Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the Nimbus 7 Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) absorbing aerosol product, Reviews of Geophysics, 40, 1002, doi:10.1029/2000RG000095.

Quaas, J., Ming, Y., Menon, S., Takemura, T., Wang, M., Penner, J. E., Gettelman, A., Lohmann, U., Bellouin, N., Boucher, O., Sayer, A. M., Thomas, G. E., McComiskey, A., Feingold, G., Hoose, C., Kristj´ansson, J. E., Liu, X., Balkanski, Y., Donner, L. J.,

Ginoux, P. A., Stier, P., Grandey, B., Feichter, J., Sednev, I., Bauer, S. E., Koch, D., Grainger, R. G., Kirkev°ag, A., Iversen, T., Seland, Ø., Easter, R., Ghan, S. J., Rasch, P. J., Morrison, H., Lamarque, J.-F., Iacono, M. J., Kinne, S., and Schulz, M., 2009. Aerosol indirect effects – general circulation model intercomparison and evaluation with satellite data, Atmos. Chem. Phys., 9, 8697–8717, doi:10.5194/acp-9-8697-2009.

Querol X., J. Pey, M. Pandolfi, A. Alastuey, M. Cusack, N. Pérez, T. Moreno, M. Viana, N. Mihalopoulos, G. Kallos, S. Kleanthous, 2009. African dust contributions to mean ambient PM_{10} mass-levels across the Mediterranean Basin, Atmospheric Environment, 43, 4266–4277.

Rabaud, N.E.; Ebeler, S.E.; Ashbaugh, L.L.; Flocchini, R.G., 2003. Characterization and quantification of odorous and non-odorous volatile organic compounds near a commercial dairy in California, Atmos. Environ., 37, 933-940, doi: 10.1016/s1352-2310(02)00970-6.

Reiss H., 1970. Treatment of drop like clusters by means of the classical phase integral in nucleation theory, J. Stat. Phys., 2, 83-104.

Reiss H., Katz I.L., Cohen E.R., 1968. Translation-Rotation. Paradox in the Theory of Nucleation, J. Chern. Phys., 48, 5553-60.

Reiss, H.; Margolese, D.I.; Schelling, F.J., 1976. Experimental study of nucleation in vapor mixtures of sulfuric acid and water, J. Colloid Interface Sci., 56, 511-526.

Riipinen, I., Manninen, H.E., Yli-Juuti, T., Boy, M., Sipilä, M., Ehn, M., Junninen, H., Petäjä, T., Kulmala, M., 2009. Applying the Condensation Particle Counter Battery (CPCB) to study the water-affinity of freshly-formed 2–9 nm particles in boreal forest, Atmos. Chem. Phys., 9, 3317-3330, doi:10.5194/acp-9-3317-2009.

Rose C., K. Sellegri, E. Asmi, M. Hervo, E. Freney, H. Junninen, J. Duplissy, M. Sipilä, J. Kontkanen, K. Lehtipalo, M. Kulmala, 2014. Major contribution of neutral clusters to new particle formation in the free troposphere Atmos. Chem. Phys. Discuss., 14, 18355–18388.

Rudek, M. M.; Fisk, J. A.; Chakarov, V. M.; Katz, J. L., 1996. Condensation of a supersaturated vapor. XII. The homogeneous nucleation of the n-alkanes, J. Chem. Phys, 105, 4707.

Russell Y.G., Heist R.H., 1978. J. Chem. Phys., 69, 3723-3728.

Ruth V., Hirth J.P., Pound G.M., 1988. On the theory of homogeneous nucleation and spinodal decomposition in condensation from the vapor phase, J. Chern. Phys., 88, 7079-87.

Sardar S.B., Fine P.M., Mayo P.R., Sioutas C., 2005. Size-fractionated measurements of ambient ultrafine particle chemical composition in Los Angeles using the NanoMOUDI, Environ Sci Technol., 39(4), 932-44.

Sarnthein D., Thiede J., Pflaumann U., Erlenkeuser H., Futterer D., Koopman B., Lange H., Seibold E., 1982. Atmospheric and oceanic circulation patterns off northwest Africa during the past 25 million years, Geology of the Northwest African, Continental Margin. Springer, Berlin, 545–604.

Saunders, R.W.; Plane, J. M.C., 2005. Formation Pathways and Composition of Iodine Oxide Ultra-Fine Particles , Environ. Chem., 2, 299, doi: 10.1071/en05079.

Schelling, F.J.; Reiss, H., 1981. Expansion cloud chamber observations on the nucleation and growth of sulfuric acid-water droplets, J. Colloid Interface Sci., 83, 246-264.

Schroeder J.H., 1985. Eolian dust in the coastal desert of the Sudan: aggregates cemented by evaporites, Journal of African Earth Sciences, 3, 370–380.

Seinfeld J.H. and Pandis S.N., 1998. Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change, 1st edition, J. Wiley, New York.

Seinfeld J.H., Pandis S.N., 2006. Atmospheric Chemistry and Physics, 2nd edition. Willey-Interscience, New York.

Sgro L.A., Fernández de la Mora, 2004. A Simple Turbulent Mixing CNC for Charged Particle Detection Down to 1.2 nm, J. Aerosol Science and Technology, 38, 1, DOI: 10.1080/02786820490247560.

Shen Z., Cao J., Li X., Okuda T., Wang Y., Zhang X., 2006. Mass concentration and mineralogical characteristics of aerosol particles collected at Dunhuang during ACE-Asia, Advances in Atmospheric Sciences, 23 (2), 291-298.

Shugard, W.J., Heist, R.H., Reiss, H.J., 1974. Transient nucleation in H_2O-H_2SO_4 mixtures: A stochastic approach, Chem. Phys., 61, 5298.

Sihto, S.L.; Kulmala, M.; Kerminen, V.M.; Dal Maso, M.; Petaja, T.; Riipinen, I.; Korhonen, H.; Arnold, F.; Janson, R.; Boy, M.; Laaksonen, A.; Lehtinen, K.E., 2006. J. Atmos. Chem. Phys., 6, 4079, doi: 10.5194/acp-6-4079-2006.

Sipilä, M.; Berndt, T.; Petaja, T.; Brus, D.; Vanhanen, J.; Stratmann, F.; Patokoski, J.; Mauldin, R. L.; Hyvarinen, A.-P.; Lihavainen, H.; Kulmala, M. The Role of Sulfuric Acid in Atmospheric Nucleation, Science, 2010, 327, 1243, doi: 10.1126/science.1180315.

Smith, J.N., Moore, K.F., Eisele, F.L., Voisin, D., Ghimire, A.K., Sakurai, H., McMurry, P.H., 2005. Chemical composition of atmospheric nanoparticles during nucleation events in Atlanta, J. Geophys. Res., 110, D22S03, doi:10.1029/2005JD005912.

Smith, J.N.; Barsanti, K.C.; Friedli, H.R.; Ehn, M.; Kulmala, M.; Collins, D.R.; Scheckman, J.H.; Williams, B.J.; McMurry, P.H., 2010. Observations of aminium salts in atmospheric nanoparticles and possible climatic implications, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 107, 6634, doi: 10.1073/pnas.0912127107.

Smith, J.N.; Dunn, M.J.; VanReken, T. M.; Iida, K.; Stolzenburg, M.R.; McMurry, P.H.; Huey, L.G., 2008. Chemical composition of atmospheric nanoparticles formed from nucleation in Tecamac, Mexico: Evidence for an important role for organic species in nanoparticle growth Geophys. Res. Lett., 35, L04808 – L04808, doi: 10.1029/2007gl032523.

Smith, J.N.; Moore, K.F.; McMurry, P.H.; Eisele, F.L., 2004. Atmospheric measurements of sub-20 nm diameter particle chemical composition performed using thermal desorption chemical ionization mass spectrometry, Aerosol Sci. Technol., 38, 100-110.

Solomon P.A., L.G. Moyers, 1986, A chemical characterization of wintertime haze in Phoenix, Arizona, Atmos. Environ., 20, 207-213.

Spracklen, D.V., Carslaw, K.S., Merikanto, J., Mann, G.W., Reddington, C.L., Pickering, S., Ogren, J.A., Andrews, E., Baltensperger, U., Weingartner, E., Boy, M., Kulmala, M., Laakso, L., Lihavainen, H., Kivekäs, N., Komppula, M., Mihalopoulos, N., Kouvarakis, G., Jennings, S.G., O'Dowd, C., Birmili, W., Wiedensohler, A., Weller, R., Gras, J., Laj, P., Sellegri, K., Bonn, B., Krejci, R., Laaksonen, A., Hamed, A., Minikin, A., Harrison, R.M., Talbot, R., Sun, J., 2010. Explaining global surface aerosol number concentrations in terms of primary emissions and particle formation, Atmos. Chem. Phys., 10, 4775-4793, doi: 10.5194/acp-10-4775-2010.

Stohl, A., Forster, C., Frank, A., Seibert, P., Wotawa, G., 2005. Technical note: the Lagrangian particle dispersion model FLEXPART version 6.2, Atmos. Chem. Phys., 5, 2461–2474.

Stohl, A., Hittenberger, M., Wotawa, G., 1998. Validation of the Lagrangian particle dispersion model FLEXPART against large-scale tracer experment data, Atmos. Environ., 32, 4245–4264.

Strey, R.; Wagner, P. E.; Schmeling, T. 1986. Homogeneous nucleation rates for n-alcohol vapors measured in a two-piston expansion chamber, J. Chem. Phys., 84, 2325.

Timonen, R.S.; Leu, M.T., 2006. Interaction of Ethyl Alcohol Vapor with Sulfuric Acid Solutions, J. Phys. Chem., 110, 6660-6666.

Turco, R.P., Zhao, J.-X., Yu, F., 1998. A new source of tropospheric aerosols: Ion–ion recombination, Geophys. Res. Lett., 25, 635–638.

Twohy, C. H., Clement, C. F., Gandrud, B. W., Weinheimer, A. J., Campos, T. L., Baumgardner, D., Brune, W. H., Faloona, I., Sachse, G. W., Vay, S. A., & Tan, D., 2002. Deep convection as a source of new particles in the midlatitude upper troposphere, Journal of Geophysical Research D, 107, doi: 10.1029/2001JD000323.

U.S. EPA. 2004. Air Quality Criteria for Particulate Matter (Final Report, Oct 2004). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA 600/P-99/002aF-bF.

Ulevicius V., D. Sopauskiene, G. Mordas, S. Stapcinskaite, 2000. New particle formation and hygroscopical growth in the Lithuanian coastal environment, Nucleation and atmospheric aerosols, 15th International Conference, AIP Conference Proceedings, 534, 835-838, 10.1063/1.1361989.

Vaden, T.D.; Song, C.; Zaveri, R.A.; Imre, D.; Zelenyuk, A., 2010. Morphology of mixed primary and secondary organic particles and the adsorption of spectator organic gases during aerosol formation, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 107, 6658-6663, doi: 10.1073/pnas.0911206107.

van Geffen J., M. Van Roozendael, M. Rix, P. Valks, 2008. Initial validation of GOME-2 GDP 4.2, SO2 total columns (OTO/SO2) – ORR B, O3MSAF, TN-IASB-GOME2-O3MSAF-SO2-01.1, EUMETSAT.

Veefkind, J. P., Boersma, K. F.,Wang, J., Kurosu, T. P., Krotkov, N., Chance, K., and Levelt, P. F., 2011. Global satellite analysis of the relation between aerosols and short-

lived trace gases, Atmos. Chem. Phys., 11, 1255–1267, doi:10.5194/acp-11-1255-2011.

Vehkamaki, H.; Kulmala, M.; Napari, I.; Lehtinen, K. E. J.; Timmreck, C.; Noppel, M.; Laaksonen, A., 2002. An improved parameterization for sulfuric acid–water nucleation rates for tropospheric and stratospheric conditions, J. Geophys. Res., 107, 4622, doi: 10.1029/2002jd002184.

Viisanen, Y.; Kulmala, M.; Laaksonen, A., 1997. Experiments on gas-liquid nucleation of sulfuric acid and water, J. Chem. Phys., 107, 920-26.

Volmer, M.; Weber, A., 1926. Keimbildung in übersättigten Gebilden, Z. Phys. Chem., Stochiom. Verw. 119, 277-301.

Vossier T.I., E.S. Macias, 1986. Contribution of Fine Particle Sulfates to Light ScatteriSt. Louis Summer Aerosol, Environ. Sci. Technol., 20, 1235-1243.

Vrekoussis, M., A. Richter, A. Hilboll, J. P. Burrows, E. Gerasopoulos, J. Lelieveld, L. Barrie, C. Zerefos, and N. Mihalopoulos, 2013. Economic crisis detected from space: Air quality observations over Athens/Greece, Geophys. Res. Lett., 40, doi:10.1002/grl.50118.

Wagner P.E., Strey R., 1984. Measurements of homogeneous nucleation rates for n-nonane vapor using a two-piston expansion chamber, J. Chem. Phys., 80, 5266-75.

Wang, L.; Khalizov, A.F.; Zheng, J.; Xu, W.; Ma, Y.; Lal, V.; Zhang, R., 2010. Atmospheric nanoparticles formed from heterogeneous reactions of organics, Nature Geoscience, 3(4), 238-242.

Wang, Y., Liu, S. C., Anderson, B. E., Kondo, Y., Gregory, G. L., Sachse, G. W., Vay, S. A., Blake, D. R., Singh, H. B., & Thompson, A. M., 2000. Evidence of convection as a major source of condensation nuclei in the northern midlatitude upper troposphere. Geophysical Research Letters, 27, 369–372.

Wang, M. and Penner, J. E., 2009. Aerosol indirect forcing in a global model with particle nucleation, Atmos. Chem. Phys., 9, 239-260, doi:10.5194/acp-9-239-2009.

Washington, R., and M. C. Todd, 2005. Atmospheric controls on mineral dust emission from the Bodele Depression, Chad: The role of the low level jet, Geophys. Res. Lett., 32, L17701, doi:10.1029/2005GL023597.

Weber R.J., P.H. McMurry, F.L. Eisele, D.J. Tanner, 1995. Measurement of Expected Nucleation Precursor Species and 3–500-nm Diameter Particles at Mauna Loa Observatory, Hawaii. J. Atmos. Sci., 52, 2242–2257.

Weber R.J., P.H. McMurry, L. Mauldin, D.J. Tanner, F.L. Eisele, F.J. Brechtel, S.M. Kreidenweis, G.L. Kok, R.D. Schillawski, D. Baumgardner, 1998. A study of new particle formation and growth involving biogenic and trace gas species measured during ACE-1, Journal of Geochemical Research, 103, 16385-16396.

Weber, R. J., Marti, J. J., McMurry, P. H., Eisele, F. L., Tanner, D. J., Jefferson, A., 1996. Measured atmospheric new particle formation rates: Implications for nucleation mechanisms. Chemical Engineering Communications, 151, 53–64.

Weber, R. J., Marti, J. J., McMurry, P. H., Eisele, F. L., Tanner, D. J., Jefferson, A., 1997. Measurements of new particle formation and ultrafine particle growth rates at a clean continental site, Journal of Geophysical Research D, 102, 4375–4385.

Weber, R. J., McMurry, P. H., Eisele, F. L., & Tanner, J., 1995. Measurement of expected nucleation precursor species and 3–500-nm diameter particles at Mauna Loa observatory, Hawaii, Journal of Atmospheric Sciences, 52, 2242–2257.

Weingartner E., Nyeki S., Baltensperger U., 1999. Seasonal and diurnal variation of aerosol size distributions (10<D<750 nm) at a high-alpine site (Jungfraujoch 3580 m asl), Journal of Geophysical Research, 104, doi: 10.1029/1999JD900170.

Whitby, K.H., 1978. The physical characteristics of sulfur aerosols, Atmospheric Environment, 12, 135–159.

Wiedensohler, A., Hansson, H.-C., Orsini, D., Wendisch, M., Wagner, F., Bower, K. N., Chourlaton, T. W., Wells, M., Parkin, M., Acker, K., Wieprecht, W., Facchini, M. C., Lind, J. A., Fuzzi, S., Arends, B. G., & Kulmala, M., 1997a. Night-time formation and occurrence of new particles associated with orographic clouds, Atmospheric Environment, 31, 2545–2559.

Wilcox C.F., Bauer S.H.., 1991. Estimation of homogeneous nucleation flux via a kinetic model, J. Chern. Phys., 94, 8302-8309.

Wright D., Caldwell R, Moxley C, EI-Shall MS., 1993. Homogeneous nucleation in supersaturated vapors of polar molecules: Acetonitrile, benzonitrile, notromethane, and nitrobenzene, J. Chem. Phys. 98, 3356-3368.

Wright D., Caldwell R., El-Shall M.S., 1991. Vapor phase homogeneous nucleation of acetonitrile: The effect of dipole-dipole interaction, Chem. Phys. Lett., 176, 46-54.

Wright D., El-Shall M.S., 1993. J. Chem. Phys., 98, 3369-3379.

Wyslouzil, B.E.; Seinfeld, J.H.; Flagan, R.C.; Okuyama, K., 1991. Binary nucleation in acid–water systems. II. Sulfuric acid–water and a comparison with methanesulfonic acid–water, J. Chem. Phys., 94, 6842-50.

Yu, F., 2006. From molecular clusters to nanoparticles: Second-generation ion-mediated nucleation model, Atmos. Chem. Phys., 6, 5193-5211.

Yu, F., 2006. The effect of ammonia on new particle formation: A kinetic H_2SO_4-H_2O-NH_3 nucleation model constrained by laboratory measurements, J. Geophy. Res., 111, D01204, doi:10.1029/2005JD005968.

Yu, F., 2010. Ion-mediated nucleation in the atmosphere: Key controlling parameters, implications, and look-up table, J. Geophys. Res., 115, D03206, doi:10.1029/2009JD012630.

Yu, F., Wang, Z., Luo, G., Turco, R., 2008. Ion-mediated nucleation as an important global source of tropospheric aerosols, Atmos. Chem. Phys., 8, 2537-2554, doi:10.5194/acp-8-2537-2008.

Yu, F.Q., 2007. Improved quasi-unary nucleation model for binary H_2SO_4 –H_2O homogeneous nucleation, J. Chem. Phys., 2007, 127, 054301.

Yu, F.Q.; Turco, R.P., 2001. From molecular clusters to nanoparticles: Role of ambient ionization in tropospheric aerosol formation, J. Geophys. Res., 106, 4797-4814.

Zelenyuk, A., Imre, D., 2005. Single Particle Laser Ablation Time-of-Flight Mass Spectrometer: An Introduction to SPLAT, Aerosol Sci. Technol., 39, 554–568, doi: 10.1080/027868291009242.

Zhang Q., M.R. Canagaratna, J.T. Jayne, D.R. Worsnop, J.-L. Jimenez, 2005. Time- and size-resolved chemical composition of submicron particles in Pittsburgh: Implications for aerosol sources and processes, Journal of geophysical research, 110, D07S09, doi:10.1029/2004JD004649.

Zhang R., 2010. Getting to the critical nucleus of aerosol formation, *Science*, 328, 1366-1367, doi:10.1126/science.1189732.

Zhang R., A. Khalizov, L. Wang, M. Hu, W. Xu, 2012. Nucleation and Growth of Nanoparticles in the Atmosphere, Chemical Reviews, American Chemical Society, *Chem. Rev.*, 112(3), 1957–2011, doi**:** 10.1021/cr2001756.

Zhang R., A. Khalizov, L. Wang, M. Hu, W. Xu, 2012. Nucleation and Growth of Nanoparticles in the Atmosphere, Chemical Reviews, 112(3), 1957-2011, doi: 10.1021/cr2001756.

Zhang, K. M., and A. S. Wexler, 2002. A hypothesis for growth of fresh atmospheric nuclei, J. Geophys. Res., 107(D21), 4577, doi:10.1029/2002JD002180.

Zhang, R., 2010. Getting to the Critical Nucleus of Aerosol Formation, Atmospheric Science, 328, 1366, doi: 10.1126/science.1189732.

Zhang, R**.,** L. Wang, A. F. Khalizov, J. Zhao, J. Zheng, R. L. McGraw, and L. T. Molina, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 106, DOI:10.1073/pnas.0910125106,17650-17654 (2009).

Zhang, R.; Wang, L.; Khalizov, A.F.; Zhao, J.; Zheng, J.; McGraw, R.L.; Molina, L.T., 2009. Formation of nanoparticles of blue haze enhanced by anthropogenic pollution, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 106, 17650, doi: 10.1073/pnas.0910125106.

Zhang, R.H., Suh, I., Zhao, J., Zhang, D., Fortner, E. C., Tie, X., Molina, L.T., Molina, M.J., 2004. Atmospheric new particle formation enhanced by organic acids, Science, 304, 1487–1490.

Ziereis, H., Arnold, F., 1986. Gaseous ammonia and ammonium ions in the free troposphere, Nature, 321, 503–505.

Zordan C.A.; Pennington M.R.; Johnston M.V., 2010. Elemental composition of nanoparticles with the nano aerosol mass spectrometer, Anal. Chem., 82, 8034, doi: 10.1021/ac101700q.

Καλυβίτης Ν., Φυσικές ιδιότητες αιωρούμενων σωματιδίων με κλιματικό ενδιαφέρον στην ατμόσφαιρα της ανατολικής Μεσογείου, Διδακτορικό Δίπλωμα, Ηράκλειο, 2008.

Κουϊμτζής Θ., Σαμαρά-Κωνσταντίνου Κ., Έλεγχος Ρύπανσης Περιβάλλοντος, Θεσσαλονίκη, Εκδόσεις Ζήτη, 1994.

Λαζαρίδης Μ., Ατμοσφαιρική ρύπανση με στοιχεία μετεωρολογίας, Εκδόσεις Τζιόλα, 2005, σ. 233-235.

Λαζαρίδης Μ., Ποιότητα αέρα σε εσωτερικούς χώρους, Εκδόσεις Τζιόλα., 2008, σ. 114-119.

Μαμάσης Ν., Δ. Κουτσογιάννης, Υδρομετεωρολογία – Κατακρημνίσεις, Τομέας Υδατικών Πόρων, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2002.

Πεντάρη Δ., 2002: Διδακτορικό δίπλωμα από το τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Θέμα διδακτορικής διατριβής «Γεωχημεία των λιγνιτών των περιοχών Φλώρινας και Ελασσόνας με έμφαση στους ιχνορυπαντές».