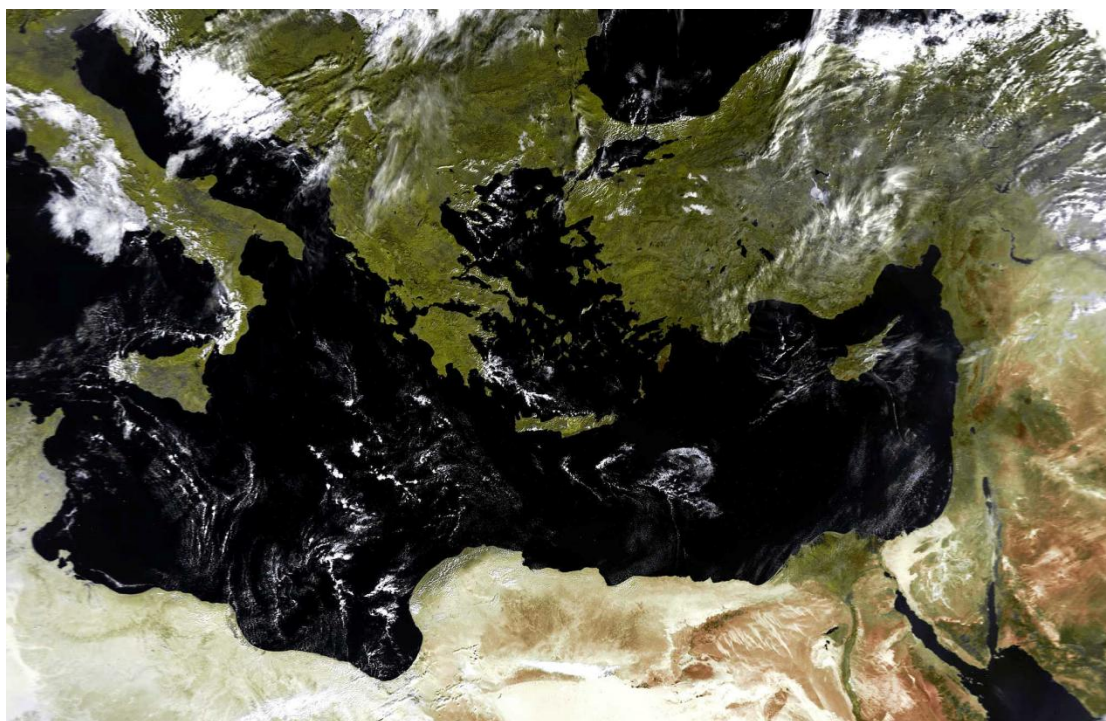


ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΩΡΟΛΟΓΙΑΣ ΚΛΙΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ

ΜΕΤΑΒΛΗΤΟΤΗΤΑ ΟΖΟΝΤΟΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗΣ ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ

ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ Δ. ΤΣΙΚΕΡΔΕΚΗΣ
Πτυχιούχος Γεωλόγος



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2013

ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ Δ. ΤΣΙΚΕΡΔΕΚΗΣ
Πτυχιούχος Γεωλόγος

ΜΕΤΑΒΛΗΤΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ
ΑΝΑΤΟΛΙΚΗΣ ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας του Αριστοτέλειου Πανεπιστήμιου Θεσσαλονίκης
στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών
«Μετεωρολογία, Κλιματολογία και Ατμοσφαιρικό Περιβάλλον»
του Τομέα Μετεωρολογίας, Κλιματολογίας
Ημερομηνία Προφορικής Εξέτασης:
20/6/2013

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

Επιβλέπων:

Επίκουρος Καθηγητής Ζάνης Πρόδρομος

Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επίκουρος Καθηγητής Αναγνωστοπούλου Χριστίνα

Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επίκουρος Καθηγητής Πυθαρούλης Ιωάννης

Αριθμός Παραρτήματος Επιστημονικής επετηρίδας Τμήματος Γεωλογίας Ν°

© Αθανάσιος Δ. Τσικερδέκης, 2013

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All right reserved.

ΜΕΤΑΒΛΗΤΟΤΗΤΑ ΟΖΟΝΤΟΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗΣ ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι εκφράζουν τις επίσημες θέσεις του Α.Π.Θ.

Πίνακας περιεχομένων

Προλογικό Σημείωμα	4
Κεφάλαιο 1 ^ο – Εισαγωγή	5
1.1 Τροποσφαιρικό Όζον	5
1.2 Στρατοσφαιρικό Όζον.....	12
1.3 Το όζον ως ρύπος - Επιπτώσεις.....	14
1.4 Κλίμα της Ανατολικής Μεσογείου και το Όζον	16
Κεφάλαιο 2 ^ο - Παρουσίαση Δεδομένων.....	19
2.1 Σταθμός Φινοκαλίας	19
2.2 ERA interim.....	24
2.3 Μοντέλο HYSPLIT	32
Κεφάλαιο 3 ^ο – Αποτελέσματα	34
3.1 Ανάλυση Δεδομένων Φινοκαλίας.....	34
3.2 Ετήσιος – Ημερήσιος Κύκλος Όζοντος	41
3.3 Όζον σε συνάρτηση με τις μετεωρολογικές παραμέτρους	51
3.4 Μεταβολή από Κατακόρυφη Μεταφορά	58
3.4.1 Μεθοδολογία 1 ^η - Σχετική Υγρασία και Οπισθοτροχιές	58
3.4.2 Μεθοδολογία 2 ^η - Δυνητικός Στροβιλισμός.....	64
3.5 Μεταβολή Όζοντος από Οριζόντια Μεταφορά	70
3.6 Τάση του Όζοντος επιφανείας	74
3.7 Δείκτες Καθαρότητας της Ατμόσφαιρας.....	85
Κεφάλαιο 4 ^ο – Συμπεράσματα	91
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	94
ABSTRACT.....	95
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	96

Προλογικό Σημείωμα

Το όζον στην επιφάνεια, ως δευτερογενής ρύπος, προκαλεί πολλά προβλήματα σε επεισόδια ρύπανσης και περιορίζει τις εξωτερικές ασχολίες διάφορων ευπαθών ομάδων. Οι συγκεντρώσεις του επηρεάζονται από ένα πλήθος παραγόντων που έχουν φυσικά ή ανθρωπογενή αίτια. Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής είναι να καθοριστούν όλοι οι παράγοντες που ρυθμίζουν την μεταβλητότητα του όζοντος επιφανείας, στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου και να υπολογιστεί ποσοτικά η συνεισφορά του καθενός έμμεσα ή άμεσα.

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επίκουρο καθηγητή του ΑΠΘ και επιβλέποντα της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής Πρόδομο Ζάνη για το αμέριστο ενδιαφέρον, την βοήθεια και την έγκυρη επιστημονική καθοδήγηση κατά την διάρκεια εκπόνησης της συγκεκριμένης διατριβής, αλλά και για την άριστη συνεργασία που είχαμε σε όλη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τα δύο μέλη της τριμελούς επιτροπής. Τον Ιωάννη Πυθαρούλη για τις εύστοχες και απαραίτητες παρατηρήσεις του, όπως και για την πολύτιμη βοήθεια του στην διαδικασία αποκόμισης των δεδομένων re-analysis ERA interim. Την Χριστίνα Αναγνωστοπούλου για το ενδιαφέρον και την βοήθεια της κατά την μεταπτυχιακή μου φοίτηση και τις παραγωγικές υποδείξεις στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή.

Ένα θερμό ευχαριστώ σε όλους του καθηγητές του τομέα για την άριστη συνεργασία και την μετάδοση πολύτιμων γνώσεων πάνω στο αντικείμενο της Μετεωρολογίας και Κλιματολογίας και όχι μόνο.

Να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στους κυρίους, Γιώργο Κουβαράκη και Νίκο Μιχαλόπουλο από το πανεπιστήμιο Κρήτης, για την παραχώρηση των δεδομένων του σταθμού Φινοκαλιάς και των ημερήσιων οπισθοτροχιών που προέκυψαν από το μοντέλο HYSPLIT.

Στην online κοινότητα του λογισμικού R αλλά και τους δημιουργούς της, για την επίλυση αποριών και την διάθεση της γνώσης σε ελεύθερη μορφή στο ιντερνέτ.

Τέλος ένα μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς μου, τον αδερφό μου και τους φίλους για την αγάπη και την συνεχόμενη στήριξη τους.

Κεφάλαιο 1^ο – Εισαγωγή

1.1 Τροποσφαιρικό Όζον

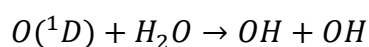
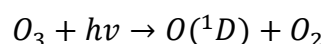
Το όζον (O₃) είναι ένα τριατομικό μόριο, που αποτελείται από τρία άτομα Οξυγόνου. Αποτελεί μια αλλοτροπική μορφή του Οξυγόνου και σε αντίθεση με την διατομική του έκφανση δεν είναι σταθερό. Υπό κανονικές συνθήκες βρίσκεται σε αέρια φάση, είναι ισχυρά οξειδωτικό, τοξικό, με χαρακτηριστική οσμή και κυανό χρώμα.

Η ανακάλυψη του ατμοσφαιρικού όζοντος και η εγκαθίδρυση των πρώτων συστηματικών μετρήσεων στα μέσα του 19^{ου} αιώνα, συνδέονται με τον καθηγητή χημείας, Christian Friedrich Schönbein (Bojkov, 1986). Η ονομασία του έχει ελληνική ρίζα από την λέξη μυρωδιά (ὄζειν), λόγω της μυρωδιάς που γίνεται αντιληπτή τις νύχτες που έχουμε καταιγίδες με αστραπές. Η μυρωδιά αυτή δεν προέρχεται από το ίδιο το Όζον αλλά από τα ιόντα που παράγονται κατά τη διάρκεια των ραγδαίων χημικών αλλαγών που λαμβάνουν χώρα σε τέτοια καιρικά φαινόμενα.

Μέσα στην γήινη ατμόσφαιρα, το όζον βρίσκεται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, όμως η συμμετοχή του σε πολλές ατμοσφαιρικές διεργασίες και διάφορα επεισόδια ρύπανσης, το κάνουν να πρωταγωνιστεί στην ερευνητική δραστηριότητα της επιστημονικής κοινότητας. Αναλυτική γνώση της παγκόσμιας κατανομής του τροποσφαιρικού όζοντος είναι απαραίτητη για την κατανόηση των χημικών και δυναμικών διαδικασιών που ευθύνονται για την μεταβλητότητα του, τόσο στην Τροπόσφαιρα όσο και στην Στρατόσφαιρα (Fishman et al., 1990).

Για πολλά χρόνια επικρατούσε η άποψη πως το όζον της Τροπόσφαιρας προέρχεται αποκλειστικά και μόνο από την Στρατόσφαιρα. Η μεταφορά του από ψηλά συνδέεται με περιπτώσεις ισχυρών στρατοσφαιρικών εισβολών, που εμφανίζονται κατά μήκος ενός ενεργού ψυχρού μετώπου και συνοδεύεται με αναδίπλωση της Τροπόπαυσης στα ανώτερα επίπεδα (Marenco et al., 1994). Από την στιγμή που τέθηκαν οι βάσεις της φωτοχημικής παραγωγής του όζοντος, την δεκαετία του 1970 (Ζάνης, 2008), έγινε κατανοητό πως η κατακόρυφη μεταφορά του αερίου από ψηλά δεν ήταν η μόνη πηγή προέλευσης του. Έτσι ξεκίνησε η επισταμένη μελέτη όλων των διεργασιών και φαινομένων που συμμετέχει το αέριο.

Το όζον παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην χημική σύσταση της Τροπόσφαιρας, καθώς μέσα σε αυτή αποτελεί σημαντική πηγή παραγωγής της ρίζας του υδροξυλίου (OH). Το υδροξύλιο αποτελεί ένα οξειδωτικό μέσω που διασπά τους περισσότερους ρύπους και μερικά θερμοκηπικά αέρια (Cooper et al., 2010). Ένα σύνολο ατμοσφαιρικών ρύπων, όπως το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), το διοξείδιο του αζώτου (NO₂), το μεθάνιο (CH₄), διάφορους αλογονάνθρακες, υδρογονάνθρακες (HCs) και άλλες πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) αφαιρούνται από την ατμόσφαιρα, χάρις την παρουσία του υδροξυλίου. Η παραγωγή του ξεκινά μετά την φωτόλυση του όζοντος από μικρού μήκους ακτινοβολία. Ακολουθείται η αντίδραση του διεγερμένου ατομικού οξυγόνου με τους υδρατμούς της ατμόσφαιρας, που δίνει την ρίζα υδροξυλίου, όπως φαίνεται στις παρακάτω αντιδράσεις (Logan, 1985):



Επιπρόσθετα το όζον εκτός από έναν παγκόσμιο ρύπο, αποτελεί ένα πολύ σημαντικό θερμοκηπικό αέριο. Αξίζει να σημειωθεί σε αυτό το σημείο πως η ατμόσφαιρα αποτελεί σώμα ημιδιαφανές ως προς την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Σύμφωνα με τον νόμο του Stokes, ένα αέριο, ή καλύτερα ένα μίγμα αερίων όπως η ατμόσφαιρα της Γης, έχει την δυνατότητα να απορροφά τα μήκη κύματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που εκπέμπει. Εφόσον η ικανότητα εκπομπής της ατμόσφαιρας στην φασματική ζώνη 8μm με 12μm είναι μικρή, αντίστοιχα και η ικανότητα απορρόφησης στην ίδια φασματική ζώνη θα είναι μικρή (Σαχσαμανόγλου 2001).

Η συγκεκριμένη φασματική ζώνη ονομάζεται «ατμοσφαιρικό παράθυρο», καθώς επιτρέπει την μεγάλου μήκους, υπέρυθρη, Γήινη ακτινοβολία να μην απορροφάται από την ατμοσφαιρική μάζα και να διαφεύγει στο διάστημα. Περιορίζεται με αυτόν τον τρόπο το φυσικό φαινόμενο του θερμοκηπίου, καθώς αποφεύγεται, η επιπλέον, αποθήκευση θερμικής ενέργειας στο σύστημα Γη-Ατμόσφαιρα. Το όζον έχει την ιδιότητα να εκπέμπει-απορροφά στην φασματική ζώνη 9μm έως 10μm. Άρα οι συγκεντρώσεις του κοντά στην επιφάνεια, ρυθμίζουν σε πολύ μεγάλο βαθμό, το ποσό της Γήινης ακτινοβολίας που διαφεύγει προς το διάστημα, μέσα από το ατμοσφαιρικό παράθυρο. Με αυτό τον τρόπο το όζον συμμετέχει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και στην περαιτέρω ενδυνάμωσή του. Ποσοτικά, έχει υπολογιστεί πως συνεισφέρει το ένα τρίτο της δράσης του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂), από τα

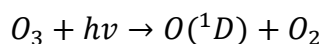
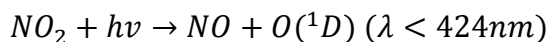
προβιομηχανικά χρόνια έως σήμερα (Ζάνης, 2008). Ενώ έχει αποδειχθεί πως αποτελεί το τρίτο πιο σημαντικό στοιχείο, στην ενδυνάμωση του φαινομένου του θερμοκηπίου, μετά από το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και το μεθάνιο (CH_4) (IPCC, 2007).

Βεβαία το όζον όπως και πολλοί ατμοσφαιρικοί ρύποι επηρεάζονται από τις θερμοκρασιακές συνθήκες. Αλλαγές στην θερμοκρασία λόγω διάφορων μετεωρολογικών ή κλιματικών μεταβολών μπορεί να έχουν σημαντική επίδραση στην σύσταση της ατμόσφαιρας. Φαίνεται πως το σύστημα μεταξύ ατμοσφαιρικής ρύπανσης-θερμοκρασίας αλληλοεπηρεάζεται και οι δύο μεταβλητές συσχετίζονται θετικά. Με άλλα λόγια μεγαλύτερες συγκεντρώσεις θερμοκηπικών αερίων οδηγεί σε άνοδο της θερμοκρασίας και το αντίστροφο.

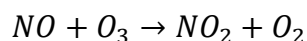
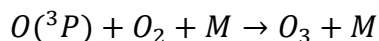
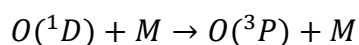
Σύμφωνα με παλαιότερες έρευνες, οι επιφανειακές συγκεντρώσεις του όζοντος έχουν αυξηθεί δύο με τρεις φορές, σε σχέση με τα επίπεδα που είχαν πριν 100 χρόνια (Bojkov, 1986). Η αύξηση αυτή κατά πάσα πιθανότητα συνδέεται με την αυξανόμενη καύση ορυκτών καυσίμων και βιομάζας, στα μέσα και τροπικά γεωγραφικά πλάτη αντίστοιχα. Οι παραπάνω διαδικασίες εκπέμπουν πρόδρομα αέρια (CO , NO_x , VOCs , CH_4), που ευνοούν την φωτοχημική παραγωγή του όζοντος (Fishman et al., 1990). Ιδιαίτερα οι εκπομπές ορισμένων ενεργών χημικά αερίων όπως, NO , NO_2 , CO και υδρογονανθράκων, που σχετίζονται άμεσα με την φωτοχημική παραγωγή του όζοντος στην τροπόσφαιρα, εντάθηκε σημαντικά (Berntsen et al. 1997). Λόγω της αυξητικής τάσης των συγκεκριμένων πρόδρομων αερίων, οι συγκεντρώσεις του τροποσφαιρικού όζοντος αυξάνονται συνεχώς από τον 19^ο αιώνα και έπειτα (Cooper et al., 2010).

Στην ατμόσφαιρα συμβαίνουν διάφορες χημικές αντιδράσεις, τόσο μεταξύ των ρύπων, όσο και μεταξύ των ρύπων και διάφορων άλλων ενώσεων που συνθέτουν την καθαρή ατμόσφαιρα. Μέσα στην Τροπόσφαιρά το όζον δεν αποτελεί πρωτογενή ρύπο, αλλά δευτερογενή, δηλαδή η προέλευση του δεν οφείλεται σε απευθείας εκπομπή του στην ατμόσφαιρα από κάποια φυσική ή ανθρωπογενής πηγή. Οι δευτερογενείς ατμοσφαιρικοί ρύποι είναι υπεύθυνοι για πολλά ατμοσφαιρικά φαινόμενα ρύπανσης, όπως το φωτοχημικό νέφος, η μειωμένη ορατότητα, ο ερεθισμός των ματιών και του αναπνευστικού αλλά και μια σειρά άλλων καταστροφών στην χλωρίδα, την πανίδα και τις υλικές κατασκευές (Γεντεκάκης 1999).

Ο φωτοχημικός μηχανισμός που διέπει την παραγωγή όζοντος στην τροπόσφαιρα, περιλαμβάνει την αντίδραση πολλών χημικών στοιχείων στην ατμόσφαιρα. Η φωτοχημική παραγωγή του όζοντος, στην Στρατόσφαιρα ή την Τροπόσφαιρα, απαιτεί την ύπαρξη του ατομικού οξυγόνου. Το ατομικό οξυγόνο στο κατώτερο στρώμα της ατμόσφαιρας, την Τροπόσφαιρα, προκύπτει από την φωτοδιάσπαση του διοξειδίου του αζώτου ή την φωτόλυση του όζοντος, υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας:

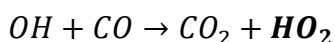


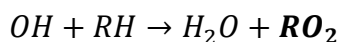
Στην συνέχεια, το ατομικό και το μοριακό οξυγόνο αντιδρούν και παράγουν όζον. Ενώ την ίδια στιγμή, το όζον καταστρέφεται αντιδρώντας με το μονοξείδιο του αζώτου, όπως φαίνεται στις παρακάτω σχέσεις:



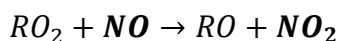
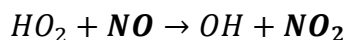
Όπου το στοιχείο Μ αποτελεί μια άλλη ουσία, όπως για παράδειγμα το N₂ ή O₂, η οποία αφαιρεί την ενέργεια από το διεγερμένο οξυγόνο O(¹D). Η ακολουθία των παραπάνω αντιδράσεων γίνεται με πολύ μεγάλη ταχύτητα και ονομάζεται κατάσταση ισορροπίας στις συγκεντρώσεις του όζοντος (Photostationary Steady State of Ozone). Τα επίπεδα του όζοντος δεν επηρεάζονται από την παραπάνω διαδικασία, καθώς ακολουθείται ένας κλειστός κύκλος αντιδράσεων, χωρίς την παρεμβολή άλλων στοιχείων (Ζάνης, 2008).

Για να επιτευχθεί η τοπική αύξηση του όζοντος στην Τροπόσφαιρα απαιτείται η μετατροπή του μονοξειδίου του αζώτου (NO) σε διοξείδιο του αζώτου (NO₂) χωρίς την κατανάλωση ενός μορίου όζοντος (O₃). Αρχικά απαιτείται η ύπαρξη του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και των μορίων υδρογονανθράκων (RH), όπως είναι το μεθάνιο (CH₄), στην ατμόσφαιρα, οι οποίες έχουν την προέλευση τους κυρίως από εκπομπές οδικών οχημάτων. Οι παραπάνω ουσίες αντιδρούν με την ρίζα υδροξυλίου (OH), που αποτελεί το πιο αποτελεσματικό «καθαριστικό» της ατμόσφαιρας, παράγοντας την υδρο-υπερόξη ρίζα (HO₂) και διάφορων αλκύλο-υπερόξη ριζών (RO₂) όπως φαίνεται στις παρακάτω αντιδράσεις (Geyger, 2008):

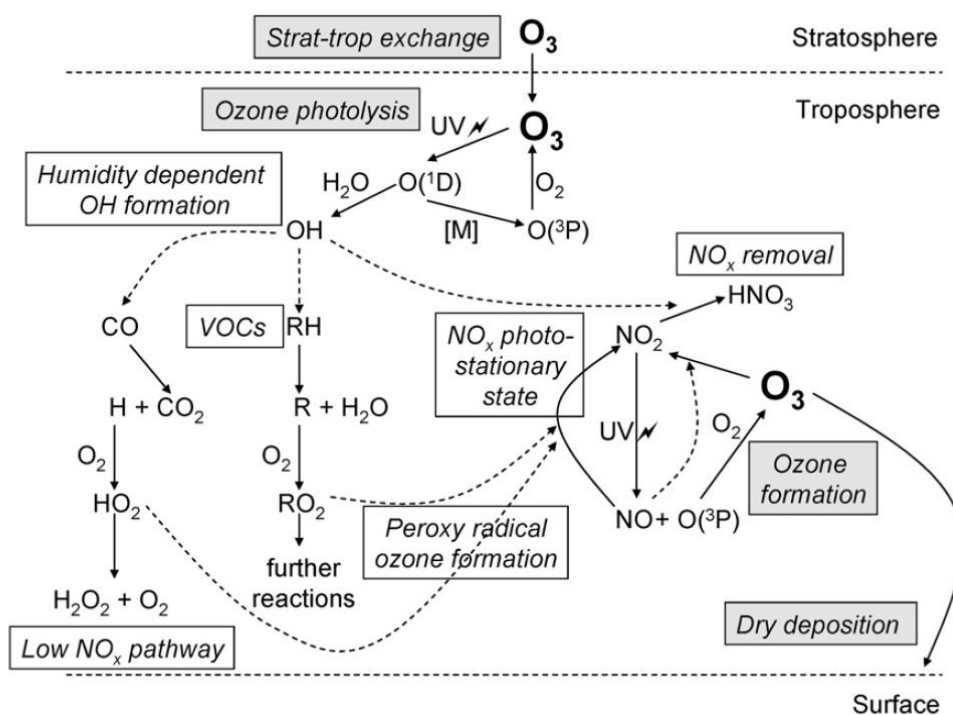




Με την ύπαρξη των ριζών HO_2 και RO_2 στην Τροπόσφαιρα, το μονοξείδιο του αζώτου (NO) μπορεί να οξειδωθεί σε διοξείδιο του αζώτου (NO_2) χωρίς την κατανάλωση ενός μορίου όζοντος (O_3) από τις σχέσεις (Cooper et al., 2010):



Κάτω από αυτές τις συνθήκες, το όζον αποκλίνει από τις κυκλικές αντιδράσεις της φωτοχημικής ισορροπίας και συσσωρεύεται στην Τροπόσφαιρα. Τα παραπάνω πρόδρομα αέρια, που βοηθούν την συσσώρευση του όζοντος στην τροπόσφαιρα, δεν εκπέμπονται μόνο από ανθρωπογενείς πηγές, αλλά μπορεί να έχουν φυσική προέλευση, από την χλωρίδα, την πανίδα ή από διάφορα βακτήρια και μύκητες (Verstraeten et al., 2012). Πιο συγκεκριμένα πηγές των NO_x μπορεί να είναι εργοστάσια παραγωγής ενέργειας, από την κίνηση των οχημάτων ή την καύση βιομάζας, ενώ οι πτητικές οργανικές ουσίες (VOCs) προκύπτουν και από βιογενείς εκπομπές. Ο παραπάνω κύκλος μπορεί να κλείσει με την αντίδραση της ρίζας υδροξυλίου (OH) με το διοξείδιο του αζώτου (NO_2) δημιουργώντας την νιτρικό οξύ (HNO_3) (Cape, 2008).



Διάγραμμα 1. Σχηματική απεικόνιση των κύριων πηγών και καταβόθρων του όζοντος στην Τροπόσφαιρα, με τις βασικές χημικές διεργασίες που συμμετέχει. Πηγή: (Cape, 2008)

Εκτός από τις παραπάνω διαδικασίες παραγωγής, το Τροποσφαιρικό όζον αποτίθεται μέσω χημικών αντιδράσεων στις επιφάνειες των φυτών ή του εδάφους, μέσω μιας διαδικασίας που ονομάζεται ξηρή εναπόθεση (dry deposition). Όλες οι παραπάνω διαδικασίες, που ελέγχουν την ημερήσια συγκέντρωση του όζοντος συνοψίζονται στο διάγραμμα 1.

Πολλές από τις παραπάνω διαδικασίες, όπως φαίνεται και από τις αντιδράσεις, απαιτούν την ύπαρξη ηλιακής ακτινοβολίας. Άρα κατά την διάρκεια της νύχτας οι συγκεντρώσεις του όζοντος μειώνονται, καθώς δεν παράγεται, αλλά αποτίθεται στο έδαφος ή καταναλώνεται μέσα από μια σειρά χημικών αντιδράσεων. Παρολαυτά ο ρόλος του όζοντος (O_3) στην νυχτερινή χημεία είναι πολύ σημαντικός, καθώς αντιδρά με το διοξείδιο του αζώτου (NO_2), σχηματίζοντας την ελεύθερη νιτρική ρίζα (NO_3), που αποτελεί το σημαντικότερο οξειδωτικό μέσο στην Τροπόσφαιρα, κατά την διάρκεια της νύχτας.



Παρά την πολύ καλή γνώση της φωτοχημικής ακολουθίας που οδηγεί στην παραγωγή του όζοντος στην Τροπόσφαιρα, η κατανόηση των επιφανειακών συγκεντρώσεων του αερίου παραμένει μια πολύ δύσκολη διαδικασία. Οι χωρικές και χρονικές μεταβολές των πρόδρομων αερίων του όζοντος και οι διαφορετικοί χρόνοι ζωής τους, περιπλέκουν το πρόβλημα. Ενώ αν συνυπολογιστούν οι διαδικασίες κατακόρυφης και οριζόντιας μεταφοράς, του όζοντος και των πρόδρομων στοιχείων, από τις μετεωρολογικές παραμέτρους, η διαδικασία γίνεται ακόμα πιο σύνθετη (Verstraeten et al., 2012).

Η οριζόντια μεταφορά των ατμοσφαιρικών μαζών παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην μεταφορά και ανάμειξη διάφορων ατμοσφαιρικών ρύπων στην ατμόσφαιρα. Πιο συγκεκριμένα η οριζόντια μεταφορά θα μπορούσε να οριστεί ως η διαδικασία που αφορά φαινόμενα μεταφοράς ενέργειας, αερίων ή σωματιδίων της ατμόσφαιρας λόγω οριζόντιας μετακίνησης των αερίων μαζών από τον άνεμο (Μελάς, 2007).

Είναι υπεύθυνη για της μεγάλης κλίμακας μετακίνηση των ρύπων από την πηγή εκπομπής προς την περιοχή διεύθυνσης του ανέμου. Η μετακίνηση αυτή, πολλές φορές μπορεί να οδηγήσει στην μεταφορά ρύπων από ρυπασμένες, σε μη ρυπασμένες περιοχές, αυξάνοντας τοπικά τις συγκεντρώσεις σε μέρη που τοποθετούνται μακριά από οποιαδήποτε πηγή εκπομπής. Μάλιστα η διαδικασία αυτή τείνει να είναι προς όφελος των δευτερογενών ρύπων, όπως το όζον, καθώς κατά την μεταφορά υπάρχει μια συσσώρευση όλων των πρόδρομων αερίων που

χρειάζονται για την παραγωγή του όζοντος. Έτσι κατά την κίνηση των αερίων μαζών κατά την διεύθυνση πνοής του ανέμου, οι πρωτογενείς ρύποι μειώνονται επειδή μετασχηματίζονται, ενώ οι δευτερογενείς παράγονται, καθώς ο αέρας «ενηλικιώνεται» φωτοχημικά (Im et al., 2011).

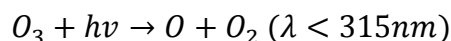
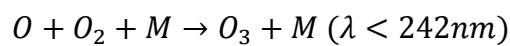
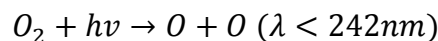
Επίσης είναι γνωστό πως στην ατμόσφαιρα τις περισσότερες φορές η ταχύτητα του ανέμου αυξάνει με το ύψος, πιο συγκεκριμένα η ένταση του είναι μεγαλύτερη πάνω από το οριακό στρώμα όπου η τριβή του ατμοσφαιρικού αέρα με το έδαφος θεωρείται μηδενική. Γι' αυτό και όταν κάποιος ρύπος διαφύγει από το οριακό στρώμα στην ελεύθερη Τροπόσφαιρα μεταφέρεται σε μεγάλες αποστάσεις. Άρα η αποτελεσματικότητα της οριζόντιας μεταφοράς ρύπων έχει άμεση σχέση με την κατακόρυφη μεταφορά μέσα στην Τροπόσφαιρα (Μελάς, 2007).

Ο άνεμος, εκτός από την μεταφορά των αερίων μαζών, συνεισφέρει και στην ανάμιξη τους στην ατμόσφαιρα. Έχει ευεργετικές ιδιότητες καθώς «αραιώνει» τους ρύπους μειώνοντας την συγκέντρωσή τους στις περιοχές εκπομπής. Σε περιπτώσεις με πολύ χαμηλές ταχύτητες ανέμου, η δυνατότητα διασποράς δεν είναι μεγάλη και υπάρχει πιθανότητα να εμφανιστούν διάφορα επεισόδια ρύπανσης, σε περιοχές με μεγάλη πυκνότητα εκπομπών (Ζάνης, 2008). Ακόμα, η μεταβλητότητα της διεύθυνσης του ανέμου αυξάνει τον διασκορπισμό των ατμοσφαιρικών ρύπων σε μεγαλύτερη χωρική έκταση. Άρα ο άνεμος και η συγκέντρωση που παρουσιάζουν οι ρύποι στην ατμόσφαιρα είναι ποσά αντιστρόφως ανάλογα.

1.2 Στρατοσφαιρικό Όζον

Στην ατμόσφαιρα, το όζον αποκτά την μέγιστη τιμή του μέσα στην Στρατόσφαιρα. Το σύνολο σχεδόν του αερίου περικλείεται σε ένα στρώμα που καλείται οζονόσφαιρα και εκτείνεται σε κυμαινόμενα ύψη μεταξύ των 15km-35km πάνω από την μέση στάθμη της Θάλασσας. Το πάχος του εξαρτάται από το γεωγραφικό πλάτος, την εποχή του έτους και από διάφορους άλλους παράγοντες.

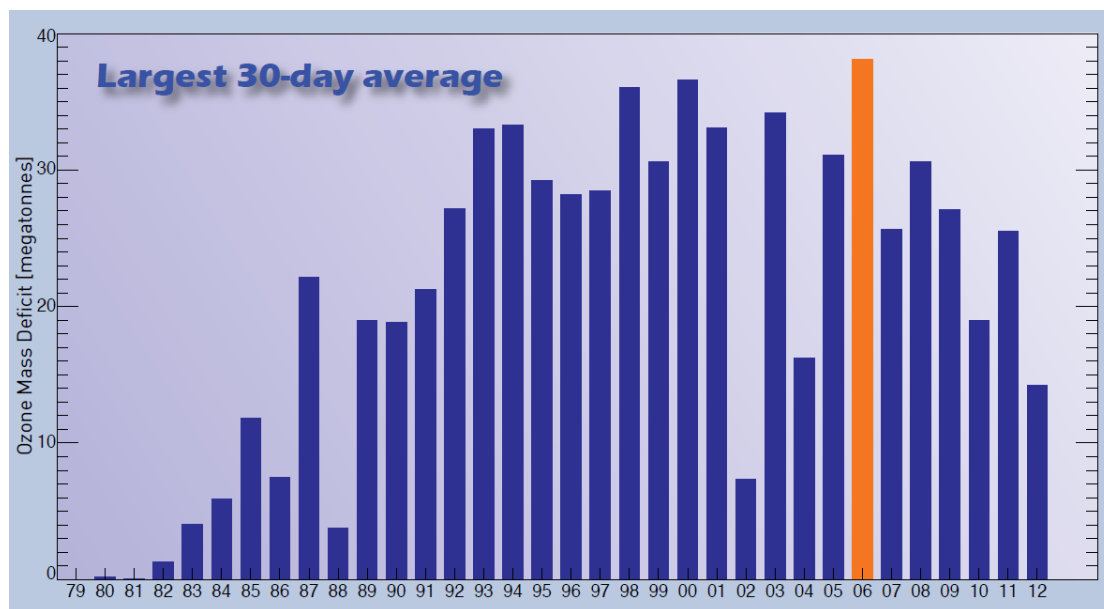
Η παρουσία του σε εκείνο το ύψος είναι πολύ σημαντική, καθώς αποτελεί τον «προστάτη» των έμβιων όντων στην Γη. Το όζον είναι υπεύθυνο για την απορρόφηση της υπεριώδους ακτινοβολίας που φτάνει στην Γη από τον Ήλιο. Μέσα από έναν χημικό κύκλο μεταξύ όζοντος-οξυγόνου, που φαίνεται εν συντομία στις παρακάτω σχέσεις, η επιβλαβής υπεριώδης ακτινοβολία μετατρέπεται συνεχώς σε θερμότητα (Ζάνης, 2008). Η φωτοδιάσπαση του μοριακού οξυγόνου είναι η μόνη πηγή παραγωγής ατομικού οξυγόνου σε αυτά τα ύψη, σε αντίθεση με την Τροπόσφαιρα όπου το ατομικό οξυγόνο προκύπτει από την φωτοδιάσπαση του διοξειδίου του αζώτου.



Σε εκείνο το ύψος η πυκνότητα του ατμοσφαιρικού αέρα είναι πολύ μικρή, γι' αυτό και η απορρόφηση, της μικρού μήκους κύματος ακτινοβολίας από το όζον, προσδίδει αρκετά μεγάλη αύξηση της θερμοκρασίας στην Στρατόσφαιρα (Μπαλαφούτης & Μαχαίρας, 1985). Λόγω της παραπάνω διαδικασίας η κατακόρυφη θερμοβαθμίδα της Στρατόσφαιρας είναι θετική, κάνοντας το στρώμα αυτό πολύ ευσταθές, σε σχέση με την κατώτερη Τροπόσφαιρα. Αν και το στρώμα της οζονόσφαιρας περιέχει περίπου το 90% του συνολικού όζοντος της ατμόσφαιρας, η ποσότητα του είναι πολύ μικρή. Μάλιστα είναι τόσο μικρή που θα κάλυπτε μόλις 3 χιλιοστά πάχους αν συσσωρευόταν στην επιφάνεια της Γης (Μακρογιάννης & Σαχσαμανόγλου, 2004).

Η χημεία του στρατοσφαιρικού όζοντος αποτελεί ένα πολύ σημαντικό ερευνητικό κλάδο των κλιματικών αλλαγών, καθώς το φαινόμενο της «τρύπας του όζοντος», που εμφανίστηκε στην ευρύτερη περιοχή της Ανταρκτικής, απασχόλησε και απασχολεί ακόμα την ανθρωπότητα. Μετά την επιβεβαίωση του φαινομένου από την επιστημονική κοινότητα, πάρθηκαν ορισμένα μέτρα για τον περιορισμό

εκπομπών των CFCs, που μέσα από μια αλυσιδωτή αντίδραση μειώνουν δραματικά τις συγκεντρώσεις του όζοντος στην Στρατόσφαιρα. Πιο συγκεκριμένα η συνθήκη του Montreal που υπογράφηκε το 1987, φαίνεται πως αρχίζει να αποδίδει καρπούς μετά από περίπου 20 χρόνια, καθώς το φαινόμενο της τρύπας του όζοντος τα τελευταία έτη άρχισε να σταθεροποιείται και να μην εντείνεται (WMO, 2012).



Εικόνα 1. Μέση τιμή του ελλείμματος της μάζας του όζοντος. Εφόσον οι ημέρες και η έκταση της τρύπας του όζοντος μεταβάλλεται από έτος σε έτος, επιλέχτηκαν 30 μέρες κάθε έτους, όπου η έκταση του φαινομένου ήταν μέγιστη.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί μέρος του τροποσφαιρικού όζοντος προέρχεται από την Στρατόσφαιρα (Verstraeten et al., 2012). Η κατακόρυφη μεταφορά, εξ ορισμού, περιλαμβάνει μεταφορά ενέργειας, αερίων και σωματιδίων της ατμόσφαιρας λόγω κατακόρυφης μετακίνησης των αερίων μαζών. Η ανύψωση ρύπων από την επιφάνεια, αποτρέπει την άμεση έκθεση των ζώντων οργανισμών σε αυτούς, ενώ η καθίζηση το αντίθετο. Η συνεισφορά της κατακόρυφης μεταφοράς, από την Στρατόσφαιρα στις επιφανειακές συγκεντρώσεις του όζοντος, ποικίλει τόσο χωρικά όσο και χρονικά. Η διείσδυση στρατοσφαιρικού αέρα μέσα στην Τροπόσφαιρα συμβαίνει κυρίως σε επεισόδια στρατοσφαιρικών εισβολών. Η συχνότητα εμφάνισης μιας στρατοσφαιρικής εισβολής σχετίζεται άμεσα με περιοχές που σημειώνεται αναδίπλωση της Τροπόσφαιρας, οι οποίες χαρακτηρίζονται από προεκτάσεις ανώμαλα υψηλού δυνητικού στροβιλισμού (Zanis et al. 2003). Σε αυτές τις περιπτώσεις, πλούσιος σε όζον, στρατοσφαιρικός αέρα διεισδύει μέσα στην Τροπόσφαιρα. Περισσότερα για την κατακόρυφη μεταφορά και την επιρροή που έχει στις επιφανειακές συγκεντρώσεις του όζοντος παρουσιάζονται στο κεφάλαιο 3.4 (Μεταβολή από Κατακόρυφη Μεταφορά).

1.3 Το όζον ως ρύπος - Επιπτώσεις

Σε αυτό το σημείο, είναι χρήσιμο να δοθεί ένας ορισμός για το τι είναι ατμοσφαιρική ρύπανση και πως επηρεάζει το περιβάλλον που ζούμε. Το ανώτατο δικαστήριο του New Jersey όρισε ως ρύπανση του αέρα, την παρουσία στην ατμόσφαιρα ενός ή περισσότερων παραγόντων μόλυνσης σε τέτοιες ποσότητες και τέτοια διάρκεια ώστε να είναι, ή να τείνουν να γίνουν επιβλαβείς για την ανθρώπινη υγεία ή ευημερία, στην πανίδα και στη χλωρίδα, ή θα μπορούσαν αδικαιολόγητα να επέμβουν στην ανθρώπινη διασκέδαση και ιδιοκτησία (Γεντεκάκης 1999).

Επιδημιολογικές έρευνες έχουν δείξει πως σε περιοχές με έντονη ρύπανση, υπάρχει αύξηση των περιπτώσεων άσθματος, επισκέψεων σε νοσοκομεία και πρόωρη θνησιμότητα. Επίσης έχει διαπιστωθεί πως κάτω από υψηλές συγκεντρώσεις όζοντος, κατά την εισπνοή προκαλείται μικρής διάρκειας δυσλειτουργία των πνευμόνων και ερεθισμός τους (Kinney, 2008);(WHO, 2005).

Υπολογίζεται πως το όζον έπαιξε σημαντικό ρόλο σε 21000 πρόωρους θανάτους εντός της Ευρωπαϊκής Ένωσης, λόγω της υπέρβασης των 35ppb της μέγιστης ημερήσιας μέσης τιμής των 8 ωρών. Η πτωτική τάση που υπολογίζεται πως θα έχει το όζον επιφανείας, με το παρών νομοθετικό πλαίσιο της Ευρωπαϊκής Ένωσης, αναμένεται πως ο αριθμός των πρόωρων θανάτων που σχετίζονται με τις υψηλές συγκεντρώσεις όζοντος, θα μειωθεί κατά 600, την περίοδο 2000-2020. Επίσης επηρεάζει την υγεία του γενικότερου πληθυσμού, περιορίζοντας τις καθημερινές δραστηριότητες του δημιουργώντας αναπνευστικά συμπτώματα και βήχα (WHO, 2009).

Γι' αυτό τον λόγο είναι σημαντικό να γνωρίζουμε όλους τους παράγοντες που διαμορφώνουν την ημερήσια μεταβλητότητα του όζοντος όπως και όλες τις διαδικασίες που ελέγχουν το ρυθμό καταστροφής και παραγωγής αυτού, καθώς πάνω σε αυτή την γνώση στηρίζεται η θέσπιση περιβαλλοντικών νόμων (Gerasopoulos et al. 2006). Πρέπει ακόμα να τονιστεί πως οι ατμοσφαιρικοί ρύποι από ανθρωπογενείς εκπομπές που επηρεάζουν άμεσα την υγεία, παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην ρύθμιση του παγκόσμιου κλίματος (Kinney, 2008).

Το όζον παίζει διαφορετικό ρόλο ανάλογα με το σημείο της ατμόσφαιρας που συναντάται. Όπως αναφέρθηκε σε μεγάλα ύψη, κυρίως στην Στρατόσφαιρα, το όζον είναι το αέριο που προστατεύει τα έμβια όντα από την επιβλαβή υπεριώδη ηλιακή ακτινοβολία. Όμως, κοντά στην επιφάνεια αποτελεί ατμοσφαιρικό ρύπο, που μπορεί να προκύψει είτε φωτοχημικά σαν δευτερεύον ρύπος, είτε από εισβολή

στρατοσφαιρικού αέρα στην Τροπόσφαιρα. Το όζον, λόγω της οξειδωτικής του δράσης, είναι επιβλαβές στους ιστούς πολλών έμβιων όντων (Verstraeten et al., 2012). Αν οι συγκεντρώσεις του όζοντος στην επιφάνεια, είναι μεγαλύτερες από 100ppb (μέρη ανά δις εκατομμύριο), δημιουργεί πολλά προβλήματα στον γενικότερο πληθυσμό και σε διάφορες ευπαθείς ομάδες.

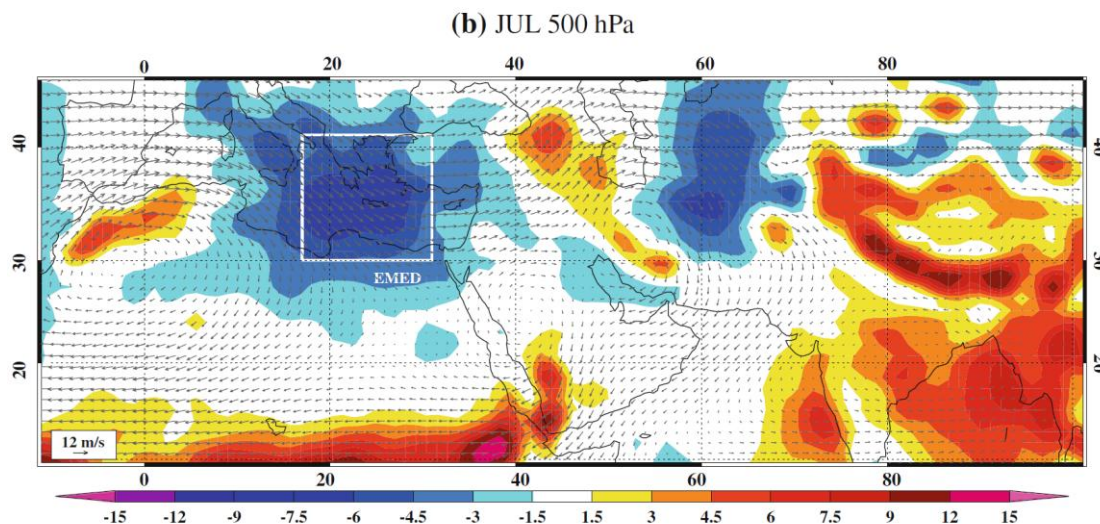
Σε περιφερειακή κλίμακα συναντάται στην περιφέρεια μεγάλων πόλεων λόγω φωτοχημικής παραγωγής του (Marengo et al., 1994). Χαρακτηριστικό παράδειγμα υψηλών συγκεντρώσεων όζοντος λόγω έντονης φωτοχημικής δραστηριότητας στην Ελλάδα, αποτελεί το επεισόδιο καύσωνα του 2007. Κατά την διάρκεια της καλοκαιρινής περιόδου, κυρίως τους μήνες Ιούλιο και Αύγουστο, οι πυρκαγιές που σημειώθηκαν στο ελλαδικό χώρο, εφοδίασαν την ατμόσφαιρα σε μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και διοξείδιο του αζώτου (NO₂), που σε συνδυασμό με τις υψηλές θερμοκρασίες στην περιοχή, ενίσχυσαν την φωτοχημική ικανότητα παραγωγής της ατμόσφαιρας. Οι υψηλές θερμοκρασίες την ίδια περίοδο περιόρισαν εξαιρετικά την ξηρή εναπόθεση αυξάνοντας περαιτέρω με αυτόν τον τρόπο τις ημερήσιες μέγιστες τιμές του όζοντος (Hodnebrog & Solberg 2012).

1.4 Κλίμα της Ανατολικής Μεσογείου και το Όζον

Η Μεσόγειος αποτελεί μια γεωγραφική περιοχή με μοναδικά χαρακτηριστικά. Τοποθετείται στην υποτροπική ζώνη με κλίμα που διαφέρει σημαντικά από αυτό της ηπειρωτικής Ευρώπης. Τα μορφολογικά χαρακτηριστικά της Μεσογείου παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην διαμόρφωση του κλίματος. Η διάταξη της περιοχής περιέχει αρκετές χερσονήσους με μεγάλη έκταση ακτών που περικλείονται από υψηλά βουνά. Πιο συγκεκριμένα η Ανατολική Μεσόγειος, περιλαμβάνει το ανατολικό μέρος της λεκάνης και οριοθετείται από την νοητή ευθεία που ενώνει την Βαλκανική Χερσόνησο με τις ακτές την Λιβύης (Millán et al., 2002).

Οι κλιματικές συνθήκες πάνω από την Ανατολική Μεσόγειο κατά την θερινή περίοδο χαρακτηρίζονται από μια επέκταση του μόνιμου αντικυκλώνα των Αζόρων προς τα Ανατολικά. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την τις χαμηλές πιέσεις που αναπτύσσονται στο θερμικό χαμηλό της Νότιας Ασίας, δημιουργούν διαφορά πίεσης μεταξύ των δύο περιοχών, που συμβάλει στην ανάπτυξη των Ετησίων ανέμων (Kalabokas et al., 2007). Επίσης η γεωμορφολογική διάταξη, από Βορρά προς Νότο, της ευρύτερης περιοχής του Αιγαίου, με τα υψηλά βουνά στην ηπειρωτική Ελλάδα, τα Νότια Βαλκάνια και την Τουρκία, δημιουργεί ένα κανάλι που υποβοηθά την βόρεια πνοή των Ετησίων ανέμων (Ρουρκου et al., 2011).

Οι ισχυροί άνεμοι των ετησίων κοντά στην επιφάνεια, σε συνδυασμό με την κατακόρυφη κυκλοφορία πάνω από την περιοχή της ανατολικής Ευρώπης, που χαρακτηρίζεται από μια μεγάλης έκτασης καθίζησης της ατμόσφαιρας, διαμορφώνουν την κυκλοφορία πάνω από την περιοχή εξέτασης, την καλοκαιρινή περίοδο. Επίσης οι δύο παραπάνω κυκλοφορίες φαίνεται να εναρμονίζονται με την επιρροή του μουσώνα στην Νότια Ασία (Tyrlis et al., 2012). Στο διάγραμμα 2 παρουσιάζεται η μέση κατακόρυφη ταχύτητα (ω), για τον μήνα Ιούλιο, στο επίπεδο των 500hPa, στην ευρύτερη περιοχή της Μεσογείου και της Νότιας Ασίας, που προέκυψε από τα re-analysis δεδομένα του ERA-40, για την περίοδο 1958-2002. Η καθίζηση του αέρα στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου φαίνεται να είναι έντονη την καλοκαιρινή περίοδο. Η καθοδική αυτή κίνηση της ατμόσφαιρας εμφανίζεται και στο επίπεδο των 850hPa.



Διάγραμμα 2. Μέση κατακόρυφη ταχύτητα ($-Pa/min$) για τον μήνα Ιούλιο (Ετη 1958-2002), για το επίπεδο των 500hPa. Οι μπλε αποχρώσεις υποδεικνύουν καθίζηση του ατμοσφαιρικού αέρα, ενώ οι κόκκινες ανύψωση. Το άσπρο πλαίσιο οριοθετεί την περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου. Πηγή: (Tyrllis et al., 2012).

Οι επιφανειακές συγκεντρώσεις του όζοντος, δεν παραμένουν ανεπηρέαστες από τις παραπάνω διαδικασίες. Σε περιπτώσεις ισχυρών ετησίων φαίνεται πως το όζον της Τροπόσφαιρας αυξάνεται σημαντικά, σε σχέση με τις περιπτώσεις ασθενών ετησίων ή άλλης διευθύνσεις ανέμου την καλοκαιρινή περίοδο (Τσικερδέκης, 2010). Το γεγονός αυτό, κατά πάσα πιθανότητα συνδέεται με την αργή καθίζηση της ατμόσφαιρας πάνω από την περιοχή της Ανατολικής Ευρώπης, που εμπλουτίζει τα κατώτερα στρώματα με όζον της ανώτερης Τροπόσφαιρας.

Σε έρευνα των Gerasopoulos et al. (2006) εξετάστηκε η 7ετής περίοδος 1997-2004 για το όζον επιφανείας του σταθμού Φινοκαλιάς. Σκοπός της εργασίας ήταν να προσδιοριστούν οι διεργασίες που επηρεάζουν την μεταβλητότητα του όζοντος σε ημερήσια βάση και να γίνει αποτίμηση των τάσεων παραγωγής/καταστροφής του όζοντος επιφανείας σε ετήσια βάση. Τα αποτελέσματα της έρευνας έδειξαν πως κατά την διάρκεια ενός έτους ο ρόλος της φωτοχημείας στην περιοχή είναι περιορισμένος. Ο ρυθμός καταστροφής ή παραγωγής του όζοντος, που οφείλεται σε χημικές διεργασίες, συμβάλει λιγότερο από 4% στην μεταβλητότητα του. Ειδικότερα το καλοκαίρι ο κύριος μηχανισμός που αυξάνει τις συγκεντρώσεις του όζοντος οφείλεται σε οριζόντια μεταφορά από την ηπειρωτική Ευρώπη (Gerasopoulos et al., 2005). Επίσης η ημερήσια μεταβολή του όζοντος στην διάρκεια του χρόνου, είναι μικρή ($0.2 \pm 0.1 ppbv \cdot d^{-1}$). Την θερινή περίοδο η αυξημένη καταστροφή του όζοντος μέσω της ξηρής εναπόθεσης και της αντίδρασης που

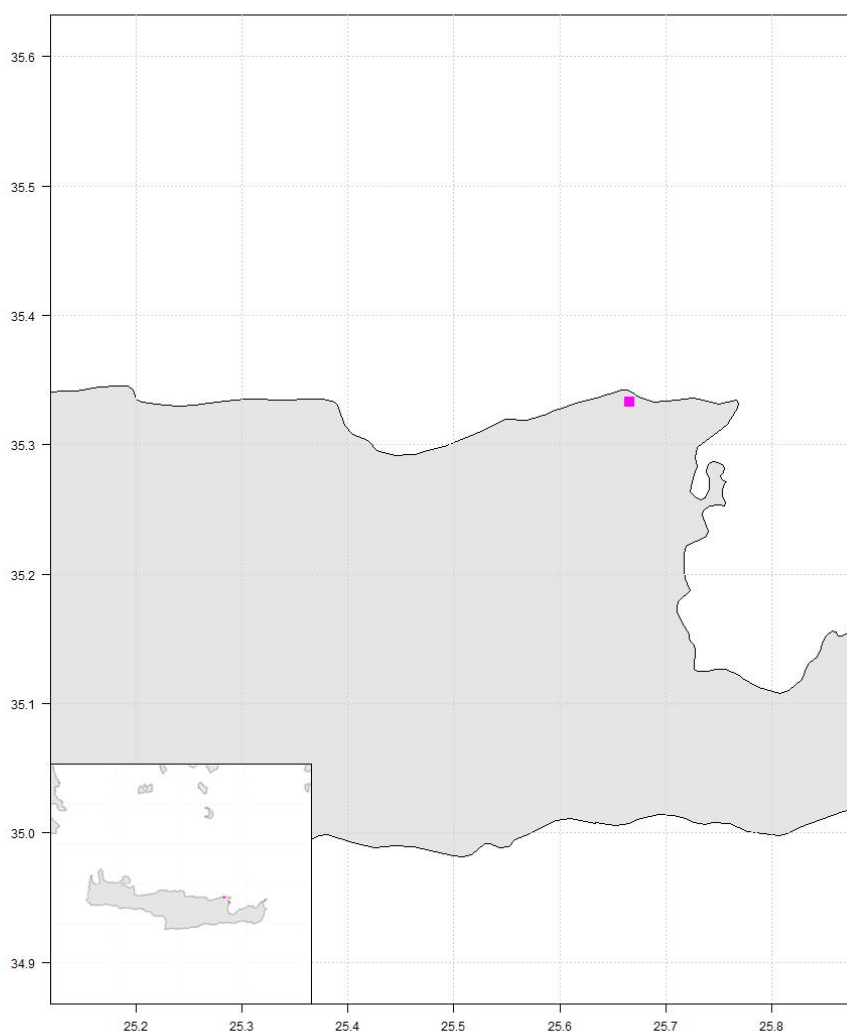
παράγει το υδροξύλιο (OH), αντισταθμίζεται με την φωτοχημική παραγωγή του και την μεταφορά όζοντος από την ελεύθερη Τροπόσφαιρα.

Σε νεότερη έρευνα για την περιοχή (Kalabokas et al., 2008), μελετήθηκε η μεταβλητότητα του όζοντος στην Ανατολική Ευρώπη, με την βοήθεια τριών σταθμών (Gozo-Malta, Finokalia-Crete, Ag.Marina-Cyprus), με σκοπό να διερευνηθεί η συσχέτιση του όζοντος επιφανείας με μέσες συνοπτικές καταστάσεις της ατμόσφαιρας. Τα αποτελέσματα της έρευνας επιβεβαίωσαν πως οι συγκεντρώσεις του όζοντος επιφανείας αυξάνουν κατά την διάρκεια ισχυρών αντικυκλωνικών συνθηκών στην περιοχή του ελεγχόμενου σταθμού. Αντίθετα χαμηλές συγκεντρώσεις όζοντος παρατηρούνται στις περιπτώσεις όπου ένα σύστημα χαμηλών πιέσεων βρίσκεται στην περιοχή, δημιουργώντας δυτικής συνιστώσας κυκλοφορία, με συνθήκες πολύ καλής διασποράς, μεταφέροντας καθαρές αέριες μάζες πάνω από την περιοχή των ελεγχόμενων σταθμών. Επίσης τονίζεται πως κυρίως κατά μήκος της Αιγιακής λεκάνης, η οριζόντια μεταφορά ρύπων από την ηπειρωτική Ευρώπη, ενισχύει ακόμα περισσότερο της συγκεντρώσεις του όζοντος κατά την θερινή περίοδο.

Κεφάλαιο 2ο - Παρουσίαση Δεδομένων

2.1 Σταθμός Φινοκαλιάς

Τα δεδομένα επιφανειακού όζοντος όπως και τα μετεωρολογικά δεδομένα για τις παραμέτρους της θερμοκρασίας, σχετικής υγρασίας, ολικής ηλιακής ακτινοβολίας, ταχύτητας και διεύθυνσης ανέμου, προέρχονται από τον σταθμό της Φινοκαλιάς, που βρίσκεται στο βορειοανατολικό τμήμα της Κρήτης και επιμελείται από το Πανεπιστήμιο Κρήτης. Ο σταθμός βρίσκεται σε υψόμετρο 250 μέτρων από την επιφάνεια της θάλασσας, η ακριβής του θέση είναι 35° 20'N γεωγραφικό πλάτος και 25° 40'E γεωγραφικό μήκος όπως φαίνεται στην εικόνα 2. Το Ηράκλειο αποτελεί το πλησιέστερο αστικό κέντρο και βρίσκεται σε απόσταση 70km από τον σταθμό, ενώ σε μια έκταση 15km γύρω από από τον σταθμό δεν σημειώνονται σημαντικές ανθρωπογενείς δραστηριότητες (Station Finokalia Website).

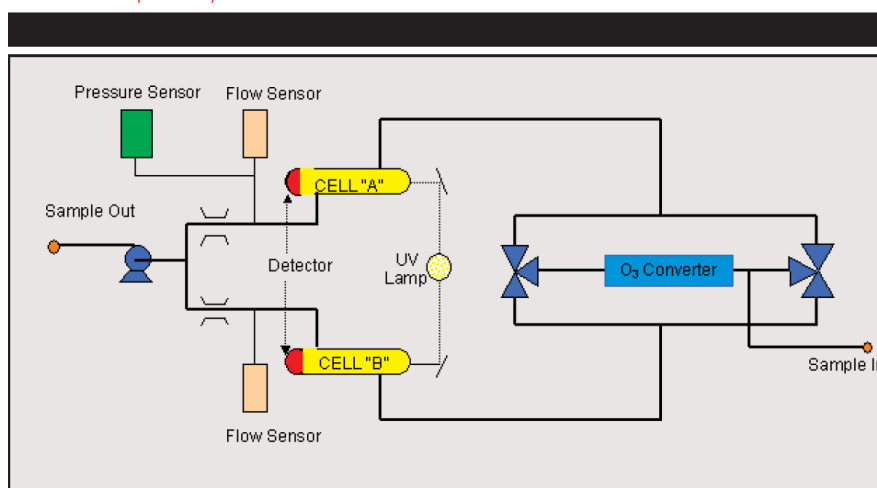


Εικόνα 2. Γεωγραφική τοποθέτηση του σταθμού την Φινοκαλιάς σε σχέση με το νησί της Κρήτης.

Η συχνότητα των μετρήσεων πραγματοποιείται κάθε 5 λεπτά. Οι ωριαίες τιμές των παραπάνω παραμέτρων προκύπτουν από τον μέσο όρο μίας έως και δώδεκα μετρήσεων. Οι μετρήσεις του όζοντος επεξεργάστηκαν σε μονάδα μέρη ανά δισεκατομμύριο κατ' όγκο (ppbv). Χρονικά τα δεδομένα του όζοντος καλύπτουν μια 14ετή περίοδο, από το 1997 έως το 2010, ενώ τα μετεωρολογικά μία 10ετή περίοδο, από το 2001 έως το 2010.

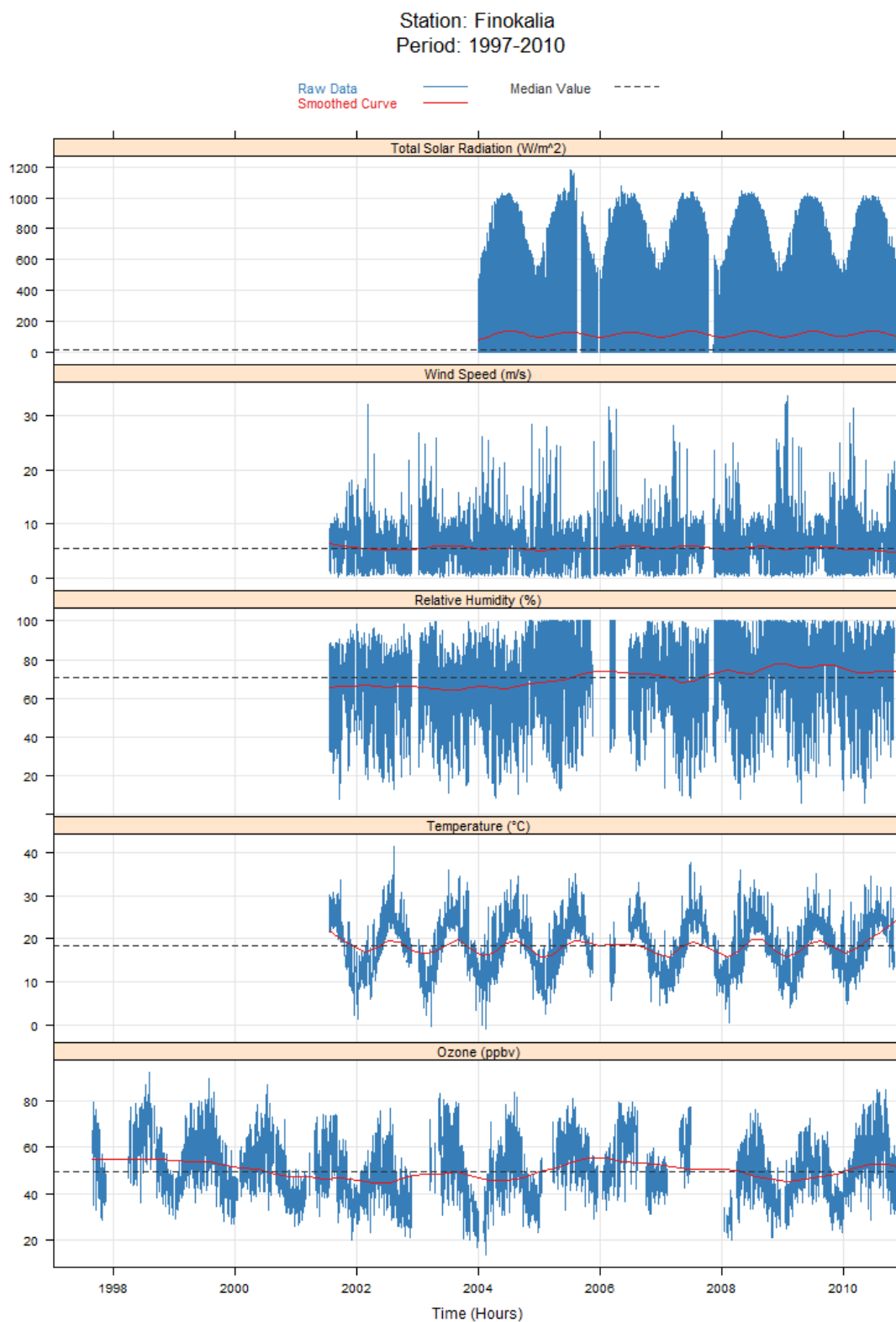
Η συστηματική μέτρηση των συγκεντρώσεων του όζοντος γίνεται με τον UV φωτομετρικό αναλύτη για το όζον, Thermo electron 49C. Η λειτουργία τέτοιων οργάνων βασίζεται στην απορρόφηση της υπεριώδους ακτινοβολίας από το όζον σε συγκεκριμένο μήκος κύματος (253.7nm) (Ζάνης, 2008). Η μέτρηση της ακτινοβολίας, αφού περάσει μέσα από το δείγμα αέρα που περιέχει όζον, μας δίνει την μέτρηση της συγκέντρωσης του όζοντος. Σε πρώτη φάση το δείγμα που συλλέγεται από τον ατμοσφαιρικό αέρα εισάγεται σε θάλαμο, ενώ ένα δεύτερο δείγμα, από το οποίο έχει αφαιρεθεί το όζον, εισάγεται σε δεύτερο θάλαμο ως αέριο αναφοράς. Έπειτα μετράται η ένταση του φωτός, αφού έχει περάσει μέσα από τα δύο δείγματα και με την σύγκριση τους προκύπτει η μέτρηση για το όζον. Οι βασικές λειτουργίες του οργάνου φαίνονται σχηματικά στο διάγραμμα 3 (Model 49C O3 Analyzer).

Model 49C Optical System

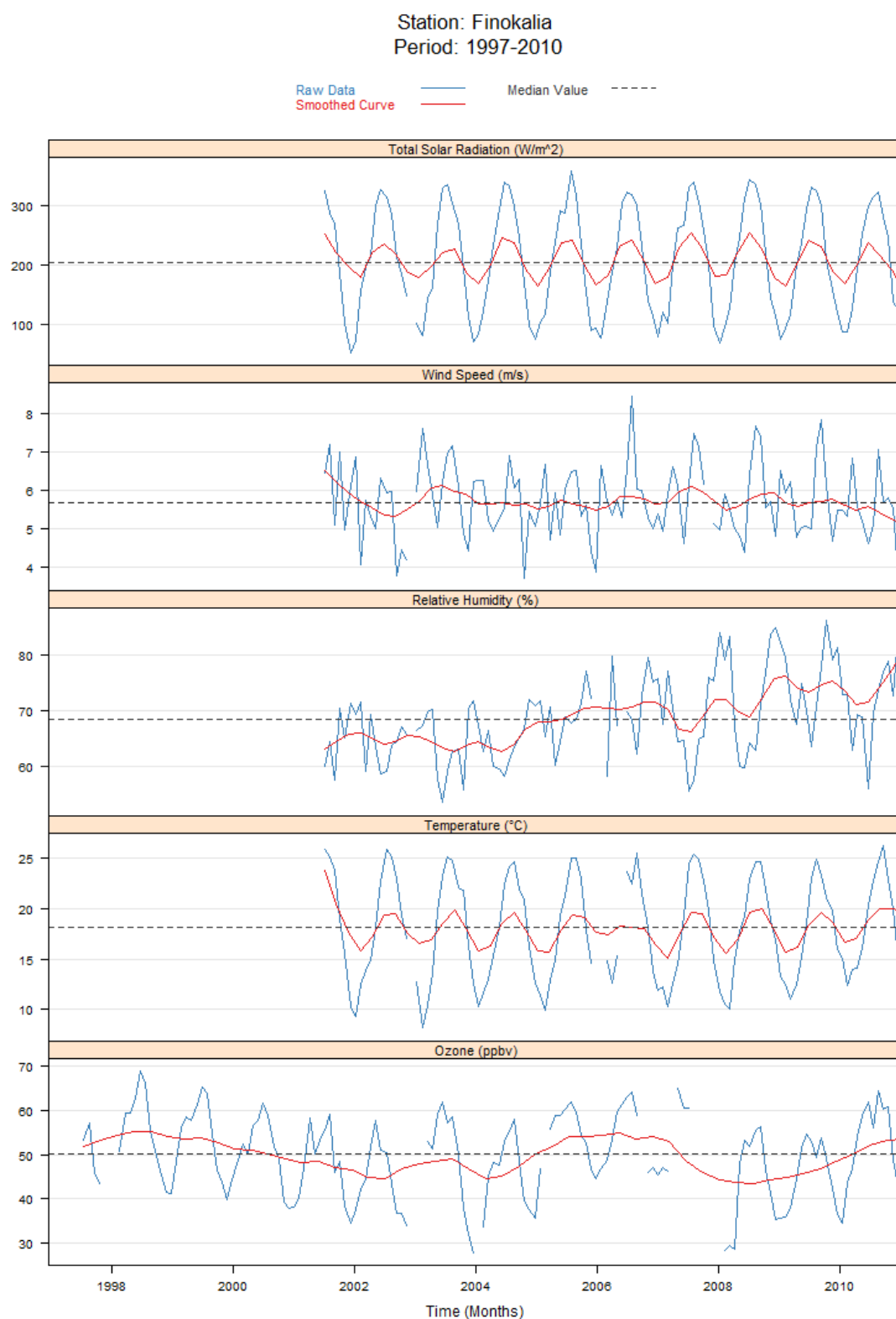


Διάγραμμα 3. Βασικές λειτουργίες του οργάνου μέτρησης του όζοντος του οργάνου Thermo Electron 49C (Model 49C O3 Analyzer).

Μετά την εισαγωγή των δεδομένων στο πρόγραμμα R-project δημιουργήθηκαν διαγράμματα χρονοσειράς για τις ωριαίες (εικόνα 3) και μηνιαίες τιμές (εικόνα 4) των παραμέτρων. Διακρίνεται ο ετήσιος κύκλος που ακολουθούν οι περισσότερες από τις μεταβλητές, το εύρος, η διάμεσος και οι κύριες περίοδοι όπου απουσιάζαν μετρήσεις.



Εικόνα 3. Διαγράμματα χρονοσειράς, σε ωριαία βάση, για την 14ετή περίοδο εξέτασης (1997-2010), των μετεωρολογικών μεταβλητών του σταθμού Φινοκαλίας. Η διακεκομμένη ευθεία ορίζει την διάμεσο του κάθε συνόλου. Η κόκκινη καμπύλη αντιστοιχεί στην καμπύλη Loess με τιμή στην μεταβλητή $\text{span}=0.14$, που απεικονίζει ομαλοποιημένα (smooth) την χρονοσειρά κάθε μεταβλητής.

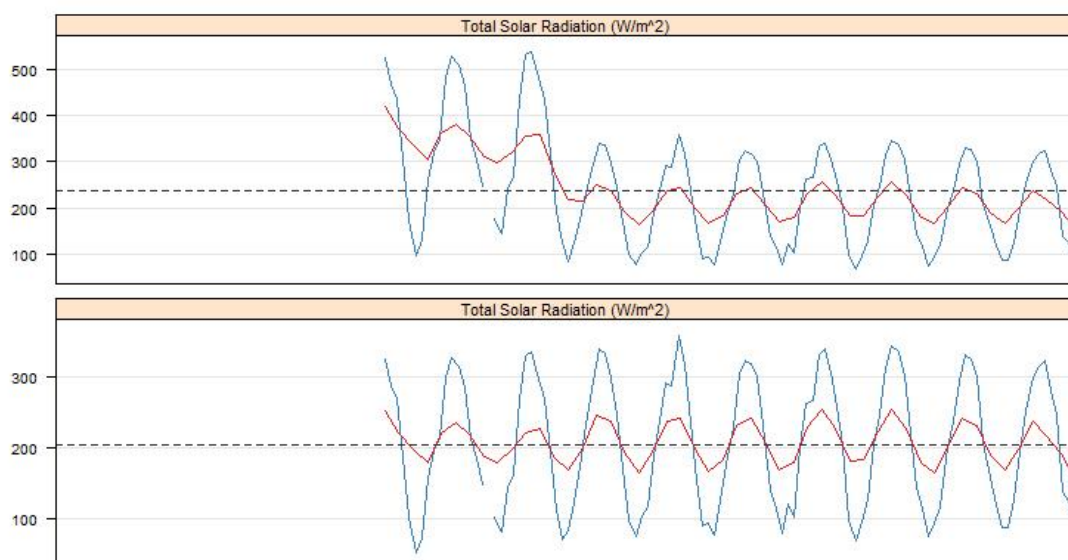


Εικόνα 4. Μηνιαία διαγράμματα χρονοσειράς, για την 14ετή περίοδο εξέτασης (1997-2010), των μετεωρολογικών μεταβλητών του σταθμού Φινοκαλίας. Η διακεκομμένη ευθεία ορίζει την διάμεσο του κάθε συνόλου. Η κόκκινη καμπύλη αντιστοιχεί στην καμπύλη Loess με τιμή στην μεταβλητή $span=0.14$, που απεικονίζει ομαλοποιημένα (smooth) την χρονοσειρά κάθε μεταβλητής.

Την περίοδο 2001-2003 η ολική ηλιακή ακτινοβολία εμφάνισε μη φυσιολογικά υψηλές τιμές σε σχέση με την περίοδο 2004-2010, καθώς κατά την διάρκεια της νύχτας η ολική ηλιακή ακτινοβολία δεν σημειωνόταν ως μηδέν αλλά ως απύουσα τιμή (NA). Γιαυτό το λόγο αυτό, τα ωριαία δεδομένα για αυτή την περίοδο δεν συμπεριλήφθηκαν στην περαιτέρω επεξεργασία. Στα μηνιαία δεδομένα έγινε διόρθωση της εσφαλμένης περιόδου με την μέθοδο Linear Transformation (Stockburger, 1996). Αρχικά ορίστηκε η δεύτερη περίοδος ως φυσιολογική (Y) και η πρώτη ως εσφαλμένη (X). Υπολογίστηκαν και για τις δύο περιόδους η τυπική απόκλιση και η μέση τιμή, και έπειτα με την βοήθεια του τύπου:

$$Per_{cor} = mean(Y) - mean(X) * \frac{sd(Y)}{sd(X)} + \frac{sd(Y)}{sd(X)} * X$$

δημιουργήθηκε η νέα διορθωμένη χρονοσειρά για την περίοδο 2001-2003. Με την μέθοδο αυτή η εσφαλμένη περίοδος απέκτησε ίδια μέση τιμή και τυπική απόκλιση με την φυσιολογική περίοδο.



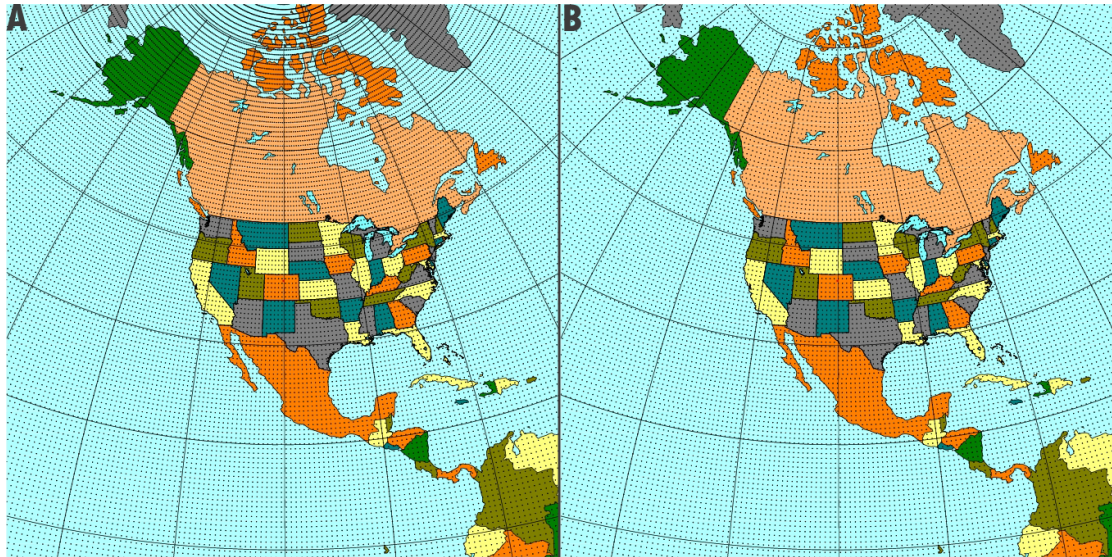
Εικόνα 5. Μη φυσιολογικές τιμές της ολικής ηλιακής ακτινοβολίας, που καταγράφηκαν στον σταθμό Φινοκαλίας, την περίοδο 2001-2004 (πάνω) και η διορθωμένη χρονοσειρά έπειτα από την εφαρμογή της μεθόδου Linear Transformation για την ίδια περίοδο (κάτω).

2.2 ERA interim

Λόγω των περιορισμένων διαθέσιμων μετεωρολογικών μεταβλητών και των κενών που παρουσιάζονταν στις χρονοσειρές του σταθμού, χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα επ-ανάλυσης (reanalysis) ERA interim του Ευρωπαϊκού κέντρου μεσοπρόθεσμων προγνώσεων. Τα δεδομένα του ERA interim αποτελούν μια παγκόσμια βάση δεδομένων, που αφορά την κατάσταση της ατμόσφαιρας και των ωκεανών (Dragani, 2011). Η βάση δεδομένων δημιουργείται μέσα από ένα σύστημα αφομοίωσης δεδομένων που χρησιμοποιεί διάφορες πηγές, όπως ραδιοβολίδες, αερόστατα, αεροσκάφη, θαλάσσιες σηματοδούρες, δορυφόρους και ραντάρ. Ο κύριος λόγος ανάπτυξης του ERA interim είναι η βελτίωση ορισμένων σφαλμάτων που εμφάνιζε η προηγούμενη βάση δεδομένων ERA-40, κυρίως στα θέματα του υδρολογικού κύκλου και την απόδοση της Στρατοσφαιρικής κυκλοφορίας (Berrisford et al., 2009).

Το μοντέλο εκτείνεται σε 60 κατακόρυφα επίπεδα, με το ανώτερό επίπεδο να βρίσκεται στα 0.1hPa. Στο οριζόντιο επίπεδο ορισμένες μεταβλητές, όπως η θερμοκρασία, το γεωδυναμικό ύψος ή ο άνεμος, αποθηκεύονται φασματικά (T255) για οικονομία χώρου, σαν ένα πεπερασμένο πλήθος κυμάτων. Ενώ άλλες μεταβλητές όπως η υγρασία ή η νέφωση αποθηκεύονται σε σημεία πλέγματος, ενός μειωμένου γκαουσιανού πλέγματος (N128). Οι φασματικές μεταβλητές μπορούν να αποδοθούν σε σημεία πλέγματος, καθώς το μειωμένο Γκαουσιανό πλέγμα του συνδέεται με την φασματική ανάλυση του μοντέλου. Η χωρική διακριτοποίηση του μοντέλου (grid spacing), δηλαδή η μέση απόσταση των σημείων πλέγματος του μοντέλου είναι 0.75°, ισούται σε απόσταση 80km περίπου σε γεωγραφικό πλάτος ή σε γεωγραφικό μήκος κοντά στον Ισημερινό.

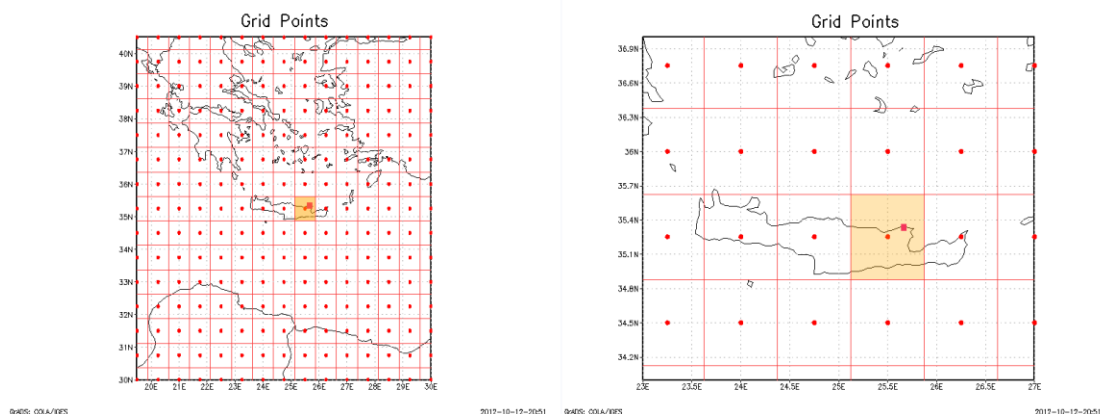
Τονίζεται σε αυτό σημείο να αναφερθεί, πως το Γκαουσιανό πλέγμα χαρακτηρίζεται ως μειωμένο, καθώς ο αριθμός των σημείων σε κάθε παράλληλο μειώνεται με την αύξηση του γεωγραφικού πλάτους, για να διατηρηθεί ίση η απόσταση μεταξύ των σημείων. Στην εικόνα 6 απεικονίζεται το κανονικό (Α) και το μειωμένο (Β) γκαουσιανό πλέγμα (N128), στην περιοχή της Β. Αμερικής, που χρησιμοποιεί το μοντέλο ERA interim. Φαίνεται πως στο κανονικό πλέγμα τα σημεία πλέγματος στα μεγάλα γεωγραφικά πλάτη έρχονται πολύ κοντά. Με το μειωμένο Γκαουσιανό πλέγμα επιτυγχάνεται, σημαντική εξοικονόμηση αποθηκευτικού χώρου και βελτίωση της ταχύτητας των υπολογισμών του μοντέλου, χωρίς απώλεια στην ακρίβεια των αποτελεσμάτων (Hortal & Simmons, 1991).



Εικόνα 6. Στερεογραφική προβολή (με κέντρο την πόλη Boulder στο Colorado) που απεικονίζει το κανονικό (Α) και το μειωμένο (Β) Γκαουσιανό πλέγμα N128 που χρησιμοποιεί το μοντέλο ERA interim. Το γεωγραφικό πλάτος και μήκος οριοθετούνται ανά 15° στους χάρτες. Πηγή: <http://rda.ucar.edu>

Όσο αναφορά το φασματικό μέρος του μοντέλου, οι υπολογισμοί των διαφόρων φυσικών διεργασιών και των μη-γραμμικών όρων γίνονται σε σημεία πλέγματος. Με αυτό τον τρόπο διατηρείται η απλότητα της αναπαράστασης των φυσικών διεργασιών σε σημεία πλέγματος, ενώ γίνεται εκμετάλλευση της ακρίβειας των φασματικών μεθόδων στους υπολογισμούς των δυναμικών μεταβλητών (Πυθαρούλης, 2010).

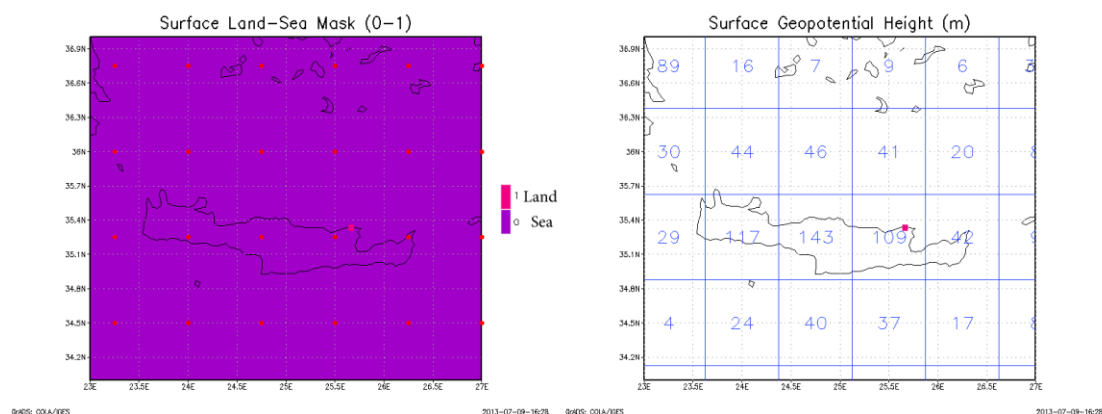
Στην παρούσα έρευνα χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα από το πλησιέστερο στον σταθμό, σημείο πλέγματος, με συντεταγμένες 25.5° γεωγραφικό μήκος και 35.25° γεωγραφικό πλάτος. Η συχνότητα των περισσότερων μεταβλητών είναι 4 φορές την ημέρα, στις ώρες UTC 00:00, 06:00, 12:00, 18:00. Χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα επιφανείας και τρία ανώτερα επίπεδα στις ισοβαρικές επιφάνειες 1000hPa, 850hPa και 700hPa. Στην εικόνα 7 απεικονίζεται η περιοχή που καλύπτει το πλησιέστερο σημείο πλέγματος στον σταθμό. Τα δεδομένα ανακτήθηκαν από τον server του ECMWF σε μορφή grib με την βοήθεια της γλώσσας python. Στην συνέχεια τα αρχεία επεξεργάστηκαν μέσω του προγράμματος GrADS (Grid Analysis and Display System), και εξάχθηκαν οι απαραίτητες χρονοσειρές των μεταβλητών σε ascii μορφή για να μπορούν να εισαχθούν και να επεξεργαστούν στο πρόγραμμα R-project (<http://www.r-project.org/>).



Εικόνα 7. Σημεία πλέγματος του μοντέλου ERA interim για την περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου και Κρήτης. Η απεικόνιση και επεξεργασία έγινε μέσω του προγράμματος GrADS. Τονίζεται το σημείο πλέγματος που βρίσκεται πλησιέστερα στον σταθμό. Με χρωματισμένο στίγμα απεικονίζεται ο σταθμός την Φινοκαλιάς.

Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονισθεί πως οι μετρήσεις ενός σημείου grid του μοντέλου, αντιπροσωπεύουν μια γενικότερη περιοχή έκτασης $0.75^{\circ} \cdot 0.75^{\circ}$, που ονομάζεται κυψελίδα του μοντέλου (grid box) και όχι μια σημειακή τιμή που βρίσκεται στο κέντρο αυτής της περιοχής. Πιο συγκεκριμένα η κυψελίδα του μοντέλου οριοθετεί τον τρισδιάστατο χώρο που καλύπτει η ατμόσφαιρα σε μια περιοχή, και η μέτρηση οποιασδήποτε μεταβλητής προκύπτει από την μέση τιμή όλων των διαθέσιμων μετρήσεων που υπάρχουν στον όγκο της κυψελίδας. (Πυθαρούλης, 2010)

Λόγω της χωρικής διακριτοποίησης του μοντέλου πολλά από τα χαρακτηριστικά της περιοχής δεν αντιπροσωπεύουν καλά την πραγματικότητα. Για παράδειγμα το νησί της Κρήτης δεν αναγνωρίζεται ως ξηρά, αλλά ως θάλασσα από την μεταβλητή Land-Sea Mask που χρησιμοποιεί το μοντέλο ERA-interim. Ενώ το ορογραφικό προφίλ που χρησιμοποιεί το μοντέλο παρουσιάζει το πλησιέστερο σημείο πλέγματος στον σταθμό με ύψος 109 μέτρα, όπως φαίνεται στην εικόνα 8. Τα χαρακτηριστικά αυτά δεν επηρεάζουν σε τόσο μεγάλο βαθμό μετεωρολογικές παραμέτρους οι οποίες δεν έχουν μεγάλη χωρική μεταβλητότητα όπως η ατμοσφαιρική πίεση.

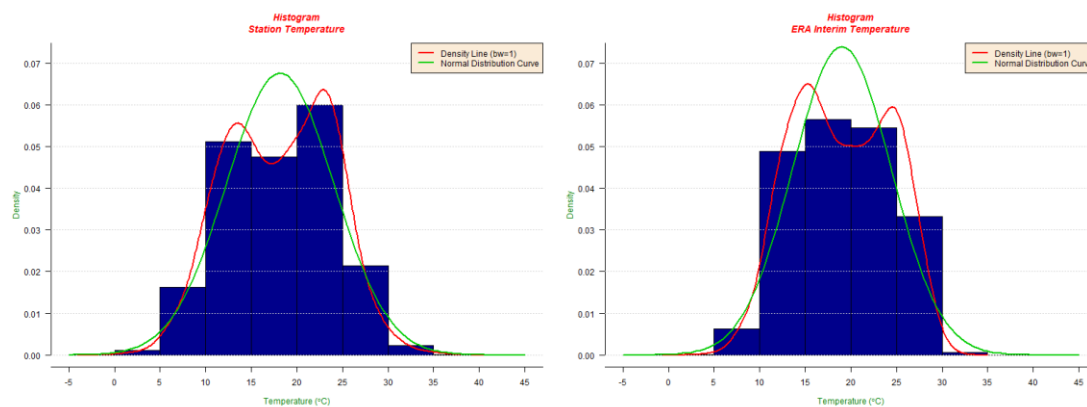


Εικόνα 8. Υψομετρική απεικόνιση σε γεωδυναμικά μέτρα της επιφανείας (δεξιά) και η επιφάνεια που ορίζει την χέρσο από την θάλασσα (αριστερά), που χρησιμοποιεί το μοντέλο ERA interim, για την περιοχή της Κρήτης. Η απεικόνιση και η επεξεργασία έγινε μέσω του προγράμματος GrADS. Η επιφάνεια χέρσου-θάλασσας παίρνει τιμές 0 ή 1 που αντιστοιχούν σε κάθε σημείο πλέγματος. Με χρωματισμένο στίγμα απεικονίζεται ο σταθμός την Φινοκαλιάς.

Για να διαπιστωθεί αν το πλησιέστερο σημείο πλέγματος στον σταθμό είναι αντιπροσωπευτικό για αυτόν, χρησιμοποιήθηκε η θερμοκρασία επιφανείας. Είναι απαραίτητο να βεβαιωθούμε πως τα δύο σύνολα ακολουθούν την κανονική κατανομή για να ισχύει ο συντελεστής συσχέτισης Pearson. Τα ιστογράμματα της θερμοκρασίας και του σταθμού της Φινοκαλιάς και του ERA interim απεικονίζονται στην εικόνα 9. Τα δύο σύνολα δεδομένων πλησιάζουν αρκετά την κανονική κατανομή (πράσινη καμπύλη) και εμφανίζουν δύο μέγιστα. Βέβαια φαίνεται πως τα δεδομένα ERA interim υπερεκτιμούν την πραγματική θερμοκρασία του σταθμού κατά 1.32°C σύμφωνα με το Mean Bias που προέκυψε από τον τύπο (Solazzo et al., 2012):

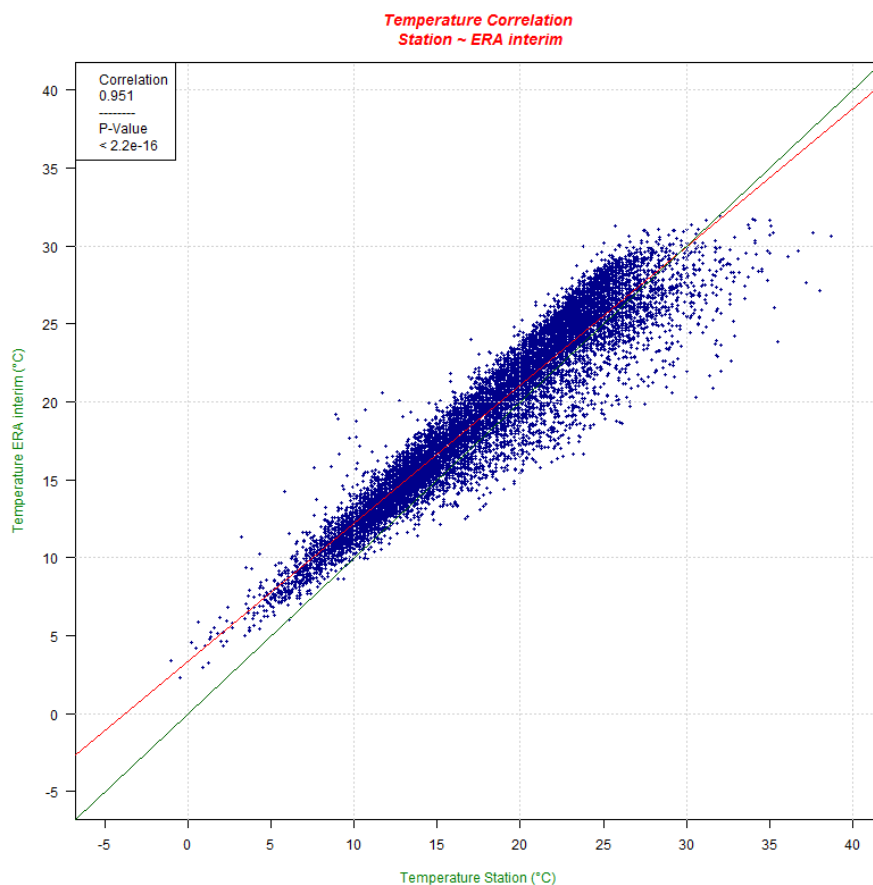
$$MB = \frac{\sum_i (\text{mod}_i - \text{obs}_i)}{n}$$

Όπου **mod_i** η θερμοκρασία του μοντέλου ERA-interim, **obs_i** η τιμές της θερμοκρασίας του σταθμού και **n** το πλήθος των κοινών τιμών των δύο συνόλων. Για τον υπολογισμό του παραπάνω δείκτη χρησιμοποιήθηκαν μόνο τα κοινά ζευγάρια τιμών μεταξύ του μοντέλου και των παρατηρήσεων. Θετικές τιμές υποδεικνύουν υπερεκτίμηση της πραγματικής θερμοκρασίας από το μοντέλο, ενώ αρνητικές τιμές υποεκτίμηση.



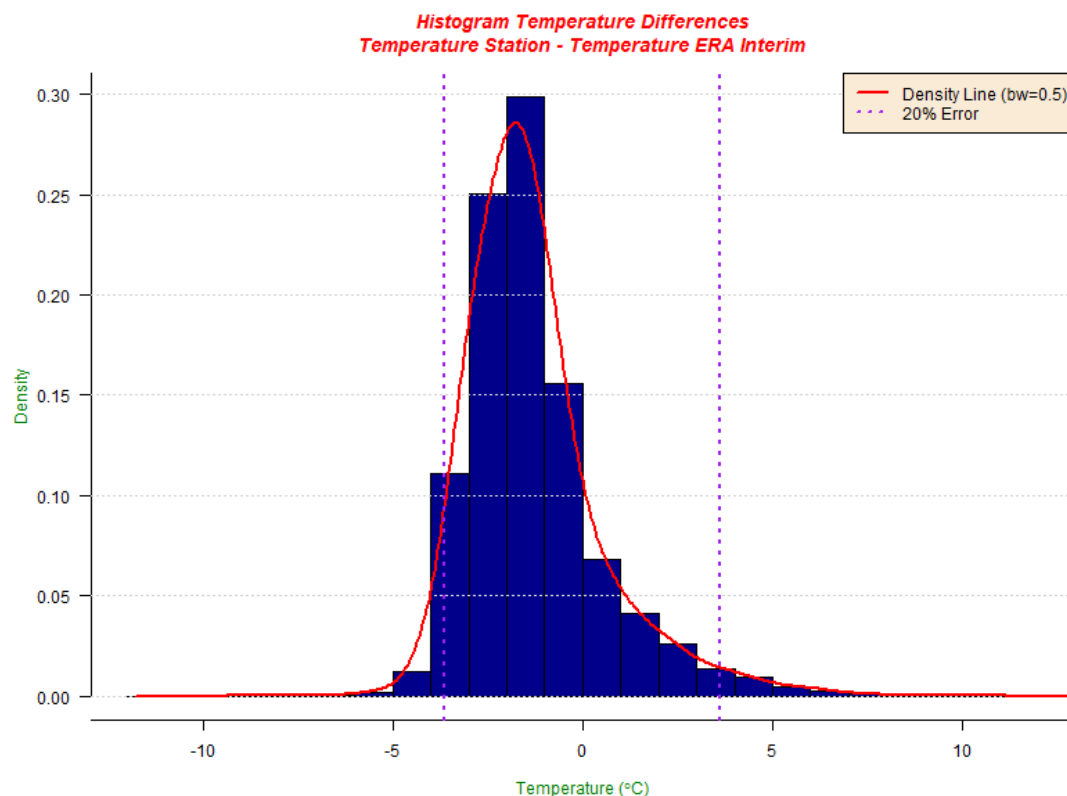
Εικόνα 9. Ιστόγραμμα της επιφανειακής θερμοκρασίας του σταθμού Φινοκαλίας (αριστερά) και της επιφανειακής θερμοκρασίας του μοντέλου ERA interim (δεξιά). Η κόκκινη καμπύλη απεικονίζει την γραμμή πυκνότητας του εκάστοτε συνόλου, συνδέεται με τον κατακόρυφο άξονα οριοθετώντας εμβαδό ίσο με 1. Η πράσινη καμπύλη παρουσιάζει την κανονική κατανομή.

Υπολογίζοντας το συντελεστή συσχέτισης Pearson παρατηρείται πως υπάρχει πολύ μεγάλη γραμμική συσχέτιση μεταξύ της θερμοκρασίας του σταθμού και ERA interim (0.951) όπως φαίνεται στο διάγραμμα διασποράς της εικόνας 10. Επίσης η ευθεία που σχηματίζουν τα δύο σύνολα, πλησιάζει πολύ την μορφή της ευθείας $x=y$ που αντιπροσωπεύει συντελεστή συσχέτισης 1. Πάραυτα φαίνεται πως τα δεδομένα ERA interim υπερεκτιμούν τα πραγματικά δεδομένα του σταθμού, κατά ένα μικρό βαθμό, για μικρές θερμοκρασίες και τις υποεκτιμούν για μεγάλες, σύμφωνα με την κλίση της ευθείας. Το φαινόμενο αυτό πολύ πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός πως το σημείο πλέγματος του ERA interim περιλαμβάνει μια ευρύτερη θαλάσσια περιοχή η οποία δεν προσομοιάζει καλά τις μέγιστες και ελάχιστες θερμοκρασίες που σημειώνονται στον χερσαίο σταθμό της Φινοκαλίας.



Εικόνα 10. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ της επιφανειακής θερμοκρασίας του σταθμού Φινοκαλίας και της επιφανειακής θερμοκρασίας του μοντέλου ERA interim. Η κόκκινη γραμμή απευθύνεται στην ευθεία γραμμικής παλινδρόμησης των δύο συνόλων της μορφής $y=ax+b$ και η πράσινη στην ευθεία $y=x$.

Πιο συγκεκριμένα από την αφαίρεση των επιφανειακών θερμοκρασιών, μεταξύ του σταθμού Φινοκαλίας και των δεδομένων ERA interim προκύπτει η εικόνα 11. Η πλειοψηφία των διαφορών εμφανίζουν αρνητικό πρόσημο. Μεταξύ των διακεκομμένων γραμμών ορίζονται οι περιπτώσεις που έχουν λιγότερο από 20% απόκλιση από τις πραγματικές τιμές του σταθμού, σύμφωνα με την μέση θερμοκρασία του σταθμού. Εφόσον η πλειοψηφία των δεδομένων βρίσκεται εντός αυτών των ορίων και ο συντελεστής συσχέτισης Pearson εμφανίζει εξαιρετικά υψηλή συσχέτιση, το συγκεκριμένο σημείο πλέγματος προσομοιώνει σε αρκετά καλό βαθμό τον σταθμό της Φινοκαλίας.



Εικόνα 11. Ιστόγραμμα διαφορών επιφανειακής θερμοκρασίας μεταξύ του σταθμού Φινοκαλίας και του μοντέλου ERA interim. Η κόκκινη καμπύλη απεικονίζει την γραμμή πυκνότητας του εκάστοτε συνόλου, συνδέεται με τον κατακόρυφο άξονα οριοθετώντας εμβαδό ίσο με 1. Οι κατακόρυφες διακεκομμένες ευθείες ορίζουν το 20% του σφάλματος των τιμών του ERA interim, σε σχέση με την μέση τιμή της επιφανειακής θερμοκρασίας του σταθμού.

Επειδή η παρούσα μελέτη εξειδικεύεται κυρίως στην μεταβολή του όζοντος επιφανείας, αναζητήθηκε και η σχέση που παρουσιάζει το όζον του σταθμού της Φινοκαλίας με αυτό του ERA interim στο επίπεδο πλησιέστερα στην επιφάνεια (1000hPa). Στην εικόνα 12 απεικονίζεται ο συντελεστής συσχέτισης Pearson των δύο παραμέτρων και η κατανομή αυτών. Η γραμμική συσχέτιση τους είναι μικρή 0.2, πράγμα που σημαίνει πως τα δεδομένα ERA interim δεν είναι τόσο αντιπροσωπευτικά για την περιοχή εξέτασης.

Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονιστεί πως το όζον του ERA interim είναι αντιπροσωπευτικό κυρίως για την Στρατόσφαιρα και την ανώτερη Τροπόσφαιρα. Αποτελεί μια προγνωστική μεταβλητή του μοντέλου που αναλύεται συγχρόνως με τις υπόλοιπες μεταβλητές στον τρισδιάστατο χώρο και τον χρόνο (Dee et al., 2011). Η τιμή του προκύπτει έπειτα από μια παραμετροποίηση, η οποία προϋποθέτει πως οι χημικές μεταβολές του όζοντος μπορούν να περιγραφούν από μια γραμμική προσαρμογή προς την κατεύθυνση της φωτοχημικής ισορροπίας. Η παραμετροποίηση αυτή αφορά κυρίως τις διαδικασίες της Στρατόσφαιρας (Δάφκα,

2012). Όμως οι φωτοχημικές διαδικασίες μέσα στο οριακό στρώμα και κυρίως κοντά στην επιφάνεια, είναι πολύ σύνθετες, όπως αναλύθηκε στο εισαγωγικό κεφάλαιο 1.1 του Τροποσφαιρικού όζοντος. Γι' αυτό τον λόγο η απουσία των χημικών διεργασιών από το μοντέλο ERA interim, δίνει λανθασμένες (μη πραγματικές) μετρήσεις στα κατώτερα στρώματα της Τροπόσφαιρας.



Εικόνα 12. Διάγραμμα διασποράς μεταξύ του όζοντος επιφανείας του σταθμού Φινοκαλίας και του όζοντος το επίπεδο των 1000hPa του μοντέλου ERA interim. Η κόκκινη γραμμή απευθύνεται στην ευθεία γραμμικής παλινδρόμησης των δύο συνόλων της μορφής $y=ax+b$.

2.3 Μοντέλο HYSPLIT

Το μοντέλο HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) αποτελεί ένα ολοκληρωμένο σύστημα για τον υπολογισμό των οπισθοτροχιών ενός τμήματος του αέρα, την διασπορά αυτού και τις διαδικασίες απόθεσης κατά την μεταφορά του. Η πρώτη έκδοση του μοντέλου προέκυψε από την συνεργασία της Εθνικής Υπηρεσίας Ωκεανών και Ατμόσφαιρας (NOAA) και της Αυστραλιανής υπηρεσίας Μετεωρολογίας (Australia's Bureau of Meteorology). Το μοντέλο είναι σχεδιασμένο έτσι ώστε να χρησιμοποιείται σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών που σχετίζονται με την ατμοσφαιρική μεταφορά και διασπορά, ρύπων και τοξικών ουσιών. Επίσης προσομοιώνει την απόθεση ορισμένων βλαβερών συστατικών, όπως ο υδράργυρος, στην επιφάνεια της Γης (HYSPLIT info, 2012).

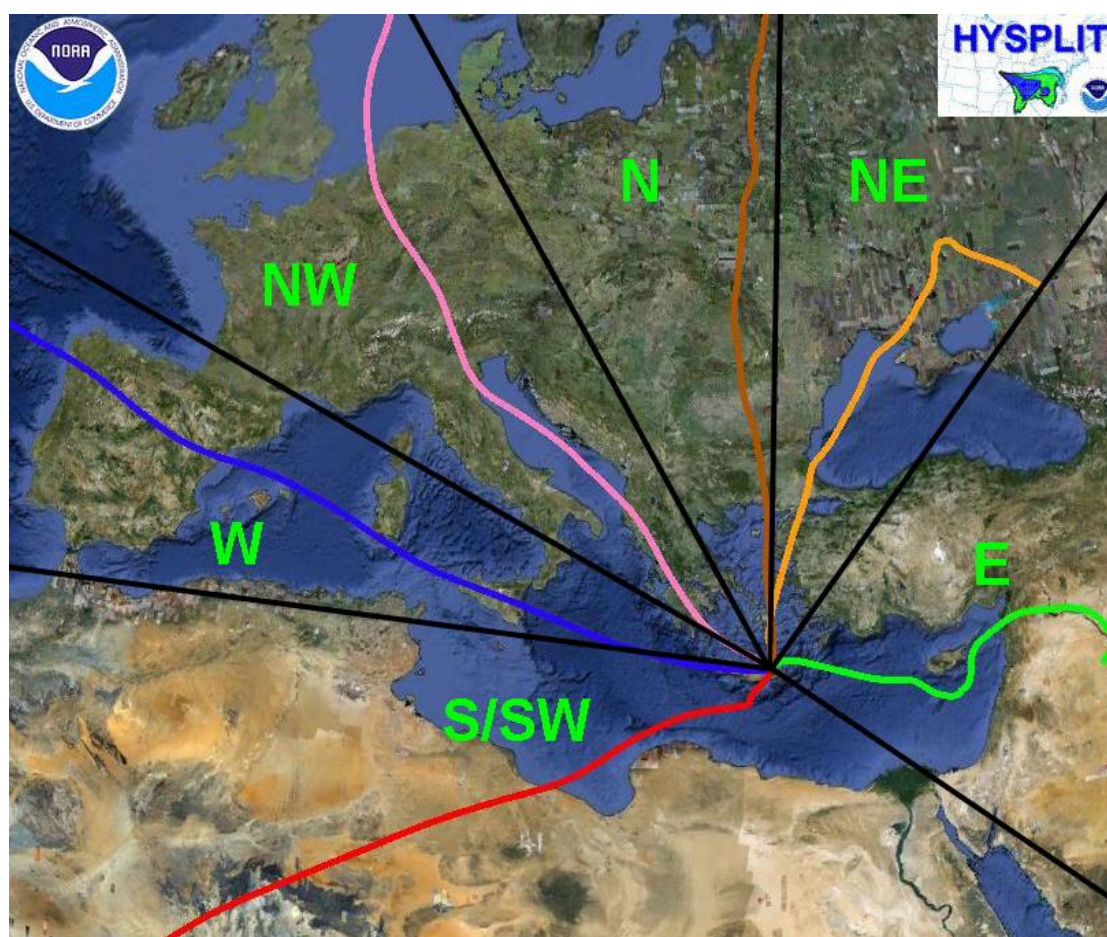
Η αρχή λειτουργίας του στηρίζεται στον συνδυασμό Λαγκρασσιανής και Εϋλεριανής μεταφοράς, από όπου προκύπτει και ο χαρακτηρισμός του ως Hybrid. Η παράγωγος ενός πεδίου ως προς τον χρόνο μπορεί να εκφραστεί είτε κατά Lagrange είτε κατά Euler. Η Λαγκρασσιανή προσέγγιση εκφράζει την ολική μεταβολή του πεδίου της ταχύτητας, ακολουθώντας την κίνηση της αέριας μάζας. Αντίθετα η Εϋλεριανή προσέγγιση εκφράζει την μεταβολή του πεδίου της ταχύτητας στην μονάδα του χρόνου, σε ένα συγκεκριμένο, σταθερό σημείο (Καρακώστας, 2008). Στην πρώτη περίπτωση το μοντέλο χρησιμοποιεί ένα κινούμενο πλαίσιο αναφοράς, καθώς η αέρια μάζα κινείται από την αρχική της θέση, ενώ στην δεύτερη περίπτωση το σημείο αναφοράς που χρησιμοποιείται είναι ένα τρισδιάστατο πλέγμα με σταθερή θέση στο χώρο. Η κίνηση της αέριας μάζας και η διασπορά της υπολογίζονται κατά Lagrange ακολουθώντας την μεταφορά της αέριας μάζας, καθώς οι συγκεντρώσεις των ρύπων υπολογίζονται σε ένα σταθερό πλέγμα κατά Euler (HYSPLIT - Atmospheric Transport and Dispersion Model).

Η τροχιά ενός κινούμενου αντικείμενου ορίζεται ως η διαδρομή που ακολούθησε το αντικείμενο στον χώρο, σε συνάρτηση με το χρόνο. Αντίστοιχα οι αέριες μάζες κινούνται ακολουθώντας μια συγκεκριμένη πορεία μέσα στην ατμόσφαιρα κατά τον οριζόντιο άξονα, σε διάστημα ορισμένων ημερών. Ακολουθώντας αντίστροφα τον χρόνο, είναι δυνατόν να υπολογιστεί η οπισθοτροχιά μιας αέριας μάζας, δηλαδή η πορεία που ακολούθησε, πριν φτάσει στην περιοχή εξέτασης.

Στην παρούσα έρευνα χρησιμοποιήθηκαν ημερήσιες οπισθοτροχιές, οι οποίες προέκυψαν με την βοήθεια του μοντέλου HYSPLIT, που είναι διαθέσιμο στην ιστοσελίδα του NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) (<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>). Οι ημερήσιες οπισθοτροχιές δόθηκαν από

τον Γιώργο Κουβαράκη και Νίκο Μιχαλόπουλο, μετά από επικοινωνία μαζί τους. Οι οπισθοτροχιές προέκυψαν χρησιμοποιώντας την επιχειρησιακή βάση δεδομένων του μοντέλου GDAS (Global Data Assimilation System), συνυπολογίζοντας την επίδραση της ταχύτητας και της διεύθυνσης του αέρα των 5 προηγούμενων ημερών, με σημείο εκκίνησης τον σταθμό της Φινοκαλίας (Lat: 35.30 Lon: 25.70) και υψόμετρο 1000m.

Προέκυψαν 6 βασικές διευθύνσεις προέλευσης μιας αέριας μάζας, N,NE,NW,W,E,S/SW όπως φαίνεται στην εικόνα 13. Κατά την επεξεργασία των δεδομένων οι οπισθοτροχιές με Βόρεια συνιστώσα (NW,N,NE) σε ορισμένες περιπτώσεις ομαδοποιήθηκαν. Τέλος συμπεριλαμβάνονται ημέρες όπου η προέλευση της αέριας μάζας για την περιοχή είχε μικτό ή τοπικό χαρακτήρα.



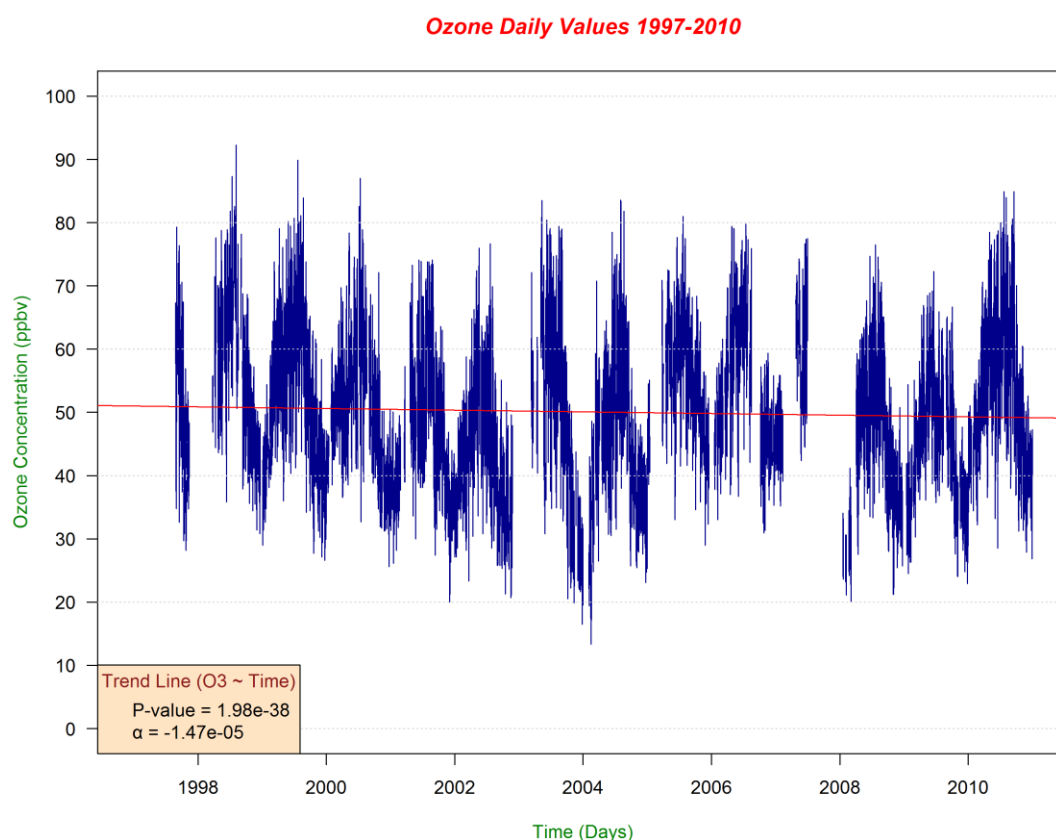
Εικόνα 13. Χάρτης με τις βασικές διευθύνσεις που προέκυψαν με την χρήση του μοντέλου HYSPLIT για τον σταθμό της Φινοκαλίας. Πηγή: <http://finokalia.chemistry.uoc.gr>

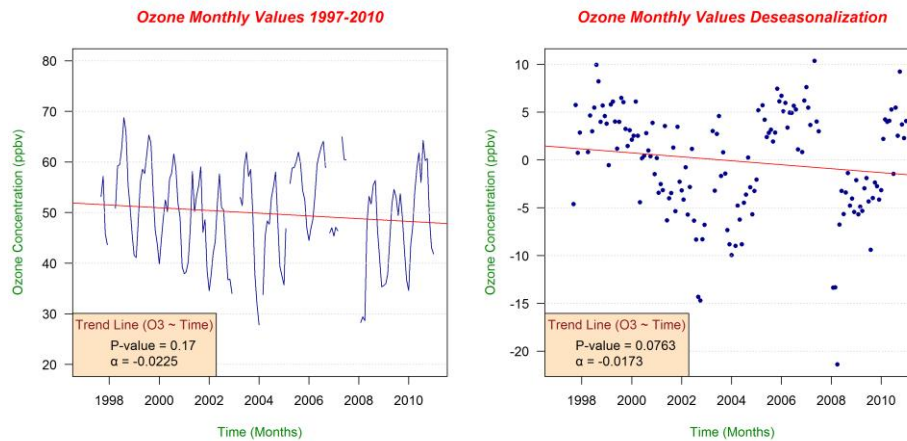
Κεφάλαιο 3ο – Αποτελέσματα

Η στατιστική ανάλυση όλων των δεδομένων έγινε με την χρησιμοποίηση της γλώσσας προγραμματισμού που συμπεριλαμβάνεται στο πρόγραμμα R-project (<http://www.r-project.org>). Η R αποτελεί ένα ελεύθερο λογισμικό περιβάλλον για τον υπολογισμό στατιστικών και την γραφική απεικόνιση τους.

3.1 Ανάλυση Δεδομένων Φινοκαλιάς

Αναλυτικές πληροφορίες για την τάση που παρουσιάζει το όζον, στην 14ετή περίοδο μελέτης, απεικονίζονται στην εικόνα 14. Φαίνεται πως για την συγκεκριμένη περίοδο το όζον εμφανίζει πτωτική τάση. Τα ωριαία δεδομένα (A) έχουν αρνητική τάση -1,81ppb ανά δεκαετία, η μείωση αυτή είναι της τάξης του 3,61% και είναι στατιστικά σημαντική καθώς το p-value είναι πρακτικά μηδέν. Τα μηνιαία και τα δεδομένα από τα οποία αφαιρέθηκε η εποχιακή μεταβλητότητα παρουσιάζουν περισσότερο πτωτικές τάσεις, που όμως δεν είναι στατιστικά σημαντικές στο 95% επίπεδο σημαντικότητας (καθώς το p-value > 0.05). Στις περισσότερες αναλύσεις που ακολουθούν η στατιστική σημαντικότητα των αποτελεσμάτων απευθύνεται στο επίπεδο 95%.

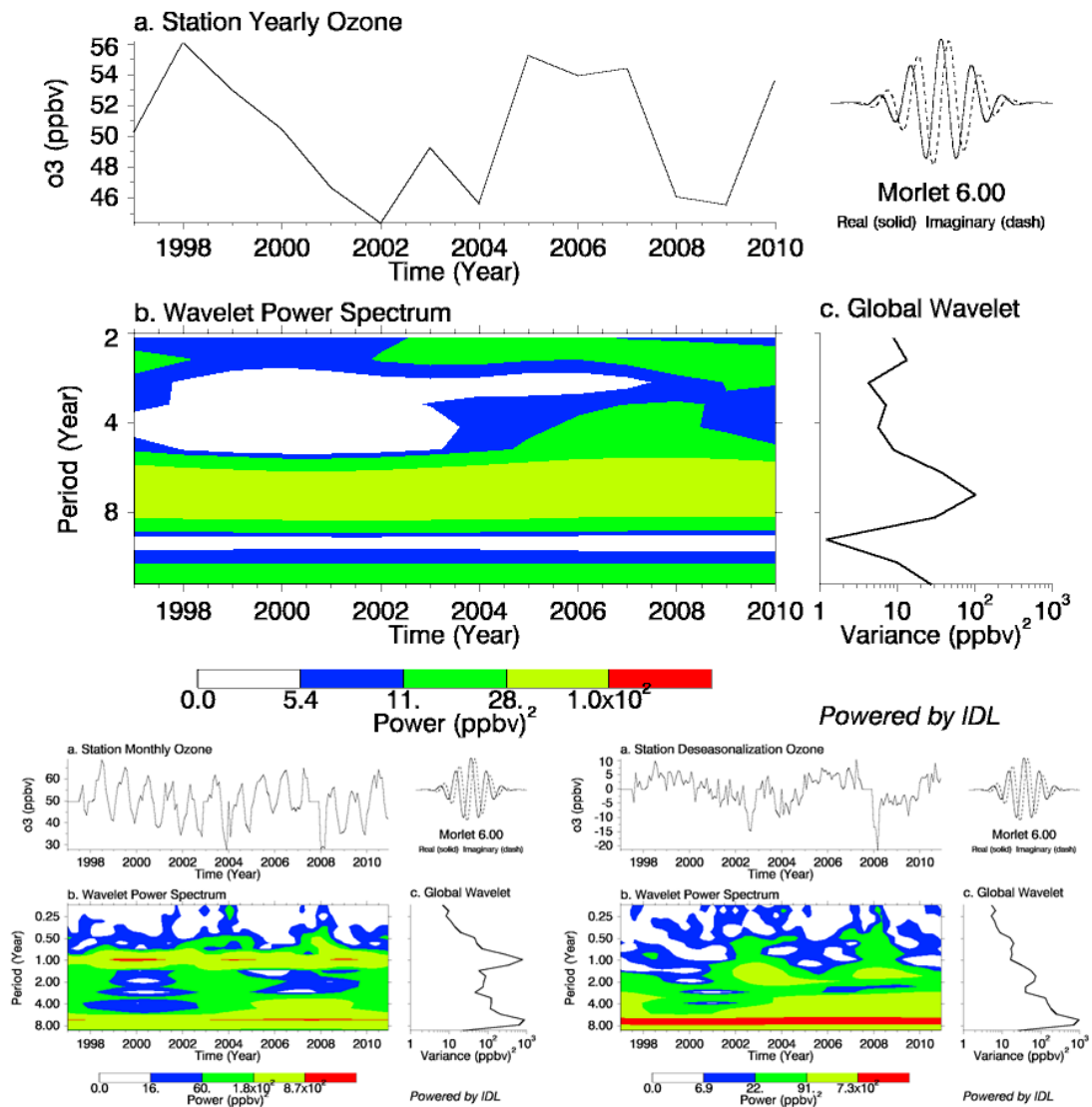




Εικόνα 14. Διαγράμματα χρονοσειράς για το όζον επιφανείας του σταθμού Φινοκαλιάς για την 14ετή περίοδο εξέτασης (1997-2010). Στο σχήμα επάνω απεικονίζονται οι ημερήσιες τιμές του όζοντος, ενώ στο σχήμα κάτω αριστερά απεικονίζονται οι μηνιαίες τιμές του όζοντος και στο σχήμα κάτω δεξιά οι μηνιαίες κανονικοποιημένες (deseasonalized) τιμές του όζοντος.

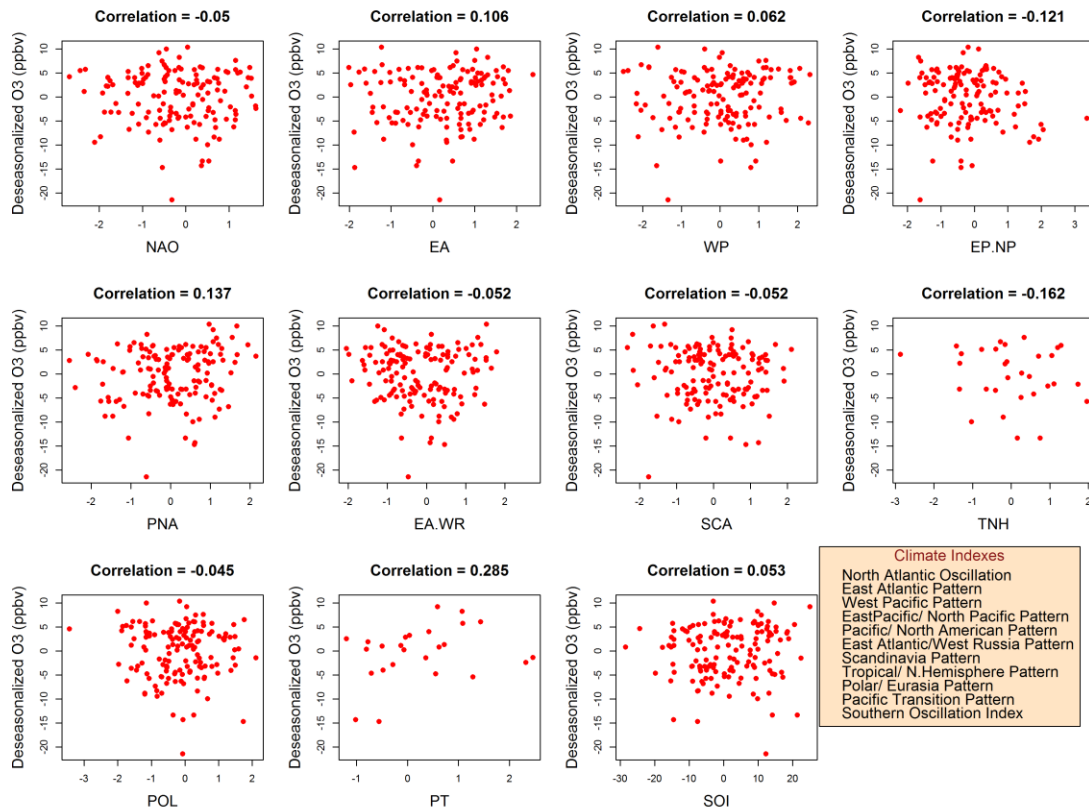
Πιο συγκεκριμένα όσο αναφορά τις μηνιαίες τιμές από τις οποίες αφαιρέθηκε η εποχιακή μεταβλητότητα (deseasonalized) της εικόνας 14 (Γ), διακρίνεται μια περιοδικότητα 7-8 περίπου χρόνων. Πολλές μεταβλητές στο χώρο των γεωεπιστημών μπορεί να εμφανίζουν έντονες περιοδικότητες που η συχνότητα και το εύρος τους ποικίλει στο σύνολο της χρονοσειράς. Ένα κύμα μπορεί να έχει ισχυρό σήμα για μian μόνο συγκεκριμένη περίοδο στην διάρκεια μιας χρονοσειράς. Γι' αυτό ιδανική μέθοδος για να εξεταστούν ποιες περιοδικότητες παρουσιάζει μια μεταβλητή, το εύρος αυτών και η συχνότητα τους, είναι η φασματική ανάλυση κυμάτων.

Η εικόνα 15 αφορά τα ετήσια, μηνιαία και μηνιαία μείον της εποχιακής μεταβλητότητας κανονικοποιημένα δεδομένα. Στο πρώτο διάγραμμα (α) παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις του όζοντος με τον χρόνο, δίνοντας μια γενική εικόνα σε ότι αφορά το εύρος κυρίως της κυματικής χρονοσειράς. Στο δεύτερο διάγραμμα (b) απεικονίζεται η δύναμη του κύματος (περιόδου) για συγκεκριμένο χρόνο και διάρκεια μέσα σε μια χρονοσειρά. Αντίθετα στο τρίτο διάγραμμα (c) εμφανίζεται η δύναμη ενός κύματος για όλη την διάρκεια της χρονοσειράς. Τα μηνιαία δεδομένα εμφανίζουν δύο κύριες περιοδικότητες, του ενός έτους, που οφείλεται καθαρά στον ετήσιο κύκλο του όζοντος και των επτά ετών. Ίδιο σήμα, με περιοδικότητα επτά-οχτώ ετών, εμφανίζεται και στα ετήσια δεδομένα, ενώ στα κανονικοποιημένα δεδομένα η ίδια περιοδικότητα σημειώνεται ακόμα πιο ισχυρή. Η κύμανση είναι αρκετά ισχυρή σε όλη την διάρκεια της περιόδου, δεν είναι βέβαιο όμως, αν θα εμφάνιζε την ίδια ισχυρή τάση, στην περίπτωση που υπήρχαν διαθέσιμα δεδομένα άνω των 14 ετών.



Εικόνα 15. Διαγράμματα κυμάτων Morlet. Η εξαγωγή τους έγινε από την ιστοσελίδα <http://ion.researchsystems.com>. Επάνω εμφανίζεται η ετήσια χρονοσειρά του όζοντος, ενώ κάτω τα μηνιαία (αριστερά) και τα μηνιαία κανονικοποιημένα (δεξιά) δεδομένα. (a) Χρονοσειρά δεδομένων, (b) Φάσμα κύμανσης, κάθε χρωματικό επίπεδο ορίζει το 75%, 50%, 25%, και 5% της ισχύς του κύματος, (c) Ισχύς κύματος για όλη την διάρκεια της χρονοσειράς.

Πολλοί κλιματικοί δείκτες παρουσιάζουν παρόμοια περιοδικότητα, με αυτή που παρουσιάζει το όζον. Για παράδειγμα ο κλιματικός δείκτης SOI (Southern Oscillation Index), που συνδέεται με το φαινόμενο El Nino, παρουσιάζει μια περιοδικότητα που κυμαίνεται από 3 έως 7 έτη (Ι. Μακρογιάννης και Σ. Σαχσαμανόγλου 2004). Γι' αυτό και εξετάστηκε η συσχέτιση που έχουν οι κανονικοποιημένες τιμές του όζοντος με 11 κλιματικούς δείκτες. Τα αποτελέσματα φαίνονται στην εικόνα 16. Κανένας από τους κλιματικούς δείκτες δεν εμφάνισε αξιόλογη γραμμική συσχέτιση με το όζον. Φυσικά το μήκος της χρονοσειράς φαίνεται να είναι περιορισμένο για να μπορεί να δώσει αξιόπιστα αποτελέσματα για περιοδικότητες 7-8 ετών.



Εικόνα 16. Διαγράμματα διασποράς μεταξύ 11 κλιματικών δεικτών και του όζοντος επιφανείας του σταθμού Φινοκαλιάς.

Τα Θηκογράμματα (boxplots) βοηθούν στην παρουσίαση των κύριων χαρακτηριστικών μιας κατανομής. Το μήκος κάθε τμήματος και η σχέση μεταξύ τους, μας δίνει πληροφορίες για το εύρος και την λοξότητα μιας κατανομής. Το άνω και κάτω όριο του ορθογώνιου πλαισίου ορίζει το εύρος τετάρτου ET (fourth spread), δηλαδή την διαφορά του 1^{ου} T1 (25%) και 3^{ου} T3 (75%) τεταρτημόριου μιας κατανομής. Ενδιάμεσα τοποθετείται η διάμεσος, που αποτελεί το σημείο του 2^{ου} τεταρτημόριου T2 (50%). Οι δύο εξωτερικοί φράχτες τοποθετούνται στα σημεία που ισχύουν οι εξισώσεις:

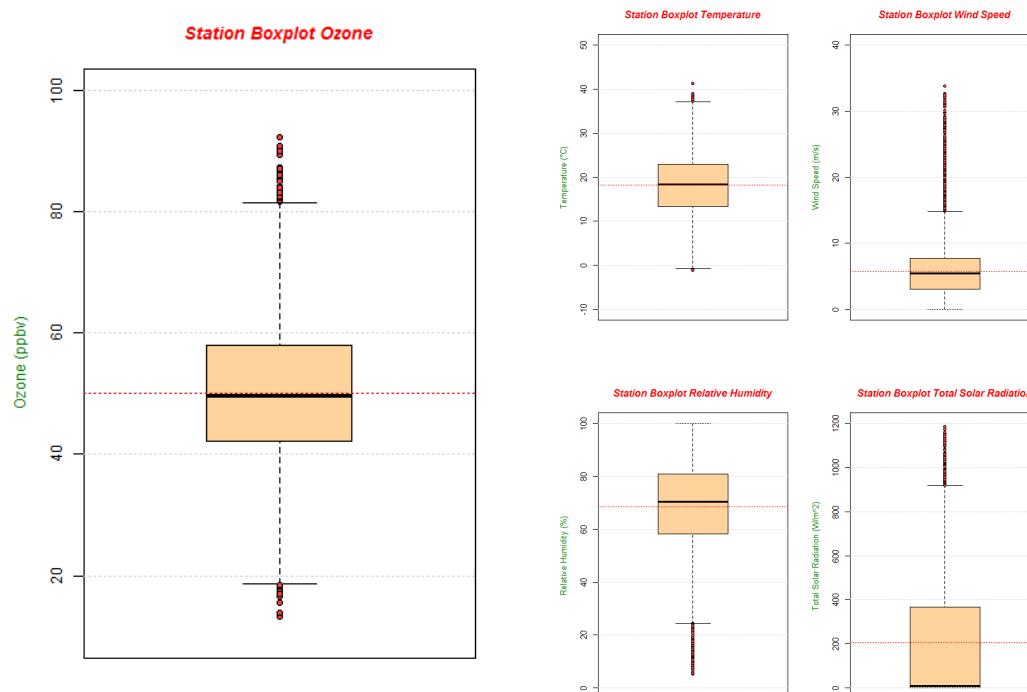
$$\text{Κάτω Εξωτερικός Φράχτης} = T1 - 3ET$$

$$\text{Άνω Εξωτερικός Φράχτης} = T3 + 3ET$$

Όπου T1 το μικρότερο κάτω τέταρτο 25%, T3 το μεγαλύτερο άνω τέταρτο 75% και ET το εύρος τετάρτου. Οι παρατηρήσεις που υπερβαίνουν τα όρια αυτά ονομάζονται παράτυπα σημεία (outliers) και αποτελούν εξαιρετικά υψηλές-χαμηλές τιμές του δείγματός (Κόλυβα-Μαχαίρα Φ., 1998).

Τα παράτυπα σημεία ή ακραίες τιμές, εμφανίζουν πολύ μεγάλο ενδιαφέρον, καθώς αποτελούν σύνολα περιπτώσεων που αποκλίνουν σημαντικά από τις υπόλοιπες τιμές του δείγματος και επηρεάζουν άμεσα την κατανομή του δείγματος. Άρα κατά πάσα πιθανότητα, αν η τιμή τους δεν οφείλεται σε σφάλμα ή λάθος μέτρησης, αντιπροσωπεύουν ακραίες συνθήκες.

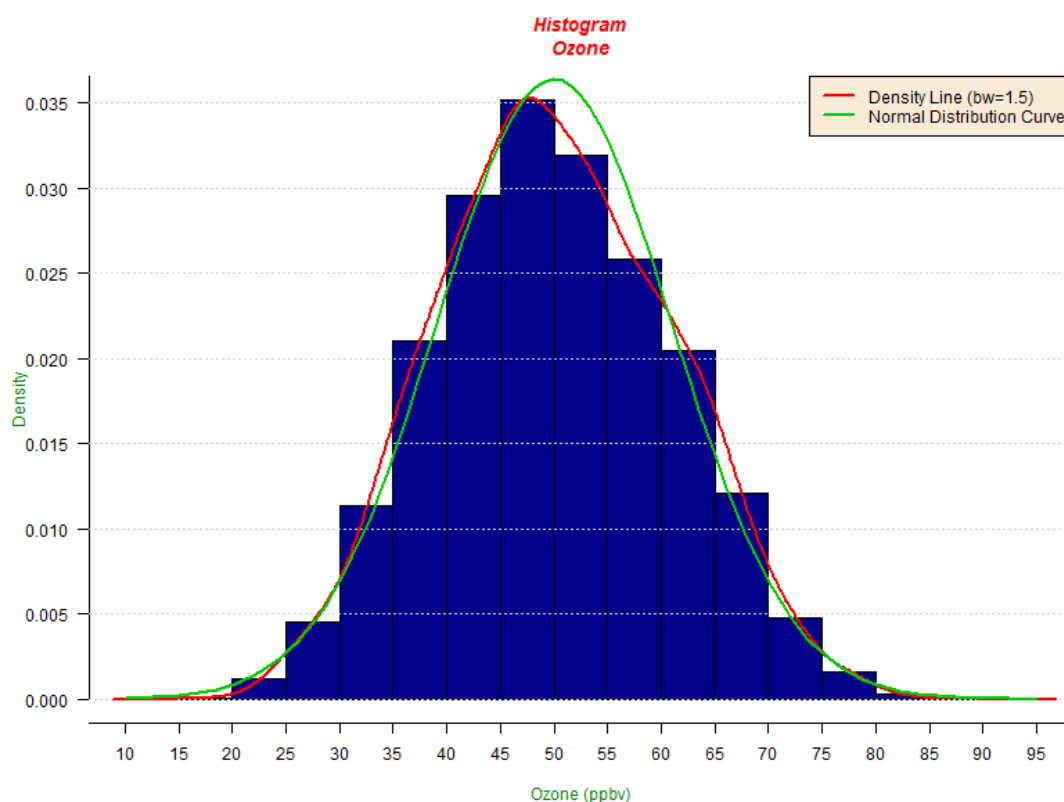
Παρακάτω εμφανίζονται τα θηκογράμματα για όλες τις μεταβλητές του σταθμού. Οι τιμές που υπερβαίνουν το 3^ο τεταρτημόριο παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς αποτελούν το 25% των ανώτερων τιμών του δείγματος και θα χρησιμοποιηθούν σε ορισμένες αναλύσεις στην συνέχεια. Ενδιαφέρον επίσης παρουσιάζουν οι χαμηλές ακραίες τιμές της σχετικής υγρασίας, που σε επόμενο κεφάλαιο (3.4.1 Μεθοδολογία 1η - Σχετική Υγρασία και Οπισθοτροχιές) συνδυάζονται με τις ημερήσιες οπισθοτροχιές για την διερεύνηση του φαινομένου της κατακόρυφης μεταφοράς.



Εικόνα 17. Θηκογράμματα για το όζον επιφανείας και τις μετεωρολογικές μεταβλητές του σταθμού Φινοκαλιάς. Η κόκκινη διακεκομμένη ευθεία υποδεικνύει την μέση τιμή του κάθε συνόλου.

Όπως φαίνεται από το ιστόγραμμα συχνοτήτων στην εικόνα 18 το όζον ακολουθεί την μορφή κανονικής κατανομής. Άρα διάμεσος και μέση τιμή είναι σχεδόν ταυτόσημες, ενώ η κυρτότητα και η λόξωση του δείγματος κοντά στο μηδέν. Στο συγκεκριμένο ιστόγραμμα ο κάθετος άξονας παρουσιάζει την πυκνότητα του

δείγματος, και όχι τον αριθμό των περιπτώσεων κάθε κατηγορίας. Οι στήλες απεικονίζουν τον αριθμό των περιπτώσεων κάθε κλάσης αλλά δεν είναι συνδεδεμένες ποσοτικά με τον άξονα πυκνότητας. Η γραμμή πυκνότητας (Density Line) είναι αυτή που σχετίζεται με τον κάθετο άξονα, καθώς το εμβαδόν που περικλύει είναι ίσο με 1, οριοθετώντας με αυτόν τον τρόπο το σύνολο των περιπτώσεων του δείγματός.

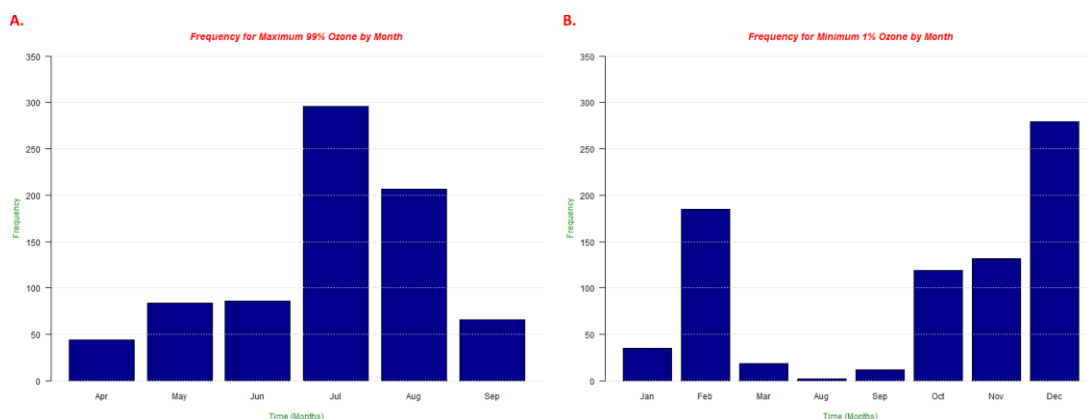


Εικόνα 18. Ιστογράμμο του όζοντος επιφανείας του σταθμού Φινοκαλιάς. Η κόκκινη καμπύλη απεικονίζει την γραμμή πυκνότητας του εκάστοτε συνόλου, συνδέεται με τον κατακόρυφο άξονα οριοθετώντας εμβαδό ίσο με 1. Η πράσινη καμπύλη παρουσιάζει την κανονική κατανομή.

Πίνακας 1. Χαρακτηριστικά μεγέθη από το σύνολο των ωριαίων δεδομένων του όζοντος επιφανείας, του σταθμού Φινοκαλιάς για την περίοδο 1997-2010.

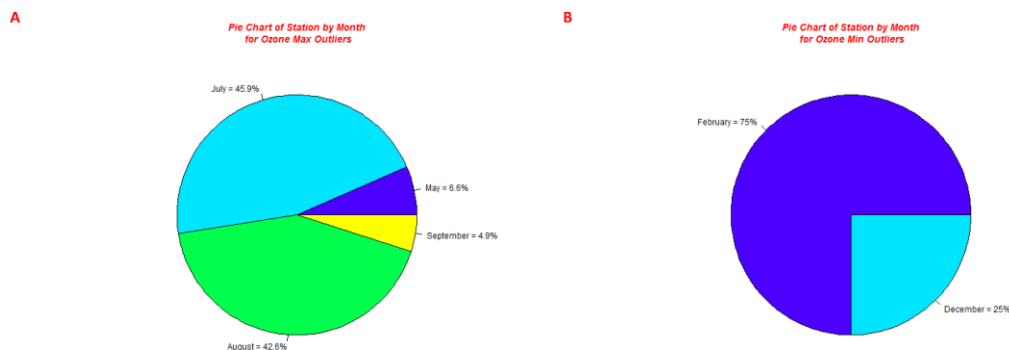
Κύρια Χαρακτηρίστηκα O ₃	
Μέση Τιμή (Mean)	50.02 ppbv
Διάμεσος (Median)	49.60 ppbv
Μέγιστη Τιμή (Max)	92.30 ppbv
Ελάχιστη Τιμή (Min)	13.30 ppbv
1 ^ο Τεταρτημόριο	42.20 ppbv
3 ^ο Τεταρτημόριο	57.90 ppbv
99 ^ο Εκατοστημόριο	74.80 ppbv
1 ^ο Εκατοστημόριο	26.20 ppbv
Ελλιπείς Τιμές (NA's)	43397 (35.4%)

Στην εικόνα 19 εξετάζονται κάποια ακραία υποσύνολα, όπως για παράδειγμα το 99^ο εκατοστημόριο (Α) του δείγματος, που φαίνεται πως η συχνότητα εμφάνισης των υψηλών τιμών του όζοντος βρίσκεται στον μήνα Ιούλιο, σε αντίθεση με την μέγιστη ετήσια μέση τιμή που εμφανίζεται τον Αύγουστο. Αντίθετα στο 1^ο εκατοστημόριο (Β) η μέγιστη συχνότητα σημειώνεται τον Δεκέμβριο, τον ίδιο μήνα που εμφανίζεται και η ελάχιστη ετήσια μέση τιμή, ενώ ένα δευτερεύον μέγιστο εμφανίζεται τον Φεβρουάριο.



Εικόνα 19. Συχνότητα εμφάνισης ανά μήνα, των ακραίων υποσυνόλων του όζοντος επιφανείας, Στο σχήμα (Α) προβάλλεται η συχνότητα εμφάνισης του 99^{ου} εκατοστημορίου ενώ στο (Β) του 1^{ου} εκατοστημορίου.

Παρόμοια αποτελέσματα προκύπτουν αν εξετάσουμε τις ανώτερες και κατώτερες ακραίες τιμές (outliers) του όζοντος. Σε αυτήν την περίπτωση τα υποσύνολα έχουν πολύ λιγότερες περιπτώσεις. Στην εικόνα 20 Οι μέγιστες ακραίες τιμές (Α) σημειώνουν την μεγαλύτερη συχνότητα τους μήνες Ιούλιο και Αύγουστο, ενώ οι ελάχιστες ακραίες (Β) κυρίως τον Φεβρουάριο.



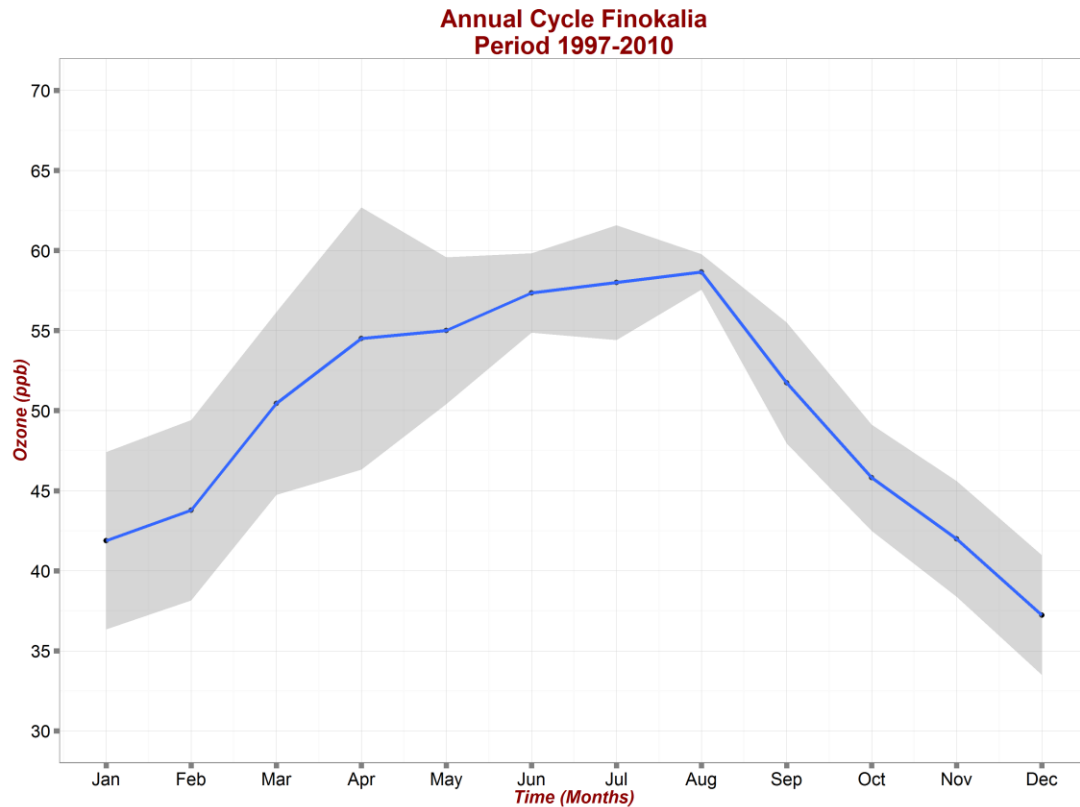
Εικόνα 20. Συχνότητα εμφάνισης ανά μήνα των ανώτερων (Α) και κατώτερων (Β) ακραίων τιμών (outliers) του όζοντος επιφανείας, του σταθμού Φινοκαλίας.

3.2 Ετήσιος – Ημερήσιος Κύκλος Όζοντος

Είναι γεγονός πως οι επιφανειακές συγκεντρώσεις του όζοντος επηρεάζονται σημαντικά από την ορογραφία-υψόμετρο, τις μετεωρολογικές συνθήκες και την ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας, που σε συνδυασμό με τις συγκεντρώσεις των πρόδρομων αερίων ελέγχουν την φωτοχημική παραγωγή του όζοντος (Adame et al., 2010). Κάθε ένας από τους παραπάνω παράγοντες συμβάλει στην μεταβλητότητα και τα επίπεδα των συγκεντρώσεων του όζοντος, κατά την διάρκεια ενός έτους ή μιας μέρας.

Η ατμοσφαιρική ρύπανση είναι ένα από τα σημαντικά προβλήματα στην γενικότερη περιοχή της Ανατολικής Ευρώπης, καθώς δείκτες καθαρότητας της ατμόσφαιρας που αφορούν το όζον παραβιάζονται συχνά, κυρίως την καλοκαιρινή περίοδο (Kanakidou et al., 2011). Σημαντικές πληροφορίες για την μεταβλητότητα του όζοντος αντλούνται από τους ημερήσιους και ετήσιους κύκλους. Το όζον κατά την διάρκεια του έτους μεταβάλλεται καθώς αλλάζει η διάρκεια ηλιοφάνειας σε ένα τόπο. Σε πρόσφατη έρευνα (Aggelis et al., 2012) αποδεικνύεται πως ο μέσος ετήσιος κύκλος του όζοντος διαφοροποιείται ανάλογα με την γεωγραφική τοποθεσία, και πως η εμφάνιση των μέγιστών τιμών μπορεί να μετακινείται ή να διευρύνεται. Η Βορειοδυτική Ευρώπη (Ιρλανδία, Μεγάλη Βρετανία, Σκανδιναβία) χαρακτηρίζεται από μέγιστο κατά τον περίοδο της άνοιξης, το οποίο διευρύνεται και μετακινείται προς το καλοκαίρι, για Νότιες και κεντρικές περιοχές της ηπείρου.

Κάτι παρόμοιο παρατηρείται στον ετήσιο κύκλο του σταθμού της Φινοκαλίας για την περίοδο εξέτασης, με ένα διευρυμένο μέγιστο την Άνοιξη και κυρίως το Καλοκαίρι, όπως φαίνεται στην εικόνα 21. Η γκρι περιοχή που περιβάλλει τις μηνιαίες χρονοσειρές ορίζουν το επίπεδο εμπιστοσύνης 95%. Στους χειμερινούς μήνες απουσίαζαν τα περισσότερα δεδομένα, γι' αυτό και εμφανίζουν σχετικά μεγάλο εύρος τιμών. Ο Αύγουστος, είναι ο μήνας που εμφανίζει την μεγαλύτερη μηνιαία τιμή (58.67 ppb) ενώ ο Δεκέμβριος την μικρότερη (37.23ppb). Άλλες έρευνες εξετάζοντας τα έτη 1992-1993, βρήκαν επίσης μέγιστο τον μήνα Αύγουστο (Danalatos & Glavas, 1996) και γενικότερα την καλοκαιρινή περίοδο με συγκεντρώσεις που ξεπερνούν τα 80ppbv (Kouvarakis, Tsigaridis, Kanakidou, & Mihalopoulos, 2000). Νεότερες έρευνες εξετάζοντας την περίοδο 1997-2004 δίνουν μέγιστο τον μήνα Ιούλιο (Gerasopoulos et al., 2006).

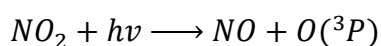


Εικόνα 21. Ετήσιος κύκλος του όζοντος επιφανείας, του σταθμού Φινοκαλιάς για την περίοδο 1997-2010. Η γκρι περιοχή που περιβάλλει τις μηνιαίες χρονοσειρές ορίζουν το επίπεδο εμπιστοσύνης 95%.

Πίνακας 2. Μηνιαία μέση τιμή του όζοντος επιφανείας του σταθμού Φινοκαλιάς, για την 14ετή περίοδο εξέτασης (1997-2010).

Μήνας	Όζον (ppbv)
Ιανουάριος	41.88
Φεβρουάριος	43.78
Μάρτιος	50.45
Απρίλιος	54.51
Μάιος	55.00
Ιούνιος	57.35
Ιούλιος	58.00
Αύγουστος	58.67
Σεπτέμβριος	51.73
Οκτώβριος	45.81
Νοέμβριος	41.99
Δεκέμβριος	37.23

Το όζον είναι ένα ατμοσφαιρικά αντιδρών αέριο που κοντά στην επιφάνεια αποτελεί φωτοχημικό ρύπο και παράγεται από μια σειρά χημικών αντιδράσεων που ευνοούνται κάτω από συνθήκες υψηλής ηλιακής ακτινοβολίας (Adame et al., 2010). Ειδικότερα στην περιοχή της Μεσογείου, ο συνδυασμός των υψηλών επιπέδων ηλιακής ακτινοβολίας και των ανθρωπογενών εκπομπών βοηθούν την φωτοχημική παραγωγή του (Kalabokas et al., 2000). Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η φωτοχημική παραγωγή του όζοντος απαιτεί την ύπαρξη του ατομικού οξυγόνου (O). Μέσα στην Τροπόσφαιρα η μόνη σημαντική πηγή παραγωγής ατομικού οξυγόνου είναι η αντίδραση(Ζάνης, 2008):



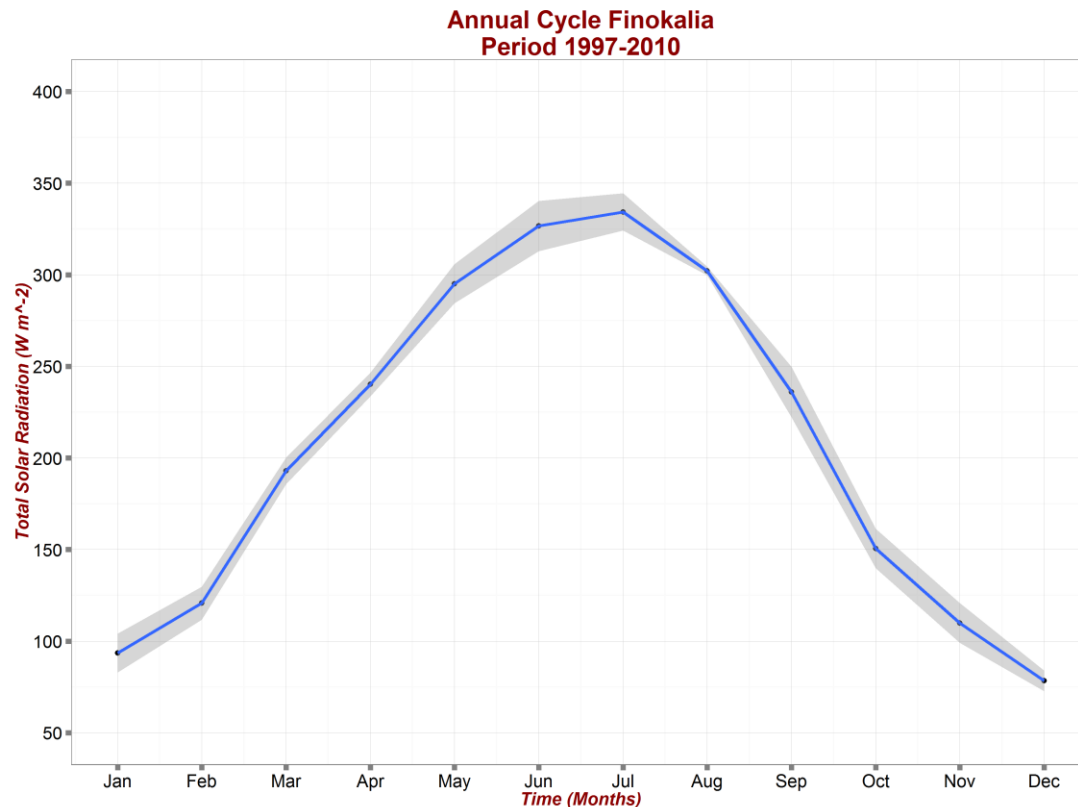
όπου $h\nu$: φωτόνιο με μήκος κύματος μεταξύ $280nm - 424nm$

Η παραπάνω σχέση απαιτεί την διείσδυση υπεριώδους ακτινοβολίας μέσα στην τροπόσφαιρα. Το οριακό μήκος κύματος (το ελάχιστο μήκος κύματος που φτάνει στην επιφάνεια της Γης (Σαχσαμανόγλου, 2001)) που φτάνει στην τροπόσφαιρα εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις όζοντος στην στρατόσφαιρα. Όσο πλουσιότερη σε όζον είναι η στρατόσφαιρα τόσο μεγαλύτερο είναι το οριακό μήκος κύματος και άρα μικρότερο το ποσό της υπεριώδους ακτινοβολίας που φτάνει στα έδαφος.

Αν τα επίπεδα όζοντος στην στρατόσφαιρα θεωρηθούν σταθερά, το οριακό μήκος κύματος που εισέρχεται στην τροπόσφαιρα εξαρτάται από το ύψος του Ήλιου, το υψόμετρο και την ηλιοφάνεια μιας περιοχής (Σαχσαμανόγλου, 2001). Εφόσον το καλοκαίρι είναι η εποχή με τα μεγαλύτερα ύψη Ήλιου και ηλιοφάνειας, σε αυτό θα εμφανίζεται και η μεγαλύτερη φωτοχημική δραστηριότητα. Γεγονός είναι πως ο συνδυασμός σχετικά στάσιμων αέριων μαζών, αυξημένης θερμοκρασίας και ηλιακής ακτινοβολίας μέσα σε μια αντικυκλωνική κυκλοφορία, ενισχύει τις συγκεντρώσεις του όζοντος (Zanis et al., 2012).

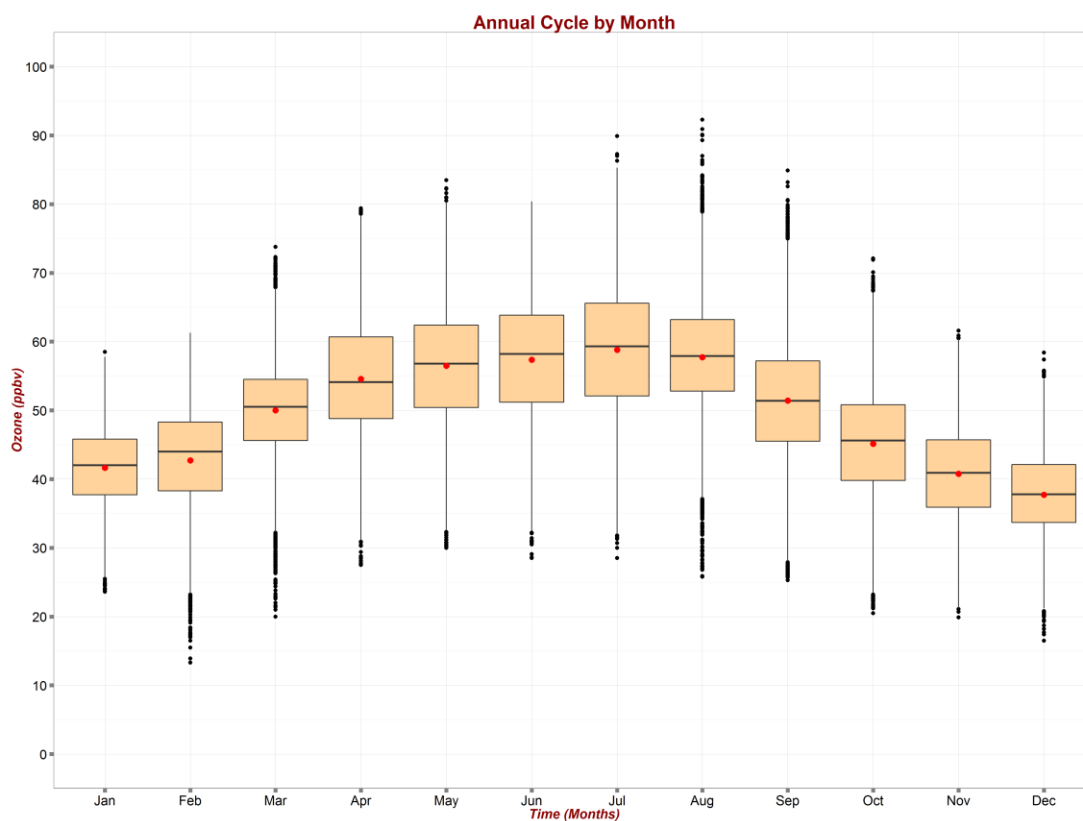
Συγκρίνοντας τον ετήσιο κύκλο της ολικής ηλιακής ακτινοβολίας (εικόνα 22) με αυτόν του όζοντος, παρατηρούμε την μεγάλη συσχέτιση που εμφανίζουν. Το γεγονός αυτό επισημαίνει την αυξημένη φωτοχημική δραστηριότητα κατά την θερινή περίοδο λόγω υψηλής ακτινοβολίας, με την προϋπόθεση πως υπάρχουν υψηλές συγκεντρώσεις NO_2 ή VOC's στην περιοχή. Όμως οι περισσότερες έρευνες αναφέρουν πως ο ρόλος της τοπικής φωτοχημείας είναι περιορισμένος, ο κύριος μηχανισμός που ευθύνεται για τις υψηλές συγκεντρώσεις όζοντος στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου, την θερινή περίοδο, είναι η μεταφορά από την ηπειρωτική Βορειοανατολική Ευρώπη αλλά και από την ελεύθερη τροπόσφαιρα (Gerasopoulos

et al., 2006) (Gerasopoulos et al., 2005). Σε παρόμοια συμπεράσματα καταλήγει και η παρούσα εργασία, κατά την μελέτη των οπισθοτροχιών σε σχέση με το όζον και την εξέταση της κατακόρυφης μεταφοράς, σε επόμενα κεφάλαια.



Εικόνα 22. Ετήσιος κύκλος της ολικής ηλιακής ακτινοβολίας για τον σταθμό της Φινοκαλιάς.

Πιο αναλυτικά μπορούμε να δούμε την συμπεριφορά του όζοντος σε ετήσια βάση από την εικόνα 23 που απεικονίζει τις ωριαίες τιμές του όζοντος σε θηκογράμματα ανά μήνα. Ο ίδιος ετήσιος κύκλος παρατηρείται και σε αυτή την περίπτωση με την Άνοιξη και το Καλοκαίρι να σημειώνουν της υψηλότερες τιμές. Ο Φεβρουάριος είναι ο μήνας με την ελάχιστη καταγραφόμενη τιμή (13.30ppbv) ενώ ο Αύγουστος με την μέγιστη (92.30ppbv). Φαίνεται πως καθόλη την διάρκεια του έτους και κυρίως τους θερινούς μήνες σημειώνεται υπέρβαση του ορίου ενημέρωσης πληθυσμού (53ppbv) που έχει ορίσει η Ευρωπαϊκή Ένωση (Ζάνης, 2008).



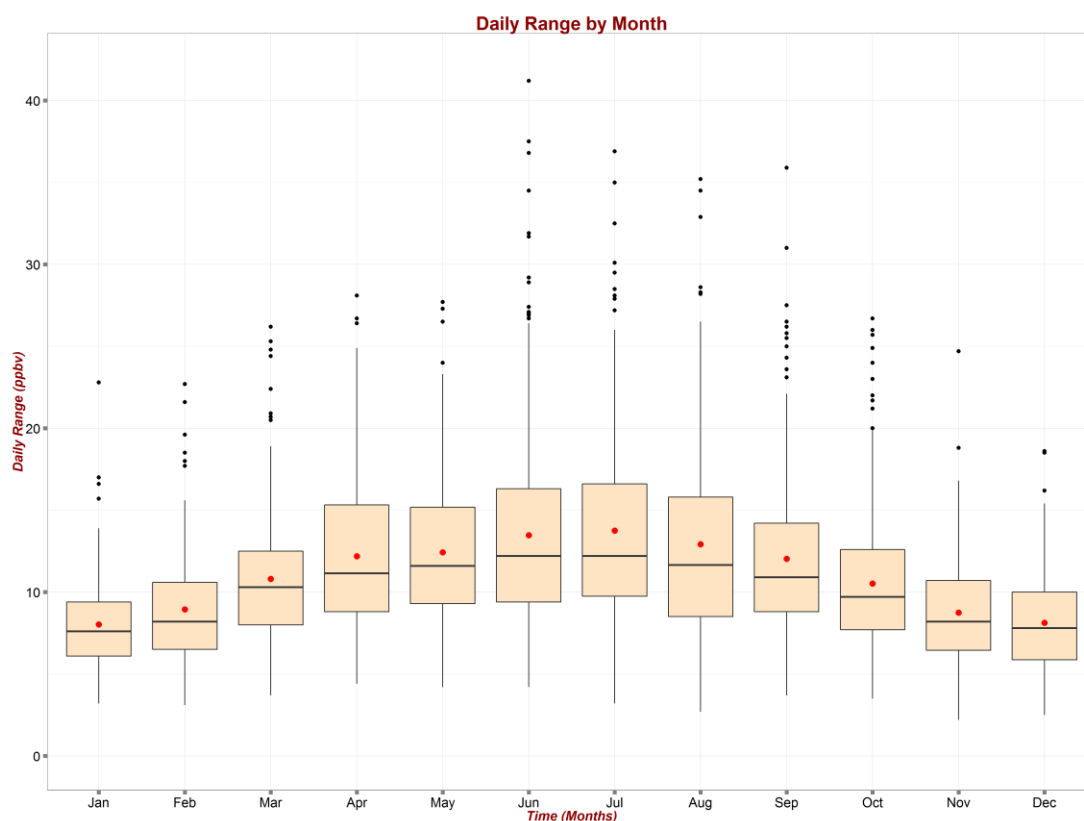
Εικόνα 23. Ετήσιος κύκλος του όζοντος επιφανείας για τον σταθμό της Φινοκαλίας, σε Θηκογράμματα, που περιέχουν όλες τις διαθέσιμες ωριαίες τιμές, για την 14ετή περίοδο εξέτασης. Με κόκκινο στίγμα σημειώνεται η μέση τιμή του όζοντος για κάθε μήνα.

Με την αφαίρεση της μέγιστης και ελάχιστης τιμής που εμφανίζει το όζον, κατά την διάρκεια μιας ημέρας, προκύπτει το ημερήσιο εύρος. Στην εικόνα 24 απεικονίζεται το ημερήσιο εύρος του όζοντος ανά μήνα σε θηκογράμματα. Το ημερήσιο εύρος προέκυψε μόνο για όσες ημέρες είχαν διαθέσιμο το 75% των μετρήσεων του όζοντος. Φαίνεται πως και το ημερήσιο εύρος ακολουθεί τον ίδιο ετήσιο κύκλο, με μέγιστες τιμές τους θερινούς μήνες και ελάχιστες τον χειμώνα. Το ημερήσιο εύρος εξαρτάται τόσο από την μέγιστη όσο και από την ελάχιστη τιμή της ημέρας. Και οι δυο μεταβάλλονται από μέρα σε μέρα και όσο αναφορά το σταθμό της Φινοκαλίας, έχουνε παρόμοιο εύρος και κατανομή όπως φαίνεται στην εικόνα 25.

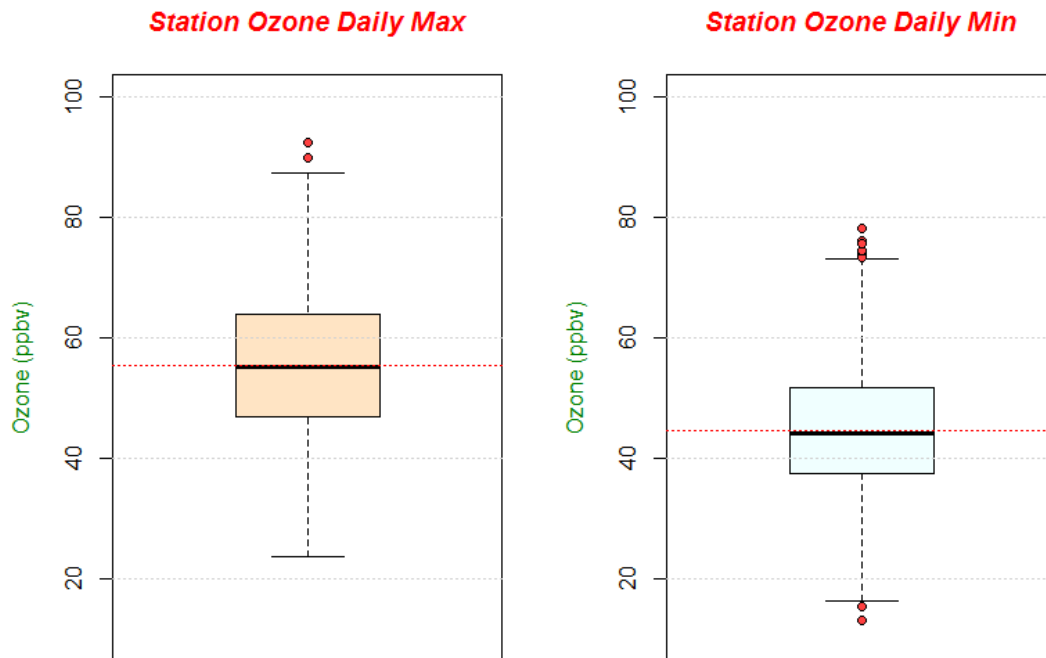
Το ημερήσιο εύρος στην Ευρώπη είναι αντιστρόφως ανάλογο με το γεωγραφικό πλάτος, όπου στις μεσογειακές χώρες αποκτά μέγιστη τιμή λόγω της αυξημένης φωτοχημικής παραγωγής (Aggelis et al., 2012). Το ημερήσιο εύρος των μηνών Απριλίου και Αυγούστου παρουσιάζει παρόμοια κατανομή, άρα η φωτοχημική δραστηριότητα για τις δύο αυτές περιόδους είναι στα ίδια επίπεδα. Αντίθετα η μέση μηνιαία τιμή για τον Αύγουστο είναι μεγαλύτερη από αυτή του Απριλίου. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει πως την θερινή περίοδο (Αύγουστος) λαμβάνουν χώρα

μη χημικές διεργασίες, όπως η οριζόντια μεταφορά ή η μεταφορά αερίων μαζών από την ελεύθερη τροπόσφαιρα, που ενισχύουν τις επιφανειακές συγκεντρώσεις.

Τα παραπάνω επιβεβαιώνονται στην μελέτη Evangelos Gerasopoulos et al. 2006, όπου με την βοήθεια ενός χημικού μοντέλου, εξετάστηκε η συνεισφορά των χημικών διεργασιών που παράγουν και καταστρέφουν το όζον την θερινή περίοδο. Βρέθηκε πως οι διεργασίες καταστροφής του όζοντος υπερέχουν την καλοκαιρινή περίοδο, κάνοντας το ισοζύγιο μεταβολής του όζοντος αρνητικό. Επίσης το φυσικό ραδιονουκλίδιο ραδόνιο-222 (radionuclide radon-222) (Rn), χρησιμοποιήθηκε ως δείκτης για την κατακόρυφη και οριζόντια μεταφορά. Αυξημένες τιμές Rn σε αέριες μάζες, ορίζουν ηπειρωτική προέλευση, ενώ χαμηλές χαρακτηρίζουν θαλάσσια προέλευση ή αέρα προερχόμενο από την ελεύθερη τροπόσφαιρα. Οι χαμηλές τιμές του Rn σε συνδυασμό με το αρνητικό ισοζύγιο χημικής παραγωγής-καταστροφής του όζοντος, την θερινή περίοδο στην περιοχή, υποδεικνύουν πως υπάρχει συνεισφορά στις επιφανειακές συγκεντρώσεις του όζοντος από ανώτερα επίπεδα της ατμόσφαιρας, εκτός οριακού στρώματος.



Εικόνα 24. Ετήσιος κύκλος του ημερήσιου εύρους, του όζοντος επιφανείας, για τον σταθμό της Φινοκαλιάς, σε Θηκογράμματα. Συμπεριλήφθηκαν μόνο όσες ημέρες είχαν πάνω από το 75% των μετρήσεων του όζοντος. Με κόκκινο στίγμα σημειώνεται η μέση τιμή του ημερήσιου εύρους για κάθε μήνα.

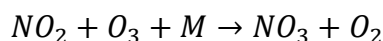
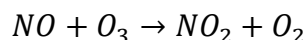


Εικόνα 25. Θηκογράμματα των μέγιστων και ελάχιστων τιμών του όζοντος επιφανείας, του σταθμού Φινοκαλίας.

Ο ημερήσιος κύκλος, δηλαδή η μεταβλητότητα του όζοντος μέσα σε μία ημέρα, επηρεάζεται κατά κύριο λόγο από την συγκέντρωση πρόδρομων αερίων που ελέγχουν την φωτοχημική δραστηριότητα σε μία περιοχή, βέβαια ο ρόλος της τοπικής μετεωρολογίας δεν θα πρέπει να παραβλέπεται (Fischer et al., 2003). Στις εικόνες 26 που ακολουθούν παρουσιάζεται ο ημερήσιος κύκλος του όζοντος, για κάθε εποχή. Η τοπική ώρα (+2UTC) προβάλλεται στον οριζόντιο άξονα.

Κατά την διάρκεια της νύχτας, το όζον επηρεάζεται από τελείως διαφορετικές διαδικασίες. Η ελάχιστη τιμή εμφανίζεται το πρωί, μια με δύο ώρες μετά την ανατολή του Ήλιου, καθώς η φωτοχημική δραστηριότητα σε όλη την διάρκεια της νύχτας είναι μηδέν, λόγω απουσίας της ηλιακής ακτινοβολίας. Επίσης κατά την διάρκεια της νύχτας, το νυχτερινό οριακό στρώμα εμποδίζει την ανάμειξη με ανώτερα στρώματα, που είναι πλουσιότερο σε όζον. Φυσικά οι συγκεντρώσεις του όζοντος μειώνονται καθώς συμμετέχει στην παραγωγή της ελεύθερης νιτρικής ρίζας (NO_3), μετά από την αντίδραση του με το διοξείδιο του αζώτου (NO_2).

Πιο αναλυτικά τις βραδινές ώρες έως τις 6:00, σημειώνεται μια πτωτική τάση του όζοντος, κυρίως λόγω διαδικασιών απόθεσης, αλλά και λόγω της συμμετοχής του σε άλλες χημικές διαδικασίες, όπως στην παραγωγή της ελεύθερης νιτρικής ρίζας (NO_3) ή την αντίδραση του με το μονοξείδιο του αζώτου (NO):

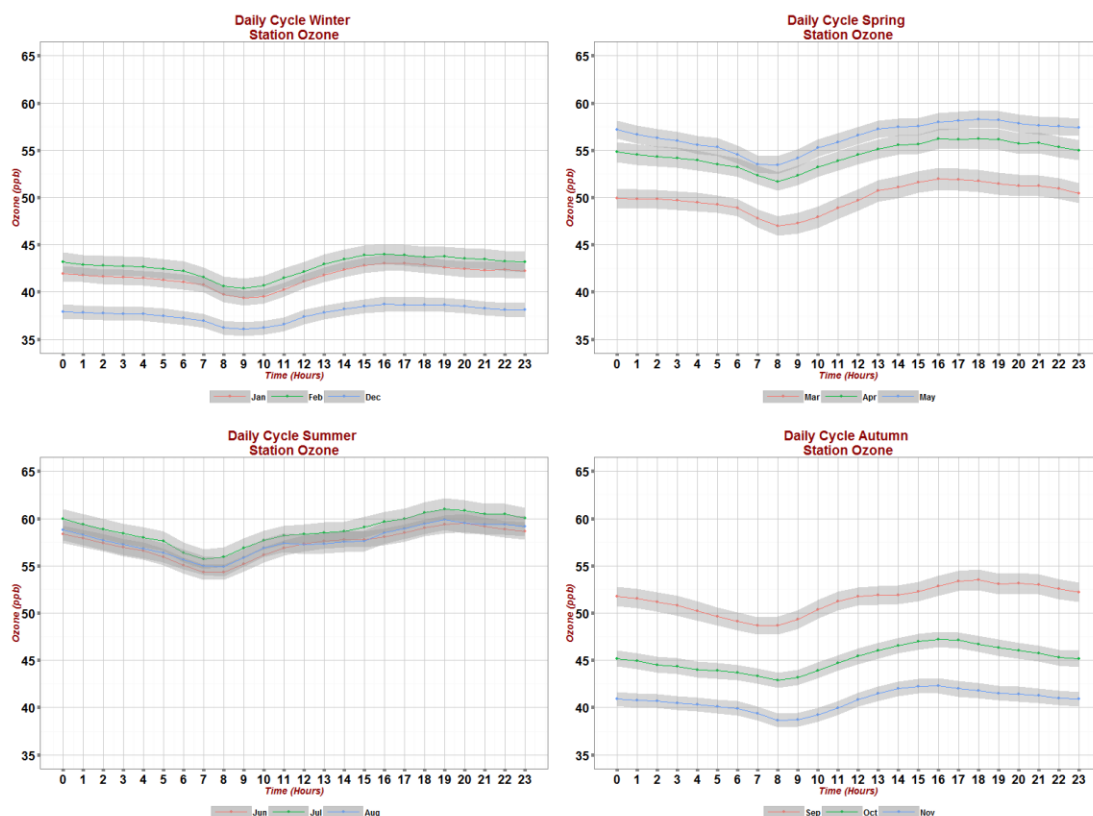


Οι παραπάνω διαδικασίες καταστροφής ή απόθεσης του όζοντος, φαίνεται πως εξασθενούν την χειμερινή περίοδο, καθώς η πτωτική τάση του όζοντος τους μήνες Νοέμβριο-Μάρτιο είναι πολύ μικρή. Αντίθετα την θερινή περίοδο και ιδιαίτερα τους μήνες Ιούνιο, Ιούλιο, Αύγουστο, το όζον μειώνεται με πολύ μεγάλο ρυθμό κατά την διάρκεια την νύχτας, έως και τις πρώτες πρωινές ώρες.

Σύμφωνα με παλαιότερες έρευνες, φαίνεται πως μεταξύ των ωρών 6:00-8:00, οι διαδικασίες καταστροφής και απόθεσης του όζοντος εντείνονται (Gerasopoulos et al., 2006). Έτσι μια δεύτερη πτωτική τάση εμφανίζεται κατά την ανατολή του ήλιου, που φαίνεται να μην εμφανίζει κάποια εποχικότητα. Η εναλλαγή αυτή φαίνεται καλύτερα τον Μάρτιο, όπου η πρωινή τάση είναι -2ppb/h , ενώ η βραδινή δεν έχει αναπτυχθεί ακόμα.

Αντίθετα η μέγιστη τιμή εμφανίζεται τις απογευματινές ώρες, μια με δύο ώρες πριν δύση του Ήλιου. Σε αυτή την περίπτωση η φωτοχημεία είναι υπεύθυνη για το μέγιστο αυτό, καθώς η φωτοχημική δραστηριότητα ήταν μέγιστη, σε όλη την διάρκεια των προηγούμενων ωρών της ημέρας. Πιο συγκεκριμένα κατά την καλοκαιρινή περίοδο το μέγιστο σημειώνεται στις 18:00-21:00 ενώ την χειμερινή στις 15:00-17:00, ώρες οι οποίες συμφωνούν με παλαιότερες μελέτες (Gerasopoulos et al., 2006).

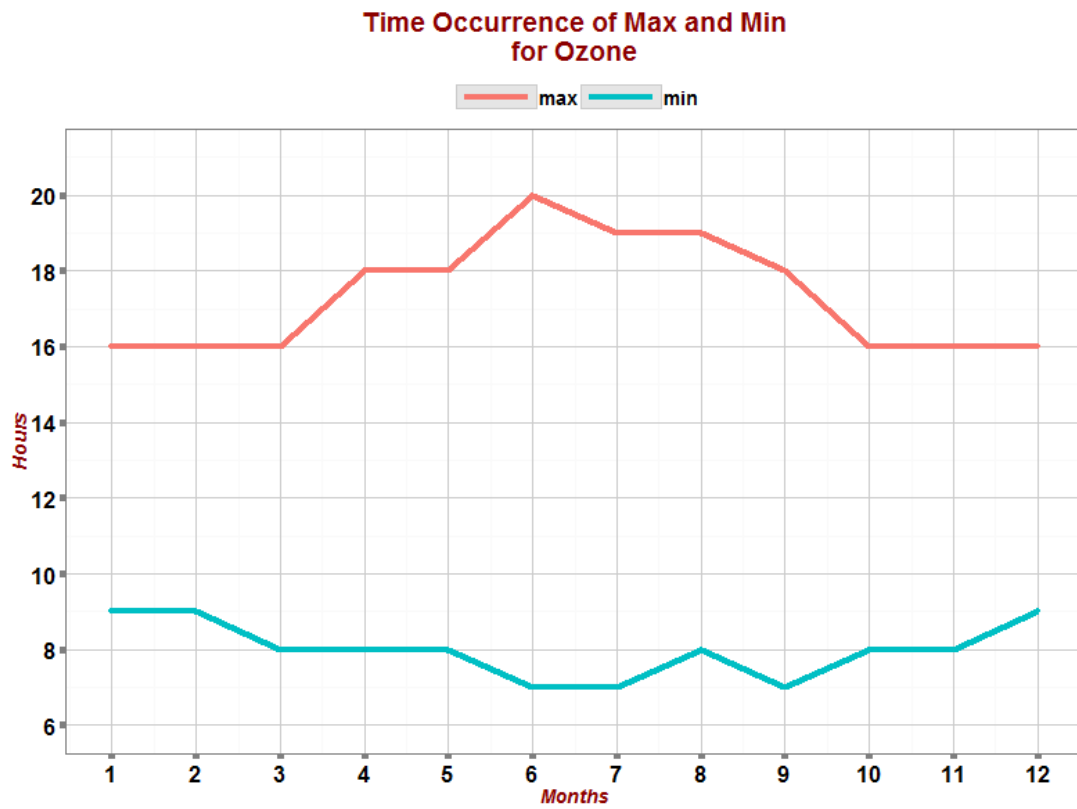
Η μετακίνηση της χρονικής στιγμής ανάπτυξης του όζοντος ακολουθεί την ηλιοφάνεια και άρα τους ρυθμούς φωτοχημικής δραστηριότητας, η οποία είναι υπεύθυνη για τις μεταβολές του όζοντος κατά την διάρκεια της ημέρας (Gerasopoulos et al., 2006). Στα ημερήσια διαγράμματα, ο οριζόντιος άξονας του χρόνου αφορά την τοπική ώρα της περιοχής, που είναι UTC+2. Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί πως μεταξύ 12:00 και 18:00, επικρατεί μέγιστη κατακόρυφη ανάμειξη των αέριων μαζών μέσα στο οριακό στρώμα όπως και μέγιστη φωτοχημική ικανότητα (Kalabokas & Repapis, 2004).



Εικόνα 26. Ημερήσιος Κύκλος του όζοντος επιφανείας του σταθμού Φινοκαλιάς, ανά εποχή και ανά μήνα. Ο οριζόντιος άξονας απεικονίζει την τοπική ώρα (UTC+2), ενώ ο κατακόρυφος την συγκέντρωση του όζοντος σε ppb. Η γκρι περιοχή που περιβάλλει τις ωριαίες χρονοσειρές κάθε μήνα ορίζουν το επίπεδο εμπιστοσύνης 95%.

Το παρόμοιο ημερήσιο εύρος μεταξύ άνοιξης και καλοκαιριού υποδεικνύει πως η τοπική φωτοχημική παραγωγή του όζοντος είναι ίδια και στις δύο περιόδους, ενώ ο μέσος ημερήσιος κύκλος το καλοκαίρι εμφανίζεται ενισχυμένος κατά 4ppbν με 5ppbν σε σχέση με την άνοιξη. Άρα οι αυξημένες συγκεντρώσεις την θερινή περίοδο οφείλονται σε φυσικές και όχι φωτοχημικές διεργασίες (Evangelos Gerasopoulos et al., 2006).

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η εικόνα 27 που απεικονίζει την χρονική στιγμή εμφάνισης της μέγιστης και ελάχιστης τιμής του όζοντος. Οι ώρες και πάλι εμφανίζονται σε τοπική ώρα, UTC+2. Οι τιμές αυτές προέκυψαν από τον ημερήσιο κύκλο για όλα τα διαθέσιμα έτη. Παρατηρείται πως όσο μεγαλώνει η διάρκεια της μέρας αυξάνεται και η ο χρόνος μεταξύ των στιγμών εμφάνισης της μέγιστης και ελάχιστης τιμής. Η ελάχιστη τιμή κατά την διάρκεια του χρόνου περιορίζεται μεταξύ των ωρών 7:00-9:00 ενώ η μέγιστη μεταβάλλεται περισσότερο μεταξύ 16:00-20:00.



Εικόνα 27. Ετήσιος κύκλος εμφάνισης της μέγιστης και ελάχιστης τιμές του όζοντος, του σταθμού Φινοκαλίας.

3.3 Όζον σε συνάρτηση με τις μετεωρολογικές παραμέτρους

Το όζον επηρεάζεται σημαντικά από τις μετεωρολογικές μεταβλητές τόσο κατά την διάρκεια μίας ημέρας όσο και κατά την διάρκεια του έτους. Όλες αυτές οι μετεωρολογικές μεταβλητές είναι άμεσα ή έμμεσα συνδεδεμένες με τους μηχανισμούς παραγωγής-αύξησης (φωτοχημική δραστηριότητα, οριζόντια ή κατακόρυφη μεταφορά) και καταστροφής-μείωσης (εναπόθεση) του όζοντος. Στην παρούσα έρευνα εξετάστηκε η σχέση που παρουσιάζει το όζον με τις διαθέσιμες μετεωρολογικές παραμέτρους του σταθμού Φινοκαλίας, με την βοήθεια του συντελεστή συσχέτισης Pearson σε ωριαία και μηνιαία βάση.

Ο συντελεστής συσχέτισης Pearson ή αλλιώς συντελεστής εμπειρικής συσχέτισης είναι συμμετρικός ως προς τις μεταβλητές x και y που ελέγχει. Ορίζεται ανάμεσα στο διάστημα -1 και $+1$, με το μηδέν να ορίζει δύο πλήρως γραμμικά ανεξάρτητες μεταβλητές. Μεγάλο πλεονέκτημα του είναι πως είναι αδιάστατος αριθμός, άρα δεν εξαρτάται από τις μονάδες μετρήσεων των εξεταζόμενων μεταβλητών (Κόλυβα-Μαχαίρα Φ., 1998). Στην περιγραφική στατιστική όταν δύο δείγματα έχουν υψηλή, θετική ή αρνητική, συσχέτιση τα σημεία τους σε ένα διάγραμμα x - y τείνουν να βρίσκονται πάνω σε μία ευθεία. Μία ποιοτική προσέγγιση για τον βαθμό συσχέτισης δύο μεταβλητών σύμφωνα με τον συντελεστή Pearson φαίνεται στον πίνακα 3 (Τολικά, 2010).

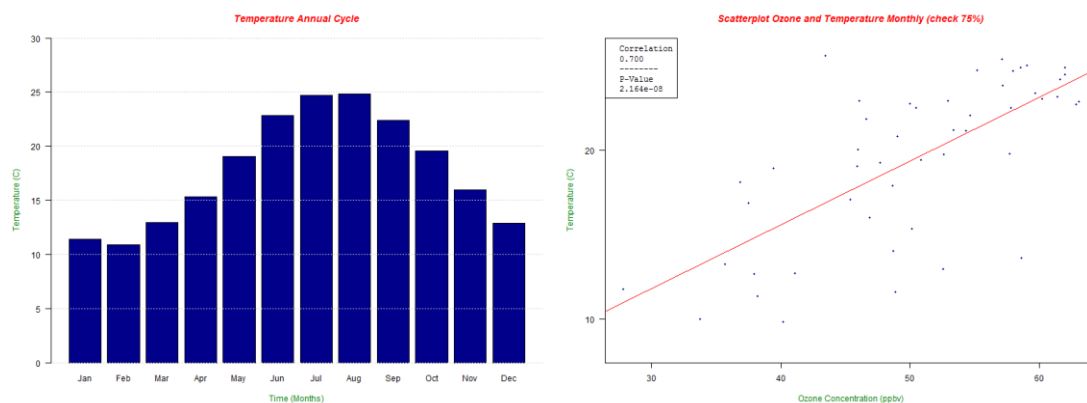
Πίνακας 3. Ποιοτική προσέγγιση του συντελεστή συσχέτισης Pearson. Πηγή: (Τολικά, 2010).

Εύρος συντελεστή Συσχέτισης	Εξάρτηση
0.00 - 0.20	Πολύ Μικρή
0.20 - 0.40	Μικρή
0.40 - 0.60	Μέτρια
0.60 - 0.80	Μεγάλη
0.80 - 1.00	Πολύ Μεγάλη

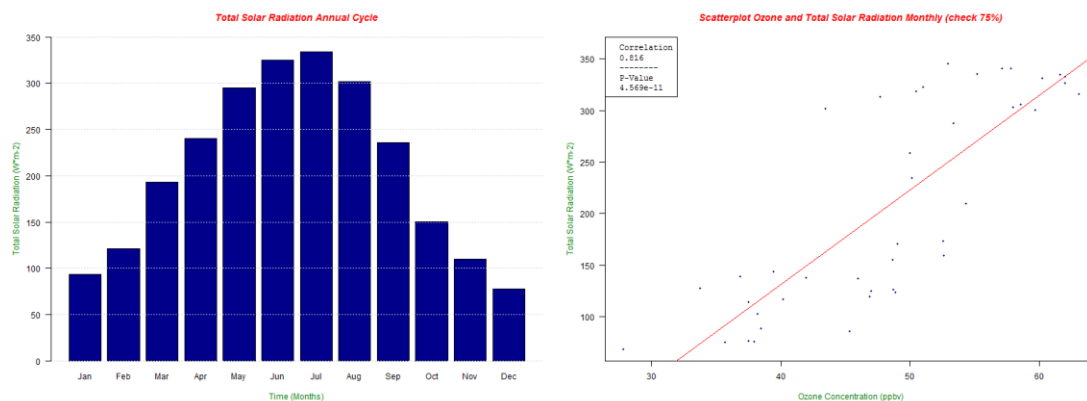
Όπως αναμενόταν στα ωριαία δεδομένα ο συντελεστής συσχέτισης Pearson είναι αρκετά χαμηλότερος, καθώς τα ωριαία δεδομένα εμφανίζουν μεγαλύτερη μεταβλητότητα και εύρος, σε σχέση με τα μηνιαία δεδομένα. Βέβαια η συνδιακύμανση των μεταβλητών, δηλαδή το αν η συσχέτιση είναι θετική ή αρνητική, παραμένει ίδια και στις δυο περιπτώσεις για όλες τις μεταβλητές.

Η θερμοκρασία και η ολική ηλιακή ακτινοβολία είναι αυτές που παρουσιάζουν τους μεγαλύτερους συντελεστές συσχέτισης Pearson με το όζον. Σε μηνιαία βάση οι τιμές

του συντελεστή είναι 0.700 και 0.816 αντίστοιχα, ενώ η κατανομή τους φαίνεται στις εικόνες 28 και 29. Οι δύο αυτές μεταβλητές είναι έμεσα συνδεδεμένες με την φωτοχημική δραστηριότητα του όζοντος, όσο μεγαλύτερη είναι η ηλιακή ακτινοβολία τόσο αυξάνεται η θερμοκρασία και η δυνατότητα φωτοχημικής παραγωγής του όζοντος. Επίσης είναι γεγονός πως οι υψηλές θερμοκρασίες επιταχύνουν της χημικές διεργασίες στην ατμόσφαιρα, που οδηγούν σε όζον και άλλες δευτερογενείς ενώσεις (Kinney, 2008).



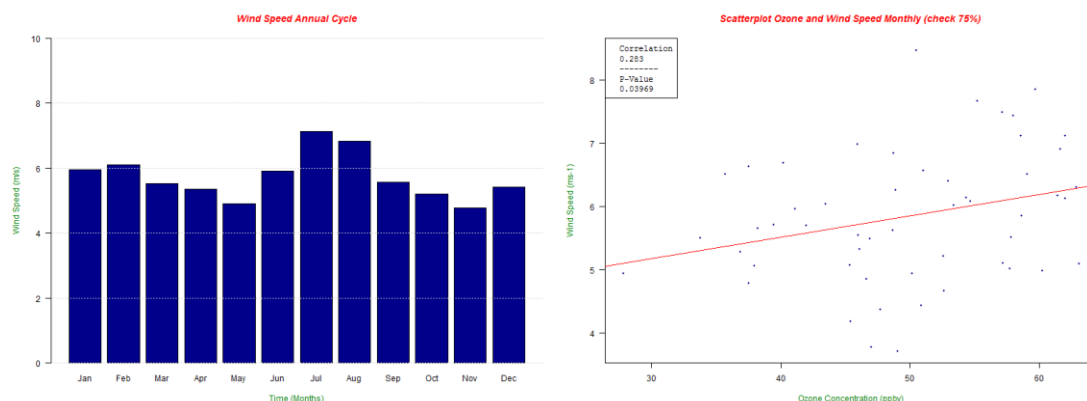
Εικόνα 28. Ετήσιος κύκλος της επιφανειακής θερμοκρασίας (αριστερά) και διάγραμμα διασποράς μεταξύ μηνιαίων τιμών θερμοκρασίας - όζοντος (δεξιά) του σταθμού Φινοκαλιάς.



Εικόνα 29. Εποχιακός κύκλος της ολικής ηλιακής ακτινοβολίας (αριστερά) και διάγραμμα διασποράς μεταξύ μηνιαίων τιμών ολικής ηλιακής ακτινοβολίας - όζοντος (δεξιά) του σταθμού Φινοκαλιάς.

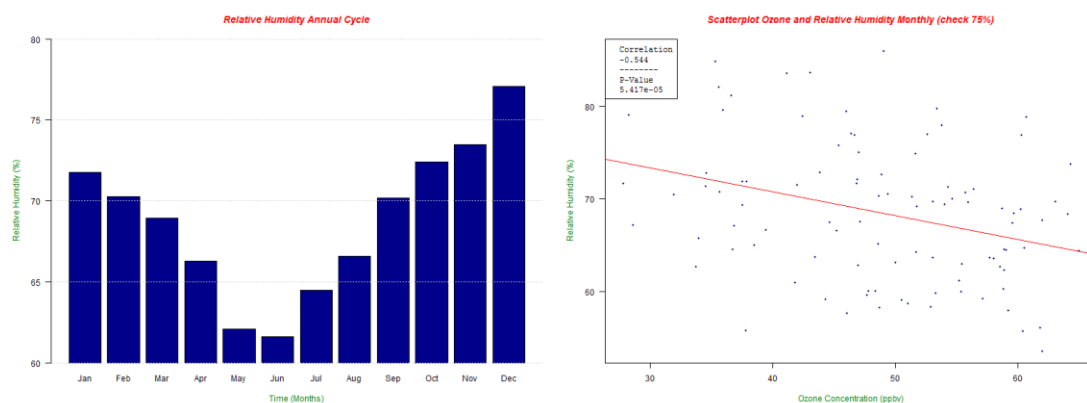
Θετική συσχέτιση σε μικρότερο βαθμό (0,283) παρουσιάζει και η ταχύτητα του ανέμου. Θεωρητικά, η ταχύτητα του ανέμου τείνει να είναι αντιστρόφως ανάλογη με τις συγκεντρώσεις των αέριων ρύπων, καθώς υψηλές ταχύτητες ανέμου συνδέονται με βέλτιστες συνθήκες αραίωσης και κυκλοφορίας του αέρα λόγω της γρήγορης μεταφοράς. Όμως στην συγκεκριμένη περίπτωση συμβαίνει το αντίθετο. Το γεγονός αυτό συνδέεται άμεσα με την διεύθυνση του ανέμου, που προσδιορίζει

την οριζόντια μεταφορά των ρύπων. Πολύ πιθανόν ισχυροί άνεμοι να πνέουν από περιοχές με υψηλές εκπομπές πρωτογενών ρύπων και να φτάνουν στον σταθμό μετά τον μετασχηματισμό τους σε δευτερογενείς. Επίσης σημαντικό ρόλο πρέπει να έχουν και οι ισχυροί άνεμοι των ετησίων, τους μήνες Ιούλιο και Αύγουστο, καθώς τους ίδιους μήνες παρουσιάζει υψηλές συγκεντρώσεις και το όζον. Τέλος δεν θα πρέπει να παραβλέπεται και η μεταφορά αέρα από υψηλότερα στρώματα, τα οποία είναι πλουσιότερα σε όζον.



Εικόνα 30. Ετήσιος κύκλος της ταχύτητας του ανέμου (αριστερά) και διάγραμμα διασποράς μεταξύ μηνιαίων τιμών ταχύτητας ανέμου - όζοντος (δεξιά) του σταθμού Φινοκαλιάς.

Αντίθετα η σχετική υγρασία παρουσιάζει αρνητική συσχέτιση με το όζον (-0,544) στα μηνιαία δεδομένα. Το γεγονός αυτό συνδέεται κατά βάση με την θετική συσχέτιση που παρουσιάζουν το όζον και η επιφανειακή θερμοκρασία. Η σχετική υγρασία δίνει μια εκτίμηση, του πόσο η υπάρχουσα κατάσταση απέχει από την κατάσταση κορεσμού. Η κατάσταση κορεσμού σε μια αέρια μάζα εξαρτάται άμεσα από την θερμοκρασία της, καθώς οι θερμότερες αέριες μάζες έχουν την δυνατότητα να συγκρατούν περισσότερους υδρατμούς (Ι. Μακρογιάννης, 2007). Επομένως κατά το καλοκαίρι η σχετική υγρασία θα είναι μικρότερη, ενώ τον χειμώνα μεγαλύτερη. Η αρνητική συσχέτιση μεταξύ σχετικής υγρασίας και επιφανειακής θερμοκρασίας προσδιορίζει και την αρνητική συσχέτιση που εμφανίζεται, μεταξύ σχετικής υγρασίας και όζοντος.



Εικόνα 31. Ετήσιος κύκλος της σχετικής υγρασίας (αριστερά) και διάγραμμα διασποράς μεταξύ μηνιαίων τιμών σχετικής υγρασίας - όζοντος (δεξιά) του σταθμού Φινοκαλιάς.

Ο πίνακας 4 περιλαμβάνει όλους τους συντελεστές συσχέτισης για τα μηνιαία ημερήσια και ωριαία δεδομένα του όζοντος. Στην περίπτωση των ημερήσιων και μηνιαίων δεδομένων, επιλέχθηκαν μόνο όσες μέρες-μήνες περιείχαν το 75% των τιμών αντίστοιχα.

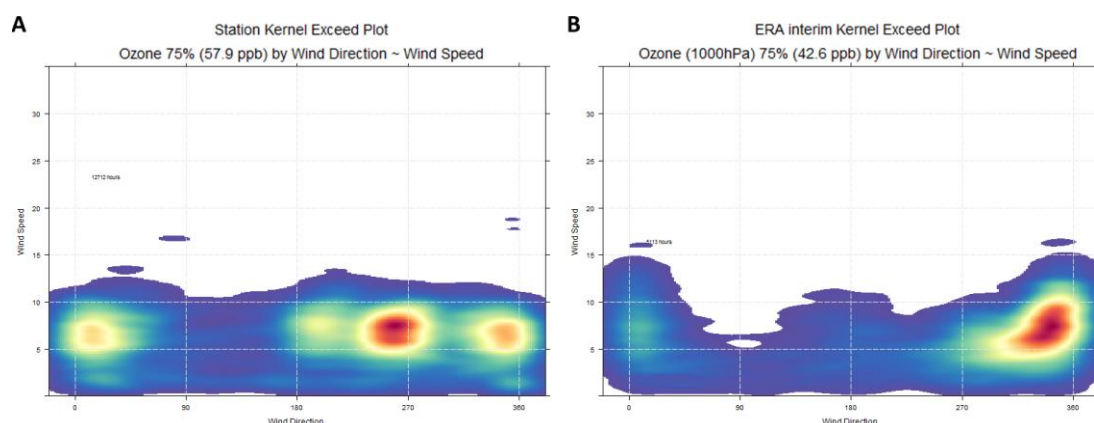
Πίνακας 4. Συντελεστής συσχέτισης Pearson μεταξύ όζοντος και μετεωρολογικών μεταβλητών του σταθμού Φινοκαλιάς, σε ωριαία, ημερήσια και μηνιαία υπό την προϋπόθεση επάρκειας τουλάχιστον 75% των τιμών κάθε ημέρας ή μήνα.

Συντελεστές Συσχέτισης Pearson	Ωριαία	Ημερήσια 75%	Μηνιαία 75%
O3 ~ Θερμοκρασία	0.405	0.461	0.700
O3 ~ Ολική Ηλιακή Ακτινοβολία	0.181	0.681	0.816
O3 ~ Σχετική Υγρασία	-0.183	-0.205	-0.544
O3 ~ Ταχύτητα Ανέμου	0.152	0.135	0.283

Για να διερευνηθούν οι συνθήκες κάτω από τις οποίες το όζον λαμβάνει μεγάλες τιμές, χρησιμοποιήθηκε η συνάρτηση `kernelExceed` στο πρόγραμμα R, η οποία συνδυάζει την ταχύτητα και την διεύθυνση του ανέμου με την συχνότητα εμφάνισης υψηλών τιμών ενός ρύπου. Η διεύθυνση και η ταχύτητα του ανέμου αποτελούν δύο πολύ σημαντικές μεταβλητές όσο αναφορά την μεταβλητότητα του όζοντος. Όταν η διεύθυνση του ανέμου είναι σταθερή και η ταχύτητα του μη αμελητέα (συνήθως $>5\text{m/s}$), υπάρχει μια πολύ καλή εικόνα, της οριζόντιας μεταφοράς των αερίων μαζών στην περιοχή. Η ταχύτητα του ανέμου επίσης αποτελεί πολύ καλό δείκτη ανάμειξης των αερίων μαζών μέσα στο οριακό στρώμα. Όσο ισχυρότερος είναι ο άνεμος, τόσο καλύτερη είναι η ανάμειξη των αερίων ρύπων και η πτώση των συγκεντρώσεων τους στο κατώτερο στρώμα της Τροπόσφαιρας.

Τα δεδομένα εξετάστηκαν σε ετήσια και εποχιακή βάση. Για κάθε περίπτωση επιλέχθηκαν οι περιπτώσεις που το όριο ήταν μεγαλύτερο από την τιμή του 75^{ou} εκατοστημορίου. Η μελέτη διεξάχθηκε για το όζον, την ταχύτητα και την διεύθυνση του ανέμου του σταθμού Φινοκαλίας και για τις αντίστοιχες μεταβλητές από τα δεδομένα ERA interim. Τα παρακάτω διαγράμματα απεικονίζουν την πυκνότητα των περιπτώσεων υψηλών τιμών όζοντος, ανάλογα με την διεύθυνση και την ταχύτητα ανέμου.

Η εικόνα 32 αφορά τα ετήσια δεδομένα για τον σταθμό (Α) και ERA interim (Β). Τα δεδομένα που αφορούν τον σταθμό εμφανίζουν μία κύρια Δυτική διεύθυνση και δύο δευτερεύουσες, με διεύθυνση Βορειανατολική και Βορειοδυτική. Η ταχύτητα του ανέμου που περικλείει τις μέγιστες πυκνότητες, κυμαίνεται ανάμεσα στις ταχύτητες $5m \cdot s^{-1}$ και $10m \cdot s^{-1}$. Για μικρότερες ή μεγαλύτερες τιμές οι περιπτώσεις που πληρούν τα κριτήρια γίνονται πολύ λιγότερες. Αντίθετα στα δεδομένα του ERA interim σημειώνεται μια κύρια Βόρεια και Βορειοανατολική διεύθυνση. Επειδή το όζον από ERA interim υποεκτιμά τις πραγματικές τιμές του όζοντος, το όριο του 75^{ou} εκατοστημορίου είναι αρκετά χαμηλότερο.

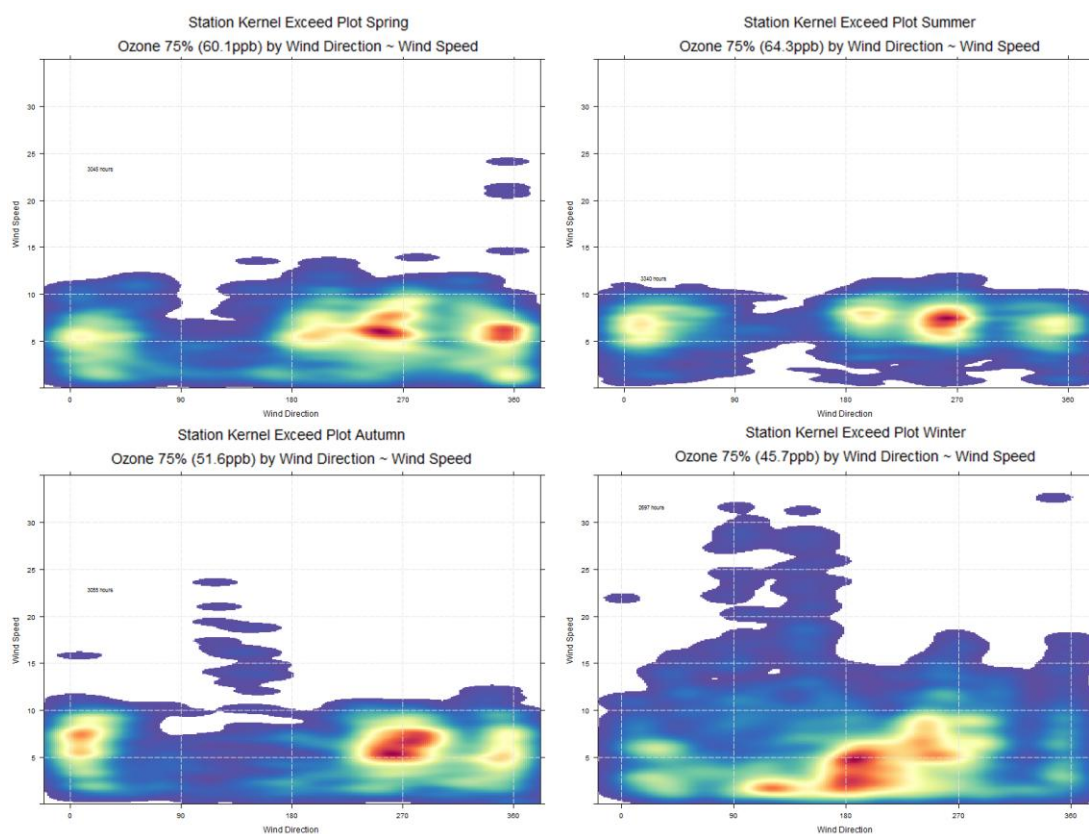


Εικόνα 32. Διάγραμμα Kernel Exceed που εξετάζει το ανώτερο τεταρτημόριο του όζοντος, του σταθμού Φινοκαλίας (Α) και του μοντέλου ERA interim (Β). Ο οριζόντιος άξονας ορίζει την διεύθυνση του ανέμου ενώ ο κατακόρυφος την ταχύτητα. Ο χρωματισμός στο εσωτερικό του διαγράμματος απεικονίζει την πυκνότητα των περιπτώσεων του όζοντος, που πληρούν τις παραπάνω συνθήκες.

Συμπερασματικά είναι πιο πιθανό να σημειωθούν υψηλές συγκεντρώσεις όζοντος τις ημέρες που πνέουν άνεμοι έντασης από $5m \cdot s^{-1}$ έως $10m \cdot s^{-1}$ και διεύθυνσης κυρίως Δυτικής και Βόρειας.

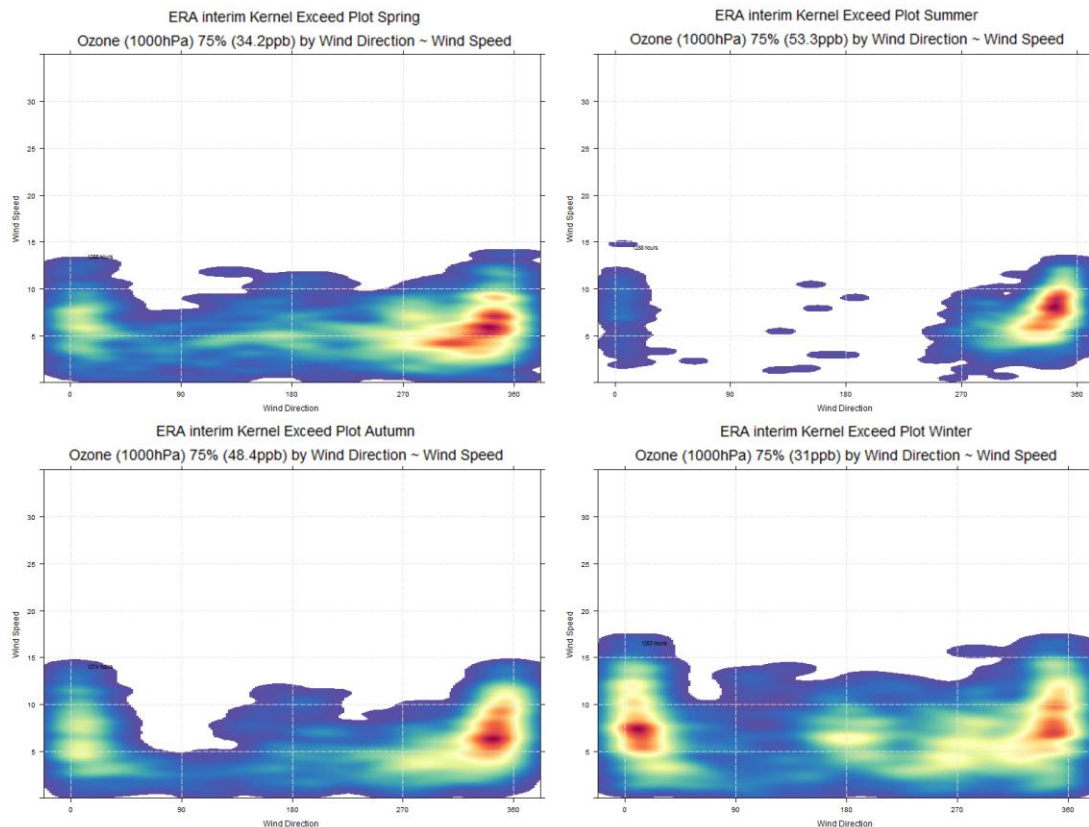
Η εικόνα 33 απεικονίζει παρόμοια διαγράμματα ανά εποχή για τον σταθμό της Φινοκαλίας. Η δυτική συνιστώσα φαίνεται πως επικρατεί και εποχιακά, εκτός από τον Χειμώνα όπου οι Νότιες-Νότιοδυτικές διευθύνσεις αυξάνουν. Τον χειμώνα και

το Φθινόπωρο οι τιμές επεκτείνονται και προς μεγαλύτερες ταχύτητες, ενώ το καλοκαίρι οι περιπτώσεις των ασθενών ανέμων, κάτω από $5\text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, περιορίζονται αισθητά. Άρα το καλοκαίρι δεν αναμένονται υψηλές συγκεντρώσεις όζοντος σε συνδυασμό με ασθενείς ανέμους.



Εικόνα 33. Διάγραμμα Kernel Exceed που εξετάζει το ανώτερο τεταρτημόριο του όζοντος, του σταθμού Φινοκαλιάς, ανά εποχή. Ο οριζόντιος άξονας ορίζει την διεύθυνση του ανέμου ενώ ο κατακόρυφος την ταχύτητα. Ο χρωματισμός στο εσωτερικό του διαγράμματος απεικονίζει την πυκνότητα των περιπτώσεων του όζοντος, που πληρούν τις παραπάνω συνθήκες.

Στην εικόνα 34 φαίνονται τα εποχιακά αποτελέσματα για τα δεδομένα ERA interim. Όπως και στα ετήσια δεδομένα η κύρια διεύθυνση που επικρατεί για όλες τις εποχές είναι η Βόρεια. Την άνοιξη, το καλοκαίρι και το φθινόπωρο φαίνεται πως η Βόρειο-Βορειοδυτική συνιστώσα φαίνεται να υπερέχει ενώ τον χειμώνα ενισχύεται και η Βόρειο-Βόρειοανατολική συνιστώσα. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το καλοκαίρι όπου απουσιάζουν τελείως οι υπόλοιπες διευθύνσεις του ανέμου, λόγω της επικράτησης των ετησίων ανέμων.



Εικόνα 34. Διάγραμμα Kernel Exceed που εξετάζει το ανώτερο τεταρτημόριο του όζοντος, του μοντέλου ERA interim, ανά εποχή. Ο οριζόντιος άξονας ορίζει την διεύθυνση του ανέμου ενώ ο κατακόρυφος την ταχύτητα. Ο χρωματισμός στο εσωτερικό του διαγράμματος απεικονίζει την πυκνότητα των περιπτώσεων του όζοντος, που πληρούν τις παραπάνω συνθήκες.

Φαίνεται πως τα δεδομένα του ERA interim απεικονίζουν κυρίως μια Βόρεια συνιστώσα για όλες τις εποχές του έτους, σε αντίθεση με τα πραγματικά δεδομένα του σταθμού που απεικονίζουν μια πιο μεταβλητή εικόνα όσο αναφορά την διεύθυνση του ανέμου. Το γεγονός αυτό πιθανόν οφείλεται στα τοπικά χαρακτηριστικά του σταθμού, όπως η μορφολογία και το ανάγλυφο, που σίγουρα επηρεάζουν την διεύθυνση του ανέμου. Λόγο της χωρικής διακριτοποίησης του ERA interim, τα παραπάνω μορφολογικά χαρακτηριστικά δεν αναγνωρίζονται. Για παράδειγμα το νησί της Κρήτης εμφανίζεται με ένα μέσο υψόμετρο κάτω από τα 100 μέτρα, ενώ η μεταβλητή Land-Sea Mask του ERA interim, που χρησιμοποιείται για την αναγνώριση θάλασσας-χέρσου, αναγνωρίζει όλη την περιοχή του νησιού ως θάλασσα.

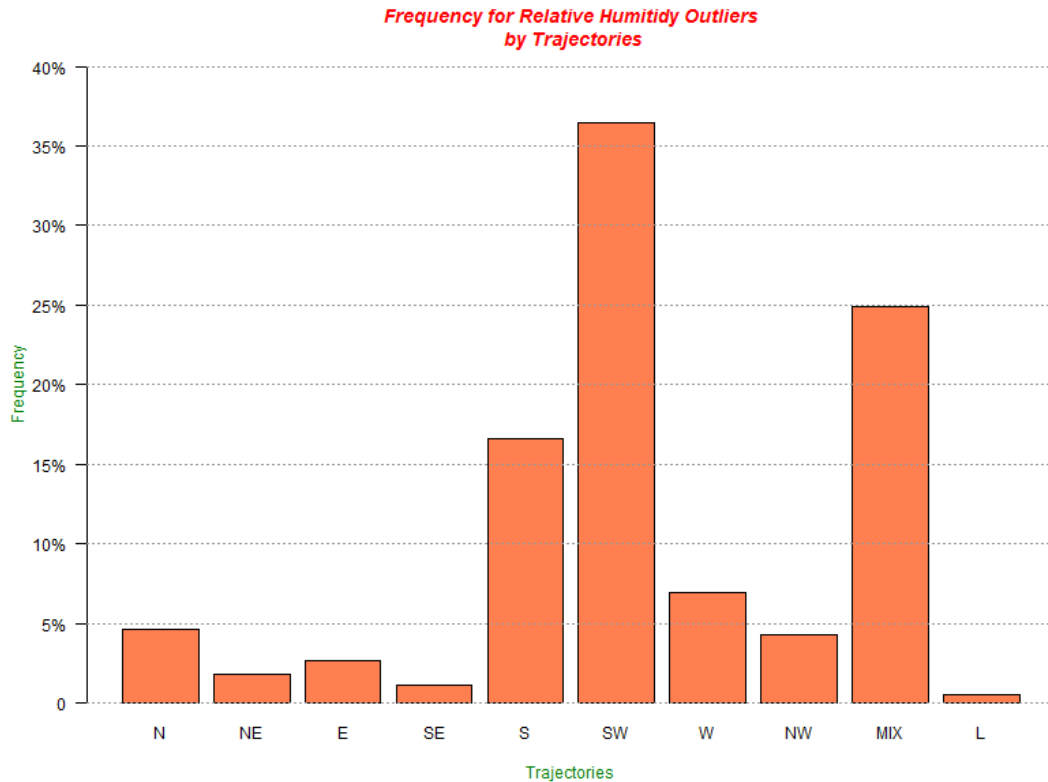
3.4 Μεταβολή από Κατακόρυφη Μεταφορά

3.4.1 Μεθοδολογία 1^η - Σχετική Υγρασία και Οπισθοτροχιές

Όπως έχει ήδη αναφερθεί ορισμένες φορές οι υψηλές συγκεντρώσεις του όζοντος μπορούν να προκύψουν από κάποια ενδεχόμενη εισβολή ξηρού στρατοσφαιρικού αέρα στην τροπόσφαιρα. Αέρας από την Τροπόσφαιρα στην Στρατόσφαιρα ανταλλάσσεται κυρίως στις περιοχές κοντά στον Ισημερινό, ενώ η μεταφορά στρατοσφαιρικού αέρα στην Τροπόσφαιρα συμβαίνει κυρίως στα μέσα γεωγραφικά πλάτη (Jacob, 1999). Η προς τα κάτω μεταφορά στρατοσφαιρικού όζοντος ονομάζεται στρατοσφαιρική-τροποσφαιρική μεταφορά του όζοντος και μπορεί να αποτελέσει σημαντική φυσική πηγή των συγκεντρώσεων του όζοντος στην επιφάνεια, υπό συγκεκριμένες συνθήκες. Ο στρατοσφαιρικός αέρας χαρακτηρίζεται από υψηλές τιμές δυναμικού στροβιλισμού (PV) και όζοντος (O_3) με χαμηλές τιμές υγρασίας (H_2O) (Ganguly, 2012). Γι' αυτό και ο συνδυασμός αυτών των χαρακτηριστικών βοηθούν στον εντοπισμό του μέσα στην Τροπόσφαιρα (Zanis et al., 2003).

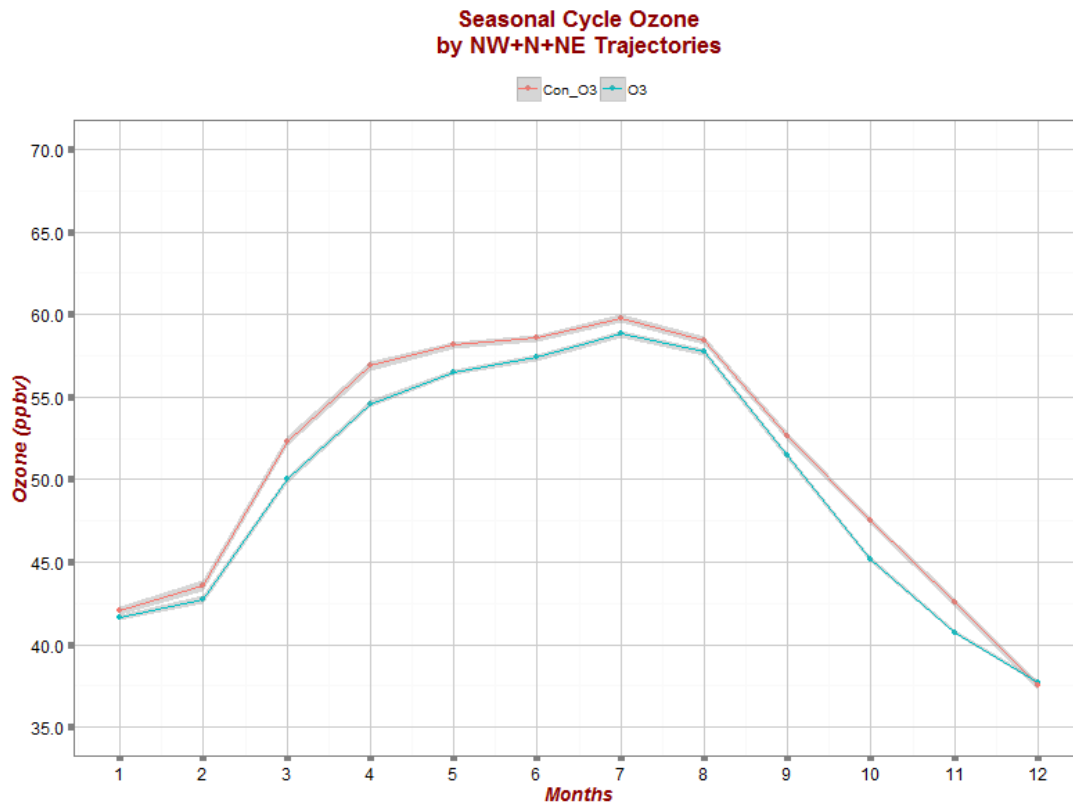
Γεωγραφικά στην περιοχή, οι αέριες μάζες που προέρχονται από τον Νότο είναι ξηρές, καθώς η πλειοψηφία τους βρισκόταν πάνω από την Βόρεια Αφρική και την περιοχή της ερήμου Σαχάρας, υιοθετώντας χαρακτηριστικά χαμηλής υγρασίας. Επομένως οι αέριες μάζες που έρχονται από τον Νότο, τείνουν να είναι πιο ξηρές από αυτές που προέρχονται απ' τον Βορρά. Άρα, στην περίπτωση που ο σταθμός επηρεάζεται από μια αέρια μάζα Βόρειας συνιστώσας και η σχετική υγρασία του σταθμού, την ίδια στιγμή, είναι αρκετά χαμηλή, είναι πολύ πιθανόν να υπάρχει διείσδυση στρατοσφαιρικού αέρα στην τροπόσφαιρα, που επηρεάζει την υγρασία πάνω από την περιοχή εξέτασης. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, συνδυάστηκαν οι οπισθοτροχιές για τον σταθμό της Φινοκαλίας και η σχετική υγρασία, για την δημιουργία ενός συνόλου περιπτώσεων που ενδέχεται να έχουν επηρεαστεί από στρατοσφαιρική εισβολή.

Για να γίνει περισσότερο κατανοητή, η σχέση σχετικής υγρασίας και προέλευσης μιας αέριας μάζας, προβάλλονται οι ελάχιστες ακραίες τιμές (outlier) της σχετικής υγρασίας σε σχέση με την διεύθυνση των οπισθοτροχιών στην εικόνα 35. Φαίνεται πως οι Νότιες συνιστώσας οπισθοτροχιές εμφανίζουν πολύ μεγαλύτερη συχνότητα από αυτές τις Βόρειες, επιβεβαιώνοντας με αυτό τον τρόπο πως έπρεπε να αποκλειστούν οι Νότιες συνιστώσας οπισθοτροχιές για την συγκεκριμένη διαδικασία, καθώς τα αίτια χαμηλής υγρασίας δεν σχετίζονται με ύπαρξη ξηρού στρατοσφαιρικού αέρα στην τροπόσφαιρα.



Εικόνα 35. Ποσοστιαία συχνότητα εμφάνισης των ελάχιστων ακραίων τιμών (outlier) της σχετικής υγρασίας, σε σχέση με τις οπισθοτροχίες, για τον σταθμό Φινοκαλιάς.

Η παρακάτω εικόνα 36 απεικονίζει τον ετήσιο κύκλο του όζοντος επιλέγοντας μόνο τις ημέρες που επικρατούσαν βόρειας συνιστώσας (NW,N,NE) οπισθοτροχίες. Φαίνεται πως το υποσύνολο αυτό δίνει αύξηση του όζοντος για όλους τους μήνες, της τάξης των 1-2ppb κατά μέσο όρο. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις του όζοντος δικαιολογούνται καθώς υπάρχει μεταφορά όζοντος από την ηπειρωτική Ευρώπη. Το υποσύνολο ακολουθεί αρκετά καλά τον πραγματικό ετήσιο κύκλο του όζοντος, ενώ αποκλίνει περισσότερο την Άνοιξη και το Φθινόπωρο. Τα αποτελέσματα ερευνών για σταθμούς υψηλού υψομέτρου της κεντρικής Ευρώπης, με την βοήθεια συστηματικών μετρήσεων για ένα έτος, έδειξαν πως μέγιστη συνεισφορά όζοντος από την Στρατόσφαιρα στην Τροπόσφαιρα αναμένεται την άνοιξη (Zanis et al., 2003).



Εικόνα 36. Ετήσιος κύκλος του όζοντος Φινοκαλιάς για την 14ετή περίοδο εξέτασης (μπλε καμπύλη) και ο ετήσιος κύκλος του όζοντος Φινοκαλιάς μόνο για τις περιπτώσεις ημερών όπου οι αέριες μάζες είχαν Βόρειας συνιστώσας (NW+N+NE) προέλευση (κόκκινη καμπύλη). Η γκρι περιοχή που περιβάλλει τις μηνιαίες χρονοσειρές ορίζουν το επίπεδο εμπιστοσύνης 95%.

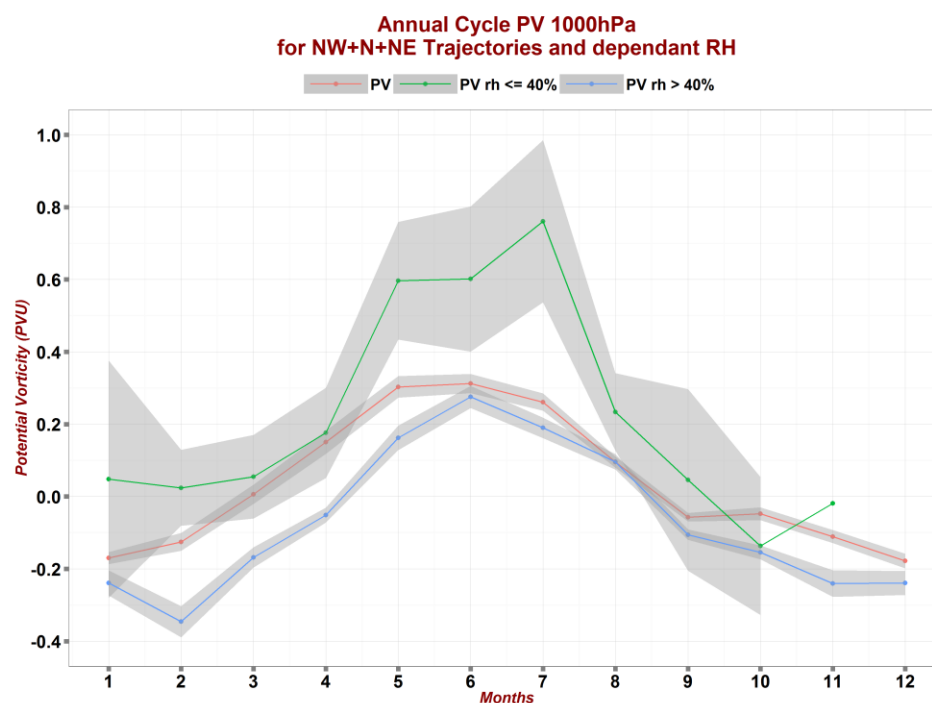
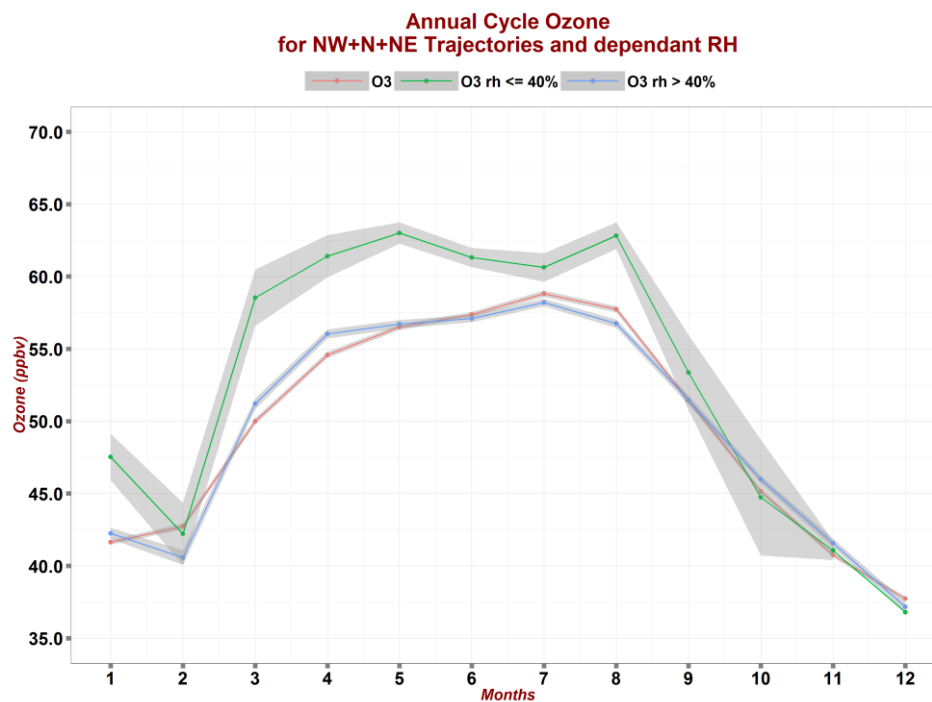
Η αύξηση αυτή εντείνεται όταν εισάγεται σαν κριτήριο και η χαμηλή σχετική υγρασία. Επιλέχθηκε η σχετική υγρασία 40% με σκοπό να διερευνηθεί καλύτερα ο βαθμός της επιρροής των επιφανειακών συγκεντρώσεων του όζοντος λόγω διαταραχών στην ανώτερη Τροπόσφαιρα. Η εικόνα 37 (άνω) απεικονίζει τους ετήσιους κύκλους του όζοντος για το σύνολο των δεδομένων για τις περιπτώσεις των βόρειων οπισθοτροχιών με σχετική υγρασία μικρότερη από 40% και βόρειων οπισθοτροχιών με σχετική υγρασία μεγαλύτερη από 40%. Ενώ στην εικόνα 37 (κάτω) παρουσιάζεται ο δυνητικός στροβιλισμός σε PVU, στο επίπεδο των 1000hPa, ετήσια χωρίς περιορισμούς και με τις αντίστοιχες παραπάνω συνθήκες, από τα δεδομένα του ERA interim.

Στο υποσύνολο που αφορά τις βόρειες οπισθοτροχιές χαμηλής σχετικής υγρασίας, οι συγκεντρώσεις του όζοντος ενισχύονται σχεδόν για όλους τους μήνες, σε σχέση με τις μέσες μηνιαίες τιμές. Πιο συγκεκριμένα εμφανίζεται ένα εκτεταμένο μέγιστο για όλη την περίοδο της Άνοιξης και ένα δευτερεύον μέγιστο το καλοκαίρι, κυρίως τον μήνα Αύγουστο. Ο δυνητικός στροβιλισμός του ERA interim, ακολουθεί τις συγκεντρώσεις του όζοντος, καθώς και αυτός εμφανίζει ιδιαίτερα αυξημένες τιμές

τους μήνες Μάιο, Ιούνιο, Ιούλιο. Βέβαια σε αυτό το σημείο επισημαίνεται πως στα επίπεδα 850hPa και 700hPa, δεν σημειώθηκε ανάλογη αύξηση του δυνητικού στροβιλισμού κάτω από τις συγκεκριμένες συνθήκες. Επίσης κοντά στην επιφάνεια ο δυνητικός στροβιλισμός δεν αποτελεί ισχυρό κριτήριο αναγνώρισης πιθανής στρατοσφαιρικής εισβολής, καθώς παράγεται από διαδικασίες τριβής και διαβατικής θέρμανσης, γι' αυτό και τα συγκεκριμένα αποτελέσματα πρέπει να χρησιμοποιούνται με κάθε επιφύλαξη.

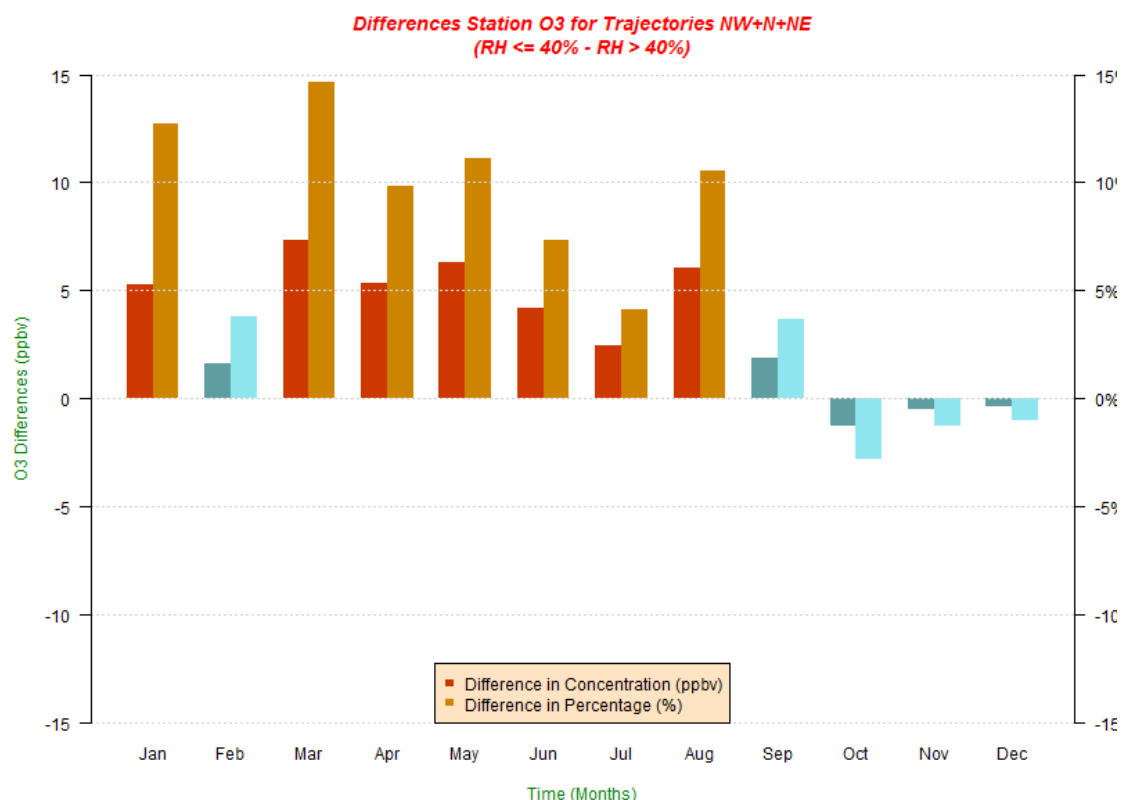
Παρολαυτά ο συνδυασμός του δυνητικού στροβιλισμού, της χαμηλής σχετικής υγρασίας και των περιπτώσεων όπου η προέλευση της αέρια μάζας είναι Βόρεια, αποδεικνύουν πως ενδέχεται να υπάρχει μια ενίσχυση στις επιφανειακές συγκεντρώσεις του όζοντος, κατά την θερινή κυρίως περίοδο, λόγω κατακόρυφης μεταφοράς όζοντος από την Στρατόσφαιρα και την ανώτερή Τροπόσφαιρα, σε μεγάλες κλίμακες χρόνου.

Για να διαπιστωθεί αν οι διαφορές όζοντος για τις περιπτώσεις Βόρειων οπισθοτροχιών μεταξύ χαμηλής και υψηλής υγρασίας, , είναι στατιστικά σημαντικές εφαρμόστηκε ο έλεγχος t-test ανά μήνα. Για να εφαρμοστεί η μέθοδος αυτή απαιτείται τα δύο υποσύνολα να ακολουθούν κανονική κατανομή και να είναι ανεξάρτητα μεταξύ τους (Luis Torgo, 2010). Τα δύο υποσύνολα υπό συνθήκες είναι ανεξάρτητα μεταξύ τους, δηλαδή η εμφάνιση μιας τιμής στο 1^ο υποσύνολο δεν επηρεάζει την πιθανότητα εμφάνισης στο 2^ο σύνολο. Μετά την εφαρμογή του t-test ελέγχεται η παράμετρος p.value, αν η τιμή της ξεπερνά το 0.05 τότε η διαφορές είναι μη στατιστικά σημαντικές. Αντίθετα αν είναι μικρότερη από αυτή την τιμή οι διαφορές είναι στατιστικά σημαντικές.



Εικόνα 37. Στο πάνω διάγραμμα Ετήσιος κύκλος του όζοντος Φινοκαλιάς για την 14ετή περίοδο εξέτασης (ερυθρή καμπύλη), ο ετήσιος κύκλος του όζοντος Φινοκαλιάς μόνο για τις περιπτώσεις ημερών, όπου οι αέριες μάζες είχαν Βόρειας συνιστώσας (NW+N+NE) προέλευση και σχετική υγρασία μικρότερη από 40% (πράσινη καμπύλη) και μεγαλύτερη από 40% (κυανή καμπύλη). Αντίστοιχα στο κάτω διάγραμμα απεικονίζεται ο ετήσιος δυνητικός στροβιλισμός σε PVU, μηνιαία και με τις αντίστοιχες προϋποθέσεις. Η γκρι περιοχή που περιβάλλει τις μηνιαίες χρονοσειρές ορίζουν το επίπεδο εμπιστοσύνης 95%.

Οι διαφορές για τις περιπτώσεις Βόρειας οπισθοτροχιάς, με σχετική υγρασία μικρότερη από 40% σε σχέση με αυτές που εμφανίζουν σχετική υγρασία μεγαλύτερη από 40% φαίνονται στην εικόνα 38. Με ερυθρά χρώματα απεικονίζονται όσες διαφορές εμφάνισαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p.value < 0.05$) σύμφωνα με το t-test, ενώ με κυανά όσες διαφορές ήταν μη στατιστικά σημαντικές ($p.value > 0.05$). Φαίνεται πως κυρίως η Άνοιξη και το Καλοκαίρι είναι οι εποχές που εμφανίζουν πιο αξιόλογες διαφορές. Πιο συγκεκριμένα τους μήνες Ιανουάριο, Μάρτιο, Μάιο, Αύγουστο η αύξηση του όζοντος ξεπερνά το 10%. Ενώ για τους μισούς μήνες του έτους εμφανίζεται αύξηση μεγαλύτερη από 5%. Σύμφωνα με τα παραπάνω, κυρίως την Άνοιξη, μέρος των αυξημένων συγκεντρώσεων κοντά στην επιφάνεια, κάτω από τις συγκεκριμένες συνθήκες, οφείλεται σε όζον που προήλθε από την Στρατόσφαιρα και την ανώτερη Τροπόσφαιρα.



Εικόνα 38. Μηνιαίες διαφορές, μεταξύ των ημερών όπου οι αέριες μάζες είχαν Βόρειας συνιστώσας (NW+N+NE) προέλευση και σχετική υγρασία μικρότερη από 40% σε σχέση με τις ημέρες όπου οι οπισθοτροχίες ήταν Βόρειας συνιστώσας (NW+N+NE) και σχετική υγρασία μεγαλύτερη από 40%. Οι σκουρόχρωμες μπάρες απεικονίζουν την πραγματική διαφορά σε ppb, ενώ οι ανοιχτόχρωμες την ποσοστιαία διαφορά, σύμφωνα με την μέση τιμή του κάθε μήνα. Τα ερυθρά χρώματα δηλώνουν όσους μήνες εμφάνισαν στατιστικά σημαντικές διαφορές, ενώ τα κυανά μη στατιστικά σημαντικές διαφορές, σύμφωνα με το t-test.

Παρόμοια επεξεργασία ακολουθήθηκε χρησιμοποιώντας την διεύθυνση του ανέμου του σταθμού της Φινοκαλίας αντί των οπισθοτροχιών. Βέβαια τα αποτελέσματα δεν ήταν τόσο ξεκάθαρα καθώς η μεταβλητότητα της διεύθυνσης του ανέμου κατά την διάρκεια της ημέρας είναι πολύ μεγάλη ενώ η γειτονική τοπογραφία μπορεί να επηρεάζει τις μετρήσεις. Οι παραπάνω λόγοι κάνουν την διεύθυνση του ανέμου λιγότερο έγκυρο δείκτη προέλευσης αέριας μάζας από τις οπισθοτροχιές.

3.4.2 Μεθοδολογία 2^η - Δυνητικός Στροβιλισμός

Το οριακό στρώμα που χωρίζει την Τροπόσφαιρα από την υπερκείμενη Στρατόσφαιρα ονομάζεται Τροπόπαυση. Ιδιαίτερο χαρακτηριστικό της είναι πως η θερμοκρασία μέσα σε αυτή παραμένει σταθερή, γεγονός που την κάνει ένα πολύ ευσταθές στρώμα της ατμόσφαιρας. Ο εντοπισμός της γίνεται συνήθως με την βοήθεια ραδιοβολίσεων (Ι. Μακρογιάννης & Σ. Σαχσαμανόγλου, 2004). Βέβαια η Τροπόπαυση δεν αποτελεί μια συνεχής επιφάνεια και το ύψος της μεταβάλλεται ανάλογα με το γεωγραφικό πλάτος αλλά και τις μετεωρολογικές συνθήκες που επικρατούν κάποια συγκεκριμένη χρονική στιγμή σε ένα τόπο.

Για την μελέτη μιας στρατοσφαιρικής εισβολής ή για την ανίχνευση του ύψους της Τροπόπαυσης πολλές φορές χρησιμοποιείται η δυναμική Τροπόπαυση. Χαρακτηριστικό μέγεθος για τον εντοπισμό της δυναμικής Τροπόπαυσης είναι ο δυνητικός στροβιλισμός (PV). Ο δυνητικός στροβιλισμός, σε ισημερινικές επιφάνειες, ορίζεται από τον τύπο του Ertel:

$$PV = -g \cdot \zeta_{\theta}^{\alpha} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial P}$$

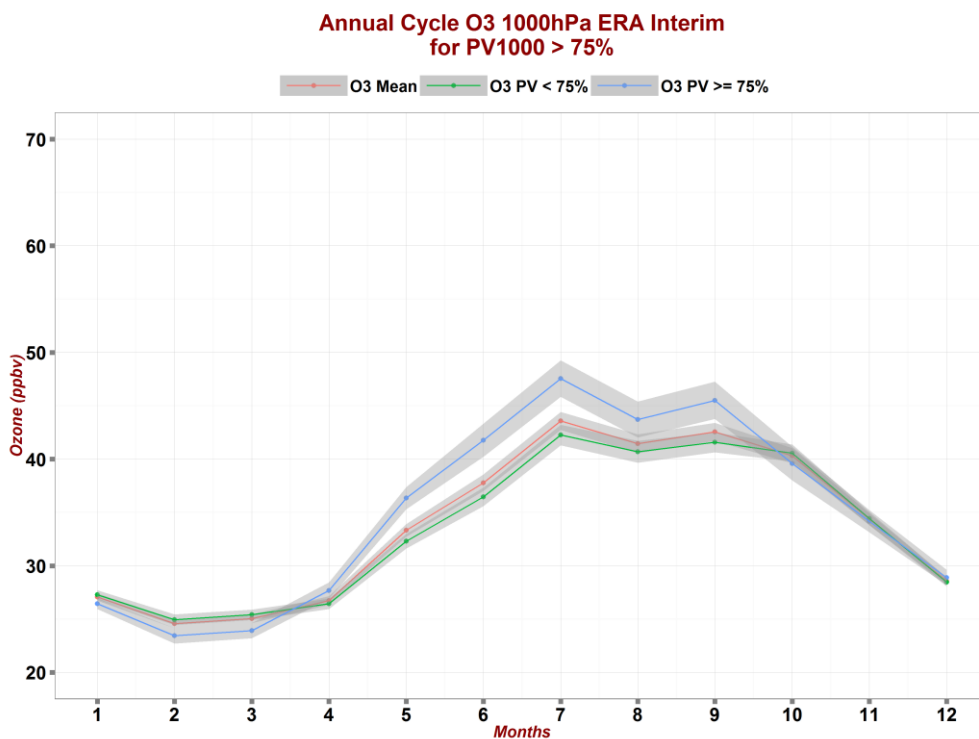
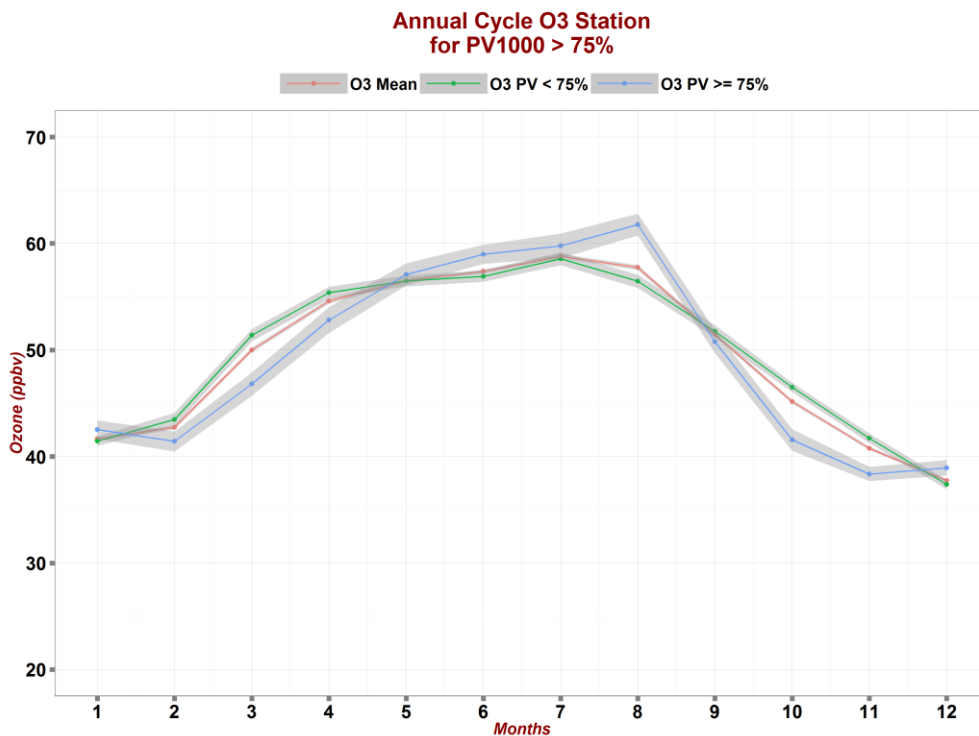
Όπου g η επιτάχυνση της βαρύτητας, ζ_{θ}^{α} ο απόλυτος στροβιλισμός και $\frac{\partial \theta}{\partial P}$ η κατακόρυφη βαθμίδα μεταβολής της δυναμικής θερμοκρασίας. Εξετάζοντας κλιματικά την κατανομή της δυναμικής θερμοκρασίας, η οποία αποτελεί μέτρο ευστάθειας της ατμόσφαιρας (Ακριτίδης, 2008), φαίνεται πως αυξάνεται με κανονικό ρυθμό μέχρι το όριο της Τροπόπαυσης και με πολύ έντονο ρυθμό μέσα σε αυτή. Αντίστοιχα ο δυνητικός στροβιλισμός, που εξαρτάται από την κατακόρυφη βαθμίδα της δυναμικής θερμοκρασίας, σημειώνει χαμηλές τιμές μέσα στην Τροπόσφαιρα και υψηλές τιμές καθώς το ύψος αυξάνει. Επίσης ο δυναμικός στροβιλισμός στην μέση κατάσταση της ατμόσφαιρας αυξάνεται με το γεωγραφικό πλάτος (Hoskins et al., 1985), οριοθετώντας με μεγάλη ακρίβεια την κατά γεωγραφικού πλάτους κατανομή της Τροπόπαυσης.

Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Μετεωρολογίας (WMO), τιμές που ξεπερνούν 1.6PVU μέσα στην τροπόσφαιρα υποδεικνύουν την παρουσία στρατοσφαιρικού αέρα (Ganguly, 2012). Από κλιματολογικής άποψης ο δυνητικός στροβιλισμός αυξάνει με το ύψος, έχει χαμηλές τιμές κοντά στην επιφάνεια και την Τροπόσφαιρα ενώ πολύ υψηλότερες στην Στρατόσφαιρα. Η δυναμική τροπόπαυση ορίζεται στις επιφάνειες που έχουν τιμή 1.5PVU ή 2PVU (Πυθαρούλης, 2010). Σε ένα επεισόδιο διείσδυσης στρατοσφαιρικού αέρα στην Τροπόσφαιρα, ο δυνητικός στροβιλισμός αναμένεται να αυξηθεί, καθώς η Δυναμική Τροπόπαυση κατεβαίνει πιο χαμηλά. Βέβαια σε μια στρατοσφαιρική εισβολή η περιοχή όπου σημειώνεται η αναδίπλωση της ατμόσφαιρας και το σημείο της διείσδυσης του στρατοσφαιρικού αέρα, δεν είναι απαραίτητο να συμπίπτουν.

Συνδυάζοντας τα δεδομένα ERA interim με αυτά του σταθμού ακολουθήθηκε μια δεύτερη μεθοδολογία για να βρεθεί πόσο και αν επηρεάζονται οι συγκεντρώσεις του όζοντος από μια στρατοσφαιρική εισβολή. Χρησιμοποιήθηκε ο δυνητικός στροβιλισμός από το επίπεδο των 1000hPa για την δημιουργία δύο συνόλων που επεξεργαστήκαν σε μηνιαία βάση.

Η εικόνα 39 απεικονίζει τον ετήσιο κύκλο των συγκεντρώσεων του όζοντος, του σταθμού της Φινοκαλιάς (άνω) και των συγκεντρώσεων του όζοντος, από τα δεδομένα ERA interim, για το επίπεδο των 1000hPa (κάτω). Στο πρώτο διάγραμμα οι μηνιαίες τιμές (ερυθρή καμπύλη) προέκυψαν από τις ωριαίες τιμές κάθε μήνα για όλη την περίοδο εξέτασης, οι δύο άλλοι ετήσιοι κύκλοι αποτελούν υποσύνολα του αρχικού δείγματος, καθώς επιλέχτηκαν μόνο οι περιπτώσεις που ξεπερνούσαν την τιμή του 75^{ου} εκατοστημορίου του δυναμικού στροβιλισμού για κάθε μήνα (κυανή καμπύλη) και οι περιπτώσεις που δε ξεπερνούσαν την συγκεκριμένη τιμή (πράσινη καμπύλη). Ουσιαστικά ο ετήσιος κύκλος της κυανής καμπύλης περιέχει όλες τις περιπτώσεις που ο δυνητικός στροβιλισμός είχε υψηλή τιμή και ήταν αρκετά πιθανό να υπάρχει επιρροή στις συγκεντρώσεις του όζοντος από ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας. Αντίστοιχα στο δεύτερο διάγραμμα απεικονίζονται οι αντίστοιχοι ετήσιοι κύκλοι για τα δεδομένα του όζοντος, του μοντέλου ERA interim στο επίπεδο των 1000hPa.

Συγκρίνοντας τα δύο διαγράμματα φαίνεται μια αισθητή αύξηση των συγκεντρώσεων του όζοντος του σταθμού, κυρίως την καλοκαιρινή περίοδο, ενώ αντίστοιχη αύξηση εμφανίζεται και στις συγκεντρώσεις του όζοντος από ERA Interim την Άνοιξη-Καλοκαίρι. Φαίνεται επίσης η υποεκτίμηση των συγκεντρώσεων του όζοντος από το μοντέλο ERA interim σε όλη την διάρκεια του έτους.

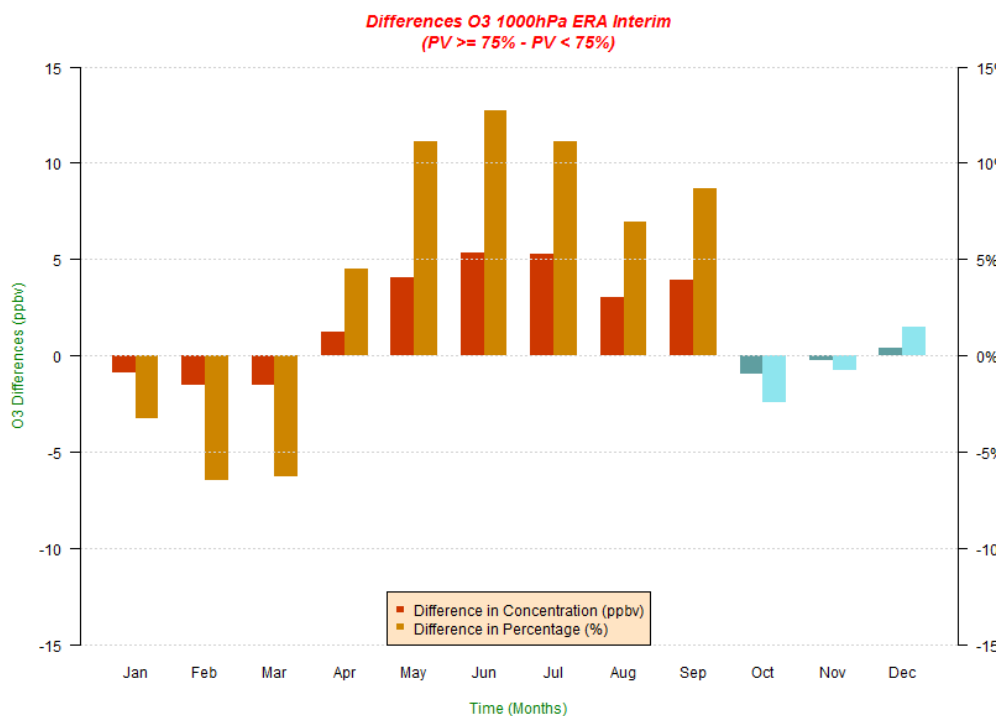
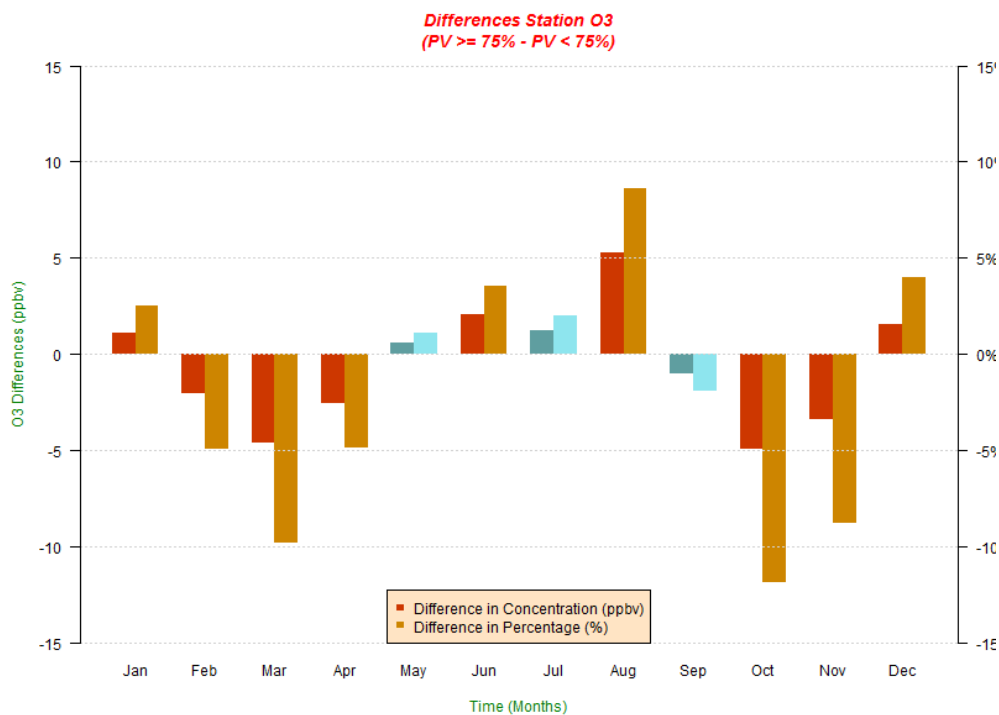


Εικόνα 39. Στο πάνω διάγραμμα απεικονίζεται ο ετήσιος κύκλος του όζοντος Φινοκαλιάς για την 14ετή περίοδο εξέτασης (ερυθρή καμπύλη), ο ετήσιος κύκλος του όζοντος Φινοκαλιάς μόνο για τις περιπτώσεις όπου η τιμή του δυνητικού στροβιλισμού, του ERA Interim, στο επίπεδο των 1000hPa, ανήκει στο ανώτερο τεταρτημόριο (κυανή καμπύλη) και για τις περιπτώσεις όπου δεν ανήκει (πράσινη καμπύλη). Αντίστοιχα στο κάτω διάγραμμα απεικονίζονται οι αντίστοιχοι ετήσιοι κύκλοι με τις ανάλογες προϋποθέσεις. Η γκρι περιοχή που περιβάλλει τις μηνιαίες χρονοσειρές ορίζουν το επίπεδο εμπιστοσύνης 95%.

Μια πιο ποσοτικοποιημένη απεικόνιση της διαφοράς των συγκεντρώσεων του όζοντος φαίνεται στην εικόνα 40. Στο πρώτο διάγραμμα (κάτω) εμφανίζονται οι διαφορές για το όζον του σταθμού, μεταξύ των περιπτώσεων υψηλού και χαμηλού δυνητικού στροβιλισμού. Υπάρχει αξιόλογη αύξηση τους μήνες Αύγουστο, που ξεπερνά το 5%, και Ιούνιο, που είναι στατιστικά σημαντικές. Τους υπόλοιπους μήνες δεν εμφανίζεται παρόμοια αύξηση. Αντίθετα στο δεύτερο διάγραμμα (κάτω) φαίνονται οι διαφορές του όζοντος ERA interim για το επίπεδο 1000hPa, μεταξύ υψηλού και χαμηλού δυνητικού στροβιλισμού. Η Άνοιξη και κυρίως το Καλοκαίρι εμφανίζουν τις μεγαλύτερες θετικές διαφορές, οι οποίες είναι στατιστικά σημαντικές σύμφωνα με το t-test. Οι μήνες Ιούνιος και Ιούλιος φαίνεται να επηρεάζονται περισσότερο δίνοντας αύξηση πάνω από 5ppbv. Περίπου οι μισοί μήνες του έτους εμφανίζουν αύξηση πάνω από 5%.

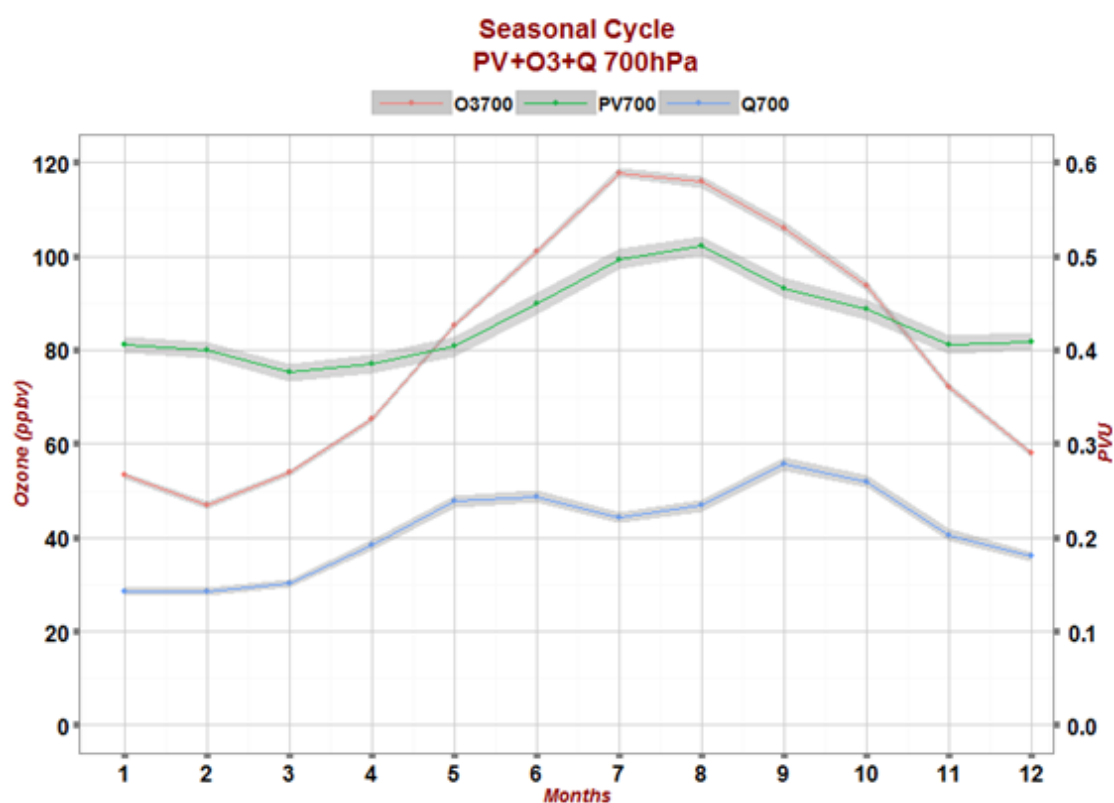
Άλλες έρευνες αποδεικνύουν τις καθοδικές κινήσεις που επικρατούν στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου κατά την καλοκαιρινή περίοδο, κυρίως Ιούλιο και Αύγουστο, όπου έχουμε και την εμφάνιση των Ετησίων (Tyrlis et al., 2012). Η στρατοσφαιρική αέρια μάζα φτάνει μέχρι και την βάση της ελεύθερης Τροπόσφαιρας όμως είναι αβέβαιο αν την ξεπερνά και εισέρχεται στο οριακό στρώμα. Κατά πάσα πιθανότητα το μέγιστο που εμφανίζεται κατά την καλοκαιρινή περίοδο, στα επιφανειακά δεδομένα όζοντος, του σταθμού της Φινοκαλιάς, αλλά και του ERA interim στα 1000hPa, οφείλεται κατά 5-10% από την καταβύθιση της ατμόσφαιρας, από τα υψηλότερα προς τα κατώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας, στην περιοχή της Ανατολικής Μεσόγειου.

Όπως αποδείχτηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο το όζον του σταθμού με αυτό του ERA interim δεν παρουσιάζουν υψηλή συσχέτιση και εκεί οφείλεται και η διαφορά των αποτελεσμάτων που προκύπτουν.



Εικόνα 40. Στο πάνω διάγραμμα απεικονίζονται οι μηνιαίες διαφορές, μεταξύ του όζοντος Φινοκαλιάς μόνο για τις περιπτώσεις όπου η τιμή του δυνητικού στροβιλισμού, του ERA Interim, για το επίπεδο των 1000hPa, ανήκει στο ανώτερο τεταρτημόριο μείον τις περιπτώσεις που δεν ανήκει στο ανώτερο τεταρτημόριο. Αντίστοιχα στο κάτω διάγραμμα απεικονίζονται οι αντίστοιχες διαφορές, που αφορούν το όζον του ERA interim, για το επίπεδο των 1000hPa. Οι σκουρόχρωμες μπάρες απεικονίζουν την πραγματική διαφορά σε ppb, ενώ οι ανοιχτόχρωμες ποσοστιαία, σύμφωνα με την μέση τιμή του κάθε μήνα. Τα ερυθρά χρώματα δηλώνουν όσους μήνες εμφάνισαν στατιστικά σημαντικές διαφορές, ενώ τα κυανά μη στατιστικά σημαντικές διαφορές, σύμφωνα με το t-test.

Τέλος εξετάστηκε ο ετήσιος κύκλος του δυναμικού στροβιλισμού, του όζοντος, και της απόλυτης υγρασίας στο επίπεδο των 700hPa από τα re-analysis δεδομένα του ERA-interim. Τους μήνες Ιούλιο και Αύγουστο εμφανίζεται πτώση της απόλυτης υγρασίας και αύξηση του δυναμικού στροβιλισμού, με αντίστοιχη αύξηση του όζοντος στο συγκεκριμένο επίπεδο. Τα χαρακτηριστικά αυτά σχετίζονται με την καταβύθιση της ατμόσφαιρας πάνω από την Ανατολική Μεσόγειο την περίοδο αυτή (Tyrlis et al., 2012), που επιβεβαιώνει την ενίσχυση των τροποσφαιρικών συγκεντρώσεων του όζοντος από ψηλότερα στρώματα της ατμόσφαιρας.



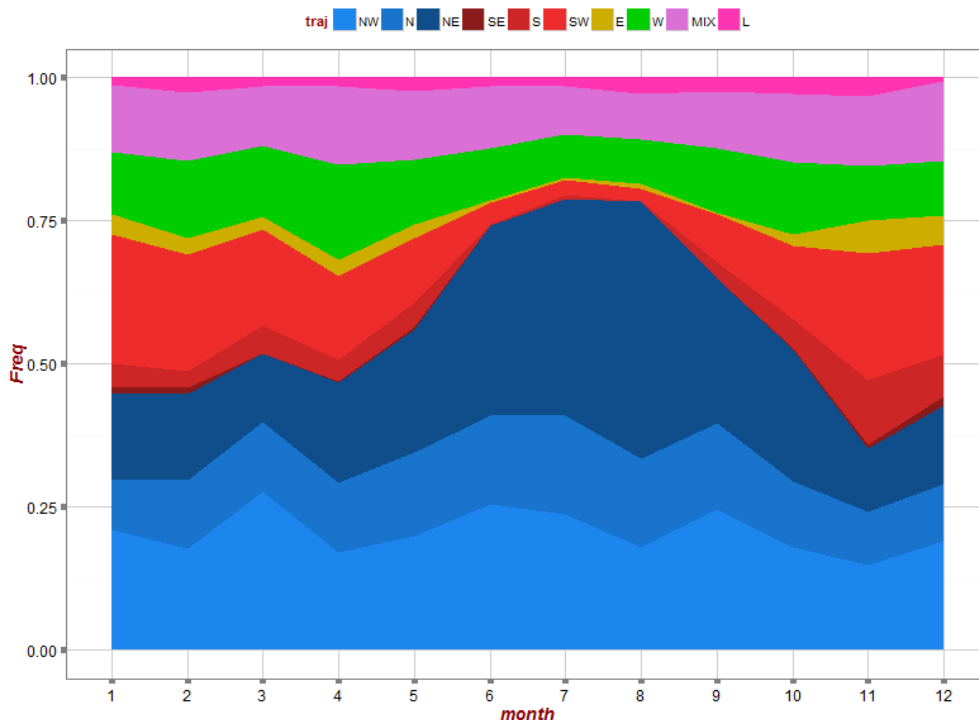
Εικόνα 41. Ετήσιος κύκλος του δυναμικού στροβιλισμού (PV), του όζοντος (O_3), και της απόλυτης υγρασίας (Q) στο επίπεδο των 700hPa από τα re-analysis δεδομένα του ERA-interim. Στους κατακόρυφες άξονες απεικονίζονται η συγκέντρωση του όζοντος (αριστερά), και ο δυναμικός στροβιλισμός σε PVU (δεξιά).

3.5 Μεταβολή Όζοντος από Οριζόντια Μεταφορά

Οι υψηλές συγκεντρώσεις ρύπων συχνά συσχετίζονται με αστικά κέντρα και περιοχές έντονης βιομηχανικής δραστηριότητας. Κατά την διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών η περιοχή της Μεσογείου ακολούθησε την γενικότερη αυξητική τάση που επικρατεί στον πλανήτη, αστικοποίησης, έντονης χρήσης των αυτοκινήτων και βιομηχανοποίησης. Αυτό είχε ως αντίκτυπο την αύξηση των εκπομπών διάφορων ρύπων στην ατμόσφαιρα (Kanakidou et al., 2011). Γι' αυτό και οι υψηλές συγκεντρώσεις ρύπων συχνά συσχετίζονται με αστικά κέντρα και περιοχές έντονης βιομηχανικής δραστηριότητας. Βέβαια αυτό δεν συμβαίνει πάντα καθώς οι ατμοσφαιρικοί ρύποι μεταφέρονται προς την διεύθυνση του ανέμου χωρίς να επηρεάζονται από πολιτικά ή εθνικά σύνορα (Ζάνης, 2010). Γι' αυτό το λόγο μικρές συγκεντρώσεις ρύπων συναντούνται σε όλο τον κόσμο.

Η παράμετρος που εξηγεί καλύτερα την προέλευση μιας αέριας μάζας είναι οι οπισθοτροχιές. Η εικόνα 42 απεικονίζει την συχνότητα εμφάνισης κάθε κατηγορίας οπισθοτροχιάς για τον σταθμό της Φινοκαλιάς. Το διάγραμμα προέκυψε χρησιμοποιώντας τις διαθέσιμες ημερήσιες διεύθυνσης των οπισθοτροχιών για την 14έτη περίοδο μελέτης. Είναι εμφανές πως κατά την διάρκεια της καλοκαιρινής περιόδου η συχνότητα των Βορειοανατολικών οπισθοτροχιών αυξάνει σημαντικά λόγω της παρουσία των Ετησίων ανέμων, ενώ οι Νότιοι, Δυτικοί και Ανατολικοί άνεμοι ελαττώνονται την ίδια περίοδο. Οι τοπικές αέριες μάζες ή οι περιπτώσεις που είχαμε μια αέρια μάζα μικτής προέλευσης φαίνεται να παραμένουν σταθερές χωρίς να μεταβάλλονται σημαντικά κατά την διάρκεια του έτους.

Τονίζεται σε αυτό το σημείο πως η διεύθυνση προέλευσης μιας αέριας μάζας (οπισθοτροχιά) δεν συμπίπτει πάντα με την διεύθυνση πνοής του ανέμου. Έτσι ενώ στην Κρήτη οι Ετησίες πνέουν με Βορειοδυτική κατεύθυνση, στις οπισθοτροχιές αυξάνει η συχνότητα εμφάνισης της Βορειοανατολικής συνιστώσας κατά την θερινή περίοδο. Αυτό σημαίνει πως οι αέριες μάζες που φτάνουν στην περιοχή της Κρήτης έχουν προέλευση από την Βορειοανατολική Ευρώπη όπως φαίνεται στην εικόνα 13. Το σύνολο των Βόρειων συνιστωσών καταλαμβάνουν το 50% της κατανομής. Οι Νότιες, Δυτικές και Μικτές περιπτώσεις καλύπτουν το υπόλοιπο 50% ενώ η περιπτώσεις Τοπικών αερίων μαζών ή Ανατολικής προέλευσης είναι ελάχιστες.



Εικόνα 42. Συχνότητα εμφάνισης της διεύθυνσης των οπισθοτροχιών, ανά μήνα.

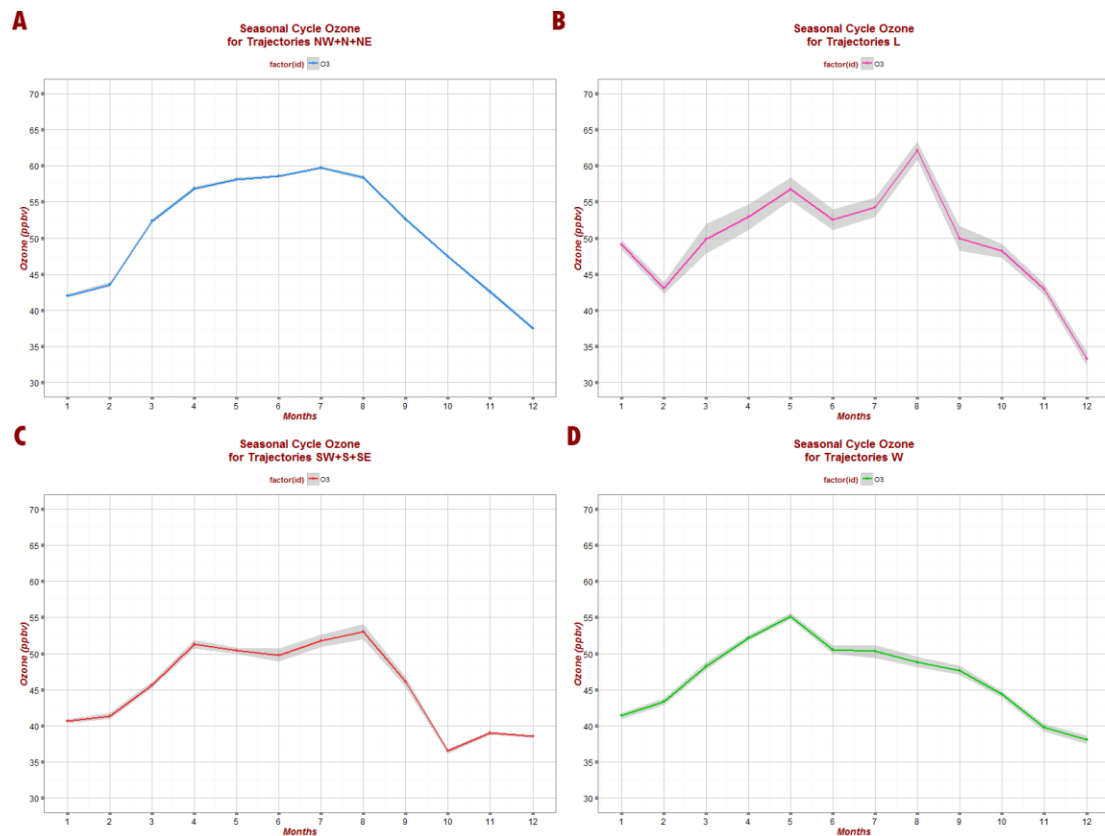
Στην συνέχεια έγινε ο υπολογισμός του ετήσιου κύκλου του όζοντος, για κάθε διεύθυνση οπισθοτροχιάς ξεχωριστά. Οι διευθύνσεις που έχουν Βόρεια (NW,N,NE) και Νότια (SW,S,SE) συνιστώσα ομαδοποιήθηκαν. Για να διαπιστωθεί αν το όζον αυξήθηκε λόγω οριζόντιας μεταφοράς, από κάποια συγκεκριμένη διεύθυνση, πρέπει να εξεταστούν κυρίως οι περιπτώσεις που είχαν αξιόλογη συχνότητα εμφάνισης για όλη την διάρκεια του έτους και συγκεκριμένη διεύθυνση προέλευσης. Για αυτό και η σύγκριση των Βόρειων, Νότιων και Δυτικών οπισθοτροχιών είναι σημαντική.

Στην εικόνα 43Α φαίνεται ο ετήσιος κύκλος του όζοντος για όλες τις αέριες μάζες που προέρχονται από τον Βορρά. Πιο αναλυτικά η Βόρεια συνιστώσας οπισθοτροχιές ήταν αυτές που αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος των δεδομένων, γι' αυτό και ο ετήσιος κύκλος που ακολουθεί το όζον τείνει προς τον πραγματικό ετήσιο κύκλο, που προκύπτει από το σύνολο των δεδομένων. Όμως ο κύκλος αυτή την φορά έχει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις όζοντος για όλους τους μήνες, κατά 1ppb με 2ppb.

Οι ετήσιοι κύκλοι για αέριες μάζες που προήλθαν από τον Νότο ή την Δύση, φαίνονται στις εικόνες 43C και 43D αντίστοιχα. Παρατηρείται πως οι συγκεντρώσεις του όζοντος είναι πολύ χαμηλότερες σε σχέση με την προηγούμενη κατηγορία. Η

μείωση αυτή παρατηρείται την Άνοιξη και κυρίως το Καλοκαίρι όπου μειώνεται αισθητά και η συχνότητα εμφάνισης των δύο αυτών κατευθύνσεων. Από τα παραπάνω προκύπτει πως σίγουρα ένα μέρος των συγκεντρώσεων του όζοντος, που παρατηρούνται στις Βόρειας συνιστώσας οπισθοτροχιές, προέρχεται με οριζόντια μεταφορά από την ηπειρωτική Ευρώπη, καθώς οι άλλες δύο κύριες διευθύνσεις εμφανίζουν χαμηλότερες συγκεντρώσεις στην διάρκεια του έτους.

Επίσης ιδιαίτερο ενδιαφέρον, αν και ο αριθμός τους είναι περιορισμένος, παρουσιάζει ο ετήσιος κύκλος όζοντος που προκύπτει από τις περιπτώσεις τοπικής αέριας μάζας, στην εικόνα 43B. Κατά την θερινή περίοδο η περιοχή επηρεάζεται στην πλειονότητα των ημερών από το σύστημα χαμηλών πιέσεων του Πακιστάν. Ένα μικρό ποσοστό ημερών την θερινή περίοδο δεν επηρεάζεται από το παραπάνω σύστημα άλλα από στάσιμες αέριες μάζες πάνω από την περιοχή. Εξετάζοντας αποκλειστικά μόνο αυτές τις περιπτώσεις ξεχωρίζουν δύο μεμονωμένα μέγιστα τους μήνες Αύγουστο και Μάιο. Από μετεωρολογικής άποψης μια τοπική αέρια μάζα, υποδηλώνει την ύπαρξη κάποιου εκτεταμένου αντικυκλώνα πάνω από μια περιοχή, που δημιουργεί συνθήκες άπνοιας, με μηδενική ανάμιξη των αέριων μαζών, αίθριο καιρό και υψηλή ηλιοφάνεια. Συνθήκες που όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο είναι ιδανικές για την φωτοχημική παραγωγή του όζοντος ειδικά την καλοκαιρινή περίοδο. Επίσης σε αντικυκλωνικές συνθήκες, επικρατούν καθοδικές κινήσεις, που υποβοηθούν την καθίζηση του ατμοσφαιρικού αέρα από τα υψηλότερα στρώματα της Τροπόσφαιρας, που είναι πλουσιότερα σε όζον.



Εικόνα 43. Ετήσιος κύκλος του όζοντος Φινοκαλιάς για τις περιπτώσεις Βόρειας συνιστώσας οπισθοτροχιών (A), Τοπικής αέριας μάζας (B), Νότιας συνιστώσας οπισθοτροχιών (C) και Δυτικών οπισθοτροχιών (D).

3.6 Τάση του Όζοντος επιφανείας

Οι συγκεντρώσεις του όζοντος και η μεταβλητότητα αυτών, όπως έχει ήδη αναφερθεί, επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες. Η οριζόντια και η κατακόρυφη μεταφορά του σε μια περιοχή σχετίζεται καθαρά με μετεωρολογικές παραμέτρους, όπως η ταχύτητα και η διεύθυνση του ανέμου στο οριζόντιο και κατακόρυφο επίπεδο. Σε αυτή την περίπτωση ο σχηματισμός του όζοντος έχει συμβεί σε κάποιο άλλο σημείο της ατμόσφαιρας και μεταφέρεται στην περιοχή εξέτασης με την κίνηση των αέριων μαζών μέσα σε αυτή. Σε αυτό το σημείο είναι σημαντικό να τονιστεί, πως το όζον συμμετέχει σε όλες τις χωρικές κλίμακες μεταφοράς ρύπων, από τοπική έως ημισφαιρική και παγκόσμια κλίμακα. (Ζάνης, 2008)

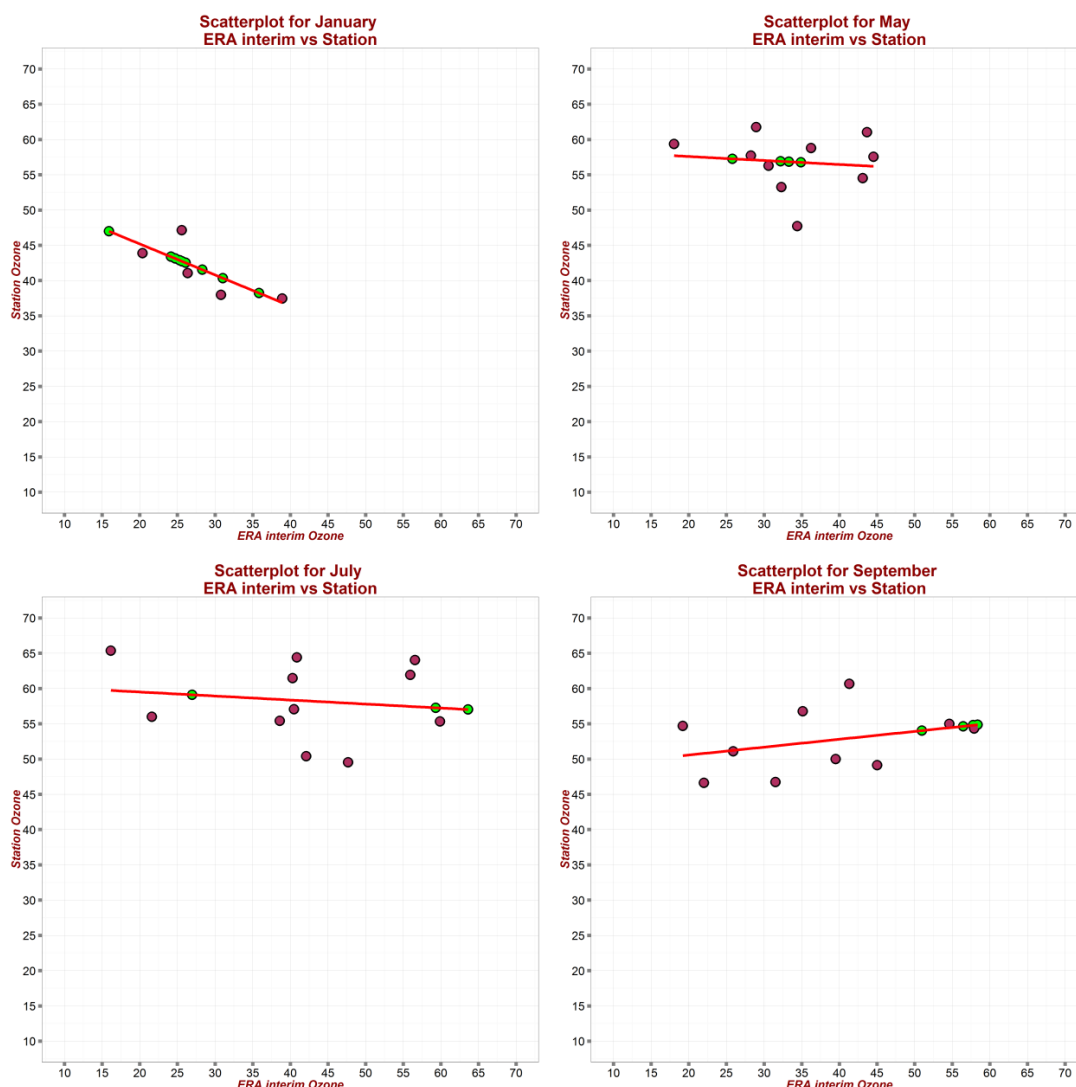
Η φωτοχημική παραγωγή του τροποσφαιρικού όζοντος από την άλλη είναι μια πιο περίπλοκη διαδικασία, που απαιτεί την συνυπάρξη συγκεκριμένων ατμοσφαιρικών συνθηκών και πρόδρομων ενώσεων του όζοντος. Το τροποσφαιρικό όζον παράγεται φωτοχημικά στην ατμόσφαιρα όταν πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC) οξειδώνονται και αντιδρούν με οξείδια του αζώτου (NO, NO_2) κάτω από συνθήκες υψηλής ηλιακής ακτινοβολίας (WMO/IGAC, 2012). Γίνεται κατανοητό πως οι μετεωρολογικές συνθήκες παίζουν σημαντικό ρόλο ακόμα και στην φωτοχημική παραγωγή του όζοντος. Όμως ο ανθρωπογενής παράγοντας, δηλαδή οι εκπομπές των πρόδρομων ρύπων, που στην συνέχεια μας δίνουν το όζον, είναι το βασικό συστατικό για την ύπαρξη της παραπάνω διαδικασίας.

Άρα από την μια πλευρά παρατίθενται όλες οι φυσικές μετεωρολογικές διαδικασίες που συνεισφέρουν σε όλους τους μηχανισμούς μεταφοράς-παραγωγής των συγκεντρώσεων του όζοντος και από την άλλη, υπάρχουν οι ανθρωπογενείς εκπομπές ρύπων που ελέγχουν μόνο ένα μέρος της φωτοχημικής παραγωγής του. Ακολουθεί η επεξεργασία όπου εξετάστηκε ξεχωριστά η συνεισφορά των μετεωρολογικών και ανθρωπογενών παραμέτρων στις συγκεντρώσεις του όζοντος. Στόχος είναι να διαπιστωθεί αν υπάρχει κάποια σημαντική τάση στις συγκεντρώσεις του όζοντος και αν αυτή η τάση οφείλεται στις ανθρωπογενείς εκπομπές ή στην φυσική μεταβλητότητα του αερίου.

Πριν την επεξεργασία των δεδομένων απαιτείται η κάλυψη των κενών που εμφανίζουν τα δεδομένα του όζοντος του σταθμού Φινοκαλίας (εικόνα 4), για να υπάρξει η δυνατότητα υπολογισμού της τάσης για την εξεταζόμενη περίοδο 1997-2010. Για την παραπάνω διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν τα μηνιαία δεδομένα του όζοντος, από το επίπεδο 1000hPa, του ERA interim και τα μηνιαία δεδομένα του όζοντος του σταθμού Φινοκαλίας που περιείχαν πάνω από το 75% των τιμών τους.

Υπολογίστηκε, για κάθε μήνα, ένα γραμμικό μοντέλο που συνδέει τις τιμές του όζοντος του σταθμού και του ERA interim αντίστοιχα.

Τα αποτελέσματα φαίνονται στα διαγράμματα διασποράς της εικόνας 44. Παρουσιάζονται ορισμένοι μήνες από κάθε εποχή (Ιανουάριος, Μάιος, Ιούλιος, Σεπτέμβριος). Η ίδια διαδικασία εφαρμόστηκε και για τους υπόλοιπους μήνες του έτους. Στον κατακόρυφο άξονα απεικονίζονται οι συγκεντρώσεις του όζοντος για τον σταθμό της Φινοκαλίας ενώ στο οριζόντιο οι αντίστοιχες τιμές από το μοντέλο ERA interim. Τα ερυθρά στίγματα απεικονίζουν τις διαθέσιμες κοινές τιμές από τον σταθμό και το μοντέλο, από τις οποίες προέκυψε το γραμμικό μοντέλο (κόκκινη ευθεία) της μορφής $y = ax + b$ στο διάγραμμα. Χρησιμοποιώντας τα παραπάνω εργαλεία προέκυψαν συγκεντρώσεις του όζοντος (πράσινα στίγματα) για τους μήνες όπου δεν υπήρχαν αρκετά δεδομένα για τον υπολογισμό της μέσης τιμής τους. Η παραπάνω μέθοδος καλύπτει τα κενά της εξεταζόμενης χρονοσειράς αλλά εισάγει κάποια σφάλματα σε αυτή, που όμως δεν επηρεάζουν σημαντικά την τάση του όζοντος που εξετάζεται παρακάτω.



Εικόνα 44. Διαγράμματα διασποράς μεταξύ των μηνιαίων τιμών του σταθμού Φινοκαλίας (επάρκεια δεδομένων 75%) και του όζοντος στο επίπεδο των 1000hPa, από το μοντέλο ERA interim. Με ερυθρά στίγματα απεικονίζονται οι παραπάνω τιμές οι οποίες συνδέονται με ένα γραμμικό μοντέλο της μορφής ($y = ax + b$) που φαίνεται με την κόκκινη ευθεία. Με πράσινα στίγματα εμφανίζονται οι τιμές που προέκυψαν χρησιμοποιώντας το γραμμικό μοντέλο, για όσες περιπτώσεις δεν ήταν δυνατό να υπολογιστεί η μηνιαία τιμή του όζοντος για τον σταθμό Φινοκαλίας.

Στην συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα του σταθμού Φινοκαλίας. Δημιουργήθηκε ένα γραμμικό μοντέλο πολλαπλών μεταβλητών (Multivariate Linear Regression Model - MLM) με εξαρτημένη μεταβλητή τις συγκεντρώσεις του όζοντος και ανεξάρτητες, τις μετεωρολογικές μεταβλητές του σταθμού. Ένα γραμμικό μοντέλο πολλαπλών μεταβλητών χρησιμοποιείται για να προβλέψει μια ή περισσότερες μεταβλητές από ένα σύνολο ανεξάρτητων μεταβλητών (Maitra, 2012). Η εξίσωση που προκύπτει από το γραμμικό μοντέλο είναι της μορφής:

$$Y_j = \beta_0 + \beta_1 z_{j1} + \beta_2 z_{j2} + \dots + \beta_n z_{jn} + e_j$$

Όπου e_j είναι το τυχαίο σφάλμα και β_i , $i=1,2,...,n$ είναι συντελεστές κάθε ανεξάρτητης μεταβλητής. Στην πραγματικότητα η μορφή που πήρε η εξίσωση για τα μηνιαία δεδομένα, φαίνεται παρακάτω:

$$Monthly : O_3 = 0.961 \cdot ws + 533 \cdot v - 0.285 \cdot t + 0.09 \cdot tsr + 30.22$$

Όπου t η θερμοκρασία, tsr η ολική ηλιακή ακτινοβολία, ws η ταχύτητα του ανέμου, v η οριζόντια συνιστώσα του ανέμου (Βορράς-Νότος). Αντίστοιχα για τα κανονικοποιημένα μηνιαία δεδομένα του όζοντος ο τύπος που προέκυψε φαίνεται παρακάτω.

$$Deseason : O_3 = 1.194 \cdot ws - 0.795 \cdot t + 0.586 \cdot v - 1.083 \cdot 10^{-15}$$

Και στις δύο περιπτώσεις όσες ανεξάρτητες μεταβλητές είχαν μικρή συμβολή στο γραμμικό μοντέλο πολλαπλών μεταβλητών αφαιρέθηκαν. Δύο ήταν τα κριτήρια για την αφαίρεση μιας ανεξάρτητης μεταβλητής. Πρώτον η τιμή p -value δεν έπρεπε να ξεπερνά την τιμή 0.05, ώστε να είναι στατιστικά σημαντική η συμβολή της ανεξάρτητης μεταβλητής στο γραμμικό μοντέλο. Και δεύτερον η αφαίρεση μιας ανεξάρτητης μεταβλητής δεν έπρεπε να μειώνει την συνολική μεταβλητότητα (R^2) που εξηγεί το μοντέλο. Για παράδειγμα η σχετική υγρασία (rh), είχε μικρή συμβολή στο μοντέλο και η αφαίρεση της βελτιώνει την συνολική μεταβλητότητα που εξηγεί και για τις δύο περιπτώσεις (μηνιαία και κανονικοποιημένα δεδομένα). Αντίθετα η ολική ηλιακή ακτινοβολία ήταν σημαντική μόνο για τα μηνιαία δεδομένα.

Η διαδικασία βελτίωσης και απλοποίησης του μοντέλου με την απόρριψη όσων μεταβλητών δεν συμβάλουν θετικά σε αυτό, μπορεί να γίνει μη αυτοματοποιημένα. Αρχικά αφαιρείται η μεταβλητή που έχει το μεγαλύτερο p -value, ελέγχοντας την τιμή του R^2 και τρέχοντας ξανά το νέο μοντέλο. Στην συνέχεια επαναλαμβάνεται η παραπάνω διαδικασία όσες φορές χρειαστεί, μέχρι να βρεθεί ο βέλτιστος συνδυασμός των ανεξάρτητων μεταβλητών. Ο ίδιος έλεγχος μπορεί να γίνει με την εντολή `step()` στην R (Luis Torgo, 2010).

Κάθε ανεξάρτητη μεταβλητή που χρησιμοποιείται για την πρόβλεψη, πρέπει να σχετίζεται φυσικά με την εξαρτημένη μεταβλητή. Η ολική ηλιακή ακτινοβολία σχετίζεται άμεσα με την θερμοκρασία μιας περιοχής και συμβάλει στην φωτοχημική παραγωγή του όζοντος. Τα διανύσματα του οριζόντιου ανέμου (u,v) συνδέονται με την οριζόντια μεταφορά ρύπων, υποδεικνύοντας την ένταση και την διεύθυνση από την οποία έρχονται. Η ταχύτητα του ανέμου που προκύπτει από τις οριζόντιες συνιστώσες του ανέμου, αποτελεί δείκτη ανάμειξης και μεταφοράς των αερίων,

στις περιπτώσεις ισχυρών ανέμων αναμένεται να έχουμε καλύτερη ανάμειξη των ρύπων στην ατμόσφαιρα με πτώση των συγκεντρώσεων τους.

Αντίστοιχη διαδικασία ακολουθήθηκε και για την δημιουργία παρόμοιων μοντέλων με την χρησιμοποίηση των μετεωρολογικών μεταβλητών από το μοντέλο ERA interim ως ανεξάρτητες μεταβλητές για την περίοδο 2001-2010. Η περίοδος επιλέχτηκε να είναι ίδια με την προηγούμενη επεξεργασία ώστε να είναι συγκρίσιμα τα αποτελέσματα. Οι εξισώσεις για τα μηνιαία και τα κανονικοποιημένα δεδομένα φαίνονται παρακάτω:

$$\text{Monthly : } O_3 = -1.063 \cdot msl - 6.286 \cdot dpt + 2.488 \cdot v + 1.076 \cdot sp + 8488.036 \\ \cdot tco3 + 1.216 \cdot tprs500 + 3203.985 \cdot qprs1000 + 1.924 \cdot 10^{-6} \\ \cdot uv + 1565.12$$

$$\text{Deseason: } O_3 = -1.14 \cdot msl - 8.212 \cdot dpt + 1.145 \cdot u + 1.678 \cdot v + 1.154 \cdot sp \\ + 4998.509 \cdot tco3 + 1.973 \cdot tprs500 + 6899.233 \cdot qprs1000 \\ - 4.206 \cdot 10^{-6} \cdot ssrd - 3.931$$

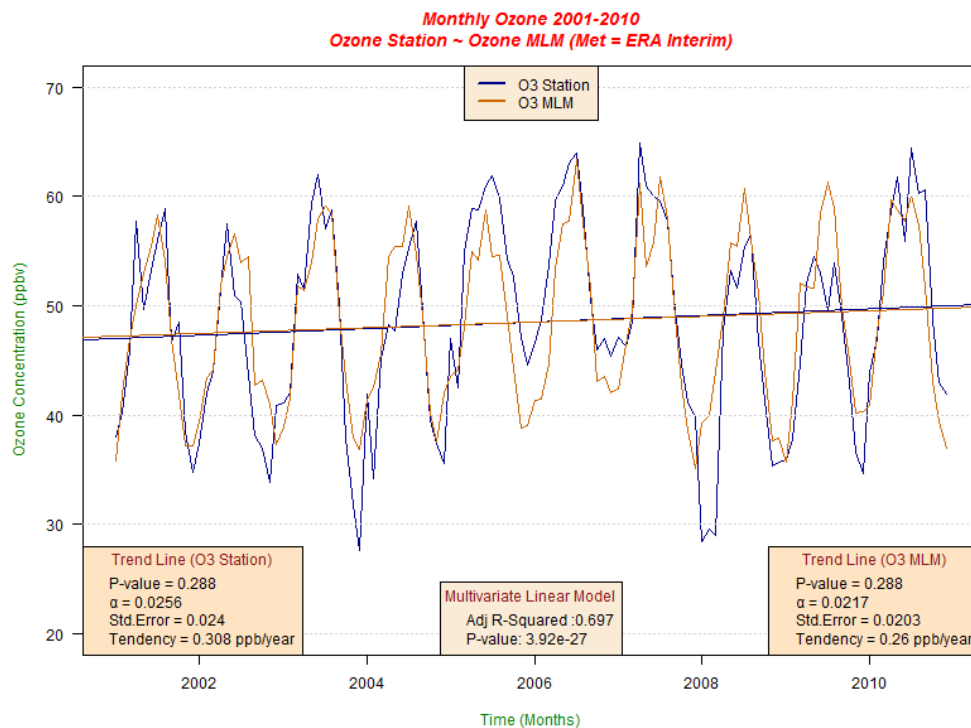
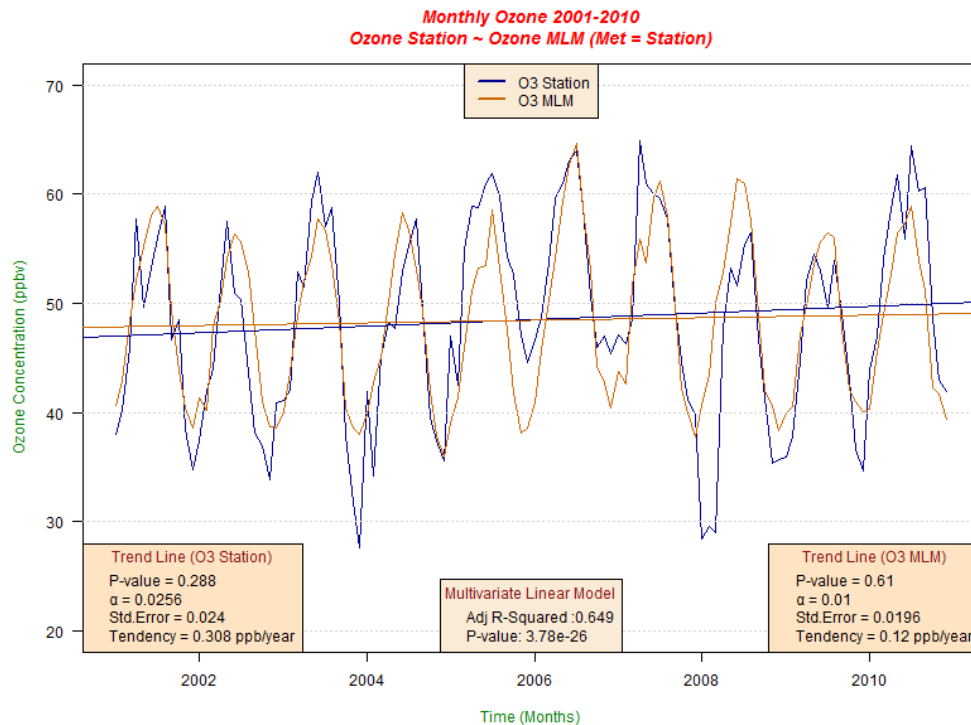
Πολλές από τις μεταβλητές του ERA interim που χρησιμοποιήθηκαν, δεν επηρεάζουν άμεσα την μεταβλητότητα του όζοντος, αλλά αποτελούν δείκτες ορισμένων τύπου καιρού ή συγκεκριμένων συνθηκών της ατμόσφαιρας, που ευνοούν την παραγωγή ή καταστροφή του. Η ατμοσφαιρική πίεση στο επίπεδο της θάλασσας (msl), η ατμοσφαιρική πίεση στην επιφάνεια (sp) τα χαμηλά (lcc), μέσα (mcc), υψηλά (hcc) νέφη, η ολική νέφωση (tcc) και η θερμοκρασία στο επίπεδο των 500hPa (tprs500) και 850hPa (tprs850) είναι ορισμένες από τις μεταβλητές που διαμορφώνουν τον καιρό σε μια περιοχή. Για παράδειγμα υψηλή ατμοσφαιρική πίεση με μικρό ποσοστό νέφωσης και υψηλή θερμοκρασία στο επίπεδο των 500hPa, αντιπροσωπεύουν συνθήκες καλοκαιρίας, όπου μια ράχη υψηλών γεωδυναμικών υψών βρίσκεται από πάνω και ένας κλειστός αντικυκλώνας στην επιφάνεια. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τέτοιες συνθήκες ευνοούν έμμεσα την φωτοχημική παραγωγή του όζοντος. Ενώ μεταβλητές όπως το ποσό της υπεριώδους (uv) ακτινοβολίας που φτάνει στην επιφάνεια της Γης, επηρεάζουν άμεσα την φωτοχημική δραστηριότητα του όζοντος. Επίσης η ειδική υγρασία (qprs1000, qprs850, qprs700) και ο δυναμικός στροβιλισμός (pnprs1000, pnprs850, pnprs700) στα επίπεδα των 1000hPa, 850hPa και 700hPa, η θερμοκρασία του σημείου δρόσου (dpt) σε συνάρτηση με την επιφανειακή θερμοκρασία (t) και η σχετική υγρασία (rh), αποτελούν δείκτες κατακόρυφης μεταφοράς και πιο συγκεκριμένα ιχνηθέτες στρατοσφαιρικού αέρα μέσα στην τροπόσφαιρα. Έτσι με έναν έμμεσο τρόπο

συμπεριλαμβάνεται στο γραμμικό μοντέλο η επιρροή που υφίστανται οι συγκεντρώσεις του όζοντος από την Τροποσφαιρική-Στρατοσφαιρική ανταλλαγή.

Το ύψος του οριακού στρώματος (blh) παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην ανάμειξη των αέριων ρύπων στο κατώτερο στρώμα της ατμόσφαιρας. Επίσης η κορυφή του, αποτελεί μια θερμοκρασιακή αναστροφή που διαχωρίζει την ελεύθερη τροπόσφαιρα από το μέρος της ατμόσφαιρας που επηρεάζεται έντονα από τις ανθρωπογενείς διεργασίες. Λόγω της θερμοκρασιακής αναστροφής η επικοινωνία του οριακού στρώματος και της ελεύθερης τροπόσφαιρας είναι περιορισμένη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα σε πολλές περιπτώσεις να μην επηρεάζονται οι επιφανειακές συγκεντρώσεις του όζοντος από ψηλά, καθώς οι αέριες μάζες της ελεύθερης τροπόσφαιρας δεν εισέρχονται μέσα στο οριακό στρώμα. Γι' αυτό και το ύψος του αρχικού οριακού στρώματος συμπεριλήφθηκε στην αρχική εξίσωση.

Πολλές μετεωρολογικές μεταβλητές από το ERA interim χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των παραπάνω μοντέλων, όμως λόγω της μικρής συνεισφοράς ($p\text{-value} > 0.05$) που είχαν απορρίφθηκαν, γι' αυτό και δεν συμπεριλαμβάνονται στις τελικές εξισώσεις.

Η εικόνα 45 (πάνω) απεικονίζει την μηνιαία πραγματική χρονοσειρά του όζοντος και την χρονοσειρά που προέκυψε από την παραπάνω μεθοδολογία, δηλαδή την μεταβλητότητα του όζοντος λόγω μετεωρολογικών παραμέτρων και μόνο. Για να είναι συγκρίσιμα τα δεδομένα που παρήγαγε το μοντέλο, με τα πραγματικά δεδομένα του σταθμού, η περίοδος μελέτης ξεκινά από το 2001, καθώς δεν υπήρχαν οι μετεωρολογικές μετρήσεις για τα προγενέστερα έτη (1997-2001). Αντίστοιχα κάτω φαίνεται η μηνιαία χρονοσειρά που προέκυψε από την χρησιμοποίηση των μετεωρολογικών παραμέτρων του ERA interim για ως ανεξάρτητες μεταβλητές. Η τάση της χρονοσειράς που προέκυψε από τα γραμμικά μοντέλα πολλαπλών μεταβλητών είναι θετική και πολύ κοντά στην τάση που προέκυψε από την πραγματική χρονοσειρά. Από τα παραπάνω προκύπτει πως η διαφορά της τάσης μεταξύ των πραγματικών δεδομένων και των δύο μοντέλων δεν είναι σημαντική, άρα οι μετεωρολογικές μεταβλητές φαίνεται να μην επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την τάση του όζοντος για την εξεταζόμενη περίοδο. Η συνολική μεταβλητότητα που εξηγεί το πρώτο μοντέλο είναι (64.9%), ενώ στο δεύτερο όπου χρησιμοποιήθηκαν περισσότερες μετεωρολογικές μεταβλητές από το ERA interim είναι (69,7%). Και στις δύο περιπτώσεις το R^2 είναι αρκετά υψηλό καθώς ο ετήσιος κύκλος του όζοντος ακολουθεί την ίδια πορεία με πολλές μετεωρολογικές μεταβλητές που συμπεριλαμβάνονται στο μοντέλο.



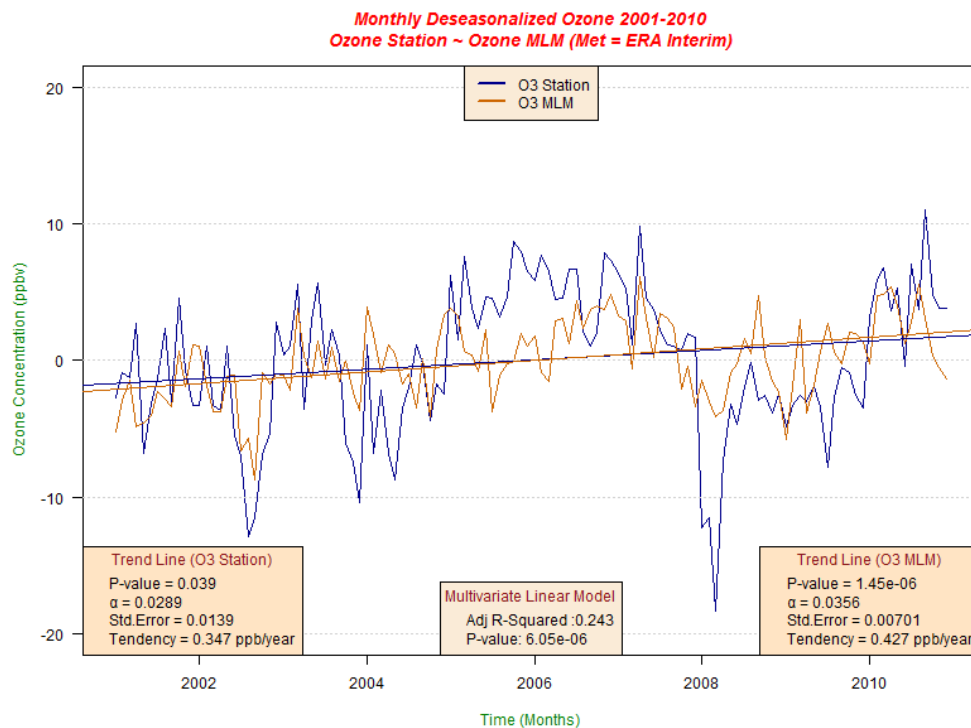
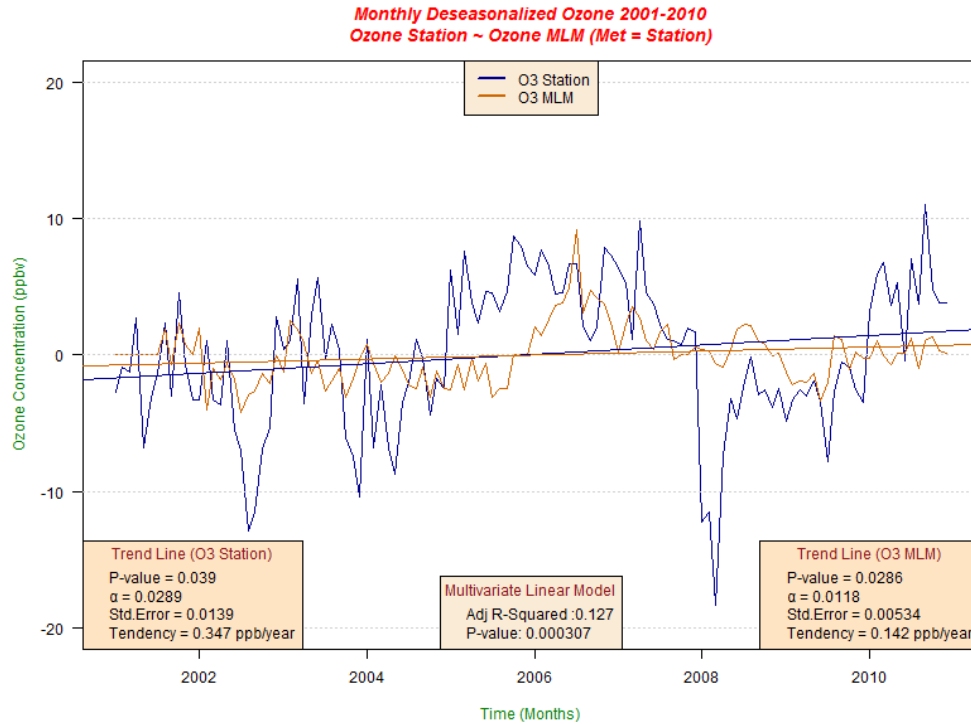
Εικόνα 45. Η κυανή καμπύλη απεικονίζει την τις πραγματικές μηνιαίες τιμές του επιφανειακού όζοντος Φινοκαλιάς ενώ η καφέ καμπύλη την χρονοσειρά που προέκυψε από το γραμμικό μοντέλο πολλαπλών μεταβλητών, χρησιμοποιώντας ως ανεξάρτητες μεταβλητές τις μετεωρολογικές παραμέτρους του σταθμού (πάνω) και των μετεωρολογικών δεδομένων του ERA interim (κάτω). Η τάση κάθε χρονοσειράς προβάλλεται με το αντίστοιχο χρώμα και πληροφορίες για αυτές δίνονται στους κάτω αριστερά-δεξιά πίνακες. Το R^2 και το p-value του γραμμικού μοντέλου πολλαπλών μεταβλητών απεικονίζεται στον μεσαίο πίνακα κάτω. Η επεξεργασία αφορά την περίοδο 2001-2010.

Για να εξεταστεί καλύτερα η πραγματική τάση του όζοντος επιφανείας, ανεξάρτητα από την ετήσια μεταβλητότητα που παρουσιάζει κατά την διάρκεια του έτους, έγινε κανονικοποίηση των δεδομένων. Αρχικά υπολογίστηκε για κάθε παράμετρο η μέση μηνιαία τιμή για όλα τα έτη. Έπειτα αυτή η τιμή αφαιρέθηκε από τις μηνιαίες τιμές που προκύπτουν από την 14ετή περίοδο μελέτης.

Οι καινούργιες χρονοσειρές, που οι τιμές τους δεν εξαρτώνται από ετήσια μεταβλητότητα, χρησιμοποιήθηκαν για την δημιουργία γραμμικών μοντέλων πολλαπλών μεταβλητών. Ως εξαρτημένη μεταβλητή, χρησιμοποιήθηκε και πάλι το όζον του σταθμού. Σαν ανεξάρτητες μεταβλητές, στην πρώτη περίπτωση χρησιμοποιήθηκαν οι μετεωρολογικές μεταβλητές του σταθμού Φινοκαλιάς, ενώ στην δεύτερη περίπτωση, επιλέχθηκαν οι μετεωρολογικές μεταβλητές του ERA interim.

Η εικόνα 46 (πάνω) παρουσιάζει τα κανονικοποιημένα δεδομένα του όζοντος του σταθμού και τα δεδομένα του γραμμικού μοντέλου που προέκυψαν από την χρήση των μετεωρολογικών μεταβλητών του σταθμού. Η τάση είναι στατιστικά σημαντική για τα πραγματικά και τα δεδομένα του μοντέλου. Η τιμή του R^2 , που αντιπροσωπεύει το ποσοστό της μεταβλητότητας που εξηγεί το γραμμικό μοντέλο είναι πολύ μικρή, μόλις 12.7%. Η τιμή του R^2 μειώθηκε καθώς με την κανονικοποίηση των δεδομένων αφαιρέθηκε η εποχικότητα. Οι περισσότερες ατμοσφαιρικές μεταβλητές ακολουθούν έναν ετήσιο κύκλο που σχετίζεται αρνητικά ή θετικά με τον αντίστοιχο ετήσιο κύκλο του όζοντος. Έτσι αφαιρώντας την εποχικότητα των εξαρτημένων και ανεξάρτητων μεταβλητών, το γραμμικό μοντέλο αποδίδει σε μικρότερο βαθμό. Πάραυτα οι τάσεις είναι θετικές, με +0.347ppb/έτος για τα πραγματικά δεδομένα και +0.142ppb/έτος για τα δεδομένα του μοντέλου. Άρα υπάρχει μια μικρή μείωση της τάσης, όταν συνυπολογίζονται μόνο οι μετεωρολογικοί παράγοντες που επηρεάζουν την μεταβλητότητα του όζοντος.

Αντίστοιχα το κάτω διάγραμμα της εικόνας 46 απεικονίζει το γραμμικό μοντέλο των κανονικοποιημένων δεδομένων με την χρησιμοποίηση των μετεωρολογικών μεταβλητών από το ERA interim. Η συνολική μεταβλητότητα που εξηγεί το μοντέλο είναι 24.3% ενώ οι τάσεις και σε αυτή την περίπτωση παρέμειναν θετικές και στατιστικά σημαντικές. Φαίνεται επομένως πως και στην ανάλυση με τις κανονικοποιημένες τιμές η τάση του όζοντος δεν επηρεάζεται από την μετεωρολογία.



Εικόνα 46. Η κυανή καμπύλη απεικονίζει την τις πραγματικές κανονικοποιημένες μηνιαίες τιμές του επιφανειακού όζοντος Φινοκαλιάς ενώ η καφέ καμπύλη την χρονοσειρά που προέκυψε από το γραμμικό μοντέλο πολλαπλών μεταβλητών, χρησιμοποιώντας ως ανεξάρτητες μεταβλητές τις μετεωρολογικές παραμέτρους του σταθμού (πάνω) και των μετεωρολογικών δεδομένων του ERA interim (κάτω). Η τάση κάθε χρονοσειράς προβάλλεται με το αντίστοιχο χρώμα και πληροφορίες για αυτές δίνονται στους κάτω αριστερά-δεξιά πίνακες. Το R^2 και το p-value του γραμμικού μοντέλου πολλαπλών μεταβλητών απεικονίζεται στον μεσαίο πίνακα κάτω. Η επεξεργασία αφορά την περίοδο 2001-2010.

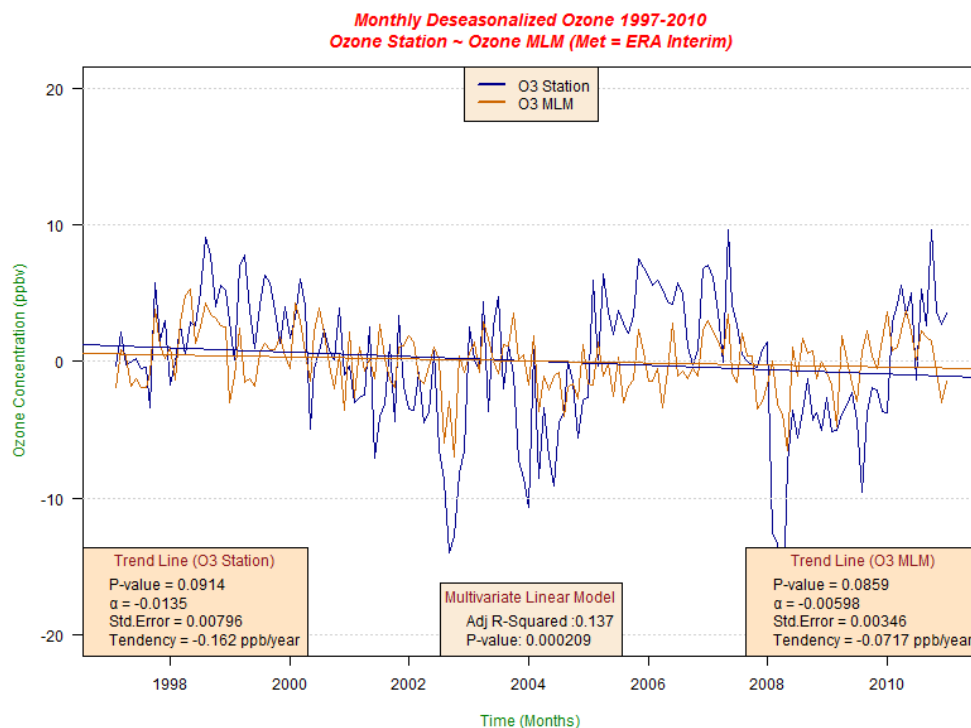
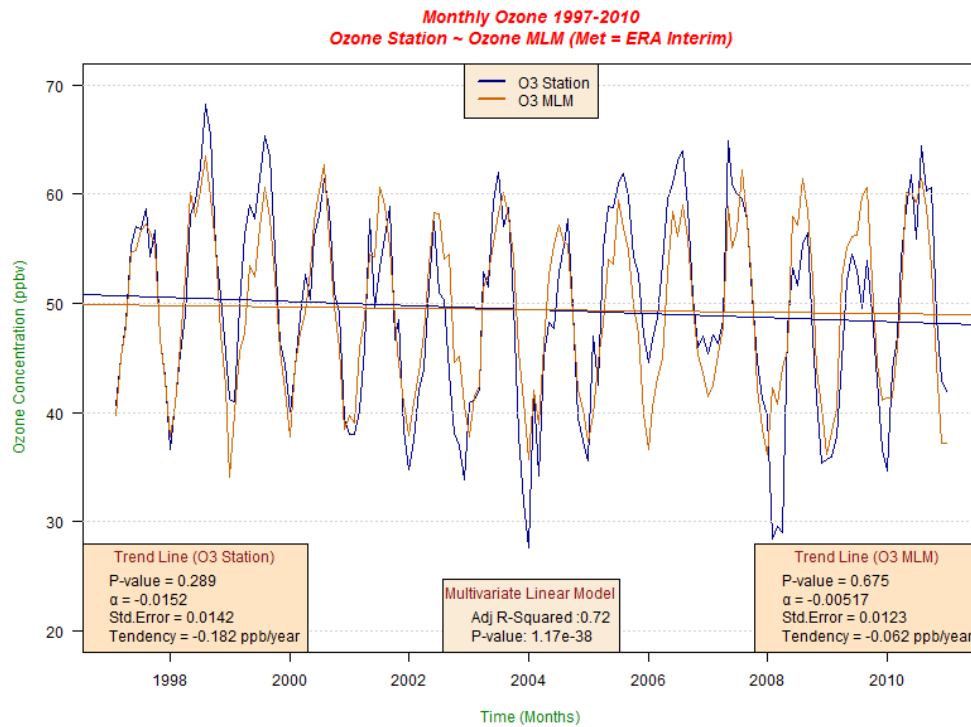
Τέλος χρησιμοποιήθηκαν τα μετεωρολογικά δεδομένα ERA interim ως ανεξάρτητες μεταβλητές και το όζον του σταθμού ως εξαρτημένη για την περίοδο 1997-2010. Η επεξεργασία εφαρμόστηκε σε δύο σύνολα, μηνιαία και κανονικοποιημένα μηνιαία δεδομένα.

$$\begin{aligned} \text{Monthly : } O_3 = & -0.232 \cdot msl + 0.23 \cdot sp + 67.654 \cdot tcc - 59.228 \cdot hcc \\ & - 36.197 \cdot mcc - 55.258 \cdot lcc + 5454.408 \cdot tco3 - 1.646 \cdot tcwv \\ & - 1.009 \cdot ws - 1.976 \cdot tprs850 + 2.552 \cdot tprs500 + 5410.905 \\ & \cdot qprs700 + 7.992 \cdot 10^{-7} \cdot ssrd + 1565.12 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Deseason: } O_3 = & -0.228 \cdot msl + 0.229 \cdot sp + 32.208 \cdot tcc - 41.682 \cdot hcc \\ & - 33.23 \cdot lcc + 4866.595 \cdot tco3 - 1.178 \cdot tcwv - 1.523 \cdot tprs850 \\ & + 2.6 \cdot tprs500 + 4019.577 \cdot qprs700 - 4.995 \end{aligned}$$

Η εικόνα 47 απεικονίζει τα μηνιαία (πάνω) και τα κανονικοποιημένα αποτελέσματα (κάτω) των παραπάνω μοντέλων. Η τιμή του R^2 για τα μηνιαία δεδομένα είναι 72.0%, υψηλότερη από όλα τα προηγούμενα μοντέλα, με τάσεις αρνητικές και σχεδόν ίσες -0.182ppb/έτος και -0.062ppb/έτος. Οι ίσες τάσεις υποδεικνύουν ξανά την μη σημαντική προσφορά των μετεωρολογικών παραμέτρων, στην διαμόρφωση της τάσης του όζοντος, για την εξεταζόμενη περίοδο. Βέβαια σε αυτή την περίπτωση η τάση των πραγματικών δεδομένων δεν είναι στατιστικά σημαντική στο επίπεδο σημαντικότητας 95% καθώς η τιμή p-value ξεπερνά την τιμή 0.05 για το γραμμικό μοντέλο. Παρόμοια είναι τα αποτελέσματα για τα κανονικοποιημένα δεδομένα, με σχεδόν ίσες, στατιστικά σημαντικές, αρνητικές τάσεις και χαμηλό R^2 λόγω αφαίρεσης της εποχικότητας.

Η πτωτική τάση του όζοντος, πιθανόν να οφείλεται στην μείωση κατά 29% των πρόδρομων αερίων, σε 31 Ευρωπαϊκές χώρες, την περίοδο 1990-2000, σύμφωνα με τον Ευρωπαϊκό Οργανισμό Περιβάλλοντος (Gerasopoulos et al., 2005) και σε μείωση κατά 25% και 20% των NO_x και VOC αντίστοιχα, για την περίοδο 2005-2010 σύμφωνα με τον IIASA (Rouil et al., 2009). Έτσι η παραγωγική ικανότητα του όζοντος ζημιώθηκε από την έλλειψη ορισμένων πρωτογενών ρύπων, που είναι απαραίτητοι για την διατήρηση της φωτοχημικής δραστηριότητας στην ατμόσφαιρα.



Εικόνα 47. Η κυανή καμπύλη απεικονίζει την τις πραγματικές τιμές του επιφανειακού όζοντος Φινοκαλίας ενώ η καφέ καμπύλη την χρονοσειρά που προέκυψε από το γραμμικό μοντέλο πολλαπλών μεταβλητών, χρησιμοποιώντας ως ανεξάρτητες μεταβλητές τις μετεωρολογικές παραμέτρους του ERA interim. Πάνω φαίνονται τα αποτελέσματα από τα μηνιαία δεδομένα, ενώ κάτω τα αποτελέσματα από τα κανονικοποιημένα μηνιαία δεδομένα. Η τάση κάθε χρονοσειράς προβάλλεται με το αντίστοιχο χρώμα και πληροφορίες για αυτές δίνονται στους κάτω αριστερά-δεξιά πίνακες. Το R^2 και το p-value του γραμμικού μοντέλου πολλαπλών μεταβλητών απεικονίζεται στον μεσαίο πίνακα κάτω. Η επεξεργασία αφορά την περίοδο 1997-2010.

3.7 Δείκτες Καθαρότητας της Ατμόσφαιρας

Η ατμοσφαιρική ρύπανση λόγω της παρουσίας του όζοντος στην ατμόσφαιρα, αποτελεί ένα πολύ συχνό φαινόμενο σε περιοχές με έντονη φωτοχημική δραστηριότητα όπως είναι η Μεσόγειος (Butković et al., 1990). Η ύπαρξη ατμοσφαιρικών ρύπων πάνω από ορισμένες τιμές στην ατμόσφαιρα μπορεί να έχει πολύ αρνητικές συνέπειες στην υγεία του ανθρώπου. Γι' αυτό τον λόγο η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει νομοθετήσει ορισμένους δείκτες που αφορούν την καθαρότητα της ατμόσφαιρας. Υψηλές τιμές όζοντος ξεπερνούν πολλούς Ευρωπαϊκούς δείκτες στην γειτονική Ιταλία, με αρνητικές επιπτώσεις όχι μόνο στον άνθρωπο αλλά και στις καλλιέργειες (Paoletti et al., 2007). Παρόμοια κατάσταση έχει παρατηρηθεί και στον ελλαδικό χώρο, με τις συγκεντρώσεις του όζοντος την θερμή περίοδο (Μάιος-Σεπτέμβριος) να ξεπερνούν πολύ συχνά τα ευρωπαϊκά όρια, για την ανθρώπινη υγεία (Kalabokas & Repapis, 2004).

Ένας από τους πολλούς δείκτες καθαρότητας της ατμόσφαιρας, που αφορά το όζον, προτείνεται από την Επιτροπή Ιατρικών Επιπτώσεων των Ατμοσφαιρικών Ρύπων (COMEAP). Ο δείκτης αποτελείται από 4 κύριες μπάντες, οι οποίες προτείνουν δράσεις για διάφορες ομάδες του πληθυσμού, όπως ανθρώπων με αναπνευστικά και καρδιολογικά προβλήματα, παιδιά και ηλικιωμένους. Ο πίνακας 5 απεικονίζει τις προβλεπόμενες ενέργειες που πρέπει να εφαρμόζονται από ορισμένες ευπαθείς ομάδες, ανάλογα με την τιμή του δείκτη (COMEAP, 2011).

Πίνακας 5. Προβλεπόμενες ενέργειες που πρέπει να εφαρμόζονται από ορισμένες ευπαθείς ομάδες, ανάλογα με την τιμή του δείκτη ποιότητας αέρα, που προτείνει η COMEAP. Πηγή: (COMEAP, 2011).

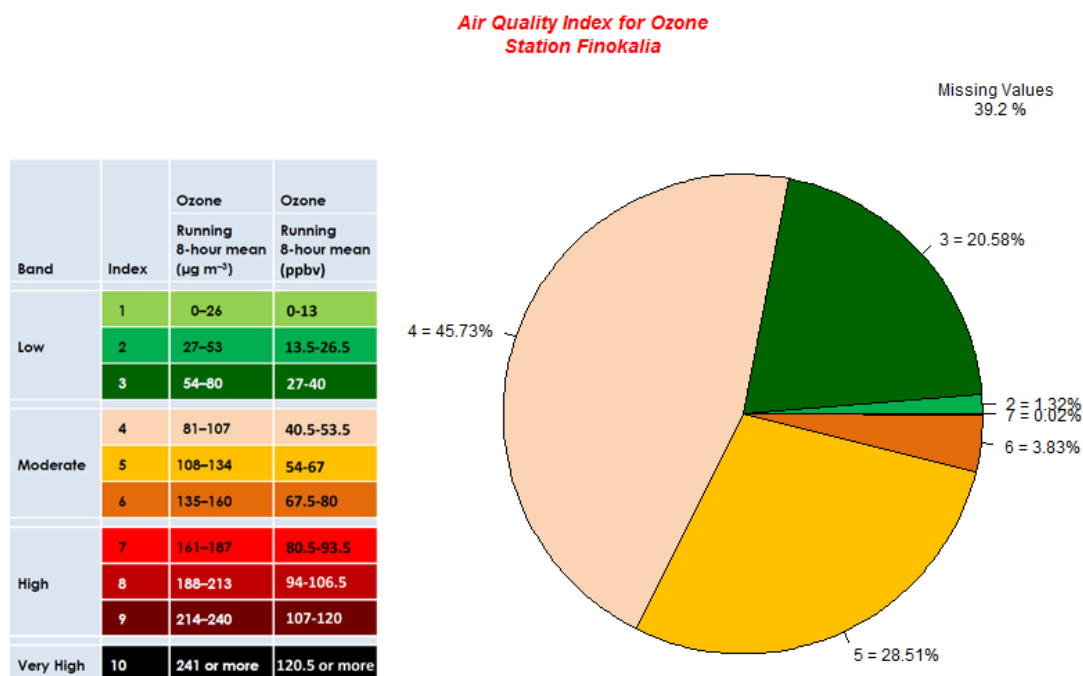
C Health Advice to Accompany the Air Quality Index			
Air pollution banding	Value	Accompanying health messages for at-risk groups and the general population	
		At-risk individuals*	General population
Low	1–3	Enjoy your usual outdoor activities	Enjoy your usual outdoor activities
Moderate	4–6	Adults and children with lung problems, and adults with heart problems, who experience symptoms , should consider reducing strenuous physical activity, particularly outdoors	Enjoy your usual outdoor activities
High	7–9	Adults and children with lung problems, and adults with heart problems, should reduce strenuous physical exertion, particularly outdoors, and particularly if they experience symptoms. People with asthma may find they need to use their reliever inhaler more often. Older people should also reduce physical exertion	Anyone experiencing discomfort such as sore eyes, cough or sore throat should consider reducing activity, particularly outdoors
Very High	10	Adults and children with lung problems, adults with heart problems, and older people, should avoid strenuous physical activity. People with asthma may find they need to use their reliever inhaler more often	Reduce physical exertion, particularly outdoors, especially if you experience symptoms such as cough or sore throat

* Adults and children with heart or lung problems are at greater risk of symptoms. Follow your doctor's usual advice about exercising and managing your condition

Οι ωριαίες τιμές του όζοντος δεν αποτελούν πολύ καλή επιλογή για τον έλεγχο των επιδράσεων του αερίου στον άνθρωπο. Οι περισσότερες από τις αρνητικές επιδράσεις που έχει το όζον στον άνθρωπο, συμβαίνουν όταν οι συγκεντρώσεις του αερίου παραμένουν στην ατμόσφαιρα πάνω από μια οριακή τιμή και για μεγάλο χρονικό διάστημα. Γι' αυτό και ο παραπάνω δείκτης χρησιμοποιεί την τρέχουσα 8ώρη μέση τιμή των συγκεντρώσεων του όζοντος. Η τιμή αυτή υπολογίζεται ανά ώρα και προκύπτει από την μέση τιμή των συγκεντρώσεων της τρέχουσας ώρας και των 8 προηγούμενων.

Μετά την επεξεργασία των δεδομένων του σταθμού Φινοκαλίας, προέκυψε το διάγραμμα της εικόνας 48, που απεικονίζει τα ποσοστά που αντιστοιχούν σε κάθε τιμή του δείκτη και αφορούν την 14ετή περίοδο μελέτης. Λιγότερο από 25% του συνόλου των δεδομένων ανήκει στην Χαμηλή μπάντα του δείκτη, όπου δεν προβλέπεται κάποια ενέργεια, για καμία ομάδα του πληθυσμού. Το υπόλοιπο 75%

βρίσκεται στην Μεσαία μπάντα του δείκτη. Σε αυτή την περίπτωση συστήνεται για τις ευπαθείς ομάδες, κυρίως παιδιά και ηλικιωμένους με αναπνευστικά ή καρδιολογικά προβλήματα που εμφανίζουν συμπτώματα, να αποφεύγουν την φυσική άσκηση και όλες τις εξωτερικές δραστηριότητες. Το υπόλοιπο μέρος του πληθυσμού δεν επηρεάζεται ιδιαίτερα από το επίπεδο των συγκεντρώσεων.



Εικόνα 48. Ποσοστιαία συχνότητα εμφάνισης κάθε κατηγορίας του δείκτη καθαρότητας της ατμοσφαιράς, που προτείνει η COMEAP, για τον σταθμό Φινοκαλιάς.

Οι συνθήκες αυτές μπορεί να ενισχύονται σε μεγάλα αστικά κέντρα ή να εμφανίζουν μεγαλύτερη διάρκεια, περιορίζοντας αισθητά τις εξωτερικές δραστηριότητες των ομάδων με προβλήματα.

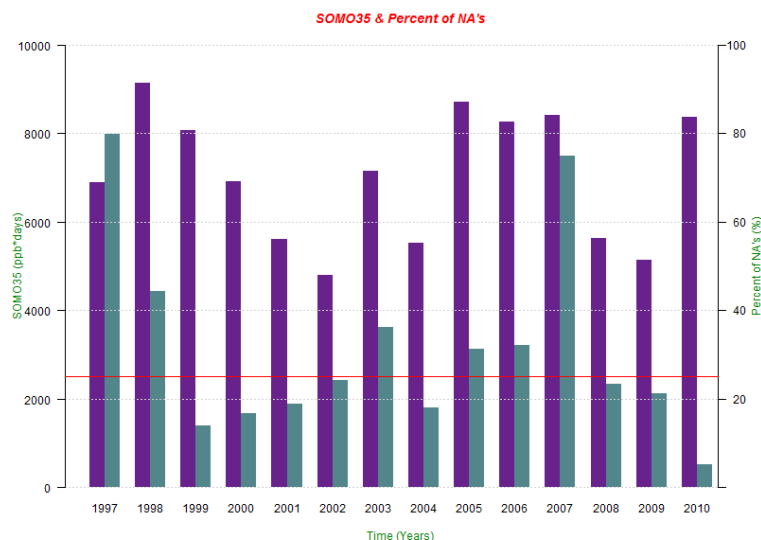
Ένας πολύ σημαντικός δείκτης που ποσοτικοποιεί την επιρροή των συγκεντρώσεων του όζον στην ανθρώπινη υγεία, προτείνεται από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO). Τα αρχικά του δείκτη SOMO35 αναφέρονται στον τρόπο υπολογισμού του, Sum of Ozone Means Over 35ppb. Ο SOMO35 έχει μονάδες $\text{ppb} \cdot \text{days}$ και είναι ετήσιος δείκτης, καθώς αποτελεί το άθροισμα των ημερήσιων μέγιστων τιμών της τρέχουσας 8ώρης μέσης τιμής μείον 35 ppbv. Σε περίπτωση που απουσιάζει πάνω από 25% του συνόλου των δεδομένων η τιμή του δείκτη απορρίπτεται για το συγκεκριμένο έτος. Ο υπολογισμός του γίνεται ως εξής:

$$SOMO35_{uncorrected} = \sum_i \max \{0, C_i - 35 \text{ ppb}\}$$

Όπου C_i είναι η μέγιστη τιμή της τρέχουσας 8ώρης μέσης τιμής για μια ημέρα, $i = 1, 2, \dots, 365$ ή 366 ο αριθμός της ημέρας (World Health Organization, 2008). Στην περίπτωση που απουσιάζουν ορισμένες τιμές του έτους απαιτείται μια διόρθωση, καθώς ο δείκτης SOMO35 είναι αρκετά ευαίσθητος στην απουσία τιμών:

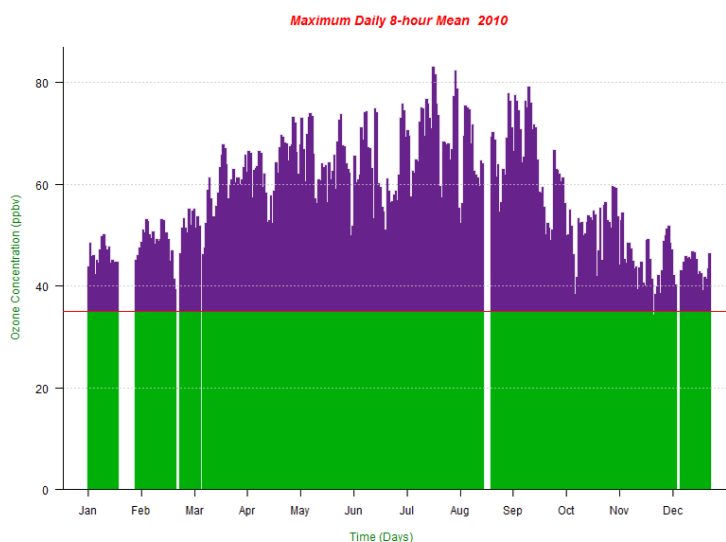
$$SOMO35_{corrected} = SOMO35_{uncorrected} \cdot \frac{365 \text{ ή } 366}{N_{valid}}$$

Στην εικόνα 49 φαίνεται η τιμή του SOMO35 για κάθε έτος και το ποσοστό των τιμών που απουσίαζαν σε κάθε περίπτωση. Η κόκκινη γραμμή ορίζει το 25% των τιμών που απουσιάζουν. Στα έτη όπου η κυανή στήλη ξεπερνά την κόκκινη γραμμή, ο δείκτης SOMO35 απορρίπτεται λόγω ελλείπων δεδομένων. Έτσι φαίνεται πως τα έτη 2010 και 1999 εμφανίζουν τις μέγιστες τιμές ξεπερνώντας τα $8000 \text{ ppb} \cdot \text{days}$ ενώ τα έτη 2000 και 2002 ακολουθούν με τιμές κοντά στα $7500 \text{ ppb} \cdot \text{days}$. Σύμφωνα με έρευνες η μεγαλύτερη έκθεση όζοντος στην Ευρώπη, συμβαίνει στην Κεντρική και Ανατολική Μεσόγειο. Συγκριμένα οι χώρες που εμφανίζουν τις μεγαλύτερες τιμές του δείκτη είναι η Ιταλία και η Ελλάδα. (World Health Organization, 2008) (Paoletti et al., 2007)



Εικόνα 49. Οι ετήσιες τιμές του δείκτη SOMO35 του σταθμού Φινοκαλιάς για την περίοδο 1997-2010. Οι μοβ στήλες απεικονίζουν την τιμή του δείκτη και οι κυανές το ποσοστό των τιμών που απουσιάζουν από κάθε έτος. Όσα έτη περιέχουν λιγότερο από 75% των δεδομένων του έτους, η τιμή του δείκτη δεν είναι έγκυρη.

Πιο αναλυτικά οι μέγιστες ημερήσιες τιμές της τρέχουσας 8ώρης μέσης τιμής του όζοντος, για το έτος 2010, φαίνονται στην εικόνα 50. Φαίνεται πως σε όλη την διάρκεια του χρόνου, η ημερήσια μέγιστη τιμή ξεπερνά το όριο των 35ppb, λαμβάνοντας μέγιστες τιμές κατά το Καλοκαίρι και την Άνοιξη. Το άθροισμα που προκύπτει από τις τιμές του μοβ πλαισίου, δίνει τον δείκτη SOMO35 για το συγκεκριμένο έτος.



Εικόνα 50. Εικονική αναπαράσταση του δείκτη SOMO35 για το έτος 2010 του σταθμού Φινοκαλίας. Το άθροισμα των τιμών της μοβ περιοχής δίνει την τιμή του δείκτη για το συγκεκριμένο έτος.

Τέλος ένας δείκτης που αφορά τα φυτά και τις καλλιέργειες είναι ο AOT40. Περιοχές που βρίσκονται κοντά σε πηγές πρόδρομων αέριων του όζοντος, τείνουν να είναι πιο εκτεθειμένα σε υψηλές συγκεντρώσεις όζοντος, με αποτέλεσμα να επηρεάζεται ο ρυθμός ανάπτυξης του φυτού και η απόδοση της καλλιέργειας (Cape, 2008). Τα αρχικά του δείκτη προέρχονται από την φράση Accumulated dose of ozone Over a Threshold of 40 ppb. Ο AOT40 εξετάζει την έκθεση των καλλιεργειών την περίοδο ανάπτυξής τους, Μαΐος-Ιούλιος, για τις ώρες 8:00-20:00 CET. Είναι ημερήσιος δείκτης και έχει μονάδες $ppb \cdot hours$. Ο υπολογισμός του πραγματοποιείται ως εξής:

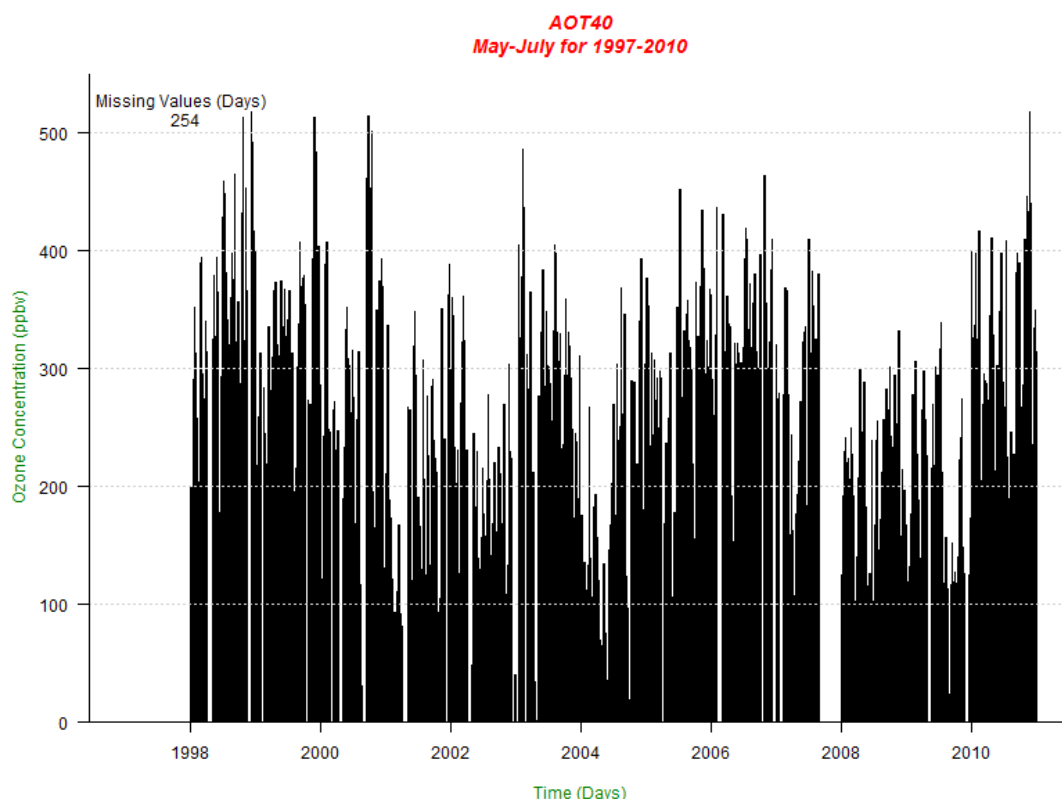
$$AOT40_{uncorrected} = \sum_i (C_i - 40ppb)$$

Όπου C_i η ωριαία μέση τιμή του όζοντος σε ppb και i οι ώρες της ημέρας, 8:00 έως 20:00 CET, μόνο για τις μέρες που ανήκουν στην περίοδο από 1 Μαΐου έως 31

Ιουλίου. Όπως και ο προηγούμενος δείκτης, ο AOT40 έχει ιδιαίτερη ευαισθησία στην περίπτωση που απουσιάζουν ορισμένες ωριαίες τιμές. Γι' αυτό τον λόγο απαιτείται η παρακάτω διορθωτική εξίσωση:

$$AOT40_{corrected} = AOT40_{uncorrected} \cdot \frac{N_{period}}{N_{valid}}$$

Όπου N_{valid} ο αριθμός των ωρών για τις οποίες υπάρχει μέτρηση και N_{period} ο συνολικός αριθμός των ωρών που χρησιμοποιούνται από την εξίσωση για μία ημέρα. Η εικόνα 51 παρουσιάζει τις τιμές που παίρνει ο δείκτης AOT40 για την 14ετή περίοδο εξέτασης. Για 254 ημέρες ο δείκτης δεν είναι δυνατόν να υπολογιστεί λόγω ελλিপών δεδομένων. Όσο πιο μεγάλες είναι οι τιμές του δείκτη, τόσο μεγαλύτερη είναι η επιβλαβής έκθεση των καλλιεργειών στην παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων του όζοντος, όπου ζημίωσαν την ανάπτυξη και την απόδοση ορισμένων καλλιεργειών, για την συγκεκριμένη περίοδο του κάθε έτους.



Εικόνα 51. Οι ημερήσιες τιμές του δείκτη AOT40, του σταθμού Φινοκαλιάς, για την περίοδο 1997-2010.

Κεφάλαιο 4^ο – Συμπεράσματα

Στην παρούσα μελέτη εξετάστηκε η μεταβλητότητα που παρουσιάζει το όζον στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου και ιδιαίτερα στον σταθμό της Φινοκαλίας που τοποθετείται στον βορειοανατολικό τμήμα της Κρήτης, για την χρονική περίοδο 1997-2010.

Ο ημερήσιος κύκλος που ακολουθεί το όζον περιγράφεται από τις φυσικοχημικές διεργασίες που συμβαίνουν στην ατμόσφαιρα. Υψηλές συγκεντρώσεις εμφανίζονται τις απογευματινές ώρες, με την μέγιστη τιμή να κυμαίνεται ανάμεσα στις 16:00 και 20:00 (UTC+2), για τον χειμώνα και το καλοκαίρι αντίστοιχα. Η μεταβολή αυτή οφείλεται καθαρά στην διάρκεια της ημέρας και την αφθονία ηλιακής ακτινοβολίας, που είναι απαραίτητη για την φωτοχημική παραγωγή του όζοντος. Αντίθετα, η ελάχιστη τιμή εμφανίζεται τις πρωινές ώρες, από τις 7:00 έως τις 9:00 (UTC+2) για το καλοκαίρι και τον χειμώνα αντίστοιχα. Τις βραδινές ώρες, οι συγκεντρώσεις σταδιακά μειώνονται λόγω ξηρής εναπόθεσης και διάφορων χημικών διεργασιών που συμμετέχει το όζον. Η πτωτική τάση είναι μέγιστη το καλοκαίρι, με ρυθμό 0.5ppbv/hour, καθώς οι διαδικασίες ξηρής εναπόθεσης είναι πιο έντονες. Επίσης το ίδιο ημερήσιο εύρος μεταξύ των εποχών Άνοιξης και Καλοκαιριού (κυρίως το ζευγάρι Απρίλιος-Αύγουστος) σε συνδυασμό με την διαφορετική μηνιαία τιμή τους, υποδεικνύει μη φωτοχημικά αίτια για τις αυξημένες τιμές κατά την διάρκεια του καλοκαιριού, συμπέρασμα το οποίο έρχεται σύμφωνο με παλαιότερες έρευνες (Gerasopoulos et al., 2006). Μάλιστα τα αποτελέσματα τείνουν προς την κατεύθυνση πως η επιφανειακές συγκεντρώσεις επηρεάζονται από ψηλά εκτός οριακού στρώματος, από την ελεύθερη τροπόσφαιρα.

Μετά την επεξεργασία αποδείχτηκε πως το όζον ακολουθεί πτωτική τάση, με ρυθμό -0.162ppb ανά έτος για τα μηνιαία κανονικοποιημένα δεδομένα (εικόνα 47). Αν και η μετεωρολογία επηρεάζει σημαντικά την μεταβλητότητα του όζοντος σε ημερήσια και ετήσια βάση, φαίνεται πως δεν παίζει σημαντικό ρόλο στην ολική τάση του για μια μεγάλη περίοδο. Η τάση φάνηκε πως εξαρτάται καθαρά από τις ανθρώπινες εκπομπές πρόδρομων ρύπων. Το παραπάνω συμπέρασμα έρχεται σε συμφωνία με παλαιότερες έρευνες που σημειώνουν την μείωση των πρόδρομων αερίων στην Ευρώπη σύμφωνα με την Ευρωπαϊκό Οργανισμό Περιβάλλοντος για την περίοδο 1990-2000 (Gerasopoulos et al., 2005) και μείωση κατά 25% και 20% των NO_x και VOC αντίστοιχα, για την περίοδο 2005-2010 σύμφωνα με τον IIASA (Rouil et al., 2009). Έτσι η παραγωγική ικανότητα του όζοντος ζημιώθηκε από την έλλειψη

ορισμένων πρωτογενών ρύπων, που είναι απαραίτητοι για την διατήρηση της φωτοχημικής δραστηριότητας στην ατμόσφαιρα.

Με την χρησιμοποίηση των οπισθοτροχιών που προέκυψαν από το μοντέλο HYSPLIT προσδιορίστηκε η επιρροή της οριζόντιας μεταφοράς στις επιφανειακές συγκεντρώσεις του όζοντος στην περιοχή. Ο σταθμός επηρεάζεται από αέριες μάζες Βόρειας προέλευσης, κατά 50%, ενώ η Νότιας και Δυτικής προέλευσης αποτελούν τα αμέσως επόμενα σημαντικά σύνολα με περίπου 40% των ημερών. Σημαντική αύξηση στην συχνότητα εμφάνισης, έχουν την θερινή περίοδο, οι οπισθοτροχιές Βόρειας συνιστώσας, λόγω εμφάνισης των Ετησίων ανέμων στην περιοχή. Ο ετήσιος κύκλος του όζοντος, για τις οπισθοτροχιές Βόρειας συνιστώσας, φαίνεται να έχει αύξηση της τάξης του 1ppb με 3ppb, σε σχέση με τον κανονικό μέσο ετήσιο κύκλο του όζοντος επιφανείας. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις σε αυτή την περίπτωση οφείλονται σε οριζόντια μεταφορά ρύπων από την ηπειρωτική Ευρώπη, στο οποίο συνηγορούν και παλαιότερες έρευνες (Gerasopoulos et al., 2006) (Gerasopoulos et al., 2005). Η παραπάνω διαδικασία δεν περιορίζεται καθαρά στην μεταφορά όζοντος αλλά κυρίως στην μεταφορά πρόδρομων αερίων, όπως NO_x ή VOC, που έχουν την δυνατότητα να παράγουν φωτοχημικά το όζον κατά την διάρκεια της μεταφοράς.

Τα δεδομένα του σταθμού Φινοκαλιάς σε συνδυασμό με τα re-analysis δεδομένα του ERA-interim, έδωσαν σημαντικά αποτελέσματα για την επιρροή του όζοντος, της Στρατόσφαιρας και της ανώτερης Τροπόσφαιρας, στις επιφανειακές συγκεντρώσεις, μέσω κατακόρυφης μεταφοράς. Η κατακόρυφη μεταφορά, με εισβολή στρατοσφαιρικού αέρα στην Τροπόσφαιρα, εμφανίζεται κυρίως σε περιοχές αναδίπλωσης της Τροπόσφαιρας. Με αυτό τον μηχανισμό, αέριες μάζες πλούσιες σε όζον από την Στρατόσφαιρα διεισδύουν κυρίως στην Ανώτερη και Μέση Τροπόσφαιρα και από εκεί με αργή καθίζηση σε ορισμένες περιπτώσεις μπορούν να επηρεάσουν τις επιφανειακές συγκεντρώσεις. Σημαντικοί ιχνηθέτες στρατοσφαιρικού αέρα μέσα στην τροπόσφαιρά αποτελούν η χαμηλή σχετική υγρασία και οι υψηλές τιμές δυναμικού στροβιλισμού. Για αυτό τον λόγο, σε πρώτη φάση, εξετάστηκαν οι περιπτώσεις Βόρειων οπισθοτροχιών με σχετική υγρασία μικρότερη από 40% και σε δεύτερη φάση, οι περιπτώσεις με υψηλές τιμές δυναμικού στροβιλισμού πάνω από την περιοχή. Στην πρώτη περίπτωση ο ετήσιος κύκλος του σταθμού εμφάνισε πάνω από 10% (6ppb - 7ppb) αύξηση την Άνοιξη και περίπου 5% το καλοκαίρι. Στην δεύτερη περίπτωση εξετάστηκε και το όζον στο επίπεδο των 1000hPa του ERA interim, που έδωσε αύξηση πάνω από 5% (2ppb) για

όλη την θερινή περίοδο, ενώ το όζον του σταθμού εμφάνισε σημαντική αύξηση μόνο τον μήνα Αύγουστο (4ppb).

Επίσης επιβεβαιώθηκε η γενικότερη καθίζηση της ατμόσφαιρας πάνω από την περιοχή, την καλοκαιρινή περίοδο (Tyrlis et al., 2012), με την εξέταση του δυναμικού στροβιλισμού, της ειδικής υγρασίας και του όζοντος, στο επίπεδο των 700hPa με την βοήθεια των reanalysis δεδομένων του ERA-interim. Ο ετήσιος κύκλος των παραπάνω παραμέτρων έδειξε αύξηση των συγκεντρώσεων του όζοντος και του δυναμικού στροβιλισμού, κυρίως τους μήνες Ιούλιο και Αύγουστο, με αντίστοιχη μείωση της ειδικής υγρασίας την ίδια περίοδο. Οι τροποσφαιρικές συγκεντρώσεις του όζοντος σίγουρα επηρεάζονται από τα ανώτερα στρώματα την θερινή περίοδο, και σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο κεφάλαιο 3.4, η επιφανειακές συγκεντρώσεις δεν μένουν ανεπηρέαστες από αυτή την κυκλοφορία.

Τέλος, φαίνεται πως το μοντέλο ERA interim προσομοιώνει σε αρκετά καλό βαθμό την μετεωρολογική κατάσταση της ατμόσφαιρας κοντά στον σταθμό (εικόνα 10, εικόνα 11), χωρίς να έχει την ίδια ικανότητα σε ότι αναφορά το όζον επιφανείας (εικόνα 12). Το γεγονός αυτό οφείλεται στο τρόπο υπολογισμού του όζοντος από το μοντέλο ERA interim, το οποίο προκύπτει από απλοποιημένες παραμετροποιήσεις (Δάφκα, 2012), χωρίς να περιέχει τις απαραίτητες φωτοχημικές διεργασίες που συμβαίνουν στα κατώτερα στρώματα της Τροπόσφαιρας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή ειδίκευσης εξετάζεται, η ετήσια και ημερήσια μεταβλητότητα του όζοντος επιφανείας, η τάση που παρουσιάζει την περίοδο 1997-2010, όπως και η επιρροή που μπορεί να έχει από επεισόδια οριζόντιας ή κατακόρυφης μεταφοράς, για την ευρύτερη περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου.

Χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα όζοντος και μετεωρολογικών παραμέτρων, του σταθμού Φινοκαλιάς στην Κρήτη, από τα οποία μελετήθηκε ο μέσος ημερήσιος και ετήσιος κύκλος για τον σταθμό, η περιοδικότητα που εμφανίζει, η σχέση που παρουσιάζει με ορισμένες βασικές μετεωρολογικές μεταβλητές και ορισμένοι δείκτες καθαρότητας της ατμόσφαιρας. Επίσης βρέθηκε πως η τάση του όζοντος για την εξεταζόμενη περίοδο είναι -0.162 ppb ανά έτος και πως οι μετεωρολογικές μεταβλητές δεν την επηρεάζουν.

Επίσης για να διαπιστωθεί η μεταβολή των συγκεντρώσεων του όζοντος στην περιοχή ανάλογα με την διεύθυνση προέλευσης της αέριας μάζας χρησιμοποιήθηκαν ημερήσιες οπισθοτροχιές, που προήλθαν από το μοντέλο μεταφοράς HYSPLIT, με σημείο εκκίνησης το ύψος των 1000m, συνυπολογίζοντας την επίδραση της ταχύτητας και διεύθυνσης του αέρα των πέντε προηγούμενων ημερών. Προέκυψαν 6 βασικές διευθύνσεις προέλευσης, από τις οποίες η Βόρεια συνιστώσας οπισθοτροχιές ενισχύουν τον ετήσιο κύκλο κατά 1 ppb με 3 ppb σε σχέση με τον μέσο κύκλο, ενώ η Νότια και Δυτική συνιστώσας μειώνουν τις συγκεντρώσεις σε μεγαλύτερο ποσοστό.

Τέλος χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα reanalysis από την βάση δεδομένων ERA interim του Ευρωπαϊκού Κέντρου Μεσοπρόθεσμων Προγνώσεων (ECMWF), με σκοπό να διαπιστωθεί η κλιματική επιρροή που υπάρχει από την ανταλλαγή αερίων μαζών μεταξύ Στρατόσφαιρας-Τροπόσφαιρας, στις επιφανειακές συγκεντρώσεις του όζοντος. Αρχικά συνδυάστηκε η σχετική υγρασία του σταθμού Φινοκαλιάς και η Βόρεια συνιστώσας οπισθοτροχιές, για να δημιουργηθεί ο ετήσιος κύκλος του όζοντος επιφανείας. Σε δεύτερη φάση επιλέχτηκαν μόνο οι περιπτώσεις υψηλού δυναμικού στροβιλισμού, από τα δεδομένα ERA interim, για την κατασκευή ετήσιου κύκλου του όζοντος επιφανείας του σταθμού Φινοκαλιάς και του όζοντος από τα δεδομένα ERA interim, στο επίπεδο των 1000hPa. Η συνεισφορά από τα ανώτερα στρώματα στις επιφανειακές συγκεντρώσεις του όζοντος, δίνει αύξηση της τάξης του 5% με 10% κυρίως για την άνοιξη και το καλοκαίρι.

ABSTRACT

In the present master thesis, variability of surface ozone is being investigated in seasonal and diurnal periods. The trend for the period 1997-2010 and also the impact it may have in episodes of horizontal or vertical transport, in the region of Eastern Europe.

Meteorological and ozone measurements have been used from the station of Finokalia in the island of Crete, with the main purpose to investigate the mean diurnal-seasonal cycle, the periodicity, trend for fourteen year period, the relation between ozone and main meteorological variables in monthly base and some well-defined air quality indices for humans and crops. Surface ozone has shown small negative trend, by -0.162ppb per year, for the period of 1997-2010, and that the meteorological parameters have no effect on that trend.

Furthermore to establish some basic knowledge for the variability of surface ozone in the region, as far as the horizontal transport, back-trajectories have been used from the transport model HYSPLIT. Back-trajectories were calculated in the level of 1000hPa with the use of wind speed and direction of the past five days. Six main categories were gathered, of which Northerly back-trajectories have shown a positive effect in the concentrations level of ozone annual cycle, by 1ppbv to 2ppbv . In reverse, Southerly and Westerly back-trajectories have a negative effect on the annual cycle of surface ozone.

Finally data from the reanalysis ERA interim, of the European Center of Medium Weather Forecast, have been used, to determine the climatic influence of Stratospheric-Tropospheric exchange on the concentration levels of surface ozone in the region. Firstly low relative humidity and Northerly back-trajectories were combined, to create a seasonal cycle of the surface ozone. While in the second phase, data where potential vorticity was high, have been used to generate seasonal cycles, for the surface ozone of the station of Finokalia and ozone of ERA interim at the level of 1000hPa . The above methodology provided some interesting results, about the positive affect of upper level concentration of ozone, by 5% to 10%, to the surface ozone concentration in spring and summer.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Adame, J. a., Serrano, E., Bolívar, J. P., & De la Morena, B. a. (2010). On the Tropospheric Ozone Variations in a Coastal Area of Southwestern Europe under a Mesoscale Circulation. *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, 49(4), 748–759. doi:10.1175/2009JAMC2097.1
- Aggelis, D., Zanis, P., Zerefos, C., Bais, A., & Nastos, P. (2012). Surface Ozone Spatial Distribution and Trends Over Europe During 1997–2006. *Advances in Meteorology*, ... (pp. 1–6). doi:10.1007/978-3-642-29172-2_118
- Berrisford, P., Dee, D., Fielding, K., Fuentes, M., & Kållberg, P. (2009). *ERA report series* (pp. 1–16).
- Bojkov, R. . (1986). Surface Ozone During the Second Half of the Nineteenth Century. *Journal of Climate and Applied Meteorology*, 25, 343–352.
- Butković, V., Cvitaš, T., & Klasinc, L. (1990). Photochemical ozone in the mediterranean. *Science of The Total Environment*, 99(1–2), 145–151. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697(90)90219-K
- Cape, J. N. (2008). Surface ozone concentrations and ecosystem health: past trends and a guide to future projections. *The Science of the total environment*, 400(1–3), 257–69. doi:10.1016/j.scitotenv.2008.06.025
- COMEAP. (2011). *Review of the UK Air Quality Index* (pp. 1–118).
- Cooper, O. R., Parrish, D. D., Stohl, A., Trainer, M., Nedelec, P., Thouret, V., Cammas, J. P., et al. (2010). Increasing springtime ozone mixing ratios in the free troposphere over western North America. *Nature*, 463(7279), 344–348. Retrieved from http://dx.doi.org/10.1038/nature08708
- Danalatos, D., & Glavas, S. (1996). Diurnal and seasonal variations of surface ozone in a Mediterranean coastal site, Patras, Greece. *Science of the total environment*, 177(August 1986), 291–301. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0048969795049282
- Dee, D. P., Uppala, S. M., Simmons, A. J., Berrisford, P., Poli, P., Kobayashi, S., Andrae, U., et al. (2011). The ERA-Interim reanalysis: configuration and performance of the data assimilation system. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 137(656), 553–597. Retrieved from http://centaur.reading.ac.uk/24937/
- Dragani, R. (2011). On the quality of the ERA-Interim ozone reanalyses: comparisons with satellite data. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 137(658), 1312–1326. doi:10.1002/qj.821

- Fischer, H., Kormann, R., Klüpfel, T., Gurk, C., Königstedt, R., Parchatka, U., Mühle, J., et al. (2003). Ozone production and trace gas correlations during the June 2000 MINATROC intensive measurement campaign at Mt. Cimone. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3(3), 725–738. doi:10.5194/acp-3-725-2003
- Fishman, J., Watson, C., Larsen, J., & Logan, J. (1990). Distribution of tropospheric ozone determined from satellite data. *Journal of Geophysical ...*, 95(October 1978), 3599–3617. Retrieved from <http://www.agu.org/pubs/crossref/1990/JD095iD04p03599.shtml>
- Ganguly, N. D. (2012). Influence of Stratospheric Intrusion on the Surface Ozone Levels in India. *ISRN Meteorology*, 2012, 1–7. doi:10.5402/2012/625318
- Gerasopoulos, E., Kouvarakis, G., Vrekoussis, M., Kanakidou, M., & Mihalopoulos, N. (2005). Ozone variability in the marine boundary layer of the eastern Mediterranean based on 7-year observations. *Journal of Geophysical Research*, 110(D15), D15309. doi:10.1029/2005JD005991
- Gerasopoulos, Evangelos, Kouvarakis, G., Vrekoussis, M., Donoussis, C., Mihalopoulos, N., & Kanakidou, M. (2006). Photochemical ozone production in the Eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment*, 40(17), 3057–3069. doi:10.1016/j.atmosenv.2005.12.061
- Geyger, D. . (2008). Chemistry of Free Radicals in the Planetary Boundary Layer.2. *Tropospheric Radical Chemistry* (pp. 1–18).
- Hodnebrog, Ø., Solberg, S., Stordal, F., Svendby, T. M., Simpson, D., Gauss, M., Hilboll, A., et al. (2012). Impact of forest fires, biogenic emissions and high temperatures on the elevated Eastern Mediterranean ozone levels during the hot summer of 2007. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(18), 8727–8750. doi:10.5194/acp-12-8727-2012
- Hortal, M., & Simmons, A. J. (1991). Use of Reduced Gaussian Grids in Spectral Models. *Monthly Weather Review*, 119(4), 1057–1074. doi:10.1175/1520-0493(1991)119<1057:UORGGI>2.0.CO;2
- Hoskins, B. J., McIntyre, M. E., & Robertson, A. W. (1985). On the use and significance of isentropic potential vorticity maps. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 111(470), 877–946. doi:10.1002/qj.49711147002
- HYSPLIT - Atmospheric Transport and Dispersion Model. (2012). Retrieved from http://www.arl.noaa.gov/documents/Summaries/hysplit_trifold.pdf
- HYSPLIT info. (2012). Retrieved from http://www.arl.noaa.gov/HYSPLIT_info.php
- Im, U., Markakis, K., Poupkou, a., Melas, D., Unal, a., Gerasopoulos, E., Daskalakis, N., et al. (2011). The impact of temperature changes on summer time ozone and its

- precursors in the Eastern Mediterranean. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(8), 3847–3864. doi:10.5194/acp-11-3847-2011
- IPCC. (2007). Couplings between changes in the climate system and biogeochemistry. *IPCC*. Retrieved from <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Couplings+Between+Changes+in+the+Climate+System+and+Biogeochemistry#0>
- Jacob, D. J. (1999). Introduction to Atmospheric Chemistry. Retrieved from <http://acmg.seas.harvard.edu/people/faculty/djj/book/bookhwk4.html#10424>
- Kalabokas, P. D., & Repapis, C. C. (2004). A climatological study of rural surface ozone in central Greece. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4(4), 1139–1147. doi:10.5194/acp-4-1139-2004
- Kalabokas, P. D., Volz-Thomas, a., Brioude, J., Thouret, V., Cammas, J.-P., & Repapis, C. C. (2007). Vertical ozone measurements in the troposphere over the Eastern Mediterranean and comparison with Central Europe. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 7(1), 2249–2274. doi:10.5194/acpd-7-2249-2007
- Kalabokas, P.D., Mihalopoulos, N., Ellul, R., Kleanthous, S., & Repapis, C. C. (2008). An investigation of the meteorological and photochemical factors influencing the background rural and marine surface ozone levels in the Central and Eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment*, 42(34), 7894–7906. doi:10.1016/j.atmosenv.2008.07.009
- Kalabokas, Pavlos D, Viras, L. G., Bartzis, J. G., & Repapis, C. C. (2000). Mediterranean rural ozone characteristics around the urban area of Athens. *Atmospheric Environment*, 34(29-30), 5199–5208. doi:10.1016/S1352-2310(00)00298-3
- Kanakidou, M., Mihalopoulos, N., Kindap, T., Im, U., Vrekoussis, M., Gerasopoulos, E., Dermitzaki, E., et al. (2011). Megacities as hot spots of air pollution in the East Mediterranean. *Atmospheric Environment*, 45(6), 1223–1235. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.11.048
- Kinney, P. L. (2008). Climate change, air quality, and human health. *American journal of preventive medicine*, 35(5), 459–67. doi:10.1016/j.amepre.2008.08.025
- Kouvarakis, G., Tsigaridis, K., Kanakidou, M., & Mihalopoulos, N. (2000). Temporal variations of surface regional background ozone over Crete Island in the southeast Mediterranean. *Journal of Geophysical Research*, 105(D4), 4399. doi:10.1029/1999JD900984
- Logan, J. A. (1985). Tropospheric ozone: Seasonal behavior, trends, and anthropogenic influence. *Journal of Geophysical Research*, 90(D6), 10463. doi:10.1029/JD090iD06p10463

- Luis Torgo. (2010). *Data Mining with R Learning with Case Studies Data Mining and Knowledge Discovery Series*.
- Maitra, R. (2012). Multivariate Linear Regression Models. Retrieved from <http://www.public.iastate.edu/~maitra/stat501/lectures/MultivariateRegression.pdf>
- Marenco, A., Gouget, H., Nédélec, P., Pagés, J.-P., & Karcher, F. (1994). Evidence of a long-term increase in tropospheric ozone from Pic du Midi data series: Consequences: Positive radiative forcing. *Journal of Geophysical Research*, 99(D8), 16617. doi:10.1029/94JD00021
- Millán, M. M., Sanz, M. J., Salvador, R., & Mantilla, E. (2002). Atmospheric dynamics and ozone cycles related to nitrogen deposition in the western Mediterranean. *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)*, 118(2), 167–86. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11939281>
- Paoletti, E., De Marco, A., & Racalbutto, S. (2007). Why should we calculate complex indices of ozone exposure? Results from Mediterranean background sites. *Environmental monitoring and assessment*, 128(1-3), 19–30. doi:10.1007/s10661-006-9412-5
- Poupkou, A., Zanis, P., Nastos, P., Papanastasiou, D., Melas, D., Tourpali, K., & Zerefos, C. (2011). Present climate trend analysis of the Etesian winds in the Aegean Sea. *Theoretical and Applied Climatology*, 106(3-4), 459–472. doi:10.1007/s00704-011-0443-7
- Rouil, L., Beekman, M., Foret, G., Sofiev, M., & Vira, J. (2009). Assessment Report : Air quality in Europe in 2009, (December 2011), 1–48.
- Solazzo, E., Bianconi, R., Vautard, R., Appel, K. W., Moran, M. D., Hogrefe, C., Bessagnet, B., et al. (2012). Model evaluation and ensemble modelling of surface-level ozone in Europe and North America in the context of AQMEII. *Atmospheric Environment*, 53, 60–74. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.01.003
- Station Finokalia Website. (2011). Retrieved from <http://finokalia.chemistry.uoc.gr/>
- Stockburger, D. W. (1996). *Introductory Statistics: Concepts, Models, and Applications*. Retrieved from <http://www.psychstat.missouristate.edu/introbook/sbk00.htm>
- T. Berntsen, I.S.A. Isaksen, J.S. Fuglestad, G. Myhre, T. Alsvik Larsen, F. Stordal, R. S. F. and K. P. S. (1997). *Report 1997 : 2 Effects of Anthropogenic Emissions on Tropospheric Ozone and its Radiative Forcing* (pp. 1–39).
- Thermo-Electron-Corporation. (n.d.). Product Specifications : Model 49C O3 Analyzer. Retrieved from http://www.thermo.com/eThermo/CMA/PDFs/Product/productPDF_12775.pdf

- Tyrlis, E., Lelieveld, J., & Steil, B. (2012). The summer circulation over the eastern Mediterranean and the Middle East: influence of the South Asian monsoon. *Climate Dynamics*. doi:10.1007/s00382-012-1528-4
- Verstraeten, W., Van Geel, M. H. ., & Boersma, K. (2012). Understanding patterns of variability in tropospheric ozone over Europe and eastern Asia in 2005-2009 using TES observations and the TM5 chemistry transport. *EGU General Assembly* ..., 14(x), 3215. Retrieved from <http://adsabs.harvard.edu/abs/2012EGUGA..14.3215V>
- WHO. (2005). WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide.
- WHO. (2009). Health risks of ozone from long-range transboundary air pollution.
- WMO. (2012). Antarctic Ozone Bulletin, (6), 1–75.
- WMO/IGAC. (2012). *GAW Report No . 205 WMO / IGAC Impacts of Megacities on Air Pollution and Climate* (Vol. 41).
- World Health Organization. (2008). Health risks of ozone from long-range transboundary air pollution.
- Zanis, P., Gerasopoulos, E., Priller, A., & Schnabel, C. (2003). An estimate of the impact of stratosphere-to-troposphere transport (STT) on the lower free tropospheric ozone over the Alps using 10 Be and 7 Be measurements. *Journal of Geophysical Research*, 108(D12), 8520. doi:10.1029/2002JD002604
- Zanis, P., Katragkou, E., Tegoulas, I., Kioutsioukis, I., & Melas, D. (2012). Regional Air Quality Simulations Over Europe in Present and Future Climate: Evaluation and Climate Change Impacts on Near Surface Ozone (pp. 1–6). Athens: COMECAP. doi:10.1007/978-3-642-29172-2_176
- Zanis, P., Trickl, T., Stohl, A., Wernli, H., Cooper, O., Zerefos, C., Gaeggeler, H., et al. (2003). Forecast, observation and modelling of a deep stratospheric intrusion event over Europe. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3(3), 763–777. doi:10.5194/acp-3-763-2003
- Ακριτίδης, Δημήτρης. (2008). *Μεταπτυχιακή Διατριβή: Κλιματολογίας, Συνοπτικά και Δυναμικά Χαρακτηριστικά της Δομής της Ανώτερης Τροπόσφαιρας κατά τη Μεταφορά Στρατοσφαιρικού Όζοντος*. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Γεωλογία, Τομέας Μετεωρολογίας Κλιματολογίας. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
- Β. Γεντεκάκης, Ιωάννης. (1999). *Ατμοσφαιρική Ρύπανση Επιπτώσεις, Έλεγχος & Εναλλακτικές τεχνολογίες*. Πανεπιστήμιο Πάτρας: ΤΖΙΟΛΑ.

- Δάφκα, Στέλλα. (2012). *Μεταπτυχιακή Διατριβή: Επίδραση των Ετησίων στο Τροποσφαιρικό Όζον της Ανατολικής Μεσογείου*. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Γεωλογία, Τομέας Μετεωρολογίας Κλιματολογίας. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
- Ζάνης, Πρόδρομος. (2008). *Σημειώσεις για την Ατμοσφαιρική Ρύπανση και Χημεία της Ατμόσφαιρας*. Θεσσαλονίκη: Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Γεωλογία, Τομέας Μετεωρολογίας Κλιματολογίας.
- Ζάνης, Πρόδρομος. (2010). *Σημειώσεις Μεταπτυχιακού: Ατμοσφαιρική Ρύπανση*. Θεσσαλονίκη: Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Γεωλογίας, Τομέας Μετεωρολογίας Κλιματολογίας.
- Ι. Μακρογιάννης, Τ., & Σ. Σαχσαμανόγλου, Χαράλαμπος. (2004). *Μαθήματα Γενικής Μετεωρολογίας*. ΧΑΡΙΣ.
- Ι. Μακρογιάννης, Τ. (2007). *Σημειώσεις Μεταπτυχιακού: Θερμοδυναμική και Στατική της Ατμόσφαιρας*. Θεσσαλονίκη: Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Γεωλογία, Τομέας Μετεωρολογίας Κλιματολογίας.
- Καρακώστας, Θεόδωρος Σ. (2008). *Σημειώσεις Συνοπτικής και Δυναμικής Μετεωρολογίας*. Θεσσαλονίκη: Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Γεωλογίας, Τομέας Μετεωρολογίας Κλιματολογίας.
- Κόλυβα-Μαχαίρα Φ., Μπόρας-Σέντας Ε. (1998). *Στατιστική - Θεωρία Εφαρμογές*. Εκδόσεις Ζήτη.
- Μελάς, Δημήτρης. (2007). *Ατμοσφαιρική διαχυση και διασπορά*. Θεσσαλονίκη: Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Φυσικής.
- Μπαλαφούτης, Χρήστος Ι., & Μαχαίρας, Παναγιώτης Χ. (1985). *Μαθήματα Γενικής Κλιματολογίας - Με Στοιχεία Βιοκλιματολογίας*. Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Γιαχούδη.
- Πυθαρούλης, Ιωάννης. (2010). *Σημειώσεις Μεταπτυχιακού: Αριθμητική Πρόγνωση Καιρού*. Θεσσαλονίκη: Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Γεωλογίας, Τομέας Μετεωρολογίας Κλιματολογίας.
- Σ. Σαχσαμανόγλου, Χαράλαμπος. (2001). *Σημειώσεις Μεταπτυχιακού: Εισαγωγή στην Ηλιακή και Γήινη Ακτινοβολία*. Θεσσαλονίκη: Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Γεωλογίας, Τομέας Μετεωρολογίας Κλιματολογίας.
- Τολικά, Κωνσταντία. (2010). *Σημειώσεις Μεταπτυχιακού: Κλιματική Ανάλυση*. Θεσσαλονίκη: Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Γεωλογίας, Τομέας Μετεωρολογίας Κλιματολογίας.

Τσικερδέκης, Αθανάσιος. (2010). *Προπτυχιακή Διπλωματική: Μελέτη των Ετησίων Ανέμων και η Επίδραση τους στο Τροποσφαιρικό Όζον*. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.