



**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ**  
**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ**  
**ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ**

**ΕΛΑΤΤΩΣΗ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ**  
**ΤΡΕΧΟΥΣΑ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΣΤΑΘΜΗ**  
**ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΚΤΙΜΗΣΕΙΣ**

**ΚΕΦΑΛΑ ΣΤΕ. ΔΕΣΠΟΙΝΑ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΟΝΤΕΣ ΚΑΘΗΓΗΤΕΣ**  
**ΚΑΖΑΝΤΖΙΔΗΣ ΑΝΔΡΕΑΣ (Α')**  
**ΔΙΑΠΟΥΛΗ ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ (Β')**

**ΑΘΗΝΑ**

**ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2021**

Η παρούσα εργασία αποτελεί πνευματική ιδιοκτησία της φοιτήτριας Κεφαλά Στεφ. Δέσποινας που την εκπόνησε στα πλαίσια της πολιτικής ανοικτής πρόσβασης. Ο συγγραφέας/δημιουργός εκχωρεί στο ΕΑΠ, μη αποκλειστική άδεια χρήσης του δικαιώματος αναπαραγωγής, προσαρμογής, δημοσίου δανεισμού, παρουσίας στο κοινό και ψηφιακής διάχυσης της διεθνώς, σε ηλεκτρονική μορφή και σε οποιοδήποτε μέσο, για διδακτικούς και ερευνητικούς σκοπούς, άνευ ανταλλάγματος και για όλο το χρόνο διάρκειας των δικαιωμάτων πνευματικής ιδιοκτησίας. Η ανοικτή πρόσβαση στο πλήρες κείμενο για μελέτη και ανάγνωση δεν σημαίνει καθ' οιονδήποτε τρόπο παραχώρηση δικαιωμάτων διανοητικής ιδιοκτησίας του συγγραφέα/δημιουργού ούτε επιτρέπει την αναπαραγωγή, αναδημοσίευση, αντιγραφή, αποθήκευση, πώληση, εμπορική χρήση, μετάδοση, διανομή, έκδοση, εκτέλεση, «μεταφόρτωση» (downloading), «ανάρτηση» (uploading), μετάφραση, τροποποίηση με οποιονδήποτε τρόπο, τμηματικά ή περιληπτικά της εργασίας, χωρίς τη ρητή προηγούμενη έγγραφη συναίνεση του συγγραφέα/δημιουργού. Ο συγγραφέας/δημιουργός διατηρεί το σύνολο των ηθικών και περιουσιακών του δικαιωμάτων.

<b>ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....</b>	<b>3</b>
<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....</b>	<b>5</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>6</b>
<b>ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....</b>	<b>8</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1ο .....</b>	<b>10</b>
<b>ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ ΑΝΑΚΑΛΥΨΗΣ ΤΟΥ ΡΟΛΟΥ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ ΣΤΗΝ</b>	
<b>ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΚΑΙ ΤΗΣ ΤΡΥΠΑΣ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ ΣΤΗΝ ΑΝΤΑΡΚΤΙΚΗ ΤΗ</b>	
<b>ΔΕΚΑΕΤΙΑ ΤΟΥ 80.....</b>	<b>10</b>
1.1 ΣΥΝΤΟΜΗ ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ ΤΗΣ ΑΝΑΚΑΛΥΨΗΣ ΚΑΙ ΤΩΝ	
ΠΡΩΙΜΩΝ ΜΕΛΕΤΩΝ ΓΙΑ ΤΟ ΟΖΟΝ .....	10
1.2 ΑΝΑΚΑΛΥΨΗ ΤΡΥΠΑΣ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ ΣΤΗΝ ΑΝΤΑΡΚΤΙΚΗ ΤΗ	
ΔΕΚΑΕΤΙΑ ΤΟΥ 80 .....	19
1.3 ΑΡΧΙΚΕΣ ΘΕΩΡΙΕΣ ΓΙΑ ΤΟ ΛΟΓΟ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΤΡΥΠΑΣ ΤΟΥ	
ΟΖΟΝΤΟΣ ΣΤΗΝ ΑΝΤΑΡΚΤΙΚΗ .....	23
1.4 ΤΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ ΤΟΥ ΜΟΝΤΡΕΑΛ .....	32
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2ο.....</b>	<b>41</b>
<b>ΓΗΙΝΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΚΑΙ ΗΛΙΑΚΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ.....</b>	<b>41</b>
2.1 Η ΓΗΙΝΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ-ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ - ΕΞΕΛΙΞΗ - ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ...	41
2.2 Η ΚΑΤΑΚΟΡΥΦΗ ΔΟΜΗ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ.....	46
2.3 Η ΗΛΙΑΚΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ .....	49
2.4 Η ΣΚΕΔΑΣΗ ΤΗΣ ΗΛΙΑΚΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ .....	55
2.5 Η ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΤΗΣ ΗΛΙΑΚΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ .....	58
2.5.1 ΜΟΡΙΑΚΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΤΗΣ ΗΛΙΑΚΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΜΕΣΩ	
ΦΩΤΟΪΟΝΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΦΩΤΟΛΥΣΗΣ.....	60
2.6 Η ΥΠΕΡΙΩΔΗΣ ΗΛΙΑΚΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΚΑΙ ΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ	
ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΔΙΕΛΕΥΣΗ ΑΠΟ ΤΗΝ ΓΗΙΝΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ .....	62
2.6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ ΠΕΡΙ ΤΗΣ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΗΛΙΑΚΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ...	62
2.6.2 ΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΔΙΕΙΣΔΥΣΗ ΤΗΣ	
ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ .....	65
2.6.2.1 ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΤΗΣ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΑΠΟ ΤΟ	
ΟΖΟΝ ΚΑΙ ΑΛΛΑ ΑΕΡΙΑ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ .....	67
2.6.2.2 ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΤΗΣ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΑΠΟ ΤΑ	
ΝΕΦΗ .....	71
2.6.2.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΩΝ (ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ)	
ΣΤΗ ΔΙΑΔΟΣΗ ΤΗΣ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ .....	73
2.6.2.4 Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΝΑΚΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΗΣ ΓΗΙΝΗΣ	
ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ (ALBEDO) ΣΤΗΝ ΥΠΕΡΙΩΔΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ .....	76
2.6.2.5 ΓΕΩΜΕΤΡΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΔΙΑΔΟΣΗ	
ΤΗΣ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ .....	77
2.7 ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΗΣ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ	
.....	79
2.8 ΔΕΙΚΤΗΣ ΕΚΘΕΣΗΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟΥ ΔΕΡΜΑΤΟΣ ΣΤΗΝ ΥΠΕΡΙΩΔΗ	
ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ (UV INDEX).....	86
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3ο.....</b>	<b>90</b>
<b>ΤΟ ΟΖΟΝ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΚΑΙ ΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ</b>	<b>90</b>
3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ - ΤΟ ΟΖΟΝ ΣΤΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ .....	90
3.2 ΧΩΡΟΧΡΟΝΙΚΗ ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ ΣΤΗ ΣΤΡΑΤΟΣΦΑΙΡΑ.....	91
3.3 ΦΥΣΙΚΟΙ ΚΑΙ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ -	
ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΗΣ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ ΣΤΗ ΣΤΡΑΤΟΣΦΑΙΡΑ .....	95
3.3.1 ΦΥΣΙΚΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΗΣ ΤΟΥ	
ΟΖΟΝΤΟΣ (ΚΥΚΛΟΣ CHARMAN) .....	96

3.3.2 ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΟΜΟΓΕΝΟΥΣ ΑΕΡΙΑΣ ΦΑΣΗΣ ΠΟΥ ΚΑΤΑΣΤΡΕΦΟΥΝ ΤΟ ΟΖΟΝ .....	100
3.3.2.1 ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΗ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ ΑΠΟ ΕΝΩΣΕΙΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΚΑΙ ΑΖΩΤΟΥ .....	101
3.3.2.2 ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΗ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ ΑΠΟ ΤΑ ODS ΠΟΥ ΑΠΕΛΕΥΘΕΡΩΝΟΥΝ ΡΙΖΕΣ ΧΛΩΡΙΟΥ ΚΑΙ ΒΡΩΜΙΟΥ .....	104
3.3.3 ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΗΣ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ ΣΤΙΣ ΠΟΛΙΚΕΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΤΗΣ ΓΗΣ .....	108
3.3.4 ΧΗΜΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΑΠΟ ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΕΙΣ ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΠΟΥ ΚΑΤΑΣΤΡΕΦΟΥΝ ΤΟ ΟΖΟΝ .....	111
3.3.5 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ .....	118
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup>.....</b>	<b>124</b>
<b>ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗ ΒΙΟΣΦΑΙΡΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΥΞΗΣΗ ΤΗΣ UV</b>	
<b>ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΣΑΝ ΣΥΝΕΠΕΙΑ ΤΗΣ ΜΕΙΩΣΗΣ ΤΟΥ ΣΤΡΑΤΟΣΦΑΙΡΙΚΟΥ</b>	
<b>ΟΖΟΝΤΟΣ .....</b>	<b>124</b>
4.1 ΣΧΕΣΗ UV ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ, ΟΖΟΝΤΟΣ ΚΑΙ ΚΛΙΜΑΤΙΚΗΣ ΑΛΛΑΓΗΣ .	124
4.2 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΑΠΟ ΤΗ ΜΕΙΩΣΗ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ .....	129
4.2.1 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΟ ΔΕΡΜΑ ΑΠΟ ΤΗΝ UV ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΛΟΓΩ ΜΕΙΩΣΗΣ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ.....	129
4.2.2 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΟ ΑΝΟΣΟΠΟΙΗΤΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΑΠΟ ΤΗΝ UV ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΛΟΓΩ ΜΕΙΩΣΗΣ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ.....	136
4.2.3 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΟΥΣ ΟΦΘΑΛΜΟΥΣ ΑΠΟ ΤΗΝ UV ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΛΟΓΩ ΜΕΙΩΣΗΣ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ.....	138
4.2.4 ΒΙΟΣΥΝΘΕΣΗ ΤΗΣ ΒΙΤΑΜΙΝΗΣ D ΜΕ ΤΗ ΔΡΑΣΗ ΤΗΣ UV-B ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ .....	140
4.3 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΑΠΟ ΤΗ ΜΕΙΩΣΗ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ ΣΤΑ ΟΙΚΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ .....	144
4.3.1 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΑ ΧΕΡΣΑΙΑ ΟΙΚΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ.....	144
4.3.2.ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΑ ΥΔΑΤΙΝΑ ΟΙΚΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ .....	149
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5<sup>ο</sup>.....</b>	<b>154</b>
<b>ΤΡΕΧΟΥΣΑ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΣΤΑΘΜΗ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ ΚΑΙ</b>	
<b>ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΚΤΙΜΗΣΕΙΣ .....</b>	<b>154</b>
5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	154
5.2 ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΗ ΟΡΟΛΟΓΙΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΜΕΛΕΤΗ/ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΤΑΣΕΩΝ ΤΟΥ ΣΤΡΑΤΟΣΦΑΙΡΙΚΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ.....	156
5.3 ΟΙ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΚΑΙ ΟΙ ΤΑΣΕΙΣ ΤΩΝ ODS ΚΑΙ ΤΩΝ ΑΛΟΓΟΝΩΝ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ.....	159
5.4 ΠΑΡΕΛΘΟΥΣΑ, ΤΡΕΧΟΥΣΑ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΕΨΕΙΣ ΓΙΑ ΤΟ ΟΖΟΝ ΑΝΑ ΤΗΝ ΥΨΗΛΙΑ ΠΛΗΝ ΤΩΝ ΠΟΛΙΚΩΝ ΠΕΡΙΟΧΩΝ.....	164
5.4.1 ΠΑΡΕΛΘΟΥΣΕΣ ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΣΤΗΛΗΣ ΟΖΟΝΤΟΣ ....	166
5.4.2 ΠΑΡΕΛΘΟΥΣΕΣ ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ ΣΤΟ ΠΡΟΦΙΛ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ .....	169
5.4.3 ΑΝΑΜΕΝΟΜΕΝΕΣ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ..	174
5.5 ΠΑΡΕΛΘΟΥΣΑ, ΤΡΕΧΟΥΣΑ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΕΨΕΙΣ ΓΙΑ ΤΟ ΟΖΟΝ ΣΤΙΣ ΠΟΛΙΚΕΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ.....	178
5.5.1 Η ΚΑΤΑΝΟΗΣΗ ΤΩΝ ΠΑΡΑΓΟΝΤΩΝ ΠΟΥ ΕΛΕΓΧΟΥΝ ΤΟ ΠΟΛΙΚΟ ΟΖΟΝ .....	182
5.5.2 ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΚΤΙΜΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΟΥ ΠΟΛΙΚΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ.....	183
<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....</b>	<b>186</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....</b>	<b>187</b>

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το όζον, ένα φυσικό συστατικό της ατμόσφαιρας σε ίχνη, είναι πολύ σημαντικό για την επιβίωση της βιόσφαιρας μέσω της απορρόφησης της πολύ βλαπτικής για τους οργανισμούς υπεριώδους ακτινοβολίας UVB. Αυτό βρίσκεται συγκεντρωμένο στη στρατόσφαιρα στη λεγόμενη «στιβάδα του όζοντος» με το μέγιστο της συγκέντρωσης του σε ύψος 25 περίπου χιλιόμετρα πάνω από την επιφάνεια της γης. Την δεκαετία του 1980 ερευνητές διαπίστωσαν τη δραματική μείωση της στιβάδας του όζοντος πάνω από την Ανταρκτική κατά τη διάρκεια της άνοιξης του Νοτίου Ημισφαιρίου πράγμα που κινητοποίησε άμεσα τη διεθνή επιστημονική κοινότητα. Το φαινόμενο έγινε γνωστό ως «τρύπα του όζοντος» και η αιτία του αναζητήθηκε στις ανθρωπογενείς εκπομπές αλογονανθράκων (CFC) στην ατμόσφαιρα. Είναι από τα λίγα περιβαλλοντικά προβλήματα που έγινε προσπάθεια να αντιμετωπισθούν άμεσα με την υπογραφή της σύμβασης που ονομάστηκε Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ το 1987. Το Πρωτόκολλο τέθηκε σε ισχύ το 1989 με σκοπό τον περιορισμό και σταδιακά την παύση παραγωγής των πιο δραστικών από τις ουσίες που καταστρέφουν το όζον.

Το Πρωτόκολλο επιτάσσει την σύνταξη ανά τετραετία αναφορών αξιολόγησης, με πιο πρόσφατη αυτή του 2018, προβλέπει επίσης, στα πλαίσια εφαρμογής του, την αναθεώρηση του βάσει της επικαιροποιημένης επιστημονικής γνώσης. Η εφαρμογή του Πρωτοκόλλου φαίνεται να απέτρεψε έναν κόσμο με πολύ αυξημένα επίπεδα υπεριώδους ακτινοβολίας στην επιφάνεια της γης, που θα είχε ως επακόλουθο προβλήματα για την ανθρώπινη υγεία, όπως διαφόρων μορφών καρκίνους του δέρματος, παθήσεις των οφθαλμών και του ανοσοποιητικού συστήματος, αλλά και προβλήματα στα χερσαία και υδάτινα οικοσυστήματα.

Η στιβάδα του όζοντος βάσει της πρόσφατης έκθεσης αξιολόγησης φαίνεται να αποκαθίσταται αργά αλλά σταθερά ανά την υφήλιο, ιδιαίτερα στο ανώτερο τμήμα της στρατόσφαιρας. Η τρύπα του όζοντος στην Ανταρκτική αναμένεται να «κλείσει» περί τα μέσα του 21<sup>ου</sup> αιώνα, χωρίς να πάψει να συμβαίνει λόγω των ιδιαίτερων κλιματολογικών συνθηκών της περιοχής. Παρόμοια αποκατάσταση και μάλιστα πιο σύντομα αναμένεται για το όζον στην Αρκτική, όπου όμως οι μετεωρολογικές συνθήκες παρουσιάζουν μεγαλύτερη μεταβλητότητα.

Στα πλαίσια του Πρωτοκόλλου, η πρόσφατη τροπολογία του Kigali το 2016 αναγνωρίζει την αλληλεπίδραση μεταξύ του περιβαλλοντικού προβλήματος της μείωσης του στρατοσφαιρικού όζοντος με αυτό της κλιματικής αλλαγής. Το Πρωτόκολλο

προβλέπει την συνέχιση των προσπάθειών αποκατάστασης της στιβάδας του όζοντος στα προ του 1980 επίπεδα μέσω μείωσης και τελικά παύσης παραγωγής και των υδροχλωροφθορανθράκων (HCFC) ουσιών που αντικατέστησαν τους χλωροφθοράνθρακες (CFC), που επίσης αποτελούν ισχυρά αέρια θερμοκηπίου. Η επιτυχία της προσπάθειας αυτής προϋποθέτει τη συνέχιση της συμμόρφωσης των μερών του Πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ στις επιταγές του.

**Λέξεις κλειδιά:** στρατοσφαιρικό όζον, τρύπα του όζοντος, ελάττωση του όζοντος, πρωτόκολλο του Μόντρεαλ, υπεριώδης ακτινοβολία, UVB, δείκτης UV

## **ABSTRACT**

Ozone, a natural constituent of the atmosphere, which appears in traces, has a vital role in the survival of the biosphere through the absorption of the very harmful for the living beings UVB radiation. It is located in the so called “ozone layer” in the stratosphere and shows the maximum concentration at about 25 kilometers above the surface. In the 1980s scientists reported a large loss of ozone over the Antarctic during the early spring in South Hemisphere that alerted the international scientific community. The phenomenon is known as “ozone hole” and the cause was sought in the anthropogenic emissions of halocarbons (CFC) in the atmosphere. This environmental problem is on the few that an attempt has been made to address it immediately through the signing of a contract called “Montreal Protocol” at 1987. The Protocol entered in to force in 1989, with the aim of limiting and gradually pausing the production of the most active ozone-depleting substances (ODS).

The Protocol requires the preparation of assessment reports every four years, the latest was released in 2018, and in the context of its implementation, also anticipates its revision on the basis of up-to-date scientific knowledge. The implementation of the Protocol seems to have prevented a world with very high levels of ultraviolet radiation on the surface of the earth with the consequent problems for human health, such as various forms of skin cancers, diseases of the eyes and the immune system, as well as problems on terrestrial and aquatic ecosystems.

The ozone layer according to the recent assessment report appears to have a slow but steady recovery around the globe, especially in the upper stratosphere. The “ozone hole” in Antarctica is expected to “close” around the middle of the 21st century, even if it will still occur under the particular meteorological conditions of the region. A similar

recovery, but even sooner is expected for ozone layer in the Arctic, where meteorological conditions are more variable.

In the context of the Protocol, the recent amendment of Kigali in 2016 recognizes the interconnection between the environmental problem of stratospheric ozone depletion and that of climate change. The Protocol provides for the continuation of efforts to restore the ozone layer to pre-1980 levels by reducing and eventually ceasing the production of hydrochlorofluorocarbons (HCFC) the substances that have replaced CFCs, being also very effective greenhouse gases (GHG). The success of this endeavor presupposes the continued compliance of the Montreal Protocol parties with its requirements.

**Key words:** stratospheric ozone, ozone hole, ozone depletion, Montreal protocol, UV radiation, UVB, UVIndex

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην παρούσα εργασία θα παρουσιασθούν τα πιο πρόσφατα επιστημονικά δεδομένα αναφορικά με το σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα της μείωσης της στιβάδας του στρατοσφαιρικού όζοντος αναλύοντας και σχολιάζοντας τις σημαντικότερες επισημάνσεις της πιο πρόσφατης έκθεσης αξιολόγησης των WMO/UNEP το 2018 (OZONE ASSESSMENT REPORT ON OZONE DEPLETION) που περιλαμβάνει τις τρέχουσες αντιλήψεις για το θέμα και τις μελλοντικές εκτιμήσεις για την εξέλιξη του.

Στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζεται μια σύντομη ιστορική αναδρομή αναφορικά με την σταδιακή αποκάλυψη του σημαντικού ρόλου που παίζει το όζον στην ατμόσφαιρα από στα τέλη του 19<sup>ου</sup> αιώνα έως και την ανακάλυψη της «τρύπας του όζοντος» στην Ανταρκτική κατά την δεκαετία του 1980. Στη συνέχεια περιγράφεται η πορεία, μετά τον παγκόσμιο συναγερμό στην επιστημονική κοινότητα για την αναμενόμενη περιβαλλοντική καταστροφή λόγω της επακόλουθης αύξησης της βιοδραστικής υπεριώδους ακτινοβολίας, που οδήγησε στην υπογραφή εκ μέρους της πλειοψηφίας των αναπτυγμένων χωρών της σύμβασης που είναι γνωστή ως Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ για τον περιορισμό της χρήσης και την παύση παραγωγής ουσιών που καταστρέφουν το όζον το 1987.

Στο δεύτερο κεφάλαιο περιγράφεται στο πρώτο μέρος η σύσταση, η δομή και η εξελικτική πορεία της ατμόσφαιρας της γης και στο δεύτερο η φύση της ηλιακής ακτινοβολίας και η αλληλεπίδραση της με την ατμόσφαιρα της γης. Η ηλιακή ακτινοβολία μελετάται όσον αφορά την διάκριση της σε περιοχές ανάλογα με την ενέργεια που μεταφέρει (υπεριώδης, ορατή, υπέρυθρη κοκ) και τη δράση της στο γήινο οικοσύστημα. Ειδικότερα όσον αφορά την υπεριώδη ακτινοβολία (UV), που εμφανίζει την πιο έντονη βιολογική δράση, εξετάζονται οι φυσικοχημικοί μηχανισμοί (απορρόφηση, σκέδαση, ανάκλαση) και οι διάφοροι παράγοντες (αέρια της ατμόσφαιρας, αερολύματα, νέφη, γεωμετρικοί παράγοντες κοκ) που επηρεάζουν τη διέλευση της μέσω της ατμόσφαιρας μέχρι να την επιφάνεια της γης. Τέλος παρουσιάζονται οι κυριότερες μέθοδοι και τα όργανα μέτρησης της υπεριώδους ακτινοβολίας που συμβάλλουν στην μελέτη των επιπτώσεων της στη βιόσφαιρα και σχολιάζεται η καθιέρωση του δείκτη έκθεσης του ανθρώπινου δέρματος στην υπεριώδη ακτινοβολία (UV Index).

Στο τρίτο κεφάλαιο σχολιάζεται η χωροχρονική κατανομή του όζοντος στη στρατόσφαιρα και παρουσιάζονται οι διάφοροι μηχανισμοί φυσικοί και καταλυτικοί παραγωγής και καταστροφής αυτού. Από τους καταλυτικούς μηχανισμούς με μεγαλύτερο ενδιαφέρον μελετώνται αυτοί στους οποίους εμπλέκονται αέρια ανθρωπογενούς



προέλευσης που περιέχουν αλογόνα και μπορούν να δώσουν σε βάθος χρόνου ρίζες χλωρίου και βρωμίου (χλωροφθοράνθρακες, hallons κλπ). Επίσης παρουσιάζονται οι μηχανισμοί ετερογενούς φάσης που λαμβάνουν χώρα στην πολική στρατόσφαιρα και εξηγούν την εμφάνιση της τρύπας του όζοντος στην Ανταρκτική. Στη συνέχεια γίνεται αναλυτική παρουσίαση των ουσιών, τόσο φυσικής όσο και ανθρωπογενούς προέλευσης, που καταστρέφουν το στρατοσφαιρικό όζον (ODS) και της εξέλιξης των εκπομπών αυτών στα πλαίσια εφαρμογής του Πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ. Τέλος γίνεται σύντομη αναφορά στις τεχνικές μέτρησης του όζοντος στη ατμόσφαιρα από εδάφους και από το διάστημα.

Το τέταρτο κεφάλαιο είναι αφιερωμένο στις επιπτώσεις από την αύξηση της υπεριώδους ακτινοβολίας στη βιόσφαιρα σαν συνέπεια της μείωσης του στρατοσφαιρικού όζοντος σε συνάρτηση με την κλιματική αλλαγή. Μελετώνται οι αρνητικές επιπτώσεις της στον ανθρώπινο οργανισμό (δέρμα, μάτια, ανοσοποιητικό σύστημα) με εξαίρεση την θετική συμβολή της στην παραγωγή της βιταμίνης D, όπως και οι αρνητικές επιπτώσεις της στα χερσαία και υδάτινα οικοσυστήματα. Παράλληλα σχολιάζεται η συσχέτιση των παραπάνω με την κλιματική αλλαγή.

Στο τελευταίο πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα κύρια συμπεράσματα της πρόσφατης έκθεσης αξιολόγησης για την στιβάδα του όζοντος όσον αφορά την παρελθούσα, τρέχουσα κατάσταση και τις προβλέψεις για το μέλλον ανά την υφήλιο. Ξεχωριστά παρουσιάζονται τα παραπάνω για τις πολικές περιοχές (Αρκτική και Ανταρκτική) στις οποίες λόγω των ιδιαίτερων μετεωρολογικών συνθηκών και της παρουσίας αλογονωμένων ενώσεων από ανθρωπογενείς εκπομπές που φθάνουν μέσω φυσιολογικών ατμοσφαιρικών κινήσεων του αέρα παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, εφόσον εκεί, συγκεκριμένα στην Ανταρκτική, πρωτοεμφανίσθηκε και καταγράφηκε το πρόβλημα της «τρύπας του όζοντος». Τέλος παρουσιάζονται οι προβλέψεις επανόδου της κατάστασης της στιβάδας στα πρότερα του 1980 επίπεδα βάση διαφόρων μοντέλων προσομοίωσης που λαμβάνουν υπόψη, πλην των συγκεντρώσεων των ODS στην ατμόσφαιρα και αυτές των αερίων θερμοκηπίου κάνοντας σαφή την άμεση σχέση μεταξύ της κατάστασης της στιβάδας του όζοντος και της κλιματικής αλλαγής.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1ο**

### **ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ ΑΝΑΚΑΛΥΨΗΣ ΤΟΥ ΡΟΛΟΥ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΚΑΙ ΤΗΣ ΤΡΥΠΑΣ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ ΣΤΗΝ ΑΝΤΑΡΚΤΙΚΗ ΤΗ ΔΕΚΑΕΤΙΑ ΤΟΥ 80.**

#### **1.1 ΣΥΝΤΟΜΗ ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ ΤΗΣ ΑΝΑΚΑΛΥΨΗΣ ΚΑΙ ΤΩΝ ΠΡΩΙΜΩΝ ΜΕΛΕΤΩΝ ΓΙΑ ΤΟ ΟΖΟΝ**

Το όζον είναι ένα συστατικό της γήινης ατμόσφαιρας που αν και απαντάται σε πολύ μικρές ποσότητες η παρουσία του είναι παρά πολύ σημαντική για ευζωία των ανθρώπων και των γήινων οικοσυστημάτων. Η μεγαλύτερη συγκέντρωση του όζοντος συναντάται στα ανώτερα τμήματα της ατμόσφαιρας, συγκεκριμένα στην περιοχή της στρατόσφαιρας, που βρίσκεται σε απόσταση 10 χιλιομέτρων και άνω από την επιφάνεια της γης. Το 90% περίπου του ατμοσφαιρικού όζοντος βρίσκεται στην περιοχή της στρατόσφαιρας που χαρακτηρίζεται ως "στιβάδα του όζοντος" και η οποία θωρακίζει τη γη από την επικίνδυνη υπεριώδη ακτινοβολία του ηλίου (Hegglin 2014).

Όλος ο πλανήτης γνωρίζει πια το όζον και τη σημασία του, όμως αν δεν είχε υπάρξει η ευρεία παραγωγή και χρήση των χλωροφθορανθράκων μέχρι και τη δεκαετία του 80, στα πλαίσια της βιομηχανοποίησης, θα ήταν ένα αέριο γνωστό μόνο στους ειδικούς επιστήμονες που ασχολούνται με τη ρύπανση της ατμόσφαιρας στις αστικές περιοχές και σε αυτούς που μελετούν την ανώτερη ατμόσφαιρα. Αντ' αυτού, μια διαγραφόμενη παγκόσμια περιβαλλοντική καταστροφή, που προβλέφθηκε από τους επιστήμονες στα πλαίσια θεωρητικών εκτιμήσεων, έφεραν το όζον στο επίκεντρο του ενδιαφέροντος. Αποτέλεσμα της παραπάνω πρόβλεψης ήταν η επένδυση δισεκατομμυρίων δολαρίων στην έρευνα για την ανάπτυξη νέων χημικών ουσιών σε αντικατάσταση των χλωροφθορανθράκων που καταστρέφουν το στρατοσφαιρικό όζον. Επίσης αυτή η ανακάλυψη αποτέλεσε το πρώτο παράδειγμα ενός περιβαλλοντικού προβλήματος όπου η επιστημονική γνώση οδήγησε στη άμεση σύναψη μιας παγκόσμιας περιβαλλοντικής συμφωνίας, όπως θα δούμε παρακάτω για την αποφυγή της διαφαινόμενης καταστροφής (McElroy & Fogal 2008).

Η μελέτη του ατμοσφαιρικού όζοντος πηγαίνει πίσω στα τέλη του 19ου αιώνα, όταν για πρώτη φορά διαπιστώθηκε ότι η πλήρης απορρόφηση της ακτινοβολίας στην περιοχή του υπεριώθρου του ηλιακού φάσματος (<320nm) οφείλονταν κατά πάσα πιθανότητα στο όζον που υπάρχει στην γήινη ατμόσφαιρα. Αυτή η σημαντική φασματική ιδιότητα αποδείχθηκε πολύ χρήσιμη στη συνέχεια για την παρακολούθηση της ποσότητας του συνολικού όζοντος στην ατμόσφαιρα. Κατόπιν έγινε σαφές ότι η ισχυρή

απορρόφηση της βιολογικά καταστροφικής υπερύθρου ακτινοβολίας προσέδιδε στο όζον έναν μοναδικό και πολύ σημαντικό ρόλο για το βιολογικό σύστημα της γης (Solomon 1988).

Το όζον είναι μια χημική ένωση που απαντάται στη φύση σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις υπό φυσιολογικές συνθήκες. Η πρώτη φορά που παρήχθη στο εργαστήριο ήταν από τον Γερμανό επιστήμονα Schönbein το 1839 ο οποίος το αναγνώρισε από την χαρακτηριστική οσμή του όταν σχηματίστηκε στην διάρκεια ηλεκτροχημικών πειραμάτων που διενεργούσε. Ο Schönbein ανέπτυξε αρχικά μια χημική μέθοδο προσδιορισμού του όζοντος που βασίζονταν στην αντίδραση του με ιωδιούχο κάλιο. Η μέθοδος ήταν ημιποσοτική και στηρίζονταν στην αλλαγή του τόνου του μπλε χρώματος πάνω σε χαρτί εμποτισμένο με ιωδιούχο κάλιο. Οι φυσικοχημικές και οπτικές του ιδιότητες μελετήθηκαν αρχικά από στενό κύκλο ερευνητών, αλλά το ενδιαφέρον γι αυτό διευρύνθηκε σημαντικά προς το τέλος του 19ου αιώνα όταν προέκυψαν προβλήματα κατά τη διενέργεια μελετών όσον αφορά την εκπεμπόμενη από τον ήλιο ακτινοβολία ( Stolarski 2001, Muller 2009, Langematz 2019).

Το 1879 ο Γάλλος φυσικός Cornu παρατήρησε ότι η ηλιακή ακτινοβολία με μήκη κύματος μικρότερα των 300nm δεν διεισδύει ως στην επιφάνεια της Γης. Λίγα χρόνια αργότερα ο Βρετανός χημικός W. N. Hartley (1881) πρότεινε ότι το όζον είναι υπεύθυνο γι αυτό το φαινόμενο, εξ ου και η ονομασία των ζωνών απορρόφησης του όζοντος στο υπεριώδες φάσμα ως ζώνες απορρόφησης Hartley. Ο Hartley, από τότε ακόμα, πίστευε ότι το όζον είναι φυσικό συστατικό της ανώτερης ατμόσφαιρας επιβεβαιώνοντας την άποψη του αυτή με φασματικές μετρήσεις. Αυτές οι ανακαλύψεις για τις φασματοφωτομετρικές ιδιότητες του όζοντος έκαναν στη συνέχεια δυνατή την μέτρηση της συνολικής κατακόρυφης συγκέντρωσης του στην ατμόσφαιρα (total atmospheric column of ozone) όπου συμπεριλαμβάνονταν και η συγκέντρωση του στην στρατόσφαιρα (Hartley 1881, Muller 2009).

Οι μετρήσεις του Hartley υποστηρίχθηκαν περαιτέρω με φασματικές μετρήσεις στην υπεριώδη περιοχή από τους Fabry και Buisson που δημοσιεύθηκαν σε άρθρο τους το 1913. Χρησιμοποιήθηκε για αυτό ένα ειδικά σχεδιασμένο φασματοφωτόμετρο που απέκλειε τα μεγαλύτερα μήκη κύματος για να ξεπερασθεί η δυσκολία λόγω της μικρής έντασης της ακτινοβολίας σε αυτή την περιοχή μηκών κύματος. Από τις μετρήσεις αυτές οι δύο επιστήμονες συμπέραναν ότι το συνολικό όζον στην ατμόσφαιρα ισοδυναμούσε με μία στιβάδα πάχους μόλις 5mm υπό κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης.

Υπέθεσαν επίσης ότι η στιβάδα αυτή του όζοντος βρίσκεται σε ύψος 50 περίπου χιλιομέτρων από την επιφάνεια της Γης. (Stolarski 2001, Muller 2009).

Την ίδια περίπου περίοδο ο James Chappuis ανακάλυψε ότι το όζον απορροφά και στην ορατή περιοχή του ηλιακού φάσματος (500-700 nm) ενώ 10 χρόνια αργότερα ο William Huggins υπολόγισε τις φασματικές γραμμές απορρόφησης του μεταξύ 310 και 360nm. Το επόμενο μεγάλο ορόσημο στην έρευνα σχετικά με το στρατοσφαιρικό όζον αποτέλεσε η κατασκευή μιας σειράς φασματοφωτομέτρων υπεριώδους από τον G. M. B. Dobson τη δεκαετία του 1920. Τα όργανα αυτά όχι μόνο παρείχαν νέες γνώσεις όσον αφορά την γεωγραφική και εποχιακή κατανομή του κατακόρυφης στήλης του όζοντος αλλά επέτρεψαν, σε συνδυασμό με τη μέθοδο Umkehr του F.W. Paul Gutz, την ανάκτηση πληροφορίας όσον αφορά το κατακόρυφο προφίλ του όζοντος στην ατμόσφαιρα. Το υψόμετρο στο οποίο παρατηρείται η μέγιστη συγκέντρωση του όζοντος καθορίστηκε με τη μέθοδο Umkehr στα 22 χιλιόμετρα και επιβεβαιώθηκε στη συνέχεια με φασματικές μετρήσεις επιτόπου από αερόστατα αλλά και ένα χρόνο αργότερα από την επανδρωμένη αποστολή του αερόστατου Explorer II των ΗΠΑ. Η πρώτη μέτρηση πέραν των δυνατοτήτων των αερόστατων έγινε από φασματοφωτόμετρο που είχε προσαρμοσθεί σε πύραυλο το 1946 (Muller 2012, Langematz 2019).

Το φασματοφωτόμετρο που εφηύρε ο Dobson τη δεκαετία του 1920 χρησιμοποιείται ακόμα και σήμερα ανά τον κόσμο. Το σχεδίασε έτσι ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί εύκολα εκτός εργαστηρίου για μετρήσεις την κατακόρυφης στήλης του όζοντος. Οι συστηματικές μετρήσεις ξεκίνησαν από το 1924 στην Οξφόρδη όπου και διαπίστωσε ότι οι ημερήσιες διακυμάνσεις που κατεγράφησαν αποτελούσαν μια φυσιολογική εποχιακή διακύμανση. Υπέθεσε ότι αυτές οι διακυμάνσεις μπορεί να σχετίζονταν με την ατμοσφαιρική πίεση και για να ελέγξει αυτή του την υπόθεση κατασκεύασε πολλά περισσότερα φασματοφωτόμετρα τα οποία και εγκαταστάθηκαν σε διάφορες περιοχές της Ευρώπης. Οι μετρήσεις που διενεργούνταν αποδείκνυαν την ύπαρξη κανονικών διακυμάνσεων του όζοντος με το πέρασμα βαρομετρικών συστημάτων. Ένα από αυτά τα φασματοφωτόμετρα εγκαταστάθηκε στην πόλη Arosa στις Ελβετικές Άλπεις και οι μετρήσεις που ξεκίνησαν το 1926 συνεχίζονται με αυτοματοποιημένα πια συστήματα μέχρι και σήμερα συμβάλλοντας στη αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της εφαρμογής του πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ αλλά και της εξέλιξης του προβλήματος της κλιματικής αλλαγής (Stolarski 2001, Staehelin et al. 2018).

Η επιτυχία του προγράμματος των επίγειων μετρήσεων που εκκίνησε ο Dobson το 1924 στην Οξφόρδη και η κατοπινή επέκταση του ανά την υφήλιο είναι εμφανής από το

γεγονός ότι σήμερα η μονάδα μέτρησης της συνολικής κατακόρυφη στήλη του όζοντος ονομάζεται μονάδα Dobson (Dobson Unit - DU). Η εκτίμηση δε του προφίλ της συγκέντρωσης του όζοντος βασίσθηκε στη μέθοδο Umkehr που αναπτύχθηκε από τις παρατηρήσεις του F. W. P. Götz στην Aroza με το όργανο του Dobson. Ο Götz μετρούσε την αναλογία των εντάσεων της ακτινοβολίας σε δύο μήκη κύματος κοιτώντας στο ζενίθ του ουρανού κατά τη διάρκεια της μέρας οπότε και παρατήρησε ότι η αναλογία των εντάσεων μειώνονταν όταν ο ήλιος έδυε και στη συνέχεια, όταν αυτός ξαναγύριζε κοντά στον ορίζοντα, η αναλογία αντιστρέφονταν και αυξάνονταν εκ νέου. Ονόμασε αυτό το φαινόμενο Umkehr effekt (ανάστροφη δράση). Το 1934 οι Götz, Meetham, και Dobson εξέδωσαν ένα άρθρο που αιτιολογούσαν το φαινόμενο Umkehr, επισημαίνοντας ότι η μορφή αυτής της αναστροφής εξαρτάται από την μορφή του υψομετρικού προφίλ της συγκέντρωσης του όζοντος. Έδωσαν κατ' αυτόν τον τρόπο την πειραματική επιβεβαίωση της θεωρίας που είχε διατυπώσει ο Chapman για τον χημικό μηχανισμό σχηματισμού/ καταστροφής του όζοντος στην ανώτερη ατμόσφαιρα (Götz et.al. 1936, Stolarski 2001, Muller 2012).

Οι πρώιμες μελέτες πάνω στο όζον επικεντρώνονταν στις ιδιότητες του σαν ιχνηλάτη δυναμικών διεργασιών. Είναι γνωστό και ευρέως αποδεκτό ότι η μεταφορά μέσω των ατμοσφαιρικών κινήσεων παίζει έναν σημαντικό ρόλο στον προσδιορισμό της κατανομής του όζοντος ανά εποχή και γεωγραφικό πλάτος. Επιπλέον το όζον παρουσιάζει σημαντική βραχυπρόθεσμη διακύμανση σχετιζόμενη με την δραστηριότητα των ατμοσφαιρικών ρευμάτων ιδιαίτερα στα μεσαία και υψηλά γεωγραφικά πλάτη. Αυτές οι διακυμάνσεις συνδέονται, στα ύψη της τροπόπαυσης, με την κυκλονογένεση και τις θερμοκρασιακές διακυμάνσεις (Solomon 1988, Dobson 1968, Götz et.al. 1936).

Οι μετρήσεις της κατακόρυφης συγκέντρωσης του όζοντος στην ατμόσφαιρα έκανε δυνατή την εξαγωγή συμπερασμάτων όσον αφορά τη διακύμανση του σε σχέση με το κλίμα, το γεωγραφικό πλάτος και την εποχή. Έτσι σήμερα γνωρίζουμε ότι από κλιματολογικής άποψης το όζον είναι λιγότερο στον ισημερινό και αυξάνει όσο προχωράμε προς τους πόλους. Επίσης παρουσιάζει σοβαρές εποχιακές διακυμάνσεις με μεγιστοποίηση της συγκέντρωσης του την άνοιξη και ελαχιστοποίηση στο τέλος του φθινοπώρου/αρχές του χειμώνα. Η χαμηλή συγκέντρωση του όζοντος δεν βρίσκονταν σε συμφωνία με τις προβλέψεις της θεωρίας σχηματισμού του, όμως η αιτιολόγηση της ασυμφωνίας αυτής ήρθε το 1949 από τις υποθέσεις των Brewer και Dobson που πρότειναν μία βασική κυκλοφορία μέσω της στρατόσφαιρας που ανακυκλώνει το όζον και τροποποιεί τις συγκεντρώσεις του στα διάφορα γεωγραφικά πλάτη. Αυτός ο

μηχανισμός κυκλοφορίας περιλαμβάνει την αργή ανοδική κίνηση μέσω της στρατόσφαιρας στους τροπικούς και την αργή καθοδική και προς τους πόλους κίνηση στα μεσαία γεωγραφικά πλάτη όπως και η επιστροφή αέρα στην τροπόσφαιρα από τα μεσαία και υψηλά γεωγραφικά πλάτη. Αυτή η κυκλοφορία θα φέρει τροποσφαιρικό αέρα με χαμηλές συγκεντρώσεις σε όζον στη στρατόσφαιρα των τροπικών. Επίσης θα μεταφέρει αέρα από την περιοχή που παράγεται το όζον ψηλά στην στρατόσφαιρα των χαμηλών γεωγραφικών πλατών προς τη στρατόσφαιρα των υψηλών γεωγραφικών πλατών και τους πόλους. Αυτό το όζον κινούμενο προς τα υψηλά γεωγραφικά πλάτη κατά τη διάρκεια του χειμώνα θα διατηρηθεί και θα μεγιστοποιηθεί λόγω των χαμηλών επιπέδων ηλιακής υπεριώδους ακτινοβολίας μέχρι την αρχή της άνοιξης. Τότε η παρουσία του ήλιου θα εκκινήσει πάλι τη διαδικασία καταστροφής του κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού οδηγώντας πάλι στην ελαχιστοποίηση της συγκέντρωσης του στο τέλος του φθινοπώρου (Stolarski 2001).

Την περίοδο που οι Dobson και Harrison εξέδιδαν τα πρώτα αποτελέσματα των μετρήσεων τους όσον αφορά το συνολικό όζον στην ατμόσφαιρα ο μηχανισμός σχηματισμού του ήταν ακόμα ασαφής. Άλλοι επιστήμονες υποστήριζαν τη συμβολή της υπεριώδους ακτινοβολίας του ήλιου στην ανώτερη ατμόσφαιρα ενώ άλλοι των ηλεκτρικών εκκενώσεων στον σχηματισμό του. Το 1930 ο Schumacher δημοσίευσε ένα άρθρο ανασκόπησης της μέχρι τότε εργαστηριακής έρευνας αναφορικά με την διάσπαση του όζοντος συμπεραίνοντας ότι το ενδιάμεσο προϊόν κλειδί που σχηματίζονταν κατά την εκκίνηση της διεργασίας σχηματισμού του ήταν το ατομικό οξυγόνο. Την ίδια χρονιά ο Chapman εφάρμοσε αυτή την γνώση στο μοντέλο που πρότεινε για την κατανομή του όζοντος σαν συνάρτηση του υψομέτρου στην ατμόσφαιρα στο περίφημο άρθρο του "On Ozone and Atomic Oxygen in the Upper Atmosphere", και η οποία περιελάμβανε την συμβολή μόνο της χημείας του οξυγόνου. Στη συνέχεια οι μελέτες εμπλουτίστηκαν αναγνωρίζοντας τη σημασία του υδρογόνου, του αζώτου και του χλωρίου αλλά και άλλων αλογόνων κατά τις φωτοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην στρατόσφαιρα και επηρεάζουν την συγκέντρωση του όζοντος (Chapman 1930, Hampson 1964, Crutzen 1970, Molina & Rowland 1974, Muller 2012).

Ο Chapman λοιπόν το 1930 προτείνει μία φωτοχημική θεωρία για το σχηματισμό/καταστροφή του όζοντος συγκεκριμένα τέσσερις αντιδράσεις στις οποίες εμπλέκονται μόνο αλλοτροπικές μορφές του οξυγόνου. Οι αντιδράσεις αυτές είναι σήμερα γνωστές ως "αντιδράσεις Chapman". Συνοπτικά ένα μόριο οξυγόνου απορροφά υπεριώδη ακτινοβολία στα 240 nm και διασπάται σε δύο άτομα οξυγόνου. Κάθε άτομο

οξυγόνου συνδυάζεται με ένα μόριο οξυγόνου παρουσία ενός ουδέτερου μορίου M (που γίνεται δέκτης της παραγόμενης θερμικής ενέργειας) με αποτέλεσμα την παραγωγή ενός μορίου όζοντος. Η παραγωγή του όζοντος βρίσκεται σε ισορροπία με την φωτοχημική του καταστροφή, κατά την οποία ένα μόριο όζοντος διασπάται μέσω της απορρόφησης υπεριώδους ακτινοβολίας με μήκος κύματος  $< 900 \text{ nm}$  σε ένα άτομο οξυγόνου και ένα μόριο οξυγόνου. Το παραγόμενο άτομο οξυγόνου μπορεί να συνδυασθεί περαιτέρω με ένα άλλο μόριο οξυγόνου για να δώσει ένα άλλο μόριο όζοντος ή να αντιδράσει με ένα μόριο όζοντος για να δώσει δυο μόρια οξυγόνου. Η συνεχής επανάληψη των αντιδράσεων σχηματισμού/καταστροφής του όζοντος οδηγούν στην θέρμανση της στρατόσφαιρας όχι όμως την απώλεια όζοντος (Muller 2012).

Οι αντιδράσεις Chapman αν και υπήρξαν αποδεκτές για δεκαετίες, ως οι πλέον ικανοποιητικές για να περιγράψουν την κατακόρυφη κατανομή του όζοντος στην ατμόσφαιρα, οι διενεργούμενες μετρήσεις απέδειξαν ότι η ποσοτική κατανόηση της χημείας του όζοντος ήταν ελλιπής και ότι ήταν απαραίτητη περαιτέρω έρευνα συμπεριλαμβάνοντας και άλλα συστατικά της ατμόσφαιρας στον κύκλο παραγωγής/καταστροφής του όζοντος. Πιο συγκεκριμένα η καταστροφή του όζοντος μέσω την αντίδρασης του με τα άτομα οξυγόνου δεν δικαιολογούσε την συγκέντρωση του στην στρατόσφαιρα. Το 1964 ο Hampson πρότεινε ότι οι αντιδράσεις οξειδίων του υδρογόνου με το όζον οδηγούν σε καταλυτικό κύκλο που επαυξάνουν την απώλεια του στα πλαίσια του κλασικού φωτοχημικού μοντέλου του Chapman. Λίγο αργότερα ο Hunt υπολόγισε τις συγκεντρώσεις του όζοντος λαμβάνοντας υπόψη τις αντιδράσεις που πρότεινε ο Hampson και τις βρήκε πιο κοντά σε συμφωνία με τις πειραματικές μετρήσεις (Hunt 1966, Stolarski 2001).

Ο Crutzen το 1969 διαπίστωσε ότι ο καταλυτικός μηχανισμός που περιελάμβανε τις ρίζες OH και  $\text{HO}_2$  επίσης δεν εξηγούσαν ικανοποιητικά τις παρατηρούμενες συγκεντρώσεις του όζοντος στο μέσον της στρατόσφαιρας και πρότεινε σε άρθρο του το 1970 την συμμετοχή ριζών NO και  $\text{NO}_2$  σε καταλυτικές αντιδράσεις που ρυθμίζουν τις συγκεντρώσεις του όζοντος στην περιοχή αυτή της στρατόσφαιρας (Crutzen 1970).

Οι παραπάνω μελέτες οδήγησαν σε μια νέα αντίληψη για τον σχηματισμό του όζοντος και την ισορροπία μεταξύ παραγωγής και καταστροφής του. Έγινε κατανοητό ότι τα οξείδια του υδρογόνου και του αζώτου αλλά και οι ανθρώπινες δραστηριότητες μπορούσαν να επηρεάσουν τις συγκεντρώσεις του όζοντος στη στρατόσφαιρα. Όλα τα παραπάνω έγιναν εφικτά λόγω της ανάπτυξης τεχνικών ατμοσφαιρικών μετρήσεων τόσο του νιτρικού όσο και του υδροχλωρικού οξέος αλλά και ριζών υδροξυλίου και

μονοξειδίου του χλωρίου. Όμως ενώ για τα οξείδια του υδρογόνου και του αζώτου ήταν γνωστές οι πηγές που τροφοδοτούσαν τη στρατόσφαιρα, για τις ρίζες αλογόνου δεν υπήρχε ακόμη πρόταση για κάποια σημαντική πηγή. Για παράδειγμα οι ρίζες OHx (που περιλαμβάνουν το ατομικό υδρογόνο, την ρίζα υδροξυλίου και την ρίζα HO<sub>2</sub>) προκύπτουν από αντιδράσεις μεταξύ διεγερμένου ατομικού οξυγόνου (O(<sup>1</sup>D))) με υδρατμούς ή μεθάνιο ή μοριακό υδρογόνο τα οποία εκπέμπονται από φυσικές πηγές. Οι δε ρίζες οξειδίου του αζώτου από τη φωτολυτική αντίδραση υποξειδίου του αζώτου N<sub>2</sub>O που παράγεται από τη δράση βακτηρίων, με διεγερμένο ατομικό οξυγόνο (O(<sup>1</sup>D))) ή από μοριακό άζωτο με ιονισμό στα μεγαλύτερα στρατοσφαιρικά ύψη (Anderson et al. 1977, Stolarski & Cicerone 1974, Langematz 2019).

Το 1974 οι Molina and Rowland ανέπτυξαν μια θεωρία για τη σχέση του όζοντος με τους χλωροφθοράνθρακες που αποδείχθηκε καίρια για την μοίρα του όζοντος υπό την επίδραση αυτών των ανθρωπογενών ουσιών. Η θεωρία αυτή υποστηρίζει αυτά που αναλύονται παρακάτω. Κατ' αρχήν οι χλωροφθοράνθρακες, ουσίες που χρησιμοποιούνταν ευρύτατα στον κλιματισμό, στα αεροσόλ και σε πολλές άλλες βιομηχανικές εφαρμογές, είναι ουσίες αδρανείς, δυσδιάλυτες, που δεν απορροφούν το ορατό φως και έχουν πολύ μεγάλη διάρκεια ζωής. Λόγω των ιδιοτήτων τους αυτών συσσωρεύονται και κατανέμονται ομοιόμορφα μέσω μικρής κλίμακας κινήσεων στην τροπόσφαιρα. Στη συνέχεια μεταφέρονται αργά με μικρής και μεγαλύτερης κλίμακας κινήσεις στη στρατόσφαιρα. Εκεί συναντούν την υπεριώδη ακτινοβολία του ήλιου, η οποία δεν φθάνει στην επιφάνεια της γης ακριβώς λόγω της απορρόφησης της από το όζον. Η υπεριώδης ακτινοβολία διασπά τα μόρια αυτά παράγοντας ενεργά άτομα χλωρίου (ρίζες). Η εναπομένουσα ενεργή ρίζα του μορίου συνεχίζει να αντιδρά χημικά με άλλες ενεργές ρίζες που υπάρχουν στην ανώτερη ατμόσφαιρα μέχρις ότου απελευθερωθούν όλα τα άτομα χλωρίου. Αυτά τα ενεργά άτομα χλωρίου συμμετέχουν στη συνέχεια σε καταλυτικούς κύκλους αντιδράσεων που καταστρέφουν το όζον. Κάθε τέτοια ρίζα ενεργού χλωρίου μπορεί να καταστρέψει δεκάδες χιλιάδες μόρια όζοντος μέχρι ότου μεταφερθεί εκ νέου από τη στρατόσφαιρα στην τροπόσφαιρα (Molina & Rowland 1974, Ρεμουντάκη 2004).

Η θεωρία αυτή αναδεικνύει την ίδια αρχή που είχε αναπτυχθεί και για τις ρίζες του οξειδίου του αζώτου. Οι ενεργές ρίζες επειδή αντιδρούν στιγμιαία με άλλες ενεργές ουσίες ή ρίζες δεν μεταφέρονται στην στρατόσφαιρα άμεσα αλλά στη μορφή ανενεργών, με μεγάλο χρόνο ζωής ουσιών. Στην περίπτωση του χλωρίου, η μεταφορά του γίνεται αφενός με τη μορφή μεθυλοχλωριδίου, όσον αφορά τις φυσικής προέλευσης πρόδρομες



ουσίες, και αφετέρου των βιομηχανικά παραγόμενων χλωροφθοροανθράκων (CFCs). Οι χλωροφθοροανθράκες αποτελούν ακόμα και σήμερα την κύρια πηγή χλωρίου στην στρατόσφαιρα λόγω της μεγάλης ποσότητας που παρήχθη πριν την σταδιακή μείωση και τελικά παύση της παραγωγής τους βάσει των συνθηκών που υπεγράφησαν μεταξύ των Κρατών στη συνέχεια. Η θεωρία των Rowland και Molina προέβλεπε μείωση του όζοντος στο ανώτερο τμήμα της στρατόσφαιρας (περίπου στα 40 χιλιόμετρα ύψος) και μια μικρή μείωση του συνολικού όζοντος μέχρι τα μέσα της δεκαετίας του 1980 που δεν αναμενόταν να παρατηρηθεί από τις μετρήσεις λόγω της σχετικής διακύμανσης που παρατηρείται στη συγκέντρωση του ολικού όζοντος (Stolarski 2001).

Συγκεκριμένα στο άρθρο τους ο Cicerone και οι συνεργάτες του το 1983 αναφέρουν: "με ένα λογικό και ενημερωμένο φωτοχημικό μοντέλο της ατμόσφαιρας, με τα μέχρι τώρα δεδομένα, η συγκέντρωση της κατακόρυφης στήλης του όζοντος στη στρατόσφαιρα σε σχέση με την εισαγωγή χλωρίου σε αυτή είναι ιδιαιτέρως μη γραμμική. Το μοντέλο υπολογισμών που χρησιμοποιείται υποθέτει ότι το υπόβαθρο του ανόργανου χλωρίου  $Cl_x$  προέρχεται από φυσικές εκπομπές  $CH_3Cl$  και  $CCl_4$ . Ενώ επιπρόσθετα προστίθεται στην στρατόσφαιρα χλώριο από ποικίλες εισροές χλωροφθοροανθράκων ( $CCl_2F_2$  and  $CCl_3F$ ). Η αύξηση των  $Cl_x$  πέραν των 3ppb προβλέπει μείωση του στρατοσφαιρικού όζοντος με μη γραμμικό τρόπο λόγω της συμμετοχής ριζών  $OH$ ,  $HNO_3$ ,  $HNO_4$ ,  $HO_2$  και  $H_2O_2$ . Αν δε η αύξηση φθάσει στα επίπεδα των 9ppb, λόγω της συνεχούς χρήσης των CFCs η μείωση της συγκέντρωσης της κατακόρυφης στήλης του όζοντος προβλέπεται να είναι 6,7-9,0%. Από τις μετρήσεις της συγκέντρωσης των  $Cl_x$  γνωρίζουμε ότι αυτή τη στιγμή είναι στα επίπεδα των 3ppb και μέχρι το έτος 2000 αναμένεται να μην ξεπεράσει τα 5ppb. Βάσει του μοντέλου μας μέχρι το 2000 με αυτά τα δεδομένα η μείωση του στρατοσφαιρικού όζοντος αναμένεται να είναι στα επίπεδα του 1%, ενώ μετά το 2000 αναμένεται να φθάσει έως 9,0% ανάλογα με τις εκπομπές CFCs στην ατμόσφαιρα". Η πρόβλεψη αυτή έμελλε να διαψευσθεί στο πολύ κοντινό μέλλον από τις μετρήσεις του όζοντος στην Ανταρκτική (Cicerone et al. 1983, Farman et al. 1985).

Σήμερα, η σημασία των διαφόρων καταλυτικών κύκλων καταστροφής του όζοντος θεωρούμε ότι έχει κατανοηθεί με ικανοποιητικό τρόπο. Λόγω της αυξημένης παρουσίας ατομικού οξυγόνου με την αύξηση του υψόμετρου, όλοι οι κύκλοι καταλυτικής καταστροφής του όζοντος αυξάνουν σημαντικά μεταξύ των 25 και 40 χιλιομέτρων πάνω από την γήινη επιφάνεια, όπως αυξάνει και η παραγωγή του βάσης της κλασσικής αντίδρασης διάσπασης του μοριακού οξυγόνου κατά τον κύκλο των

αντιδράσεων Chapman. Η σχετική σημασία των κύκλων καταστροφής του όζοντος ποικίλει ανάλογα με το υψόμετρο. Έτσι, μεταξύ 25-40 χιλιομέτρων ο καταλυτικός κύκλος των NO<sub>x</sub> κυριαρχεί στην καταστροφή του όζοντος ενώ πάνω από τα 45 χιλιόμετρα κυρίαρχος είναι ο κύκλος HO<sub>x</sub>. Ο τελευταίος είναι επίσης ισχυρότερος κάτω από τα 25 χιλιόμετρα. Ο κύκλος ClO<sub>x</sub> που εξαρτάται βέβαια από την φόρτιση της στρατόσφαιρας με χλώριο παρουσιάζει μέγιστο στα 40 χιλιόμετρα ύψος (Crutzen et al. 1995, Grosos et al 1999, Muller 2012).

Τη δεκαετία του 1970 η σημασία των ετερογενών αντιδράσεων στη χημεία της στρατόσφαιρας είχε αρχίσει να απασχολεί τους επιστήμονες, αν και όχι σε σχέση με το χλώριο. Για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα το παραπάνω θέμα θεωρούνταν δευτερεύον στη βάση των εργαστηριακών πειραμάτων. Αλλά η κατάσταση άλλαξε το 1986 όταν στο σχετικό άρθρο των Solomon et al. προτάθηκε ότι η ετερογενής χημεία στην οποία συμμετέχουν η στερεή και αέρια φάση, μπορεί να ενισχύσει σημαντικά την ικανότητα του χλωρίου να καταστρέφει το όζον στις πολικές περιοχές, όπου οι πολύ χαμηλές θερμοκρασίες επιτρέπουν την παρουσία της στερεής φάσης πάνω στα χαρακτηριζόμενα ως Στρατοσφαιρικά Πολικά Νέφη (SPCs Stratospheric Polar Clouds). Το άρθρο προκάλεσε πολλές εργαστηριακές μελέτες και σήμερα είναι γνωστές πολλές τέτοιες ετερογενείς αντιδράσεις, οι οποίες είναι πολύ σημαντικές για την χημεία της στρατόσφαιρας (Cadle et al. 1975, Solomon et al. 1986, Solomon et al. 1999).

Γυρνώντας πάλι πίσω στη δεκαετία του 1950, μετά το τέλος του 2ου μεγάλου πολέμου και πολύ πριν ξεκινήσει η έκρηξη μελετών όσον αφορά τους καταλυτικούς μηχανισμούς καταστροφής του όζοντος, μια εξέλιξη "κλειδί" στην ιστορία της έρευνας στη στρατόσφαιρα ήταν η οργάνωση του Παγκόσμιου έτους Γεωφυσικής (International Geophysical Year - IGY) για τα έτη 1957-58. Το IGY αποτέλεσε ένα διεθνές επιστημονικό πρόγραμμα στο οποίο συμμετείχαν 67 χώρες για τη προώθηση της διεθνούς συνεργασίας, η οποία είχε διακοπεί κατά τη διάρκεια του πολέμου, σε θέματα επιστημών της γης και μάλιστα κατά τη διάρκεια της μεγιστοποίησης της ηλιακής δραστηριότητας στα πλαίσια του 19ου ηλιακού κύκλου, ενός σημαντικού για τους επιστήμονες γεγονότος. Το πρόγραμμα του IGY που ανακοινώθηκε από το 1952 και έλαβε χώρα από την 1 Ιουλίου 1957 έως 31 Δεκεμβρίου 1958 και με τη συμμετοχή της Σοβιετικής Ένωσης. Από τα μεγαλύτερα επιτεύγματά του αποτέλεσαν οι γεωφυσικές μελέτες στην περιοχή της Ανταρκτικής με τη δημιουργία σταθμών παρατήρησης από αρκετά από τα συμμετέχοντα κράτη. Κατά τη διάρκεια του IGY ανακαλύφθηκαν οι ζώνες Van Allen και επιβεβαιώθηκε η θεωρία των τεκτονικών πλακών. Τότε ήταν που

δημιουργήθηκε, το 1956, στην Ανταρκτική, ο σταθμός της Βρετανικής Αποστολής στην περιοχή που ονομάστηκε Halley Bay προς τιμήν του μεγάλου αστρονόμου Halley. Ο σταθμός αυτός θα γίνονταν πολύ σημαντικός λόγω της πολύ μεγάλης χρονοσειράς μετρήσεων της συνολικής κατακόρυφης στήλης του όζοντος που θα οδηγούσε στην ανακάλυψη της "τρύπας του όζοντος" (Stolarski 2001).

Το 1995 ο Crutzen, στην ομιλία του κατά την παραλαβή του Nobel χημείας, τόνισε τη χρονική σημασία της ανακάλυψης του Farman και των συνεργατών του το 1985, στο Βρετανικό σταθμό του Halley, με τη βοήθεια των συστηματικών μετρήσεων από την εγκατάσταση του σταθμού μέτρησης το 1956, αναφορικά με την ξαφνική μεγάλη μείωση των επιπέδων του όζοντος την περίοδο της άνοιξης για το νότιο ημισφαίριο και την απόδοση του φαινομένου σε χημικούς παράγοντες που απελευθερώθηκαν στην ατμόσφαιρα από τον ίδιο τον άνθρωπο. Αν η ανακάλυψη αυτή καθυστέρουσε, θα αργούσε περαιτέρω η ανάγκη για μια παγκόσμια συμφωνία μείωσης και στη συνέχεια παύσης της παραγωγής/εκπομπής αυτών των χημικών παραγόντων που προκαλούν το πρόβλημα και η μείωση του όζοντος θα είχε επεκταθεί πιθανότατα και σε μικρότερα γεωγραφικά πλάτη του νοτίου ημισφαιρίου. Επίσης, από τύχη στην βιομηχανία αναπτύχθηκαν οργανικές ουσίες, για τις χρήσεις που προαναφέραμε, με βάση κυρίως το χλώριο και όχι το βρώμιο που είναι ένα άτομο σχεδόν εκατό φορές πιο καταστροφικό για το όζον. Έτσι δόθηκε η ευκαιρία στην ανθρωπότητα, μέσω των δράσεων που αποφασίσθηκαν άμεσα με την υπογραφή του Πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ, μόλις λίγα χρόνια μετά την ανακάλυψη της τρύπας του όζοντος στη Ανταρκτική, να προσπαθήσει να αποκαταστήσει την προστατευτική στιβάδα του όζοντος μέχρι το τέλος του 21ου αιώνα στα πρότερα φυσιολογικά επίπεδα και αποφύγει μια πολύ μεγαλύτερη περιβαλλοντική καταστροφή (Farman et al. 1985, Crutzen 1995).

## **1.2 ΑΝΑΚΑΛΥΨΗ ΤΡΥΠΑΣ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ ΣΤΗΝ ΑΝΤΑΡΚΤΙΚΗ ΤΗ ΔΕΚΑΕΤΙΑ ΤΟΥ 80**

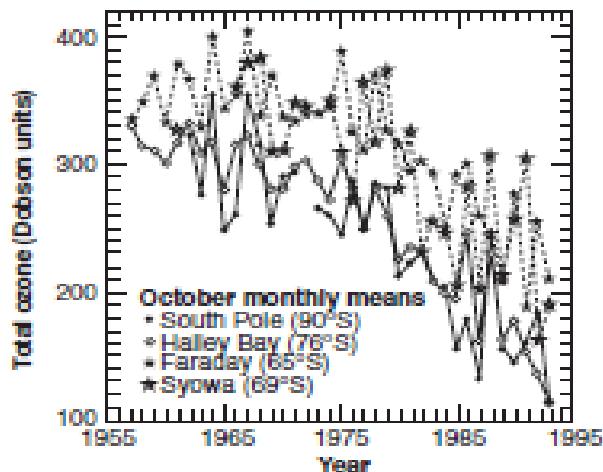
Οι πρώτες παρατηρήσεις μείωσης του συνολικού όζοντος στην Ανταρκτική έγιναν στις αρχές της δεκαετίας του 1980 πάνω από ερευνητικούς σταθμούς μέτρησης που είναι χωροθετημένοι στην περιοχή. Οι μετρήσεις σε αυτούς διενεργούνταν με τη χρήση φασματοφωτομέτρων εδάφους τύπου Dobson. Οι επιστήμονες παρατήρησαν ασυνήθιστα χαμηλές συγκεντρώσεις συνολικού όζοντος κατά τη διάρκεια των μηνών του τέλους του χειμώνα και των αρχών της άνοιξης του νοτίου ημισφαιρίου (Σεπτεμβρίου, Οκτωβρίου και Νοεμβρίου). Το συνολικό όζον κατά την προαναφερθείσα χρονική περίοδο ήταν κατώτερο σε σύγκριση με τις αντίστοιχες μετρήσεις προηγούμενων ετών που πήγαιναν

πίσω έως το 1957, σε ποσοστό έως και 30%. Η δραματική αυτή μείωση ήταν αναπάντεχη από κάθε άποψη: μεγέθους, έτους έναρξης, γεωγραφικής περιοχής και εποχικότητας. Μειώσεις του όζοντος συνέχισαν να συμβαίνουν από τότε και κάθε χρόνο στην Ανταρκτική αλλά μόνο κατά τη διάρκεια της άνοιξης και εντοπίζονταν στο κατώτερο τμήμα της στρατόσφαιρας, όπου καμία μελέτη δεν είχε προβλέψει κάποιου είδους ευαισθησία του όζοντος στην αύξηση των εισροών χλωρίου. Η έκταση στην οποία εμφανίζονταν το φαινόμενο συνέχισε να αυξάνει κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 80 και το 1992 ήταν τόσο μεγάλη όσο η έκταση της Νότιου Αμερικής (Farman et al. 1985, Solomon 1999, Solomon 2014).

Δημοσιεύσεις επί του θέματος έκαναν αρχικά η Ιαπωνική Μετεωρολογική Υπηρεσία που είχε έδρα το σταθμό της Syowa και το ερευνητικό ίδρυμα British Antarctic Survey (BAS) με έδρα τον σταθμό του Halley Bay στην Ανταρκτική. Τα αποτελέσματα έγιναν ευρέως γνωστά, προκαλώντας ανησυχία τόσο την επιστημονική κοινότητα όσο και στους απλούς πολίτες, μέσα από τη δημοσίευση των τριών επιστημόνων του British Antarctic Survey, Farman, Gardiner και Shanklin στο περιοδικό Nature το 1985 με τον τίτλο "Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> interaction". Οι συγγραφείς απέδωσαν το φαινόμενο στην αύξηση των ανθρωπογενών εκπομπών αλογονανθράκων και έκρουσαν τον κώδωνα κινδύνου προτείνοντας την παραπέρα παρακολούθηση του φαινομένου σε όλο το εύρος της γήινης ατμόσφαιρας και την περαιτέρω διερεύνηση των αιτίων που το προκαλούν (Farman et al. 1985, Hegglin 2014).

Η ιστορία ξεκινά από το 1979 όταν οι επιστήμονες του BAS άρχισαν να παρατηρούν, χρησιμοποιώντας φασματοφωτόμετρο Dobson, τις διαδοχικές χρονο με το χρόνο απώλειες όζοντος κατά τη διάρκεια της άνοιξης και για ένα διάστημα μερικών εβδομάδων. Το ίδιο χρονικό διάστημα από το δορυφόρο Nimbus της NASA γίνονταν μετρήσεις του όζοντος με τη χρήση TOMS (Total Ozone Mapping Spectrometer) και SBUV (Solar Backscatter Ultraviolet). Τα όργανα αυτά όμως δεν ανέφεραν μειώσεις του όζοντος στην ίδια αυτή περιοχή του Νοτίου Πόλου. Αυτός είναι και ο λόγος που οι επιστήμονες περίμεναν όλα αυτά τα χρόνια ώστε να επιβεβαιώσουν και να δημοσιεύσουν τα αποτελέσματά τους. Μόνο όταν οι μετρήσεις από τον δορυφόρο αναλύθηκαν εκ νέου από τους ίδιους διαπιστώθηκε ότι το αυτοματοποιημένο πρόγραμμα του υπολογιστή είχε σχεδιασθεί ώστε να απορρίπτει τις "μη φυσιολογικά" χαμηλές τιμές όζοντος (θεωρώντας ότι οι μετρήσεις επηρεάζονταν από τις κοσμικές ακτίνες) ουσιαστικά αφαιρώντας τα περισσότερα δεδομένα για την επίμαχη περίοδο. Όταν ο αλγόριθμος του υπολογιστή

διορθώθηκε, τα όργανα του δορυφόρου ουσιαστικά επιβεβαίωσαν τις μετρήσεις της ομάδας BAS στο έδαφος. Επίσης αντίστοιχες μετρήσεις από Αμερικάνικους και Ιαπωνικούς σταθμούς εδάφους επιβεβαίωσαν τη δραματική μείωση του όζοντος από τα μέσα της δεκαετίας του '70 όπως φαίνεται στην εικόνα 1.1 (Middlebrook & Tolbert 2000, Jones 2008).



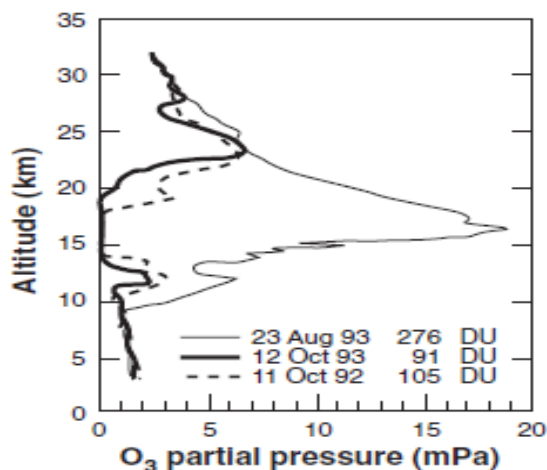
**Εικόνα 1.1**

Μέσες συγκεντρώσεις όζοντος πάνω από τους σταθμούς Νότιου Πόλου, Halley Bay, Faraday και Syowa στην Ανταρκτική. Όλοι οι σταθμοί δείχνουν ότι τα επίπεδα του όζοντος μειώνονται σταδιακά περίπου από το 1975 και μετά. (πηγή: WMO Global Research and Monitoring Project Scientific Assessment of Ozone Depletion 1994)

Μετέπειτα μετρήσεις του όζοντος σαν συνάρτηση του υψομέτρου έδειξαν ακριβώς την περιοχή της στρατόσφαιρας που συνέβαινε η καταστροφή του όζοντος. Χαρακτηριστική είναι η καμπύλη του προφίλ του όζοντος συναρτήσει του υψομέτρου κατά τη διάρκεια του σκοτεινού πολικού χειμώνα με δεδομένα κατ' αρχήν από την 23<sup>η</sup> Αυγούστου 1993 όπου το όζον παρουσιάζει την κλασική καμπύλη με μέγιστο συγκέντρωσης 276 DU περίπου στα 17 χιλιόμετρα. Στην καμπύλη του προφίλ που αντιστοιχεί στην 12<sup>η</sup> Οκτωβρίου 1993 μόλις επτά εβδομάδες αργότερα σχεδόν όλο το όζον μεταξύ υψομέτρου 14-19 χιλιομέτρων έχει εξαφανισθεί με την συγκέντρωση ολικού όζοντος να βρίσκεται στην χαμηλότερη μέχρι τώρα μετρήσιμη τιμή των 91 DU συγκριτικά στην εικόνα 1.2 παρατίθεται και η καμπύλη της 11ης Οκτωβρίου 1992 όπου η συγκέντρωση ολικού όζοντος μετρήθηκε στα 105 DU. Επισημαίνεται ότι μέχρι τα τέλη του '70 η μέση συγκέντρωση της στήλης του όζοντος τον μήνα Οκτώβριο ήταν περίπου στα 300 DU (Middlebrook & Tolbert 2000).

Αυτές οι πρωτοποριακές ανακαλύψεις επιβεβαιώθηκαν στη συνέχεια με νέες μετρήσεις και από δορυφόρους καθώς και με τη χρήση διαφορετικών φασματοφωτομετρικών μεθόδων, ευαισθητοποιώντας και κινητοποιώντας την παγκόσμια επιστημονική κοινότητα. Επιβεβαιώθηκε δε από τις μετρήσεις αυτές ότι η μείωση του όζοντος την περίοδο του τέλους του χειμώνα/αρχών της άνοιξης του νοτίου ημισφαιρίου είχε ξεκινήσει ήδη στα μέσα της δεκαετίας του '70 και αφορούσε μια μεγάλη περιοχή με το κέντρο της να βρίσκεται πλησίον του νοτίου πόλου της γης. Για την

περιγραφή του φαινομένου της μεγάλης μείωσης της συγκέντρωσης του ολικού όζοντος χρησιμοποιήθηκε ο όρος "τρύπα του όζοντος". Από τότε και στο εξής ο σχηματισμός και η έκταση της "τρύπας του όζοντος" στην Ανταρκτική παρακολουθείται και καταγράφεται ανελλιπώς κάθε χρόνο από δορυφορικούς, επίγειους σταθμούς και αερόστατα (Farman et al. 1985, Hegglin 2014).



**Εικόνα 1.2**

Το προφίλ του όζοντος το 1992 και 1993 στο σταθμό Νότιου Πόλου. Στις 23 Αυγούστου 1993 το προφίλ του όζοντος φαίνεται φυσιολογικό. Στις 12 Οκτωβρίου οι συγκεντρώσεις μεταξύ 14-19 χιλιομέτρων ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης του οργάνου μέτρησης. Για σύγκριση παρατίθεται το αντίστοιχο προφίλ της 11 Οκτωβρίου 1992. (Από: Hofmann D.J., Oltmans S.J., Lathrop J.A., Harris J.M., and Voeme H., *Record low ozone at the South Pole in the spring of 1993*. Geophysical Research Letters 1994)

Οι πρώτες μετρήσεις ολικού όζοντος στην Ανταρκτική ξεκίνησαν τη δεκαετία του 1950, όπως έχουμε ήδη αναφέρει, και γίνονταν από επίγειους σταθμούς με τη χρήση φασματοφωτομέτρων Dobson. Στη συνέχεια ακολούθησαν πιο εκτεταμένες μετρήσεις σε όλο το Νότιο Ημισφαίριο και ακολούθως στην Βόρειο Πόλο της γης στην Αρκτική. Οι τιμές συνολικού όζοντος κατά τη διάρκεια της άνοιξης στην Ανταρκτική βρίσκονταν στις περίπου 300 μονάδες Dobson (DU) αρκετά πιο χαμηλές από τις τιμές της Αρκτικής άνοιξης, αν και για τα δεδομένα της εποχής αναμενόταν παρόμοιες τιμές και στους δύο πόλους. Τώρα γνωρίζουμε ότι οι τιμές αυτές είναι οι αναμενόμενες και μάλιστα είναι όμοιες με τις παρατηρούμενες τιμές την δεκαετία του 1970 πριν την εμφάνιση της "τρύπας του όζοντος". Επίσης είναι τεκμηριωμένη η συστηματικά μικρότερη συγκέντρωση του ολικού όζοντος στη Ανταρκτική κατά τη αρχή της άνοιξης λόγω της εμφάνισης πολικής δίνης η οποία είναι πολύ πιο δυνατή από αυτή της Αρκτικής και άρα πολύ πιο δραστική προκαλώντας τον περιορισμό της μεταφοράς αέριας μάζας πλούσιας σε όζον από τα μεσαία γεωγραφικά πλάτη προς το νότιο πόλο (Hegglin 2014).

Η σοβαρή μείωση του όζοντος που παρατηρήθηκε στα μέσα της δεκαετίας του 80 στην Ανταρκτική μελετήθηκε εκτεταμένα από τους επιστήμονες και αποδόθηκε στη χημική δράση των ενεργών ελευθέρων ριζών αλογόνων που απελευθερώνονται στην στρατόσφαιρα μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων από ουσίες (ODS-Ozone Depleting Substances) των οποίων η ανθρωπογενής εκπομπή στην ατμόσφαιρα έχει αυξηθεί στο

τελευταίο μισό του 20ου αιώνα σε συνδυασμό πάντα με τις ιδιαίτερες κλιματολογικές συνθήκες που επικρατούν την περίοδο τέλους του χειμώνα και αρχών της άνοιξης στην περιοχή (Hegglin 2014).

Τα πρώτα χρόνια μετά τη ανακάλυψη της τρύπας του όζοντος οι οργανισμοί NASA, NSF και NOAA συνέλεξαν δεδομένα μετρήσεων του όζοντος τόσο από την επιφάνεια της γης όσο και με τη χρήση ιπτάμενων μέσων (αερόστατα και αεροπλάνα) για να ενισχύσουν τις περιορισμένες μετρήσεις που υπήρχαν όσον αφορά το όζον και άλλα συστατικά της στρατόσφαιρας. Αυτή εντατική έρευνα βελτίωσε τη κατανόηση μας όσον αφορά την προστατευτική στιβάδα του όζοντος. Επίσης ενίσχυσε την ικανότητα μοντελοποίησης της και πρόβλεψης της απόκρισης της σε ουσίες που είτε την καταστρέφουν (ODS) είτε αποτελούν αέρια θερμοκηπίου (GHG-Green House Gases). Παρατηρήσεις τόσο από δορυφόρους όσο και από το έδαφος αποκαλύπτουν μέρα με τη μέρα και χρόνο με το χρόνο λεπτομέρειες όσον αφορά την εξέλιξη της τρύπας του όζοντος. Τα σύγχρονα χημειοκλιματολογικά μοντέλα εξομοιώνουν πολλές πλευρές της κλιματολογίας της στρατόσφαιρας αλλά την μακροπρόθεσμη εξέλιξη της στιβάδας του όζοντος καθώς και σημαντικών όπως θα αναλύσουμε παρακάτω αερίων (ClO και BrO) που αν και βρίσκονται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις εκεί, παίζουν σημαντικό ρόλο στην χημεία του στρατοσφαιρικού όζοντος (Douglass et al.2014, Kurylo 2018).

### **1.3 ΑΡΧΙΚΕΣ ΘΕΩΡΙΕΣ ΓΙΑ ΤΟ ΛΟΓΟ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΤΡΥΠΑΣ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ ΣΤΗΝ ΑΝΤΑΡΚΤΙΚΗ**

Αφού τα κλασικά χημικά μοντέλα αέριας φάσης δεν μπόρεσαν να προβλέψουν την δραματική μείωση του όζοντος που παρατηρήθηκε στην Ανταρκτική αναπτύχθηκαν τρεις πιθανές θεωρίες για να αιτιολογήσουν τον σχηματισμό της "τρύπας του όζοντος". Η μία θεωρία σχετίζονταν με τις διακυμάνσεις της ηλιακής ενέργειας που οφείλονται στον 11ετή κύκλο δραστηριότητας του Ήλιου. Όταν η ηλιακή δραστηριότητα αυξάνεται τότε αυξάνονται οι ποσότητες των NO<sub>x</sub> που παράγονται, τα οποία μπορούν να αντιδράσουν με το όζον οδηγώντας στη μείωση του. Η θεωρία αυτή απορρίφθηκε όταν οι επιστήμονες μέτρησαν χαμηλές συγκεντρώσεις NO<sub>x</sub>, κατά τη διάρκεια σχηματισμού της τρύπας του όζοντος, με επιτόπιες μετρήσεις. Επιπλέον η θεωρία αυτή προέβλεπε την απώλεια όζοντος να είναι της τάξης του 1-2% και να συμβαίνει σε ύψος 40 χιλιομέτρων από την επιφάνεια της γης, όπου κανένα από δύο δεν αποδείχθηκε ότι ισχύει βάσει των διενεργηθέντων μετρήσεων. Μια άλλη θεωρία για να εξηγήσει την τρύπα του όζοντος ενέπλεξε αλλαγές στην δυναμική της ατμόσφαιρας (δηλαδή των μοτίβων κυκλοφορίας του ατμοσφαιρικού αέρα). Υποστηρίχθηκε ότι η πολική δίνη που υπάρχει πάνω από το

νότιο πόλο το χειμώνα απομονώνει τον αέρα πάνω από την Ανταρκτική μη επιτρέποντας την είσοδο του πλούσιου σε όζον αέρα από τους τροπικούς. Επιπλέον της απομόνωσης αυτής, η δυναμική θεωρία πρότεινε ότι οι ιδιαίτερα χαμηλές θερμοκρασίες στο νότιο πόλο προκαλούσαν, μετά την επανεμφάνιση του ήλιου την άνοιξη, ανοδική κίνηση του αέρα μεταφέροντας τον φτωχό σε όζον αέρα σε μεγαλύτερα ύψη. Μετέπειτα παρατηρήσεις όμως απέδειξαν ότι αυτό που συμβαίνει είναι το αντίθετο. Η τρίτη θεωρία που αποδείχθηκε και πιο κοντά σε αυτό που πραγματικά συμβαίνει βασίσθηκε στην χημεία του στρατοσφαιρικού όζοντος. Πιο συγκεκριμένα η απώλεια του όζοντος αποδόθηκε στην δράση ριζών ClOx μέσα από συγκεκριμένους, αλλά διαφορετικούς των μέχρι τότε αποδεκτών, καταλυτικών κύκλων οι οποίες ρίζες βρέθηκαν, μετά από επιτόπιες μετρήσεις, πολύ ψηλότερα από τα αποδεκτά επίπεδα συγκέντρωσης (Middlebrook & Tolbert 2000, Rowland 2006).

Η υπόθεση ότι οι χλωροφθοράνθρακες (CFC) αποτελούν τη αιτία σχηματισμού της "τρύπας το όζοντος" προκάλεσε το αυτονόητο ερώτημα: πώς είναι δυνατόν τα CFC που εκπέμπονται κυρίως στο βόρειο ημισφαίριο να φθάνουν στην Ανταρκτική? Οι γενικές αρχές της κυκλοφορίας του στρατοσφαιρικού αέρα ήταν γνωστές την δεκαετία του 80 και η μείωση του όζοντος αναμένονταν να συμβεί στο ανώτερο τμήμα της στρατόσφαιρας στα 40 χιλιόμετρα περίπου, με βάση τα μέχρι εκείνη τη στιγμή δεδομένα. Η εξήγηση ήρθε λαμβάνοντας υπόψη την φωτο-χημεία της στρατόσφαιρας σε συνδυασμό με τις πραγματικά μοναδικές μετεωρολογικές και φυσικές διεργασίες που συμβαίνουν στην Ανταρκτική (Rycroft 1990, Douglass et al.2014).

Τα CFC εκπέμπονται κατά κύριο λόγο στο Βόρειο Ημισφαίριο στην συνέχεια αναμειγνύονται πλήρως στη τροπόσφαιρα μέσα σε ένα διάστημα μερικών ετών και κατόπιν ο αέρας πλούσιος σε αυτά ακολουθεί την κυκλοφορία Brewer-Dobson ανοδικά στη στρατόσφαιρα και από τους τροπικούς καθοδικά προς τις πολικές περιοχές. Η διαδικασία φωτόλυσης των φωτοευαίσθητων CFC απαιτεί την περιοχή του υπεριώδους της ηλιακής ακτινοβολίας μεταξύ 190 και 230nm, συμβαίνει δε όταν αυτά βρεθούν σε ύψος πάνω από 24 χιλιόμετρα στη στρατόσφαιρα, όπου είναι διαθέσιμο αυτή το ισχυρό ενεργειακό τμήμα της ηλιακής ακτινοβολίας, όπως είχε ήδη αποδειχθεί από μελέτες ατμοσφαιρικής χημείας τη δεκαετία του 70. Οι ενεργές ρίζες που παράγονται κατά την φωτόλυση των CFC καταστρέφουν μέσα από καταλυτικούς κύκλους το όζον, με την εντονότερη δράση τους να αναμένεται να συμβεί πάνω από αυτά τα ύψη. Η τροπική ανάδυση του ατμοσφαιρικού αέρα είναι αργή περίπου στα 0,4mm/sec και η πυκνότητα του αέρα μειώνεται εκθετικά με το υψόμετρο. Ως εκ τούτου ο περισσότερος αέρας που



εισέρχεται στην στρατόσφαιρα κινείται προς τους πόλους σε υψόμετρα κάτω από τα 24 χιλιόμετρα. Έτσι ένα πολύ μικρό ποσοστό της τάξης του 1% της μάζας του αέρα στην ατμόσφαιρα φθάνει αρκετά ψηλά κάθε χρόνο για να συμβεί σημαντική διάσπαση των CFC. Ως αποτέλεσμα των παραπάνω διεργασιών οι χρόνοι ζωής των ενώσεων αυτών στην ατμόσφαιρα είναι πολύ μεγάλοι π.χ το CFC11 έχει χρόνο ζωής 52 χρόνια και το CFC12 102 χρόνια (Solomon 1999, Douglass et al.2014).

Η συγκέντρωση του χλωρίου στην ανώτερη ατμόσφαιρα μεγιστοποιήθηκε στα 3,5 ppb περίπου το 1998. Από αυτά το 0,5 ppb αντιστοιχεί στο χλώριο από το φυσικής προέλευσης μεθυλοχλωρίδιο, όλο το υπόλοιπο είναι ανθρωπογενούς προέλευσης από βιομηχανικά παραγόμενες ουσίες (κυρίως τα CFC). Πλην του χλωρίου, και το βρώμιο συνεισφέρει σημαντικά στην μείωση του πολικού στρατοσφαιρικού όζοντος, με κύριες πηγές επίσης ανθρωπογενούς προέλευσης, συνθετικά παραγόμενες ουσίες, από τις οποίες σημαντικότερες είναι το μεθυλοβρωμίδιο και τα halons. Να σημειώσουμε εδώ ότι η συνεισφορά του βρωμίου την καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος είναι 50-100 φορές πιο ισχυρή από το χλώριο (Hegglin 2014, WMO 2018).

Κατά την διάρκεια του χειμώνα στην Ανταρκτική, ο οποίος ξεκινάει όταν εξαφανίζεται ο ήλιος στο τέλος Μαρτίου, η στρατόσφαιρα αρχίζει να ψύχεται καθώς τη υπέρυθρη ακτινοβολία χάνεται στο διάστημα. Στα ενδιάμεσα βέβαια γεωγραφικά πλάτη του νότιου ημισφαιρίου το όζον εξακολουθεί να παράγεται και η στρατόσφαιρα να θερμαίνεται απ' αυτή τη διαδικασία. Κατ'αυτό τον τρόπο όμως δημιουργείται μια θερμοκρασιακή διαφορά που όσο πάει και μεγαλώνει καθώς οι πολικές θερμοκρασίες πέφτουν. Η διαφορά αυτή δημιουργεί μια διαφορά πίεσης που ωθεί τον αέρα προς τον νότιο πόλο σε συνδυασμό με το φαινόμενο Coriolis που παράγει δυνατό ρεύμα από τα δυτικά προς τα ανατολικά με ταχύτητα μεγαλύτερη από τα 50 m/sec. Αυτός ο τεράστιος στρόβιλος που χαρακτηρίζεται ως πολική δίνη (polar vortex) κυκλώνει την περιοχή της Ανταρκτικής εκτεινόμενη από την τροπόσφαιρα ως τη μεσόσφαιρα εμποδίζοντας τον αέρα από τα χαμηλότερα γεωγραφικά πλάτη να εισέλθουν σε αυτή. Ο αέρας από την ανώτερη στρατόσφαιρα και τη μεσόσφαιρα που έρχεται προς τον νότιο πόλο μέσω της κυκλοφορία Brewer-Dobson κατακάθεται στην κατώτερη στρατόσφαιρα μέσα στον πυρήνα της δίνης κατά τη διάρκεια του χειμώνα. Οι απομονωμένες μέσα στη στρατοσφαιρική δίνη συγκεντρώσεις χλωρίου και βρωμίου είναι πολύ μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες για παρόμοια ύψη αλλά εκτός της δίνης σημεία (Newman et al. 2003, Jones 2008, Douglass et al. 2014).

Το χλώριο και το βρώμιο που απελευθερώνεται κατά την φωτοχημική διάσπαση των αέριων χλωροφθορανθράκων σχηματίζει συνήθως ανόργανα μόρια. Σε όλο το εύρος της στρατόσφαιρας μόνο ένα πολύ μικρό ποσοστό του ανόργανου χλωρίου βρίσκεται στην μορφή ατομικού χλωρίου και οξειδίου του χλωρίου, που είναι και οι δραστικές μορφές οι οποίες συμμετέχουν στις καταλυτικές αντιδράσεις καταστροφής του όζοντος, κι αυτό γιατί αυτές οι μορφές λόγω της δραστικότητας τους έχουν την τάση να αντιδρούν αμέσως με άλλες δραστικές ρίζες σχηματίζοντας πιο σταθερά μόρια. Πριν την ανακάλυψη της τρύπας του όζοντος θεωρούνταν ότι ο καταλυτικός κύκλος Cl-CIO αποτελούσε τον κύριο μηχανισμό καταστροφή του όζοντος και ότι η μεγαλύτερη ποσότητα του χλωρίου βρίσκονταν εγκλωβισμένη σε μόρια αποθήκες που δεν αντιδρούν με το όζον, όπως το υδροχλώριο (HCl) και το νιτρικό χλώριο (ClONO<sub>2</sub>) (Solomon et al. 1986, Jones 2008, Douglass et al. 2014).

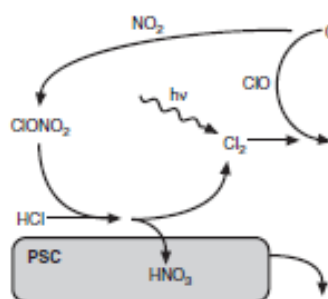
Η επιστημονική εξήγηση της ταχύτατης απώλειας του όζοντος στην Ανταρκτική, στην πολύ ψυχρή περιοχή της πολικής δίνης της κατώτερης στρατόσφαιρας, περιλαμβάνει κάποιες αναπάντεχες ετερογενείς χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν μεταξύ αντιδρώντων τα οποία βρίσκονται σε διαφορετικές φυσικές καταστάσεις (φάσεις), κατά την διάρκεια των οποίων απελευθερώνεται ενεργό χλώριο από μόρια αποθήκες χλωρίου. Στα 20 χιλιόμετρα ύψος οι θερμοκρασίες πάνω από την Ανταρκτική στα μέσα Μαΐου είναι κάτω από τους -80° C και παραμένουν τόσο χαμηλές μέχρι τα μέσα του Οκτωβρίου. Τον Ιούλιο και τον Αύγουστο μεγάλες περιοχές της πολικής δίνης έχουν θερμοκρασίες ακόμα και κάτω από τους -90°C. Σε αυτές τις πολύ χαμηλές θερμοκρασίες σχηματίζονται στη στρατόσφαιρα τα λεγόμενα Πολικά Στρατοσφαιρικά Νέφη (SPC) λόγω της συμπύκνωσης των αερίων της δίνης, αν και η στρατόσφαιρα περιέχει ελάχιστους υδρατμούς, της τάξης των 5ppm. Τα νέφη αυτά είχαν παρατηρηθεί από αποστολές στην Ανταρκτική ήδη από τις αρχές του 20<sup>ου</sup> αιώνα ((Ρεμουντάκη 2004, Solomon et al. 1986, Solomon 1999).

Στα PSC, λόγω των πολύ χαμηλών θερμοκρασιών του πολικού χειμώνα, σχηματίζονται με συμπύκνωση ένυδρων κρυστάλλων νιτρικού οξέος (HNO<sub>3</sub> 3H<sub>2</sub>O). Όσο η θερμοκρασία μειώνεται το μέγεθος αυτών των κρυστάλλων μεγαλώνει και η περιεκτικότητά τους σε νερό αυξάνεται. Πάνω και μέσα σε αυτά τα σωματίδια των στρατοσφαιρικών νεφών τα ανενεργά μόρια που αποτελούν τις κύριες "αποθήκες χλωρίου", ήτοι το HCl και ClONO<sub>2</sub>, δίνουν μέσω ετερογενών αντιδράσεων αέριο μοριακό χλώριο (Cl<sub>2</sub>) και νιτρικό οξύ με ταχύτητες πολύ μεγαλύτερες απ' ότι στην αέρια φάση. Όσο το ηλιακό φως απουσιάζει το χλώριο συσσωρεύεται στη στρατόσφαιρα. Με

την επανεμφάνιση όμως του ηλιακού φωτός, κατά τον ερχομό της άνοιξης, αυτό φωτο-διασπάται πολύ εύκολα δίνοντας ελεύθερες ρίζες χλωρίου που εκκινούν εκ νέου τον μηχανισμό καταστροφής του στρατοσφαιρικού όζοντος προκαλώντας τη σημαντική μείωση των συγκεντρώσεων του (εικόνα 1.3). Επιπλέον τα PCS εμποδίζουν την απενεργοποίηση του χλωρίου μέσω του σχηματισμού του μορίου "αποθήκης"  $\text{ClONO}_2$ . Ο σχηματισμός των νεφών από νιτρικό οξύ, το οποίο αποτελεί το κυρίαρχο συστατικό τους, απομακρύνει επίσης από την στρατόσφαιρα το διαθέσιμο δραστικό άζωτο (Middlebrook & Tolbert 2000, Ρεμουντάκη 2004).

Μετά το σχηματισμό τους τα σωματίδια των PSC πέφτουν λόγω της βαρύτητας χαμηλότερα, τα δε μεγαλύτερα μπορεί να βρεθούν μέσα σε λίγες μέρες αρκετά χιλιόμετρα πιο κάτω στη στρατόσφαιρα, κατά τη διάρκεια των ψυχρών ημερών του χειμώνα και των αρχών της άνοιξης. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται απονιτροποίηση της στρατόσφαιρας. Επειδή δε το νιτρικό οξύ αποτελεί πηγή ριζών  $\text{NO}_x$ , η απονιτροποίηση απομακρύνει ουσιαστικά το διαθέσιμα  $\text{NO}_x$  που θα μπορούσαν να δράσουν προστατευτικά προς το όζον μέσω αντίδρασης τους με το πολύ δραστικό  $\text{ClO}$ , η οποία θα οδηγούσε στην αδρανοποίηση του προς  $\text{ClONO}_2$  (Anderson et al. 1989, Toon et al. 1989, Hegglin 2014).

**Εικόνα 1.3**



Σχηματική αναπαράσταση των διεργασιών αντίδρασης πάνω στα PSC μεταξύ των μορίων αποθηκών  $\text{ClONO}_2$  και  $\text{HCl}$  προς  $\text{Cl}_2$  και  $\text{HNO}_3$ . Το  $\text{Cl}_2$  φωτολύεται σε άτομο  $\text{Cl}$  που καταστρέφει το όζον. Ο καταλυτικός κύκλος σταματά όταν το  $\text{ClO}$  αντιδράσει με  $\text{NO}_2$  για να ξανασχηματίσει  $\text{ClONO}_2$ . Το  $\text{NO}_2$  σχηματίζεται κατά τη φωτόλυση του σε αέρια φάση  $\text{HNO}_3$ . Αυτό όμως μπορεί να απομακρυνθεί τελείως από την στρατόσφαιρα με την πτώση των σωματιδίων των PSC που το περιέχουν (απονιτροποίηση). Εξαιτίας της απονιτροποίησης μειώνονται τα επίπεδα  $\text{NO}_2$  και αυξάνεται η συγκέντρωση του  $\text{ClO}$  με αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη καταστροφή του όζοντος. (Middlebrook & Tolbert 2000)

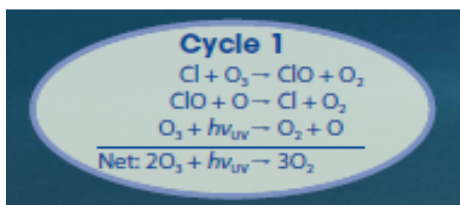
Αν και το χλώριο είναι το βασικό άτομο που ευθύνεται για την απώλεια του πολικού όζοντος, οι εργαστηριακές μελέτες έχουν δείξει ότι και βρώμιο παίζει πολύ σημαντικό ρόλο. Η διεργασία περιλαμβάνουν καταλυτικούς κύκλους στους οποίους εμπλέκονται αντίστοιχα οι ρίζες  $\text{BrO}_x$ . Τα άτομα του βρωμίου είναι 50-100 φορές πιο καταστροφικά για το όζον από το χλώριο. Αυτό οφείλεται στο ότι το βρώμιο υπάρχει στην ατμόσφαιρα κυρίως στη μορφή των ενεργών ριζών  $\text{BrO}_x$  παρά σε ανενεργή μορφή ( $\text{BrONO}_2$  και  $\text{HBr}$ ) και άρα είναι άμεσα διαθέσιμο για την καταστροφή του όζοντος. Οι

φυσικές πηγές του είναι το μεθυλοβρωμίδιο που εκπέμπεται κατά την φυσιολογική βιολογική δραστηριότητα από τους ωκεανούς και οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως η καύση της βιομάζας και η απολύμανση του εδάφους. Επίσης σημαντική πηγή είναι οι χημικές ουσίες halons που υπάρχουν στους πυροσβεστήρες. Τα αέρια που αποδεσμεύονται στην ατμόσφαιρα και περιέχουν βρώμιο περιλαμβάνουν ένα πολύ μικρό ποσοστό σε σχέση με αυτά περιέχουν χλώριο αλλά συμμετέχουν κατά πολλαπλάσιο ποσοστό στην καταστροφή του πολικού όζοντος (Middlebrook & Tolbert 2000).

Και πάλι όμως οι υψηλές συγκεντρώσεις χλωρίου και βρωμίου, στη δραστική μορφή ClO και BrO, δεν εξηγούν, σε όλο το εύρος της, τον σχηματισμό της "τρύπας του όζοντος" στην Ανταρκτική. Ο καταλυτικός κύκλος καταστροφής του όζοντος μέσω των ριζών Cl-ClO (κύκλος 1) απαιτεί την παρουσία ατομικού οξυγόνου. Το ατομικό οξυγόνο παράγεται όταν το όζον φωτοδιασπάται από την υπεριώδη ακτινοβολία στην μέση και ανώτερη στρατόσφαιρα. Η UV ακτινοβολία είναι ουσιαστικά απύσχα στο κάτω μέρος της πολικής δίνης, όταν ο ήλιος βρίσκεται πολύ χαμηλά στον ορίζοντα κατά τον πολικό χειμώνα. Ένας νέος μηχανισμός που δεν απαιτεί ατομικό οξυγόνο αλλά μόνο χαμηλής ενέργειας ορατό φως προτάθηκε από πολλούς μελετητές στα τέλη της δεκαετίας του 80.

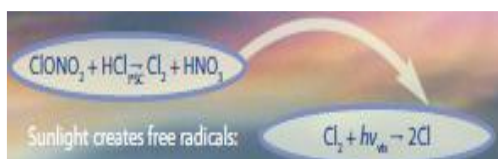
#### Εικόνα 1.4

Οι καταλυτικοί κύκλοι καταστροφής του όζοντος στη στρατόσφαιρα (Douglass et al. 2014)



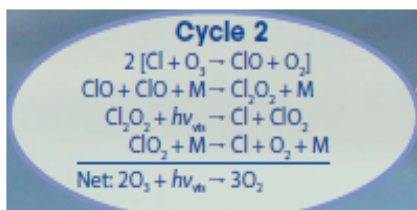
##### Κύκλος 1

Ο κλασικός κύκλος καταστροφής του όζοντος από τις ρίζες χλωρίου στην στρατόσφαιρα με τη δράση της υπεριώδους ακτινοβολίας (Rowland & Molina). Η αντίδραση αυτή δεν μπορεί να εξηγήσει τις δραματικές απώλειες όζοντος στην Ανταρκτική.



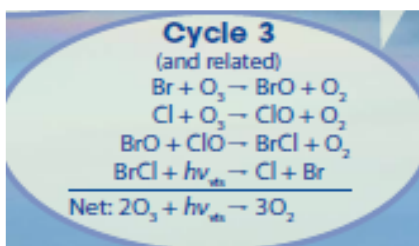
##### Κύκλοι καταστροφής O<sub>3</sub> στην Ανταρκτική

Στην Ανταρκτική έχουμε ετερογενείς αντιδράσεις πάνω στα στρατοσφαιρικά πολικά νέφη (SPC) μεταξύ ClONO<sub>2</sub> - HCl που παράγουν μοριακό αέριο Cl<sub>2</sub> το οποίο την άνοιξη παρουσία ορατού φωτός διασπάται σε ρίζες Cl



##### Κύκλος 2

Η καταστροφή του όζοντος μέσω του κύκλου 2 περιλαμβάνει το σχηματισμό του διμερούς Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> το οποίο διασπάται από το ορατό φως για να δώσει ρίζες χλωρίου χωρίς την ανάγκη συμμετοχής ατομικού οξυγόνου όπως στον κύκλο 1



##### Κύκλος 3

Στον κύκλο αυτό περιλαμβάνεται η συνδυασμένη δράση των ριζών ClO και BrO που επίσης οδηγούν στην παραγωγή ριζών χλωρίου και βρωμίου τα οποία καταστρέφουν το όζον. Και εδώ δεν είναι απαραίτητη η παρουσία ατομικού οξυγόνου

Κατ' αυτόν το μηχανισμό οι δύο ρίζες ClO συνδυάζονται για να σχηματίσουν το διμερές Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> παρουσία ενός τρίτου αδρανούς σώματος M. Αυτό στη συνέχεια μπορεί πολύ εύκολα να φωτολυθεί με χαμηλής ενέργειας φως και να δώσει τις ρίζες ατομικού χλωρίου Cl που θα καταστρέψουν το όζον (κύκλος 2). Σχετικό με αυτόν τον κύκλο 2 είναι και αυτός που περιλαμβάνει ClO και BrO (κύκλος 3) όπως φαίνεται αναλυτικά στην Εικόνα 4. Οι κύκλοι 2 και 3 είναι ταχύτατοι και καταστρέφουν το όζον με ρυθμό 1 έως 2% ημερησίως ξεκινώντας από το τέλος Αυγούστου περίπου. Μέχρι τις αρχές του Οκτωβρίου σχεδόν το 100% της στιβάδας του όζοντος στην περιοχή ύψους από 16-20 χιλιόμετρα πάνω από την Ανταρκτική έχει καταστραφεί (Molina&Molina 1987, Wofsy et al. 1988, Rycroft 1990, von Hobe et al 2007, Fahey et al. 2011, Douglass et al. 2014).

Έχουν προταθεί βέβαια και άλλοι μηχανισμοί ετερογενών αντιδράσεων οι οποίοι αφορούν τους κρυστάλλους των SPC που περιέχουν σημαντικό ποσοστό ύδατος, οπότε αντί της αντίδρασης του ClONO<sub>2</sub> με HCl λαμβάνει χώρα αντίδραση του με H<sub>2</sub>O προς το σχηματισμό επίσης νιτρικού οξέος και αερίου OHCl. Το OHCl στη συνέχεια υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας διασπάται σε ρίζες OH και ατομικού χλωρίου. Η ρίζα χλωρίου δρα περαιτέρω κατά τους γνωστούς κύκλους 2 και 3 καταστρέφοντας το όζον (Wofsy et al. 1988, Ρεμουντάκη 2004).

Οι παραπάνω διεργασίες συνεχίζονται όσο υπάρχει η πολική δίνη και οι χαμηλές θερμοκρασίες που συντηρούν την δημιουργία των κρυστάλλων νιτρικού οξέος στα SPC. Προς το τέλος της άνοιξης, όταν η θερμοκρασία αρχίζει να ανεβαίνει, η δίνη διαλύεται επιτρέποντας την είσοδο αέρα από χαμηλότερα γεωγραφικά πλάτη. Ο αέρας αυτός είναι πλούσιος σε όζον αλλά και σε άλλα συστατικά όπως NO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub> που απενεργοποιούν τις ελεύθερες ρίζες αλογόνων μέσω του σχηματισμού ανενεργών μορίων αποθηκών. Οι συγκεντρώσεις του στρατοσφαιρικού όζοντος σιγά-σιγά επιστρέφουν στις φυσιολογικές τιμές μέχρι τον επόμενο χειμώνα που θα ξανασχηματισθεί η δίνη και ο κύκλος καταστροφής του όζοντος θα αρχίσει εκ νέου (Jones 2008).

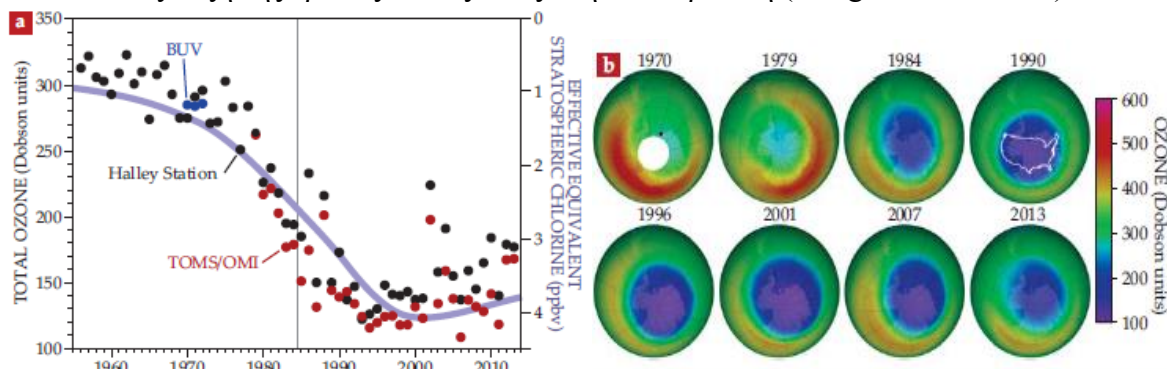
Από τα προαναφερθέντα συμπεραίνουμε ότι ο συνδυασμός της παρουσίας ανοργάνων ενώσεων χλωρίου και βρωμίου από ανθρωπογενείς πηγές (χλωροφθοράνθρακες και άλλα ODS), των εξαιρετικά χαμηλών θερμοκρασιών και η ηλιακή ακτινοβολία ευθύνονται για την εποχιακή εμφάνιση της "τρύπας του όζοντος" στην Ανταρκτική.

Η τρύπα του όζοντος αποτελεί πλέον ένα κανονικό χαρακτηριστικό την άνοιξης της Ανταρκτικής από τα τέλη της δεκαετίας του 80. Οι μετρήσεις της μέσης ολικής κατακόρυφης στήλης όζοντος του Οκτωβρίου από τον επίγειο σταθμό του Halley Bay

και από δορυφόρους καθώς και άλλες μετρήσεις όπως η ετήσια ελάχιστη στήλη όζοντος ποικίλουν χρόνο με το χρόνο όμως το σίγουρο είναι ότι οι τιμές αυτές είναι κατώτερες της προ του 1980 χαμηλού χλωρίου γραμμής βάσης (base line). Κατά την πρώτη δεκαετία του 21<sup>ου</sup> αιώνα μετρήσεις των προϊόντων διάσπασης των CFC από εδάφους αλλά και μέσω δορυφόρων επιβεβαιώνουν ότι το στρατοσφαιρικό χλώριο μειώνεται όπως αναμένεται. Όμως επειδή τα CFCs είναι μόρια με πολύ μεγάλους χρόνους ζωής στην ατμόσφαιρα η μείωση λαμβάνει χώρα με πάρα πολύ αργούς ρυθμούς, παρά τον μηδενισμό των εκπομπών κατ'εφαρμογή των διεθνών συνθηκών.

**Εικόνα 1.5**

Η εξέλιξη της τρύπας του όζοντος στην Ανταρκτική (Douglass et al. 2014)



(a). Οι μέσες τιμές συνολικού όζοντος Οκτωβρίου από τον επίγειο σταθμό του Halley Bay (μαύρες κουκκίδες) δείχνουν μείωση του όζοντος από το 1970 και καθ' όλη τη δεκαετία του 90. Η ανάλυση των δεδομένων έως το 1985 οδήγησε στην ανακάλυψη της τρύπας του όζοντος. Η μείωση του συνολικού όζοντος ακολουθεί στενά την αντίστοιχη αύξηση των CFC, όπως ποσοτικοποιούνται από το ισοδύναμο δραστικό στρατοσφαιρικό χλώριο (μοβ γραμμή- σε ppbv). Επίσης παρουσιάζονται οι ελάχιστες μέσες τιμές από όργανα σε δορυφόρους: UV φωτόμετρο Backscatter (BUV, μπλε κουκκίδες), Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) και Ozone Monitoring Instrument (OMI) (με κόκκινες κουκκίδες). (b). Εμφανίζονται οι μέσες τιμές συνολικού όζοντος Οκτωβρίου από BUV (1970, ο λευκός κύκλος δηλώνει έλλειψη στοιχείων ενώ η μαύρη κουκκίδα τη θέση του σταθμού Halley Bay), TOMS (δορυφόρος Nimbus-7, 1979, 1984, 1990, Earth Probe 1996, 2001) και OMI (2007, 2013). Η τρύπα του όζοντος είναι εμφανές ότι μεγάλωσε γρήγορα μεταξύ 1970 και 1990. Για λόγους αναφοράς κλίμακας στο σχήμα του 1990 εντυπώθηκε η έκταση των Η.Π.Α. Ακόμα και σήμερα τα επίπεδα του όζοντος παραμένουν κάτω των τιμών προ 1970 κι αυτό γιατί τα CFC και οι σχετικές ουσίες με βάση το βρώμιο έχουν μεγάλους χρόνους ζωής στην ατμόσφαιρα.

Η τρύπα του όζοντος θα συνεχίζει να συμβαίνει για πολλά χρόνια ακόμα, αλλά με την σοβαρότητα και το μέγεθος της να ποικίλλει ανάλογα με τις επικρατούσες μετεωρολογικές συνθήκες στο νότιο ημισφαίριο. Χαρακτηριστικά παρουσιάζονται στην εικόνα 1.5 η μορφή της τρύπας του όζοντος πάνω από την Ανταρκτική για διάφορες χρονιές από το 1970 και μετά. Η χρονιά με τις μεγαλύτερες απώλειες όζοντος ήταν το 2006, όπου ο χειμώνας ήταν ασυνήθιστα ψυχρός, ενώ το 2012 η τρύπα του όζοντος είχε το μικρότερο μέγεθος λόγω των ευνοϊκών μετεωρολογικών συνθηκών (WMO 2011, Douglass et al. 2014).

Αν και η Αρκτική μοιάζει με την Ανταρκτική, κατά κάποιον τρόπο, οι χαμηλές συγκεντρώσεις συνολικής στήλης όζοντος, κάτω των 180 DU, που παρατηρούνται συχνά

στην Ανταρκτική δεν έχουν παρατηρηθεί ποτέ στην Αρκτική. Τα επίπεδα χλωρίου από τις μετρήσεις φαίνεται να είναι παρόμοια και στα δύο ημισφαίρια, αλλά οι θερμοκρασίες του χειμώνα και των αρχών της άνοιξης είναι πολύ πιο χαμηλές στην Ανταρκτική. Η περιοχή με θερμοκρασίες κάτω των  $-80^{\circ}\text{C}$  σε υψόμετρο 20 χιλιομέτρων πάνω από την Ανταρκτική καλύπτουν μια έκταση  $25 \cdot 10^6$  τετραγωνικών χιλιομέτρων, ενώ στην Αρκτική αυτή σπάνια ξεπερνά τα  $10 \cdot 10^6$  τετραγωνικά χιλιόμετρα. Επίσης τα αρκτικά πολικά στρατοσφαιρικά νέφη σχηματίζονται λιγότερο συχνά στην Αρκτική και καταλαμβάνουν πολύ μικρότερο τμήμα της δίνης σε σχέση με την Ανταρκτική. Τα βουνά που υπάρχουν στο βόρειο ημισφαίριο και οι μεγάλες διαφορές θερμοκρασιών μεταξύ θάλασσας και ξηράς οδηγούν στην δημιουργία πολύ ασθενέστερης πολικής δίνης, σε ψηλότερες θερμοκρασίες και σε πιο ισχυρή κυκλοφορία Brewer-Dobson. Η έντονη αυτή κυκλοφορία οδηγεί σε μεγαλύτερη μεταφορά όζοντος από τους τροπικούς στην κατώτερη στρατόσφαιρα της Αρκτικής και άρα σε σημαντικά υψηλότερες συγκεντρώσεις. Χαρακτηριστικό επίσης είναι ότι η ετήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων του όζοντος στο βόρειο ημισφαίριο είναι μεγαλύτερη από ότι στο νότιο.

Διαφορετική είναι και η φύση των PSC στους δύο πόλους. Στην Αρκτική απαντώνται πιο πολλά PSC νιτρικού οξέος/πάγου από ότι PSC σκέτου πάγου. Η κύρια διαφορά μεταξύ των δύο τύπων PSC είναι το πόσο αποτελεσματικά απομακρύνουν το νιτρικό οξύ από την αέρια φάση. Αν και τα σωματίδια νιτρικού οξέος /πάγου περιέχουν περισσότερο νιτρικό οξύ κατά βάρος, είναι αυτά από πάγο που απομακρύνουν πιο αποτελεσματικά το νιτρικό οξύ από τη στρατόσφαιρα και αυτό διότι είναι μεγαλύτερα και πέφτουν ταχύτερα απομακρύνοντας το νιτρικό οξύ από την στρατόσφαιρα. Στην Αρκτική λόγω των σχετικά ψηλότερων θερμοκρασιών από την Ανταρκτική και την για μικρότερα διαστήματα παρουσία πολύ χαμηλών θερμοκρασιών, σχηματίζονται λιγότερα σωματίδια πάγου και άρα έχουμε μικρότερη απώλεια νιτρικού οξέος προς όφελος του όζοντος.

Οι διαφορές που περιγράφησαν παραπάνω όσον αφορά τη θερμοκρασία και τον σχηματισμό των PSC στις δύο πολικές περιοχές οδηγούν σε πολύ μικρότερα επίπεδα μείωσης του όζοντος στην Αρκτική. Περιστασιακά κρύοι αρκτικοί χειμώνες, όπως του 2010-2011, συνοδεύονται με σημαντικές απώλειες όζοντος αλλά τα στρατοσφαιρικά νέφη στην Αρκτική ποτέ δεν διαρκούν πέραν του τέλους του Απριλίου, αντίθετα στην Ανταρκτική διαρκούν μέχρι το τέλος Απριλίου ακόμα και αργότερα με αποτέλεσμα την πολύ μεγαλύτερη απώλεια όζοντος λόγω των διεργασιών που ήδη αναφέρθηκαν (Middlebrook & Tolbert 2000, Douglas et al. 2014, WMO 2018, Hegglin 2014).

Οι απώλειες όζοντος στους πόλους μπορούν σχετικά εύκολα να εξηγηθούν μέσω της δυναμικής της ατμόσφαιρας και της ετερογενούς χημείας σε συνδυασμό με την παρουσία δραστικών ριζών αλογόνων ανθρωπογενούς προελεύσεως. Εφόσον λοιπόν ο ίδιος ο άνθρωπος αποδείχθηκε ότι ήταν ο κύριος υπεύθυνος για τη "τρύπα του όζοντος" αναγκάστηκε να υιοθετήσει πολιτικές που περιορίζουν και ελέγχουν τις εκπομπές χλωρίου και βρωμίου στην ατμόσφαιρα. Επίσης, ήταν πια εμφανές ότι η καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος δεν περιορίζονταν στις ψυχρές πολικές περιοχές αλλά συνέβαινε παντού ανά την υφήλιο. Στοιχεία από δορυφορικές μετρήσεις (Total ozone Mapping Spectrometer, TOMS) έδειξαν ότι την ίδια περίοδο που παρουσιάστηκαν οι μεγάλες απώλειες στην Ανταρκτική με την εμφάνιση της "τρύπας" στη στιβάδα του όζοντος παρατηρήθηκαν, από το 1978 έως το 1990, απώλειες του όζοντος με εποχική διακύμανση της τάξης του 0,8% το χειμώνα και 0,2% το καλοκαίρι και στα μεσαία γεωγραφικά πλάτη. Επιπλέον με τα ίδια όργανα μέτρησης βρέθηκε ότι το 1992 και 1993 παρατηρήθηκαν τα χαμηλότερα επίπεδα όζοντος στα μεσαία γεωγραφικά πλάτη μετά την έκρηξη του ηφαιστείου Πινατούμπο (Stolarski et al.1991).

Μελέτες υποδεικνύουν ότι μηχανισμοί που περιλαμβάνουν ετερογενείς αντιδράσεις, όπως αυτές που συμβαίνουν στα PSC, μπορεί να λαμβάνουν χώρα και στα στρατοσφαιρικά θειικά αερολύματα (SSAs - Sulfuric Stratospheric Aerosols) που σχηματίζονται μετά ηφαιστειακές εκρήξεις. Τα SSAs αποτελούνται από συμπυκνωμένα διαλύματα θειικού οξέος σε νερό. Οι συγκεντρώσεις υποβάθρου αυτού του είδους των αερολυμάτων προκύπτουν με φυσικό τρόπο από την οξείδωση του καρβονυλοσουλφιδίου που παράγεται από μικροοργανισμούς. Ο ρόλος των σωματιδίων θειικού οξέος είναι διττός από τη μια προάγουν την ενεργοποίηση του χλωρίου σε χαμηλές θερμοκρασίες με σχηματισμό μοριακού χλωρίου, παρέχοντας την επιφάνεια για να διευκολυνθεί η αντίδραση, και επιπλέον μειώνουν μέσω χημικών αντιδράσεων την συγκέντρωση των NOx (Middlebrook & Tolbert 2000).

#### **1.4 ΤΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ ΤΟΥ ΜΟΝΤΡΕΑΛ**

Οι χλωροφθοράνθρακες (CFCs) ανακαλύφθηκαν στα τέλη της δεκαετίας του 1920 λόγω της ανάγκης αντικατάστασης άλλων τοξικών αερίων που χρησιμοποιούνταν σαν ψυκτικές ουσίες στα ψυγεία της εποχής. Αυτές οι ουσίες πήραν το εμπορικό όνομα Freon και παρήχθησαν εκτεταμένα σε βιομηχανική κλίμακα από την εταιρία Dupon κατά τη δεκαετία του 1930. Η παραγωγή τους συνέχιζε να αυξάνεται και να εμπλουτίζεται με νέες ενώσεις της κατηγορίας των αλογονανθράκων και τις επόμενες δεκαετίες διότι τα προϊόντα αυτά βρήκαν ευρεία χρήση λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους: τη χημική



τους αδράνεια, την μη τοξικότητα και την μη αναφλεξιμότητα. Εκτός από χρήση τους στις διεργασίες ψύξης, οι αλογονανθράκες χρησιμοποιήθηκαν σαν διαλύτες ηλεκτρονικών πλακών, σαν προωθητικά αέρια σε διάφορα εμπορικά προϊόντα μορφής σπρέι καθώς και για την παραγωγή μονωτικών και άλλων πλαστικών υλικών με τη μορφή αφρού ή αφρολέξ (Middlebrook & Tolbert 2000, Ρεμουντάκη 2004).

Οι φόβοι ότι κάποιες ανθρώπινες δραστηριότητες μπορεί να προκαλέσουν μείωση του στρατοσφαιρικού όζοντος εκφράστηκαν για πρώτη φορά στα τέλη της δεκαετίας του '60. Η επιστημονική τεκμηρίωση ήρθε από τους Rowland και Molina που έδειξαν ότι τα CFCs απελευθερώνουν εντέλει, μετά από ένα πολύ αργό ταξίδι μέσω της τροπόσφαιρας στην ανώτερη ατμόσφαιρα, όντας δυσδιάλυτες ενώσεις που δεν μπορούν να απομακρυνθούν από την ατμόσφαιρα μέσω κατακρημνίσεων, το χλώριο που περιέχουν και είναι υπεύθυνα για την μέσω καταλυτικών κύκλων, στους οποίους συμμετέχουν δραστικές ρίζες χλωρίου, διατάραξη της ισορροπίας παραγωγής όζοντος στη στρατόσφαιρα προς όφελος της μείωσης του (Rowland 1987, Mc Michael 2003, Ρεμουντάκη 2004).

Για μία δεκαετία σχεδόν υπήρχε άρνηση και διαμάχη μεταξύ των ειδικών, αλλά εντέλει έγινε αποδεκτό τόσο από τη μεριά των επιστημόνων όσο και των πολιτικών ότι είναι πολύ πιθανή μία μείωση της συγκέντρωσης του όζοντος στη στρατόσφαιρα με επακόλουθο μια σοβαρή παγκόσμια περιβαλλοντική κρίση στο πολύ κοντινό μέλλον. Οι πρώτες χώρες που ευαισθητοποιήθηκαν μετά την ανακάλυψη των Rowland και Molina ήταν οι ΗΠΑ, ο Καναδάς, η Νορβηγία και η Σουηδία που μέχρι το τέλος της δεκαετίας του '70 απαγόρευαν τη χρήση CFC για δημιουργία αερολυμάτων σε μεταλλικά δοχεία ψεκασμού προϊόντων για τα μαλλιά, αποσμητικών και βαφών. Η απαγόρευση αυτή μείωσε την χρήση CFC όσον αφορά αυτή την εφαρμογή του στα σπρέι αλλά η χρήση του σε άλλες εφαρμογές όπως η ψύξη συνεχίστηκε με αποτέλεσμα η συνολική παραγωγή τους να αυξάνει μέχρι τα μέσα της δεκαετίας του 80, πλην μια μικρής κάμψης που παρουσιάστηκε αμέσως μετά την απαγόρευση τους στα σπρέι (Benedick 1991, Middlebrook & Tolbert 2000, Rowland 2006, Brune 2015).

Η συνεχώς αυξανόμενη χρήση των CFC και η υπόθεση ότι μειώνουν το όζον της στρατόσφαιρας οδήγησε τον ΟΗΕ στην διοργάνωση μια συνάντησης στη Βιέννη το Μάρτιο του 1985 για να συζητηθούν τα μέτρα για την προστασία του. Κατά την έναρξη της συνάντησης ανακοινώθηκε και η ανακάλυψη των Farman και των συνεργατών του όσον αφορά την κατάσταση της στιβάδας του όζοντος στην Ανταρκτική. Η γνώση αυτή κατέστησε αναγκαία την άμεση δράση των κρατών και οδήγησε στην υπογραφή μιας

συμφωνίας που ονομάστηκε "Σύμβαση της Βιέννης για την προστασία της στιβάδας του όζοντος" με την υποχρέωση των συμβεβλημένων μερών " να λάβουν τα απαραίτητα μέτρα σε συμφωνία με τις διατάξεις της σύμβασης αυτής.....για την προστασία της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος ενάντια στις δυσμενείς επιδράσεις που προκύπτουν ή πιθανόν να προκύψουν από ανθρώπινες δραστηριότητες που τροποποιούν ή πιθανόν να τροποποιήσουν την στιβάδα του όζοντος". Η σύμβαση υποστήριζε: (ι) την έρευνα για την καλύτερη κατανόηση του φυσικοχημικού υποβάθρου του προβλήματος της μείωσης του όζοντος και την διενέργεια περαιτέρω συστηματικών ανά την υφήλιο μετρήσεων αυτού και των ουσιών που εμπλέκονται, (ιι) την ανταλλαγή επιστημονικής πληροφορίας μεταξύ των κρατών, διεθνών οργανισμών και των ιδρυμάτων και εντέλει (ιιι) την ανάγκη δημιουργίας ενός πρωτοκόλλου που θα περιλαμβάνει "ρυθμιστικές δράσεις" για τα CFC και τα halons με την συμμετοχή όσο το δυνατόν περισσότερων κρατών. Η σύμβαση της Βιέννης υπογράφηκε αρχικά από 20 κράτη (Anderson & Sarma 2002).

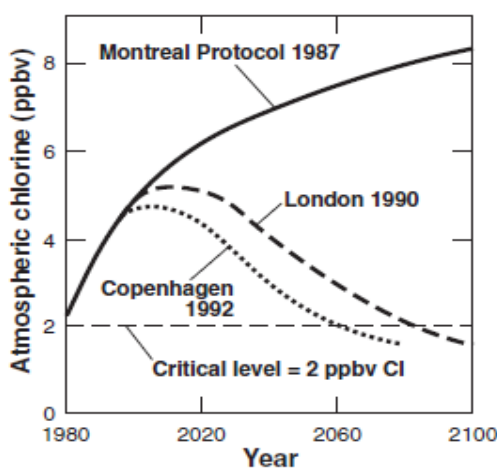
Το αναπάντεχο και δραματικό γεγονός που συνέδεσε αδιαμφισβήτητα την απώλεια του όζοντος με τις ανθρωπογενείς εκπομπές των χλωροφθορανθράκων ήταν η δημοσίευση του Farman και των συνεργατών του το 1985 για την "τρύπα του όζοντος" πάνω από την Ανταρκτική κατά τη διάρκεια της άνοιξης του νοτίου ημισφαιρίου. Και ήταν αυτό το γεγονός που άφησε έκπληκτους ακόμα και τους επιστήμονες του συγκεκριμένου πεδίου που περίμεναν μια αργή, σταδιακή μείωση του όζοντος, ομοιόμορφα κατανεμημένη ανά την υφήλιο λόγω των εκπεμπόμενων ενώσεων χλωρίου και βρωμίου. Η σύμβαση της Βιέννης προετοίμασε τον δρόμο για την υπογραφή, μόλις δύο χρόνια μετά στις 16 Σεπτεμβρίου του 1987, του Πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ για τον περιορισμό παραγωγής και χρήσης των ουσιών που καταστρέφουν το όζον, το οποίο και τέθηκε άμεσα σε ισχύ τον Ιανουάριο του 1989 ( Brune 2015).

Οι χώρες που υπέγραψαν αρχικά το Πρωτόκολλο συμφώνησαν να παγώσουν την παραγωγή και τη χρήση των CFC στα επίπεδα του 1986 μέχρι το 1989 και κατόπιν να μειώσουν την παραγωγή και χρήση τους κατά 50% μέσα στα επόμενα 10 χρόνια. Η συνεχιζόμενη όμως επιστημονική έρευνα έδειξε ότι αυτός ο περιορισμός δεν ήταν αρκετά αποτελεσματικός, αφού έτσι τα επίπεδα χλωρίου θα συνέχιζαν να αυξάνονται μέχρι το τέλος του 21<sup>ου</sup> αιώνα. Στους όρους βέβαια του Πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ περιλαμβάνονταν πρόβλεψη για περιοδικές επανεξετάσεις των επιβεβλημένων ρυθμίσεων υπό το φως νέων επιστημονικών δεδομένων. Ως αποτέλεσμα, στην επόμενη συνάντηση των μερών στο Λονδίνο το 1990, το πρωτόκολλο τροποποιήθηκε ώστε αντί

σταδιακής μείωσης να προβλέπει τον τερματισμό της παραγωγής και χρήσης των CFC μέχρι τον Ιανουάριο του 2000 και επιπλέον να περιλάβει χρονοδιάγραμμα για την παύση παραγωγής και χρήσης των halons, τετραχλωράνθρακα και μεθυλοχλωροφόρμιου. Οι τροποποιήσεις αυτές έγιναν ώστε να αναμένεται, βάση των τότε μοντέλων, μεγιστοποίηση των συγκεντρώσεων χλωρίου στην ατμόσφαιρα το 2020 και ανάκαμψη μέχρι το τέλος του 21ου αιώνα (τα παραπάνω σχηματοποιούνται στο χαρακτηριστικό σχήμα της εικόνας 1.6 από το βιβλίο του Turco R.P.: *Earth Under Siege: Air Pollution and Global Change*, p. 434., Oxford University Press, 1996) (Middlebrook & Tolbert 2000, Rowland 2006).

### Εικόνα 1.6

Οι συγκεντρώσεις του χλωρίου στην ατμόσφαιρα για διάφορα σενάρια (τροποποιήσεις) του Πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ



Το σχήμα δείχνει για διάφορα σενάρια (τροποποιήσεις) του Πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ τις προβλεπόμενες εξελίξεις των συγκεντρώσεων του χλωρίου στην ατμόσφαιρα. Το κρίσιμο επίπεδο των 2ppbv αφορά την συγκέντρωση του χλωρίου όταν άρχισε να σχηματίζεται η "τρύπα του όζοντος" στα τέλη του '70 με αρχές της δεκαετίας του '80. Το σενάριο της μη λήψης μέτρων δεν περιλαμβάνεται στο σχήμα, εκτιμάται δε ότι στην περίπτωση αυτή η συγκέντρωση του χλωρίου στην ατμόσφαιρα το 2050 θα ήταν μεγαλύτερη κατά τουλάχιστον 10 ppbv των τιμών που αναμένονται τώρα.

Η εντατική συνέχιση της μελέτης, από τους επιστήμονες, του φαινομένου της μείωσης του όζοντος από τα ODS οδήγησε σε καλύτερη κατανόηση των διεργασιών και τα σχετικά μοντέλα υπολογισμού έδειξαν ότι μια άμεση παύση της παραγωγής και χρήσης των αλογονανθράκων θα οδηγούσε την επιστροφή των συγκεντρώσεων του χλωρίου στα προ του 1980 επίπεδα κατά τουλάχιστον 20 χρόνια νωρίτερα του αναμενόμενου. Λαμβάνοντας υπόψη τα νέα δεδομένα στην επόμενη συνάντηση των Ηνωμένων Εθνών στην Κοπεγχάγη το 1992 το Πρωτόκολλο τροποποιήθηκε εκ νέου προβλέποντας: (i) την πιο άμεση παύση της παραγωγής των CFC, CCl<sub>4</sub> και CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub> από τις αναπτυγμένες βιομηχανικά χώρες το 1996 και των halons το 1994 και (ii) την παύση παραγωγής τους από τις αναπτυσσόμενες χώρες (τα λεγόμενα συμβαλλόμενα μέρη του Άρθρου 5) μέχρι το 2010 με την οικονομική βοήθεια των αναπτυγμένων χωρών μέσω ενός πολυμερούς ταμείου, (iii) την μελλοντική παύση παραγωγής και χρήσης των ουσιών που αναπτύχθηκαν από την βιομηχανία ως πρόσκαιρα υποκατάστατα των CFC ήτοι των

HCFC (υδροχλωροφθοράνθρακες) μέχρι το 2030 εφόσον και αυτά περιέχουν χλώριο και μπορούν να βλάψουν το όζον (Middlebrook & Tolbert 2000).

Οι υδροχλωροφθοράνθρακες λόγω του υδρογόνου που περιέχουν αντιδρούν στην τροπόσφαιρα με ρίζες OH και διασπώνται, σαν αποτέλεσμα οι χρόνοι παραμονής τους στην ατμόσφαιρα είναι πάρα πολύ μικρότεροι των CFC, οπότε η δυνατότητα τους να καταστρέφουν το όζον στη στρατόσφαιρα περιορίζεται στο 5% της αντίστοιχης των CFC. Η επόμενη γενιά ουσιών που δεν περιέχουν χλώριο και βρώμιο και που θα αντικαταστήσουν τους υδροχλωροφθοράνθρακες είναι υδροφθοράνθρακες (HFC) που είναι εντελώς αβλαβείς για το όζον. Αυτό συμβαίνει διότι το HF που σχηματίζεται κατά την φωτόλυση του μορίου τους είναι πάρα πολύ σταθερό μόριο και δεν δίνει τις ανάλογες ενεργές ρίζες που δίνουν το χλώριο και το βρώμιο στην ανώτερη ατμόσφαιρα οι οποίες καταλύουν την καταστροφή του μορίου του όζοντος ( Middlebrook & Tolbert 2000, Godin-Beekmann et.al. 2018).

Το Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ υπέστη στη συνέχεια πολλές ακόμα τροποποιήσεις, πάντα στα πλαίσια της ενημέρωσης του με τα τελευταία επιστημονικά δεδομένα. Συνολικά έχουν γίνει εννέα τροποποιήσεις του με πιο πρόσφατη αυτή στο Kigali το 2016. Αποτελεί δε την μοναδική συνθήκη που μέχρι το 2010 είχε κυρωθεί από όλα τα κράτη της Γης. Μέσω της εφαρμογής του έχει παύσει η παραγωγή και η χρήση των αρχικά ελεγχόμενων ουσιών που βλάπτουν το όζον, σε όλα τα κράτη της γης από το 2010. Από δε το 2000 και μετά υπάρχουν ενδείξεις ότι η στιβάδα του όζοντος σταμάτησε να λεptaίνει παγκοσμίως, με τα πρώτα σημάδια ανάκαμψης να έχει αρχίσει να γίνονται περισσότερο αισθητά κυρίως στην ανώτερη στρατόσφαιρα και στην Ανταρκτική την άνοιξη. Η ανάκαμψη του όζοντος στα πρότερα του 1980 επίπεδα είναι πολύ αργή και αυτό εξηγείται από τους πολύ μεγάλους χρόνους ζωής των ODS που σε κάποιες περιπτώσεις ξεπερνούν τα 50 χρόνια. Η επιτυχία του Πρωτοκόλλου στηρίζεται στη συνεχή επιστημονική προσπάθεια μέσω της χρήσης ενός παγκοσμίου δικτύου μετρήσεων και παρακολούθησης των τιμών του όζοντος, των ουσιών που βρίσκονται υπό τον έλεγχο του Πρωτοκόλλου (ODSs) και των διαφόρων μορίων/ριζών ή άλλων σχηματισμών στη ατμόσφαιρα που συμμετέχουν στις διεργασίες καταστροφής του όζοντος (π.χ NO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>O, αερολύματα και πολικά στρατοσφαιρικά νέφη). Χωρίς την ύπαρξη αυτού του δικτύου παρακολούθησης ο έλεγχος εφαρμογής του Πρωτοκόλλου δεν θα ήταν δυνατή (Godin-Beekmann et al. 2018, Reimann et al. 2018).

Το Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ έπαιξε έναν πρωτοποριακό ρόλο στην παγκόσμια κοινότητα εμπλέκοντας τους επιστήμονες στη διαχείριση του, εφόσον τα συμβαλλόμενα

μέρη βασίζονται στα επιστημονικά δεδομένα για να λάβουν τις αποφάσεις τους. Επίσης, επιβάλει τη σύνταξη αναφορών αξιολόγησης ανά τετραετία "για τη μείωση του όζοντος και των ουσιών που το καταστρέφουν (ODSs)" βασισμένες στην τρέχουσα επιστημονική, περιβαλλοντική και τεχνική γνώση. Οι εξελίξεις στην κατανόηση αυτών των θεμάτων αξιολογούνται από το 1986 με μία σειρά αναφορών που επεξεργάζονται ειδικοί ανά την υφήλιο και είναι διαθέσιμες σε όποιον ενδιαφέρεται μέσω της ιστοσελίδας της Γραμματείας του Περιβαλλοντικού Προγράμματος των Ηνωμένων Εθνών (United Nations Environmental Program-UNEP) (<http://ozone.unep.org/>)(Godin-Beekmann et al. 2018).

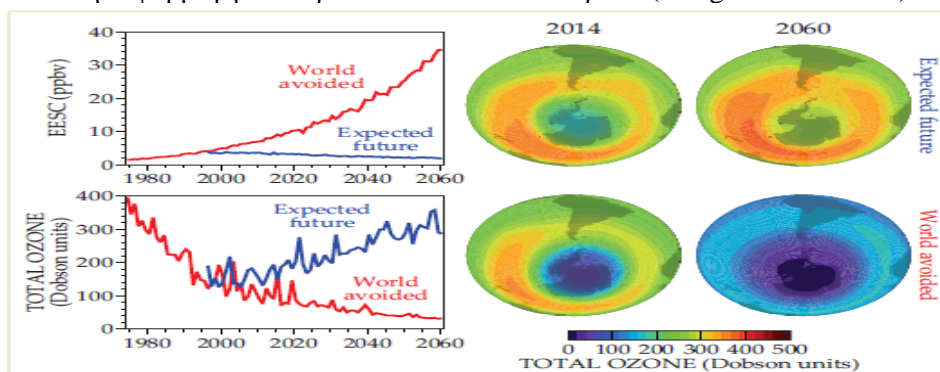
Η ομάδες των εμπειρογνομόνων που συμμετέχουν στην σύνταξη των ανά τετραετία αναφορών, όπως προβλέπονται από το Πρωτόκολλο, είναι: (I) η ομάδα της *επιστημονικής αξιολόγησης* που είναι υπεύθυνη για την δημιουργία μια ανασκόπησης της επιστημονικής γνώσης με έγκαιρο τρόπο, όπως υπαγορεύεται από συμβαλλόμενα μέρη του Πρωτοκόλλου. Η αναφορά αυτή υποβάλλεται στις ομάδες εργασίας των συμβαλλομένων μερών αρκετούς μήνες πριν από τις επόμενες συναντήσεις, όπου θα αξιολογηθεί η τυχόν ανάγκη για λήψη νέων μέτρων. Η επιστημονική αναφορά θα ενοποιηθεί στη συνέχεια με την περιβαλλοντική και την τεχνικοοικονομική αναφορά από την ομάδα εργασίας που θα παρουσιάσει μια ενοποιημένη αναφορά μαζί με προτάσεις προς τα συμβαλλόμενα μέρη, όσον αφορά τη λήψη μέτρων, όπως προβλέπει το πρωτόκολλο. (II) η ομάδα *περιβαλλοντικής αξιολόγησης* είναι υπεύθυνη για την σύνταξη μιας ανασκόπησης όσον αφορά τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις της μείωσης του όζοντος, μέσα στα ίδια χρονικά πλαίσια και διαδικασίες όπως ισχύουν για την επιστημονική αναφορά. Οι δύο ομάδες όπως είναι κατανοητό αποτελούνται από παγκοσμίως αναγνωρισμένους ειδικούς, όπου ο καθένας αναλαμβάνει να σχολιάσει το κομμάτι στο οποίο έχει την σχετική εξειδίκευση και γνώση. (III) Η ομάδα της *τεχνικοοικονομικής αξιολόγησης* ενημερώνει σε ετήσια βάση για το υφιστάμενο καθεστώς της τεχνικής δυνατότητας και της διαδικασίας για τη σταδιακή κατάργηση των ODS. Η συγκεκριμένη ομάδα αναλύει και παρουσιάζει τεχνικοοικονομικές πληροφορίες στην ομάδα εργασίας χωρίς να μπορεί να αξιολογεί θέματα πολιτικής ούτε να προτείνει πολιτικές (UNEP 2003).

Χάρη στους περιορισμούς που επέβαλε το Πρωτόκολλο το Μόντρεαλ και οι επακόλουθες αναθεωρήσεις του, οι συγκεντρώσεις των ODS στην ατμόσφαιρα τώρα πια μειώνονται και η στιβάδα του όζοντος αναμένεται να αναρρώσει αργά αλλά σταθερά κατά τη διάρκεια του 21ου αιώνα, όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στην εικόνα 1.7. Ένας

κόσμος με αυξημένη τη βλαπτική υπεριώδη ακτινοβολία στη επιφάνεια της γης αποφεύχθηκε. Σύμφωνα με ορισμένες μελέτες ο αριθμός των επιπλέον περιπτώσεων καρκίνων του δέρματος, που η εφαρμογή του Πρωτοκόλλου απέτρεψε, υπολογίζεται στα 2 εκατομμύρια περιστατικά ανά έτος μέχρι το 2030 (Van Dijk et al. 2013, WMO 2018).

**Εικόνα 1.7**

Συγκριτική παρουσίαση του κόσμου που αναμένουμε σε σχέση με τον κόσμο που απεφεύχθη με την εφαρμογή του Πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ (Douglass et al. 2014)



Στην εικόνα 1.7 παρουσιάζονται για σύγκριση εξομοιώσεις της τρύπας του όζοντος την Ανταρκτική του σεναρίου 1 που χαρακτηρίζεται ως "αναμενόμενο μέλλον" λόγω περιορισμού και παύσης παραγωγής και χρήσης των χλωροφθορανθράκων (μπλε γραμμές) και του σεναρίου 2 που χαρακτηρίζεται ως "ο κόσμος που αποφεύχθηκε" όπου τα CFC αυξάνονταν κατά 3% ετησίως (κόκκινες γραμμές). Το πάνω αριστερά σχήμα δείχνει το ισοδύναμο δραστικό στρατοσφαιρικό χλώριο (EESC Equivalent Effective Stratospheric Chlorine) που αντιστοιχεί στο άθροισμα χλωρίου και του, ακόμα πιο καταστροφικού, βρωμίου που προκύπτουν από ανθρωπογενείς πηγές και απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα. Το EESC εκφράζεται σε ppb κατ' όγκο και ως μέση τιμή στα 20 χιλιόμετρα ύψος στα γεωγραφικά πλάτη 75 - 90°S. Το κάτω αριστερά σχήμα δείχνει την μέση ολική στήλη όζοντος για την ίδια γεωγραφική περιοχή. Μέχρι το 2014 το EESC στο σενάριο 2 είναι σχεδόν διπλάσιο από αυτό που αντιστοιχεί στο σενάριο 1 και η συνολική στήλη όζοντος κατά 80DU μικρότερη. Μέχρι το 2060, το EESC είναι δεκαεπταπλάσιο από αυτό που αντιστοιχεί στο σενάριο 1 και η συνολική στήλη όζοντος κατά 260 DU μικρότερη, ώστε οι απώλειες όζοντος να καλύπτουν ολόκληρη την υφήλιο (Douglass et al. 2014).

Το πρωτόκολλο συμβάλει επίσης στην προστασία του κλίματος αφού τα CFC και τα halons είναι πολύ ισχυρά αέρια θερμοκηπίου. Έτσι η μείωση των επιπέδων των ατμοσφαιρικών ODS, λόγω των περιορισμών που έθεσε το Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ, έχει ευνοήσει παράλληλα και το παγκόσμιο κλίμα. Οι εκπομπές των ODS που

αποφεύχθηκαν ετησίως ισοδυναμούν, όσον αφορά το δυναμικό υπερθέρμανσης του πλανήτη Global Warming Potential (GWP, αποτελεί το μέτρο της συμμετοχής των αερίων θερμοκηπίου στην θέρμανση του πλανήτη σε σχέση με το κυρίαρχο αέριο θερμοκηπίου που είναι το διοξείδιο του άνθρακα), με 10Gt CO<sub>2</sub>/έτος που αντιστοιχεί σε 5 φορές το στόχο μείωσης των εκπομπών αερίων θερμοκηπίου που τέθηκε από το Πρωτόκολλο του Κιότο για την αντιμετώπιση της κλιματικής αλλαγής. Τα κέρδη όμως αυτά για το κλίμα, λόγω της μείωσης των ODS, κινδυνεύουν να εξανεμισθούν εάν οι εκπομπές των ουσιών που υποκαθιστούν τα ODS με υψηλό GWP, όπως οι υδροφθοράνθρακες (HFC) με μεγάλο χρόνο ζωής στην ατμόσφαιρα αυξηθούν σημαντικά συν το χρόνο. Η πιθανότητα αυτή οδήγησε στην πιο πρόσφατη τροπολογία Kigali του Πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ που προβλέπει τον έλεγχο των εκπομπών των HFCs παρά το ότι είναι αβλαβή για το όζον. Η τροπολογία Kigali υπεγράφη το 2016 και αναμένεται με την εφαρμογή της να αποτρέψει την μέχρι και κατά μισό βαθμό Κελσίου άνοδο της θερμοκρασίας ως το τέλος του 21ου αιώνα συμβάλλοντας έτσι στους στόχους της συμφωνίας του Παρισιού για το κλίμα (Velders et al. 2007, Velders et al. 2012).

Το πρωτόκολλο του Μόντρεαλ είναι ένα παράδειγμα του πώς η επιστήμη και η διπλωματία μπορούν να αλληλεπιδράσουν αποτελεσματικά για να αντιμετωπίσουν μια παγκόσμια περιβαλλοντική απειλή. Οι επιστημονικές ομάδες εργασίας συγκροτούνται για την ανασκόπηση των επιστημονικών δεδομένων καθώς και των τεχνικοοικονομικών και περιβαλλοντικών θεμάτων σε μόνιμη βάση. Βασισμένα σε αυτή την πληροφορία, τα έθνη μπόρεσαν να ενισχύουν/βελτιώσουν τις διατάξεις την συνθήκης. Δημιουργήθηκαν συνεργασίες από μεγάλες βιομηχανίες ως μικρές εταιρίες μαζί με το UNEP (Περιβαλλοντικό Πρόγραμμα του ΟΗΕ), τις κυβερνήσεις των κρατών και μη κυβερνητικούς οργανισμούς και συνεργάστηκαν όλοι μαζί για τη διάδοση νέων τεχνολογιών με σκοπό την εξάλειψη των ουσιών που καταστρέφουν το όζον. Στα πλαίσια αυτά, τέθηκαν σαφείς στόχοι και καθιερώθηκαν προγράμματα για την σταδιακή εξάλειψη συγκεκριμένων ελεγχόμενων ουσιών. Επίσης, δημιουργήθηκε ένας χρηματοδοτικός πολυμερής μηχανισμός για την εξυπηρέτηση και μόνο του συγκεκριμένου σκοπού του Πρωτοκόλλου, ώστε να βοηθηθούν οι αναπτυσσόμενες χώρες στην απόκτηση των νέων τεχνολογιών. Τα συμβαλλόμενα μέρη δημιούργησαν έναν μηχανισμό ελέγχου της συμμόρφωσης των κρατών με τις απαιτήσεις των αναφορών και των στόχων σταδιακής εξάλειψης των ODS, χρησιμοποιώντας μια προσέγγιση περισσότερο διευκόλυνσης παρά τιμωρίας για τη μη συμμόρφωση. Εφαρμόστηκαν δε περιορισμοί στις εμπορικές συναλλαγές με μη συμβαλλόμενα κράτη με το Πρωτόκολλο,

όσον αφορά τις ελεγχόμενες ουσίες, και καθιερώθηκαν συστήματα αδειοδότησης για τον έλεγχο εισαγωγών και εξαγωγών. Τέλος, έχει ξεκινήσει πρόσφατα μια νέα προσπάθεια, εμπνευσμένη από την επιτυχία του Πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ, για την σταδιακή εξάλειψη και των υδροφθορανθράκων που χρησιμοποιούνται σαν υποκατάστατα στα πλαίσια των προγραμμάτων εξάλειψης των ODS, επειδή και αυτά αποτελούν πολύ ισχυρά αέρια θερμοκηπίου (Birmipili 2018).



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup>

### ΓΗΙΝΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΚΑΙ ΗΛΙΑΚΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ

#### 2.1 Η ΓΗΙΝΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ-ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ - ΕΞΕΛΙΞΗ - ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

Η ατμόσφαιρα είναι ένα αεριώδες περίβλημα, απαραίτητο για την προστασία και την ανάπτυξη της ζωής στη γη, το οποίο συμμετέχει στο σύνολο των κινήσεων της. Η προστατευτική δράση της ατμόσφαιρας προς τους οργανισμούς περιλαμβάνει κατά κύριο λόγο την, λόγω της φυσικοχημικής της σύστασης, απορρόφηση σημαντικών τμημάτων της, προερχόμενης από το διάστημα, κοσμικής ακτινοβολίας και του συνόλου της καταστρεπτικής υπεριώδους ακτινοβολίας του ήλιου καθώς και την επαναπορρόφηση της υπέρυθρης που επιστρέφεται στο διάστημα από την επιφάνεια της γης συμβάλλοντας στη διατήρηση της θερμοκρασίας στη επιφάνεια του πλανήτη σταθερή και εντός των επιθυμητών για τη ζωή επιπέδων.

Η ατμόσφαιρα έχει σχήμα περίπου σφαιρικό, αντίστοιχο με το σχήμα της γης, και συμπεσμένο προς τους πόλους. Το μίγμα των αερίων που την αποτελούν χαρακτηρίζεται ως ατμοσφαιρικός αέρας και παραμένει κοντά στην επιφάνεια της γης υπό την επίδραση της βαρύτητας. Η σχετική κίνηση της ατμόσφαιρας ως προς τη γη μεταφέρει ενέργεια από τις περιοχές με πλεόνασμα (τροπικοί) σε περιοχές με έλλειμμα (πόλοι). Η συνολική μάζα της είναι της τάξης των  $5,3 \cdot 10^{18}$  κιλών έναντι  $1,4 \cdot 10^{21}$  της υδρόσφαιρας (πάσης φύσης ύδατα) και  $6 \cdot 10^{24}$  της στερεής μάζας της γης. Το ανώτερο όριο της δε δεν είναι καλά ορισμένο (Wallace & Hobbs 2006, Κατσαφάδος & Μαυροματίδης 2015, Φωτιάδη 2015).

Η ατμόσφαιρα στη σημερινή της μορφή εξελίχθηκε μέσα σε ένα πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα μετά το σχηματισμό της γης, ο οποίος συνέβη πριν 4,5 δισεκατομμύρια χρόνια. Λόγω της έντονης ηφαιστειακής δραστηριότητας, αφού είχε ήδη δημιουργηθεί ο στερεός φλοιός, απελευθερώθηκαν σταδιακά από το εσωτερικό της γης αέρια όπως διοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο, διοξείδιο του θείου, υδρατμοί και αμμωνία. Σε αυτή τη φάση η ατμόσφαιρα της γης ήταν αναγωγική (περιείχε μεθάνιο, υδρογόνο και αμμωνία). Από τους υδρατμούς, όταν η γη ψύχθηκε αρκετά, σχηματίστηκαν τα σύννεφα και μέσω των κατακρημνίσεων οι ωκεανοί και τα άλλα υδάτινα σώματα, ενώ από τη διάσπαση της αμμωνίας με τη δράση του ηλιακού φωτός παρήχθη το αδρανές αέριο άζωτο. Το οξυγόνο δημιουργήθηκε σε πρώτη φάση, και σε πολύ μικρό ποσοστό, κατά την φωτοδιάσπαση των υδρατμών. Το υπόλοιπο σχηματίστηκε σαν απόρροια της φυσικής εξέλιξης της ζωής ως παραπροϊόν, όταν οι πρώτοι φωτοσυνθετικοί οργανισμοί (κυανοβακτήρια)

καταναλώνοντας το διοξείδιο του άνθρακα σε συνδυασμό με το νερό και υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας παρήγαγαν τα απαραίτητα για την επιβίωση τους οργανικά συστατικά. Παράλληλα υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας ένα μέρος του ατμοσφαιρικού οξυγόνου, όταν αυτό έφτασε σε επίπεδα άνω του 1-2%, μετατράπηκε σε όζον το οποίο έπαιξε σημαντικό, προστατευτικό ρόλο έναντι της υπερϊόδους ακτινοβολίας για την εξελισσόμενη ζωή επιτρέποντας της να βγει από το νερό και να εξελιχθεί ραγδαία επί της χέρσου. Το επίπεδο συγκέντρωσης του οξυγόνου πιστεύεται ότι σταθεροποιήθηκε στο σημερινό 21% πριν 400 εκατομμύρια χρόνια (Lagzi et al. 2013, Φωτιάδη 2015).

### Πίνακας 2.1.

Η σύσταση της Γήινης ατμόσφαιρας (Lagzi et al. 2013)

Chemical species		Concentration	Residence time	Sources					
Name	Formula			Biogenic	Anthropogenic	Photochemical	Volcanic	Radiogenic	Other
Nitrogen	N <sub>2</sub>	78.084%	1.6×10 <sup>7</sup> years	✓			✓		
Oxygen	O <sub>2</sub>	20.946%	3×10 <sup>7</sup> –10 <sup>8</sup> years	✓					
Argon	Ar	0.934%						✓	
Water vapour*	H <sub>2</sub> O	0–4% (0–40 000 ppm)	10 days	✓	✓		✓		(1)
Carbon dioxide	CO <sub>2</sub>	3.94×10 <sup>-2</sup> % (394 ppm)	20–150 years	✓	✓		✓		
Neon	Ne	1.818×10 <sup>-3</sup> % (18.18 ppm)					✓?		
Helium	He	5.24×10 <sup>-6</sup> % (5.24 ppm)	10 <sup>7</sup> years					✓	
Methane	CH <sub>4</sub>	1.79×10 <sup>-6</sup> % (1.79 ppm)	10 years	✓	✓				
Krypton	Kr	1.14×10 <sup>-6</sup> % (1.14 ppm)						✓	
Hydrogen	H <sub>2</sub>	5.3×10 <sup>-5</sup> % (0.53 ppm)	2 years	✓	✓				(2)
Nitrous oxide	N <sub>2</sub> O	3.25×10 <sup>-5</sup> % (0.325 ppm)	150 years	✓	✓				
Carbon-monoxide	CO	5–25×10 <sup>-6</sup> % (0.05–0.25 ppm)	0.2–0.5 year	✓	✓				
Xenon	Xe	8.7×10 <sup>-6</sup> % (0.087 ppm)							
Ozone	O <sub>3</sub>	1–5×10 <sup>-6</sup> % (0.01–0.05 ppm)	weeks - months			✓			
Nitrogen-dioxide	NO <sub>2</sub>	0.1–5×10 <sup>-7</sup> % (0.001–0.05 ppm)	8–10 days	✓	✓	✓			
Ammonia	NH <sub>3</sub>	0.01–1×10 <sup>-7</sup> % (0.0001–0.01 ppm)	~5 days	✓	✓				
Sulphur-dioxide	SO <sub>2</sub>	0.003–3×10 <sup>-7</sup> % (0.03–30×10 <sup>-3</sup> ppm)	~2 days		✓	✓	✓		
Hydrogen-sulphide	H <sub>2</sub> S	0.01–6×10 <sup>-6</sup> % (0.01–0.6×10 <sup>-3</sup> ppm)	~0.5 day	✓	✓		✓		

constant gases      variable gases      highly variable gases

\* Concentration of water vapour is not included in dry atmosphere; (1) evaporation and transpiration; (2) oxidation of methane and non-methane hydrocarbons

Η γήινη ατμόσφαιρα περιέχει κατά κύριο λόγο αρκετά διαφορετικά αέρια αλλά και σωματίδια στην μορφή αερολυμάτων. Τα ατμοσφαιρικά αέρια ανάλογα με τον χρόνο παραμονής τους στην ατμόσφαιρα χαρακτηρίζονται ως σταθερά, μεταβλητά και πολύ μεταβλητά. Επίσης, ανάλογα με την ποσότητα τους σε κύρια συστατικά και ιχνηθέντες. Ως σταθερά αέρια χαρακτηρίζονται το άζωτο, το οξυγόνο και το αργό, που είναι και τα κύρια συστατικά της ατμόσφαιρας, καθώς και τα άλλα ευγενή αέρια που απαντώνται ως ιχνηθέντες. Από τα μεταβλητά συστατικά το πιο σημαντικό είναι το διοξείδιο του

άνθρακα, ενώ σε ίχνη υπάρχουν άλλα αέρια με μεγάλο χρόνο ζωής (π.χ τα CFC). Στα υψηλής μεταβλητότητας αέρια υπάγονται οι υδρατμοί, το όζον και άλλα αέρια που βρίσκονται σε ίχνη και έχουν μικρό χρόνο ζωής (Wallace & Hobbs 2006, Lagzi et al. 2013).

Τα κύρια συστατικά της ξηράς ατμόσφαιρας είναι το άζωτο (78,1% κ.ο), το οξυγόνο (20,9% κ.ο) και το αργόν (0,9% κ.ο) και άλλα ευγενή αέρια σε πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις. Οι συγκεντρώσεις αυτών των αερίων δεν διαφοροποιούνται σημαντικά στο χρόνο και χώρο (στα πρώτα 80 χιλιόμετρα της ατμόσφαιρας από την επιφάνεια της γης) και γι αυτό ονομάζονται μόνιμα (σταθερά) αέρια (Lagzi et al. 2013).

Το άζωτο, το αφθονότερο συστατικό, είναι ένα σχετικά αδρανές αέριο, υπό τις συνθήκες που επικρατούν στην γήινη ατμόσφαιρα, αλλά πολύ βασικό στοιχείο για τη συντήρηση της ζωής. Το ελεύθερο μοριακό άζωτο δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί από τους ζωντανούς οργανισμούς ως έχει αλλά δεσμευμένο σε ενώσεις όπως τα νιτρικά άλατα ( $\text{NO}_3^-$ ) και η αμμωνία ( $\text{NH}_3$ ). Μέσω του κύκλου του αζώτου, από τους σημαντικότερους των θρεπτικών, το άζωτο απομακρύνεται από την ατμόσφαιρα και ενσωματώνεται στους ζωντανούς οργανισμούς (αποτελεί κύριο συστατικό των πρωτεϊνών-αμινοξέων και των νουκλεϊκών οξέων-νουκλεοτιδίων). Στη διεργασία δέσμευσης μέρους του αζώτου από την ατμόσφαιρα συμμετέχουν οι κεραυνοί και φωτοσυνθετικά βακτήρια των ωκεανών, αλλά στην κύρια διεργασία δέσμευσης του εμπλέκονται εξειδικευμένα βακτήρια του εδάφους που το μετατρέπουν σε αμμωνιακά ιόντα (ριζόβια και σαπρόφυτα). Το άζωτο επιστρέφει στην ατμόσφαιρα κυρίως μέσω της κατανάλωσης της βιομάζας και της διεργασίας της απονιτροποίησης, κατά την οποία μικροοργανισμοί μέσω βιοχημικών αντιδράσεων ανάγουν εκ νέου τα νιτρικά προς μοριακό άζωτο (Ζιώμας 2007, Lagzi et al. 2013).

Το οξυγόνο, το δεύτερο σε συγκέντρωση συστατικό της ατμόσφαιρας, αποτελεί επίσης πολύ σημαντικό αέριο για την ύπαρξη της ζωής. Ο κύκλος του οξυγόνου περιλαμβάνει τις βιολογικές διεργασίες της αναπνοής που διατηρεί στη ζωή τους ανώτερους οργανισμούς παρέχοντας της ενέργεια που χρειάζονται, και της φωτοσύνθεσης που επιστρέφει οξυγόνο στην ατμόσφαιρα, μέσω της λειτουργίας των φωτοσυνθετικών οργανισμών με τη απαραίτητη συμμετοχή του ηλιακού φωτός.

Το αργόν αποτελεί το τρίτο σε αφθονία συστατικό της ατμόσφαιρα. Λόγω αυτού του γεγονότος υπήρξε και το πρώτο αδρανές αέριο που ανακαλύφθηκε από τους Rayleigh και Ramsay το 1894. Στο σύνολό του το αργόν στην ατμόσφαιρα βρίσκεται στη μορφή

του ισοτόπου  $^{40}\text{Ar}$  προέρχεται δε από την ραδιενεργή διάσπαση του καλίου  $^{40}\text{K}$ , συστατικού του φλοιού της γης (Lagzi et al. 2013).

Οι υδρατμοί είναι επίσης ένα σημαντικό συστατικό της ατμόσφαιρας, με τη συγκέντρωσή τους να παρουσιάζει σημαντική διακύμανση χωροχρονικά, εκτιμάται δε ότι αποτελεί το 0,25% της μάζας της, με συγκεντρώσεις από 10ppm στις πιο ψυχρές περιοχές έως 5% (50.000ppm) σε θερμές και υγρές αέριες μάζες. Λόγω ακριβώς αυτού του γεγονότος η σύσταση της ατμόσφαιρας εκφράζεται επί ξηρού. Η μεγαλύτερη ποσότητα υδρατμών σε ποσοστό 90% απαντάται στην κατώτερη ατμόσφαιρα μέχρι τα 5 χιλιόμετρα από την επιφάνεια της γης. Επίσης το 99% του ύδατος βρίσκεται στην τροπόσφαιρα που αποτελεί το πρώτο τμήμα της ατμόσφαιρας. Η ικανότητα της ατμόσφαιρας να συγκρατεί υδρατμούς (επίπεδο κορεσμού) εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία του αέρα και όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία αυτή τόσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση των υδρατμών που συγκρατούνται χωρίς να συμπυκνώνονται (Wallace & Hobbs 2006, Lagzi et al. 2013).

Οι υδρατμοί στην ατμόσφαιρα έχουν πολλές άμεσες και έμμεσες επιπτώσεις στο καιρό και το κλίμα. Η υγρασία παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στη διάδοση/απορρόφηση της ακτινοβολίας, στα ενεργειακά ισοζύγια καθώς και στο σχηματισμό των νεφών και των κατακρημνίσεων (βροχή, χιόνι, ομίχλη). Οι υδρατμοί απορροφούν το 70% της εισερχόμενης από τον ήλιο, χαμηλών μηκών κύματος, ακτινοβολίας ιδιαίτερα στην υπέρυθη περιοχή και περίπου το 60% της συνολικής εκπεμπόμενης από την γη ακτινοβολίας μεγάλων μηκών κύματος, καθιστώντας έτσι τους υδρατμούς το πιο σημαντικό αέριο θερμοκηπίου. Επίσης, οι υδρατμοί επηρεάζουν την μεταφορά θερμότητας στο σύστημα επιφάνεια/ατμόσφαιρα, μέσω ροής λανθάνουσας θερμότητας, που συνεισφέρει στη μεταφορά θερμικής ενέργειας από την επιφάνεια της γης προς την ατμόσφαιρα. Κατά την διεργασία αυτή, θερμότητα από την εξάτμιση και τη διαπνοή στην επιφάνεια μεταφέρεται στην τροπόσφαιρα με τη βοήθεια του νερού και απελευθερώνεται κατά την συμπύκνωση του, αυτή αποτελεί και η διαδικασία που οδηγεί στο σχηματισμό των νεφών, της ομίχλης και της βροχής (Φωτιάδη 2015, Lagzi et al. 2013).

Το διοξείδιο του άνθρακα είναι ένα ακόμα συστατικό της ατμόσφαιρας με πολύ μεγάλη χωροχρονική διακύμανση, το οποίο έχει παρουσιάσει πολύ μεγάλη αύξηση συγκέντρωσης από τα μέσα του 18ου αιώνα και μετά. Αυτό συνέβη λόγω της εκβιομηχανοποίησης με την επακόλουθη εκτεταμένη καύση ορυκτών καυσίμων, για την παραγωγή ενέργειας, αλλά και της αποψίλωσης των δασών και της αλλαγής χρήσης της

γης. Το διοξείδιο του άνθρακα συμμετέχει στον πολύ σημαντικό κύκλο του άνθρακα. Συγκεκριμένα, απομακρύνεται από την ατμόσφαιρα μέσω τη φωτοσύνθεσης και της διαλυτοποίησης του στο υδάτινο στοιχείο. Ενώ εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα κατά την βιολογική διεργασία της αναπνοής μέσω της εκπνοής, μέσω των εκρήξεων των ηφαιστειών, από την βιολογική αποσύνθεση του οργανικού υλικού και την καύση οργανικής ύλης και ορυκτών καυσίμων. Το διοξείδιο του άνθρακα είναι ένα πολύ ισχυρό αέριο θερμοκηπίου που η συγκέντρωση του πριν την βιομηχανική επανάσταση ήταν σταθερή στα 280ppm ενώ το 2010 λόγω των ανθρωπογενών εκπομπών έφθασε τα 390ppm συμβάλλοντας σημαντικά στο πολύ σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα της κλιματικής αλλαγής που οδηγεί στη υπερθέρμανση του πλανήτη (Ρεμουντάκη 2004B, Lagzi et al. 2013).

Κάποια άλλα αέρια απαντώνται σε ίχνη στην ατμόσφαιρα, και παρόλον ότι βρίσκονται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, μπορεί να παίζουν πάρα πολύ σημαντικό περιβαλλοντικό ρόλο. Μια τέτοια περίπτωση είναι και το όζον, του οποίου η βιολογική σημασία είναι πολύ μεγάλη. Το όζον στην κατώτερη ατμόσφαιρα είναι δευτερογενής ρύπος και σχηματίζεται μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων όταν στη ατμόσφαιρα σωρεύονται οξειδία του αζώτου και υδρογονάνθρακες τα οποία εκπέμπονται κυρίως από τις εξατμίσεις των οχημάτων, κατά την κατανάλωση ορυκτών καυσίμων στις μηχανές εσωτερικής καύσης. Το όζον είναι αέριο τοξικό τόσο για τον ανθρώπινο οργανισμό όσο και για τα φυτά και τις καλλιέργειες, ως εκ τούτου μετράται συστηματικά στη κατώτερη ατμόσφαιρα (τροπόσφαιρα) και έχουν θεσπισθεί όρια πάνω από τα οποία επιβάλλεται η λήψη μέτρων. Το όζον στη στρατόσφαιρα, η οποία βρίσκεται σε ύψος 15-50 χιλιόμετρα από την επιφάνεια της γης, σχηματίζεται και στη συνέχεια καταστρέφεται μέσα από μια αλληλουχία φωτοχημικών αντιδράσεων, με τη συμμετοχή του οξυγόνου και της υπεριώδους ακτινοβολίας, σε έναν κύκλο που καταλήγει σε μια κατάσταση ισορροπίας. Το τελικό αποτέλεσμα των αντιδράσεων αυτών είναι ο σχηματισμός της στιβάδας του όζοντος με τελική συγκέντρωση όχι μεγαλύτερη από 10ppm. Για να έχουμε μια εικόνα της παρουσίας του όζοντος στη στρατόσφαιρα, αν η "στιβάδα" μεταφέρονταν στην επιφάνεια της θάλασσας υπό κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης θα είχε πάχος μόλις 0,3 χιλιοστών. Παρά τη πολύ χαμηλή συγκέντρωση του, η ποσότητα αυτή του όζοντος αρκεί για να απορροφήσει σχεδόν το σύνολο της βλαπτικής για τους ζώντες οργανισμούς υπεριώδους ακτινοβολίας του ήλιου (Ρεμουντάκη 2004, Ρεμουντάκη 2004B, Ζιώμας 2007).

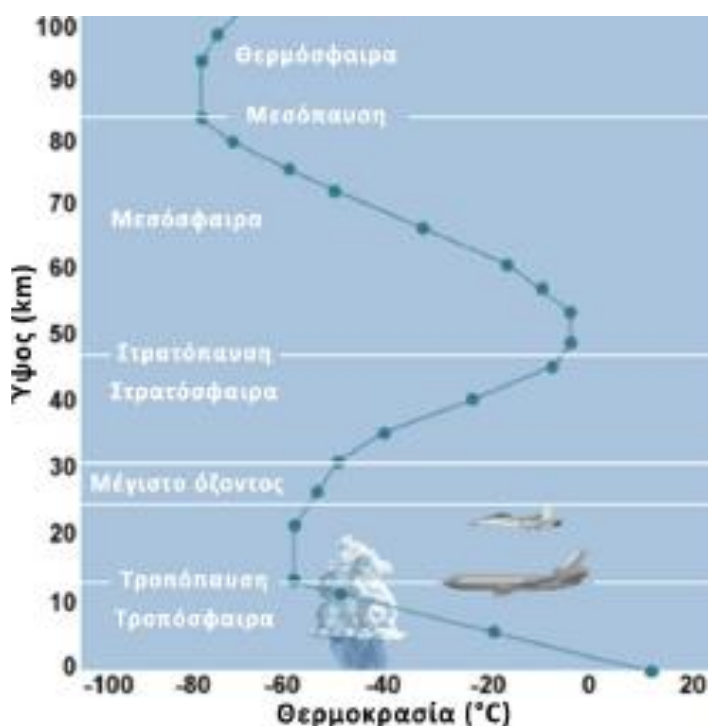
Τέλος, στην ατμόσφαιρα συναντώνται πλήθος αερολυμάτων που ουσιαστικά είναι εναιωρήματα στερεών σωματιδίων ή υγρών σταγονιδίων στην αέρια φάση. Το μέγεθος τους είναι μικρό και η διάμετρος των σωματιδίων ποικίλει από  $10^{-9}$  έως  $10^{-4}$  μέτρα. Τα σωματίδια αυτά είναι φυσικής συνήθως προέλευσης (θαλάσσια άλατα, σκόνη, αιθάλη, ηφαιστειογενής δραστηριότητα) αλλά και ανθρωπογενούς (καύσεις υλικών, ρύπανση, δασικές πυρκαγιές). Επίσης διακρίνονται σε πρωτογενή όταν εκπέμπονται απευθείας ως έχουν στην ατμόσφαιρα και σε δευτερογενή όταν σχηματίζονται με μετατροπή αερίου σε σωματίδιο, μέσω συμπύκνωσης των προδρόμων εκπεμπομένων αερίων. Τα αερολύματα, ανάλογα με το μέγεθος τους παίζουν ρόλο στη σκέδαση και την απορρόφηση της ακτινοβολίας, το σχηματισμό των νεφών και τις κατακρημνίσεις. Επίσης, συμμετέχουν σε χημικές αντιδράσεις και στην ρύπανση της κατώτερης ατμόσφαιρας. Τα σωματίδια με μεγέθη κάτω των  $2.5\mu\text{m}$  έχουν σοβαρές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία διότι μπορούν να εισέλθουν μέσω της αναπνευστικής οδού στο ανθρώπινο οργανισμό (Wallace & Hobbs 2006, Ζιώμας 2007, Lagzi et al. 2013).

## **2.2 Η ΚΑΤΑΚΟΡΥΦΗ ΔΟΜΗ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ**

Η ατμόσφαιρα, όσον αφορά την ομοιομορφία της σύστασης της, χωρίζεται σε δύο στιβάδες την κατώτερη ομοιόσφαιρα και την ανώτερη ετερόσφαιρα. Η ομοιόσφαιρα φθάνει σε ύψος περίπου 80-100 χιλιομέτρων από την επιφάνεια της γης και η σύσταση της λόγω της συνεχούς στροβιλώδους ανάμειξης του αέρα, τουλάχιστον όσον αφορά τα μεγάλου χρόνου παραμονής χημικά συστατικά, είναι σταθερή. Τα υπόλοιπα συστατικά όπως οι υδρατμοί αλλά και το όζον δεν "ζουν" αρκετά στην ατμόσφαιρα για να προλάβουν να αναμειχθούν καλά. Η ομοιόσφαιρα κλείνει μέσω μιας λεπτής μεταβατικής στιβάδας που ονομάζεται στροβιλόπαυση (Wallace & Hobbs 2006, Lagzi et al. 2013).

Στην ετερόσφαιρα κυριαρχεί η μοριακή διάχυση, και η χημική σύσταση της είναι περισσότερο στρωματοποιημένη, ανάλογα με την μοριακό βάρος κάθε μορίου. Στα ύψη αυτά η μέση διαδρομή μοριακών συγκρούσεων ξεπερνά το ένα μέτρο, οπότε το κάθε μόριο συμπεριφέρεται σαν να είναι μόνο του. Λόγω των παραπάνω, η συγκέντρωση των βαρύτερων μορίων μειώνεται εκθετικά με το ύψος. Έτσι στην κατώτερη ετερόσφαιρα κυριαρχούν τα μόρια οξυγόνου και αζώτου, έως τα 1000 χιλιόμετρα τα άτομα οξυγόνου ενώ πέραν αυτού του ορίου κυριαρχούν το ήλιο και το υδρογόνο. Επίσης σε ύψη 60-200 χιλιόμετρα πάνω από την επιφάνεια της γης απαντώνται ιόντα και ελεύθερες ρίζες και μεγάλος αριθμός ιονισμένων σωματιδίων που επηρεάζουν τη διάδοση των ραδιοκυμάτων, αυτή η περιοχή χαρακτηρίζεται ως ιονόσφαιρα. Ο ιονισμός των σωματιδίων οφείλεται

στη δράση των ακτίνων X και της υπεριώδους ακτινοβολίας πολύ μεγάλης συχνότητας (Wallace & Hobbs 2006, Φωτιάδη 2015).



**Εικόνα 2.1**

Κατανομή θερμοκρασίας συναρτήσει του ύψους και παράσταση της βασικής στρωμάτωσης της ατμόσφαιρας από το πρόγραμμα COMET, <http://www.meted.ucar.edu>

Η ατμόσφαιρα μπορεί να χωριστεί κατακόρυφα σε διαφορετικές στιβάδες βάση της μεταβολής της θερμοκρασίας όπως φαίνεται στο εικόνα 2.1.

Η *τροπόσφαιρα* είναι το κατώτερο τμήμα της ατμόσφαιρας με κατακόρυφη μεταβολή της θερμοκρασίας  $6,5^{\circ}\text{C} / 1000$  χιλιόμετρα (θερμοβαθμίδα). Εκτείνεται σε ύψος  $12 \pm 4$  χιλιόμετρα ανάλογα με το γεωγραφικό πλάτος (7-8 χιλ. στις πολικές περιοχές, 11-12 χιλ. στα μεσαία γεωγραφικά πλάτη και 16-17 χιλ. στον ισημερινό). Η τροπόσφαιρα περιέχει σχεδόν το 80% του ατμοσφαιρικού αέρα και σχεδόν το σύνολο των υδρατμών και των αερολυμάτων. Είναι το στρώμα που δέχεται την επίδραση της τριβής από την γήινη επιφάνεια και άρα υφίσταται σημαντικές μεταβολές στην κυκλοφορία του αέρα σε ημερήσια βάση, με τις οριζόντιες συνιστώσες των ανέμων να αυξάνουν με το ύψος. Επίσης σημαντικές είναι και οι κατακόρυφες κινήσεις αερίων μαζών που σε συνδυασμό με την παρουσία υδρατμών διαμορφώνουν τα καιρικά συστήματα. Στην τροπόσφαιρα γενικά συμβαίνει το σύνολο σχεδόν των φυσικών, θερμοδυναμικών και μετεωρολογικών φαινομένων της ατμόσφαιρας που καθορίζουν τον καιρό στην επιφάνεια της γης. Το τέλος της τροπόσφαιρας είναι μια μεταβατική στιβάδα μεταξύ τροπόσφαιρας και στρατόσφαιρας που είναι ισόθερμη. Το ύψος της μεταβάλλεται με το γεωγραφικό πλάτος και την εποχή, βρίσκεται δε σε διαφορετικά ύψη ανάλογα με την επικράτηση διαφόρων βαρομετρικών συστημάτων, σε κάποια σημεία της παρουσιάζεται ασυνέχεια και

επικράτηση ρευμάτων αέρα με πολύ μεγάλες ταχύτητες (Κατσαφάδος & Μαυροματίδης 2015).

Το επόμενο στρώμα της ατμόσφαιρας και μέχρι ύψους 50 χιλιομέτρων είναι η *στρατόσφαιρα*. Από την τροπόπαυση και μέχρι ύψους 35 χιλιομέτρων εκτείνεται η κατώτερη τροπόσφαιρα όπου η κατακόρυφη θερμοβαθμίδα έχει μηδενική τιμή και ως εκ τούτου το τμήμα αυτό παρουσιάζει μεγάλη ευστάθεια, με τις κατακόρυφες μετακινήσεις αερίων μαζών να είναι περιορισμένες. Αντίθετα, είναι πολύ σημαντική η οριζόντια κυκλοφορία, που είναι έντονη και χαρακτηρίζεται από μεγάλες ταχύτητες και εμμονή, οι δε μεταβολές της σχετίζονται με τα βαρομετρικά συστήματα στην τροπόσφαιρα. Στη συνέχεια πάνω από τα 35 χιλιόμετρα ύψος και μέχρι τα 50 -55 χιλιόμετρα η θερμοκρασία αυξάνει σταδιακά με το ύψος, με την θερμοκρασία στο τελικό της ύψος να φθάνει τους 0°C (ενδεικτικά οι θερμοκρασίες της τροπόπαυσης κυμαίνονται από -55 έως -80°C). Οι διεργασίες σχηματισμού νεφών στη στρατόσφαιρα παίζουν περιορισμένο ρόλο για την απομάκρυνση των σωματιδίων που εισέρχονται λόγω ηφαιστειακών εκρήξεων και ανθρωπογενών δραστηριοτήτων, όπως αντίθετα ισχύει για την τροπόσφαιρα και ως αποτέλεσμα, οι χρόνοι παραμονής τους είναι μεγαλύτεροι. Ο αέρας στην στρατόσφαιρα είναι εξαιρετικά στεγνός και πλούσιος σε όζον. Η απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας στην υπεριώδη περιοχή του ηλιακού φάσματος από τη στιβάδα του όζοντος είναι κρίσιμη για την κατοικησιμότητα του πλανήτη. Επίσης, η παραγόμενη θερμότητα μέσω της διαδικασίας απορρόφησης της UV ακτινοβολίας κατά τον κύκλο παραγωγής/καταστροφής του όζοντος είναι υπεύθυνη για τη μεγιστοποίηση της θερμοκρασίας στα 50 χιλιόμετρα. Το τέλος της στρατόσφαιρας χαρακτηρίζεται από μια μεταβατική περιοχή, την στρατόπαυση, όπου η θερμοκρασία σταθεροποιείται στην μέγιστη τιμή της. Η πίεση στην περιοχή αυτή είναι μόλις 1hPa (έναντι των 1000hPa την επιφάνεια της γης). Η στρατόσφαιρα μαζί με την τροπόσφαιρα περιλαμβάνουν το 99,9% του ατμοσφαιρικού αέρα (Wallace & Hobbs 2006, Φωτιάδη 2015).

Το επόμενο στρώμα της ατμόσφαιρας πάνω από τη στρατόπαυση και μέχρι τα 85 χιλιόμετρα πάνω από την επιφάνεια της γης είναι η *μεσόσφαιρα*. Στη μεσόσφαιρα, η θερμοκρασία αρχίζει να μειώνεται απότομα με το ύψος λόγω της απουσίας όζοντος αλλά και της πολύ μεγάλης αραίωσης του αέρα που δεν ευνοεί την απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας. Η θερμοκρασία στη μεσόσφαιρα μπορεί να φθάσει τους -90°C. Χαρακτηρίζεται δε από διαταρακτικές κινήσεις, καθώς βρίσκεται πάνω από ένα θερμότερο στρώμα αέρα και κυριαρχείται από βαρυντικές δυνάμεις, ενδογενή πίεση και την παρουσία της υπεριώδους ακτινοβολίας. Το τέλος της μεσόσφαιρας ορίζεται από την



περιοχή της μεσόπαυσης όπου η θερμοκρασία μπορεί να φθάσει και τους  $-150^{\circ}\text{C}$ , τη χαμηλότερη της γήινης ατμόσφαιρας (Lagzi et al. 2013, Φωτιάδη 2015).

Η *θερμόσφαιρα* είναι το αμέσως επόμενο στρώμα μετά την μεσόσφαιρα. Χαρακτηριστικό της είναι συνεχής αύξηση της θερμοκρασίας (πλην της σταθερής θερμοκρασίας στη βάση της) μέχρι τα ανώτερα όρια της που δεν είναι σαφώς καθορισμένα, αλλά ορίζονται περίπου στα 400-500 χιλιόμετρα από την επιφάνεια. Η αύξηση της θερμοκρασίας της θερμόσφαιρας με το ύψος εξηγείται από την απευθείας απορρόφηση της υψηλής συχνότητας ηλιακής ακτινοβολίας από το μοριακό οξυγόνο με μήκη κύματος μικρότερα των  $0,2\mu\text{m}$ . Η διάσπαση του  $\text{O}_2$  σε δύο άτομα οξυγόνου προκαλεί την ταυτόχρονη απελευθέρωση ενέργειας, αυτή μετατρέπεται σε κινητική ενέργεια, λόγω της παρουσίας ελάχιστων ατόμων, με αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας. Η θερμοκρασία της θερμόσφαιρας εξαρτάται άμεσα από την ηλιακή δραστηριότητα και μπορεί να κυμαίνεται από  $700^{\circ}\text{C}$  έως και  $1700^{\circ}\text{C}$ . Η μόνη διαδικασία ψύξης της είναι η μεταφορά θερμότητας με αγωγιμότητα προς τα κάτω. Η θερμόσφαιρα τελειώνει στο στρώμα της θερμόπαυσης, όπου η αύξηση της θερμοκρασίας παύει να συμβαίνει. Πάνω από τη θερμόπαυση, η θερμοκρασία δεν μεταβάλλεται με το ύψος. Η περιοχή αυτή της ατμόσφαιρας ονομάζεται *εξώσφαιρα* και η βάση της βρίσκεται στα 400-500 χιλιόμετρα. Στην εξώσφαιρα, η μέση ελεύθερη διαδρομή των μορίων πριν συγκρουσθούν με άλλο μόριο είναι της τάξης του 1,6 χιλιομέτρου με αποτέλεσμα τα ουδέτερα άτομα των αερίων να διαφεύγουν στο διάστημα (Κατσαφάδος & Μαυροματίδης 2015, Φωτιάδη 2015).

Τέλος να αναφέρουμε ότι η περιοχή της ατμόσφαιρας μεταξύ 70 και 1000 χιλιομέτρων χαρακτηρίζεται από την παρουσία μεγάλου αριθμού ιόντων, ριζών και ηλεκτρονίων, γι αυτό το λόγο ονομάζεται *ιονόσφαιρα*. Ο ιονισμός των συστατικών της ατμόσφαιρας οφείλεται στην ηλιακή και τη σωματιδιακή ακτινοβολία. Το μέγιστο της πυκνότητας των φορτισμένων σωματιδίων παρατηρείται στα 300 χιλιόμετρα από την επιφάνεια. Η ιονόσφαιρα παίζει κυρίαρχο ρόλο στις τηλεπικοινωνίες (Lagzi et al. 2013).

### **2.3 Η ΗΛΙΑΚΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ**

Η κύρια πηγή ενέργειας που κινεί όλες τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην ατμόσφαιρα αλλά και στην επιφάνεια της γης είναι ο Ήλιος, μια αεριώδης σφαίρα, που αποτελεί μίγμα υδρογόνου και ηλίου σε αναλογία 3 προς 1. Ο πυρήνας του Ήλιου παράγει τεράστια ποσά ενέργειας μέσω πυρηνικών αντιδράσεων τα οποία μεταφέρονται στις εξωτερικές του στιβάδες με τη μορφή κυρίως ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Η φωτόσφαιρα, που περιλαμβάνει τα 500 εξωτερικά χιλιόμετρα του Ήλιου, εκπέμπει την

ενέργεια που προσλαμβάνεται από τη γη. Το ενεργειακό φάσμα της φωτόσφαιρας συγκρίνεται με αυτό μέλανος σώματος 6000K, ενώ αυτό που φθάνει στο ανώτερο τμήμα της ατμόσφαιρας της γης αντιστοιχεί σε μέλαν σώμα περίπου 5800K (Celarier & Hollandsworth 2003, Seinfeld & Pandis 2006, Φωτιάδη 2015).

Η πυκνότητα ροής της ηλιακής ακτινοβολίας που φθάνει στο όριο της ατμόσφαιρας λέγεται ηλιακή σταθερά και η τιμή της είναι ίση με  $1367\text{W/m}^2$ , κυμαίνεται δε λόγω της μεταβολής της απόστασης της Γης από τον Ήλιο και των διακυμάνσεων της ηλιακής δραστηριότητας. Το μέγιστο της ηλιακή σταθερά παρατηρείται τον Ιανουάριο και το ελάχιστο τον Ιούλιο (Κατσαφάδος & Μαυροματίδης 2015, Μαμάσης κ.α 2015, Καλτσουνίδης κ.α 2021).

Από το σύνολο της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που εκπέμπει ο ήλιος περίπου το 39% αντιστοιχεί στην περιοχή του ορατού, 53% στο υπέρυθρο και το 8% στο υπεριώδες όπως φαίνεται στον πίνακα 2.2. Όπως χαρακτηριστικά βλέπουμε τα μήκη κύματος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος απλώνεται από τις ακτίνες X έως και τα μικροκύματα (Φωτιάδη 2015, Χαλδούπης 2016).

Το πιο ισχυρό ενεργειακό τμήμα της ακτινοβολία του ήλιου είναι οι ακτίνες X, αποτελεί ένα πολύ μικρό κλάσμα της, και απορροφάται πλήρως στην ιονόσφαιρα μέσω φωτοϊονισμού σε ύψη μεταξύ 60 και 150 χιλιομέτρων πάνω από την επιφάνεια. Το υπεριώδες τμήμα του ηλιακού φάσματος βρίσκεται μεταξύ των 10 και 390 nm χωρίζεται δε σε (i) ζώνη ακραίου υπεριώδους (extreme UV: 10 nm - 100 nm) που απορροφάται πλήρως στα ανώτερα ύψη μέσω φωτοϊονισμού ατόμων N και O, (ii) ζώνη μακρινού υπεριώδους (far UV: 100 nm - 200 nm) που αναλώνεται στην φωτοδιάσπαση του  $\text{O}_2$  και του NO και (iii) ζώνη κοντινού υπεριώδους (near UV : 200 nm -360 nm) που διαιρείται σε τρεις περιοχές, τις γνωστές UV-C, UV-B και UV-A (Seinfeld & Pandis 2006, Χαλδούπης 2015, Borduas & Donahue 2018).

Περιοχή φάσματος	Φασματική ζώνη μήκους κύματος $\lambda$ , $\mu\text{m}$	Κλάσμα ηλιακής εκπομπής, %
Ακτίνες X	$\lambda < 0,01$	0,00005
Ακραίο υπεριώδες	$0,01 < \lambda < 0,10$	0,0003
Μακρινό υπεριώδες	$0,10 < \lambda < 0,20$	0,01
Υπεριώδες UV-C	$0,20 < \lambda < 0,28$	0,5
Υπεριώδες UV-B	$0,28 < \lambda < 0,32$	1,3
Υπεριώδες UV-A	$0,32 < \lambda < 0,39$	6,2
Ορατό	$0,39 < \lambda < 0,76$	39,0
Κοντινό υπέρυθρο	$0,76 < \lambda < 4,0$	52,0
Θερμικό υπέρυθρο	$4,0 < \lambda < 100,0$	0,9
Μακρινό υπέρυθρο	$100,0 < \lambda < 1000,0$	0,09

**Πίνακας 2.2**

Φασματικές ζώνες της ηλιακής ακτινοβολίας και του αντίστοιχου ποσοστιαίου κλάσματος της ηλιακής εκπομπής. (Χαλδούπης 2015)

Η UV-C ακτινοβολία, που κυμαίνεται μεταξύ των 200 nm και 280 nm, είναι η πιο ισχυρή ενεργειακά, όμως ευτυχώς για τούς έμβιους οργανισμούς της γήινης βιόσφαιρας απορροφάται πλήρως στην κατώτερη θερμόσφαιρα και την στρατόσφαιρα προκαλώντας φωτόλυση του μορίου του οξυγόνου και του όζοντος και απελευθερώνοντας κατά τη διεργασία αυτή σημαντικές ποσότητες θερμικής ενέργειας (Χαλδούπης 2015).

Από το σύνολο της υπεριώδους ακτινοβολίας που φθάνει στην επιφάνεια της γης το 5% μόνο είναι η UV-B, η οποία απορροφάται κατά 98% στην στρατόσφαιρα μέσω της φωτόλυσης του όζοντος. Η UV-B ακτινοβολία είναι αυτή που αλληλεπιδρά άμεσα με διάφορα βιομόρια με αποτέλεσμα να είναι επιβλαβής για τους ζώντες οργανισμούς.

Η UV-A ακτινοβολία φθάνει σχεδόν εξ ολοκλήρου στη επιφάνεια της γης, είναι λιγότερο βιολογικά επιβλαβής. ενώ συμμετέχει στη διαδικασία παραγωγής της βιταμίνης D (Ρεμουντάκη 2004, Seinfeld & Pandis 2006, Χαλδούπης 2015, Borduas & Donahue 2018, ACS 2019).

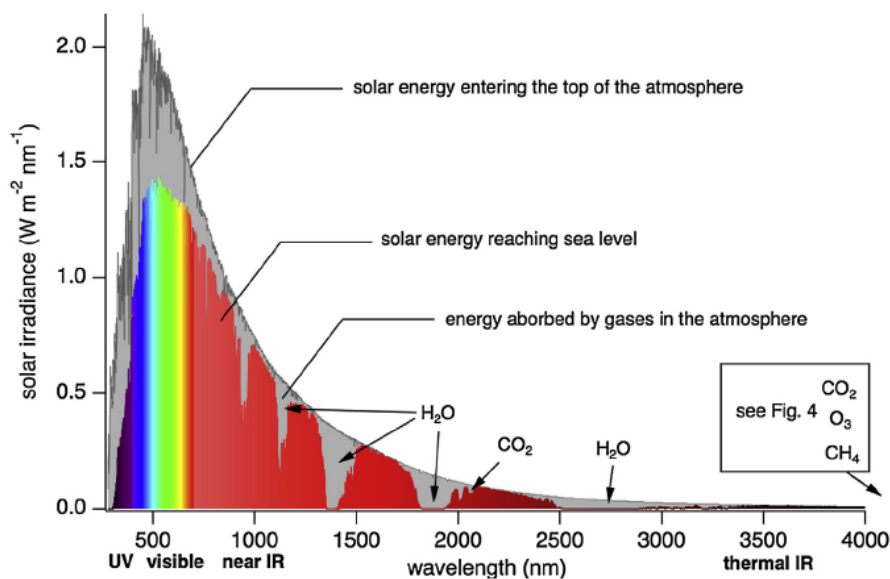
Το μέγιστο της ηλιακής ακτινοβολίας βρίσκεται στην περιοχή του ορατού φάσματος (visible), αποτελεί το τμήμα που γίνεται αντιληπτό από το ανθρώπινο μάτι, με μήκη κύματος από 390-760 nm, σε αυτό αντιστοιχεί στο 40% περίπου της συνολικής ακτινοβολίας του ήλιου. Οι φασματικές ζώνες του ορατού χωρίζονται σε τμήματα που αντιστοιχούν στα διάφορα χρώματα από το ιώδες με τη μεγαλύτερη ενέργεια έως το κόκκινο με την μικρότερη. Η ορατή ακτινοβολία, εκτός ενός ποσοστού που υφίσταται σκέδαση ή ανάκλαση στην ατμόσφαιρα, φθάνει την επιφάνεια της γης χωρίς σημαντική απορρόφηση, εκεί εντέλει απορροφάται μέσω διαφόρων διεργασιών (Χαλδούπης 2015, Borduas & Donahue 2018).

Η περιοχή της υπέρυθρης ακτινοβολίας διακρίνεται σε τρεις ζώνες: (i) το κοντινό υπέρυθρο (near IR) που αντιστοιχεί στο μεγαλύτερο τμήμα της ηλιακής ακτινοβολίας (περίπου 52%), είναι μεταξύ των μηκών κύματος 760 nm έως 4000 nm. Η περιοχή αυτή της ηλιακής ακτινοβολίας απορροφάται από τα μόρια του ύδατος, του διοξειδίου του άνθρακα και του όζοντος, ενώ το υπόλοιπο φθάνει στη γη, (ii) το θερμικό υπέρυθρο μεταξύ των μηκών κύματος 4μm έως 100 μm που αφορά μόνο το 1% της ηλιακής ακτινοβολίας και η ατμόσφαιρα απορροφά μεγάλο μέρος του και (iii) το μακρινό υπέρυθρο (far IR) με μήκη κύματος 100 έως 1000 μm στο οποίο αντιστοιχεί ένα πάρα πολύ μικρό ποσοστό της ηλιακής ακτινοβολίας (Χαλδούπης 2015).

Το φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας φαίνεται χαρακτηριστικά στην σχήμα 2.1. Το γκρι τμήμα προσομοιάζει το φάσμα μέλανος σώματος περίπου 5800K που αντιστοιχεί στη θερμοκρασία της επιφάνειας του ήλιου. Η ενέργεια που φθάνει εντέλει στην

επιφάνεια του πλανήτη είναι σημαντικά λιγότερη λόγω των διαφόρων διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στην ατμόσφαιρα κατά τη διάδοση, οπότε η ένταση της μειώνεται σταδιακά. Η εξασθένιση αυτή οφείλεται σε διεργασίες απορρόφησης, ανάκλασης και σκέδασης που επηρεάζουν τόσο το μικροκλίμα όσο και το κλίμα του πλανήτη, σε βάθος χρόνου, λόγω των διαφοροποιήσεων που προκύπτουν (Borduas & Donahue 2018).

Αυτό που επίσης συμπεραίνουμε από το σχήμα 2.1 είναι ότι: (ι) κάτω από τα 300nm περίπου, στα χαμηλά μήκη κύματος, η ακτινοβολία δεν φθάνει καθόλου στην επιφάνεια της γης, (ιι) συμβαίνει σημαντική απώλεια ενέργειας σε όλο το φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας κατά την δίοδο από την ατμόσφαιρα η οποία αυξάνεται όσο μειώνεται το υψόμετρο. Ουσιαστικά στην επιφάνεια της γης φθάνει το ορατό φως και η θερμότητα. Τα σημαντικότερα αποτελέσματα από τη διέλευση της ΗΜ ακτινοβολίας του ήλιου συνοψίζονται στις παρακάτω φυσικοχημικές διεργασίες: (ι) απορρόφηση, θέρμανση και ιονισμός στην ανώτερη ατμόσφαιρα (πάνω από τα 80 χιλιόμετρα), (ιι) απορρόφηση και θέρμανση από το όζον στη στρατόσφαιρα σε ύψος μεταξύ 10 και 50 χιλιομέτρων και για μήκη κύματος από 200-300nm, (ιιι) σκέδαση, ανάκλαση και απορρόφηση από αέρια μόρια, αιωρούμενα σωματίδια και νέφη (Saha 2008).



Σχήμα 2.1

Χαρακτηριστικά φαίνονται η UV, Vis και IR περιοχές του ηλιακού φάσματος. Η γκρι γραμμή αντιστοιχεί στο φάσμα μέλανος σώματος 5800K. Οι γκριζές περιοχές αντιπροσωπεύουν την ακτινοβολία που απορροφάται από την ατμόσφαιρα και οι έγχρωμες περιοχές εκείνη που φθάνει στην επιφάνεια της γης. Η διαφορά μεταξύ της ακτινοβολίας στο ανώτερο μέρος της ατμόσφαιρας και αυτής στην επιφάνεια οφείλεται στην απορρόφηση σωματιδίων και αερίων όπως H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> και την ανάκλαση από σωματίδια και νέφη (Borduas & Donahue 2018).

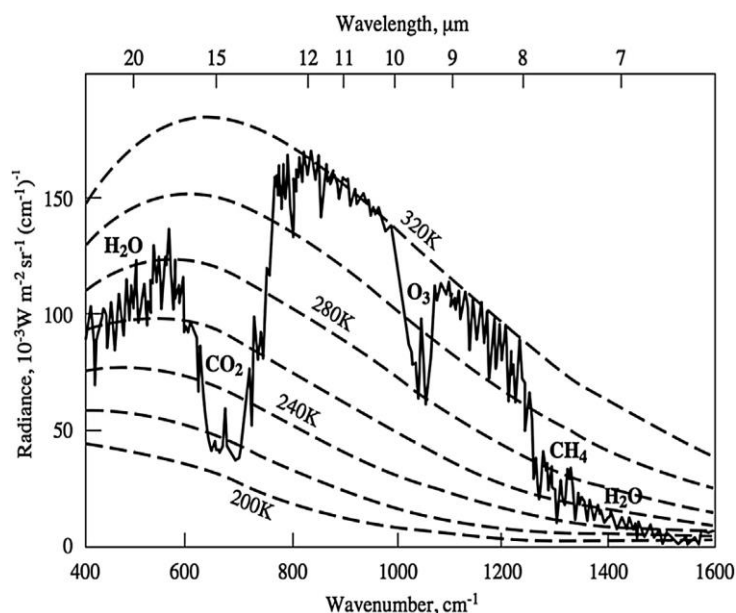
Η *απορρόφηση* αφορά κυρίως την αλληλεπίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας με τα μόρια της ατμόσφαιρας που οδηγεί σε φωτοχημικές αντιδράσεις (διάσπαση των μορίων από την

ακτινοβολία) ή σε φωτοϊοντισμό (σχηματισμό δραστικών ιόντων), όπως σχολιάσαμε παραπάνω, ανάλογα με το μήκος κύματος αυτής. Απορρόφηση μπορεί επίσης να συμβεί και από αλληλεπίδραση με αιωρούμενα σωματίδια (αερολύματα). Αντίστοιχα η *ανάκλαση* της ηλιακής ακτινοβολίας λαμβάνει χώρα στις επιφάνειες των νεφών, η δε *σκέδαση* της οφείλεται τόσο στα μόρια της ατμόσφαιρας οπότε έχουμε σκέδαση τύπου Rayleigh όσο και στην ύπαρξη αιωρούμενων σωματιδίων οπότε έχουμε τη σκέδαση τύπου Mie (Κατασφάδος&Μαυροματίδης 2015, Borduas &Donahue 2018).

Η ηλιακή ακτινοβολία όταν φθάνει στην επιφάνεια του πλανήτη τότε για μια φορά ακόμα μπορεί να απορροφηθεί ή να ανακλασθεί. Η ικανότητα των επιφανειών του περιβάλλοντος να ανακλούν το ηλιακό φως χαρακτηρίζεται ως λευκαύγεια ή ανακλαστικότητα (albedo) και οι τιμές της κυμαίνονται από 0 έως το 1. Όπου το 1 αντιστοιχεί στην πλήρη απορρόφηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας από την επιφάνεια (μαύρη επιφάνεια) και το 0 στην πλήρη ανάκλαση (λευκή επιφάνεια). Κατά μέσο όρο ο πλανήτης παρουσιάζει ανακλαστικότητα 0,3, ήτοι από την μέση ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας  $340 \text{ W/m}^2$ , στο ανώτερο τμήμα της ατμόσφαιρας, απορροφώνται τα  $238 \text{ W/m}^2$  ενώ τα  $102 \text{ W/m}^2$  ανακλώνται στο διάστημα (Καζαντζίδης 2004, IPCC 2013, Χατζηαναστασίου 2015).

Αντίστοιχα με τον ήλιο και η γη εκπέμπει θερμική ακτινοβολία προς το διάστημα της τάξης των  $238 \text{ W/m}^2$ , εξισορροπώντας έτσι την απορρόφηση της ηλιακής ενέργειας παρόμοιου μεγέθους. Η γη μπορεί να εξομοιωθεί με μέλαν σώμα μέσης θερμοκρασίας  $255 \text{ K}$  ( $-18^\circ \text{C}$ ). Η γήινη ακτινοβολία είναι μεγάλου μήκους κύματος, εκπέμπεται στα  $6 - 20 \text{ }\mu\text{m}$ , την περιοχή δηλαδή του θερμικού υπέρυθρου του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, και είναι χαμηλής ενέργειας, αντίθετα από την ηλιακή ακτινοβολία που είναι μικρού μήκους κύματος και μεγάλης ενέργειας. Το φάσμα της γήινης ακτινοβολίας όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στο σχήμα 2.2, ταιριάζει με ένα συνδυασμό φασμάτων μέλανος σώματος μεταξύ  $220$  και  $320 \text{ K}$ . Τα αέρια που απορροφούν την γήινη ακτινοβολία ονομάζονται αέρια θερμοκηπίου (GreenHouse Gases-GHG). Τα GHG, δρώντας όπως ένα θερμοκήπιο, εμποδίζουν την γήινη ενέργεια που εκπέμπεται από το έδαφος να φύγει προς το διάστημα εγκλωβίζοντας την στη γη και απελευθερώνοντας την με τη μορφή θερμότητας. Χωρίς την ύπαρξη των αερίων αυτών η θερμοκρασία στη επιφάνεια της γης θα ήταν  $-18^\circ \text{C}$ . Το φαινόμενο το θερμοκηπίου είναι ένα φυσικό φαινόμενο στην ατμόσφαιρα της γης όμως οι ανθρώπινες δραστηριότητες έχουν οδηγήσει σε σημαντική αύξηση κάποιων GHG (π.χ  $\text{CO}_2, \text{N}_2\text{O}, \text{CH}_4$ ) οδηγώντας στο σοβαρό περιβαλλοντικό

πρόβλημα της "υπερθέρμανσης του πλανήτη" ή αλλιώς "κλιματικής αλλαγής" (IPCC 2013, Borduas & Donahue 2018).



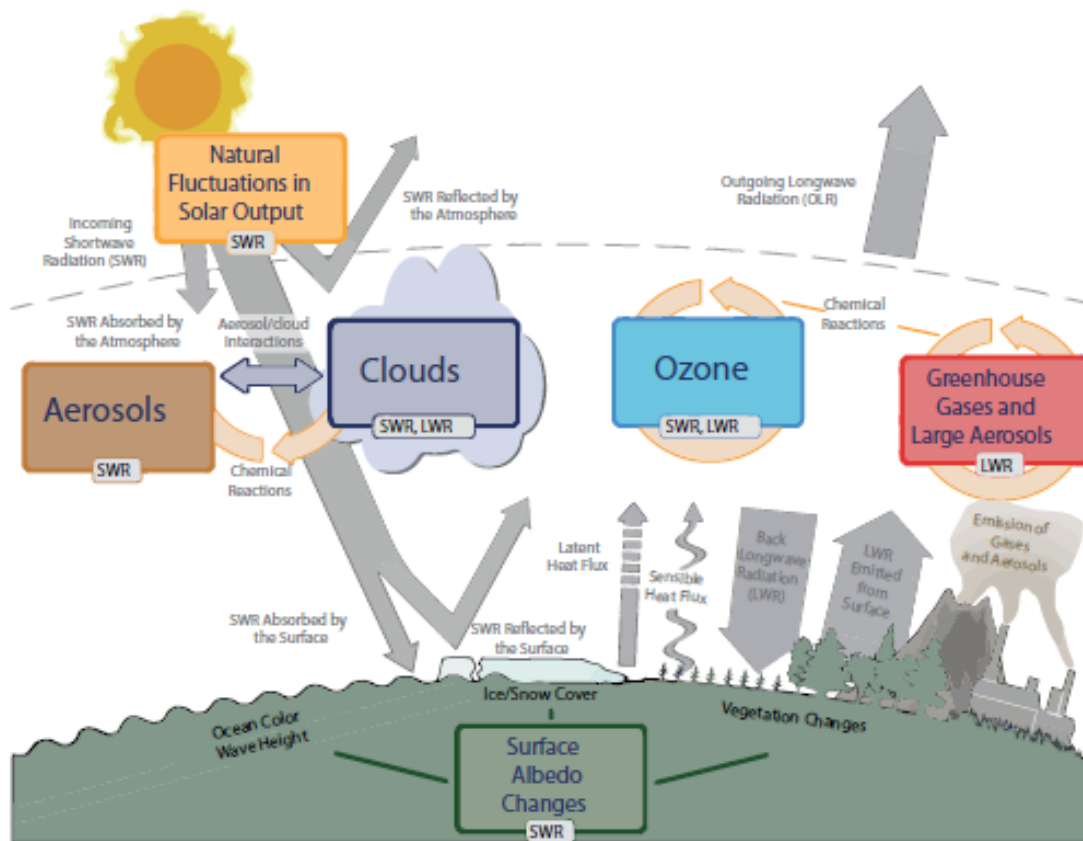
**Σχήμα 2.2**

Η ακτινική ροή συναρτῆσει του μήκους κύματος (πάνω) ή του κυματαριθμού (κάτω). Το γήινο φάσμα εκπομπής σε συνδυασμό με τα φάσματα μέλανος σώματος από 200 - 320 K (διακεκομμένες γραμμές). Η μαύρη συνεχόμενη γραμμή υποδηλώνει την γήινη ακτινοβολία όπως μετρήθηκε από δορυφόρο σε περιοχή της βόρειας Αφρικής. Τα κυριότερα αέρια που ευθύνονται για την απορρόφηση φαίνονται στο σχήμα. (Borduas & Donahue 2018)

Χαρακτηριστικά το ισοζύγιο ενέργειας του πλανήτη, ο οποίος τροφοδοτείται ενεργειακά από την ηλιακή ακτινοβολία, παριστάνεται στο παρακάτω εικόνα 2.2.

**Εικόνα 2.2**

Το ισοζύγιο ενέργειας του πλανήτη και κινητήριες δυνάμεις του κλίματος (Borduas&Donahue 2018)



Η ισορροπία μεταξύ της εισερχόμενης μικρού μήκους κύματος ακτινοβολίας (SWR ShortWave Radiation) και της εξερχόμενης μεγάλου μήκους κύματος (LWR-LongWave Radiation) επηρεάζεται από τις κινητήριες δυνάμεις του παγκόσμιου κλίματος που είναι: (ι) οι φυσικές διακυμάνσεις της ηλιακής δραστηριότητας (ηλιακοί κύκλοι), (ιι) ανθρωπογενείς δραστηριότητες που μεταβάλλουν τις εκπομπές αερίων και αερολυμάτων τα οποία εμπλέκονται σε χημικές αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα και μεταβάλουν τις ποσότητες του όζοντος και των αερολυμάτων. Τα αιωρούμενα σωματίδια και το  $O_3$  απορροφούν, σκεδάζουν και ανακλούν την SWR αλλάζοντας το ενεργειακό ισοζύγιο. Μερικά αερολύματα δρουν σαν πυρήνες συμπύκνωσης των νεφών τροποποιώντας τις ιδιότητες των σταγονιδίων και πιθανόν επηρεάζουν την κατακρήμνιση. Επειδή η αλληλεπίδραση των νεφών με την SWR και την LWR είναι μεγάλη, ακόμα και μικρές αλλαγές στις ιδιότητες τους έχουν πολύ σημαντικές επιπτώσεις στο ενεργειακό ισοζύγιο. Οι ανθρωπογενείς μεταβολές των GHG ( $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2O$ ,  $O_3$ , CFC) και των αιωρούμενων σωματιδίων (μεγέθους  $>2,5\mu m$ ) τροποποιούν την ποσότητα της εξερχόμενης LWR μέσω απορρόφησης και επαναεκπομπής σε χαμηλότερα επίπεδα ενέργειας και θερμοκρασίας. Η λευκαύγεια διαφοροποιείται από αλλαγές στη βλάστηση ή ανάλογα με τις ιδιότητες της επιφάνειας του εδάφους (π.χ από την παρουσία χιονιού, πάγου, από το χρώμα του ωκεανού κ.α) (Forster et al. 2007).

Η θερμοκρασία της γης είναι σχετικά σταθερή για αρκετούς αιώνες τώρα, οπότε μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η εισερχόμενη ενέργεια είναι σε ισορροπία με την εξερχόμενη. Απ' την εισερχόμενη μικρού μήκους κύματος (SWR) σχεδόν η μισή απορροφάται από την επιφάνεια της γης. Το τμήμα που ανακλάται από αέρια, αερολύματα και νέφη είναι το 30% και περίπου το 20% απορροφάται στην ατμόσφαιρα. Η δε υπέρυθη ακτινοβολία μεγάλου μήκους κύματος (LWR) απορροφάται σε μεγάλο ποσοστό από τα GHGs και τα νέφη. Η ενέργεια από τον ήλιο παρέχεται κυρίως στις τροπικές και υποτροπικές περιοχές του πλανήτη και κατόπιν επαναδιανέμεται στα μεσαία και πολικά γεωγραφικά πλάτη μέσω ατμοσφαιρικών και ωκεάνιων διεργασιών μεταφοράς (IPCC 2013).

## **2.4 Η ΣΚΕΔΑΣΗ ΤΗΣ ΗΛΙΑΚΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ**

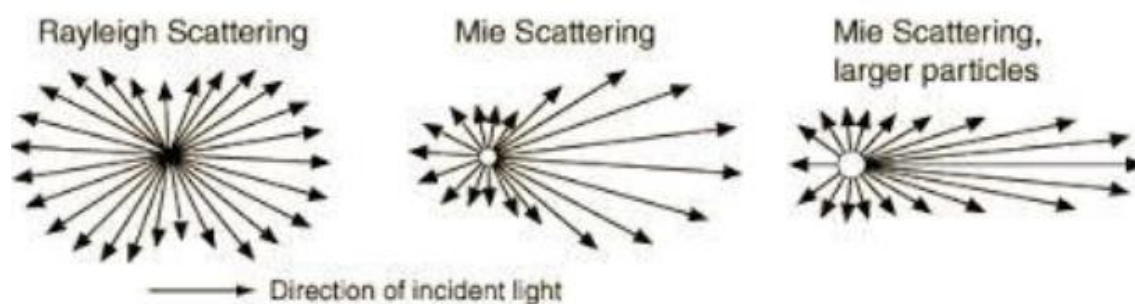
Σκέδαση είναι το φαινόμενο όπου μια προσπίπτουσα ακτινοβολία σε ένα σώμα αλλάζει διεύθυνση και στη συνέχεια κατευθύνεται προς όλες ή προς επιλεγμένες διευθύνσεις ομοιόμορφα ή ανομοιόμορφα. Η ακτινοβολία μετά την σκέδαση λέγεται διάχυτη ακτινοβολία, και το φαινόμενο μπορεί να προκληθεί από μόρια ή σωματίδια, είναι επιλεκτική και εξαρτάται κυρίως από το μέγεθος των μορίων/σωματιδίων στην

ατμόσφαιρα και από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (Μαμάσης & Κουτσογιάννης 2016, Φωτιάδη 2016).

Η σκέδαση σχετίζεται με τη δράση της ακτινοβολίας επί των ηλεκτρικών φορτίων των ατμοσφαιρικών συστατικών ή/και άλλων αιωρούμενων σωματιδίων, που έχει σαν αποτέλεσμα την επανεκπομπή και απόκλιση από την αρχική διεύθυνση διάδοσης της. Ως γωνία σκέδασης, ορίζεται αυτή μεταξύ της προσπίπτουσας και της σκεδαζόμενης ακτίνας. Ο φυσικός μηχανισμός της σκέδασης περιλαμβάνει αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με τα ηλεκτρόνια των μορίων, τα οποία υπό την επίδραση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου ταλαντώνονται με τη συχνότητα της ακτινοβολίας. Κατ' αυτό τον τρόπο συμπεριφέρονται σαν στοιχειώδη δίπολα που επανεκπέμπουν την ακτινοβολία προς διάφορες κατευθύνσεις, δείχνοντας προτίμηση σε κάποιες απ' αυτές, ανάλογα με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και το μέγεθος των σωματιδίων. Η σκέδαση προσπίπτουσας ακτινοβολίας διακρίνεται σε μοριακή σκέδαση και σκέδαση από μεγαλύτερα σώματα, όπως αιωρούμενα σωματίδια ή νέφη. Στην ατμόσφαιρα παρατηρούνται κυρίως δύο τύποι σκέδασης η σκέδαση Reyleigh (μοριακή) και η σκέδαση τύπου Mie (Κασσωμένος & Μπάκας 2014, Χαλδούπης 2015).

### Εικόνα 2.3

Σχηματική παράσταση των διαφόρων ειδών σκέδασης της ηλιακής ακτινοβολίας (Κασσωμένος & Μπάκας 2015)



Στη σκέδαση Reyleigh εμπλέκονται μικρού μεγέθους κέντρα σκέδασης (άτομα, μόρια, ιόντα ή μικρά σωματίδια αερολυμάτων με ακτίνα μικρότερη των 0,05μm) και ακτινοβολίες μικρού μήκους κύματος. Κατά τη σκέδαση Reyleigh η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας  $I_{\lambda sc}$  σε σχέση με τη ένταση της προσπίπτουσας  $I_\lambda$ , είναι αντιστρόφως ανάλογη της τέταρτης δύναμης του μήκους κύματος ( $\lambda$ ) της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και ανάλογη με την συνάρτηση σκέδασης  $(1+\cos^2\theta)$ , ισχύει δε ο τύπος:

$$I_{\lambda sc} \propto I_\lambda \frac{1 + \cos^2 \theta}{\lambda^4},$$



Άρα όσο μικρότερο είναι το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας τόσο εντονότερη είναι η σκέδαση (για παράδειγμα το μπλε χρώμα του ορατού φάσματος σκεδάζεται πολύ πιο έντονα από τα άλλα χρώματα με αποτέλεσμα να βλέπουμε ως τέτοιο το χρώμα του ουρανού). Όσον αφορά τη γωνία σκέδασης, σύμφωνα με την παραπάνω σχέση ισχύει ότι το σκεδαζόμενο φως είναι ισχυρότερο για τις γωνίες σκέδασης κοντά στις  $0^\circ$  και  $180^\circ$  (πισω-σκέδαση) και ασθενέστερο κατά στις  $90^\circ$  και  $270^\circ$ . Η σκέδαση Rayleigh συμβαίνει στην ατμοσφαιρική περιοχή ύψους μεταξύ 2 και 8 χιλιομέτρων και για μεγέθη σκεδαστών πολύ μικρότερα του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (Χαλδούπης 2016,. Φωτιάδη 2015).

Κατά τη σκέδαση Mie έχουμε σκέδαση του ηλιακού φωτός από μεγαλύτερα σωματίδια αερολυμάτων, με ακτίνες 0,05  $\mu\text{m}$  έως 1,0  $\mu\text{m}$ , τα οποία αντιστοιχούν στα επίπεδα μεγέθους των μηκών κύματος του ορατού φωτός. Η σκέδαση σε γενικές γραμμές είναι επιλεκτική του μήκους κύματος, με τη σκέδαση των μικρών μηκών κύματος να υπερσχύει των μεγάλων, όμως το αποτέλεσμα της σκέδασης Mie σαν συνάρτηση του μήκους κύματος ( $\lambda$ ) είναι σαφώς ασθενέστερο της σκέδασης Rayleigh, κι αυτό γιατί η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι αντιστρόφως ανάλογη του μήκους κύματος αλλά στην δύναμη 1,3 κατά μέσο όρο. Έτσι η διαφοροποίηση της σκέδασης Mie ανάλογα με το μήκος κύματος δεν είναι τόσο έντονη, όσο η σκέδαση Rayleigh, δίνοντας σαν αποτέλεσμα το χαρακτηριστικό φαιό χρώμα των νεφών και της ρυπασμένης ατμόσφαιρας. Η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας στη σκέδαση Mie είναι συνάρτηση: (i) της σχέσης μεγέθους σωματιδίου και μήκους κύματος (μεγιστοποιούμενη όταν το  $\lambda$  είναι περίπου ίσο με το μέγεθος των σωματιδίων), (ii) του δείκτη διάθλασης, (iii) της συγκέντρωσης των σωματιδίων, (iv) της γωνίας μεταξύ των διευθύνσεων προσπίπτουσας και σκεδαζόμενης ακτινοβολίας (μεγιστοποιούμενη όταν η σκεδαζόμενη ακτινοβολία είναι προς τη διεύθυνση διάδοσης). Η σκέδαση Mie είναι περισσότερο ανισοτροπική στο χώρο, με αποτέλεσμα τα μεγαλύτερα σωματίδια να παρουσιάζουν αυξημένη σκέδαση προς τα εμπρός. Η ένταση της σκέδασης Mie είναι ασθενέστερη της Rayleigh, επειδή οι συγκεντρώσεις των σωματιδίων σκέδασης (μεγάλα αιωρήματα σκόνης ή καπνού) είναι γενικά μικρότερες από την συγκέντρωση των μορίων στον αέρα. Η θεωρητική ανάλυση δε του συγκεκριμένου τύπου σκέδασης είναι εξαιρετικά πολύπλοκη. Γενικά στην γήινη ατμόσφαιρα και κυρίως σε χαμηλά σχετικά υψόμετρα έως 4-5 χιλιόμετρα, όπου επικρατούν διαφόρων τύπων αερολύματα, κυριαρχεί η σκέδαση Mie σε βάρος τη μοριακής σκέδασης.

Τέλος στα πολύ μεγαλύτερου μεγέθους σωματίδια, όπως οι υδροσταγόνες των νεφών ή άλλα μεγάλα αιωρούμενα σωματίδια, με διάμετρο μεγαλύτερη από 1μm, καθώς επίσης και σε χαμηλά ύψη, η σκέδαση είναι ανεξάρτητη του μήκους κύματος, μη επιλεκτική και η σκεδαζόμενη ακτινοβολία φαίνεται λευκή όπως και η προσπίπτουσα ακτινοβολία του ήλιου (Καζαντζίδης 2004, Κατσαφάδος & Μαυροματίδης 2015, Φωτιάδη 2015, Χαλδούπης 2016).

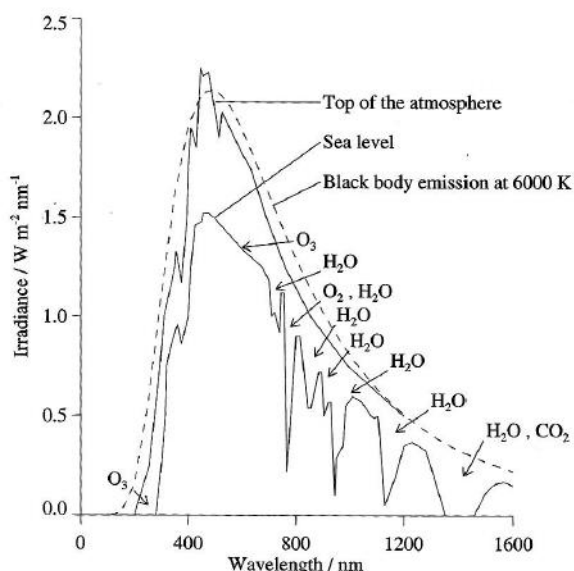
Την ηλιακή ακτινοβολία μπορούμε τέλος να την διακρίνουμε στις παρακάτω κατηγορίες: (i) την άμεση ηλιακή ακτινοβολία όπου αν απομονωθεί μια πολύ λεπτή δέσμη ακτίνων αυτή πέφτει κάθετα σε οριζόντια επιφάνεια, (ii) η διάχυτη ηλιακή ακτινοβολία που είναι το σύνολο της μικρού μήκους κύματος ακτινοβολίας η οποία προσπίπτει σε στοιχειώδη οριζόντια επιφάνεια, όταν αυτή προστατεύεται από την άμεση ακτινοβολία. Η διάχυτη ακτινοβολία είναι αποτέλεσμα της σκέδασης της ηλιακής ακτινοβολία στην ατμόσφαιρα, (iii) το άθροισμα της άμεσης και της διάχυτης ακτινοβολίας που προσπίπτει σε οριζόντια επιφάνεια λέγεται ολική ηλιακή ακτινοβολία, (iv) η ανακλώμενη ηλιακή ακτινοβολία είναι το ποσοστό της ολικής ακτινοβολίας που ανακλάται από την επιφάνεια της γης αλλά και τα σωματίδια της ατμόσφαιρας χωρίς να μεταβάλλεται το μήκος κύματος, και αυτή ανήκει στη διάχυτη ακτινοβολία (v) η διαφορά μεταξύ εισερχομένων και εξερχόμενων ποσών ακτινοβολίας από οριζόντια επιφάνεια ανεξαρτήτως μήκους κύματος (ηλιακή και γήινη) ονομάζεται καθαρή ακτινοβολία. Στην επιφάνεια της γης φθάνει άμεση ηλιακή ακτινοβολία σε ποσοστό λιγότερο του 40% και μάλιστα επειδή η σκέδαση είναι πιο έντονη στα μικρότερα μήκη κύματος ένα μεγάλο ποσοστό της UV ακτινοβολίας είναι διάχυτη ακτινοβολία. Τα ποσοστά δε κυμαίνονται ανάλογα με τη σύσταση της ατμόσφαιρας σε σωματίδια και σταγονίδια αλλά και τη διαδρομή της ακτινοβολίας μέσα σε αυτή (Marengo et al. 1997, Καλτσουνίδης κ.α 2014, Κατσαφάδος & Μαυροματίδης 2015).

## **2.5 Η ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΤΗΣ ΗΛΙΑΚΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ**

Η φυσικοχημεία της μοριακής απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας έχει τη βάση της στην κβαντική θεωρία. Κατ' αυτήν κάθε μόριο χαρακτηρίζεται από ενέργεια: (i) ηλεκτρονιακή (λόγω κινητής και δυναμικής ενέργειας των ηλεκτρονίων που συγκροτούν το άτομο), (ii) μικρότερου μεγέθους δονητική (λόγω ταλάντωσης των ατόμων μέσα στο μόριο) και (iii) περιστροφική (λόγω περιστροφής περί το κέντρο μάζας). Η συνολική ενέργεια ενός μορίου και αντίστοιχα η ηλεκτρονιακή, δονητική και περιστροφική του ενέργεια είναι κβαντωμένες, δηλαδή πολλαπλάσια μιας βασικής ποσότητας, χαρακτηριστικές της ενεργειακής του κατάστασης. Αντίστοιχα η Η.Μ. ακτινοβολία

περιέχει και διαδίδει ενέργεια επίσης πολλαπλάσια μια διακριτής ποσότητας που σχετίζεται με τη συχνότητα της και την σταθερά του Planck ( $E=h\nu$ ) στη μορφή φωτονίων (το μήκος κύματος σχετίζεται με την συχνότητα με τη σχέση  $\nu=c/\lambda$  όπου  $c$  η ταχύτητα του φωτός). Ένα μόριο μπορεί να απορροφήσει και να εκπέμψει ενέργεια σε διακριτά ποσά που αντιστοιχούν σε κβαντισμένες μεταβολές της ενεργειακής του κατάστασης ( $\delta E$ ) αλληλεπιδρώντας μόνο με ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος ώστε  $\delta E=h\nu$ . Η απορρόφηση Η.Μ. ακτινοβολίας για κάθε μόριο που βρίσκεται στην ατμόσφαιρα ή στον ήλιο χαρακτηρίζεται από ένα φάσμα γραμμών, όπου στα συγκεκριμένα μήκη κύματος υπάρχει αλληλεπίδραση του μορίου με την Η.Μ. ακτινοβολία, λόγω μεταπτώσεων μεταξύ ηλεκτρονικών, δονητικών ή περιστροφικών σταθμών με αυτή να είναι και η σειρά φθίνουσας ενέργειας (Walace & Hobbs 2006).

Η μοριακή απορρόφηση στην ατμόσφαιρα σχετίζεται με μεταβολές ηλεκτρονιακής ενέργειας και αντιστοιχεί στην περιοχή των ακτίνων Χ και της υπεριώδους ακτινοβολίας. Οι δονητικές μεταβολές, είναι μικρότερης ενέργειας και αντιστοιχούν στην περιοχή ορατού και κοντινού υπέρυθρου ενώ οι περιστροφικές, που είναι ακόμα χαμηλότερης ενέργειας αντιστοιχούν στο θερμικό υπέρυθρο. Λόγω του εύρους του φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας, για κάθε μόριο η απορρόφηση της ενέργειας περιλαμβάνει ένα συνδυασμό των παραπάνω διεργασιών που δίνει το χαρακτηριστικό και μοναδικό φάσμα αυτού.



**Σχήμα 2.3**

Η εξασθένηση της ηλιακής ακτινοβολίας κατά την διέλευση της από την γήινη ατμόσφαιρα σαν συναρτήσει του μήκους κύματος. Χαρακτηριστικά επισημαίνονται τα μόρια που απορροφούν σε κάθε περιοχή μήκους κύματος.

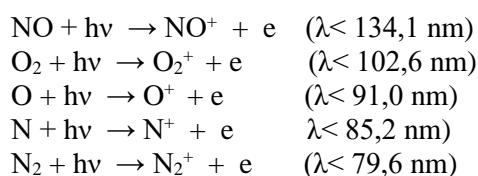
Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η ηλιακή ακτινοβολία εξασθενεί διαπερνώντας την ατμόσφαιρα λόγω σκέδασης και απορρόφησης ανάλογα με το μήκος κύματος και τα συστατικά που απορροφούν και σκεδάζουν. Όσον αφορά την υπεριώδη ακτινοβολία με

μήκος κύματος μικρότερο των 320nm απορροφάται πλήρως μέσω φωτοϊονισμού και φωτοδιάσπασης. Η ορατή ακτινοβολία, πλην της σκέδασης (Rayleigh και Mie), απορροφάται μοριακά σε πολύ μικρό ποσοστό με αποτέλεσμα να φθάνει στο μεγαλύτερο ποσοστό της στο έδαφος, όπου εντέλει απορροφάται. Η υπέρυθρη ακτινοβολία υφίσταται μοριακή απορρόφηση σε ικανό ποσοστό λόγω δονητικών μεταπτώσεων στα τριατομικά μόρια του H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> και O<sub>3</sub> με το υπόλοιπο να καταλήγει στο έδαφος. Η εξασθένιση της ηλιακής ακτινοβολίας φαίνεται στο σχήμα 2.3 όπου η εξωτερική καμπύλη είναι το φάσμα της ακτινοβολίας που φθάνει από τον ήλιο πριν μπει στην ατμόσφαιρα ενώ η εσωτερική καμπύλη το φάσμα που μετριέται από την επιφάνεια της γης. Το νερό, το διοξείδιο του άνθρακα κυρίως και δευτερευόντως το όζον είναι υπεύθυνα για την απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας (Χαλδούπης 2016, Borduas & Donahue 2018).

### 2.5.1 ΜΟΡΙΑΚΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΤΗΣ ΗΛΙΑΚΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΜΕΣΩ ΦΩΤΟΪΟΝΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΦΩΤΟΛΥΣΗΣ

Οι βασικές διεργασίες μοριακής απορρόφησης της Η.Μ ακτινοβολίας που συμβαίνουν στην ατμόσφαιρα είναι, με σειρά ισχύος ενέργειας που απαιτείται, ο φωτοϊονισμός και η φωτόλυση.

Στην περιοχή του ακραίου UV <100nm (αποτελεί μόλις 3 % της συνολικής ακτινοβολίας του ήλιου), όπου η ακτινοβολία είναι αρκετά ισχυρή ώστε να μπορεί να απομακρύνει τα ηλεκτρόνια από τις εξωτερικές στιβάδες σε άτομα ή μόρια, η διεργασία χαρακτηρίζεται ως φωτοϊονισμός. Ο φωτοϊονισμός συμβαίνει στην ιονόσφαιρα, ουσιαστικά δημιουργεί την ιονόσφαιρα, σε ύψη άνω των 60 χιλιομέτρων, όπου υπάρχει σημαντική παρουσία ελευθέρων ηλεκτρονίων που επηρεάζουν την διάδοση των ραδιοκυμάτων. Ορισμένες χαρακτηριστικές αντιδράσεις φωτοϊονισμού που παράγουν ιόντα και ηλεκτρόνια δίνονται παρακάτω:

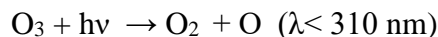


Αν η Η.Μ. ακτινοβολία είναι αρκετά ενεργητική πέραν κάποιου ορίου μπορεί να προκαλέσει διάσπαση μοριακών δεσμών και τη δημιουργία ατόμων ή μικρότερων μορίων. Αυτού του τύπου οι αντιδράσεις ονομάζονται αντιδράσεις φωτοδιάσπασης ή φωτόλυσης. Χαρακτηριστική τέτοια αντίδραση η διάσπαση του μόριου του O<sub>2</sub> σε δύο άτομα O από τη δράση υπεριώδους ακτινοβολίας μηκών κύματος έως 240nm περίπου. Το ατομικό οξυγόνο που παράγεται κατά την αντίδραση αυτή είναι βασικό στοιχείο στην διεργασία παραγωγής του στρατοσφαιρικού όζοντος και άρα ευθύνεται για τη δημιουργία

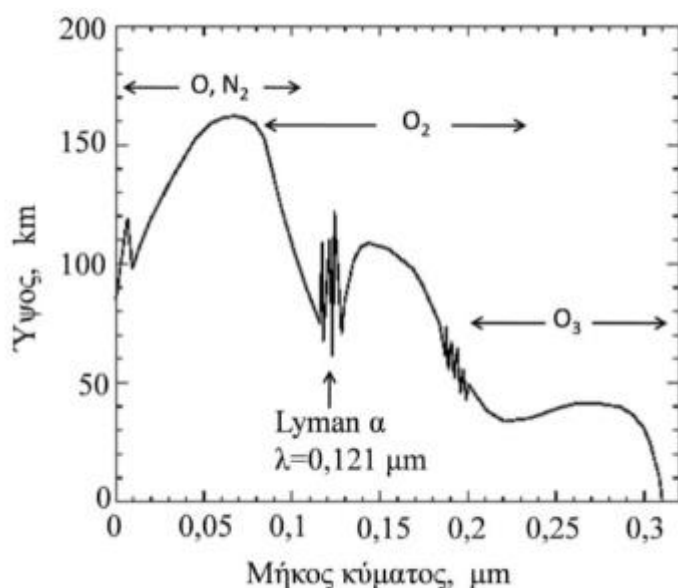
της οζονόσφαιρας σε ύψος μεταξύ 15 και 65 χιλιομέτρων. Το ατομικό οξυγόνο είναι και το επικρατέστερο στοιχείο στα στρώματα της ατμόσφαιρας ύψους 150 έως 800 χιλιομέτρων. Η αντίδραση αυτή παριστάνεται με την εξίσωση:



Το όζον απ' την άλλη φωτοδιασπάται από την ηλιακή ακτινοβολία μηκών κύματος έως 310 nm, σχεδόν στο όριο του ορατού φωτός, κατά την αντίδραση.



Η αντίδραση αυτή απορροφά ουσιαστικά όλη την επικίνδυνη υπεριώδη ακτινοβολία του ήλιου (~2% του συνόλου) προστατεύοντας την βιόσφαιρα. Στο παρακάτω σχήμα 2.4 φαίνονται τα όρια υψόμετρου και μήκους κύματος των κύριων αντιδράσεων φωτόλυσης και φωτοϊονισμού στην γήινη ατμόσφαιρα, που ουσιαστικά αντιστοιχούν στο βάθος διείσδυσης της υπεριώδους ακτινοβολίας σε αυτή, καθώς και τα αέρια συστατικά της που μετέχουν στη διεργασία της μοριακής απορρόφησης μέσω των παραπάνω διεργασιών (Walace & Hobbs 2006).



**Σχήμα 2.4**

Βάθος διείσδυσης της υπεριώδους ακτινοβολίας στην ατμόσφαιρα και τα αντίστοιχα κύρια αέρια μοριακής απορρόφησης στο αντίστοιχο υψόμετρο.

(Χαλδούπης 2016)

Οι διεργασίες φωτόλυσης κι φωτοϊονισμού μπορούν να συμβούν όταν η ακτινοβολία ξεπερνά ένα συγκεκριμένο ενεργειακό κατώφλι, χωρίς να είναι απαραίτητη η παρουσία ακτινοβολίας συγκεκριμένου κύματος, όπως συμβαίνει κατά την λήψη των φάσματος μορίων και ατόμων. Η επιπλέον του κατωφλίου ενέργεια στη περίπτωση αυτή μετατρέπεται σε κινητική ενέργεια των προϊόντων των αντιδράσεων, ουσιαστικά δηλαδή σε θερμική ενέργεια, οδηγώντας στη θέρμανση των ανωτέρων αυτών τμημάτων της ατμόσφαιρας (θερμόσφαιρα, στρατόσφαιρα) (Χαλδούπης 2016).

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία καθώς διέρχεται από κάποιο μέσο εξασθενεί ανάλογα με τη φύση του μέσου και την διανυόμενη απόσταση, ισχύει δε ο νόμος των

Beer- Lambert για την ένταση της προσπίπτουσας και την εξερχόμενης, μετά την ολοκλήρωση της διαδρομής, και για συγκεκριμένο μήκος κύματος  $\lambda$ , ως εξής:

$$I_{\lambda} = I_{0\lambda} \cdot e^{-\tau}$$

όπου  $I_{0\lambda}$  η ένταση της ακτινοβολίας για το μήκος κύματος  $\lambda$  στην αρχή της ατμόσφαιρας,  $I_{\lambda}$  η ένταση στην επιφάνεια της γης για κάθετη διαδρομή της ακτινοβολίας (ζενιθιακή γωνία  $\theta=0^\circ$ ) και  $\tau$  το ολικό οπτικό βάθος. Η παραπάνω σχέση, αν επιλυθεί, ως προς το  $\tau$ , δίνει τον ορισμό του οπτικού βάθους που ουσιαστικά αποτελεί έναν συντελεστής εξασθένησης της ακτινοβολίας. Στην περίπτωση που η διαδρομή δεν είναι κάθετη η παραπάνω σχέση γίνεται:

$$I_{\lambda} = I_{0\lambda} \cdot e^{-\tau/\cos\theta}$$

όπου  $\theta$  είναι η ζενίθια γωνία. Η απορρόφηση της ακτινοβολίας μήκους κύματος  $\lambda$  εξαρτάται από την συγκέντρωση των συστατικών που απορροφούν, το μήκος της διαδρομής που διανύουν και την πυκνότητα της ακτινοβολίας. Με παρόμοιο τρόπο μπορεί να εκφραστεί και η σκέδαση, και έτσι το ολικό οπτικό βάθος  $\tau$ , ήτοι ο συντελεστής εξασθένησης της ακτινοβολίας όταν αυτή διασχίζει ένα υλικό μέσο και υφίσταται σκέδαση, μπορεί να εκφραστεί ως το άθροισμα των επιμέρους όρων που την προκαλούν δηλαδή:

$$\tau = \tau_R + \tau_a + \tau_{O_3} + \tau_{H_2O} + \tau_g$$

όπου  $\tau_R$  η σκέδαση Rayleigh από τα αέρια συστατικά της ατμόσφαιρας,  $\tau_a$  η σκέδαση Mie από τα σωματίδια σκόνης κ.α.,  $\tau_{O_3}$  η απορρόφηση από το όζον,  $\tau_{H_2O}$  η απορρόφηση από τους υδρατμούς και  $\tau_g$  η απορρόφηση από μίγματα αερίων (Καλτσουνίδης κ.α 2014, Wallace & Hobbs 2006).

## 2.6 Η ΥΠΕΡΙΩΔΗΣ ΗΛΙΑΚΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΚΑΙ ΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΔΙΕΛΕΥΣΗ ΑΠΟ ΤΗΝ ΓΗΙΝΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

### 2.6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ ΠΕΡΙ ΤΗΣ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΗΛΙΑΚΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

Η υπεριώδης, αν και αποτελεί μόλις το 8% της συνολικά εκπεμπόμενης ακτινοβολίας από τον ήλιο, αποτελεί αντικείμενο μεγάλου ενδιαφέροντος για την επιστημονική έρευνα, και ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι η έντονη αλληλεπίδραση της με πολλά βιομόρια. Η υπεριώδης ακτινοβολία περιλαμβάνει μικρά μήκη κύματος (190-400nm) και μεγαλύτερη ενέργεια σε σχέση με το ορατό φως (400-700nm) με αποτέλεσμα τόσο στο παρόν όσο και κατά το παρελθόν, να παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στο γήινο περιβάλλον και να επηρεάζει σχεδόν όλους τους ζώντες οργανισμούς. Πολλές, και διαφόρων ειδών, βιολογικές αντιδράσεις έχουν αναπτυχθεί κατά τη διάρκεια της εξέλιξης των έμβιων όντων για την διαχείριση-αντιμετώπιση της υπεριώδους ακτινοβολίας. Τα

αποτελέσματα της διαφοροποιούνται για τα διαφορετικά μήκη κύματος και οι διάφοροι οργανισμοί έχουν μάθει να ζουν τόσο με τις επιβλαβείς όσο και με τις επωφελείς επιδράσεις της. Η υπεριώδης ακτινοβολία στα μήκη κύματος 320-400nm, που χαρακτηρίζεται ως UV-A, παίζει έναν πολύ βασικό και χρήσιμο ρόλο για τον ανθρώπινο οργανισμό συμβάλλοντας στη βιοχημική διεργασία σχηματισμού της βιταμίνης D, από την άλλη όμως προκαλεί και σοβαρές βλάβες όπως εγκαύματα στο ανθρώπινο δέρμα και καταρράχτη στα μάτια. Η υπεριώδης ακτινοβολία σε πιο μικρά μήκη κύματος από 290-320nm αντιστοιχεί στην UV-B περιοχή του φάσματος (ουσιαστικά η UV-B ακτινοβολία περιλαμβάνει τα μήκη κύματος μέχρι 280nm, όμως στην επιφάνεια της γης φθάνει ελάχιστο ποσοστό ακτινοβολίας κάτω από τα 290nm). Συμπληρωματικά με την UV-A, η UV-B ακτινοβολία προκαλεί βλάβες στο DNA, το βασικό μόριο της ζωής, σε μοριακό επίπεδο (Allen 2001).

Η ακτινοβολία, που είναι η πιο ισχυρή ενεργειακά, και αντιστοιχεί σε μήκη κύματος από 200-280 nm, αποτελεί μόλις τα 0,5% της ηλιακής ακτινοβολίας. Η UV-C απορροφάται πλήρως στην κατώτερη θερμόσφαιρα και στην στρατόσφαιρα μέσω της φωτόλυσης του μοριακού οξυγόνου και του όζοντος με παράλληλη απελευθέρωση σημαντικής ποσότητας θερμικής ενέργειας. Λόγω του ενεργειακού της φορτίου η UV-C είναι το πιο επιβλαβές τμήμα της ηλιακής ακτινοβολίας, έχοντας την ικανότητα να καταστρέψει τα κύτταρα που θα εκτεθούν σε αυτή, λόγω της έντονης αλληλεπίδρασης με το γενετικό υλικό τους. Η UV-C ακτινοβολία απορροφάται ισχυρά από χρωμοφόρες ουσίες στην ανώτερη επιδερμίδα (DNA, ουροκανικό οξύ, μελανίνη, πρωτεΐνες που περιέχουν αρωματικά αμινοξέα και τα πρόδρομα μόρια τους) αλλά λόγω της πλήρους αποκοπή του τμήματος αυτού του φάσματος, λόγω της αλληλεπίδρασης με την γήινη ατμόσφαιρα, δεν φθάνει στο έδαφος, και ως εκ τούτου δεν απασχολεί σε τόσο έντονο βαθμό την περιβαλλοντική επιστήμη (Young 1997, Χαλδούπης 2016).

Η UV-B αποτελεί μόλις το 1% του συνολικού ενεργειακού περιεχομένου της ηλιακής ακτινοβολίας που φθάνει στο εξωτερικό της ατμόσφαιρας της γης. Επίσης από το σύνολο της υπεριώδους ακτινοβολίας που φθάνει στην επιφάνεια της γης μόνο το 5% είναι η UV-B, και το υπόλοιπο 95% είναι η λιγότερο βλαπτική UV-A. Η ακτινοβολία UV-B απορροφάται κατά 98% στην στρατόσφαιρα μέσω της φωτόλυσης του όζοντος, και το υπόλοιπο φθάνει στην τροπόσφαιρα και στο έδαφος όπου συμμετέχει σε φωτοχημικές αντιδράσεις ιχνοστοιχείων (όπως οι υδρογονάνθρακες και οξείδια του αζώτου που παράγονται από μηχανές εσωτερικής καύσης με αποτέλεσμα την παραγωγή όζοντος που αποτελεί έναν πολύ επικίνδυνο, για την ανθρώπινη υγεία, ρύπο της τροπόσφαιρας). Η

UV-B ακτινοβολία απορροφάται επίσης άμεσα από βιομόρια με αποτέλεσμα να προκαλεί σοβαρές βλάβες στους ζώντες οργανισμούς. Συγκεκριμένα αλληλεπιδρά με το DNA των κυττάρων στην περιοχή γύρω από τα 300nm. Η απορρόφηση της UV-B από το DNA μπορεί να διαφοροποιήσει το σχήμα του μορίου και να προκαλέσει ποικίλες βλάβες. Μια συνήθης βλάβη για παράδειγμα είναι η σύνδεση γειτονικών νουκλεοτιδικών βάσεων στον ίδιο κλάδο του DNA με σχηματισμό διμερών και διάσπαση των δεσμών με τις συζυγείς βάσεις του συμπληρωματικού κλάδου. Κατ' αυτόν τον τρόπο το μόριο του DNA καθίσταται λιγότερο έως καθόλου λειτουργικό. Στα πλαίσια της εξέλιξης οι οργανισμοί έχουν αναπτύξει μηχανισμούς επιδιόρθωσης του DNA με τη συμμετοχή ενζύμων (πρωτεϊνών) που διορθώνουν τέτοιες βλάβες του σημαντικού αυτού μορίου. Μακροπρόθεσμα όμως, τέτοιες βλάβες μπορεί να συσσωρευθούν και να προκαλέσουν σοβαρά νοσήματα όπως ο καρκίνος και η ανοσοκαταστολή. Τα άμεσα αποτελέσματα από την έκθεση στην UV-B ακτινοβολία είναι ο ερεθισμός (κοκκίνισμα) του δέρματος που ονομάζεται επιστημονικά ηλιακό ερύθημα και που ενδέχεται να καταλήξει σε έγκαυμα. Ο πιο σημαντικός σύμμαχος των έμβιων όντων για την προστασία από την UV-B ακτινοβολία είναι το μόριο του όζοντος στη στρατόσφαιρα. Αυτό απορροφά το μεγαλύτερο ποσοστό της UV-B επιτρέποντας ένα ελάχιστο ποσοστό να προσεγγίσει το έδαφος. Όμως οι ανθρωπογενείς δράσεις τα τελευταία χρόνια άλλαξαν την φυσική σύσταση της ατμόσφαιρας, κατά τέτοιο τρόπο, ώστε το όζον μειώθηκε σημαντικά από τα μέσα της δεκαετίας του 70 και μετά επιτρέποντας την μεγαλύτερη διέλευση της βλαπτικής ακτινοβολίας UV-B, ιδιαίτερα στους πόλους και τις κοντινές σε αυτούς περιοχές σε συγκεκριμένες περιόδους του έτους. Η συσχέτιση της ποσότητας UV-B που φθάνει στη βιόσφαιρα με την συγκέντρωση το όζοντος στην στρατόσφαιρα αποτελεί ένα φλέγον περιβαλλοντικό θέμα τα τελευταία 50 χρόνια. Ενδεικτικά εκτιμάται ότι η μείωση της στιβάδας του όζοντος κατά 1% σημαίνει αύξηση της εισερχόμενης UV-B ακτινοβολίας κατά 2%.

Τέλος η UV-A ακτινοβολία που δεν απορροφάται σημαντικά από το όζον ή από κάποιο άλλο συστατικό της ατμόσφαιρας φθάνει στη επιφάνεια της γης σχεδόν εξ ολοκλήρου. Η UV-A ακτινοβολία είναι λιγότερο βιολογικά επιβλαβής. Μπορεί να προκαλέσει έμμεσες βλάβες στο DNA των κυττάρων αλλά κυρίως συνδέεται με μακροπρόθεσμες βλάβες στο δέρμα όπως οι ρυτίδες και γήρανση γενικότερα. Από τα θετικά της υπεριώδους ακτινοβολίας είναι ότι προκαλεί την παραγωγή της βιταμίνης D μέσω της δερματικής έκθεσης. Η παραγωγή της D έχει σημαντικά οφέλη για την υγεία μεταξύ άλλων και την μείωση του κινδύνου εμφάνισης ορισμένων μορφών καρκίνου



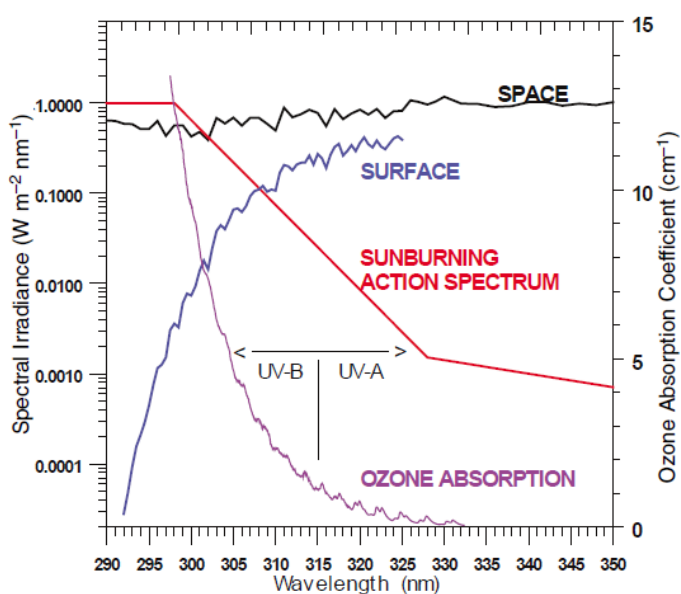
(Frederick et al. 1989, Ρεμουντάκη 2004, Καζαντζίδης 2004, Seinfeld & Pandis 2006, Rastogi et al. 2010, Χαλδούπης 2016, Borduas & Donahue 2018, ACS 2019).

## **2.6.2 ΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΔΙΕΙΣΔΥΣΗ ΤΗΣ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ**

Η υπεριώδης (UV) ακτινοβολία, ως τμήμα της ηλιακής ακτινοβολίας, ταξιδεύει αναλλοίωτη από τον ήλιο μέχρι να φθάσει στην γήινη ατμόσφαιρα, κατά την διέλευση της δε από αυτή υφίσταται σκέδαση, ανάκλαση και απορρόφηση όπως περιγράφηκε προηγουμένως. Η απορρόφηση και η σκέδαση από τα διάφορα αέρια και σωματίδια την διαφοροποιούν σημαντικά, ώστε όταν φθάνει στη βιόσφαιρα τα μήκη κύματος που βλάπτουν τους οργανισμούς να έχουν στο μεγαλύτερο ποσοστό τους απομακρυνθεί. Για να υπολογισθεί η υπεριώδης ακτινοβολία που φθάνει στην επιφάνεια της γης σαν συνάρτηση του μήκους κύματος και της θέσης του ήλιου, χρειάζεται να γνωρίζουμε την κατανομή στο χώρο των διαφόρων συστατικών της ατμόσφαιρας που αλληλεπιδρούν απορροφώντας ή σκεδάζοντας τη, καθώς και την συνολική ποσότητα UV ακτινοβολίας που φθάνει στο εξωτερικό τμήμα της ατμόσφαιρας της γης από τον ήλιο. Όμως οι υπολογισμοί αυτοί είναι πολύ δύσκολοι γιατί η κατανομή των συστατικών αυτών που αλληλεπιδρούν με την UV ακτινοβολία (νέφη, όζον, αιωρούμενα σωματίδια, ανακλαστικότητα της γήινης επιφάνειας) είναι ιδιαίτερα περίπλοκη (Frederick et. al. 1987, Καζαντζίδης 2004).

Είναι πολύ σημαντικό να κατανοήσουμε τις διεργασίες που επηρεάζουν την διείσδυση της UV ακτινοβολίας στην ατμόσφαιρα, έτσι ώστε να μπορέσουμε να αναπτύξουμε χρήσιμα και λειτουργικά εργαλεία για την προστασία της βιόσφαιρας. Μεταξύ αυτών είναι και οι τεχνικές πρόβλεψης Δείκτη UV (UV Index) που έχουν αναπτυχθεί από πολλές χώρες, η εκτίμηση της UV ακτινοβολίας στην επιφάνεια με τη χρήση δεδομένων από δορυφόρους, η εκτίμηση της διείσδυσης της UV ακτινοβολίας κάτω από το νερό με τη χρήση μετρήσεων από το διάστημα. Η λεπτομερής κατανόηση των διεργασιών που επηρεάζουν την υπεριώδη ακτινοβολία στη επιφάνεια της γης είναι πολύ σημαντική για την εκτίμηση των επιπέδων αυτής πριν ακόμα γίνουν μετρήσεις. Αυτό επιτρέπει την επέκταση αρχείων δεδομένων προς το παρελθόν χρησιμοποιώντας δεδομένα από δορυφόρους και αρχεία επίγειων μετρήσεων διαφόρων σχετικών μεταβλητών. Όπως κατά τον ίδιο τρόπο μπορούν να γίνουν και εκτιμήσεις των μελλοντικών τιμών της UV χρησιμοποιώντας τις προσδοκώμενες μεταβολές του ατμοσφαιρικού όζοντος και άλλων μεταβλητών (Long et al. 1996, Kerr 2005).

Ως UV ακτινοβολία στην επιφάνεια της γης χαρακτηρίζεται, κατ'αντιστοιχία με την συνολική ηλιακή ακτινοβολία, η κατακόρυφη προς το έδαφος ακτινοβολία που προσπίπτει σε μια οριζόντια επιφάνεια. Η υπεριώδης ακτινοβολία που προσπίπτει σε οριζόντια επιφάνεια χωρίζεται μία άμεση συνιστώσα που έρχεται κατευθείαν από τον ήλιο και μια διάχυτη που σκεδάζεται από την ατμόσφαιρα. Το άθροισμα των δύο δίνει την ολική UV ακτινοβολία. Η συνεισφορά της ατμόσφαιρας από κάθε κατεύθυνση είναι ανάλογη με το συνημίτονο της γωνίας μεταξύ του Ζενίθ (κατακόρυφος) και της διεύθυνσης πρόσπτωσης της ακτινοβολίας. Η ένταση της UV ακτινοβολίας που προσπίπτει στο έδαφος, για όλα τα μήκη κύματος, είναι ανάλογη με αυτή του ηλιακού φάσματος. Οι άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την ένταση και την χωρική/γωνιακή κατανομή της UV ακτινοβολίας στο έδαφος είναι διάφορες γεωμετρικές και γεωφυσικές μεταβλητές. Στις γεωμετρικές μεταβλητές περιλαμβάνονται η απόσταση γης-ηλίου και η ηλιακή ζενίθια γωνία. Ενώ στις γεωφυσικές τα συστατικά της ατμόσφαιρας που απορροφούν ή σκεδάζουν την ακτινοβολία, καθώς αυτή διαπερνά της ατμόσφαιρα, καθώς και συστατικά που τη σκεδάζουν όταν φθάνει στην επιφάνεια της γης. Οι γεωφυσικές μεταβλητές που απορροφούν είναι μεταξύ άλλων το όζον, το διοξείδιο του αζώτου, το διοξείδιο του θείου και διάφορα απορροφόντα αερολύματα. Αντίστοιχα σε αυτές που σκεδάζουν περιλαμβάνονται τα μόρια της ατμόσφαιρας, τα νέφη, τα μη απορροφόντα αερολύματα και το χιόνι, ο πάγος και η βλάστηση στην επιφάνεια της γης. Κάποιες από αυτές τις μεταβλητές θα σχολιασθούν με λεπτομέρεια παρακάτω (Kerr&Fioletov 2008).



**Σχήμα 2.5**

Στο σχήμα φαίνεται η UV ακτινοβολία στο διάστημα με μαύρη γραμμή, και με μπλε γραμμή στην επιφάνεια της γης το μεσημέρι καλοκαιριού. Όπως φαίνεται η απορρόφηση από το στρατοσφαιρικό όζον είναι η κύρια αιτία της μείωσης κατά αρκετές τάξεις μεγέθους, με τη μείωση να ξεκινάει από την αρχή της UV-B (320nm) και να εντείνεται προς μικρότερα μήκη κύματος. Το δραστικό φάσμα του ηλιακού εγκαύματος επίσης αυξάνει με την μείωση του μήκους κύματος της UV ακτινοβολίας. Γενικά μπορούμε να πούμε ότι τα περισσότερα βιολογικά είδη δείχνουν μεγαλύτερη ευαισθησία όσο μειώνεται το μήκος κύματος στην UV-B περιοχή. (Kerr & Fioletov 2008)

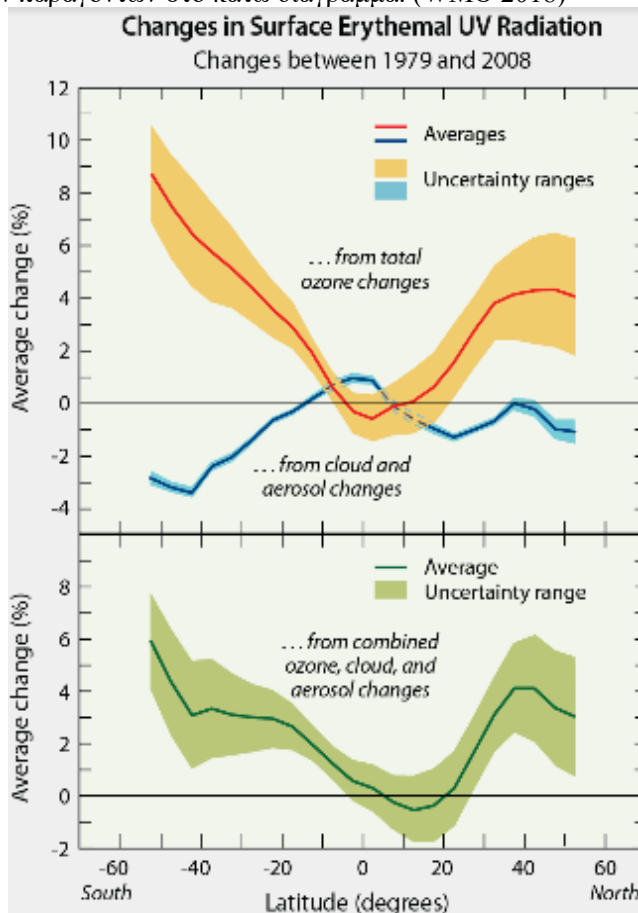
### **2.6.2.1 ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΤΗΣ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΑΠΟ ΤΟ ΟΖΟΝ ΚΑΙ ΆΛΛΑ ΑΕΡΙΑ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ**

Ο σημαντικότερος παράγοντας που συμβάλει στην απορρόφηση της υπεριώδους ακτινοβολίας του ήλιου, μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων, και στην προστασία της ζωής στη γη είναι το στρατοσφαιρικό όζον Έχουμε ήδη περιγράψει την μορφή της στιβάδας του όζοντος στη στρατόσφαιρα σε ένα μέσο ύψος 20 χιλιομέτρων, όπως και τον κλασσικό μη καταλυτικό μηχανισμό παραγωγής/καταστροφής (Chapman) του που συμβάλει στην απορρόφησης της υπεριώδους ακτινοβολίας στην περιοχή UV-C και UV-B. Πληθώρα επιστημονικών μελετών έχουν δείξει τη άμεση σχέση μεταξύ της αύξησης της υπεριώδους ακτινοβολίας και της μείωσης της ολικής στήλης του όζοντος, η οποία αποδίδεται στη μεταβολή της σύστασης της ατμόσφαιρας λόγω ανθρωπογενών παρεμβάσεων. Σε επόμενα κεφάλαια θα αναφερθούμε αναλυτικά στον τρόπο παραγωγής του όζοντος αλλά και στους παράγοντες που το καταστρέφουν, μέσω καταλυτικών μηχανισμών. Όσον αφορά τη σχέση μεταξύ των μεταβολών που παρατηρούνται στην υπεριώδη ακτινοβολία τα τελευταία χρόνια σε σχέση με τις μεταβολές του συνολικού όζοντος στη στρατόσφαιρα χαρακτηριστικά φαίνεται η σαφής αντίστροφη σχέση τους, στα παρακάτω σχήματα 2.5 και 2.6 από την πρόσφατη έκθεση αξιολόγησης του WMO το 2018 (Madronich 1993, Καζαντζίδης 2004, Madronich et al. 2007, WMO 2018).

Στο σχήμα 2.6 παρουσιάζονται, για το διάστημα 1979 έως 2008, οι εκατοστιαίες μεταβολές της ερυθματώδους υπεριώδους ηλιακής ακτινοβολίας στην επιφάνεια της γης σε όλα τα γεωγραφικά πλάτη ανά την υφήλιο. Η επιφανειακή υπεριώδης ηλιακή έχει αυξηθεί σε όλα τα γεωγραφικά πλάτη την περίοδο 1979-2008, κατά την οποία το όζον αντίστοιχα μειώνονταν σε ολόκληρο σχεδόν τον πλανήτη (σχήμα 2.7). Η ερυθματώδης ακτινοβολία, που προκαλεί δερματικό έγκαυμα, είναι ένα τμήμα της υπεριώδους ακτινοβολίας που είναι επικίνδυνη για τον άνθρωπο και άλλες μορφές ζωής. Η ερυθματώδης ακτινοβολία που φθάνει στην επιφάνεια της Γης εξαρτάται από τις αλλαγές του συνολικού όζοντος όπως και των νεφών και των αερολυμάτων. Για τον καθορισμό των μακροπρόθεσμων μεταβολών λόγω των προαναφερθέντων παραγόντων, ως αποτέλεσμα της ανθρωπογενούς επίδρασης, χρησιμοποιούνται παρατηρήσεις από δορυφόρους. Οι εκτιμήσεις δείχνουν αύξηση της ερυθματώδους ακτινοβολίας την περίοδο 1978-2008 ιδιαίτερα στα μεσαία γεωγραφικά πλάτη και στα δύο ημισφαίρια. Η αύξηση στο νότιο ημισφαίριο θα ήταν πολύ μεγαλύτερη αν δεν υπήρχε αντιστάθμιση από την παρουσία των νεφών και των αιωρούμενων σωματιδίων που προκαλούν την μείωση της. Οι μικρότερες αλλαγές φαίνεται να συμβαίνουν στους τροπικούς λόγω της μικρότερης μείωσης του όζοντος κατά την περίοδο αυτή στην περιοχή (WMO 2018).

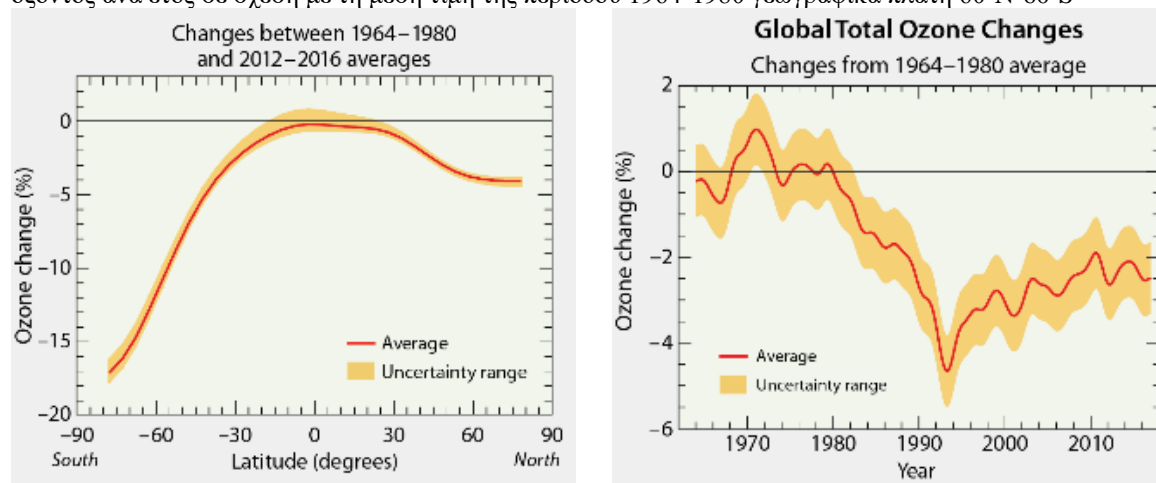
### Σχήμα 2.6

Οι μεταβολές της επιφανειακής ερυθματώδους UV ακτινοβολίας το διάστημα 1979-2008 για όλα τα γεωγραφικά πλάτη με συσχέτιση των θετικών αλλαγών με τις μεταβολές της ολικής στήλης όζοντος και των αρνητικών με τη νέφωση και τις αλλαγές της συγκέντρωσης των αερολυμάτων καθώς και συνδυασμών των τριών παραγόντων στο κάτω διάγραμμα. (WMO 2018)



### Σχήμα 2.7

Μεταβολές του ολικού όζοντος για διάφορες χρονικές περιόδους και γεωγραφικά πλάτη. Στο διάγραμμα αριστερά παρουσιάζονται οι μεταβολές, για όλα τα γεωγραφικά πλάτη, στις μέσες τιμές όζοντος των περιόδων 1964-1980/2012-2016 & στο διάγραμμα δεξιά μεταβολές παγκόσμιου ολικού όζοντος ανά έτος σε σχέση με τη μέση τιμή της περιόδου 1964-1980 γεωγραφικά πλάτη 60°N-60°S

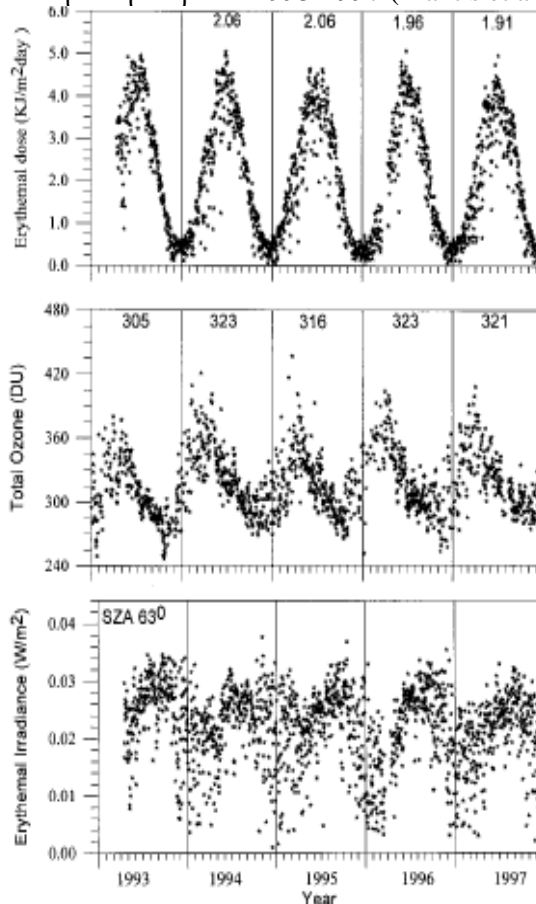


Στο δεξί διάγραμμα του σχήματος 2.7, συγκρίνεται η διαφορά των μέσων ετήσιων τιμών ολικού όζοντος μεταξύ 60°N και 60° S γεωγραφικού πλάτους σε σχέση με την

περίοδο 1964-1980 (περίοδος baseline χωρίς μεταβολή του όζοντος) από μετρήσεις επίγειες και δορυφορικές. Παρατηρούμε μια συνεχή μείωση την δεκαετία 90. Η χειρότερη χρονιά 1991 αντιστοιχεί στην έκρηξη του Pinatubo όπου τα αερολύματα που παρήχθησαν επέδρασαν αρνητικά. Από το 2000 και μετά παρατηρείται μια σχετική σταθεροποίηση. Το αριστερό διάγραμμα του ίδιου σχήματος παρουσιάζεται πώς η μείωση του όζοντος την περίοδο 2012-2016 σε σχέση με την περίοδο βάσης (1966-1980) κυμαίνεται ανάλογα με γεωγραφικό πλάτος. Οι μεγαλύτερες μειώσεις συνέβησαν στα μεγαλύτερα γεωγραφικά πλάτη και στα δύο ημισφαίρια λόγω των μεγάλων μειώσεων χειμώνα/άνοιξης στις πολικές περιοχές. Οι απώλειες στο νότιο ημισφαίριο είναι μεγαλύτερες λόγω της τρύπας του όζοντος στην Ανταρκτική. Οι μακροπρόθεσμες μεταβολές στους τροπικούς είναι αρκετά μικρότερες λόγω της μικρότερης συγκέντρωσης των δραστικών ριζών αλογόνων στην κατώτερη στρατόσφαιρα και άρα τη μεγαλύτερη παραγωγή όζοντος σε σχέση με τα μεγαλύτερα γεωγραφικά πλάτη (WMO 2018).

#### Εικόνα 2.4

Μετρήσεις υπεριώδους ακτινοβολίας και συνολικής στήλης όζοντος στην Αθήνα την περίοδο 1993-1997 (Mantis et al. 2000)



Η σχέση μεταξύ συνολικής στήλης όζοντος και ερυθματώδους υπεριώδους ακτινοβολίας φαίνεται επίσης στα διαγράμματα της εικόνας 2.4 που έχουν ανακτηθεί από

το άρθρο των Mantis et al. 2000 και αφορούν ημερήσιες μετρήσεις που έλαβαν χώρα στην περιοχή της Αθήνα, στην Ελλάδα, την περίοδο 1993-1997. Το πρώτο διάγραμμα παρουσιάζει την EER δόση ( $\text{kJ/m}^2 \text{ day}$ ) που εξαρτάται πάρα πολύ από την ηλιακή ζενίθια γωνία (SZA), με μέγιστες τιμές το καλοκαίρι κατά μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερες σε σχέση με το χειμώνα. Η ολική στήλη όζοντος φαίνεται στο δεύτερο διάγραμμα σε μονάδες (DU) όπου επίσης εμφανίζεται ένας σαφής ετήσιος κύκλος με τις τιμές την άνοιξη να είναι περί του 25% μεγαλύτερες από του φθινοπώρου. Τέλος, στο τελευταίο διάγραμμα φαίνεται η υπεριώδης ακτινοβολία εκφρασμένη σε  $\text{W/m}^2$  υπό SZA γωνία  $63^\circ$ . Στα δύο αυτά τελευταία διαγράμματα είναι επίσης σαφής η αντίστροφη σχέση μεταξύ των ετήσιων κύκλων συνολικού όζοντος και υπεριώδους ακτινοβολίας (Mantis et al. 2000).

Ένας πολύ σημαντικός συντελεστής που χρησιμοποιείται για την ποσοτικοποίηση της ευαισθησίας της UV ακτινοβολίας σε μεταβολές του συνολικού όζοντος σε συγκεκριμένες περιοχές του υπεριώδους φάσματος (π.χ UV-B, ερυθματώδη ακτινοβολία), είναι ο συντελεστής RAF (Radiation Amplification Factor). Ο συγκεκριμένος συντελεστής υποδηλώνει την αντίστροφη σχέση της υπεριώδους ακτινοβολία με την συγκέντρωση του όζοντος σε μονάδες DU. Για παράδειγμα για RAF 1.3 σταθμισμένο στο τμήμα της ερυθματώδους υπεριώδους ακτινοβολίας (το τμήμα του UV που εμφανίζεται η βιολογική απόκριση του ερυθρήματος στο δέρμα) αντιστοιχεί σε 1% μείωση της ολικής στήλης όζοντος.

Τα RAF ανάλογα με το βιολογικό αποτέλεσμα που αφορούν υπολογίζονται με τη βοήθεια μοντέλων διάδοσης της UV ακτινοβολίας στην ατμόσφαιρα ή απευθείας μετρήσεων στην επιφάνεια της γης σε συνδυασμό με το κατάλληλο δραστικό φάσμα (action spectra) γι' αυτή τη βιολογική δράση (π.χ ερύθημα-έγκαυμα, φωτοκαρκινογένεση, γενικευμένη καταστροφή του DNA, βλάβη του κερατοειδούς, αναστολή φωτοσύνθεσης κ.ο.κ). Τα RAF χρησιμοποιούνται γενικά για τον καθορισμό των βιολογικών συνεπειών από μικρές σχετικά μεταβολές του όζοντος της τάξης λίγων εκατοστιαίων μονάδων, κι αυτό γιατί η σχέση μεταξύ όζοντος και  $\text{UV}_{\text{bio}}$  γίνεται μη γραμμική για μεγαλύτερες μεταβολές. Τα RAF είναι χρήσιμοι δείκτες της ευαισθησίας ενός συγκεκριμένου βιολογικού αποτελέσματος στις μεταβολές του συνολικού όζοντος. Μεγάλες τιμές RAF υποδηλώνουν ότι η ακτινοβολία που σχετίζεται με το συγκεκριμένο βιολογικό αποτέλεσμα παρουσιάζει μεγάλη ευαισθησία στις μεταβολές του στρατοσφαιρικού όζοντος. Μηδενικές τιμές υποδηλώνουν ανεξαρτησία από την ποσότητα του όζοντος,

όπως ισχύει για τα βιολογικά αποτελέσματα που οφείλονται στην UV-A ακτινοβολία (Madronich et al. 1998, Seidlitz et al. 2001, Keer & Fioletov 2008, Hall 2015).

Στην ευρύτερη περιοχή του υπεριώδους, πλην του όζοντος, απορροφούν επίσης τα ατμοσφαιρικά αέρια διοξείδιο του θείου και διοξείδιο του αζώτου, αλλά οι επιδράσεις τους, όσον αφορά την μείωση της υπεριώδους ακτινοβολίας που φθάνει στο έδαφος σε παγκόσμια κλίμακα, είναι αμελητέες. Μόνο σε περιπτώσεις έντονης ρύπανσης από τα δύο αυτά αέρια, σε μεγάλες αστικές περιοχές, ή ακόμα σε περιπτώσεις εκρήξεων ηφαιστειών ή ηφαιστειακής δραστηριότητας γενικότερα, στην περίπτωση του SO<sub>2</sub>, μπορεί να υπάρξει πιο σοβαρή εξασθένησης της UV ακτινοβολίας.

Άλλα αέρια που απορροφούν την υπεριώδη ακτινοβολία είναι κάποιες οργανικές ουσίες και χλωριωμένες ή βρωμιωμένες ενώσεις που βρίσκονται στη τροπόσφαιρα σε χαμηλές συγκεντρώσεις, με αποτέλεσμα επίδραση τους να είναι έντονη μόνο σε τοπική κλίμακα στην περιοχή που εκπέμπονται, ενώ σε ευρεία κλίμακα να ελάχιστη (Davidson et.al. 1989, Madornich 1993, Mannatt et al. 1993, Bais et al. 1993, Καζαντζίδης 2004).

#### **2.6.2.2 ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΤΗΣ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΑΠΟ ΤΑ ΝΕΦΗ**

Τα επίπεδα της υπεριώδους ακτινοβολίας είναι μέγιστα κάτω από ανέφελο ουρανό αλλά ακόμα και με νεφοκάλυψη τα επίπεδα της UV-A και UV-B ακτινοβολίας μπορεί να είναι υψηλά. Η σκέδαση από τα νέφη μπορεί να έχει τα ίδια αποτελέσματα όπως η ανακλαστικότητα από διάφορες επιφάνειες, και άρα να αυξήσει τα συνολικά επίπεδα της υπεριώδους ακτινοβολίας, όμως σε γενικές γραμμές αυτό που ισχύει είναι ότι τα νέφη μειώνουν την υπεριώδη ακτινοβολία που φθάνει στο έδαφος (WHO 2020).

Η νεφοκάλυψη είναι από τις πιο σημαντικές γεωφυσικές μεταβλητές που επηρεάζουν την εισερχόμενη ακτινοβολία που φθάνει ως την επιφάνεια της γης, σε όλα τα μήκη κύματος συμπεριλαμβανομένης και της UV ακτινοβολίας, όμως η επίδραση αυτή είναι πολύ δύσκολο να ποσοτικοποιηθεί. Υπάρχουν πολλά είδη νεφών, και τα διαφορετικά είδη έχουν διαφορετική σε σημαντικό βαθμό επίδραση στην ένταση και την γωνιακή κατανομή της UV ακτινοβολίας στη επιφάνεια της γης. Το γεωμετρικό πάχος των νεφών, το οπτικό τους πάχος, το ύψος στο οποίο βρίσκονται, η σύσταση και η χωρική ομοιογένεια τους είναι παράγοντες που επηρεάζουν τη συμπεριφορά τους έναντι της υπεριώδους ακτινοβολίας. Τα λεπτά σύννεφα μειώνουν την άμεση συνιστώσα της ακτινοβολίας και συνήθως ενισχύουν την διάχυτη ακτινοβολία οδηγώντας σε διαφοροποίηση της γωνιακής κατανομής της. Οι μεγαλύτερου πάχους στιβάδες του νέφους μπλοκάρουν πλήρως την άμεση συνιστώσα επιτρέπονταν την διέλευση μόνο της διάχυτης ακτινοβολίας (Kerr 2005, Kerr & Fioletov 2008).

Μία πολύ δημοφιλής μέθοδος ποσοτικοποίησης της δράσης των νεφών στην UV ακτινοβολία περιλαμβάνει την μεταβλητή Cloud Transmittance (CT), η οποία αποτελεί τον λόγο μεταξύ της συνολικής μετρούμενης ανά την υψήλιο επιφανειακής ακτινοβολίας (measured surface global irradiance) και της υπολογιζόμενης για ανέφελο ουρανό. Οι τυπικές τιμές CT κυμαίνονται μεταξύ 0,3 και 0,8 για νεφελώδεις συνθήκες και μπορεί να φθάσουν έως τα 0,05 σε ειδικούς τύπους πολύ πυκνών νεφών όπως οι σωρειτομελανίες (Cumulonimbus). Υπάρχουν όμως περιπτώσεις όπου αντί της αναμενόμενης μείωσης να παρατηρείται ενίσχυση της UV ακτινοβολίας ( $CT > 1$ ), σε περιπτώσεις "δια-σπασμένων" νεφών ή "διασπειρομένων" νεφών που συμβαίνει όταν ο ήλιος δεν σκιάζεται από νέφωση όμως ταυτόχρονα υπάρχουν αρκετά διάσπαρτα νέφη στα γύρω σημεία του ουρανού. Τότε η συνολική ακτινοβολία περιέχει, πλην της άμεσης, και την ενισχυμένη διάχυτη συνιστώσα. Η ενίσχυση της ακτινοβολίας στην περίπτωση αυτή μπορεί να φθάσει ακόμα και στο 25% για αρκετές ώρες. Για να κατανοήσουμε πλήρως την διαδικασία σκέδαση της UV ακτινοβολίας από τα νέφη με τέτοια μορφή απαιτούνται τρισδιάστατα μοντέλα μεταφοράς. Γενικότερα η συμμετοχή των νεφών στην διάδοση της UV ακτινοβολίας είναι περίπλοκη, με αποτέλεσμα η σύγκριση μεταξύ των μετρήσεων από δορυφόρους και από έδαφος να καθίσταται εξαιρετικά δύσκολη (McArthur et al. 1999, Krotkov et al. 2001, Pfister et al. 2003, Kerr 2005).

Ο συντελεστής CT έχει αποδειχθεί ότι εξαρτάται από το μήκος κύματος. Όταν απουσιάζουν από την ατμόσφαιρα ουσίες που απορροφούν την ακτινοβολία, η επίδραση των νεφών στα χαμηλότερα μήκη κύματος (περιοχή UV) είναι μικρότερη απ' ό,τι στα μεγαλύτερα μήκη κύματος (περιοχή ορατού). Αυτό έχει ως συνέπεια, παρουσία των νεφών, η ακτινοβολία που φθάνει στο έδαφος να είναι πιο έντονη στα χαμηλότερα μήκη κύματος, πράγμα που συμφωνεί ποιοτικά με τις παρατηρήσεις από το διάστημα, όπου τα σύννεφα φαίνονται λευκά σε σχέση με το περιβάλλον τους που είναι μπλε. Δηλαδή μικρή ποσότητα ακτινοβολίας μικρών μηκών κύματος (λευκό χρώμα) οπισθοσκεδάζεται προς το διάστημα και η μεγαλύτερη ποσότητα μεταδίδεται μέσω των νεφών προς το έδαφος (Bais et al. 1993, Den Outer 2005, Kerr & Fioletov 2008).

Τα νέφη στην κατώτερη και μέση τροπόσφαιρα αποτελούνται κυρίως από υδρατμούς, ενώ στην ανώτερη τροπόσφαιρα από παγοκρυστάλλους. Επίσης συχνά συσσωρεύουν ρύπους από την περιβάλλουσα ατμόσφαιρα, όπου στη συνέχεια ίχνη σταγονιδίων ή αέριων μπορεί να παίζουν το ρόλο πυρήνων συμπύκνωσης των υδρατμών. Η μορφολογία τους είναι ιδιαίτερα ακανόνιστη αλλά και συνεχώς μεταβαλλόμενη. Τα νέφη διαφοροποιούν με πολύπλοκο και μεταβλητό τρόπο την επιφανειακή υπεριώδη



ακτινοβολία, περισσότερο από οποιαδήποτε άλλη γεωμετρική ή γεωφυσική παράμετρο. Για τις περισσότερες τοποθεσίες η μεταβλητότητα της νέφωσης περιορίζει και τη δυνατότητα να προσδιορισθούν οι μακροπρόθεσμες μεταβολές της επιφανειακής ερυθματώδους ακτινοβολίας από άλλες αιτίες, όπως το όζον (Kerr & Fioletov 2008).

#### **2.6.2.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΩΝ (ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ) ΣΤΗ ΔΙΑΔΟΣΗ ΤΗΣ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ**

Τα ατμοσφαιρικά αερολύματα είναι σωματίδια διαφόρων μεγεθών που αιωρούνται στην ατμόσφαιρα, στη μορφή εναιωρήματος, τα οποία παίζουν σημαντικό ρόλο στην μετάδοση της ηλιακής ακτινοβολίας καθορίζοντας την ένταση, την γωνιακή κατανομή, την κατανομή μηκών κύματος άρα και την διακύμανση της. Επίσης, τα αερολύματα επηρεάζουν το χρόνο ζωής των νεφών και εκείνες τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες (μέγεθος, ποσότητα υδρατμών και παγοκρυστάλλων) που παίζουν σημαντικό ρόλο κατά την αλληλεπίδραση με την ηλιακή ακτινοβολία και στην ικανότητα κατακρημνίσεων. Υπάρχουν πολλοί τύποι αερολυμάτων, άλλα η βασική διάκριση τους είναι σε φυσικής προέλευσης (εκρήξεις ηφαιστείων, δασικές πυρκαγιές, σκόνη από την έρημο) και ανθρωπογενούς (βιομηχανική παραγωγή, καύση βιομάζας, κυκλοφορία οχημάτων) (Kazadzis et al.2007, Kelektoglou et al. 2010, Nikitidou et al.2013, Zhang 2017).

Τα ατμοσφαιρικά αερολύματα επηρεάζουν την υπεριώδη ακτινοβολία που φθάνει στην επιφάνεια μέσω δύο οπτικών διεργασιών, τη σκέδαση και η απορρόφηση. Τα χαρακτηριστικά των αιωρούμενων σωματιδίων όπως το σχήμα, η κατανομή μεγέθους και η φυσική κατάσταση επηρεάζουν την γωνιακή κατανομή της σκέδασης και την συσχέτιση με το μήκος κύματος. Η δε διεργασία της απορρόφησης εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες των σωματιδίων. Η επίδραση των δύο αυτών παραγόντων ποσοτικοποιείται μέσω υπολογισμού του Οπτικού Βάθους Αερολύματος (AOD-Aerosol Optical Depth) και της ανακλαστικότητα μεμονωμένης σκέδασης (SSA-Single Scattering Albedo). Το AOD ισούται με το φυσικό λογάριθμο του λόγου της άμεσης ηλιακής ακτινοβολίας χωρίς την παρουσία των αερολυμάτων προς την ακτινοβολία παρουσία αυτών στη διαδρομή, διαιρούμενη με το σχετικό μήκος διαδρομής μέσω της στιβάδας του αερολύματος, αποτελεί δε το άθροισμα των δύο επιμέρους διεργασιών απορρόφησης και σκέδασης (ήτοι  $AOD = AOD_{\text{absorption}} + AOD_{\text{scattering}}$ ). Η τιμή της SSA είναι ο λόγος του  $AOD_{\text{scattering}}$  προς το AOD και χρησιμεύει σαν μέτρο της αναλογίας μεταξύ σκέδασης και απορρόφησης. Για μικρές τιμές ( $<0,2$ ) το AOD ταυτίζεται με το ποσοστό εξασθένησης της

ακτινοβολίας. Και οι δύο μεταβλητές AOD και SSA εξαρτώνται από το μήκος κύματος της εισερχόμενης ακτινοβολίας (Kerr 2005, Kim et al. 2006, Kerr&Fioletov 2008).

Η εξάρτηση του οπτικού βάθους αερολύματος  $\tau$  (AOD) από το μήκος κύματος δίνεται από τη σχέση του Angstrom, και χαρακτηρίζεται από δύο παραμέτρους  $\alpha$  και  $\beta$ , ως εξής:  $\tau = \beta * \lambda^{-\alpha}$ , όπου  $\lambda$  είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Ο συντελεστής  $\beta$  σχετίζεται με τον αριθμό των σωματιδίων που βρίσκονται στην πορεία της ακτινοβολίας, ο δε εκθετικός  $\alpha$  με την κατανομή μεγέθους αυτών. Ο συντελεστής  $\alpha$  αποτελεί μια παραμετροποίηση της ισχύος εξάρτησης του AOD από το μήκος κύματος και για το ορατό παίρνει τιμές από 0.5 έως 2. Η προέκταση στο υπεριώδες της παραπάνω σχέσης είναι συχνά μια λογική προσέγγιση, προκειμένου για την περίπτωση της σκέδασης, αλλά είναι λιγότερο ικανοποιητική σαν προσέγγιση για την διεργασία της απορρόφησης, εφόσον αυτή σχετίζεται περισσότερο με τη χημική σύσταση του αερολύματος. Προκειμένου για σκόνη και αιθάλη, το φάσμα απορρόφησης είναι αρκετά ευρύ ώστε οι ιδιότητες στο UV μπορεί να εξαχθούν με προέκταση από τα μήκη κύματος στο ορατό. Προκειμένου για οργανικά αερολύματα οι γνώσεις μας είναι ακόμα περιορισμένες, καθώς τα σωματίδια αυτά, ανάλογα με την προέλευση τους και τις περιβαλλοντικές συνθήκες που επικρατούν (π.χ υγρασία) παρουσιάζουν πολύ μεταβλητή χημική σύσταση.

Ο συντελεστής  $\alpha$  είναι γενικά θετικός, υποδηλώνοντας ότι το AOD μειώνεται με την αύξηση του μήκους κύματος. Τα αερολύματα που παρουσιάζουν, λόγω σύστασης, απορροφητικότητα της UV ακτινοβολίας έχουν μεγαλύτερη εξάρτηση από το μήκος κύματος, που αυξάνει μειούμενου του μήκους κύματος (Kylling 1998, Καζαντζίδης 2004, Bais et al. 2015).

Οι οπτικές ιδιότητες των αερολύματων και η επίδραση τους επί της υπεριώδους ακτινοβολίας κατά την διέλευση της μέσω της ατμόσφαιρας είναι πολύπλοκη. Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει σημαντικά βήματα στην κατανόηση των διεργασιών σκέδασης και απορρόφησης μέσα από πολλές επιστημονικές μελέτες. Οι τιμές του AOD μπορούν να υπολογισθούν με μετρήσεις από το έδαφος της αμέσου συνιστώσας της UV ακτινοβολίας. Οι μετρήσεις AOD από το έδαφος σε μεγάλο υψόμετρο, δείχνουν ότι οι στρατοσφαιρικές τιμές το οπτικού βάθους αερολύματος στα 315nm είναι της τάξης του 0,04 λόγω της πολύ μικρής συγκέντρωσης αιωρούμενων σωματιδίων στη περιοχή αυτή της ατμόσφαιρας. Σε χαμηλότερα υψόμετρα και σε αστικές περιοχές οι τιμές ποικίλουν από 0.05 έως 2.0 και έχουν χαρακτηριστική εποχική διακύμανση. Οι τιμές της ανακλαστικότητας μεμονωμένης σκέδασης (SSA) υπολογίζονται τόσο μέσω αμέσων

μετρήσεων όσο και μετρήσεων διάχυσης σε συνδυασμό με τη χρήση μοντέλων μεταφοράς ακτινοβολίας (Bais et al. 2005, Kerr & Fioletov 2008).

Οι Liu et al. το 1991 έδειξαν ότι η UV-B ακτινοβολία έχει μειωθεί, μετά την βιομηχανική επανάσταση, τόσο στις ανατολικές Ηνωμένες Πολιτείες όσο και στην βόρεια Ευρώπη κατά περίπου 5-18% πάνω από τις μη αστικές περιοχές λόγω ανθρωπογενών δράσεων. Επίσης μελέτες με τη χρήση φασματοφωτομετρικών μετρήσεων έχουν δείξει μείωση της UV ακτινοβολίας στην επιφάνεια από 10 έως 30% με την αύξηση του Οπτικού Βάθους Αερολύματος (Liu et al 1991, Kerr 1997, Zerefos 1997, Kim et al. 2013).

Οι Kylling et al. μέτρησαν το 1996 σε δύο διαφορετικά σημεία στην Ελλάδα την υπεριώδη ακτινοβολία υπό ανέφελο ουρανό και για συγκεκριμένη χρονική περίοδο στα πλαίσια του προγράμματος PAUR. Με τη χρήση κατάλληλου μοντέλου και μετρήσεις ολικής στήλης όζοντος και AOD συμπέραναν ότι η υπεριώδης ακτινοβολίας μειώνεται σε ποσοστό 5-35% λόγω της παρουσίας αερολυμάτων ανάλογα με το οπτικό βάθος αερολύματος και την ανακλαστικότητα μεμονωμένης σκέδασης. Παρατηρήθηκαν μεγάλες διακυμάνσεις του AOD τόσο όσον αφορά την ημερήσια διακύμανση όσο και από μέρα σε μέρα. Η ανακλαστικότητα μεμονωμένης σκέδασης βρέθηκε ότι έχει πολύ μεγάλη επίδραση στην συμφωνία τιμών μετρήσεων και μοντέλου, με τις τιμές της να κυμαίνονται από 0.85 – 0.98. Οι αλλαγές δε στην συγκέντρωση των αερολυμάτων βρέθηκε ότι προκαλούσαν μεγαλύτερη διακύμανση στην υπεριώδη ακτινοβολία απ' ότι οι μεταβολές της ολικής στήλης όζοντος (Kylling et al. 1998).

Από τα προαναφερθέντα μπορούμε να κάνουμε την εκτίμηση ότι, υπό ανέφελες συνθήκες ουρανού, τα κυριότερα συστατικά της ατμόσφαιρας που επηρεάζουν την διάδοση της υπεριώδους ακτινοβολίας είναι το όζον και τα αερολύματα. Όμως οι διαφοροποιήσεις, όσον αφορά τις συγκεντρώσεις και τις φυσικοχημικές ιδιότητες των αερολυμάτων, σε διαφορετικές περιοχές της γης επηρεάζουν την σημαντικά την διερχόμενη ακτινοβολία. Σημαντικά καθοδικές τάσεις της υπεριώδους ακτινοβολίας παρατηρούνται πλέον σε όλες τις περιοχές της Ευρωπαϊκής ηπείρου. Επιπλέον το APD στην Ευρώπη παρουσιάζει σημαντική εβδομαδιαία διακύμανση, με μεγαλύτερες τιμές να παρατηρούνται τις καθημερινές εργάσιμες μέρες, λόγω της αυξημένης κυκλοφορίας οχημάτων και άλλων ανθρωπογενών δραστηριοτήτων, ενώ παρατηρείται και εποχιακή διακύμανση με τις χαμηλότερες τιμές να εμφανίζονται κατά τη διάρκεια του χειμώνα (Nikitidou et al. 2013).

#### 2.6.2.4 Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΝΑΚΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΗΣ ΓΗΙΝΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ (ALBEDO) ΣΤΗΝ ΥΠΕΡΙΩΔΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ

Ως ανακλαστικότητα (λευκαύγεια-albedo) ορίζεται το κλάσμα της ακτινοβολίας του ήλιου που ανακλάται από μια επιφάνεια. Ουσιαστικά, προκειμένου για τις μελέτες της υπεριώδους ακτινοβολίας, η ανακλαστικότητα ορίζεται ως το κλάσμα της ανακλώμενης (προς τα πάνω) ακτινοβολίας προς την προσπίπτουσα (προς τα κάτω). Καθώς η ακτινοβολία ανακλάται από την επιφάνεια της γης προς τα πάνω μπορεί στη συνέχεια να υποστεί σκέδαση από μόρια και σωματίδια του αέρα, και κατ' αυτόν τον τρόπο η ένταση της να ενισχυθεί στην επιφάνεια. Το ποσοστό της ανακλώμενης ακτινοβολίας γενικά αυξάνεται όσο αυξάνεται η γωνία πρόσπτωσης άρα εξαρτάται, πλην άλλων, από την εποχή και γεωγραφικό πλάτος. Στην Αρκτική και την Ανταρκτική αυτό το φαινόμενο καθίσταται πολύ σημαντικό λόγω των μεγαλύτερων ηλιακών ζενίθιων γωνιών και την επικράτηση της διάχυτης ακτινοβολίας, η παρουσία δε και νεφών μπορεί μέχρι και να διπλασιάσει την μετρούμενη στην επιφάνεια υπεριώδη ακτινοβολία (Bais et al. 2015, Turner & Parisi 2018).

**Πίνακας 2.3**

Η ανακλαστικότητα της UV-A, UV-B και ορατής ακτινοβολίας για διάφορες καλύψεις της επιφάνειας (άμμος, βλάστηση, νερό, χιόνι) (Chadyšienė & Girgždys 2008)

Surface	UVA albedo, %	UVB albedo, %	Part of UVA albedo, %	Part of UVB albedo, %	Visible light albedo, %
Sand	13	9	59	41	20–30
Grass	2	2	50	50	15–25
Water	7	5	58	42	3–10
Snow	94	88	52	48	50–95

Η φυσική ανακλαστικότητα από την επιφάνεια της γης, όταν αυτή είναι καλυμμένη από χιόνι, άμμο, χαμηλή βλάστηση και νερό, φαίνεται στον πίνακα 2.3 όπου δίνονται και τα αντίστοιχα ποσοστά για τα κλάσματα UV-A και UV-B της υπεριώδους αλλά και την ορατής ακτινοβολίας. Από τα δεδομένα αυτά είναι εμφανές ότι η επιφάνεια της γης ανακλά σε μεγαλύτερο ποσοστό την ορατή ακτινοβολία. Όμως στην περίπτωση της χιονοκάλυψης οι τιμές της ανακλαστικότητας της υπεριώδους ακτινοβολίας φθάνουν το 90% περίπου. Αντίθετα το νερό και οι περισσότερες χωμάτινες επιφάνειες έχουν χαμηλή ανακλαστικότητα ως προς την υπεριώδη ακτινοβολία μεταξύ 2-10% (Chadyšienė & Girgždys 2008, Bais et al. 2015).

Από τα παραπάνω συνάγεται ότι το χιόνι και ο πάγος είναι οι σημαντικότεροι παράγοντες ανακλαστικότητας της υπεριώδους ακτινοβολίας στην γήινη επιφάνεια.

Πολλές μελέτες τεκμηριώνουν την χωρική και χρονική επίδραση του χιονιού, η οποία και λαμβάνεται υπόψη στις συγκριτικές μελέτες μετρήσεων της υπεριώδους ακτινοβολίας από το έδαφος και από δορυφόρους. Αυτές οι μελέτες υποδηλώνουν ότι η ενίσχυση της υπεριώδους ακτινοβολίας από το χιόνι εξαρτάται από το βάθος και την ηλικία του χιονιού. Επίσης η επίδραση του χιονιού κυμαίνεται σημαντικά από τόπο σε τόπο λόγω διαφορών στην τοπολογία, με τη μεγαλύτερη επίδραση να συμβαίνει στις αρκτικές περιοχές σε σχέση με τις αστικές και παραθαλάσσιες (Ricchiazzi & Gautier 1998, Schwander et al. 1999, Fioletov et al. 2002, Kylling et al. 2000, Bernhard et al. 2007).

#### **2.6.2.5 ΓΕΩΜΕΤΡΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΔΙΑΔΟΣΗ ΤΗΣ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ**

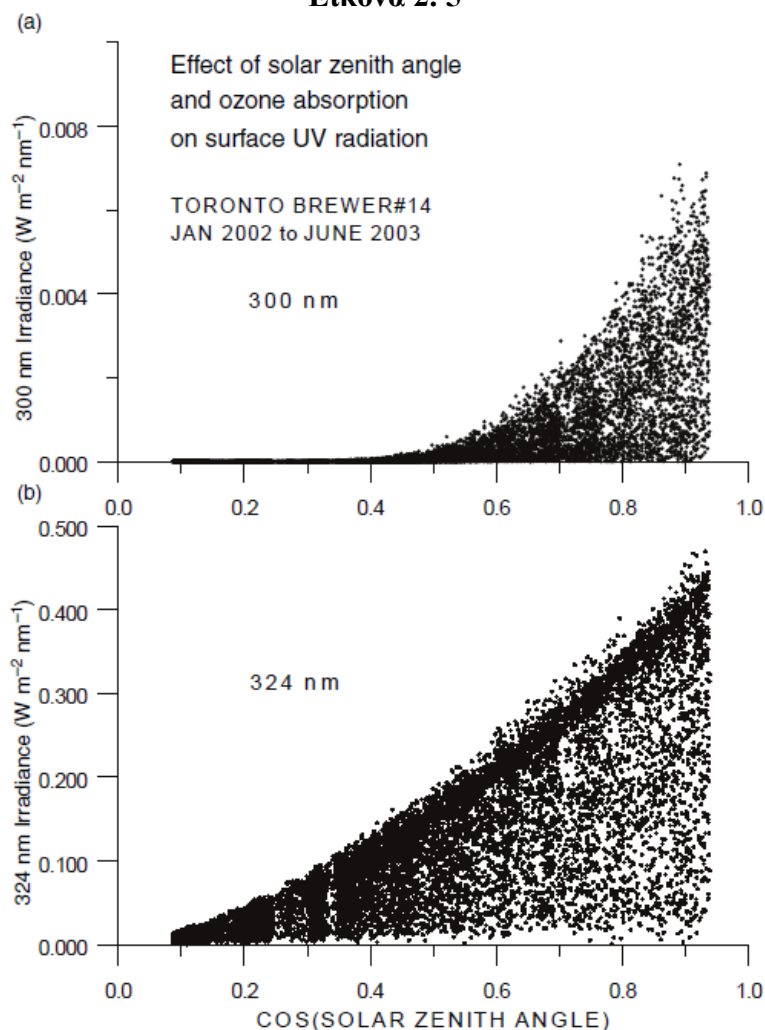
Οι γεωμετρικές παράμετροι που επηρεάζουν την διάδοση της υπεριώδους ακτινοβολίας στην επιφάνεια της είναι:

(α) Ηλιακή Ζενίθια Γωνία (Solar Zenith Angle-SZA). Η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας στην επιφάνεια της γης ποικίλλει ανάλογα με την ώρα της ημέρας, την εποχή και τη γεωγραφική θέση (γεωγραφικό πλάτος και μήκος). Όλες οι παραπάνω μεταβλητές μπορούν να αποδοθούν σε μία και μόνο παράμετρο την ηλιακή ζενίθια γωνία (SZA) η οποία ορίζεται ως η γωνία που σχηματίζεται μεταξύ της τοπικής καθέτου κατεύθυνσης και της κατεύθυνσης από το κέντρο του ηλιακού δίσκου, θεωρώντας την γη ως τέλεια σφαίρα. Η ένταση της υπεριώδους ακτινοβολίας που προσπίπτει σε οριζόντια επιφάνεια αυξάνει όταν η ζενίθια γωνία μικραίνει, και υπάρχουν δύο λόγοι που συμβαίνει αυτό. Ο πρώτος είναι ότι η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολία είναι ανάλογη με το συνημίτονο της γωνίας μεταξύ της κατεύθυνση της ακτινοβολίας και της καθέτου στη επιφάνεια. Τόσο η άμεση όσο και η διάχυτη ακτινοβολία εξαρτώνται από το συνημίτονο της γωνίας αυτής. Η διάχυτη υπεριώδης ακτινοβολία σκεδάζεται καθώς διέρχεται από στιβάδες οι οποίες είναι οριζόντιες, άρα τις διαπερνά με κατεύθυνση που ορίζεται από την SZA. Ο δεύτερος λόγος της αντίστροφης σχέσης μεταξύ έντασης και SZA είναι ότι η σχετική διαδρομή της άμεσης ακτινοβολίας που διαπερνά τη ατμόσφαιρα αυξάνει όσο η ζενίθια γωνία αυξάνεται, και ως εκ τούτου η ένταση της υπεριώδους ακτινοβολίας μειώνεται εφόσον η απορρόφηση και η σκέδαση από τα ατμοσφαιρικά αέρια και αερολύματα επιτείνεται (Madronich 1993, Kerr 2005).

Στην εικόνα 2.5 στα σχετικά διαγράμματα φαίνεται η σχέση μεταξύ συνημίτονου της SZA και έντασης υπεριώδους ακτινοβολίας για δύο διαφορετικά μήκη κύματος στην περιοχή του Τορόντο από τον Ιανουάριο του 2002 έως τον Ιούνιο του 2003. Είναι γνωστό ότι το όζον απορροφά έντονα 300 nm ενώ στα 324 nm ελάχιστα. Και στις δύο

περιπτώσεις είναι εμφανής η μείωση της έντασης της ακτινοβολίας με την μείωση του συνημίτονου της SZA, ήτοι με την αύξηση της ηλιακής ζενίθιας γωνίας. (Kerr & Fioletov 2008)

**Εικόνα 2. 5**



Μετρήσεις της υπεριώδους ακτινοβολίας στο Toronto από Ιανουάριο 2002 έως τον Ιούλιο 2003. Στα 324nm, όπου η απορρόφηση από το όζον δεν είναι έντονη, παρατηρούμε στο πάνω μέρος του διαγράμματος μια συγκέντρωση τιμών που αντιστοιχούν στις συνθήκες καθαρού ουρανού. Δεν παρατηρείται κάτι αντίστοιχο στο διάγραμμα των 300nm διότι η διακύμανση των τιμών του όζοντος επικαλύπτουν την διακύμανση λόγω της ύπαρξης νεφών. Σε κάθε περίπτωση παρατηρούμε μείωση της ακτινοβολίας με την μείωση του cosSZA που αντιστοιχεί σε αύξηση της SZA. Επίσης αξιοπρόσεκτο είναι και ότι οι τιμές έντασης της ακτινοβολίας είναι 2 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες στα 324nm, αυτό συμβαίνει λόγω μικρότερης απορρόφησης του όζοντος σε αυτό το μήκος κύματος (Kerr & Fioletov 2008).

(β) Το υψόμετρο. Όσο αυξάνεται το υψόμετρο, η μεν άμεση συνιστώσα της υπεριώδους ακτινοβολίας αυξάνεται, η δε συνιστώσα διάχυσης μειώνεται εφόσον, πάνω από ορισμένο ύψος, έχουμε ελάττωση της σκέδασης των μορίων λόγω της αραιώσης του αέρα.

Συνολικά, η UV ακτινοβολία που φθάνει επί του εδάφους αυξάνει με το υψόμετρο, οπότε μπορούμε γενικά να πούμε ότι οι περιοχές με μεγαλύτερη ανύψωση λαμβάνουν περισσότερη υπεριώδη ακτινοβολία από αυτές που βρίσκονται στο ύψος τη

θάλασσας. Επειδή η υπεριώδης ακτινοβολία της επιφάνειας επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες, όπως η απορρόφηση από μόρια της ατμόσφαιρας, η ανακλαστικότητα από επιφάνειες και νέφη και η σκέδαση από μόρια, αερολύματα και νέφη, η σχέση υψομέτρου και υπεριώδους ακτινοβολίας δεν είναι γραμμική, ούτε προδιαγεγραμμένη αλλά εξαρτάται από την κατακόρυφη κατανομή των απορροφώντων, ανακλώντων και σκεδαζόντων συστατικών και επιφανειών.

Μετρήσεις έχουν δείξει ότι η ερυθματώδης UV ακτινοβολία αυξάνεται από 7% σε μη ρυπασμένες περιοχές έως και 15% σε ρυπασμένες αστικές ανά χιλιόμετρο ύψους στην κατώτερη τροπόσφαιρα, λόγω της παρουσίας αερολυμάτων (Seckmeyer et al. 1997, WHO 2002, , Zarrati et al. 2003, Kerr& Fioletov 2008).

## **2.7 ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΗΣ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ**

Η μέτρηση της υπεριώδους ακτινοβολίας είναι πολύ σημαντική, τόσο για τη γνώση της δοσολογίας που λαμβάνουν οι οργανισμοί κατά την έκθεση τους στον ήλιο όσο και σαν δείκτη της κατάστασης της ατμόσφαιρας, εφόσον η ενέργεια που σχετίζεται με αυτήν προκαλεί διάφορες βιολογικές και χημικές επιδράσεις (π.χ δερματολογικά προβλήματα όπως εγκαύματα και καρκίνους, οφθαλμολογικά προβλήματα όπως καταρράκτη και βλάβες του κερατοειδούς, ανοσοκαταστολή που οδηγεί σε καρκινογένεση, συμβολή στην βιοσύνθεση της βιταμίνης D, φωτόλυση του όζοντος και NO<sub>2</sub> στη στρατόσφαιρα, παραγωγή όζοντος στην τροπόσφαιρα παρουσία ρυπαντών NO<sub>x</sub> και VOC) (Osman&Omar 2016, Hill 2009).

Ως όργανα άμεσης μέτρησης της ηλιακής UV ακτινοβολίας χρησιμοποιούνται τα λεγόμενα ραδιόμετρα, τα οποία μπορούν να χωρισθούν σε τρεις κύριες κατηγορίες. Κάθε μία απ' αυτές περιλαμβάνει μια μεγάλη ποικιλία οργάνων. Οι μετρήσεις μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε (i) φασματικές (spectral) (με διενέργεια φασματικής ανάλυσης βήματος μικρότερου του 1nm), (ii) πολλαπλού φάσματος (multiband) (με χρήση πολλών καναλιών στενού εύρους φάσματος π.χ 2-10nm) και (iii) ευρέως φάσματος (broadband) (με διενέργεια μίας και μοναδικής μέτρησης για ολόκληρο το φάσμα του UV) (Webb et al. 2007, Madronich et al. 1996).

Τα φασματοραδιόμετρα (spectroradiometers), που ανήκουν στην πρώτη κατηγορία φασματικών οργάνων, διενεργούν τις οι πιο ακριβείς μετρήσεις παρέχοντας της ένταση της ακτινοβολίας σαν συνάρτηση του μήκους κύματος. Αποτελούνται από δύο τμήματα, ένα οπτικό που προσλαμβάνει την ακτινοβολία (περιλαμβάνει οπτικά

εισόδου, μονοχρωμάτορα, ανιχνευτή, ενισχυτή και μοτέρ μεταβολής μήκους κύματος) και ένα ηλεκτρονικό που επεξεργάζεται τα σήματα και εξάγει τα αποτελέσματα με τη μορφή γραφήματος της προσλαμβανόμενης ακτινοβολίας εκφρασμένης σε  $\text{Watt/m}^2/\text{nm}$ . Το όργανο χρειάζεται αρκετά λεπτά για την εκτέλεση μίας μέτρησης (σκανάρισμα του φάσματος) και συνήθως μπορεί να εκτελέσει 30 σκαναρίσματα ανά ημέρα. Λόγω της μεγάλης ανάλυσης τα όργανα αυτά πολύ χρήσιμα σε ατμοσφαιρικές και βιολογικές μελέτες σχετικά με τη UV ακτινοβολία. Είναι όμως δύσκολα στο χειρισμό και την συντήρηση και έχουν πολύ μεγαλύτερο κόστος (Leszczynski 1995, Madronich et al. 1996).

Τα πολλαπλού φάσματος (multiband ή narrowband ή filter detectors) ακτινόμετρα μετρούν τη UV ακτινοβολία σε λίγες συγκεκριμένες περιοχές του UV φάσματος. Για τη λειτουργία τους απαιτείται η χρήση μεταλλικών φίλτρων παρεμβολής. Τα φίλτρα αυτά επιτρέπουν την διέλευση της UV ακτινοβολίας σε διαστήματα των 5-10nm, ενώ πιο πρόσφατα βελτιωμένα μοντέλα το διάστημα μειώνεται στα 2nm. Η χρήση περισσότερων του ενός οργάνων μπορούν να μετρήσουν την UV ακτινοβολία σε διαφορετικά εύρη μηκών κύματος. Τα όργανα αυτά είναι απλά και εύκολα στη χρήση τους και χρησιμοποιούνται σε μετρήσεις ολικής στήλης όζοντος και βιολογικά δραστικών επιπέδων UV ακτινοβολίας (Leszczynski 1995, Hill 2009, Schmalwieser 2017).

Τα ευρέως φάσματος (multiband) ακτινόμετρα αναπτύχθηκαν στα τέλη της δεκαετίας του 60 και χρησιμοποιούνται εκτεταμένα ανά τον κόσμο. Κατά την μέτρηση δίνουν μία και μόνο τιμή που αντιπροσωπεύει την ολοκληρωμένη ροή ακτινοβολίας, σε ένα επιλεγμένο εύρος μηκών κύματος της UV ακτινοβολίας, με τη χρήση συντελεστών βαρύτητας. Αυτό είναι πολύ σημαντικό όταν αξιολογούνται τα βιολογικά αποτελέσματα της υπεριώδους ακτινοβολίας. Η φασματική τους απόκριση (συντελεστής φασματικής απόκρισης/ spectral response factor) μπορεί να ρυθμισθεί για διάφορες βιολογικές αποκρίσεις αλλά αυτή που χρησιμοποιείται συνήθως είναι αυτή που αντιστοιχεί στο ερύθημα της ανθρώπινης επιδερμίδας. Η απόκριση των οργάνων στο ερυθριματώδες φάσμα δράσης UV, δηλαδή μεταξύ 290 και 320nm, είναι αρκετά ικανοποιητική. Φαίνεται να είναι σταθερά όργανα, με αμετάβλητη φασματική απόκριση για χρόνια και δείχνουν καλή επαναληψιμότητα από όργανο σε όργανο. Είναι απλά στη κατασκευή, χωρίς κινούμενα μέρη, και γι αυτό το λόγο χρήσιμα για μακροπρόθεσμη λειτουργία με πολύ μικρή ανάγκη συντήρησης. Από τους τρεις τύπου ακτινομέτρων που περιγράφησαν τα multiband είναι τα πιο φθηνά. Παρουσιάζουν όμως μία εγγενή ασάφεια στην ρύθμιση,



επειδή το φάσμα ευαισθησίας τους είναι μεταβλητό (Madronich et al. 1996, Webb et al. 2007, Hall 2009, Schmalwieser et al. 2017).

Τα ευρέως φάσματος ακτινόμετρα μπορούν να φανούν πολύ χρήσιμα στον καθορισμό των φασμάτων βιολογικής δράσης (action spectra). Τα διάφορα φάσματα βιολογικής δράσης μπορούν να υπολογισθούν στο εργαστήριο αλλά και με τη βοήθεια περιβαλλοντικών μετρήσεων για κάθε βιολογική απόκριση που ενδιαφέρει. Η βιολογική απόκριση μπορεί να αφορά ποικίλες επιζήμιες (ερύθημα, καρκίνος του δέρματος κοκ) ή μη (π.χ παραγωγή βιταμίνης D) επιδράσεις σε ανθρώπους, ζώα ή φυτά. Τα φάσματα βιολογικής δράσης είναι εξειδικευμένα για κάθε μια απόκριση και δεν χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της απόλυτης τιμής αυτής, αλλά για τον καθορισμό του σχετικού μεγέθους της απόκρισης από τη δράση της UV ακτινοβολίας. Σε κάθε τέτοιο φάσμα αντιστοιχεί μια φασματική συνάρτηση, που με κατάλληλους υπολογισμούς και σταθμίσεις δίνει εντέλει έναν δείκτη της σχετικής επίπτωσης της UV για τη συγκεκριμένη βιολογική απόκριση. Παράδειγμα τέτοιου δείκτης είναι ο πολύ γνωστός και καθημερινά χρησιμοποιούμενος δείκτης UVI (UV Index) που αφορά το ερύθημα της ανθρώπινης επιδερμίδας (Hall 2009).

Η λειτουργία των οργάνων ευρέως φάσματος στηρίζεται στην μετατροπή της UV ακτινοβολίας σε ορατό πράσινο φως, μέσω φθορισμού του βολφραμικού μαγνησίου. Επίσης πλην της έντασης της εισερχόμενης UV ακτινοβολίας η απόκριση του οργάνου είναι εξαρτάται από την SZA, την τοπική κάθετη θέση και την συνολική στήλη όζοντος. Οπότε η μοναδική τιμή ακτινοβολίας ερυθματώδους δράσης ( $\text{Watt/m}^2$ ) που δίνουν τα ραδιόμετρα ευρέως φάσματος, τα οποία είναι σταθμισμένα στην περιοχή που προκαλείται ερύθημα στο ανθρώπινο δέρμα, μετατρέπεται στη συνέχεια, πολλαπλασιαζόμενη με κατάλληλο συντελεστή ( $40,0 \text{ W}^{-1}\text{m}^2$ , στον UVIndex. Ο UVI είναι ένα αδιάστατο μέγεθος, και αποτελεί ένα μέτρο της έντασης της υπεριώδους ακτινοβολίας που φθάνει στην επιφάνεια της γης, χρησιμοποιείται δε για την πληροφόρηση του κοινού, ώστε να προστατεύεται από τις επιζήμιες δράσεις της UV-B ακτινοβολίας (ICNIRP 1995, Webb 2007, Hall 2009).

Για τη μέτρηση της UV ακτινοβολίας, πλην των φασματικών οργάνων, μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα ανόργανα ή βιολογικά ευαίσθητα υλικά. Τα υλικά αυτά εκτίθενται για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα (από λίγα λεπτά έως αρκετές μέρες) στο ηλιακό φως και στην συνέχεια αναλύονται για να προσδιορισθεί η δόση UV ακτινοβολίας που απορρόφησαν. Διάφοροι βιοδοσομετρητές μπορούν να χρησιμοποιηθούν από ανθρώπους, σε επαφή με το δέρμα ή το μάτι, για να ελεγχθεί η

προσλαμβανόμενη δόση UV ακτινοβολίας. Οι πιο συνηθισμένοι δοσομετρητές είναι τα φιλμ polysulphone και Gafchromic EBT (Eternal Beam Therapy) (Roy et. all 1995, Madronich et al. 1996, Osman&Omar 2016).

Η επιλογή του οργάνου για την παρακολούθηση της υπεριώδους ακτινοβολίας εξαρτάται από τη φύση του μελετώμενου προβλήματος. Για να καλυφθούν οι ανάγκες δημιουργίας ενός παγκοσμίου κλιματολογικού δικτύου και για αξιολογηθεί η επίδραση της UV ακτινοβολίας στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον, ένας μεγάλος αριθμός σημείων μέτρησης από εδάφους έχουν ήδη εγκατασταθεί σε παγκόσμια κλίμακα, αλλά λόγω της ανάγκης πλήρους κάλυψης της υφελίου χρειάζεται να εγκατασταθούν ακόμα περισσότερα. Αυτό καθιστά απαραίτητη την ανάπτυξη οργάνων χαμηλού κόστους και εύκολων στην χρήση τους. Η καλύτερη επιλογή γι αυτό το σκοπό θεωρείται προς το παρόν τα ευρέως φάσματος ακτινόμετρα με στάθμιση στην ερυθματώδη ακτινοβολία (Leszczynski1995).

Συμβαίνει βέβαια συχνά να παράγονται από διάφορους ερευνητές αντικρουόμενα αποτελέσματα μετρήσεων. Αυτό μπορεί να αποδοθεί τόσο στην αβεβαιότητα των μεθόδων μέτρησης, όσο και στην εξαιρετικά πολύπλοκη αλληλεπίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας με τα συστατικά της ατμόσφαιρας ώσπου να φθάσει στο έδαφος, όπως έχει ήδη σχολιασθεί προηγουμένως (μεταβολές ολικού όζοντος, νέφωση, σκέδαση Rayleigh από αιωρούμενα σωματίδια και αέρια, ανακλαστικότητα κοκ). Για να είναι λοιπόν δυνατή παροχή αξιόπιστων μετρήσεων για τον καθορισμό των μακροπρόθεσμων τάσεων των επιπέδων της υπεριώδους ακτινοβολίας, αλλά και της κατάστασης του στρατοσφαιρικού όζοντος ή για την αξιολόγηση των ποικίλων μοντέλων διάδοσης της UV ακτινοβολίας, είναι απαραίτητη η λειτουργία μικρότερου αριθμού, πολύ μεγαλύτερης ακρίβειας οργάνων, όπως είναι τα φασματοραδιομέτρα (Leszczynski 1995, Fountoulakis 2020).

Η ακρίβεια των μετρήσεων από το έδαφος περιορίζεται κυρίως από τα χαρακτηριστικά του εκάστοτε οργάνου. Η αβεβαιότητα των καλής ποιότητας μετρήσεων με φασματοφωτόμετρα είναι της τάξης του 5%, για μήκη κύματος άνω των 305nm, και έως 2% για τα πολύ καλά ρυθμισμένα όργανα. Η χρήση ακριβέστερων οργάνων παρουσιάζει το πλεονέκτημα ότι δίνει μια πιο καλή εκτίμηση των τάσεων των διαφόρων ατμοσφαιρικών συστατικών (συνολικό όζον, αερολύματα κλπ) και των ιδιοτήτων της γήινης επιφάνειας (π.χ ανακλαστικότητα) αλλά και την δυνατότητα ταυτοποίησης των κυρίων αιτιών και μηχανισμών που εμπλέκονται με τα παραπάνω (Garane 2016, Fountoulakis 2020).

Με σκοπό την τυποποίηση των μετρήσεων και των διεργασιών ποιοτικού ελέγχου στην φασματοφωτομετρία, ο WMO (World Meteorological Organization) έχει εκδώσει αρκετές οδηγίες που περιέχουν μεθοδολογίες διόρθωσης σφαλμάτων γωνιακής απόκρισης, θερμοκρασιακής εξάρτησης, σφαλμάτων κλίμακας μήκους κύματος κ.ο.κ, ώστε με την υιοθέτηση τους οι μετρήσεις να είναι περισσότερο αξιόπιστες και συγκρίσιμες (Seckmeyer et al. 2001, Webb et al. 2003, Garane et. al. 2006).

Ακριβείς φασματικές μετρήσεις UV ακτινοβολίας είναι διαθέσιμες από πολύ λίγους σταθμούς μέτρησης. Τα δεδομένα των μεγαλύτερων δικτύων και κέντρων παροχής δεδομένων μέτρησης υπεριώδους ακτινοβολίας αποδεικνύουν ότι τέτοιες μετρήσεις, και για συνεχόμενα μεγάλες περιόδους, παρέχονται από λιγότερους των 70 σταθμών ανά τον κόσμο. Οι μισοί μόνο από τους σταθμούς αυτούς δίνουν μετρήσεις για πάνω από μια δεκαετία. Στην Ευρώπη μετρήσεις του UVIndex και άλλων ολοκληρωμένων παραμέτρων είναι ευρύτατα διαθέσιμες, αλλά από όργανα μέτρησης ευρέως φάσματος. Υπάρχουν περίπου 160 τέτοιοι σταθμοί που διαθέτουν στο διαδίκτυο on line τις τιμές του UVI. Όπως υπάρχουν και μελέτες που χρησιμοποιώντας δεδομένα επίγειων ή δορυφορικών μετρήσεων της UV ακτινοβολίας από τη δεκαετία 1990, καθώς και άλλων παραμέτρων, κάνουν εκτιμήσεις των μεταβολών της υπεριώδους ακτινοβολίας για τις τελευταίες δεκαετίες (Schmalwieser et al. 2017, Fountoulakis et al. 2020).

Μια ματιά στην πολύ μεγάλη χωρική και χρονική διακύμανση της UV ακτινοβολίας στο έδαφος και στη δυσκολία να διατηρηθεί η βαθμονόμηση μεταξύ των οργάνων διαφόρων δικτύων, καθιστά φανερή τη δυσκολία στην εκτίμηση τόσο των μακροπρόθεσμων τάσεων της ακτινοβολίας όσο και την συσχέτιση της με το κλίμα χρησιμοποιώντας μόνο τις επίγειες μετρήσεις. Οι παρατηρήσεις της ατμόσφαιρας από δορυφόρους απ' την άλλη δίνουν την χωρική κάλυψη που χρειάζεται (ανά την υφήλιο ή σχεδόν) για την κλιματολογική εκτίμηση της UV ακτινοβολίας, αλλά και σχεδόν συνεχή μακροπρόθεσμη παρακολούθηση. Για παράδειγμα, οι κλιματολογικές επιδράσεις από την πρόσπτωση της UV ακτινοβολίας στους ωκεανούς ή σε άλλες δυσπρόσιτες περιοχές του εδάφους μπορεί να γίνει μόνο με τέτοιο τρόπο μέτρησης. Όμως η μέτρηση της επιφανειακής UV ακτινοβολίας από δορυφορικούς σταθμούς γίνεται έμμεσα, διότι τα όργανα μέτρησης στους δορυφόρους "βλέπουν" την ανακλώμενη ακτινοβολία από την ατμόσφαιρα και την επιφάνεια της γης, και ως εκ τούτου για τον υπολογισμό της ακτινοβολίας που φθάνει στην επιφάνεια απαιτείται η χρήση υπολογιστικών μοντέλων διάδοσης της ακτινοβολίας ώστε να συσχετισθεί η μετάδοση της ακτινοβολίας με την

ανάκλαση και την ατμοσφαιρική απορρόφηση. Ουσιαστικά το φασματοφωτόμετρο του δορυφόρου μετρά την οπισθοσκεδαζόμενη από τη γη και την ατμόσφαιρα υπεριώδη ακτινοβολία. Αυτοί οι περιορισμοί των οργάνων σε δορυφόρους, όσον αφορά τις εκτιμήσεις της UV ακτινοβολίας στο έδαφος, αναγνωρίζονται κατά την επεξεργασία των μετρήσεων και γίνονται οι κατάλληλες επεμβάσεις. Για παράδειγμα, ο υπολογισμός του όζοντος και της νεφοκάλυψης σε κάθε συγκεκριμένη περιοχή της γης βασίζεται σε μία και μοναδική μέτρηση ανά ημέρα, κατά το πέρασμα του δορυφόρου, και βάση αυτής εκτιμώνται οι τιμές κατά τη διάρκεια όλης της μέρας ή πιο απλά θεωρείται σταθερή κατά τη διάρκεια της. Οπότε, το επόμενο βήμα είναι η σύγκριση των αποτελεσμάτων των δορυφορικών μετρήσεων με τις επίγειες, σε συνδυασμό και με τα άλλα κλιματολογικά δεδομένα από μετεωρολογικούς σταθμούς, για την εξαγωγή ορθότερων συμπερασμάτων (Madornich 1998, Zempila et al. 2016, Zempila et al. 2017, Fountoulakis et al. 2018).

Το πρώτο όργανο μέτρησης σε δορυφόρο που χρησιμοποιήθηκε για μετρήσεις ολικού όζοντος ήταν το φασματοφωτόμετρο TOMS/EP (Total Ozone Mapping Spectrometer/Earth Probe), Αυτό τοποθετήθηκε, από το 1978, σε διάφορους δορυφόρους και οι μετρήσεις του χρησιμοποιήθηκαν και αξιολογήθηκαν εκτεταμένα από επίγεια δίκτυα για την εκτίμηση των μεταβολών της UV ακτινοβολίας που φθάνει στο έδαφος και άλλων κλιματολογικών μεταβλητών. Από το 2006 και μετά αντικαταστάθηκε από φασματοφωτόμετρο ορατού/υπεριώδους OMI (Ozone Monitoring Instrument) το οποίο τοποθετημένο στο διαστημικό σκάφος AURA παρέχει μετρήσεις όζοντος, ενώ έχει τη δυνατότητα να ξεχωρίζει διάφορους τύπους αερολυμάτων (σκόνη, αιθάλη, θειικά κλπ) και επιπλέον να μετρά την νεφοκάλυψη (Osman&Omar 2016, Zempila et al. 2016).

Χαρακτηριστικά είναι τα αποτελέσματα σύγκρισης των δεδομένων του OMI σε σχέση με τις επίγειες μετρήσεις φασματοφωτόμετρων Brewer στην πόλη της Θεσσαλονίκης σε διάφορες χρονικές περιόδους. Οι μελέτες των Kazadzis et al., για την περίοδο 2004 έως 2007, έδειξαν ότι το OMI υπερεκτιμά την UV ακτινοβολία εδάφους κατά 30%, 17% και 13% αντίστοιχα στα μήκη κύματος 305, 324 και 380 nm και της σταθμισμένης ερυθματώδους ακτινοβολίας κατά 20%, λόγω της αυξημένης παρουσίας αερολυμάτων. Αντίστοιχες μελέτες των Zempila et al. 2016 για την περίοδο 2005-2014 εξακολουθούν να δείχνουν αυξημένη εκτίμηση της υπεριώδους ακτινοβολίας από όργανο σε δορυφόρο σε σχέση με τα επίγεια φασματοφωτόμετρα της τάξης 4,5-13,5% στα 305nm, 1,5-10,0% στα 310nm, 2,5-2,8% στα 324nm και 3,7-4,1% στα 380nm, Στις μελέτες αυτές έγινε χρήση κατάλληλων λογισμικών εργαλείων εξομάλυνσης. Η μείωση της διαφοράς μπορεί να οφείλεται τόσο στην γεγονός της μείωσης της ρύπανσης από

αερολύματα, λόγω περιβαλλοντικών μέτρων, όσο και στην καλύτερη προσομοίωση (μοντέλο) που χρησιμοποιήθηκε για τους υπολογισμούς (Kazadzis et al.2009, Zempila et al. 2016).

Έχουμε ήδη αναφέρει ότι η ένταση της UV ακτινοβολίας που φθάνει στην επιφάνεια της γης εξαρτάται από πολλούς παράγοντες οι οποίοι σχετίζονται με διεργασίες σκέδασης και απορρόφησης που συμβαίνουν στην ατμόσφαιρα αλλά και με μεταβολές της εκτός της γης ροής ηλιακής ενέργειας και της ανακλαστικότητας του εδάφους. Η μεταβλητότητα των παραγόντων αυτών συνδυάζεται για να παράγει μεγάλες διακυμάνσεις στην ροή της UV ακτινοβολίας ανά τα χρόνια ακόμα για τις ίδιες εποχικές περιόδους. Αυτό καθιστά δύσκολη την συστηματική ανά δεκαετία ποσοτικοποίηση των μεταβολών της ακτινοβολίας και την αιτιολόγηση τους υπό όρους αιτίας αποτελέσματος με όργανα άλλα πλην των καλά ρυθμισμένων φωτοραδιομέτρων. Για να ξεπεραστούν τα προβλήματα αυτά και για να μπορέσει να κατανοηθεί και να ποσοτικοποιηθεί το αποτέλεσμα και η συμμετοχή κάθε μεταβλητής, έχουν δημιουργηθεί από τους επιστήμονες μοντέλα διάδοσης για κάθε μια από αυτές, σε μια μεγάλη ποικιλία εφαρμογών. Τα μοντέλα αυτά χρησιμοποιούν σαν δεδομένο εισαγωγής την ακτινοβολία που φθάνει στην γη από τον ήλιο πριν διαπεράσει την ατμόσφαιρα και εξομοιώνει τις φυσικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα καθώς η ακτινοβολία σκεδάζεται και απορροφάται από την ατμόσφαιρα και από την επιφάνεια της γης. Το μοντέλο εξάγει την ολική ακτινοβολία (άθροισμα άμεσης και έμμεσης) καθώς και την έμμεση (προϊόν διάχυσης) σε μορφή που μπορεί να συγκριθεί με τις μετρήσεις. Η σύγκριση των μετρήσεων της UV ακτινοβολίας με τα αποτελέσματα των μοντέλων προσομοίωσης είναι μια σημαντική άσκηση για τον έλεγχο τόσο της ακρίβειας του μοντέλου όσο και της ποιότητας των μετρήσεων. Όταν υπάρχει καλή συμφωνία των μετρήσεων και του μοντέλου για μεγάλο εύρος διαφορετικών συνθηκών τότε το μοντέλο θεωρείται επιτυχημένο και θεωρείται μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επέκταση μιας σειρά μετρήσεων χωροχρονικά. Πάμπολλες μελέτες έχουν εκδοθεί όπου περιλαμβάνουν συγκρίσεις μετρήσεων με μοντέλα προσομοίωσης. Οι μετρήσεις που γίνονται υπό καθαρό ουρανό και απουσία χιονοκάλυψης αποδεικνύουν σαφώς την σχέση μεταξύ χαμηλών τιμών ολικής στήλης όζοντος και αύξησης της υπεριώδους ακτινοβολίας με στατιστική ακρίβεια και πέρα από το όριο σφάλματος των μεθόδων μέτρησης (IPCC 1999).

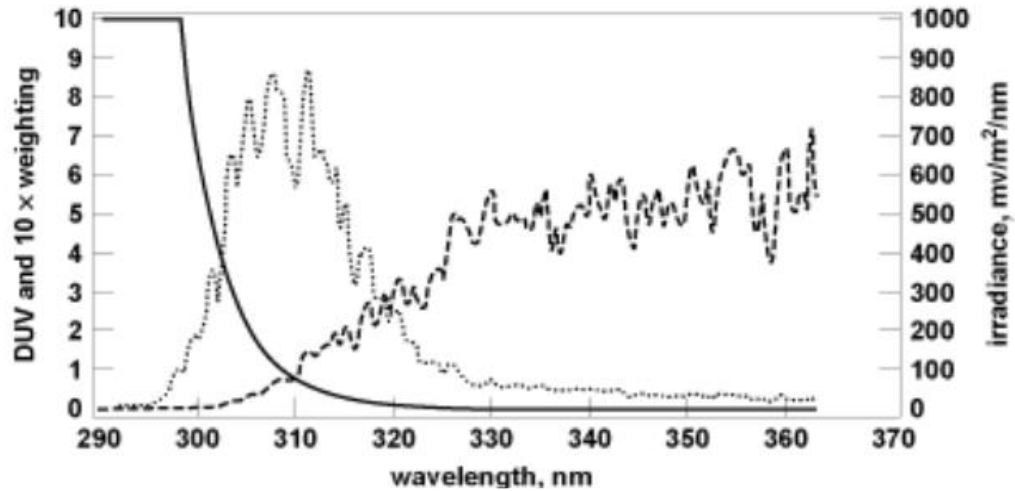
## 2.8 ΔΕΙΚΤΗΣ ΕΚΘΕΣΗΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟΥ ΔΕΡΜΑΤΟΣ ΣΤΗΝ ΥΠΕΡΙΩΔΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ (UV INDEX)

Οι εκάστοτε φασματικές μετρήσεις της υπεριώδους ακτινοβολίας μπορούν να σταθμισθούν μέσω ενός καλά προσδιορισμένου εργαστηριακά φάσματος βιολογικής δράσης (action spectra) και να χρησιμοποιηθούν στη συνέχεια για τον υπολογισμό των βιολογικά αποτελεσματικών ποσοτήτων, για άμεση ποσοτικοποίηση των αποτελεσμάτων της υπεριώδους ακτινοβολίας, αναφορικά με διάφορες βιολογικές διεργασίες που σχετίζονται, πλην άλλων, και με την ανθρώπινη υγεία.. Η ποσότητα που συνήθως χρησιμοποιείται για την ενημέρωση του κοινού και στις μελέτες για την ανθρώπινη υγεία είναι ο δείκτης UVIndex (UVI). Ο δείκτης UVI αποτελεί ένα μέτρο της αποτελεσματικότητας της ακτινοβολίας του υπεριώδους φάσματος του ήλιου στην πρόκληση ερυθήματος στο ανθρώπινο δέρμα, υπολογίζεται δε με διαίρεση της υπολογιζόμενης από τις μετρήσεις ερυθθηματώδους ακτινοβολίας, εκφρασμένης σε  $\text{mW/m}^2$ , με τον συντελεστή 25 (Rundel 1983, Vanicek et al. 2002, Webb et al. 2007, Webb et al. 2011, van Dijk et al. 2016, Fountoulakis et al. 2020).

Οι McKinley και Diffey δημοσίευσαν το 1987 την μελέτη τους που αφορούσε την ανάπτυξη φάσματος αναφοράς ερυθθηματώδους βιολογικής δράσης για τον καθορισμό του εύρους μηκών κύματος που είναι πιο αποτελεσματικά για την πρόκληση του κοκκινίσματος στο ανθρώπινο δέρμα (ερύθημα - ηλιακό έγκαυμα). Το φάσμα δράσης ερυθήματος χρησιμοποιείται για να μετρηθεί η ευαισθησία του ανθρώπινου δέρματος στην υπεριώδη ακτινοβολία. Στο σχήμα 2.8, η στικτή γραμμή παρουσιάζει την συνάρτηση φασματικής επικάλυψης σαν προϊόν συνδυασμού του φάσματος δράσης ερυθήματος (συνεχόμενη μαύρη γραμμή) και του φάσματος της υπεριώδους ακτινοβολίας (διακεκομμένη γραμμή) (Hill 2009).

Η συνάρτηση φασματικής επικάλυψης παρουσιάζει το τμήμα της υπεριώδους ακτινοβολίας όπου η βιολογική απόκριση είναι μεγαλύτερη. Η συνάρτηση φασματικής επικάλυψης κανονικοποιείται στη μονάδα (1) στα 300nm. Αυτή συνάρτηση παρουσιάζει την ολική φασματική απόκριση (αναφορικά με το βιολογικό αποτέλεσμα που μας απασχολεί, στην περίπτωση μας το ερύθημα του δέρματος) για το εύρος μηκών κύματος όπου το φάσμα της ακτινοβολίας UV και το φάσμα δράσης ερυθήματος επικαλύπτονται (δηλαδή την περιοχή 300–320 nm για το ερύθημα) (Vanicek et al. 2002, Hill 2009).

**Σχήμα 2.8**  
Το φάσμα δράσης ερυθήματος



Το φάσμα δράσης ερυθήματος απεικονίζει το εύρος μηκών κύματος που επηρεάζει το δερματικό ανθρώπινο έγκαυμα (συνεχόμενη μαύρη γραμμή). Αντίστοιχα παρουσιάζονται το φάσμα της υπεριώδους ακτινοβολίας (διεκεκομμένη γραμμή) και η σχετική συνάρτηση φασματικής επικάλυψης (στικτή γραμμή) στην ίδια περιοχή (Hill 2009).

Η περιοχή κάτω από την καμπύλη της συνάρτηση φασματικής επικάλυψης (στικτή γραμμή) στο παραπάνω σχήμα δίνει την βιολογικά δραστική δόση (biologically effective dose BED) και εκφράζεται σε μονάδες J/m<sup>2</sup>. Για τον υπολογισμό της βιολογικά δραστικής δόσης (ημερήσια δόση) πρέπει να ολοκληρώσουμε την επιφάνεια κάτω από την καμπύλη ως προς το μήκος κύματος και το χρόνο όπως φαίνεται στην παρακάτω σχέση:

$$\text{daily dose} = \int_t \int_\lambda I(\lambda, t) A(\lambda) d\lambda dt$$

Αν η διάρκεια της έκθεσης στην υπεριώδη ακτινοβολία είναι γνωστή με βεβαιότητα, τότε η βιολογικά δραστική δόση για μια συγκεκριμένη χρονική στιγμή μπορεί να υπολογισθεί. Αυτό επιτυγχάνεται με την ολοκλήρωση την επιφάνειας κάτω από την καμπύλη φασματικής επικάλυψης ως προς το μήκος κύματος, όπως φαίνεται στην παρακάτω σχέση:

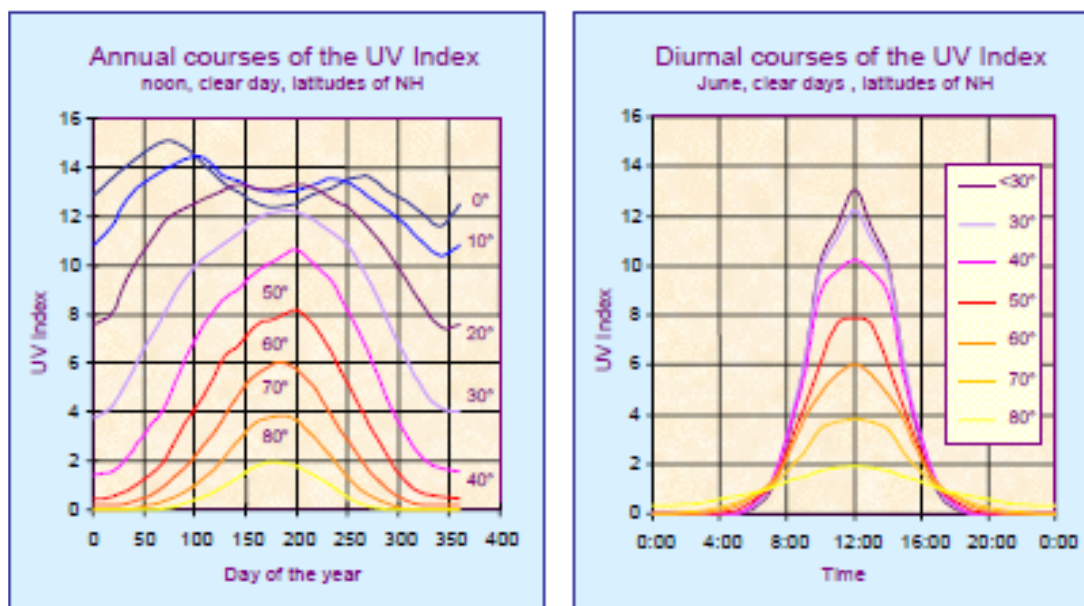
$$\text{BED} = \int_\lambda \text{UV}(\lambda) A(\lambda) d\lambda$$

Στην περίπτωση αυτή, η βιολογικά δραστική δόση εκφράζεται σε W/m<sup>2</sup>. Η ποσότητα αυτή στη συνέχεια πολλαπλασιάζεται με τον συντελεστή 40 m<sup>2</sup>/W για να προκύψει ο δείκτης UVI που είναι αδιάστατη ποσότητα και κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 0 και 16 στο επίπεδο της θάλασσας και μπορεί να φθάσει σε ακόμα μεγαλύτερες τιμές σε ψηλότερα σημεία (Rundel 1983, Webb 2007, Hill 2009, Bilbao et al. 2020).

Ο UV Index αναπτύχθηκε ανεξάρτητα σε πολλές χώρες εδώ και πάνω από 20 χρόνια και χρησιμοποιήθηκε σαν εργαλείο για την προστασία της ανθρώπινης υγείας από τις βλαβερές συνέπειες της υπεριώδους ακτινοβολίας του ήλιου. Πολλοί διαφορετικοί οργανισμοί πρότειναν τη χρήση του όπως ο WMO (World Meteorological Organization), η ICNIPR (International Commission on Non-Ionizing Radiation Protection), ο WHO (World Health Organization) και το UNEP (United Nations Environmental Programme). Το 2002, ο UVI τυποποιήθηκε από τον WMO και τον WHO και προτάθηκαν μοντέλα διάδοσης UV ακτινοβολίας για τον πιο λειτουργικό υπολογισμό του. Από τότε, πολλοί σταθμοί μέτρησης της UV ερυθματώδους ακτινοβολίας (ultraviolet erythema irradiance -UVER), με τη χρήση κυρίως των πιο χαμηλού κόστους ακτινομέτρων ευρέως φάσματος, μετρούν απευθείας τον UVI. Αυτή τη στιγμή, υπάρχει στο βόρειο ημισφαίριο ένα πολύ εκτεταμένο δίκτυο συνεχών μετρήσεων της UVER που βοηθά τόσο στην καθημερινή ενημέρωση του κοινού όσο και στην διενέργεια μελετών για την ανασύσταση χρονοσειρών της UV ακτινοβολίας κατά το παρελθόν (Vanice et al. 2000, WHO 2002, Diémoz et al. 2011, Schmalwieser et al. 2017, Bilbao et al. 2020).

### Εικόνα 2.6

Διακυμάνσεις του UVI



Αριστερά: ετήσιες διακυμάνσεις του UVI για διαφορετικά γεωγραφικά πλάτη στο βόρειο ημισφαίριο το μεσημέρι με καθαρό ουρανό και στο επίπεδο της θάλασσας.

Δεξιά: ημερήσιες διακυμάνσεις του UVI για διαφορετικά γεωγραφικά πλάτη στο βόρειο ημισφαίριο με καθαρό ουρανό.

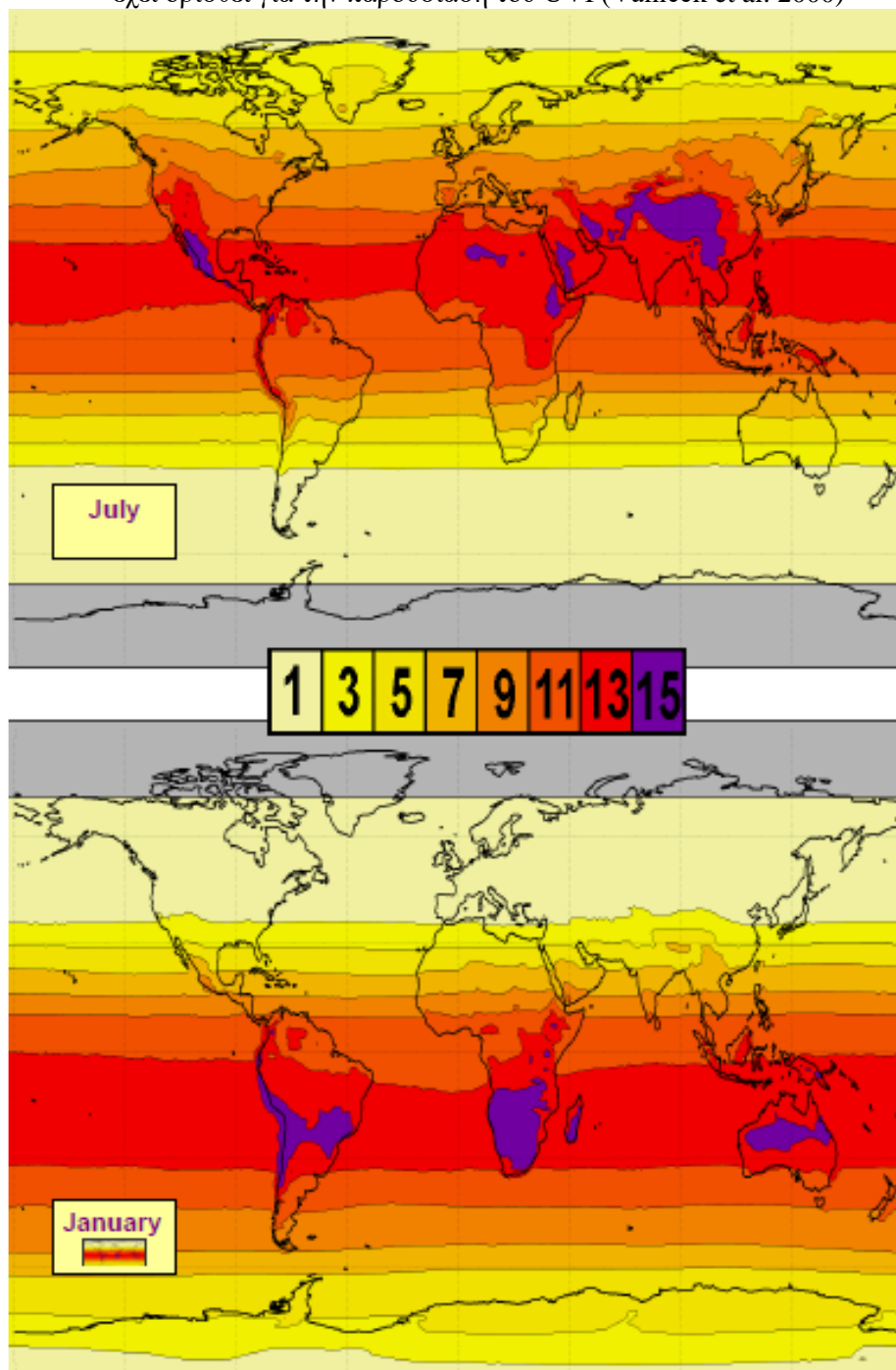
Στην εικόνα 2.6 φαίνονται χαρακτηριστικά οι ετήσιες και ημερήσιες διακυμάνσεις του UVI στο βόρειο ημισφαίριο για διάφορα γεωγραφικά πλάτη. Στην εικόνα 2.7 βλέπουμε εκτιμήσεις γεωγραφικής κατανομής του UVI ανά την υψήλιο των μέσων τιμών



για τους μήνες Ιούλιο και Ιανουάριο, που αποτελούν το μέσο της εποχής του καλοκαιριού με τη μέγιστη ηλιοφάνεια στο βόρειο και το νότιο ημισφαίριο αντίστοιχα. Οι τιμές αφορούν την ώρα του μεσημεριού με καθαρό ουρανό (Vanice et al. 2000).

### Εικόνα 2.7

Εκτίμηση της γεωγραφικής κατανομής του UVI ανά την υφήλιο τους μήνες Ιούλιο και Ιανουάριο το μεσημέρι με καθαρό ουρανό. Στο κέντρο βλέπουμε τον χαρακτηριστικό χρωματισμό που έχει οριστεί για την παρουσίαση του UVI (Vanicek et al. 2000)



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup>

### ΤΟ ΟΖΟΝ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΚΑΙ ΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ

#### 3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ - ΤΟ ΟΖΟΝ ΣΤΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Το όζον είναι ένα τριατομικό μόριο, μια αλλοτροπική μορφή του  $O_2$ , που αποτελείται από τρία άτομα οξυγόνου. Λόγω της χημικής του δομής είναι πολύ δραστική ένωση με έντονες οξειδωτικές ιδιότητες, που σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης είναι αέρια με πολύ έντονη οσμή. Το όζον είναι δηλητηριώδες για τούς ζωντανούς οργανισμούς σε συγκεντρώσεις ακόμα και μερικών δεκάδων ppb. Η συνολική συγκέντρωση του στην ατμόσφαιρα είναι πολύ μικρή, της τάξης των 10-50 ppb, λόγω της τάσης του να αντιδρά εύκολα με άλλα συστατικά, σαν επακόλουθο ο χρόνος ζωής του όζοντος είναι επίσης πολύ μικρός της τάξης των μερικών εβδομάδων ή ίσως μηνών. Το όζον στη ατμόσφαιρα, όπως αναφέραμε και στο προηγούμενο κεφάλαιο βρίσκεται σε ίχνη σε σχέση με τα κύρια συστατικά της  $N_2$  και  $O_2$ , η συγκέντρωσή του δε παρουσιάζει πάρα πολύ μεγάλη διακύμανση. Ο κύριος τρόπος σχηματισμού του σε όλο το εύρος της ατμόσφαιρας είναι οι διαφόρων ειδών φωτοχημικές αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχει το οξυγόνο και διάφορες άλλες δραστικές ρίζες που περιέχουν υδρογόνο, άζωτο, χλώριο και άλλα στοιχεία, στις οποίες θα αναφερθούμε αναλυτικά στο παρόν κεφάλαιο. Το 10% περίπου βρίσκεται στα κατώτερα στρώματα της, την τροπόσφαιρα ως ρύπος που συμβάλει στο σχηματισμό του φωτοχημικού νέφους των πόλεων. (Wardle 1997, Wallace&Hobbs 2006, Lagzi 2013, Salawitch et al. 2019).

Η μεγαλύτερη συγκέντρωση του όζοντος που χαρακτηρίζεται και ως "στιβάδα του όζοντος", αντιστοιχώντας περίπου στο 90% του συνόλου, παρατηρείται δε στην στρατόσφαιρα στο ύψος των 10 με 15 χιλιομέτρων μέχρι και τα 50 χιλιόμετρα. Το όζον παρουσιάζει σημαντική διακύμανση στη συγκέντρωσή του ανάλογα με το ύψος αλλά και το γεωγραφικό πλάτος. Θεωρείται μάλιστα ότι η πρώτη ιστορικά εμφάνιση του στην ατμόσφαιρα της γης, μέσω της φωτοχημικής διάσπασης του οξυγόνου, αποτέλεσε και αιτία που αναπτύχθηκε η ζωή στο χερσαίο τμήμα του πλανήτη, λόγω της προστατευτικής δράσης έναντι της επικίνδυνης για την ζωή υπεριώδους ακτινοβολίας (Middlebrook & Tolbert 2000, Ρεμουντάκη 2004, Χαλδούπης 2015).

Το όζον αποτελεί ένα φυσικό συστατικό της καθαρής ατμόσφαιρας ακόμα και απουσία ανθρωπίνων δραστηριοτήτων. Οι φυσικές εκπομπές της βιόσφαιρας, κυρίως από τα δένδρα, συμβάλουν στην παραγωγή όζοντος μέσω χημικών αντιδράσεων. Το ατμοσφαιρικό όζον παίζει πολύ σημαντικούς ρόλους σχετικά με την οικολογία του

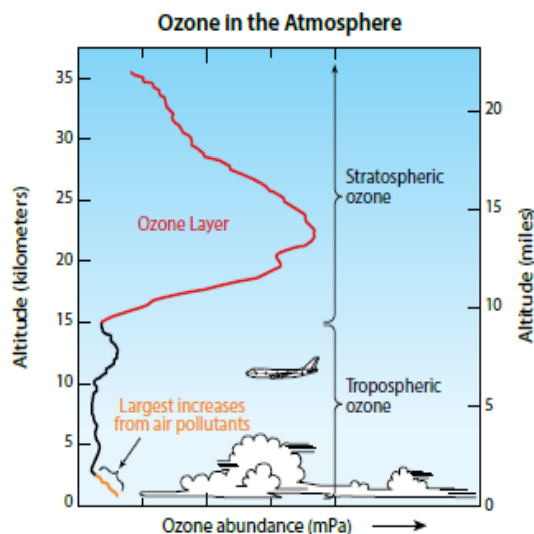
πλανήτη, πλην της απορρόφησης της υπεριώδους ακτινοβολίας. Για παράδειγμα εκκινεί τις διεργασίες απομάκρυνσης πολλών ρύπων μέσω του σχηματισμού ριζών OH, όπως και ορισμένων αερίων θερμοκηπίου σαν το μεθάνιο. Επιπλέον η απορρόφηση της υπεριώδους ακτινοβολίας αποτελεί μια φυσική διεργασία παραγωγής θερμότητας στη στρατόσφαιρα, οδηγώντας στην αύξηση της θερμοκρασίας της με το ύψος. Οι στρατοσφαιρικές θερμοκρασίες επηρεάζουν την ισορροπία των αντιδράσεων παραγωγής/καταστροφής του όζοντος αλλά και των κινήσεων των αερίων μαζών που ανακατανέμουν το όζον σε όλο το εύρος της στρατόσφαιρας (Ρεμουντάκη 2004, Ζιώμας 2007, Lagzi 2013, Χαλδούπης 2015, Salawitch et al. 2019).

### **3.2 ΧΩΡΟΧΡΟΝΙΚΗ ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ ΣΤΗ ΣΤΡΑΤΟΣΦΑΙΡΑ**

Όπως προαναφέραμε το 90% του όζοντος στη ατμόσφαιρα βρίσκεται μέσα στη στιβάδα του όζοντος στη στρατόσφαιρα. Στη εικόνα 3.1 φαίνεται η κατακόρυφη κατανομή του στη ατμόσφαιρα, με τη συγκέντρωση στα διάφορα υψόμετρα να εκφράζεται σε μονάδες πίεσης. Σε κάθε γεωγραφική θέση της επιφάνειας της γης το συνολικό όζον που υπάρχει πάνω από αυτήν, σε όλο το ύψος της ατμόσφαιρας, χαρακτηρίζεται ως "ολική στήλη όζοντος" (Total Ozone Column-TOC). Οι δε συγκεντρώσεις του όζοντος εκφράζονται συνήθως σε μονάδες Dobson (Dobson Units-DU). Οι τυπικές συγκεντρώσεις ολική στήλης όζοντος που παρατηρούνται ανά τον κόσμο κυμαίνονται μεταξύ 200 έως 500 μονάδων Dobson (DU). Οι 300 DU, που είναι περίπου η μέση τιμή συγκέντρωσης του ανά την υφήλιο, αντιστοιχούν σε στιβάδα καθαρού όζοντος πάχους 3 μόλις χιλιοστών στην επιφάνεια της γης, αν το σύνολο των μορίων του μεταφερθούν εκεί και υπό τις επικρατούσες συνθήκες. Η συγκέντρωση του όζοντος στην περιοχή της στιβάδας παρουσιάζει ένα μέγιστο στα 25 χιλιόμετρα, της τάξης των 8-10 ppm περίπου (Ρεμουντάκη 2004, Lagzi 2013).

Η κατανομή του όζοντος είναι πολύ ισχυρά εξαρτημένη από το γεωγραφικό πλάτος. Οι μεγαλύτερες τιμές μετρώνται στα μεσαία και μεγάλα γεωγραφικά πλάτη σχεδόν καθ' όλη τη διάρκεια του έτους, σαν αποτέλεσμα της αργής μεγάλης κλίμακας κυκλοφορίας του αέρα στη στρατόσφαιρα, που ονομάζεται κυκλοφορία Brewer–Dobson (Brewer–Dobson circulation -BDC). Η κυκλοφορία BDC μεταφέρει όζον από τους τροπικούς, όπου η παραγωγή του είναι μέγιστη, λόγω της μεγάλης έντασης της υπεριώδους ηλιακής ακτινοβολίας, προς τους πόλους. Το όζον κατ' αυτόν τον τρόπο συσσωρεύεται στα μεσαία και μεγάλα γεωγραφικά πλάτη ενώ οι τιμές του στους τροπικούς είναι σε γενικές γραμμές οι μικρότερες όλες τις εποχές. Μόνη εξάιρεση αποτελεί τα τελευταία 40 χρόνια η συγκέντρωση του όζοντος στην Ανταρκτική, κατά τη

διάρκεια της άνοιξης, όπου λαμβάνει χώρα το φαινόμενο μείωσης του στρατοσφαιρικού όζοντος που χαρακτηρίζεται ως "τρύπα του όζοντος" (Wardle 1997, Rowland 2006, Salawitch et al. 2019).



**Εικόνα 3.1**

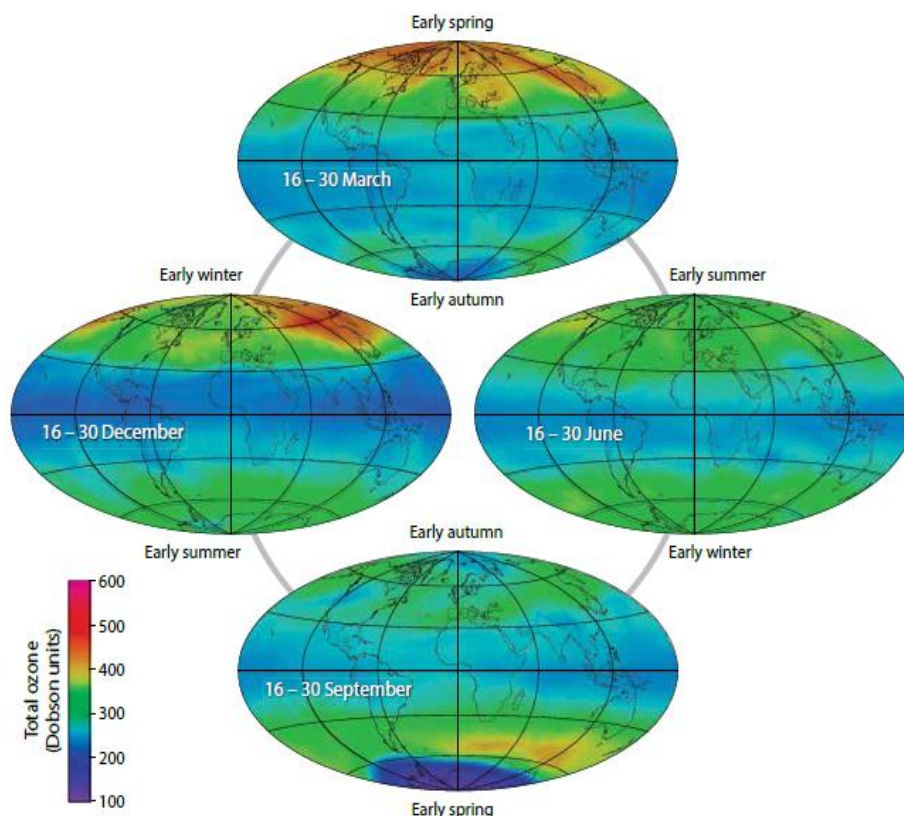
**Κατακόρυφο προφίλ του όζοντος στην ατμόσφαιρα**

Το όζον απαντάται τόσο στη τροπόσφαιρα όσο και στην στρατόσφαιρα. Στο σχήμα παρουσιάζεται η μεταβολή του προφίλ του όζοντος με το υψόμετρο στους τροπικούς. Το περισσότερο όζον εντοπίζεται στην περιοχή της λεγόμενης "στιβάδας του όζοντος" (Salawitch et al. 2019)

Το όζον παρουσιάζει και εποχιακή διακύμανση όπως φαίνεται στην εικόνα 3.2, όπου εμφανίζονται οι μέσες τιμές δύο εβδομάδων από μετρήσεις δορυφόρου. Ο Μάρτιος και ο Σεπτέμβριος αποτελούν τη αρχή της άνοιξης για το βόρειο και το νότιο ημισφαίριο αντίστοιχα, ενώ ο Δεκέμβριος και ο Ιούνιος τις αρχές χειμώνα ομοίως. Κατά τη διάρκεια της άνοιξης το συνολικό όζον παρουσιάζει μια μεγιστοποίηση σε γεωγραφικά πλάτη μεγαλύτερα των 45° και προς τους πόλους στο βόρειο ημισφαίριο, και μεταξύ 45° και 65° στο νότιο. Αυτές οι ψηλές τιμές της άνοιξης είναι αποτέλεσμα της μεταφοράς όζοντος από την πηγή παραγωγής του, τους τροπικούς, και προς τα μεγαλύτερα γεωγραφικά πλάτη κατά τη διάρκεια του τέλους του φθινοπώρου και του χειμώνα. Η μεταφορά αυτή περιορίζεται σημαντικά το καλοκαίρι και νωρίς το φθινόπωρο στο νότιο ημισφαίριο.

Αυτή η εποχική κύμανση παρατηρείται και στο βόρειο ημισφαίριο με αύξηση των συγκεντρώσεων του όζοντος στην Αρκτική κατά τη διάρκεια του χειμώνα και την εμφάνιση μιας μέγιστης τιμής την άνοιξη, ενώ το καλοκαίρι και το φθινόπωρο οι τιμές μειώνονται. Στην Ανταρκτική όμως η εμφάνιση της "τρύπας του όζοντος" έχει ανατρέψει αυτή την φυσική διακύμανση, με αποτέλεσμα να έχουμε μία ελαχιστοποίηση της συγκέντρωσης του όζοντος την αντίστοιχη άνοιξη του νοτίου ημισφαιρίου, λόγω της παρουσίας στην πολική στρατόσφαιρα ουσιών γνωστών ως ODS (Ozone Depleting Substances), οι οποίες προκαλούν μέσω καταλυτικών μηχανισμών, στους οποίους εμπλέκονται ρίζες χλωρίου και βρωμίου, την μετατόπιση της φυσικής ισορροπίας παραγωγής/καταστροφής του όζοντος (Stolarski 2003, Rowland 2006).

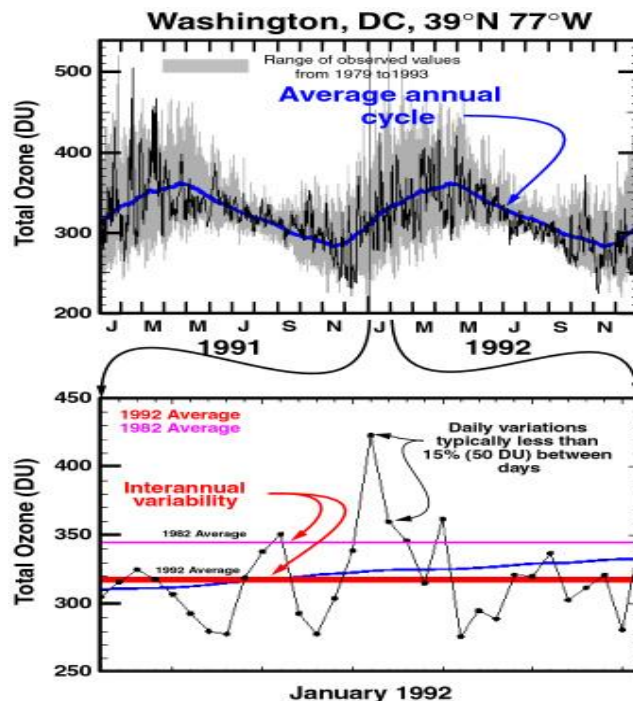
**Εικόνα 3.2**  
**Παγκόσμιος δορυφορικός χάρτης συνολικού όζοντος το 2009**



Στην εικόνα παρουσιάζεται η ολική συγκέντρωση του όζοντος σε όλο τον πλανήτη το έτος 2009 μετρημένη από δορυφόρο και ως μέσος όρος των περιόδων δύο εβδομάδων όπως αναγράφονται στο κάθε σχήμα. Το όζον κυμαίνεται ανάλογα με το γεωγραφικό πλάτος, μήκος και την εποχή. Η διακύμανση στους τροπικούς 20°N-20°S είναι μικρή για όλες τις εποχές, εφόσον δεν παρατηρούνται σημαντικές μεταβολές στην ηλιοφάνεια και την μεταφορά μέσω της ατμόσφαιρας κατά μήκος των περιοχών αυτών. Το συνολικό όζον εκτός των τροπικών παρουσιάζει πολύ πιο έντονη διακύμανση με το χρόνο τόσο σε ωριαία όσο και σε εποχιακή βάση, καθώς ο πλούσιος σε όζον αέρας των τροπικών μεταφέρεται σε μεγαλύτερα γεωγραφικά πλάτη το χειμώνα μέσω της κυκλοφορίας Brewer-Dobson. Οι πολύ χαμηλές τιμές του συνολικού όζοντος στην Ανταρκτική υποδηλώνουν την "τρύπα του όζοντος" και αποτελούν τις χαμηλότερες τιμές που παρατηρούνται σε ολόκληρο τον πλανήτη και για ολόκληρο το έτος (Salawitch et al. 2019).

Το συνολικό όζον σε κάθε περιοχή του πλανήτη διαφοροποιείται σημαντικά ανάλογα με το γεωγραφικό μήκος και πλάτος. Αυτό συμβαίνει γιατί οι άνεμοι μεταφέρουν αέρα από περιοχές της στρατόσφαιρας με ψηλές συγκεντρώσεις όζοντος σε περιοχές με χαμηλές. Έτσι τα τροποσφαιρικά καιρικά συστήματα μπορούν να διαφοροποιήσουν την κατακόρυφη έκταση της στιβάδας του όζοντος σε μια περιοχή και άρα να αλλάξουν την συγκέντρωση της ολικής στήλης. Οι διακυμάνσεις από μέρα σε μέρα, ειδικά στα μεσαία και μεγάλα γεωγραφικά πλάτη, μπορεί να φθάσουν και τις 100 DU (βλέπε εικόνα 3.3). Είναι φανερό ότι αυτές οι αλλαγές αποδίδονται στην δυναμική κατάσταση της ατμόσφαιρας. Επίσης η στρατόσφαιρα επηρεάζεται από θερμοκρασιακές και βαρομετρικές αλλαγές της τροπόσφαιρας, αφού ουσιαστικά επικάθεται στο πάνω

μέρος αυτής της πιο ογκώδους περιοχής της ατμόσφαιρας. Οι διακυμάνσεις στο όζον σχετίζονται, όπως συνάγεται από τα παραπάνω, με ατμοσφαιρικές αλλαγές στα όρια της τροπόπαυσης (Wardle 1997, Newman 2003).



**Εικόνα 3.3**  
Ετήσια και ημερήσια διακύμανση του  
όζοντος σε περιοχή μεσαίου  
γεωγραφικού πλάτους (περίπου 40° N

Στο πάνω διάγραμμα παριστάνεται η ετήσια διακύμανση του συνολικού όζοντος την περίοδο 1992-1993 από μετρήσεις στην περιοχή της Washington DC. Η γκριζα περιοχή δείχνει τη διακύμανση των τιμών την περίοδο 1979 έως 1993 και η μπλε συνεχής γραμμή την μέση τιμή στη διάρκεια του έτους. Στο κάτω διάγραμμα φαίνεται με τη μαύρη γραμμή, για τη ίδια περιοχή, η ημερήσια διακύμανση για τον μήνα Ιανουάριο 1991. Η κόκκινη γραμμή δείχνει το μέσο όρο του έτους 1992 και η ροζ του 1982. (Newman 2003)

Διακυμάνσεις στο όζον προκύπτουν και από αλλαγές στην ισορροπία των αντιδράσεων παραγωγής/καταστροφής του, καθώς ο αέρας μετακινείται από και προς διαφορετικές περιοχές της υφελίου. Αυτή η ισορροπία παρουσιάζει, για παράδειγμα, μεγάλη ευαισθησία στην ποσότητα ηλιακού φωτός που δέχεται μια περιοχή (Salawitch et al. 2019).

Συνοψίζοντας αυτό που μπορούμε να πούμε, από τις μέχρι τώρα γνώσεις μας για την χημεία του όζοντος και την δυναμική της ατμόσφαιρας, είναι ότι η συγκέντρωση του όζοντος σε μία συγκεκριμένη περιοχή της γης διέπεται από μια δυναμική ισορροπία μεταξύ της παραγωγής του και της μεταφοράς του. Οι δύο αυτές διεργασίες αλληλεπιδρούν για να καθορίσουν την ποσότητα του όζοντος στη στρατόσφαιρα και την κατανομή του κατά γεωγραφικό πλάτος, μήκος και ύψος. Η συνεισφορά τους δε στην διακύμανση του όζοντος παρατηρείται σε διαφορετικές χρονικές κλίμακες. Οι φυσικής προέλευσης διακυμάνσεις αφορούν συνήθως (i) βραχυπρόθεσμες ημερήσιες (π.χ δυναμική της ατμόσφαιρας-καιρός), (ii) εποχιακές (κυκλοφορία Dobson-Brewer), (iii) ετήσιες (λόγω τυχαίων καιρικών συνθηκών ή/και περιοδικές όπως η κύμανση ανέμων που χαρακτηρίζεται ως Quasi Biennial Oscillation (QBO) ή η κύμανση ENSO (El Nino Southern Oscillation)). Τέλος υπάρχουν και μακροπρόθεσμες διακυμάνσεις που συμβαίνουν σε βάθος δεκαετιών. Η αιτία μιας μακροπρόθεσμης διακύμανσης μπορεί να



υποδηλώνει μια τάση. Για παράδειγμα, μια μακροπρόθεσμη διακύμανση, στη διεργασία της καταστροφής του όζοντος, μπορεί να οδηγήσει σε μία τάση για τις τιμές του ολικού όζοντος. Επίσης μια τέτοια μακροπρόθεσμη διακύμανση μπορεί να έχει άλλη αιτιολογία, όπως η σταδιακή αύξηση στην ατμόσφαιρα της ποσότητας των ατόμων χλωρίου και βρωμίου τα οποία καταστρέφουν το όζον και προέρχονται από του χλωροφθοράνθρακες (Stolarski 2003).

### **3.3 ΦΥΣΙΚΟΙ ΚΑΙ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ - ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΗΣ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ ΣΤΗ ΣΤΡΑΤΟΦΑΙΡΑ**

Κατά τα μέσα περίπου της δεκαετίας του 1970 οι επιστήμονες διαπίστωσαν ότι κάποια χημικά προϊόντα που παρήγαγε η βιομηχανία για ποικίλες χρήσεις μπορούσαν να οδηγήσουν σε μείωση της στιβάδας του στρατοσφαιρικού όζοντος. Το αποτέλεσμα από αυτή την μείωση θα ήταν η αύξηση της υπεριώδους ακτινοβολίας που φθάνει στη επιφάνεια της γης και η επακόλουθη αύξηση των περιστατικών καρκίνου του δέρματος, καταρράκτη στα μάτια αλλά και βλαβών σε φυτά, καλλιέργειες και του φυτοπλαγκτόν στους ωκεανούς. Σε συνέχεια αυτής της ανακάλυψης ακολούθησε μια εντατικοποίηση των μελετών από ερευνητές σ' όλο τον κόσμο για την καλύτερη κατανόηση της απειλής για τη στιβάδα του όζοντος. Οι μετρήσεις άρχισαν να γίνονται πιο συστηματικές τόσο από εδάφους όσο και από αέρος, αλλά και από όργανα που εγκαταστάθηκαν σε δορυφόρους που βρίσκονται σε τροχιά γύρω από τη γη (Stolarski 1974, Rowland 2006, Solomon 2019).

Η παρακολούθηση από διάφορους σταθμούς μέτρησης έδειξε ότι οι ουσίες που καταστρέφουν το όζον, μέσα από καταλυτικούς μηχανισμούς, τα λεγόμενα ODS παρουσίαζαν μια σταθερά αυξητική τάση στην ατμόσφαιρα. Η αυξητική αυτή τάση συνδέθηκε με την αυξανόμενη παραγωγή των χλωροφθορανθράκων για τη χρήση τους σαν προωθητικά σε σπρέι, σαν ψυκτικά υγρά σε ψυγεία και κλιματιστικά, σε βιομηχανικά καθαριστικά και αφρούς μονωτικών υλικών. Εκείνη την περίοδο του '70 προτάθηκε και ο μηχανισμός καταστροφής του όζοντος από τα CFC με τη συμμετοχή των ενεργών ατόμων χλωρίου και βρωμίου. Εργαστηριακές μετρήσεις, αλλά και μετρήσεις πεδίου επιβεβαίωσαν τους μηχανισμούς αυτούς, και στα πλαίσια αυτά, αναπτύχθηκαν μοντέλα εξομοίωσης για την πρόβλεψη της μείωσης της στιβάδας του όζοντος στο μέλλον. Όμως το πιο αναπάντεχο γεγονός που επιβεβαίωσε τη τάση μείωσης της στιβάδας το όζοντος ήταν η ανακάλυψη της "τρύπας του όζοντος" στην Ανταρκτική. Οι Farman et al. το 1985 επαναξιολογώντας τις τιμές ολικού όζοντος που μετρούσαν οι δορυφόροι στην περιοχή της Ανταρκτικής και συγκρίνοντας με τα αποτελέσματα των

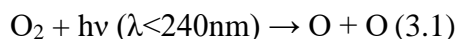
επίγειων μετρήσεων συμπεράναν ότι στη αρχή της άνοιξης του νοτίου ημισφαιρίου παρατηρείται δραματική μείωση στις τιμές του όζοντος στα επίπεδα κάτω των 200 DU, αποδίδοντας μάλιστα το γεγονός στις ρίζες χλωρίου που εμφανίζουν αντίστροφα αυξητική τάση (Farman et al. 1985, Ρεμουντάκη 2004, Rowland 2006, Salawitch et al. 2019).

### 3.3.1 ΦΥΣΙΚΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΗΣ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ (ΚΥΚΛΟΣ CHAPMAN)

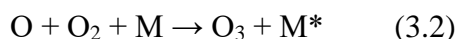
Η παρουσία το όζοντος στη στρατόσφαιρα διαπιστώθηκε ήδη τη δεκαετία του 20 από φασματικές μετρήσεις, ο δε φυσικός μηχανισμός παραγωγής και καταστροφής του, που σε δυναμική ισορροπία οδηγεί στο σχηματισμό της αντίστοιχης στιβάδας, περιγράφηκε για πρώτη φορά από τον βρετανό επιστήμονα S. Chapman το 1930 παίρνοντας, για αυτό το λόγο, το όνομα του (Newman 2003, Ζιώμας 2006, Χαλδούπης 2015).

Το όζον όπως έχουμε ήδη αναφέρει υπάρχει σε όλο το εύρος της γήινης ατμόσφαιρας, όμως η μεγαλύτερη ποσότητα του βρίσκεται στη στρατόσφαιρα στην περιοχή της στιβάδας του όζοντος, το ύψος της οποίας ποικίλει με το γεωγραφικό πλάτος (πιο ψηλά στον ισημερινό από τους πόλους), αλλά το μέγιστο της συγκέντρωσης της μπορεί να τοποθετηθεί σε ένα μέσο ύψος 20-25 χιλιομέτρων και με εύρος συγκέντρωσης από 4 μέχρι 9 ppm (από τα 15 έως τα 60 χιλιόμετρα). (Lagzi 2013)

Το όζον παράγεται και καταστρέφεται συνεχώς μέσω ενός φυσικού κύκλου. Η παραγωγή του εξαρτάται από την φωτόλυση του μοριακού οξυγόνου που συμβαίνει πάνω από τα 15 χιλιόμετρα ύψος. Η φωτόλυση του οξυγόνου προς δύο άτομα οξυγόνου απαιτεί φωτόνια με μήκη κύματος μικρότερα των 240 nm, εφόσον η ενέργεια δεσμού του μοριακού οξυγόνου, που είναι 498 kJ/mol αντιστοιχεί σε αυτή την ενέργεια, και γίνεται σύμφωνα με την αντίδραση:



Το παραγόμενο ατομικό οξυγόνο είναι πολύ δραστικό, και στη συνέχεια αντιδρά με το μοριακό οξυγόνο παρουσία αδρανούς τρίτου σώματος (συνήθως μορίων αζώτου λόγω αφθονίας ή μορίων οξυγόνου) με αποτέλεσμα το σχηματισμό του όζοντος σύμφωνα με την αντίδραση:



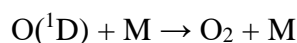
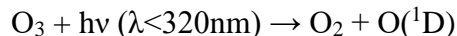
Η ενέργεια που παράγεται κατά την εξώθερμη αντίδραση (3.2) ουσιαστικά αποσύρεται μέσω του σώματος M, το οποίο δρα καταλυτικά. Χωρίς την αντίδραση αυτή, με τη συμμετοχή του M, το O<sub>3</sub> που σχηματίζεται είναι πολύ ασταθές και ξαναδιασπάται άμεσα.



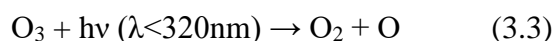
Η αντίδραση (3.2) οδηγεί στην παραγωγή όζοντος στα μικρότερα ύψη, όπου η ατμοσφαιρική πυκνότητα είναι αυξημένη και η πιθανότητα τριπλής σύγκρουσης που περιγράφει η εξίσωση 3.2 είναι μεγαλύτερη. Η αντίδραση αυτή είναι ουσιαστικά υπεύθυνη για την μετατροπή της υπεριώδους ηλιακής ακτινοβολίας σε θερμική ενέργεια που οδηγεί στην αύξηση της θερμοκρασίας της στρατόσφαιρα με την αύξηση του ύψους, αντίθετα δηλαδή με την θερμοκρασιακή κλίση στην τροπόσφαιρα (Wallace&Hobbes 2006, Lagzi 2013, Χαλδούπης 2015).

Το παραγόμενο όζον δεν παραμένει για πολύ ελεύθερο στη ατμόσφαιρα, λόγω της δραστηριότητάς του, μπορεί δε να καταστραφεί με δύο διαφορετικούς τρόπους:

I) Το  $O_3$  απορροφά ηλιακή ακτινοβολία σε μήκος κύματος μεγαλύτερο από την περίπτωση της αντίδρασης 3.1, άρα χαμηλότερης ενέργειας, κι αυτό γιατί οι δεσμοί στο  $O_3$  είναι ασθενέστεροι από του  $O_2$ , με ενέργεια δεσμού της τάξης των 364kJ/mol, και φωτολύεται προς  $O_2$  και  $O$ . Το ατομικό οξυγόνο που παράγεται με αυτό τον τρόπο βρίσκεται στη πρώτη διεγερμένη ηλεκτρονιακή κατάσταση  $O(^1D)$  και είναι διαφορετικό του ατομικού οξυγόνου της θεμελιώδους ηλεκτρονιακής κατάστασης  $O(^3P)$ , όσον αφορά τη χημική συμπεριφορά, για παράδειγμα δεν αντιδρά με το μοριακό οξυγόνο για την παραγωγή όζοντος. Αυτό άμεσα σταθεροποιείται προς  $O(^3P)$  συγκρουόμενο με ένα μόριο  $N_2$  ή  $O_2$ . Οι επιμέρους αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:



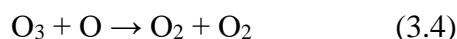
με συνολικό αποτέλεσμα:



Η τελευταία αυτή αντίδραση είναι υπεύθυνη για την απαλλαγή της ηλιακής ακτινοβολίας από τις βλαπτικές για τη βιόσφαιρα UVB και UVC, με μήκη κύματος μικρότερα των 320nm (Wallace&Hobbes 2006, Lagzi 2013, Χαλδούπης 2015).

Οι αντιδράσεις 3.2 και 3.3 είναι πάρα πολύ γρήγορες. Αυτός ο κύκλος διάσπασης και ανασχηματισμού του όζοντος συμβαίνει συνεχώς, μέσα σε λιγότερο από 100sec σε όλο το εύρος της στρατόσφαιρας.

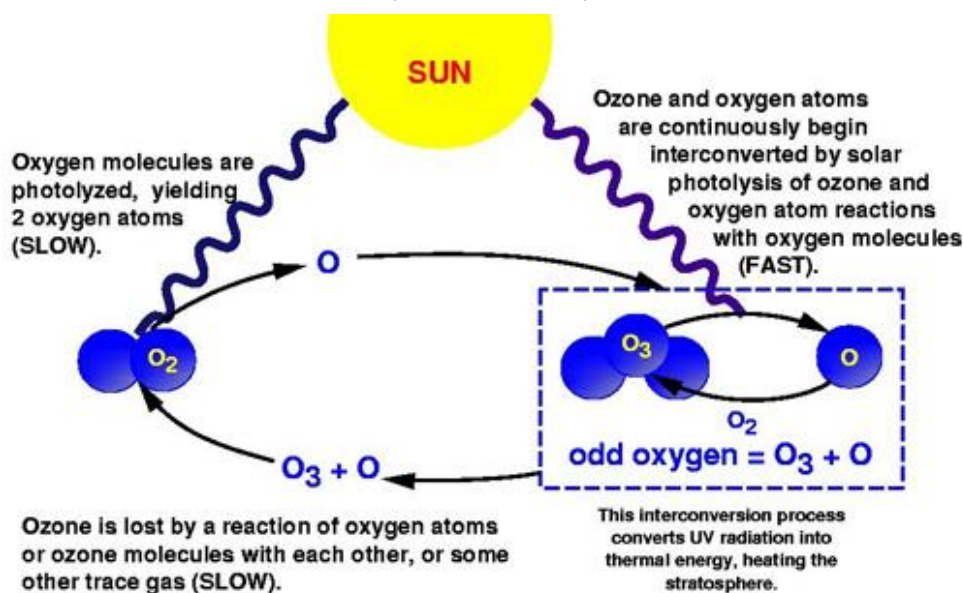
(II) Το όζον μπορεί επίσης να καταστραφεί αντιδρώντας με άτομα οξυγόνου με αναγέννηση δύο μορίων οξυγόνου σύμφωνα με την αντίδραση:



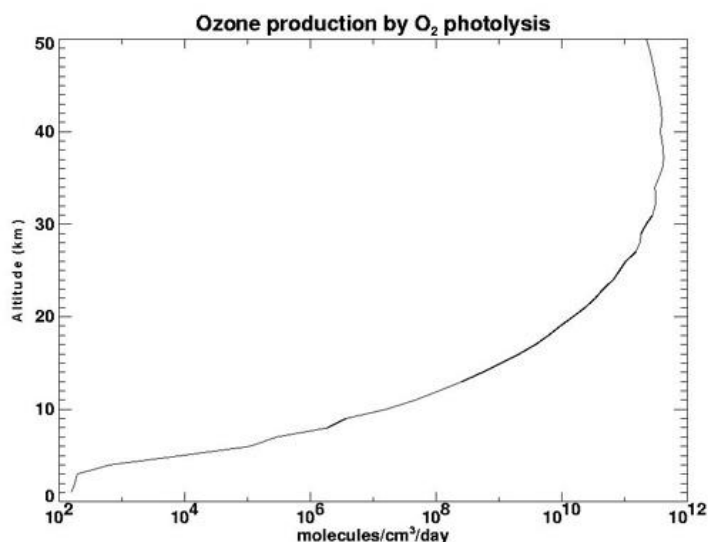
Οι παραπάνω αντιδράσεις αποτελούν τον μηχανισμό Chapman και είναι αυτές που αιτιολογούν την μέση κατανομή του όζοντος στην ατμόσφαιρα συναρτήσει του ύψους, με την ακριβή φωτοχημεία του.

**Εικόνα 3.4**

Σχηματική παράσταση του κύκλου ζωής του όζοντος κατά τον μηχανισμό Chapman (Newman 2003)



Σύμφωνα με το μηχανισμό Chapman το όζον αναμένεται να έχει μεγαλύτερη συγκέντρωση (i) σε μικρότερα ύψη αφού η πιθανότητα τριπλής σύγκρουσης βάσει της αντίδρασης 3.2 μειώνεται με το ύψος, λόγω αραίωσης της συγκέντρωσης των συστατικών της ατμόσφαιρας και (ii) σε μεγαλύτερα ύψη γιατί η συγκέντρωση του ατομικού οξυγόνου αυξάνεται με το ύψος, αφού η ένταση της ακτινοβολίας UVC που προκαλεί την διάσπαση του O<sub>2</sub> μειώνεται μειούμενου του ύψους επειδή μεγάλο μέρος της έχει ήδη αναλωθεί σε ψηλότερα στρώματα της ατμόσφαιρας. Οι δύο αυτές αντίθετες συνθήκες σε συνδυασμό με τις αντιδράσεις καταστροφής του όζοντος οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η μέγιστη συγκέντρωση του, υπό συνθήκες ισορροπίας των αντιδράσεων παραγωγής - καταστροφής είναι σε κάποιο ενδιάμεσο ύψος που εντοπίζεται στα 25 με 30 χιλιόμετρα περίπου, για τα μεσαία γεωγραφικά πλάτη (χαρακτηριστικό είναι το σχήμα 3.1 για την παραγωγή όζοντος με φωτόλυση του O<sub>2</sub> εκφρασμένη με αριθμό μορίων ανά κυβικό εκατοστό και ανά ημέρα). Το περισσότερο όζον σχηματίζεται στο ανώτερο τμήμα της στρατόσφαιρας στους τροπικούς. Συνολικά κάθε μέρα παράγονται 400 χιλιάδες τόνοι όζοντος, ενώ η συνολική ποσότητα του ανά τον πλανήτη είναι 3 δισεκατομμύρια τόνοι, πράγμα που σημαίνει ότι ο ήλιος παράγει κάθε μέρα το 10% του συνολικού όζοντος της στιβάδας (Jacob 1999, Newman 2003, Lagzi 2013, Χαλδούπης 2015).



**Σχήμα 3.1**  
**Καμπύλη παραγωγής όζοντος**  
**από τη φωτόλυση του O<sub>2</sub>.**

Στο σχήμα παρουσιάζεται η εξάρτηση της συγκέντρωσης του παραγόμενου όζοντος από το ύψος (Newman 2003)

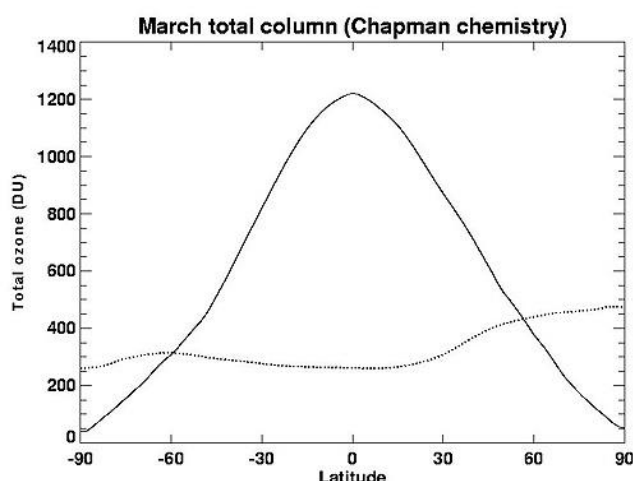
Επειδή τα μόρια του όζοντος και τα άτομα οξυγόνου αλληλομετατρέπονται κυκλικά το ένα στο άλλο μέσω του μορίου του O<sub>2</sub>, στην ατμοσφαιρική χημεία χαρακτηρίζονται ως "ζεύγος" γνωστό ως μονό οξυγόνο (odd oxygen) (όπως φαίνεται στην δεξιά πλευρά της εικόνας 3.4 στο περιγεγραμμένο παραλληλόγραμμο). Η πηγή μονού οξυγόνου (που συμβολίζεται ως O<sub>x</sub>) είναι η φωτόλυση των μορίων του οξυγόνου που είναι μια σχετικά αργή διεργασία με χρονική κλίμακα μερικών εβδομάδων στα 30 χιλιόμετρα πάνω από τον ισημερινό. Η απώλεια/καταστροφή του μονού οξυγόνου γίνεται μέσω της αντίδρασης του όζοντος με άτομα οξυγόνου μία επίσης αργή διεργασία με συγκρίσιμη χρονική κλίμακα. Ο χρόνος μεταξύ σχηματισμού και καταστροφής του O<sub>x</sub>, που χαρακτηρίζεται και ως χρόνος ζωής, είναι πολύ μεγαλύτερος από τον χρόνο ζωής των O<sub>3</sub> και O μοναδιαία λόγω της ταχύτατης αλληλομετατροπής των. Όλο το όζον σε ένα συγκεκριμένο όγκο αέρα καταστρέφεται και ξαναδημιουργείται πολλές φορές μέσα σε μια και μόνο μέρα εφόσον υπάρχει διαθέσιμο ηλιακό φως. Ο χρόνος ζωής ενός μορίου όζοντος λόγω φωτόλυσης είναι περίπου μία ώρα. Όμως ξανασηματίζεται με τον ίδιο ρυθμό μέσω της αντίδρασης O και O<sub>2</sub>. Έτσι οι συγκεντρώσεις του στο μέσον της στρατόσφαιρας αλλάζουν με πολύ αργούς ρυθμούς για μεγάλες χρονικές κλίμακες από εβδομάδες έως μήνες (Jacob 1999, Newman 2003, Wallace&Hobbes 2006).

Ο μηχανισμός Chapman, ενώ προβλέπει το προφίλ της κατανομής σε ύψος του όζοντος καθώς και το σημείο στο οποίο εμφανίζεται το μέγιστο της συγκέντρωσης του υπερεκτιμά την συγκέντρωση του στους τροπικούς προβλέποντας διπλάσιες τιμές από τις παρατηρούμενες και υποβιβάζει τις τιμές που παρατηρούνται στα μεσαία γεωγραφικά πλάτη. Τα παραπάνω προβλήματα αποδίδονται σε δύο διεργασίες μία φυσική και μία χημική: (i) Οι ψηλότερες τιμές όζοντος στα μεσαία και μεγάλα γεωγραφικά πλάτη και η αντίστοιχη μείωση στους τροπικούς, σε σχέση με τις προβλεπόμενες από τον μηχανισμό

Chapman οφείλεται, εν μέρη, στην κυκλοφορία αέρα από την ανώτερη στρατόσφαιρα στους τροπικούς, όπου κυρίως παράγεται το όζον, προς τους πόλους και καθοδικά στην κατώτερη στρατόσφαιρα των μεσαίων και μεγάλων γεωγραφικών πλατών. Η φυσική αυτή διεργασία ονομάζεται κυκλοφορία Brewer-Dobson. (ii) Σε χημικές διεργασίες αποδίδονται οι πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις του όζοντος, από τις αναμενόμενες βάση του μηχανισμού Chapman, ανά την υψήλιο στις οποίες εμπλέκονται αέρια της ατμόσφαιρας σε ίχνη, τόσο φυσικής όσο και ανθρωπογενούς προέλευσης που περιέχουν χλώριο, βρώμιο, άζωτο και υδρογόνο. Οι αντιδράσεις αυτές στις οποίες συμμετέχουν δραστικές μορφές των ανωτέρω στοιχείων, δημιουργούν επιπλέον μονοπάτια της καταλυτικής καταστροφής των  $O_3$  προς  $O$  που φαίνεται στην εικόνα 3.4. Οι ενώσεις αυτές καταστρέφουν το όζον πιο γρήγορα από τον φυσικό μηχανισμό Chapman και χαρακτηρίζονται ως Ozone Depleting Substances (ODS), οδηγούν δε σε μικρότερες τιμές ολικού όζοντος που βαίνουν μειούμενες αν τα συστατικά αυτά δεν έχουν σταθερές συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα αλλά τείνουν να αυξάνονται (Newman 2003, Wallace&Hobbes 2006, Rowland 2006, Salawitch et al. 2019).

### 3.3.2 ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΟΜΟΓΕΝΟΥΣ ΑΕΡΙΑΣ ΦΑΣΗΣ ΠΟΥ ΚΑΤΑΣΤΡΕΦΟΥΝ ΤΟ ΟΖΟΝ

Η χημεία Chapman δεν μπορεί να αποδώσει σωστά το ισοζύγιο του όζοντος στην ατμόσφαιρα, όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 3.2, όπου με την μαύρη συνεχόμενη γραμμή παριστάνεται η ολική στήλη όζοντος που προβλέπει ο μηχανισμός Chapman για όλα τα γεωγραφικά πλάτη, και με τη διακεκομμένη γραμμή η πραγματικά μετρούμενη από δορυφόρο με όργανο TOMS, για τις συνθήκες που επικρατούν τον μήνα Μάρτιο.

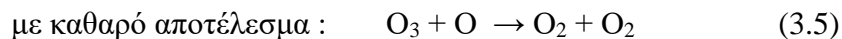
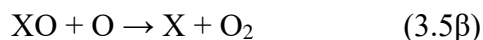
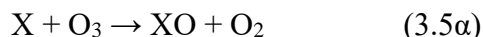


**Σχήμα 3.2**  
Συνολική στήλη όζοντος μετρούμενη  
έναντι προβλεπόμενης (Chapman)

Η μετρούμενη (διακεκομμένη γραμμή) και η προβλεπόμενη τιμή ολικής στήλης όζοντος βάση της χημείας Chapman (συνεχής γραμμή). (Newman 2003)

Πολλοί καταλυτικοί κύκλοι είναι σημαντικοί για τη χημεία του όζοντος στη στρατόσφαιρα οι οποίοι περιλαμβάνουν αντιδράσεις ομογενούς αέριας φάσεως

δραστικών ριζών υδρογόνου (HOx), αζώτου (NOx) και αλογόνων χλωρίου (ClOx) και βρωμίου (BrOx). Οι αντιδράσεις αυτές ποικίλουν αλλά μπορούν να περιγραφούν με τον παρακάτω γενικό τρόπο:



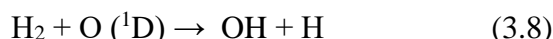
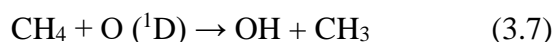
όπου το X = H, OH, NO, Cl, Br δρα σαν καταλύτης.

(Newman 2003, Wallace&Hobbes 2006, Lagzi 2013, Χαλδούπης 2015, Langematz2019),

### 3.3.2.1 ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΗ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ ΑΠΟ ΕΝΩΣΕΙΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΚΑΙ ΑΖΩΤΟΥ

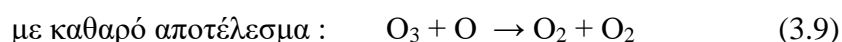
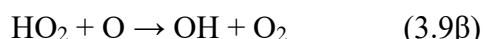
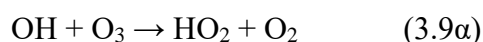
Από τα σε ίχνη χημικά είδη της ατμόσφαιρας που προτάθηκαν, ως υπεύθυνα για την μεγαλύτερη της αναμενόμενης μείωση του όζοντος στη στρατόσφαιρα, ήδη από την δεκαετία του '60 ήταν το άζωτο και το υδρογόνο.

Οι ρίζες OH αποτέλεσαν τον πρώτο υποψήφιο για την καταλυτική καταστροφή του όζοντος στην ανώτερη στρατόσφαιρα μέσω των κύκλων τύπου 3.5 (ουσιαστικά στη μεσόσφαιρα όπου τα διεγερμένα άτομα O είναι άφθονα). Οι ρίζες OH στην περιοχή αυτή της ατμόσφαιρας προκύπτουν από τρεις τουλάχιστον πηγές σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

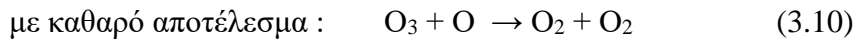
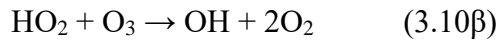
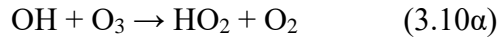


Το νερό και το μεθάνιο ανέρχονται στη στρατόσφαιρα στους τροπικούς. Κατά τη διέλευση μέσα από την ψυχρή τροπόπαυση, το περισσότερο νερό συμπυκνώνεται, κατ' αυτό τον τρόπο δικαιολογείται και η πολύ μικρή περιεκτικότητα της στρατόσφαιρας σε νερό (3-5 ppm). Το μεθάνιο όμως δεν επηρεάζεται από τις χαμηλές θερμοκρασίες και έτσι ανεβαίνει στην ανώτερη στρατόσφαιρα σε συγκεντρώσεις παρόμοιες με αυτές στην ανώτερη τροπόσφαιρα.

Κάτω από τα 40 χιλιόμετρα η ρίζα OH δρα σαν καταλύτης για την καταστροφή των O<sub>x</sub> (O+O<sub>3</sub>) σύμφωνα με τον καταλυτικό κύκλο:

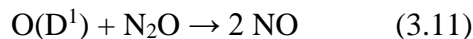


Κάτω από τα 30 χιλιόμετρα όπου η παρουσία του ατομικού οξυγόνου σπανίζει γίνεται πιο σημαντικός ο παρακάτω καταλυτικός κύκλος καταστροφής του όζοντος:

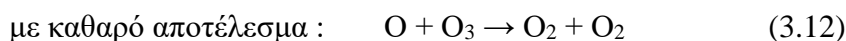
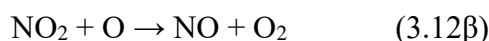
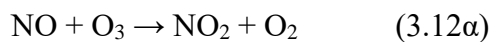


Οι υπολογισμοί των απωλειών σε όζον, βάση των εκτιμώμενων συγκεντρώσεων υδρατμών στη στρατόσφαιρα και των σταθερών των χημικών αντιδράσεων έδειξαν ότι, ναι μεν οι ρίζες OH προκαλούν καταστροφή του όζοντος, αλλά όχι σε επίπεδα που να δικαιολογούν το ισοζύγιο του όζοντος στη στρατόσφαιρα. Παρόλα αυτά, οι μελέτες αυτές οδήγησαν σε μια σημαντική διαπίστωση, ότι ουσίες που βρίσκονται σε ίχνη στην ατμόσφαιρα μπορεί να ενεργοποιήσουν καταλυτικούς κύκλους καταστροφής του όζοντος και ότι αυτό έπρεπε να διερευνηθεί περαιτέρω (Jacob 1999, Wallace&Hobbs 2006, Lagzi 2013, Langematz 2019).

Το επόμενο στοιχείο που απασχόλησε τους ατμοσφαιρικούς χημικούς, ως προς την καταλυτική δράση του προς την καταστροφή του όζοντος, για να αιτιολογηθεί το αρνητικό ισοζύγιο της χημείας Chapman, ήταν το άζωτο με κύρια πηγή το  $\text{N}_2\text{O}$ . Το άζωτο με τη μορφή  $\text{N}_2\text{O}$  εκπέμπεται με φυσικό τρόπο από το έδαφος ως παραπροϊόν της βιολογικής διεργασίας της νιτροποίησης, επίσης κατά την οξείδωση αζωτούχων ενώσεων που περιέχουν διάφορες καύσιμες ύλες. Έχει πολύ μεγάλο χρόνο ζωής στην τροπόσφαιρα, γύρω στα 100 χρόνια, και εντέλει καταλήγει στην στρατόσφαιρα μέσω ατμοσφαιρικών κινήσεων. Εκεί το μεγαλύτερο ποσοστό του (περίπου 90%) φωτολύεται προς αδρανές μοριακό  $\text{N}_2$ , ενώ ένα πολύ μικρότερο αλλά ικανό ποσοστό αντιδρά με άτομα οξυγόνου που βρίσκονται σε διεγερμένη ηλεκτρονιακή κατάσταση προς NO σύμφωνα με την αντίδραση:



Επιπλέον σημαντικά ποσά οξειδίων του αζώτου ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ) εκπέμπονται απευθείας στην κατώτερη τροπόσφαιρα μαζί με τα καυσαέρια από τους κινητήρες των αεροσκαφών. Οι μελέτες έδειξαν ότι κύριος καταλυτικός μηχανισμός καταστροφής του όζοντος στο μέσον της τροπόσφαιρας (ύψος 20-30 χιλιόμετρα) περιλαμβάνει τη δράση αυτού του μορίου μέσω των παρακάτω κυκλικών αντιδράσεων:

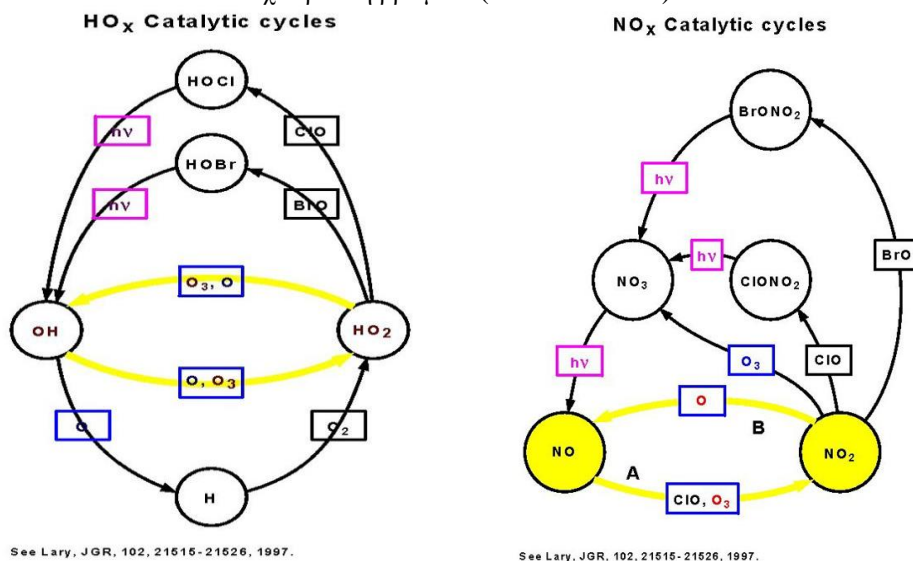


Ο παραπάνω μηχανισμός παρουσιάζει σημαντική εξάρτηση από τη θερμοκρασία, συγκεκριμένα η ταχύτητα της αντίδρασης του NO με το όζον αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας, και άρα ή αύξηση της θερμοκρασίας επιδρά αρνητικά στην συγκέντρωση

του όζοντος στην περιοχή που επικρατεί. Ο μηχανισμός αυτός εξήγησε ικανοποιητικά το ισοζύγιο του όζοντος στο μέσον της στρατόσφαιρας κατά τις αρχές της δεκαετίας του 70 μέσα από τις μελέτες του Crutzen. Τα οξείδια του αζώτου απομακρύνονται εντέλει από την στρατόσφαιρα μέσω καθοδικών αερίων ρευμάτων προς κατώτερα στρώματα και στη συνέχεια μέσω ατμοσφαιρικών κατακρημνίσεων (Crutzen 1970, Crutzen 1979, Newman 2003, Wallace&Hobbs 2006, Ζιώμας 2006, Ravishankara et al 2009, Langematz 2019).

### Εικόνα 3.5

Καταλυτικοί κύκλοι OH/HO<sub>2</sub> και NO/NO<sub>2</sub> και η αλληλεπίδραση τους με τους αντίστοιχους των ριζών χλωρίου ή βρωμίου (Newman 2003)



See Lary, JGR, 102, 21515-21526, 1997.

See Lary, JGR, 102, 21515-21526, 1997.

Οι καταλυτικοί χημικοί μηχανισμοί που καταστρέφουν το όζον, τους οποίους παρουσιάζουμε εδώ αλλά και πολλοί άλλοι πιθανοί στους οποίους δεν θα αναφερθούμε, δεν είναι προσθετικοί, γιατί όπως θα δούμε και παρακάτω, τα είδη ενός καταλυτικού κύκλου εμπλέκονται και μπορούν να αντιδρούν με τα είδη ενός άλλου. Στην εικόνα 3.5 παρουσιάζονται χαρακτηριστικά οι καταλυτικοί κύκλοι των OH/O<sub>2</sub>H (δεξιά) και NO/NO<sub>2</sub> (αριστερά) και πώς αυτοί εμπλέκονται και αλληλεπιδρούν με κύκλους των ριζών χλωρίου και βρωμίου που θα σχολιάζουμε στην επόμενη παράγραφο.

Επίσης υπάρχουν πολλές τριμοριακές αντιδράσεις που μεταφέρουν το άζωτο από τις δραστικές μορφές NO και NO<sub>2</sub> σε λιγότερο δραστικές μορφές όπως φαίνεται παρακάτω:



Τα μόρια στην δεξιά πλευρά των χημικών εξισώσεων είναι γνωστά σαν αποθηκευτικά μόρια ή μόρια αποθήκες (reservoir) και είναι λιγότερο δραστικά από τα λεγόμενα μονά είδη O<sub>x</sub>. Κάθε ένα από τα μόρια αυτά μπορούν να απελευθερώσουν εκ νέου NO<sub>x</sub> μέσω

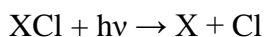
φωτόλυσης, με διαφορετικό όμως ρυθμό το καθ' ένα, που χαρακτηρίζει και το χρόνο ζωής τους στη στρατόσφαιρα. Γενικά το νιτρικό οξύ έχει το μεγαλύτερο χρόνο ζωής ενώ το N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> τον μικρότερο. Ο δε ρυθμός φωτόλυσης των ειδών αυτών εξαρτάται από την ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας, το γεωγραφικό πλάτος, μήκος και την εποχή (Newman 2003, Langematz 2019).

### 3.3.2.2 ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΗ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ ΑΠΟ ΤΑ ODS ΠΟΥ ΑΠΕΛΕΥΘΕΡΩΝΟΥΝ ΡΙΖΕΣ ΧΛΩΡΙΟΥ ΚΑΙ ΒΡΩΜΙΟΥ

Οι ενώσεις χλωρίου παίζουν επίσης πολύ σημαντικό ρόλο στην χημεία της στρατόσφαιρας μέσω καταλυτικών μηχανισμών. Οι κυριότερες ενώσεις που περιέχουν χλώριο και βρίσκονται στην επιφάνεια της γης (Cl, HCl, NaCl) εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα από τους ωκεανούς (αερολύματα) και κατά τη συνεχή ηφαιστειακή δραστηριότητα αλλά δεν καταφέρνουν να φθάσουν στη στρατόσφαιρα επειδή είναι υδατοδιαλυτές και ως εκ τούτου έχουν πολύ μικρό χρόνο ζωής. Αυτές οι ενώσεις ενσωματώνονται στους υδρατμούς και απομακρύνονται από τη κατώτερη ατμόσφαιρα μέσω των φυσικών κατακρημνίσεων.

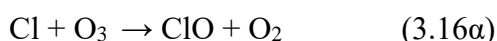
Η μόνη φυσική πηγή χλωρίου στη στρατόσφαιρα είναι το χλωρομεθάνιο (CH<sub>3</sub>Cl) το οποίο παράγεται στην επιφάνεια των ωκεανών, λόγω αλληλεπίδρασης του ιόντων χλωρίου του θαλασσινού νερού με την φυτική βιομάζα σε διαδικασία αποσύνθεσης. Το χλωρομεθάνιο εκπέμπεται από το σημείο που παράγεται και λόγω των κατάλληλων ιδιοτήτων του που είναι η δυσδιαλυτότητα, η μεγάλη πτητικότητα και η χημική του αδράνεια μπορεί με πάρα πολύ αργούς ρυθμούς, λόγω της θερμοκρασιακής αναστροφής που δεν ευνοεί την ανάμειξη τροποσφαιρικού και στρατοσφαιρικού αέρα, να φθάσει στην στρατόσφαιρα. Το μεθυλοχλωρίδιο ωστόσο παράγει μόλις το 20% του στρατοσφαιρικού χλωρίου (Ρεμουντάκη 2004, Lagzi 2013).

Στις αρχές τις δεκαετίας του 70 οι Rowland και Molina διαπίστωσαν ότι οι χλωροφθοράνθρακες (XCl) είναι οι κύριες ανθρωπογενείς πηγές ενεργών ριζών χλωρίου στη στρατόσφαιρα λόγω της φωτοδιάσπασης τους από την UVC ακτινοβολία,

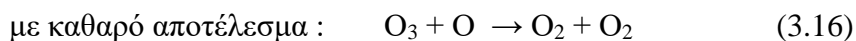
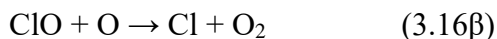


οι οποίες στη συνέχεια, μέσω διαφόρων καταλυτικών κύκλων, προκαλούν σημαντική καταστροφή του όζοντος.

Οι Rowland και Molina πρότειναν τον παρακάτω καταλυτικό μηχανισμό καταστροφής του όζοντος στη στρατόσφαιρα από ρίζες χλωρίου που προκύπτουν από τη φωτόλυση των CFC:

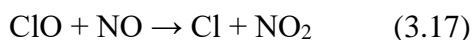




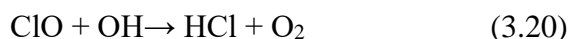
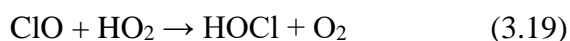


Κατά τον μηχανισμό αυτό η αντίδραση 3.16β, στις θερμοκρασίες που επικρατούν στη στρατόσφαιρα, είναι έξι φορές γρηγορότερη από την αντίδραση 3.12β, καθιστώντας τον μηχανισμό αυτό πολύ πιο αποτελεσματικό ανά μονάδα χρόνου από τον αντίστοιχο NO/NO<sub>2</sub> στην καταστροφή του όζοντος (Rowland&Molina 1974).

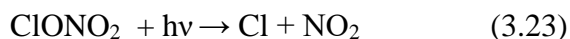
Η καταστροφή του όζοντος από ρίζες χλωρίου λαμβάνει χώρα κυρίως στα 30 χιλιόμετρα πάνω από την επιφάνεια της γης. Στο χαμηλότερο τμήμα της στρατόσφαιρας η δράση των ριζών χλωρίου είναι πιο ήπια λόγω των ισχυρών χημικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ αυτών με άλλα συστατικά της ατμόσφαιρας. Για παράδειγμα η παρουσία NO μετριάξει την απώλεια όζοντος γιατί αντιδρά με τη ρίζα ClO κατά την αντίδραση:



Το NO<sub>2</sub> που σχηματίζεται από την παραπάνω αντίδραση μπορεί να λάβει μέρος στο σχηματισμό όζοντος εξουδετερώνοντας εν μέρει τους μηχανισμούς καταστροφής του. Επιπλέον χημικές αντιδράσεις μεταξύ ClO και NO / OH μπορεί να μετατρέψουν τα καταλυτικά μόρια σε λιγότερο δραστικά μόρια αποθήκες, που δεν αντιδρούν με το όζον, αλλά τερματίζουν τους καταλυτικούς κύκλους καταστροφής του σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



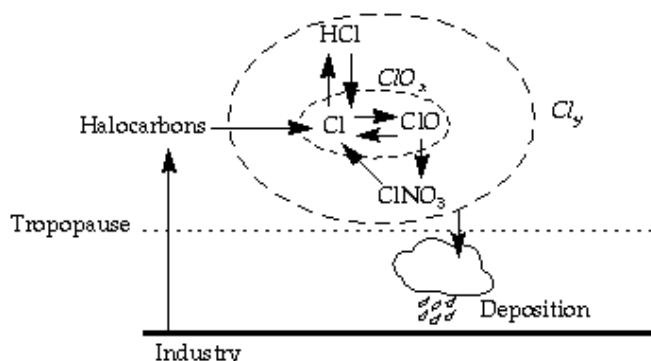
Τα μόρια αυτά μετακινούνται αργά καθοδικά προς τη τροπόσφαιρα και μπορούν να διαλυθούν και να απομακρυνθούν από την ατμόσφαιρα μέσω υγρών κατακρημνίσεων. Ο χρόνος ζωής του HCl είναι μερικές βδομάδες ενώ του ClONO<sub>2</sub> περίπου μία μέρα. Είναι επίσης δυνατόν τα μόρια αυτά να ξαναδώσουν ενεργές ρίζες σύμφωνα με τις αντιδράσεις επανεκκινώντας τους κύκλους καταστροφής του όζοντος:



Οι πηγές και οι διεργασίες απομάκρυνσης αλλά και αλληλομετατροπής των μορίων που περιέχουν χλώριο στη στρατόσφαιρα, όπως περιγράφηκαν αναλυτικά παραπάνω, και ευθύνονται για την καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος δίνονται σχηματικά στην εικόνα 3.6. (Lagzi 2013).

**Εικόνα 3.6**

Οι πηγές και οι διεργασίες απομάκρυνσης ενώσεων χλωρίου ( $\text{Cl}_y$ ) στη στρατόσφαιρα (Jacob 1999)

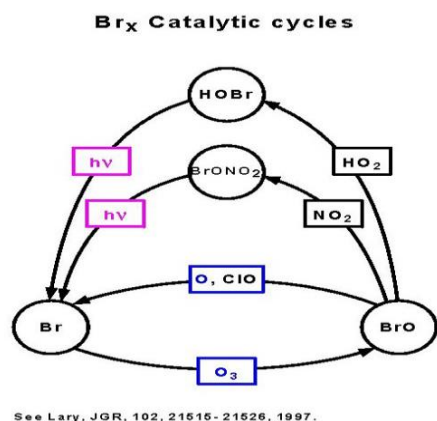


Ο ρυθμός απώλειας όζοντος από τον μηχανισμό των  $\text{ClO}_x$  μπορεί να υπολογισθεί από τις συγκεντρώσεις των CFC και άλλων ενώσεων που περιέχουν χλώριο στη στρατόσφαιρα, το χρόνο παραμονής τους στον στρατοσφαιρικό αέρα, και την αναλογία  $\text{ClO}_x$ /σύνολο χλωριωμένων ενώσεων που μετέχουν στις αντιδράσεις. Οι χλωροφθοράνθρακες τις δεκαετίες 70-80 προστίθεντο στο περιβάλλον σε σταθερά αυξητικές ποσότητες λόγω της πολύ εκτεταμένης χρήσης τους σε βιομηχανικά προϊόντα. Τα επίπεδα δε συγκέντρωσης, που παρουσίαζαν πολύ μεγάλους χρόνους παραμονής στην ατμόσφαιρα (40-150 χρόνια) λόγω της χημικής τους αδράνειας, αναμένονταν να αυξηθούν στην ατμόσφαιρα 10-30 φορές από τις τότε μετρούμενες τιμές. Οι Molina and Rowland προέβλεψαν ότι ο καταλυτικός κύκλος  $\text{ClO}_x$  θα αποτελέσει μια πολλή σοβαρή απειλή για τη στιβάδα του όζοντος. Οι προειδοποιήσεις τους αυτές έμελλε να γίνουν πραγματικότητα στο πολύ κοντινό μέλλον με την ανακάλυψη της τρύπας του όζοντος στην Ανταρκτική που οδήγησε σε στη υπογραφή μια σειρά διεθνών συνθηκών και κατέληξε στην ολική απαγόρευση παραγωγής των CFC. Για την ερευνητική τους δουλειά μοιράστηκαν το Nobel χημείας το 1995 με τον Crutzen που και αυτός προσέφερε σημαντικά στη μελέτη των  $\text{NO}_x$  που εμπλέκονται στην καταστροφή του όζοντος στη στρατόσφαιρα (Jacob 1999).

Το βρώμιο είναι ένα ακόμη μόριο που μετέχει σε μηχανισμούς καταστροφής του όζοντος. Είναι υπεύθυνο για 20-40% των απωλειών όζοντος στην στρατόσφαιρα της Ανταρκτικής. Μια φυσική πηγή βρωμίου κατ' αντιστοιχία του χλωρίου είναι το μεθυλοβρωμίδιο που παράγεται μέσω βιολογικών διεργασιών από το έδαφος και τους ωκεανούς. Το μεθυλοβρωμίδιο απελευθερώνεται και μέσω ανθρωπογενών διεργασιών αφού χρησιμοποιείται σαν απολυμαντικό στη γεωργία και απελευθερώνεται κατά την καύση της βιομάζας και την καύση ορυκτών καυσίμων από τα οχήματα. Οι κύριες

ανθρωπογενείς πηγές βρωμίου είναι τα halon, ενώσεις που χρησιμοποιούνταν στην κατάσβεση πυρκαγιών και η χρήση τους έχει πλέον παυθεί. Το μεθυλοβρωμίδιο απομακρύνεται από την ατμόσφαιρα μέσω αντιδράσεων με το νερό, τη ρίζα OH, τα ιόντα χλωρίου και μέσω φωτόλυσης από την υπεριώδη ακτινοβολία. Έχει σχετικά μεγάλο χρόνο ζωής με αποτέλεσμα να μπορεί να φθάσει στην στρατόσφαιρα μέσω ανοδικών κινήσεων του τροποσφαιρικού αέρα. Τα halons καταστρέφονται μόνο μέσω φωτόλυσης, σε όλο το ύψος της στρατόσφαιρας και σε μήκη κύματος κάτω των 280nm. Έχουν πολύ μεγάλους χρόνους ζωής και μπορούν να διακινηθούν στην στρατόσφαιρα μέσω της κυκλοφορίας Brewer-Dobson (Jacob 1999, Newman 2003, Ρεμουντάκη 2004) .

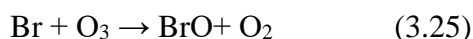
Οι δραστικές μορφές του βρωμίου είναι το ατομικό βρώμιο (Br) και το μονοξείδιο του βρωμίου (BrO). Μη δραστικές μορφές είναι το HOBr και το BrONO<sub>2</sub> που αντίθετα από τις αντίστοιχες μορφές των χλωριούχων ενώσεων έχουν πολύ μικρό χρόνο ζωής, διότι φωτολύονται πολύ εύκολα, και άρα το βρώμιο στη στρατόσφαιρα βρίσκεται κυρίως στις δραστικές μορφές Br και BrO.



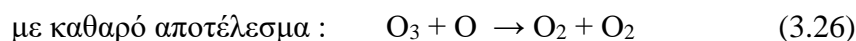
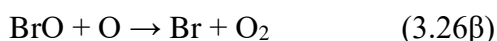
**Εικόνα 3.7**

Καταλυτικοί κύκλοι δραστικών ενώσεων βρωμίου στη στρατόσφαιρα (Newman 2003)

Οι χημικές διεργασίες στις οποίες συμμετέχει το βρώμιο φαίνονται στην εικόνα 3.7. Μια τέτοια αντίδραση είναι η εξής:

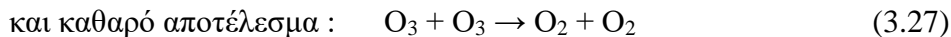
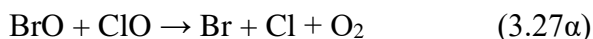


Ο κλασικός κύκλος καταλυτικής καταστροφής του όζοντος από το βρώμιο, κάτ' αντιστοιχία του χλωρίου, είναι ο παρακάτω:



Επίσης το βρώμιο, στις δραστικές του μορφές Br και BrO, εμπλέκεται σε καταλυτικούς κύκλους καταστροφής του όζοντος, με τη συμμετοχή ενώσεων του αζώτου (NO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>3</sub>), του χλωρίου (Cl, ClO, ClOO) και του υδρογόνου (HO<sub>2</sub>, OH), όπου δεν

απαιτείται η παρουσία ατομικού οξυγόνου και οι οποίοι συμβαίνουν στη κατώτερη στρατόσφαιρα με πιο χαρακτηριστικό τον παρακάτω:



Οι κύκλοι αυτοί και η παρουσία του βρώμιου κυρίως σε δραστικές μορφές (Br, BrO) το καθιστούν πιο αποτελεσματικό στην καταστροφή του όζοντος από ότι το χλώριο (Newman 2003, Wallace & Hobbes 2006) .

### 3.3.3 ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΗΣ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ ΣΤΙΣ ΠΟΛΙΚΕΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΤΗΣ ΓΗΣ

Έχουμε ήδη κάνει αναφορά στο πρώτο κεφάλαιο για τις σημαντικές εποχιακές μειώσεις του όζοντος στην κατώτερη στρατόσφαιρα (15-20 χιλιόμετρα) πάνω από τον Νότιο Πόλο, την αρχή της άνοιξης του νοτίου ημισφαιρίου (Σεπτέμβριος/Οκτώβριος) που διαπιστώθηκαν την δεκαετία 80 και 90, με επίπεδα μέσων τιμών ημερήσιων συγκεντρώσεων ολικής στήλης όζοντος ακόμα και κάτω από τα 200 DU αλλά και ως ελάχιστες τιμές 100DU περί τα μέσα της δεκαετίας του 90. Η επιστημονικές μελέτες που ξεκίνησαν μετά από την αρχική παρατήρηση της "τρύπας το όζοντος" στην Ανταρκτική απέδειξαν ότι αυτή η δραστική μείωση ήταν αποτέλεσμα της σημαντικής παρουσίας δραστικών ενώσεων του χλωρίου και του βρώμιου στη μέση και κατώτερη στρατόσφαιρα λόγω ανθρωπογενών εκπομπών. Επειδή όμως στις πολικές περιοχές οι συγκεντρώσεις του ατομικού οξυγόνου είναι πολύ χαμηλές, η αποτελεσματικότητα των καταλυτικών κύκλων αέριας φάσης που περιγράψαμε παραπάνω περιορίζεται και ένα άλλο είδος καταλυτικών μηχανισμών επικρατεί. (Solomon 1999, Rowland 2006)

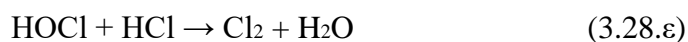
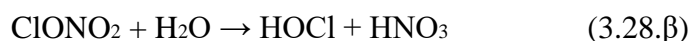
Στην πολική στρατόσφαιρα κυρίαρχες είναι οι ετερογενείς καταλυτικές αντιδράσεις καταστροφής του όζοντος, πάντα σε συνδυασμό και με άλλες δυναμικές διεργασίες της ατμόσφαιρας (κυκλοφορία Brewer-Dobson) αλλά και την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας. Ως ετερογενείς χαρακτηρίζονται εκείνες οι χημικές αντιδράσεις που περιλαμβάνουν την στερεή, υγρή και αέρια φάση ταυτόχρονα. Συνήθως λαμβάνουν χώρα πάνω σε συμπυκνωμένα σωματίδια (π.χ νερό ή κρύσταλλοι νερού) και η όλη διαδικασία περιλαμβάνει διεργασίες προσρόφησης, απορρόφησης και αλυσιδωτών χημικών αντιδράσεων, στη συνέχεια, μεταξύ των μορίων.

Κατά τη διάρκεια του πολικού χειμώνα μέσα στην απομονωμένη περιοχή της πολικής δίνης, σε θερμοκρασίες μέχρι και 88°C υπό το μηδέν, στο μεσαίο και κατώτερο

τμήμα της στρατόσφαιρας, σχηματίζονται τα πολικά στρατοσφαιρικά νέφη (polar stratospheric clouds - PSC). Τα νέφη αυτά αποτελούνται από κρυστάλλους υπερψυγμένου διαλύματος νιτρικού οξέος θειικού οξέος και νερού ή συμπυκνωμένου ένυδρου νιτρικού οξέος (PSC τύπου I, σωματίδια μεγέθους 1 μm), στις πιο χαμηλές δε θερμοκρασίες, μέσα στα νέφη, σχηματίζονται και κρύσταλλοι νερού ταυτόχρονα με το ένυδρο νιτρικό οξύ (PSC τύπου II, σωματίδια μεγέθους >10 μm). Τα στερεά σωματίδια των PSC τύπου I καθιζάνουν με μικρή ταχύτητα, περίπου 10 μέτρων/ημέρα, ενώ στα τύπου II, λόγω του μεγαλύτερου μεγέθους, κατακάθονται με μεγάλες ταχύτητες περίπου 1,5 χιλιομέτρου/ημέρα. Το φαινόμενο σχηματισμού της δίνης και των PSC είναι πιο συχνό στο νότιο πόλο απ' ότι στον βόρειο λόγω γεωγραφικών και κλιματολογικών συνθηκών. Πάνω σε αυτά τα νέφη λαμβάνουν χώρα οι ετερογενείς αντιδράσεις που μετατρέπουν τα αδρανή μόρια που περιέχουν χλώριο και βρώμιο σε ενεργές ρίζες οι οποίες στη συνέχεια καταστρέφουν το όζον. Επιπλέον η απονιτροποίηση (απομάκρυνση του νιτρικού οξέος λόγω καθίζησης των σωματιδίων από τα PSC) επιδεινώνει την κατάσταση αφού οι ενεργές ρίζες αζώτου, όπως είδαμε παραπάνω, μπορούν να αδρανοποιήσουν τις δραστικές ρίζες χλωρίου και βρωμίου (ClO και BrO), που υπάρχουν σε μεγάλες συγκεντρώσεις, και να αποτρέψουν την καταλυτική καταστροφή του όζοντος (Solomon 1999, Lagzi 2003, Wallace & Hobbes 2006, Salawitch et al. 2019).

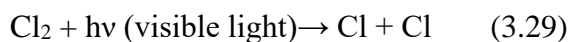
Άλλα στερεά σωματίδια που εμπλέκονται σε ετερογενείς αντιδράσεις και που η παρουσία τους είναι πολύ συνηθισμένη στην ατμόσφαιρα είναι τα θειικά αερολύματα. Αυτά μπορούν επίσης να φθάσουν στους πόλους μέσω της κυκλοφορίας Brewer-Dobson και προκύπτουν από το carbonyl sulfide (COS) και το διοξείδιο του θείου (SO<sub>2</sub>) ή με άμεση εκπομπή από ηφαιστειακές εκρήξεις. Τα αερολύματα αυτά λόγω του μεγέθους των σωματιδίων (0,1 μm) έχουν πολύ μικρή ταχύτητα καθίζησης και προλαβαίνουν να φθάσουν στα μεγάλα γεωγραφικά πλάτη (Newman 2003, Wallace & Hobbes 2006).

Οι σημαντικότερες ετερογενείς αντιδράσεις στις οποίες εμπλέκονται οι ενώσεις του χλωρίου και του αζώτου στη στρατόσφαιρα είναι οι παρακάτω:



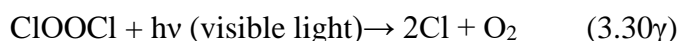
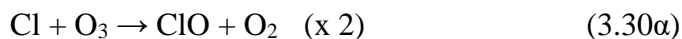
Οι αντιδράσεις αυτές, πλην της 3.28.δ που είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας, επιταχύνονται δραματικά στις χαμηλές θερμοκρασίες. Τα μόρια HCl και ClONO<sub>2</sub> ως μη

δραστικά αποτελούν σημαντικές αποθήκες χλωρίου. Επίσης διαλύονται σε υγρά όπως το νερό και το θειικό οξύ και μπορεί να αντιδράσουν πολύ εύκολα απελευθερώνοντας μοριακό χλώριο και νιτρικό οξύ. Το μοριακό χλώριο παρουσία ορατού φωτός, με τον ερχομό της άνοιξης, φωτολύεται προς άτομα χλωρίου τα οποία μέσω του καταλυτικού κύκλου που περιγράφεται με τις αντιδράσεις 3.16 προκαλούν καταστροφή του όζοντος στην μέση και ανώτερη στρατόσφαιρα.



Το  $\text{HNO}_3$  παραμένει στα PSC και καθιζάνει απομακρυνόμενο από τη στρατόσφαιρα, πράγμα που οδηγεί σε περαιτέρω καταστροφή του όζοντος διότι αν παρέμενε και φωτοδιασπώνταν προς  $\text{NO}_2$ , αυτό το τελευταίο θα μπορούσε να δεσμεύσει τις ενεργές ρίζες  $\text{ClO}$  (που συμμετέχουν στο κύκλο 3.16) και να τερματίσει την καταλυτική καταστροφής του όζοντος (Molina 1987, Solomon 1999, Lagzi 2013).

Στα κατώτερα τμήματα της στρατόσφαιρας στις πολικές περιοχές, ελλείπει υπεριώδους ακτινοβολίας, η παρουσία του ατομικού οξυγόνου είναι σπάνια έτσι ο καταλυτικός μηχανισμός που λαμβάνει χώρα περιλαμβάνει το διμερές  $\text{ClOOCl}$  που σχηματίζεται και συμμετέχει στην καταστροφή του όζοντος σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Συνολική αντίδραση:  $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$

Πολλές επιστημονικές αποστολές αεροσκαφών τη δεκαετία του 80, που πέταξαν πάνω από την Ανταρκτική για την κατανόηση των αιτιών που προκαλούσαν την "τρύπα του όζοντος", διαπίστωσαν την παρουσία πολύ υψηλών συγκεντρώσεων  $\text{ClO}$ . Ο παραπάνω καταλυτικός κύκλος (3.30) συμβαίνει γιατί η φωτόλυση του διμερούς μορίου λαμβάνει χώρα στο δεσμό  $\text{O-Cl}$  και όχι στον  $\text{O-O}$ , όπως αποδείχθηκε εργαστηριακά. Αν και το αναμενόμενο ήταν να φωτολυθεί ο πιο ασθενής δεσμός  $\text{O-O}$  και να αναγεννηθεί το  $\text{ClO}$ , δίνοντας μηδενικό αποτέλεσμα σε αυτόν τον κύκλο αντιδράσεων. Ο ρυθμός δε καταστροφής του όζοντος καθορίζεται από την αντίδραση 3.30β και εξαρτάται από το τετράγωνο της συγκέντρωσης του  $\text{ClO}$  (Jacob 1999).

Ο άλλος σημαντικός καταλυτικός κύκλος καταστροφής του όζοντος που συμβαίνει στην πολική στρατόσφαιρα, λόγω των σημαντικών συγκεντρώσεων της ρίζας  $\text{ClO}$ , και απουσία ατομικού οξυγόνου, είναι αυτός που συμμετέχει και η ενεργή ρίζα  $\text{BrO}$  όπως περιγράφηκε παραπάνω (αντιδράσεις 3.27).

Σύμφωνα με κάποια από τα μοντέλα ο μεν μηχανισμός  $\text{ClO} + \text{ClO}$  είναι υπεύθυνος για το 70% της απώλειας του όζοντος ενώ ο  $\text{BrO} + \text{ClO}$  για το υπόλοιπο (Jacob 1999, Wallace & Hobbes 2006).

Η κατανόηση μας όσον αφορά την μείωση του στρατοσφαιρικού όζοντος έχει επιτευχθεί μέσω του συνδυασμού εργαστηριακών μελετών, υπολογιστικών μοντέλων με τη χρήση υπολογιστών και ατμοσφαιρικών παρατηρήσεων. Η μεγάλη ποικιλία των χημικών αντιδράσεων που συμβαίνουν στη στρατόσφαιρα αποκαλύφθηκε και διερευνήθηκε κυρίως μέσω εργαστηριακών μελετών. Μερικές από αυτές τις αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στην αέρια φάση ενώ άλλες στην επιφάνεια των πολικών στρατοσφαιρικών νεφών. Από το σύνολο των αντιδράσεων που μελετήθηκαν εργαστηριακά και που περιελάμβαναν σαν αντιδρώντα μόρια που περιέχουν χλώριο, βρώμιο, φθόριο και ιώδιο και άλλα συστατικά της ατμόσφαιρας με άνθρακα, υδρογόνο, οξυγόνο και άζωτο, βρέθηκε ότι αυτές στις οποίες εμπλέκονται το χλώριο και το βρώμιο καταστρέφουν άμεσα ή έμμεσα το όζον.

#### **3.3.4 ΧΗΜΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΑΠΟ ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΕΙΣ ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΠΟΥ ΚΑΤΑΣΤΡΕΦΟΥΝ ΤΟ ΟΖΟΝ**

Το πρωταρχικό βήμα στην διεργασία καταστροφής του όζοντος είναι η εκπομπή από την επιφάνεια της γης, λόγω ανθρώπινων δραστηριοτήτων, αερίων που περιέχουν χλώριο και βρώμιο και τα οποία έχουν μεγάλους χρόνους ζωής. Τα αέρια αυτά πηγές αλογόνων λέγονται ODS (Ozone Depleting Substances) και περιλαμβάνουν βιομηχανικά χημικά που απελευθερώνονται στη ατμόσφαιρα από ποικίλες εφαρμογές όπως η ψύξη, κλιματισμός και προωθητικά στη μορφή αφρών. Το πιο σημαντικό παράδειγμα αερίων που περιέχουν χλώριο είναι χλωροφθοράνθρακες (CFC). Αυτά ανακαλύφθηκαν και άρχισαν να χρησιμοποιούνται ήδη από την δεκαετία του 30 σαν ψυκτικά υλικά με την εμπορική ονομασία Freon. Έχουμε ήδη κάνει αναφορά στις πολύ καλές ιδιότητες των CFC (μη τοξικότητα, χημική αδράνεια, συμπιεστότητα) σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές που είχε σαν αποτέλεσμα την εκτεταμένη χρήση τους, ώσπου στην δεκαετία του 80 έφθασε να απελευθερωθούν κοντά στους 1 εκατομμύριο τόνοι στην ατμόσφαιρα. Τα πιο σημαντικά CFC είναι τα CFC-11 ( $\text{CCl}_3\text{F}$ ), CFC-12 ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ), CFC113 ( $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ ) που μαζί με τον τετραχλωράνθρακα και το μεθυλοχλωροφόρμιο αποτελούν ιστορικά τα πιο σημαντικά αέρια ανθρωπογενούς προέλευσης που περιέχουν χλώριο (Ρεμουντάκη 2004, Rowland 2006, Sivasakthivel et al. 2011, Salawitch et al. 2019).

Τα CFC λόγω της πτητικότητάς τους και της αδράνειας τους συσσωρεύονται στην στρατόσφαιρα και επειδή είναι δυσδιάλυτα στο νερό δεν μπορούν να απομακρυνθούν με

φυσικές διεργασίες (π.χ μέσω υδάτινων κατακρημνίσεων). Μπορεί παραμείνουν στην τροπόσφαιρα πολύ μεγάλα χρονικά διαστήματα ανάλογα με τη χημική τους σύσταση και να κατανεμηθούν σε όλη τον πλανήτη μέσω ανέμων και αερίων κινήσεων. Ο χρόνος ζωής στην ατμόσφαιρα των σημαντικότερων ODS ποικίλλει από 1 έως και 100 χρόνια. Αφού φθάσουν στο πάνω μέρος της τροπόσφαιρας μεταφέρονται στη συνέχεια, μέσω ατμοσφαιρικών κινήσεων, και με αργούς ρυθμούς, λόγω της θερμοκρασιακής αναστροφής της στρατόσφαιρας, έως το μέσον αυτής. Εκεί, στα 20 περίπου χιλιόμετρα ύψος, φωτοδιαπώνται από την δράση της UVC ακτινοβολίας (μήκη κύματος από 190-220nm) παράγοντας δραστικές ρίζες χλωρίου που καταστρέφουν το όζον, με εντονότερη δράση στους πόλους λόγω των ετερογενών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα. Τα αέρια αυτά που έχουν μεγάλους χρόνους ζωής μπορούν να κυκλοφορούν μεταξύ τροπόσφαιρας και στρατόσφαιρας πολλές φορές πριν διασπασθούν. Όταν εντέλει ο αέρας της στρατόσφαιρας επιστρέψει στην τροπόσφαιρα μεταφέροντας και τις δραστικές μορφές των μορίων απομακρύνονται μέσω υγρών κατακρημνίσεων στο έδαφος ή τους ωκεανούς (Wallace&Hobbes 2006, Sivasakthivel et al. 2011, Anwar et al .2016, Salawitch et al. 2019).

Άλλα μόρια ανθρωπογενούς προέλευσης, πλην των CFC, που είναι χημικά αδρανή, με μεγάλους χρόνους παραμονής στην ατμόσφαιρα και που μπορούν να δώσουν δραστικές ρίζες χλωρίου αλλά και βρωμίου (εξίσου καταστροφικές και μάλιστα πολλές φορές πιο δραστικές από τα χλώριο), και άρα συμμετέχουν στη καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος είναι ο τετραχλωράνθρακας ( $\text{CCl}_4$ ), το μεθυλοχλωροφόρμιο ( $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ ) και ενώσεις που περιέχουν βρώμιο όπως το μεθυλοβρωμίδιο ( $\text{CH}_3\text{Br}$ ) και τα halons που μπορεί να περιέχουν χλώριο ή και όχι (βρωμοχλωροφθοράνθρακες και βρωμοφθοράνθρακες) ( Ρεμουντάκη 2004, Fahey et al. 2011).

Τα φυσικής προέλευσης αέρια πηγές χλωρίου και βρωμίου που εκπέμπονται από το έδαφος και τους ωκεανούς μέσω βιολογικών διεργασιών, και εμπλέκονται στις διεργασίες καταστροφή του όζοντος είναι το μεθυλοχλωρίδιο ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) και το μεθυλοβρωμίδιο ( $\text{CH}_3\text{Br}$ ). Οι φυσικές αυτές πηγές δραστικών ριζών αλογόνων εκτιμάται ότι συνεισφέρουν περίπου στο 17% του χλωρίου και στο 30% του βρωμίου της στρατόσφαιρας (Sinnhuber et al. 2009, Fahey et al. 2011).

Τα μόρια αερίων, πηγές αλογόνων, με σχετικά μικρό χρόνο ζωής (μικρότερη του ενός έτους) υφίστανται σοβαρές χημικές μετατροπές στην τροπόσφαιρα, με αποτέλεσμα το σχηματισμό δραστικών αερίων που περιέχουν αλογόνα και άλλα συστατικά. Τα αρχικά μόρια των αερίων, που δεν υφίσταται τροποποίηση, μεταφέρονται στη στρατόσφαιρα ως

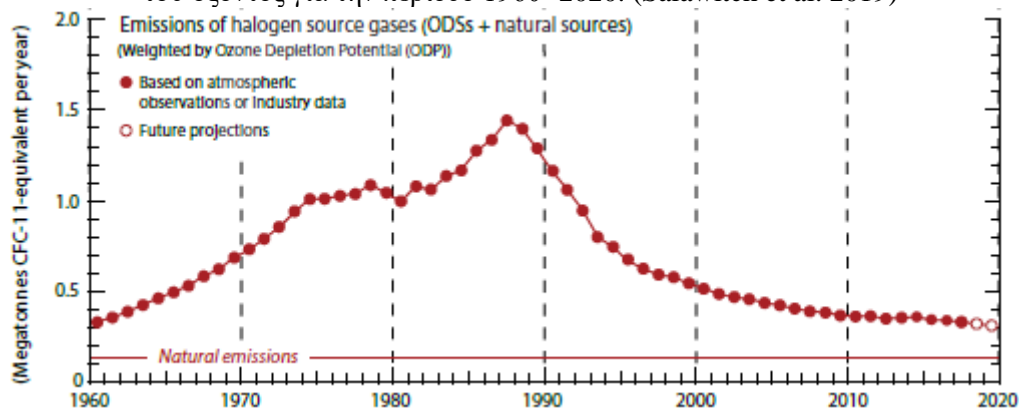


έχουν, τα δε δραστικά αέρια που παράγονται στη τροπόσφαιρα, στο μεγαλύτερο ποσοστό τους, απομακρύνονται μέσω υγρών κατακρημνίσεων. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων αερίων είναι οι υδροχλωροφθοράνθρακες, το μεθυλοβρωμίδιο, το μεθυλοχλωρίδιο και τα αέρια που περιέχουν ιώδιο (Salawitch et al. 2019).

Τα ODS που αποτελούν τις πηγές χλωρίου και βρωμίου για την ατμόσφαιρα και καταστρέφουν το όζον ελέγχονται πλέον όσον αφορά την παγκόσμια παραγωγή τους και τη χρήση τους από το Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ και τις μετέπειτα τροποποιήσεις του. Το μεθυλοχλωρίδιο αποτελεί κατά κύριο λόγο φυσικής προέλευσης αέριο που περιέχει χλώριο και δεν υπάγεται στα ODS.

**Εικόνα 3.8**

Εκπομπές ODS εκφρασμένες σε CFC-11 και σταθμισμένες βάση του δυναμικού καταστροφής του όζοντος για την περίοδο 1960 -2020. (Salawitch et al. 2019)

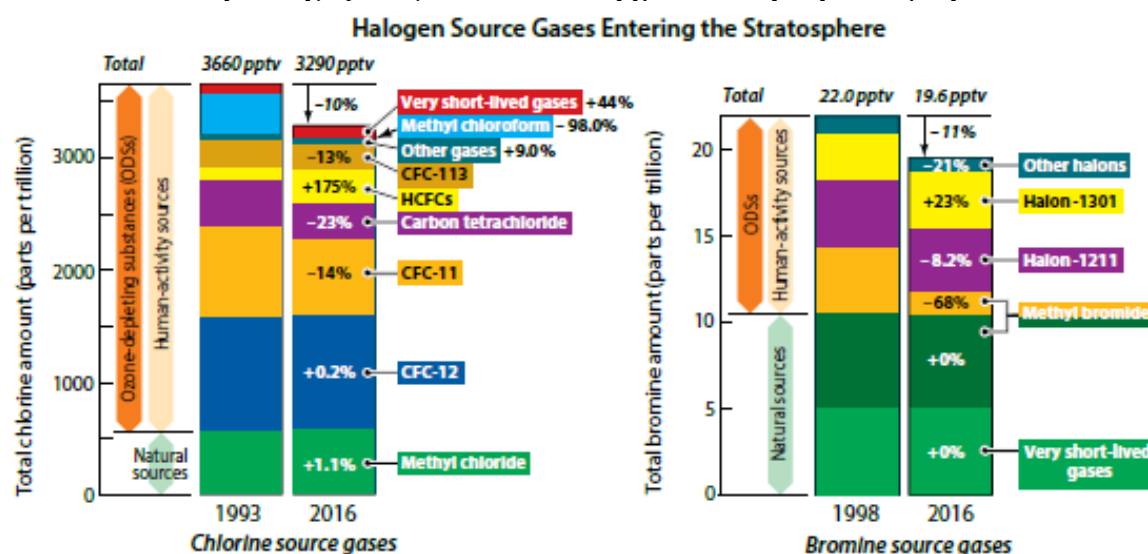


Στην εικόνα 3.8 παρουσιάζεται η μεταβολή των εκπομπών ODSs από το 1960 και μετά, εκπεφρασμένη σε μεγατόνους, αερίων ουσιών πηγών χλωρίου και βρωμίου ανθρωπογενούς προέλευσης που έχουν μετατραπεί σε ισοδύναμη ποσότητα CFC-11, ισοσταθμισμένη με βάση το δυναμικό καταστροφής του όζοντος κάθε ουσίας. Είναι χαρακτηριστικό ότι το μέγιστο εκπομπών εμφανίζεται προς τα τέλη της δεκαετίας του 80 και κατόπιν παρουσιάζεται μια συνεχής πτωτική πορεία, σαν αποτέλεσμα της εφαρμογής του Πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ (Salawitch et al. 2019).

Η συμμετοχή των ODS και όλων των φυσικής προέλευσης αερίων που περιέχουν αλογόνα στην συνολική ποσότητα χλωρίου και βρωμίου που εισέρχονται στην ατμόσφαιρα το έτος 2016 και τα οποία έφθασαν στην μέγιστη συγκέντρωση τους το 1993 και 1998 φαίνονται στην εικόνα 3.9. Η διαφορές στην χρονική στιγμή μεγιστοποίησης των διαφόρων ODS έγκειται στα διαφορετικά χρονοδιαγράμματα κατάργησης τους, όπως καθορίστηκαν από το Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ, τον χρόνο ζωής τους στην ατμόσφαιρα και την χρονική καθυστέρηση μεταξύ παραγωγής και εκπομπής των διαφόρων αυτών των αερίων. Επίσης φαίνεται η συνολική μείωση κατά 10% για το

χλώριο και 11% για το βρώμιο που επιτεύχθηκε με την εφαρμογή του Πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ. Οι ποσότητες των διαφόρων ODS που παρουσιάζονται στην εικόνα 3.8 προκύπτουν από μετρήσεις για το κάθε ένα από αυτά στην τροπόσφαιρα. Αυτό που παρατηρούμε είναι ότι η ποσότητα του συνολικού χλωρίου είναι 150 πιο μεγάλη (3290 pptv κατ' όγκον) από του βρωμίου (19,6 pptv κατ' όγκον) αλλά και τα δύο είναι σημαντικά γιατί το βρώμιο είναι 60 φορές πιο καταστροφικό για το όζον στην ανά άτομο δραστηριότητα.

**Εικόνα 3.9**  
**Αέρια πηγές αλογόνων που εισέρχονται στη στρατόσφαιρα**



Παρουσιάζονται οι αλλαγές στις ποσότητες αερίων τα οποία είναι πηγές αλογόνων που εισέρχονται στην στρατόσφαιρα (η μονάδα pptv μέρη ανά τρισεκατομμύριο χρησιμοποιείται σαν μέτρο της σχετικής ποσότητας ενός συστατικού επί ξηρού αέρα, 1 pptv αντιστοιχεί σε παρουσία ενός μορίου του αερίου σε  $10^{12}$  συνολικά μόρια αέρα) (Salawitch et al. 2019)

Το μεθυλοχλωρίδιο, που αποτελεί την κύρια φυσική πηγή χλωρίου βρίσκεται στα ίδια επίπεδα του 1993 και συνεισφέρει στο χλώριο της στρατόσφαιρας κατά 7% περίπου χωρίς να υπάγεται στα ODS. Για τα δύο πιο άφθονα CFC στην ατμόσφαιρα παρατηρούμε ότι το έτος 2016 οι συγκεντρώσεις των CFC-11 και CFC-12, που μεγιστοποιήθηκαν το 1994 και 2002 αντίστοιχα, είναι κατά 14% και 5% μειωμένες αντίστοιχα σε σχέση με τη προγενέστερη μέγιστη τιμή τους. Οι μεγαλύτερες μειώσεις εκπομπών παρατηρούνται στο μεθυλοχλωροφόρμιο (-23%), τον τετραχλωράνθρακα (-98%) και το CFC-11(-14%) (Salawitch et al. 2019).

Η συγκέντρωση των ουσιών που εισέρχονται στη στρατόσφαιρα και περιέχουν χλώριο κυρίως και σπανιότερα βρώμιο αλλά έχουν πολύ μικρό χρόνο ζωής (Very Short Lived Substances-VSLs) παρουσιάζουν σημαντική αύξηση μετά το 1993 (αύξηση 44% έως το 2016). Τα αέρια αυτά προκύπτουν επίσης από ανθρώπινες κυρίως δραστηριότητες.

Είναι προϊόντα που χρησιμοποιούνται για τη χλωρίωση του νερού, προϊόντα καύσης ορυκτών καυσίμων και βιομάζας και άλλων βιομηχανικών διεργασιών, συνεισφέρουν δε ελάχιστα στην καταστροφή του όζοντος, διότι οι χημικές ενώσεις αυτές είναι είτε πολύ διαλυτές στο νερό είτε πολύ δραστικές και καταστρέφονται πολύ πριν φθάσουν στη στρατόσφαιρα. Το πιο άφθονο τέτοιο VSLS αέριο να είναι το διχλωρομεθάνιο ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Τα VSLS δεν ελέγχονται από το πρωτόκολλο του Μόντρεαλ (Hossaini et al. 2015).

Από τα αέρια που περιέχουν βρώμιο τα halon και το μεθυλοβρωμίδιο έχουν τη μεγαλύτερη συνεισφορά στη φόρτιση της στρατόσφαιρας. Το μεν μεθυλοβρωμίδιο, από ανθρωπογενείς πηγές, έχει μειωθεί κατά 68% από το 1998 έως το 2016, τα δε halon, που λόγω της χρήσης τους ως υλικά πυρόσβεσης εκπέμπονται κατευθείαν στην ατμόσφαιρα, παρουσιάζονται διαφοροποιήσεις. Όσον αφορά τα δύο πιο άφθονα halon, το μεν halon-1211 έχει μειωθεί κατά 8% από το 1998, το δε halon-1301 έχει αυξηθεί κατά 23%, όλα τα υπόλοιπα παρουσιάζουν στο σύνολο τους μείωση της παρουσίας στη στρατόσφαιρα κατά 21%. Το halon-1301 αναμένεται να συνεχίσει να αυξάνεται αργά την επόμενη δεκαετία λόγω των μικρών εκπομπών αλλά και μεγάλου του χρόνου ζωής στη στρατόσφαιρα.. Το 2016 οι φυσικές πηγές βρωμίου συνεισφέρουν στη στρατόσφαιρα περισσότερο βρώμιο από ότι η ανθρωπογενείς πηγές αντίθετα με ότι ισχύει για το χλώριο και μπορούμε να πούμε ότι τα τελευταία χρόνια έχει σχετικά σταθεροποιηθεί (WMO 2018, Salawitch et al. 2019).

Μετά την παύση παραγωγής και χρήσης των CFC αναπτύχθηκαν ως υποκατάστατα αυτών, για τις ίδιες βιομηχανικές χρήσεις οι υδροχλωροφθοράνθρακες (HCFC). Οι υδροχλωροφθοράνθρακες, λόγω του υδρογόνου που περιέχουν, προσβάλλονται σχετικά εύκολα στην τροπόσφαιρα από ρίζες OH και διασπώνται με αποτέλεσμα να μην φθάνουν εύκολα στην στρατόσφαιρα και να παρουσιάζουν πολύ μικρότερους χρόνους ζωής. Έτσι οι HCFC παρουσιάζουν κατά 95% μικρότερη ικανότητα να καταστρέφουν το όζον. Οι υδροχλωροφθοράνθρακες παρουσιάζουν από το έτος 1993 έως το 2016 αύξηση εκπομπών της τάξης του 175%, ακριβώς λόγω της χρήσης τους ως υποκατάστατα των CFC, αναμένεται δε να φθάσουν σε μέγιστες συγκεντρώσεις μεταξύ 2020 και 2030.

Όμως ακόμα και αυτά τα αέρια περιέχουν κάποια ποσότητα του επικίνδυνου για τη στήλη του όζοντος χλωρίου, οπότε η καλύτερη λύση για την προστασία της στιβάδας του όζοντος θα ήταν η αντικατάστασή τους με ενώσεις ελεύθερες χλωρίου. Από τις πλέον κατάλληλες διάδοχες ενώσεις είναι υδροφθοράνθρακες (HFC). Οι ουσίες αυτές έχουν παραπλήσιες ιδιότητες με τα CFC και είναι κατάλληλες για τη χρήση ως ψυκτικά υλικά.

Έχουν μεγάλους χρόνους ζωής στη ατμόσφαιρα, όμως όταν αντιδρούν με ρίζες υδροξυλίου παράγεται υδροφθόριο (HF) το οποίο λόγω της μεγάλης ισχύος του δεσμού H-F δεν μπορεί να υποστεί φωτόλυση (Ρεμουντάκη 2004, Salawitch et al. 2019).

Το ιώδιο, ένα ακόμη αλογόνο, είναι συστατικό αρκετών αερίων που εκπέμπονται με φυσικό τρόπο από τους ωκεανούς αλλά και μερικών που προκύπτουν από ανθρώπινες δραστηριότητες. Αν και το άτομο του ιωδίου μπορεί να συμμετάσχει σε αντιδράσεις καταστροφής του όζοντος, τα αέρια που περιέχουν ιώδιο έχουν όλα πολύ μικρό χρόνο ζωής στην ατμόσφαιρα. Η σημασία των αερίων αυτών για την κατάσταση του στρατοσφαιρικού όζοντος είναι ακόμη σε φάση έρευνας σε εξέλιξη.

### Πίνακας 3.1

Ατμοσφαιρικοί χρόνοι ζωής, παγκόσμιες εκπομπές, δυναμικό καταστροφής του όζοντος και Δυναμικό Υπερθέρμανσης του Πλανήτη (Global Warming Potential - GWP) μερικών αερίων πηγών αλογόνων (ODS) και των υποκατάστατων τους HFC (υδροχλωροφθορανθράκων)

Gas	Atmospheric Lifetime (years)	Global Emissions in 2016 (kt/yr) <sup>a</sup>	Ozone Depletion Potential (ODP) <sup>b</sup>	Global Warming Potential (GWP) <sup>b</sup>
<b>Halogen Source Gases</b>				
<b>Chlorine Gases</b>				
CFC-11 (CCl <sub>3</sub> F)	52	61 – 84	1	5160
Carbon tetrachloride (CCl <sub>4</sub> )	32	23 – 50	0.87	2110
CFC-113 (CCl <sub>2</sub> FCClF <sub>2</sub> )	93	2 – 13	0.81	6080
CFC-12 (CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> )	102	13 – 57	0.73	10300
Methyl chloroform (CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub> )	5.0	0 – 4	0.14	153
HCFC-141b (CH <sub>3</sub> CCl <sub>2</sub> F)	9.4	52 – 68	0.102	800
HCFC-142b (CH <sub>3</sub> CClF <sub>2</sub> )	18	20 – 29	0.057	2070
HCFC-22 (CHF <sub>2</sub> Cl)	12	321 – 424	0.034	1780
Methyl chloride (CH <sub>3</sub> Cl)	0.9	4526 – 6873	0.015	4.3
<b>Bromine Gases</b>				
Halon-1301 (CBrF <sub>3</sub> )	65	1 – 2	15.2	6670
Halon-1211 (CBrClF <sub>2</sub> )	16	1 – 5	6.9	1750
Methyl bromide (CH <sub>3</sub> Br)	0.8	121 – 182	0.57	2
<b>Hydrofluorocarbons (HFCs)</b>				
HFC-23 (CHF <sub>3</sub> )	228	12 – 13	0	12690
HFC-143a (CH <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> )	51	26 – 30	0	5080
HFC-125 (CHF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> )	30	58 – 67	0	3450
HFC-134a (CH <sub>2</sub> FCF <sub>3</sub> )	14	202 – 245	0	1360
HFC-32 (CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> )	5.4	31 – 39	0	705
HFC-152a (CH <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub> )	1.6	45 – 62	0	148
HFO-1234yf (CF <sub>3</sub> CF=CH <sub>2</sub> )	0.03	not available	0	less than 1

a. Συμπεριλαμβάνονται ανθρώπινες δραστηριότητες (παραγωγή και αποθήκες) και φυσικές πηγές, και εκφράζονται σε Kilotonnes=10<sup>6</sup>Kg. Οι εκπομπές εκτιμώνται βάση ατμοσφαιρικών παρατηρήσεων, και το εύρος του αντανάκλα την αβεβαιότητα εκτίμησης των εκπομπών βάση των ατμοσφαιρικών παρατηρήσεων.  
b. Οι τιμές των GWP και ODP υπολογίζονται για ισοδύναμη ποσότητα μάζας για κάθε αέριο. Οι τιμές ανταποκρίνονται στη τρέχουσα επιστημονική γνώση και μπορεί να διαφοροποιούνται από αυτές που χρησιμοποιούνται από το πρωτόκολλο του Μόντρεαλ.

Στον πίνακα 3.1 φαίνονται οι εκτιμήσεις για τις παγκόσμιες εκπομπές διαφόρων αερίων που αποτελούν πηγές αλογόνων. Αυτές οι εκπομπές προκύπτουν λόγω την συνέχιση της παραγωγής των υδροχλωροφθορανθράκων και των υδροφθορανθράκων

καθώς και από την απελευθέρωση αυτών των αερίων από τις λεγόμενες "τράπεζες". Οι εκπομπές από "τράπεζες", σχετίζονται με εκπομπές στην ατμόσφαιρα αλογονανθράκων από υπάρχοντα εξοπλισμό, αποθήκες χημικών, αφρούς και άλλα προϊόντα. Για παράδειγμα το 2016 η εκπομπή του ψυκτικού υλικού HCFC-22( $\text{CHF}_2\text{Cl}$ ) αποτέλεσε την μεγαλύτερη ετήσια εκπομπή, σε μάζα, των αλογονανθράκων ανθρωπογενούς προέλευσης (Salawitch et al. 2019).

Μετά από την εκπομπή τους τα αέρια πηγές αλογόνων, όπως έχουμε ήδη αναλύσει, είτε θα απομακρυνθούν με φυσικό τρόπο από την ατμόσφαιρα είτε θα υποστούν χημική μετατροπή στην τροπόσφαιρα ή την στρατόσφαιρα. Ο χρόνος που απαιτείται για την απομάκρυνση ή μετατροπή του 63% περίπου ενός αερίου από την ατμόσφαιρα ονομάζεται ατμοσφαιρικός χρόνος ζωής. Ο ατμοσφαιρικός χρόνος ζωής ενός αερίου που περιέχει χλώριο ή βρώμιο μπορεί να ποικίλει από λιγότερο του ενός χρόνου έως και 100 χρόνια. Στον πίνακα 3.1 παρατίθενται για σύγκριση οι ατμοσφαιρικοί χρόνοι ζωής των κυριότερων ODS. Τα ODS με μεγάλους χρόνους ζωής μετατρέπονται σε άλλα δραστικά αέρια στη στρατόσφαιρα κυρίως και εντέλει όλο το χλώριο ή βρώμιο που περιέχουν αποδεσμεύεται για να διατεθεί στους καταλυτικούς κύκλους καταστροφής του όζοντος. Τα έχοντα μικρότερο χρόνο ζωής ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$  και HCFC) μετατρέπονται σε άλλα πιο ευδιάλυτα αέρια στην τροπόσφαιρα και απομακρύνονται μέσω υγρών κατακρημνίσεων. Ουσιαστικά η ποσότητα ODS που υπάρχει στην ατμόσφαιρα αντιπροσωπεύει την ισορροπία μεταξύ ρυθμού εκπομπής και ρυθμού απομάκρυνσης. Παράδειγμα τα halons και οι CFC, που η παραγωγή και χρήση τους παύθηκε από 1990, έχουν δραστικά χαμηλότερες εκπομπές ενώ οι HCFC, που αυτή τη στιγμή αποτελούν τα κύρια υποκατάστατα τους, συνεχίζουν να αυξάνονται.

Ένα πολύ χρήσιμο μέτρο σύγκρισης των ODS, ως προς την ικανότητα τους να καταστρέφουν το όζον, είναι το δυναμικό καταστροφής όζοντος (ODP- Ozone Depleting Potency). Όσο μεγαλύτερο είναι το ODP ενός αερίου στην ατμόσφαιρα τόσο περισσότερα μόρια όζοντος μπορεί να καταστρέψει κάθε μόριο αυτού. Το ODP ενός αερίου αλογονάθρακα υπολογίζεται σε σχέση με το CFC-11, του οποίου το ODP ορίζεται ως μονάδα (1). Το ODP κάθε αερίου υπολογίζεται με τη βοήθεια μαθηματικών μοντέλων που εξομοιώνουν της συνθήκες της ατμόσφαιρας και χρησιμοποιούν σαν βάση σύγκρισης την μείωση του όζοντος που προκαλεί η ίδια ποσότητα μάζας του αερίου όταν απελευθερωθεί. Όπως βλέπουμε στον Πίνακα 3.1 τα halons παρουσιάζουν πολύ μεγαλύτερο ODP από το CFC-11, και η εξήγηση είναι η περιεκτικότητά τους σε βρώμιο, το οποίο είναι πολύ πιο δραστικό στην χημική καταστροφή του όζοντος. Επίσης

χαρακτηριστικό είναι ότι οι HFC έχουν δυναμικό καταστροφής του όζοντος μηδέν (0) αφού δεν επηρεάζουν καθόλου το όζον. Γενικεύοντας μπορούμε να πούμε ότι τα αέρια με μικρότερο χρόνο ζωής στην ατμόσφαιρα και χαμηλή περιεκτικότητα σε χλώριο και βρώμιο παρουσιάζουν μικρότερο δυναμικό καταστροφής του όζοντος (WMO 2018, Salawitch et al. 2019).

### 3.3.5 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ

Οι μετρήσεις του όζοντος στη ατμόσφαιρα μπορεί να διενεργηθούν με τη χρήση διαφόρων οργάνων τα οποία και μπορεί τοποθετηθούν σε πολλά διαφορετικά χωρικά σημεία. Έτσι διενεργούνται μετρήσεις από το διάστημα, με αερόστατα, αεροπλάνα και από το έδαφος. Κάθε διαφορετικό χωρικά σημείο μπορεί να δώσει μια σειρά μετρήσεων του όζοντος μοναδική, με τη χρήση ποικίλων τεχνικών, που έχουν τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά τους.

Γενικά μπορούμε να διακρίνουμε δύο μεγάλες προσεγγίσεις στην διεργασία μιας μέτρησης ενός ατμοσφαιρικού συστατικού. Η πρώτη είναι η επιτόπια μέτρηση (in-situ) και η δεύτερη η τηλεσκόπηση (remote sensing) που γίνεται εξ αποστάσεως.

Στην επιτόπια μέτρηση ένα δείγμα αέρα συλλέγεται από την ατμόσφαιρα φέρεται στο κατάλληλο όργανο και κατόπιν προσδιορίζεται η ποιοτική και ποσοτική του σύσταση με τη χρήση φωτομετρία φάσματος ή μάζας, χημικό προσδιορισμό ή αλληλεπίδρασης του φωτός με το δείγμα. Όλες οι παραπάνω τεχνικές μπορούν να εφαρμοσθούν από εδάφους ή αέρος όχι όμως από το διάστημα.

Η τηλεσκοπική μέτρηση του όζοντος βασίζεται στην μεταβολή που υφίσταται η ακτινοβολία στην ατμόσφαιρα, λόγω της παρουσίας των μορίων του, στο υπεριώδες, ορατό ή υπέρυθρο του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Οι μέθοδοι αυτές δεν μετρούν κατευθείαν τα μόρια του όζοντος αλλά την δράση που προκαλούν, και μπορεί να γίνονται από το διάστημα, από αέρος ή από το έδαφος. Οι τηλεσκοπικές μετρήσεις μπορεί να είναι έμμεσες ή άμεσες. Στην πρώτη περίπτωση, της έμμεσης μέτρησης, παρατηρείται μέσω κατάλληλου οργάνου η μεταβολή που υφίσταται η φυσική ηλιακή ακτινοβολία, στη διάρκεια της μέτρησης, λόγω απορρόφησης, σκέδασης ή ανάκλασης από τα μόρια του όζοντος, ενώ στη δεύτερη έχουμε την εκπομπή από το πομπό του οργάνου μέτρησης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, η οποία αλληλεπιδρά με τα προς μέτρηση μόρια και στη συνέχεια προσλαμβάνεται από έναν δέκτη για περαιτέρω επεξεργασία (Hilsenrath 2003, Cracknell & Varotsos 2012, Salawitch et al. 2019).

Οι επιτόπιες μετρήσεις του κατακόρυφου προφίλ το όζοντος μπορεί να γίνει από οζονόμετρα, τα οποία μεταφέρονται από κατάλληλα μετεωρολογικά αερόστατα. Τα

οζονόμετρα παίρνουν αυτόματα δείγμα αέρα με τη βοήθεια κατάλληλης αντλίας και το μεταφέρουν στη συνέχεια σε αισθητήρα όζοντος. Η λειτουργία του αισθητήρα βασίζεται στην χημική αντίδραση μεταξύ όζοντος και ιωδιούχου καλίου (KI) με παραγωγή  $I_2$ . Κατά τη διεργασία αυτή παράγεται ηλεκτρικό ρεύμα μεταξύ δύο κελιών, αυτού που περιέχει το δείγμα και ενός κελιού αναφοράς, το οποίο ρεύμα μετατρέπεται σε μονάδες συγκέντρωσης όζοντος στην ατμόσφαιρα (συγκεκριμένα εκφράζεται ως μερική πίεση του όζοντος). Το οζονόμετρο μετρά το όζον καθ' όλη τη διάρκεια της ανόδου του και μεταδίδει τις τιμές σε σταθμό στο έδαφος, οι οποίες τιμές ολοκληρώνονται για όλο το ύψος που θα ανέλθει, δίνοντας την ολική στήλη όζοντος (TOC - Total Ozone Column) (Wallace Hobbes 2006), <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ozwv/ozsondes/index.html>.

Εναλλακτικά, οι επιτόπιες μετρήσεις του όζοντος μπορεί να γίνουν αφού ληφθεί δείγμα αέρα και μεταφερθεί κατευθείαν σε όργανο μέτρησης. Στο θάλαμο ανίχνευσης του οργάνου ο υπολογισμός της συγκέντρωσης του δείγματος βασίζεται σε μέτρηση της απορρόφησης του δείγματος στο υπεριώδες (UV) ή σε μέτρηση του φωτός που παράγεται κατά την διάρκεια χημικής αντίδρασης που εμπλέκει το όζον. Η τελευταία προσέγγιση εφαρμόζεται σε οζονόμετρα ελαφριά που μπορούν να τοποθετηθούν σε μικρά αερόστατα και να ανέλθουν στη ατμόσφαιρα μέχρι ύψους ακόμα και 32-35 χιλιομέτρων μέσα στη στιβάδα του όζοντος στην στρατόσφαιρα (Cracknell & Varotsos 2012, Salawitch et al. 2019).

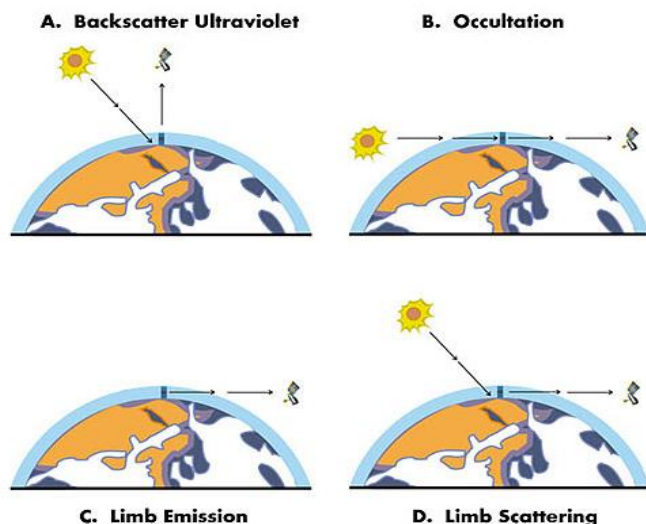
Η πιο παλιά και αποτελεσματική μέθοδος τηλεσκοπικής έμμεσης μέτρησης της ολικής στήλης όζοντος στη στρατόσφαιρα είναι με τη χρήση του φασματοφωτομέτρου Dobson, που χρησιμοποιείται συνεχόμενα από το 1920 μετά την κατασκευή του πρώτου τέτοιου οργάνου από τον G.M.B Dobson. Εναλλακτικά του φασματοφωτομέτρου Dobson χρησιμοποιείται και το φασματοφωτόμετρο Brewer το οποίο βασίζεται στην ίδια τεχνική με τη διαφορά ότι αυτό είναι πλήρως αυτοματοποιημένο. Η μεθοδολογία αυτού του τρόπου μέτρησης βασίζεται στην μέτρηση της ποσότητας της υπεριώδους ακτινοβολίας από τον ήλιο που φθάνει στο έδαφος, αφαιρώντας από αυτήν την ποσότητα που απορροφήθηκε λόγω της παρουσίας του όζοντος. Η απορρόφηση του όζοντος συμβαίνει στην περιοχή 290-320nm της UV-B ακτινοβολίας. Επειδή όμως η παρουσία νέφωσης, αερολυμάτων και άλλων ατμοσφαιρικών ρύπων επηρεάζουν επίσης την ακτινοβολία που φθάνει στο έδαφος, πρέπει η μέτρηση να γίνεται ταυτόχρονα και σε μια περιοχή της ακτινοβολίας όπου το όζον απορροφά παρά πολύ ασθενώς. Λαμβάνοντας την αναλογία των δύο αυτών μετρήσεων, η επίδραση των νεφών, αερολυμάτων και ρύπων εξουδετερώνεται αφήνοντας μόνο το σήμα που αντιστοιχεί στην απορρόφηση από το

όζον, οπότε κατ' αυτό τον τρόπο υπολογίζεται η ολική στήλη όζοντος (Wallace& Hobbes 2006, Hilsenrath 2003, <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ozwv/dobson/>).

Υπάρχουν τέσσερις διαφορετικές τεχνικές τηλεσκοπικής μέτρησης του όζοντος από δορυφόρο. Αυτές είναι: (A) οπισθοσκέδασης υπεριώδους ακτινοβολίας (backscatter UV-BUV), (B) απόκρυψης (Occultation), (C) Limp emission & (D) Limp scattering. Κάθε μια από αυτές τις τεχνικές περιλαμβάνει διαφορετική γεωμετρική οπτική, όπως φαίνεται στην εικόνα 3.10, η οποία και επηρεάζει την διαδικασία μέτρησης της ατμοσφαιρικής ακτινοβολίας. Τα δορυφορικά όργανα που σχεδιάζονται για τηλεσκοπική μέτρηση του όζοντος περιλαμβάνουν κάποια από τις παραπάνω τεχνικές. Ο τρόπος με τον οποίο μια ατμοσφαιρική μεταβλητή, όπως η συγκέντρωση του όζοντος, προκύπτει από την μετρούμενη ακτινοβολία περιλαμβάνει τη χρήση ειδικών αλγορίθμων ανάκτησης. Αυτοί οι αλγόριθμοι μετατρέπουν τις μετρήσεις ακτινοβολίας σε συγκεντρώσεις όζοντος (Hilsenrath 2003).

Στην τεχνική BUV, οι μετρήσεις γίνονται σε συγκεκριμένο μήκος κύματος στο υπεριώδες της ηλιακής ακτινοβολίας που εισέρχεται στη γήινη ατμόσφαιρα, και επίσης στο υπεριώδες της ηλιακής ακτινοβολίας που είτε ανακλάται από την επιφάνεια ή σκεδάζεται από τη ατμόσφαιρα πίσω στο διάστημα για το ίδιο μήκος κύματος. Γίνονται δύο μετρήσεις ταυτόχρονα, μία σε μήκος κύματος που απορροφά ισχυρά το όζον (312nm) και μια σε μήκος κύματος που απορροφά ασθενώς (340nm) ως μέτρηση αναφοράς. Από τη διαφορά στο ζεύγος των μετρήσεων για στα δυο διαφορετικά μήκη κύματος υπολογίζεται η κατακόρυφη συγκέντρωση του όζοντος στην ατμόσφαιρα. Με την τεχνική αυτή και τη χρήση κατάλληλων αλγορίθμων μπορεί να υπολογισθεί και το κατακόρυφο προφίλ του όζοντος, αφού ανάλογα με το μήκος κύματος που γίνεται η μέτρηση διαφοροποιείται και η απορρόφηση από το όζον (μικρότερα μήκη κύματος απορροφούνται εντονότερα και εξαλείφονται σε ψηλά σημεία της ατμόσφαιρας με αποτέλεσμα να εξαλείφεται από τα ύψος αυτό και κάτω για το συγκεκριμένο μήκος κύματος η οπισθοσκεδασζόμενη UV ακτινοβολία). Παραδείγματα BUV οργάνων είναι το SBUV (Solar Backscatter Ultraviolet), το TOMS (Total Ozone Mapping Spectrometer) το GOME (Global Ozone Monitoring Experiment) και το OMI (Ozone Monitoring Instrument). Όλα αυτά τα όργανα μετράνε γεωμετρικά στο ναδίρ (κατευθείαν κάτω) και παρουσιάζουν πολύ καλή οριζόντια ανάλυση, όμως έχουν χαμηλή ανάλυση στην κατακόρυφη ανάλυση της περιοχής κάτω από το μέγιστο της συγκέντρωσης του όζοντος, λόγω αυξημένης σκέδασης και μειωμένης ευαισθησίας στο σχήμα του προφίλ (Hilsenrath 2003, Cracknell & Varotsos 2012).





**Εικόνα 3.10**  
**Τηλεσκοπική μέτρηση του όζοντος**  
**από δορυφόρο**

Σχηματική αναπαράσταση της γεωμετρικής οπτικής που υπόκειται κάθε μια από στις τέσσερις διαφορετικές τεχνικές τηλεσκοπικής μέτρησης του όζοντος από δορυφόρο (Hilsenrath 2003)

Στην τεχνική απόκρυψης (Occultation), το όργανο μετρά στο πάνω άκρο της ατμόσφαιρας την ακτινοβολία από τον ήλιο, τη σελήνη ή ένα άστρο όταν αυτό ανατέλλει ή δύει. Μέσω μέτρησης της απορρόφησης της ακτινοβολίας κατά την διέλευση μέσω της ατμόσφαιρας σε διαφορετικά μήκη κύματος, το όργανο μπορεί να συνάγει το κατακόρυφο προφίλ του όζοντος αλλά και άλλων ιχνοστοιχείων της ατμόσφαιρας. Το πλεονέκτημα του οργάνου αυτού είναι η καλύτερη κατακόρυφη ανάλυση αλλά παρουσιάζει περιορισμένη χωρική κάλυψη. Παραδείγματα οργάνων της τεχνικής αυτής είναι τα SAGE I, II, III (Stratospheric Aerosol and Gas Experiment), το HALOE (Halogen Occultation Experiment), το ATMOS (Atmospheric Trace Molecule Spectroscopy), το GOMOS (Global Ozone Monitoring by Occultation of Stars) και το ACE (Atmospheric Chemistry Experiment) (Hilsenrath 2003, Wallace&Hobbes2006, Cracknell & Varotsos 2012).

Τα όργανα που χρησιμοποιούν την τεχνική Limb Emission (εκπομπή στο άκρο ατμόσφαιρας) υπολογίζουν την συγκέντρωση του όζοντος από μετρήσεις θερμικής ακτινοβολίας (στο υπέρυθρο ή τα μικροκύματα) που εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα από τα μόρια του όζοντος εντός του οπτικού πεδίου του οργάνου. Η γεωμετρία της μέτρησης φαίνεται στο σχήμα 3.9 c. Το υψόμετρο ως το οποίο το όργανο μπορεί να "δει" λέγεται εφαπτομενικό υψόμετρο, έτσι ενώ θεωρητικά μπορεί να δει μέχρι την επιφάνεια, τα νέφη κάτω από τα 10 χιλιόμετρα παρεμποδίζουν τη μέτρηση. Το πλεονέκτημα της μέτρησης ακτινοβολίας μικροκυμάτων σε σχέση με αυτή του το υπέρυθρου είναι ότι τα μικροκύματα δεν παρεμποδίζονται από τα νέφη και μπορούν να διεισδύσουν έως αρκετά χαμηλά στην ατμόσφαιρα. Το μειονέκτημα όμως αυτής της τεχνικής είναι ότι οι ανιχνευτές μικροκυμάτων είναι μεγαλύτεροι, βαρύτεροι και απαιτούν μεγαλύτερη κατανάλωση ενέργειας (Wallace&Hobbes2006).

Η τεχνική μέτρησης Limb Scattering (σκέδαση στο άκρο της ατμόσφαιρας) περιλαμβάνει χαρακτηριστικά και των τριών άλλων τεχνικών. Η γεωμετρία παρατήρησης είναι παρόμοια με αυτή της τεχνική απόκρυψης (occultation) και της limb emission που δίνει καλή κατακόρυφη ανάλυση. Επίσης μέτρα την σκεδαζόμενη ηλιακή ακτινοβολία με τρόπο παρόμοιο της BUV μέτρησης, μόνο που η πηγή φωτός είναι στο άνω μέρος της ατμόσφαιρας (Earth's limb). Αυτό επιτρέπει την κάλυψη όλου του ύψους της ατμόσφαιρας δίνοντας ικανοποιητικές μετρήσεις στήλης όζοντος όπως τα όργανα BUV (π.χ το TOMS). Επειδή η τεχνική αυτή παρατηρεί το σκεδαζόμενο φως και όχι το απευθείας από τα ουράνια σώματα προερχόμενο, τα δεδομένα μπορεί να λαμβάνονται σχεδόν συνέχεια. Η τεχνική αυτή δουλεύει καλύτερα με το όζον, άλλα μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την μέτρηση άλλων συστατικών της ατμόσφαιρας σε ίχνη, όπως οι υδρατμοί, το NO<sub>2</sub> με τις μετρήσεις να γίνονται στο UV, το ορατό και το εγγύς υπέρυθρο. Μιά άλλη εφαρμογή της τεχνικής Limb Scattering είναι ο προσδιορισμός των αερολυμάτων.

Τέλος υπάρχουν και επίγειες τεχνικές που χρησιμοποιούν την οπισθοσκεδαζόμενη ακτινοβολία για την τηλεσκοπική μέτρηση συστατικών της ατμόσφαιρας. Τα LIDAR είναι όργανα που μετρώντας το οπισθοσκεδαζόμενο φως από λέιζερ μπορούν να μας δώσουν το προφίλ πολλών συστατικών της ατμόσφαιρας. Η τεχνική DIAL (differential absorption LIDAR) περιλαμβάνει την εκπομπή στην ατμόσφαιρα μιας έντονης δέσμης φωτός (συνήθως από laser) η οποία σκεδάζεται μέσω αλληλεπιδράσεων με σωματίδια και μόρια που υπάρχουν εκεί. Το μέρος του φωτός που οπισθοσκεδάζεται συλλέγεται και φέρεται σε ανιχνευτή. Οι μετρήσεις, μετά από περαιτέρω επεξεργασία, μπορούν να μας δώσουν πληροφορίες για το προφίλ πολλών συστατικών της ατμόσφαιρας, μεταξύ των οποίων και το όζον (Hilsenrath 2003).

Από τα παραπάνω μπορούμε να συμπεράνουμε ότι κάθε τεχνική μέτρησης έχει τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της. Οι μετρήσεις με όργανα που βρίσκονται σε δορυφόρους παρέχουν πιο εκτεταμένη χωρική κάλυψη και για σχετικά μεγαλύτερες χρονικές περιόδους. Το μειονέκτημα είναι ότι οι μετρήσεις συστατικών σε ίχνη δεν είναι άμεσες (γίνονται μέσω μέτρησης της ακτινοβολίας) και δεν έχουν πολύ ψηλή χωρική ανάλυση. Η τηλεσκοπική μέτρηση από το έδαφος μπορεί να είναι συνεχόμενη χρονικά αλλά κάθε όργανο είναι τοποθετημένο σε ένα συγκεκριμένο σημείο στο χώρο. Οι τηλεσκοπικές μετρήσεις από αεροπλάνο δίνουν κινητικότητα και καλύτερη χωρική ανάλυση στην κατακόρυφη κατανομή. Οι επιτόπιες μετρήσεις (από αερόστατα ή αεροπλάνα) είναι πιο άμεσες και ακριβείς όσον αφορά την χωρική ανάλυση αλλά είναι εκ

φύσεως διακεκομμένες (όχι συνεχείς), όμως είναι πολύ χρήσιμες για την αξιολόγηση των δορυφορικών μετρήσεων (Wallace&Hobbes2006).

Από το 1957 εγκαθιδρύθηκε ένα παγκόσμιο δίκτυο παρατήρησης του ολικού όζοντος ως μέρος του Παγκόσμιου Έτους Γεωφυσικής. Σήμερα πάνω από 400 σημεία ανά τον κόσμο μετρούν συστηματικά το όζον από εδάφους. Το φασματοφωτόμετρο Brewer ξεκίνησε χρησιμοποιείται στο παγκόσμιο δίκτυο από το 1982. Το όργανο αυτό είναι περισσότερο αυτοματοποιημένο και ακριβές από το αντίστοιχο Dobson (αφού μετρά σε πολλά μήκη κύματος και όχι μόνο σε δύο). Οι ακρίβεια των παρατηρήσεων ελέγχεται μέσω συστηματικών ρυθμίσεων και συγκρίσεων, μεταξύ των οργάνων. Στους μεγάλους σταθμούς μέτρησης οι παρατηρήσεις του ολικού όζοντος ενισχύονται με μετρήσεις του κατακόρυφου προφίλ του όζοντος με την συστηματική και προγραμματισμένη εκτόξευση αερόστατων με οζονόμετρα ή με τη χρήση LIDARs, οπότε και προσδιορίζονται παράλληλα μια σειρά άλλων ατμοσφαιρικών συστατικών. Τα δεδομένα του δικτύου είναι πολύ σημαντικά για την κατανόηση των επιπτώσεων των χλωροφθορανθράκων και άλλων ODS στην στιβάδα του όζοντος στα διάφορα γεωγραφικά μήκη και πλάτη. Οι επίγειες μετρήσεις, που γίνονται από εγκατεστημένα ανά την υφήλιο όργανα, πολύ πριν χρησιμοποιηθούν οι δορυφόροι στη μέτρηση του όζοντος, παρέχουν μια μεγάλη χρονικά σειρά μετρήσεων με ακρίβεια και σταθερότητα και βοηθούν στην βαθμονόμηση των από το διάστημα μετρήσεων (Salawitch et al. 2019).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup>

### ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗ ΒΙΟΣΦΑΙΡΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΥΞΗΣΗ ΤΗΣ UV ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΣΑΝ ΣΥΝΕΠΕΙΑ ΤΗΣ ΜΕΙΩΣΗΣ ΤΟΥ ΣΤΡΑΤΟΣΦΑΙΡΙΚΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ

#### 4.1 ΣΧΕΣΗ UV ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ, ΟΖΟΝΤΟΣ ΚΑΙ ΚΛΙΜΑΤΙΚΗΣ ΑΛΛΑΓΗΣ

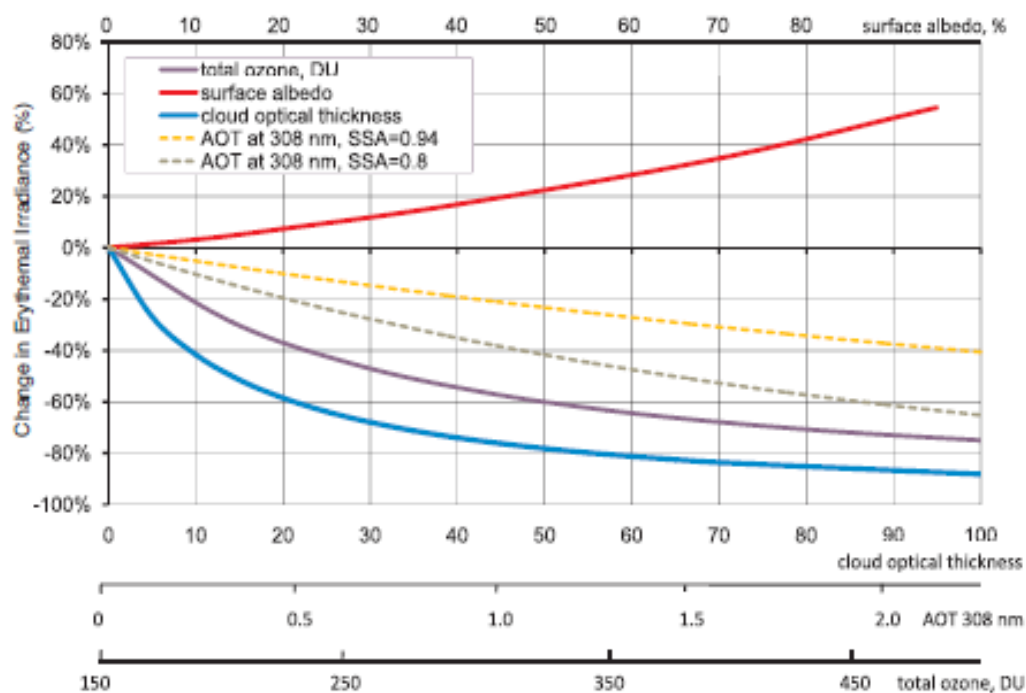
Η πιο σοβαρή, πρακτική και άμεση επίπτωση από την μείωση του στρατοσφαιρικού όζοντος είναι η αύξηση της υπεριώδους ηλιακής ακτινοβολίας που φθάνει στην επιφάνεια της γης. Ιδιαίτερα το τμήμα αυτό της ακτινοβολίας το οποίο χαρακτηρίζεται ως UV-B, το οποίο αλληλεπιδρά έντονα με το μόριο του όζοντος, διαπερνά πιο εύκολα την ατμόσφαιρα, όταν το όζον μειωθεί, με δυσμενείς επιπτώσεις για τη βιόσφαιρα. Η υπεριώδης ακτινοβολία και κυρίως η UV-B έχει αρνητικές επιπτώσεις σε υλικά αντικείμενα, στους ζωντανούς οργανισμούς συμπεριλαμβανόμενου του ανθρώπου και στα φυτά τόσο των χερσαίων όσο και των υδάτινων οικοσυστημάτων. Οι αλλαγές στην ένταση της μετριέται άμεσα, άλλα μπορεί επίσης να εκτιμηθεί από τις αλλαγές των επίπεδων συγκέντρωσης του όζοντος. Οι υπολογισμοί των μεταβολών της UV-B ακτινοβολίας, χρησιμοποιώντας την σχέση μεταξύ της ολικής στήλης όζοντος (TOC) με την συνολική ακτινοβολία που φθάνει στην επιφάνεια της γης, δείχνουν μια τάση αύξηση της υπεριώδους ακτινοβολίας από το 1980 και μετά σε διάφορες τοποθεσίες, κυρίως στα μεσαία και μεγάλα γεωγραφικά πλάτη, ανά τη υφήλιο. Τα αποτελέσματα αυτά φαίνεται να υποστηρίζονται από δορυφορικές μετρήσεις της υπεριώδους ακτινοβολίας και στα δύο ημισφαίρια (Syktus 2007).

Οι υπολογισμοί των τάσεων της υπεριώδους ακτινοβολίας που φθάνει στην επιφάνεια της γης στηρίζονται περισσότερο στη εφαρμογή διαφόρων υπολογιστικών μοντέλων, διότι η συστηματική άμεση μέτρηση της ανά την υφήλιο ξεκίνησε μετά την διαπίστωση του σοβαρού περιβαλλοντικού προβλήματος της μείωσης της στιβάδας του στρατοσφαιρικού όζοντος, κάπου στα μέσα προς το τέλος της δεκαετίας του 1980, και ως εκ τούτου δεν είναι διαθέσιμες πολύ μεγάλες συνεχόμενες σειρές μετρήσεων για τη εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων. Επίσης, τις τελευταίες δεκαετίες διαπιστώθηκε ότι τα επίπεδα της υπεριώδους ακτινοβολίας που φθάνουν στην επιφάνεια της γης δεν συναρτώνται μόνο με τις μεταβολές των συγκεντρώσεων του όζοντος στη στρατόσφαιρα αλλά και με τα αποτελέσματα της κλιματικής αλλαγής, και τις αλλαγές στην ποιότητα του αέρα στην τροπόσφαιρα. Αυτές οι τροποσφαιρικές επιδράσεις περιλαμβάνουν μεταβολές στη νέφωση, στα τροποσφαιρικά αερολύματα, στην ανακλαστικότητα του εδάφους και τις συγκεντρώσεις του τροποσφαιρικού SO<sub>2</sub> και NO<sub>2</sub>. Οι αβεβαιότητες στις προβλέψεις

όσον αφορά τους παραπάνω παράγοντες είναι πολύ μεγάλες. Οι εκτιμήσεις αναφορικά με την μελλοντική αύξηση του τροποσφαιρικού όζοντος είναι πλέον περισσότερο σίγουρες και φαίνεται ότι θα οδηγήσουν σε μείωση της ερυθματώδους ακτινοβολίας (που προκαλεί το ηλιακό έγκαυμα-ερύθημα) έως και 10% έως το 2100 βάσει της έκθεσης αξιολόγησης του WMO για τη μείωση του στρατοσφαιρικού όζοντος του 2010, χωρίς όμως να ληφθούν υπόψη οι άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την διέλευση της υπεριώδους ακτινοβολίας από τη γήινη ατμόσφαιρα. Αντίστοιχα, στην ίδια έκθεση προβλέπονταν ότι οι η αλλαγές στη τροποσφαιρική νέφωση μπορεί να οδηγήσουν σε μείωση ή αύξηση της επιφανειακής ερυθματώδους ακτινοβολίας έως και 15% ανάλογα με γεωγραφικό πλάτος. Η επίδραση των παραγόντων που επηρεάζουν την υπεριώδη ακτινοβολία που φθάνει στην επιφάνεια της γης φαίνεται χαρακτηριστικά στην παρακάτω εικόνα 4.1.

**Εικόνα 4.1**

Οι σχετικές μεταβολές στην ένταση της ερυθματώδους ακτινοβολίας υπό την επίδραση διαφόρων παραγόντων(WMO 2010)



Στο σχήμα φαίνονται οι εκατοστιαίες μεταβολές της έντασης της ερυθματώδους ακτινοβολίας λόγω της συγκέντρωσης ολικού όζοντος, της οπτικής πυκνότητας της νέφωσης, της ανακλαστικότητας του εδάφους και της οπτικής πυκνότητας των αερολυμάτων σε μήκος κύματος 308nm για δύο τιμές SSA (single scattering albedo) υπό SZΑ (ηλιακή ζενίθια γωνία) 50° με τη χρήση του μοντέλου TUV v.2 των Madronich & Flocke 1999. Όλες οι παράμετροι κυμαίνονται μέσα στα όρια που παρατηρούνται υπό πραγματικές ατμοσφαιρικές συνθήκες, πλην της επίδρασης των νεφών που οι υπολογισμοί αναφέρονται σε "καθαρό ουρανό". Για τον υπολογισμό των μεταβολών της έντασης της ερυθματώδους ακτινοβολίας λόγω της συγκέντρωσης ολικού όζοντος χρησιμοποιήθηκαν οι τυπικές τιμές AOT (aerosol optical thickness) 0,31 και SSA (single scattering albedo) 0,94. Για την εκτίμηση της επίδρασης των αερολυμάτων χρησιμοποιήθηκε η τιμή ολικής στήλης όζοντος TOC = 300DU στο μοντέλο εξομοίωσης.

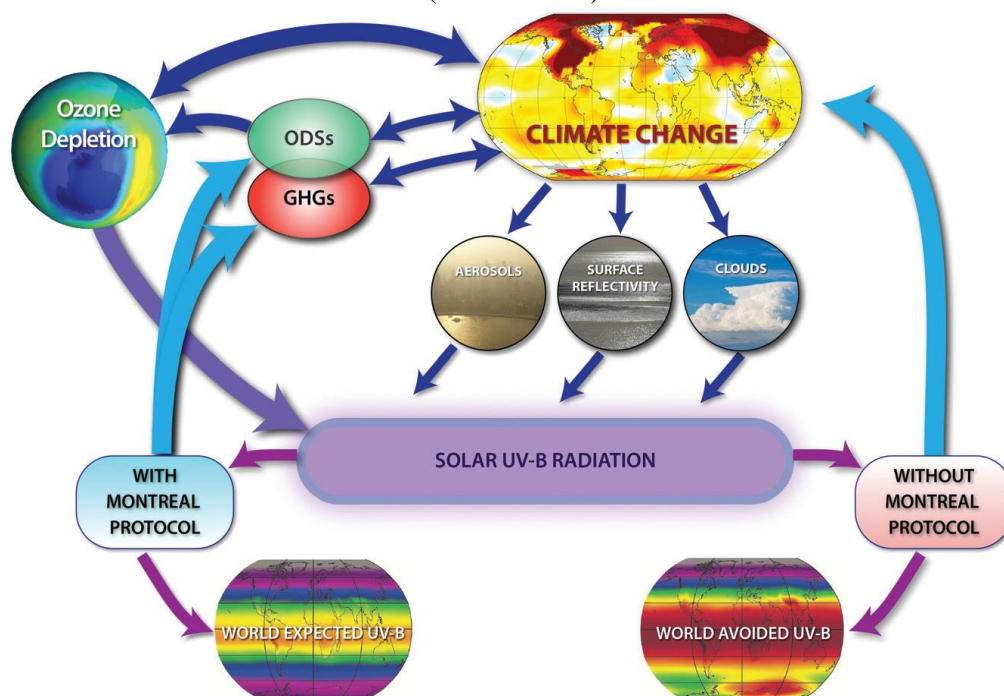
Η διαπίστωση της μείωσης της στιβάδας του όζοντος συνδέθηκε άμεσα με προβλέψεις αύξησης της πολύ βλαπτικής για την ανθρώπινη υγεία ηλιακής UV-B ακτινοβολίας, πράγμα που αφύπνισε την διεθνή κοινή γνώμη τις τελευταίες τρεις δεκαετίες. Αυτό αποτέλεσε τον κυρίαρχο λόγο που οδηγηθήκαμε στην υπογραφή του Πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ το 1987, με σκοπό την σταδιακή μείωση έως και την παύση παραγωγής και χρήσης των ουσιών που μειώνουν δραστικά το όζον (ODS). Πολλές από αυτές τις ουσίες είναι γνωστό ότι δρουν ταυτόχρονα και ως αέρια θερμοκηπίου. Τέλος, επισημαίνεται ότι, πλην των δυσμενών επιδράσεων της, η υπεριώδης ακτινοβολία είναι απαραίτητη στην παραγωγή της βιταμίνης D που αποτελεί ένα πολύ σημαντικό συστατικό για την διατήρηση της ανθρώπινης υγείας (WMO 2010).

Το Environmental Effects Assessment Panel (EEAP) αποτελεί την ομάδα ειδικών επιστημόνων που έργο της είναι η ενημέρωση των εταίρων του Πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ για τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τη μείωση της στιβάδας του όζοντος. Το EEAP επικεντρώνεται κυρίως στις επιπτώσεις από την αύξηση της υπεριώδους ακτινοβολίας στην ανθρώπινη υγεία, στα υδάτινα και χερσαία οικοσυστήματα, στους βιοχημικούς κύκλους (π.χ του άνθρακα, του αζώτου κλπ), στην ποιότητα του αέρα, και στα άβια υλικά που χρησιμεύουν στις ποικίλες κατασκευές και αλλού, καθώς και στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ υπεριώδους ακτινοβολίας και κλίματος στα πλαίσια της παρατηρούμενης παγκόσμιας κλιματικής αλλαγής. Σε σχέση με τις επιπτώσεις επί της κλιματικής αλλαγής, είναι τώρα πιο σαφές ότι οι διεργασίες που μεταβάλουν το στρατοσφαιρικό όζον είναι πιο περίπλοκες από ότι θεωρούνταν στο παρελθόν, παρόλα αυτά οι πρώτες ενδείξεις ανάκαμψης της στιβάδας, λόγω της επιτυχημένης εφαρμογής του Πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ έχουν αρχίσει να διαφαίνονται (Bais et al. 2018).

Το EEAP όπως και οι άλλες ομάδες που ορίζει το Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ παράγει κάθε 4 χρόνια μία έκθεση αξιολόγησης, με την πιο πρόσφατη αυτή του 2018, η οποία δημοσιεύθηκε στο περιοδικό Photochemical & Photobiological Sciences το 2019. Στα ενδιάμεσα έτη παράγονται πιο γενικές και σύντομες ενημερώσεις με τα πιο πρόσφατα επιστημονικά ευρήματα αναφορικά με τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις της μείωσης του όζοντος και των αποτελεσμάτων εφαρμογής του Πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ. Δύο τέτοιες συνοπτικές ενημερώσεις έχουν επίσης δημοσιευθεί στο παραπάνω περιοδικό και αφορούν τα νέα δεδομένα για το 2019 και 2020 (Bernhard et al. 2020, Neale et al. 2021, EEAP 2019).

**Εικόνα 4.2**

Αλληλεπιδράσεις μεταξύ μείωσης του στρατοσφαιρικού όζοντος και κλιματικής αλλαγής (WMO 2018)



Σχηματική αναπαράσταση των αλληλεπιδράσεων, λόγω αλλαγών σε GHG και ODS, όσον αφορά το κλίμα και την ηλιακή UV-B ακτινοβολία που φθάνει στην επιφάνεια της γης. Η αύξηση των ODS οδήγησε στην μείωση του O<sub>3</sub> και την εμφάνιση της τρύπα του όζοντος. Το πρωτόκολλο του Μόντρεαλ οδήγησε σε μείωση των ODS αποτρέποντας την προβλεπόμενη αύξηση της UV-B στα μέσα του αιώνα. Οι συνεχόμενες όμως εκπομπές όμως των GHG (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, NO<sub>2</sub>) αναμένεται να αλλάξουν το κλίμα και να επηρεάσουν την ανάκαμψη του O<sub>3</sub>. Η κλιματική αλλαγή επηρεάζει τη νέφωση, την ανακλαστικότητα λόγω χιονιού και του ύψους του επιπέδου της θάλασσας σε μεγάλα γεωγραφικά πλάτη, επηρεάζοντας επίσης και τα αερολύματα κοντά στην επιφάνεια τη γης. Ο συνδυασμός αυτών των αλλαγών στο όζον, τη νέφωση, τα αερολύματα και την ανακλαστικότητα θα καθορίσουν τα μελλοντικά επίπεδα UV-B ακτινοβολίας στην επιφάνεια της γης.

Το κεντρικό συμπέρασμα της τελευταίας 9<sup>ης</sup> έκθεσης αξιολόγησης του ΕΕΑΡ είναι ότι η εφαρμογή του Πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ συνέβαλε τα μέγιστα στην περιβαλλοντική βιωσιμότητα και στην ανθρώπινη υγεία και ευζωία σε συμφωνία με τους στόχους της βιώσιμης ανάπτυξης του ΟΗΕ. Το Πρωτόκολλο και οι μετέπειτα τροποποιήσεις του, μέσω του ελέγχου των ουσιών που μειώνουν το όζον, εδώ και 34 χρόνια, βοήθησε να αποφευχθούν μεγάλες αυξήσεις της UV-B ακτινοβολίας (280-315nm) που αλλιώς θα συνέβαιναν περί τα μέσα του 21ου αιώνα. Οι μελέτες με τη χρήση κλιματικών μοντέλων, όσον αφορά έναν μελλοντικό κόσμο χωρίς των έλεγχο των ODS (κόσμος που απεφεύχθη - world avoided) δείχνουν ότι με την εφαρμογή του Πρωτοκόλλου αποφεύχθηκαν καταστροφικές για την ανθρώπινη υγεία επιδράσεις από την UV-B ακτινοβολία. Επίσης παγκοσμίως με την εφαρμογή του, το Πρωτόκολλο προστάτευσε τις καλλιέργειες από επιβλαβείς επιπτώσεις τόσο λόγω αύξησης της

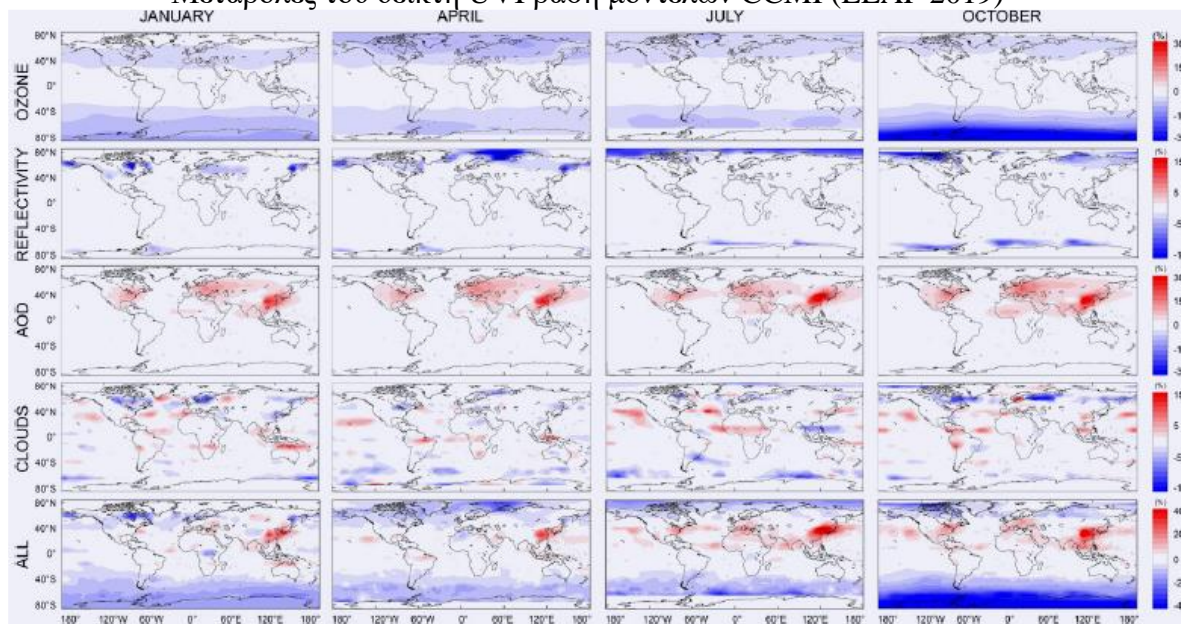


υπεριώδους ακτινοβολίας όσο και λόγω της κλιματικής αλλαγής. Παρ' όλα αυτά μέχρι και σήμερα δεν υπάρχουν μοντέλα "world avoided" αυτών των επιπτώσεων στο περιβάλλον (EEAP 2019, Bais et al. 2019).

Ενδεικτικά παρουσιάζεται στην εικόνα 4.3 σχηματική αναπαράσταση του πως αναμένεται να επηρεασθεί ο δείκτης UVI, ο οποίος σχετίζεται με την ερυθματώδη ακτινοβολία που προκαλεί το ηλιακό έγκαυμα, εκφρασμένη σε ποσοστό αυξομείωσης, την ώρα του μεσημεριού, συγκρίνοντας την μέση τιμή της τωρινής δεκαετίας 2010-2020 με την αντίστοιχη της δεκαετίας 2085-2095 στο τέλος του αιώνα, για διάφορες εποχικές περιόδους (τους μήνες Ιανουάριο, Απρίλιο, Ιούλιο και Οκτώβριο) και για όλα τα γεωγραφικά μήκη και πλάτη με τη χρήση κλιματικών μοντέλων εξομοίωσης (CCMI). Οι συγκρίσεις αφορούν την επίδραση του όζοντος, της ανακλαστικότητας, των αερολυμάτων, της νέφωσης, θεωρώντας σε κάθε περίπτωση ότι οι υπόλοιποι παράγοντες παραμένουν σταθεροί, αλλά και συνδυασμό όλων των παραγόντων αυτών (EEAP 2019).

**Εικόνα 4.3**

Μεταβολές του δείκτη UVI βάση μοντέλων CCMI (EEAP 2019)



Μεταβολές του δείκτη UVI, υπολογισμένες από εξομοιώσεις των μοντέλων CCMI, μεταξύ μέσων τιμών της δεκαετίας 2010-2020 και της 2085-2095, για τέσσερις συγκεκριμένους μήνες (Ιανουάριος, Απρίλιος, Ιούλιος και Οκτώβριος), την ώρα του μεσημεριού, και υπό την επίδραση διαφόρων παραγόντων που επηρεάζουν τη UV ακτινοβολία (όζον, ανακλαστικότητα, αερολύματα, νέφωση και συνδυασμός όλων). Προσοχή να δοθεί στην διαφορετική κλίμακα της χρωματικής κωδικοποίησης για κάθε έναν από τους παράγοντες αυτούς (το κόκκινο χρώμα υποδεικνύει αύξηση ενώ το μπλε μείωση)

Οι πιο σημαντικές αλλαγές στη UV ακτινοβολία που αναμένονται προ το τέλος του αιώνα, σε σύγκριση με την προηγούμενη δεκαετία, είναι: (ι) μεγάλες μειώσεις στα μεγάλα και πολικά γεωγραφικά πλάτη (μεγαλύτερα των 60°), με τις τιμές UVI να



μειώνονται κατά μέσο όρο 33-44% στο νότιο ημισφαίριο κατά τη διάρκεια της άνοιξης, και κατά 5-15% στο βόρειο ημισφαίριο κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού και του φθινοπώρου. Αυτές οι μεταβολές προκύπτουν από τις προβλεπόμενες αυξήσεις της ολικής στήλης όζοντος και επιπλέον, προκειμένου για το βόρειο ημισφαίριο, στη μείωση της ανακλαστικότητας του εδάφους, (ii) μεγάλες αυξήσεις σε μερικές περιοχές μεσαίου γεωγραφικού πλάτους στο βόρειο ημισφαίριο που μπορεί τοπικά να φθάσουν και το 40%. Αυτές οι αυξήσεις προκύπτουν κυρίως από την αναμενόμενη μείωση του οπτικού βάθους των αερολυμάτων πάνω από πυκνοκατοικημένες ή/και βιομηχανικές περιοχές όπως η ανατολική Ασία, κεντρική Ευρώπη και η ανατολικές ΗΠΑ. Σε μερικές από αυτές τις περιοχές, η αυξημένη ή μειωμένη νέφωση τροποποιεί τη δράση των αερολυμάτων οδηγώντας σε μείωση ή αύξηση των επιπέδων υπεριώδους ακτινοβολίας (EEAP 2019).

Τα συμπεράσματα από νέες αυτές τις εξομοιώσεις σε σύγκριση με τις αντίστοιχες της προηγούμενης έκθεσης αξιολόγησης του 2014, δεν αλλάζει ουσιαστικά την αντίληψή μας για τις αναμενόμενες αλλαγές του UVI μέχρι το τέλος του αιώνα. Στην έκθεση του 2014 εκτιμήθηκε ότι η υπεριώδης ακτινοβολία αναμένεται να αυξηθεί τους τροπικούς, όπου είναι ήδη πολύ υψηλή για την βέλτιστη ανθρώπινη υγεία, και να μειωθεί σε όλες τις άλλες περιοχές, όπου επίσης οι πολύ χαμηλές τιμές δεν είναι ευνοϊκές για την υγεία λόγω της μειωμένης παραγωγής της βιταμίνης D. Το μέγεθος των μεταβολών είναι κατά τι μικρότερο, λόγω διαφορών στις προβλέψεις εξέλιξης των παραγόντων που επηρεάζουν την υπεριώδη ακτινοβολία στην επιφάνεια, καθώς και των σεναρίων που λαμβάνονται υπόψη όσον αφορά τις μεταβολές τους στο μέλλον. Το τελευταίο φαίνεται να είναι η μεγαλύτερη πηγή αβεβαιότητας στις προβλέψεις για την υπεριώδη ακτινοβολία στη επιφάνεια της γης (Bais et al. 2015, EEAP 2019).

## **4.2 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΑΠΟ ΤΗ ΜΕΙΩΣΗ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ**

### **4.2.1 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΟ ΔΕΡΜΑ ΑΠΟ ΤΗΝ UV ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΛΟΓΩ ΜΕΙΩΣΗΣ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ**

Τα τελευταία 50 χρόνια η αλόγιστη, λόγω ανθρωπογενών δράσεων, εκπομπή ουσιών στην ατμόσφαιρα οδήγησε σε σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα με επιπτώσεις στην υγεία όλων των χερσαίων και υδρόβιων οργανισμών του ανθρώπου συμπεριλαμβανομένου. Χαρακτηριστική περίπτωση είναι η συσσώρευση των CFC και άλλων αερίων που καταστρέφουν το όζον στη ατμόσφαιρα, με αποτέλεσμα να τεθεί σε κίνδυνο η στρατοσφαιρική στιβάδα του όζοντος, που προστατεύει την βιόσφαιρα από την επικίνδυνη για τη ζωή UV-B ακτινοβολία (van Dijk et al. 2013).

Η έκθεση του δέρματος στην υπεριώδη ακτινοβολία είναι σημαντικός περιβαλλοντικός παράγοντας κινδύνου για την ανάπτυξη δερματολογικών προβλημάτων. Τα πιο σοβαρά από αυτά είναι διάφοροι τύποι καρκίνου, όπως το μελάνωμα, ο καρκίνος των κερατινοκυττάρων του δέρματος, και το νευροενδοκρινικό καρκίνωμα του δέρματος (Merkel Cell Carcinoma), αλλά και φλεγμονωδών καταστάσεων του δέρματος που συνολικά χαρακτηρίζονται σαν φωτοδερματίτιδες (photodermatoses) (EEAP 2019).

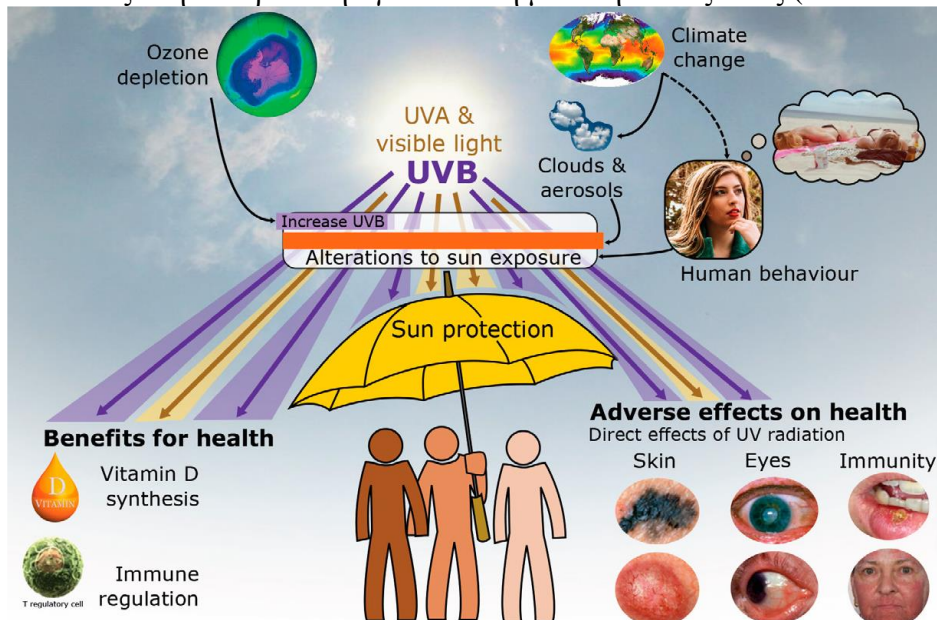
Η ανάπτυξη των ζωντανών οργανισμών στη γη συνέβη στα πλαίσια μιας εξελικτικής διαδικασίας που διήρκεσε εκατομμύρια χρόνια, παράλληλα με την οποία μεταβάλλονταν και η γήινη ατμόσφαιρα. Η φυσική επιλογή, όσον αφορά την υπεριώδη ακτινοβολία, φαίνεται να είχε σαν αποτέλεσμα την ανάπτυξη δέρματος διαφορετικού χρώματος στους ανθρώπους, κατά την διαδικασία μετανάστευση τους από περιοχές με υψηλή ηλιακή ακτινοβολία (Αφρική) προς αυτές με χαμηλή (μεσαία και μεγάλα γεωγραφικά πλάτη). Οι αντίθετες ανάγκες, από τη μια της προστασίας από την υπεριώδη ακτινοβολία και από την άλλη της βιοσύνθεσης της βιταμίνης D, είχε σαν αποτέλεσμα οι άνθρωποι να έχουν πιο σκούρο δέρμα στα μικρά γεωγραφικά πλάτη (τροπικοί) για την προστασία από τις επικίνδυνες επιδράσεις του ήλιου και πιο ανοιχτόχρωμο στα μεγάλα γεωγραφικά για την διευκόλυνση βιοσύνθεσης της D. Όμως τα τελευταία 100 χρόνια οι άνθρωποι μεταναστεύουν με γρήγορους ρυθμούς σε όλα τα μέρη του κόσμου, και το χρώμα του δέρματος δεν ταιριάζει πια κατ' ανάγκη με την περιοχή που διαμένει κάποιος. Έτσι παρατηρείται ότι άνθρωποι με σκούρο δέρμα που ζουν σε μεγάλα γεωγραφικά πλάτη να μην εμφανίζουν μεν καρκίνους του δέρματος, αλλά να παρουσιάζουν σοβαρά προβλήματα των οστών λόγω έλλειψης της βιταμίνης D (ραχίτιδα, οστεομαλάκυνση, οστεοπόρωση). Ενώ αντίθετα οι ανοιχτόχρωμοι πληθυσμοί που μετοίκησαν σε μικρότερα γεωγραφικά πλάτη παρουσιάζουν ραγδαία αύξηση δερματικών καρκίνων τύπου μελανώματος και μη. Επιπλέον, πολιτιστικές αλλαγές και αλλαγές συμπεριφοράς τον 20<sup>ο</sup> αιώνα οδήγησε στο να εκτίθενται πολλοί άνθρωποι είτε σε πολύ περισσότερη (π.χ η μόδα του μαυρίσματος), είτε σε πολύ λιγότερη υπεριώδη ακτινοβολία από πριν με δυσμενή για την υγεία επακόλουθα (Lucas 2006).

Από τη δεκαετία του 1980 και μετά τα περιστατικά δερματικών καρκίνων έχουν αυξηθεί δραματικά σε όλους του καυκάσιους πληθυσμούς. Ο καρκίνος του δέρματος είναι ο πιο κοινός και ακριβός στην αντιμετώπιση του καρκίνος σε κάποιες αναπτυγμένες χώρες με ανοιχτόχρωμο κυρίως δέρματος πληθυσμό (π.χ Νέα Ζηλανδία, Αυστραλία κ.α). Οι τάσεις του αριθμού των περιστατικών φαίνεται να είναι πια σταθεροποιητικές ή και σε κάποιες περιπτώσεις αναστρέφονται, λόγω των εκστρατειών ενημέρωσης του

κοινού όσον αφορά του κίνδυνους από την έκθεση χωρίς προστασία στο ήλιο, και δη στην UV-B ακτινοβολία, οι οποίες ξεκίνησαν σχετικά νωρίς, πιθανότατα λόγω της ανησυχίας από τη διαπίστωση ότι το στρατοσφαιρικό όζον μειώνονταν (EEAP 2019).

#### Εικόνα 4.4

Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία από τη μείωση του όζοντος (EEAP 2019)



Σχηματική αναπαράσταση των επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία από την μείωση του όζοντος και την επακόλουθη αύξηση της UV-B ακτινοβολίας που φθάνει στο έδαφος. Η αλλαγή του κλίματος επηρεάζει την ποιότητα του αέρα (αερολύματα) και την νεφοκάλυψη. Οι παραπάνω παράγοντες σε συνδυασμό με το χρώμα του δέρματος και τη χρήση προστασίας από τον ήλιο επηρεάζει την προσλαμβανόμενη δόση ακτινοβολίας από τον άνθρωπο. Οι ανεπιθύμητες ενέργειες στην υγεία περιλαμβάνουν καρκίνους του δέρματος, φωτοδερματίτιδες, καταρράκτη στα μάτια και άλλες ασθένειες των οφθαλμών και ανοσοκαταστολή που οδηγεί σε ενεργοποίηση λανθανόντων ιικών μολύνσεων. Οι ωφέλειες περιλαμβάνουν την σύνθεση της βιταμίνης D στο δέρμα, και τη ρύθμιση της λειτουργίας του ανοσοποιητικού που μειώνει την σοβαρότητα κάποιων δερματικών ασθενειών και αυτοάνοσων νοσημάτων. (Lucas et al. 2019)

Η επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας επί της ανθρώπινης υγείας εξαρτάται από την ποσότητα και τον τύπο της ακτινοβολίας που προσπίπτει στο σώμα. Αυτό από την άλλη εξαρτάται κυρίως από την συγκέντρωση του όζοντος στη ατμόσφαιρα, το οποίο κατά κύριο απορροφά την υπεριώδη ακτινοβολία, ιδίως τη UV-B, αλλά και άλλους παράγοντες γεωγραφικούς (γεωγραφικό πλάτος, υψόμετρο), χρονικούς/εποχιακούς (εποχή του χρόνου, ώρα της ημέρας) και φυσικοχημικών κλιματολογικών χαρακτηριστικών της ατμόσφαιρας όπως η παρουσία νεφών, αερολυμάτων φυσικής ή ανθρωπογενούς προέλευσης, και η ανακλαστικότητα του εδάφους (π.χ χιονισμένες εκτάσεις). Όλα τα παραπάνω επηρεάζουν την ποσότητα και το είδος της ακτινοβολίας που φθάνει στο έδαφος και άρα αυτήν που εν δυνάμει μπορεί να δεχθεί ο άνθρωπος οργανισμός. Επίσης, κυρίαρχο ρόλο παίζει και η ανθρώπινη συμπεριφορά που σχετίζεται

με πολιτιστικούς παράγοντες και συνήθειες. Για παράδειγμα, ο κίνδυνος επιβλαβών συνεπειών αυξάνει όσο αυξάνεται ο χρόνος έκθεσης στον ήλιο, και όταν δεν γίνεται χρήση προστατευτικών ενδυμάτων και αντηλιακών. Θα πρέπει επίσης να αναφέρουμε ότι οι εργασιακές συνθήκες επηρεάζουν την ποσότητα της ακτινοβολίας που δέχεται ο ανθρώπινος οργανισμός, με τους εργαζόμενους που απασχολούνται σε εξωτερικές εργασίες να δέχονται πολλαπλάσια ποσότητα και να εκτίθενται σε μεγαλύτερο κίνδυνο. Ένας ακόμα παράγοντας που τροποποιεί τη σχέση έκθεσης - κίνδυνου ασθένειας, από την έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία είναι και το χρώμα του δέρματος. Τα πολύ σκούρα δέρματα παρέχουν σημαντική προστασία από τον ήλιο με την ελάχιστη ερυθρηματώδη δόση να είναι μέχρι και 30 φορές μεγαλύτερη από αυτή των ανοιχτού χρώματος δέρματος (Madronich et al.1998, Lucas 2006, ACS 2019, Barnes et al. 2019., Lucas et al. 2019).

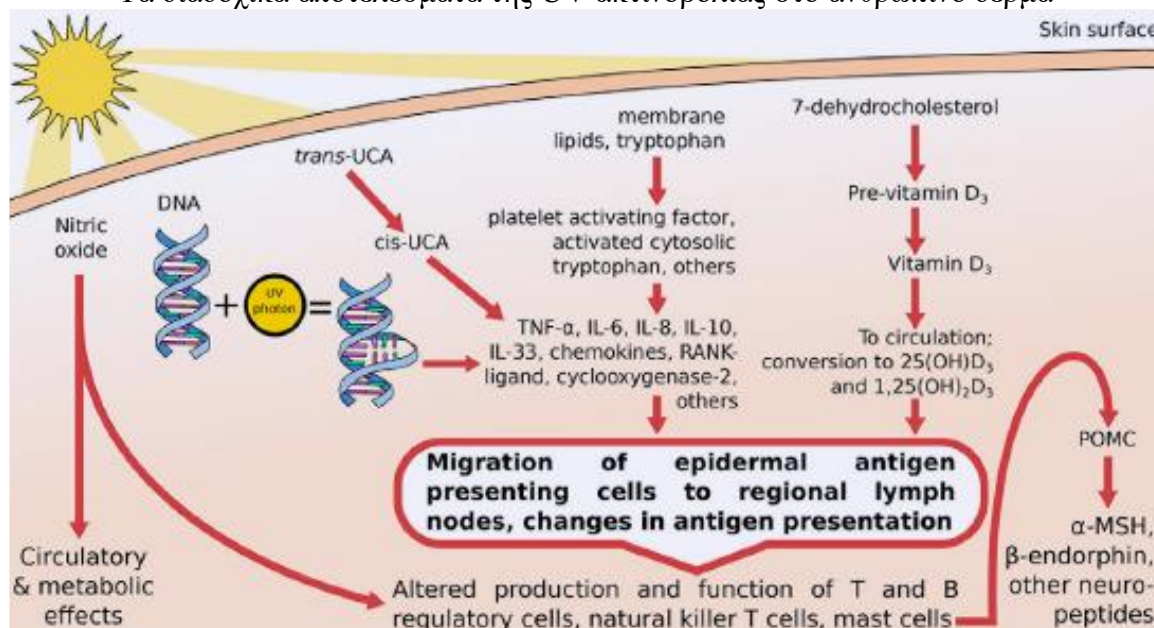
Η υπεριώδης ακτινοβολία ως μια μορφή ιονίζουσας ακτινοβολίας μεταφέρει πολύ υψηλή ενέργεια με αποτέλεσμα να μπορεί αλληλεπιδράσει με άτομα ή μόρια και να τα τροποποιήσει, αποσπώντας ηλεκτρόνια και προκαλώντας τον ιονισμό τους. Όλες οι ιονίζουσες ακτινοβολίες μπορούν να προκαλέσουν βλάβες στο γενετικό υλικό (DNA) των κυττάρων που μπορεί να οδηγήσει σε γονιδιακές μεταλλάξεις και ανάπτυξη κακοηθειών. Όμως ακόμα και η πιο ισχυρή ενεργειακά μορφή υπεριώδους ακτινοβολίας UV-C δεν έχει την ικανότητα να διεισδύσει πολύ βαθιά μέσα στο δέρμα. Η UV- A με την πιο χαμηλή ενέργεια από τα τρία επιμέρους τμήματά της υπεριώδους ακτινοβολίας προκαλεί γήρανση των κυττάρων του δέρματος λόγω βλαβών των δομικών πρωτεϊνών αυτού, και κάποιες έμμεσες βλάβες στο DNA των κυττάρων. Η UV- A συνδέεται κυρίως με την μακροπρόθεσμη βλάβη του δέρματος όπως οι ρυτίδες (φωτογήρανση), αλλά μπορεί επίσης να παίζει και κάποιο ρόλο σε ορισμένους τύπους καρκίνου. Η UV-B μπορεί να δράσει βλαπτικά άμεσα στο DNA των δερματικών κυττάρων, είναι η κύρια αιτία των ηλιακών εγκαυμάτων και θεωρείται η κύρια αιτία των περισσότερων τύπων δερματικού καρκίνου. Η UV-C, αν και η πιο υψηλή ενεργειακά απ' όλες, λόγω της έντονης αλληλεπίδρασης της με το όζον δεν φθάνει στο έδαφος και τυπικά δεν αποτελεί παράγοντα κινδύνου για δερματικούς καρκίνους (Horneck 1995, Armstrong & Krieger 2001, Moan 2001, Matsumura & Ananthaswamy 2004, Rastoghi et al. 2010, ACS 2019).

Η υπεριώδης ακτινοβολία μόλις συναντήσει το δέρμα απορροφάται από μόρια που ονομάζονται χρωμοφόρα και βρίσκονται στην επιδερμίδα, την εξώτερη επιφανειακή στιβάδα του δέρματος, αλλά και στην επόμενη στιβάδα του δέρματος κάτω από την επιδερμίδα. Τα πιο μεγάλης ενέργειας φωτόνια της UV-B ακτινοβολίας διαπερνούν την επιδερμίδα και το άνω δέρμα, ενώ φωτόνια της UV-A μπορούν να φθάσουν ακόμα πιο

βαθιά στο δέρμα. Η έκθεση στην UV ακτινοβολία έχει σαν αποτέλεσμα την φυσική προσαρμογή που παρέχει προστασία στον οργανισμό, δηλαδή το μαύρισμα και την πάχυνση της επιδερμίδας (υπερπλασία). Το σκουρότερο δέρμα είναι αποτέλεσμα της μεγαλύτερης περιεκτικότητας της επιδερμίδας σε μελανίνη. Αυτό τροποποιεί την δόση UV ακτινοβολίας που προσλαμβάνεται από τα χρωμοφόρα μόρια στην επιδερμίδα και το δέρμα (de Winter et al. 2001, Del Bino & Bernerd 2013, Garmyn et al. 2018).

**Εικόνα 4.5**

Τα διαδοχικά αποτελέσματα της UV ακτινοβολίας στο ανθρώπινο δέρμα



Τα φωτόνια της UV ακτινοβολίας απορροφώνται από μια σειρά χρωμοφόρων μορίων, μεταξύ αυτών το DNA, τα λιπίδια των μεμβρανών, το ουροκανικό οξύ (UCA) και η 7-δευδροχοληστερόλη, με επακόλουθες επιδράσεις επί των ανοσοκυττάρων και την έκκριση νευροπεπτιδίων, μεταξύ αυτών την  $\alpha$ -melanocyte stimulating hormone (MSH) που ενεργοποιεί την παραγωγή μελανίνης, την pro-opiomelanocortine (POMC), την interleukin (IL), τον tumor necrosis factor (TNF), τον receptor activator of nuclear factor kappa-B (RANK) (Lucas et al. 2019).

Στην δέρμα συναντώνται πολλά χρωμοφόρα μόρια που απορροφούν την υπεριώδη ακτινοβολία στην περιοχή της UV-B και UV-A όπως τα νουκλεϊκά οξέα (DNA), το ουροκανικό οξύ, τα αρωματικά αμινοξέα των πρωτεϊνών, η μελανίνη και τα πρόδρομα των μόρια αυτών. Το ουροκανικό οξύ φαίνεται να είναι υπεύθυνο για ανοσολογικές αντιδράσεις μέσω αλληλεπίδρασης με την UV ακτινοβολία. Το DNA αποτελεί το πιο σημαντικό χρωμοφόρο μόριο για την UV-B ακτινοβολία. Οι μελέτες έχουν δείξει ότι η έκθεση του DNA στην UV ακτινοβολία οδηγεί στον σχηματισμό ειδικών φωτοπροϊόντων. Σε αυτά περιλαμβάνονται τα διμερή κυκλοβουτανίου-πυριμιδίνης (CPD), όπως θυμίνης-θυμίνης, και το 6-4-φωτοπροϊόν όπου γειτονικές πυριμιδίνες συνδέονται μέσω του C-4 της μίας και του C-6 της άλλης. Τα φωτοπροϊόντα αυτά πιστεύεται ότι προκαλούν μεταλλάξεις (C σε T, CC σε TT) σε συγκεκριμένα γονίδια οι

οποίες θεωρούνται η αρχή καρκινογένεσης. Οι μεταλλάξεις αυτές απαντώνται στο δερματικό κακόηθες μελάνωμα (cutaneous malignant melanomas-CMM), τους καρκίνους κερατινοκυττάρων (keratinocyte cancers-KC) (παλαιότερα ονομάζονταν δερματικοί καρκίνοι μη-μελάνωματος- non-melanoma skin cancers) που περιλαμβάνουν τα καρκινώματα των πλακωδών κυττάρων (squamous cell) SCC και βασικών κυττάρων (basal cell) BCC αντίστοιχα, και στις ακτινικές κερατώσεις που αποτελούν προκαρκινικά μορφώματα στο δέρμα (Young 1997, EEAP 2019, Lucas et al. 2019).

Πρόσφατες μελέτες δείχνουν ότι ακόμα και το φαινομενικά φυσιολογικό δέρμα που έχει εκτεθεί στον ήλιο, έχει χιλιάδες ομάδες μη φυσιολογικών κυττάρων τα οποία περιέχουν ψηλό ποσοστό μεταλλάξεων και που εν δυνάμει μπορούν να προκαλέσουν καρκίνο. Αυτά τα ελαττωματικά κύτταρα της επιδερμίδας απομακρύνονται με φυσιολογικούς μηχανισμούς που διαθέτουν τα κύτταρα του δέρματος για την αποκατάσταση της φυσιολογικής τους δομής. Αν τα κύτταρα τα οποία έχουν υποστεί βλαβερές μεταλλάξεις στο DNA τους από την UV ακτινοβολία δεν διορθωθούν-ελεγχθούν από τους φυσιολογικούς, προστατευτικούς μηχανισμούς των κυττάρων τότε σταδιακά οδηγούνται σε βιοχημικά μονοπάτια καρκινογένεσης. Χαρακτηριστικό είναι ότι τα δερματικά καρκινικά κύτταρα έχουν τις περισσότερες μεταλλάξεις από όλα τα άλλα καρκινικά κύτταρα του σώματος. Επιπλέον η UV-A και UV-B ακτινοβολία προκαλεί οξειδωτική βλάβη, εκτός από το DNA, και σε άλλα βιομόρια τα οποία μπορεί να συμμετάσχουν στις διεργασίες καρκινογένεσης (Rastogi et al. 2010, Martincorena et al. 2015, Brown et al. 2017, Chalmers et al. 2017, Cadet & Douki 2018, Lucas et al. 2019).

Το διμερές της πυριμιδίνης που σχηματίζεται από την αλληλεπίδραση DNA και UV-B σχετίζεται βάση μελετών με το ερύθημα (ηλιακό έγκαυμα). Χαρακτηριστικό επίσης είναι ότι το βιολογικό φάσμα δράσης που αφορά τη χρόνια ακτινική δερματίτιδα έχει την ίδια μορφή με το αντίστοιχο φάσμα του ερυθήματος, αν και σε μικρότερη τάξη μεγέθους, πράγμα που υποδηλώνει ότι το ίδιο χρωμοφόρο μόριο, πιθανότητα το DNA εμπλέκεται και στις δύο περιπτώσεις στο βιολογικό αποτέλεσμα (Young 1997).

Οι δερματικοί καρκίνοι σχετίζονται με την επαναλαμβανόμενη καταστροφή του DNA από την έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία, την ατελή ή ελαττωματική επιδιόρθωση του, και την προκαλούμενη από την UV ακτινοβολία καταστολή της επίκτητης ανοσολογικής απόκρισης. Οι σημαντικότερες μορφές δερματικού καρκίνου είναι: (ι) επιδερμικό κακόηθες μελάνωμα (Cutaneous malignant melanoma-CMM) που προκύπτει από τα επιδερμικά μελανοκύτταρα, πλήττει συνήθως ανθρώπους με ανοιχτό χρώμα δέρματος και μαλλιών που εκτίθενται περισσότερο στο ήλιο, και με ιστορικό

μελανώματος στην οικογένεια, λόγω γενετικών παραγόντων που αφορούν τους μηχανισμούς επιδιόρθωση του DNA και της απόπτωσης (βιολογική διεργασία φυσικού θανάτου των ελαττωματικών κυττάρων), (ii) καρκίνος των κερατινοκυττάρων (Keratinocyte cancers- KC) είναι η πιο κοινή μορφή καρκίνου στους πληθυσμούς με ανοιχτόχρωμα δέρματα (Καυκάσιοι κυρίως). Αν και είναι λιγότερο θανατηφόροι από το CMM και άλλους καρκίνους εσωτερικών οργάνων, το κόστος τους είναι πολύ ψηλό και αποτελούν πηγή σοβαρής αναπηρίας λόγω της δυσμορφίας που προκαλείται, είτε από την ίδια τη νόσο, είτε από την εκάστοτε εφαρμοζόμενη θεραπεία. Από τις δύο μορφές αυτού του καρκίνου, το μεν επιδερμικό καρκίνωμα (SSC-Squamous Cell Cancer) σχετίζεται σαφώς με την σωρευτική έκθεση στον ήλιο, ενώ οι λόγοι εμφάνισης του βασικοκυτταρικού καρκινώματος (BCC-Basal Cell Cancer) είναι περισσότερο πολύπλοκοι. Χαρακτηριστικό είναι ότι ενώ το SCC εμφανίζεται σε όλα τα σημεία του σώματος που εκτίθενται στον ήλιο, ένα σημαντικό τμήμα των BCC συμβαίνουν στον κορμό υποδηλώνοντας τον ρόλο της διακοπτόμενης έκθεσης στον ήλιο. Πλην της έκθεσης στον ήλιο και άλλοι παράγοντες σχετίζονται με την ανάπτυξη των BCC όπως το χρώμα του δέρματος, η ανοσολογική ρύθμιση, η επιδερμική διαφοροποίηση, η βιολογία των τελομερών και τα βιοχημικά μονοπάτια της βιταμίνης D, (iii) ο καρκίνος των κυττάρων Merkel (Merkel cell carcinoma -MCC) είναι ένας σχετικά σπάνιος πολύ επιθετικός καρκίνος που συνήθως επηρεάζει τους ηλικιωμένους και ανοσοκατασταλμένους ανθρώπους. Οι όγκοι εμφανίζονται σε εκτεθειμένες στον ήλιο περιοχές του δέρματος. Συνήθως εντοπίζονται στο δέρμα, προκύπτοντας από τα επιθηλιακά εμβρυακά κύτταρα ή τα σε πρώιμο στάδιο B-λεμφοκύτταρα παρά από τα νευροενδοκρινή κύτταρα Merkel όπως αρχικά θεωρούνταν. Η έκθεση στον ήλιο θεωρείται επίσης πολύ σημαντική για την παθογένεια αυτής της μορφής καρκίνου (Chahal et al 2016, Sauer et al. 2017, EEAP 2019).

Οι φωτοδερματίτιδες είναι φλεγμονώδεις διαταραχές του δέρματος που προκαλούνται ή επιδεινώνονται με την έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία, και σε κάποιες περιπτώσεις στην ακτινοβολία ορατού. Η αιτιολογία των διαταραχών αυτών κατηγοριοποιείται σε πέντε ομάδες ως εξής (EEAP 2019, NRPB 2002):

(i) απορυθμισμένη ανοσοαπόκριση στην UV/Vis ακτινοβολία. Σε αυτές τις διαταραχές περιλαμβάνονται το πολυμορφικό φωτο-εξάνθημα που προκαλείται από την UV ακτινοβολία και που εμπλέκει ειδικές φλεγμονώδεις πρωτεΐνες της κατηγορίας των ιντερλευκίνων, η χρόνια ακτινική δερματίτιδα που αποτελεί υπερευαισθησία στην UV ακτινοβολία με χρονική υστέρηση, και η ηλιακή κνίδωση που είναι μια ανοσολογική

διαταραχή των μαστοκυττάρων λόγω της παρουσίας αλλεργιογόνων που συνδέονται με την ανοσοσφαιρίνη E (Porter & Anstey 2014).

(ii) διαταραχές στην επισκευή του DNA. Τέτοια περίπτωση είναι για παράδειγμα η μελαχρωματική ξηροδερμία που σχετίζεται με μη φυσιολογική ερυθρηματώδη ευαισθησία στο ηλιακό φως και που μπορεί αν οδηγήσει σε σημαντική αύξηση των καρκίνων CMM και KC ( DiGiovanna & Kraemer 2012).

(iii) ενδογενή βιοχημικά ελαττώματα (μεταβολικές διαταραχές). Σε αυτά περιλαμβάνονται οι σπάνιες διαταραχές, ερυθροποιητική φωτοπορφύρια που αποτελούν παθολογικές καταστάσεις όπου ενώσεις που ονομάζονται πορφυρίνες αυξάνονται σε μη φυσιολογικά επίπεδα στο αίμα, και X-συνδεδεμένη πρωτοπορφυρία που προκαλούνται από μεταλλάξεις οι οποίες οδηγούν σε ελαττώματα στη βιοσύνθεση της αίμης, το έγχρωμο συστατικό της αιμογλοβίνης (Balwani et al. 2017).

(iv) φωτοτοξικές και φωτοαλλεργικές αντιδράσεις σε φάρμακα και εξωγενείς χημικές ουσίες λόγω της ικανότητας των ίδιων ή των μεταβολιτών τους να απορροφούν την υπεριώδη ακτινοβολία. Φωτοτοξικότητα μπορεί να προκληθεί λόγω βλάβης του DNA από δραστικές ρίζες ή λόγω σύνδεσης του φαρμάκου με το DNA. Η φωτοευαισθησία συνδέεται περισσότερο με την UV-A αλλά και την UV-B ακτινοβολία (Dawe & Ibbotson 2014, Schmidt et al. 2015, Zahee et al. 2016, Khandpur et al. 2017).

(v) φωτο-επιδείνωση υπάρχουσών διαταραχών. Συνήθως η φωτοευαισθησία συμβαίνει σε ασθενείς με ανοσολογική παθογένεια για παράδειγμα σε σημαντικό ποσοστό ασθενών με συστηματικό ή δερματικό ερυθρηματώδη λύκο, ψωρίαση και ατοπική δερματίτιδα (Rutter et al. 2009, Kuhn et al. 2015).

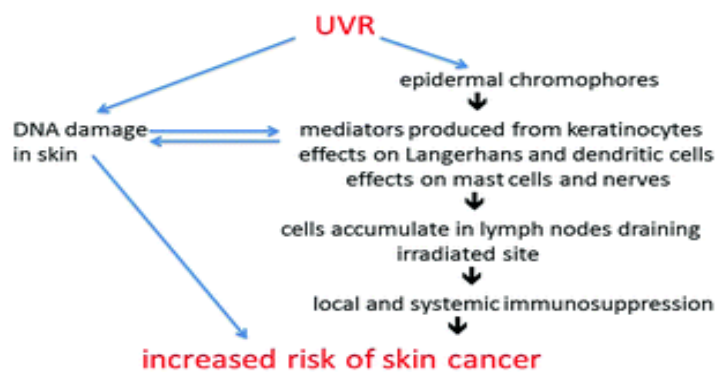
#### **4.2.2 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΟ ΑΝΟΣΟΠΟΙΗΤΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΑΠΟ ΤΗΝ UV ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΛΟΓΩ ΜΕΙΩΣΗΣ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ**

Το ανοσοποιητικό σύστημα του ανθρώπου περιλαμβάνει δύο γραμμές άμυνας την φυσική ανοσία που είναι υπάρχει από τη γέννηση και την αποκτηθείσα ή επίκτητη. Οι δυο αυτοί τύποι ανοσίας επικοινωνούν σημαντικά μεταξύ τους. Η φυσικοί μηχανισμοί ανοσίας είναι συνήθως άμεσοι στην απόκριση, ενώ αυτοί του επίκτητου ανοσοποιητικού συστήματος παρουσιάζουν μια καθυστέρηση από λίγες ώρες έως και μέρες από την έκθεση στο παθογόνο ή το αντιγόνο μέχρι τη μέγιστη απόκριση. Και τα δύο συστήματα παρουσιάζουν ανοσολογική μνήμη αλλά το φυσικό σύστημα δεν είναι εξειδικευμένο και δίνει βραχεία προστασία (ημερών ή λίγων μηνών), ενώ το επίκτητο είναι εξειδικευμένο και μπορεί η ανοσία σε ένα αντιγόνο να κρατήσει χρόνια ή και εφ' όρου ζωής. Η έκθεση του δέρματος ή των οφθαλμών στην UV ακτινοβολία προκαλεί μεταβολές της



λειτουργίας του ανοσοποιητικού συστήματος μέσα από βιοχημικά μονοπάτια που είναι είτε εξαρτώμενα από τη βιταμίνη D είτε ανεξάρτητα. Ουσιαστικά αυτό που λαμβάνει χώρα είναι η υπερδραστηριοποίηση των φυσικών μηχανισμών ανοσίας και καταστολή της επίκτητης/προσαρμοσμένης. Μια σχηματοποίηση των μηχανισμών που συμβαίνουν στην επιδερμίδα και το δέρμα από τη δράση της UV ακτινοβολίας φαίνεται στο σχήμα 4.5 (Lucas et al. 2019).

Όταν το δέρμα εκτεθεί στην υπεριώδη ακτινοβολία αυτό οδηγεί στην απελευθέρωση προφλεγμονωδών ουσιών όπως οι κυτοκίνες που είναι μόρια τα οποία σηματοδοτούν και ρυθμίζουν την ανοσοαπόκριση, οι χυμοκίνες μια μορφή κυτοκινών που παίζουν ρόλο στην μετακίνηση κυττάρων μέσω φλεβιδίων προς ιστούς και το αντίστροφο σαν απόκριση στην χημική διαβάθμιση της συγκέντρωσης τους, και αντιμικροβιακών πεπτιδίων (AMP). Τα AMP είναι άμεσα τοξικά έναντι των παθογόνων μικροοργανισμών ή διευκολύνουν την κυτταροτοξική δράση των NKCs (Natural Killer Cells) και άλλων κυττάρων του φυσικού ανοσοποιητικού συστήματος. Η έκθεση του δέρματος στην UV ακτινοβολία προκαλεί διαφοροποίηση του φυσικού μικροβιώματος (βακτήρια, μύκητες, ιοί κ.α) της επιδερμίδας καταστρέφοντας άμεσα τους μικροοργανισμούς ή προκαλώντας την έκφραση τους με έκκριση διαφόρων ουσιών που επηρεάζουν την συνολική ανοσολογική απόκριση του δέρματος, οδηγώντας σε φλεγμονή και διαφοροποίησης της ανοσοαπόκρισης. Η παρουσία των μικροοργανισμών επάγει την παραγωγή AMP από τα κερατινοκύτταρα του δέρματος που αυξάνεται παρουσία της UV ακτινοβολίας. Επίσης η επαγόμενη από την ακτινοβολία παραγωγή του *cis-uracinic acid* συνεισφέρει στην διαφοροποίηση της ανοσοαπόκρισης άλλα και έμμεσα διαφοροποιεί το μικροβιακό φορτίο επηρεάζοντας το μικροπεριβάλλον της περιοχής μέσα από άγνωστα ακόμη βιοχημικά μονοπάτια. Οι διεργασίες αυτές καταστολής της επίκτητης ανοσολογικής απόκρισης μπορεί να συνεισφέρουν στις διεργασίες καρκινογένεσης στο δέρμα και στην προαγωγή διαφόρων παθογόνων όπως είναι ο ιός του έρπητα αλλά πιθανόν και άλλων μικροοργανισμών. Από την άλλη, το προκαλούμενο από την UV ακτινοβολία, ανοσοκατασταλμένο περιβάλλον μπορεί να δράσει προστατευτικά ενάντια στην ανάπτυξη δερματικών ασθενειών, ανοσολογικής αιτιολογίας, όπως είναι κάποιες μορφές φωτοδερματίτιδας σαν το πολυμορφικό ηλιακό εξάνθημα (Bechinger & Gorr 2017, Patra et al. 2017).



**Εικόνα 4.6**

Διεργασίες καρκινογένεσης μέσω καταστολής του επίκτητου ανοσοποιητικού συστήματος (Hart & Norval 2018)

Συνοψίζοντας μπορούμε να πούμε ότι τα φωτόνια της UV ακτινοβολίας απορροφώνται από τα χρωμοφόρα μόρια του δέρματος ήτοι το DNA, RNA, trans-urocanic acid και τα λιπίδια των μεμβρανών όπως η 7-dehydrocholesterol πρόδρομη ουσία της βιταμίνης D. Μέσα από διάφορα βιοχημικά μονοπάτια αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την ενεργοποίηση των ρυθμιστικών T και B κυττάρων και την καταστολή των ανοσολογικών διεργασιών τόσο τοπικά όσο και συστηματικά στον οργανισμό, πράγμα που μπορεί να οδηγήσει σε καρκινογένεση στο δέρμα. Άλλες ανεπιθύμητες ενέργειες της ανοσοκαταστολής είναι οι ενεργοποίηση παλιών ιικών μολύνσεων αλλά και δημιουργία νέων από βακτήρια και πρωτόζωα όπως και η μείωση της αποτελεσματικότητας των εμβολίων (NRPB 2002, Hart & Norval 2018, EEAP 2019).

#### **4.2.3 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΟΥΣ ΟΦΘΑΛΜΟΥΣ ΑΠΟ ΤΗΝ UV ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΛΟΓΩ ΜΕΙΩΣΗΣ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ**

Η έκθεση στο ηλιακό φως είναι γνωστός ή ύποπτος παράγοντας κινδύνου για πολλές οφθαλμικές ασθένειες, που μπορεί να προκαλέσουν προβλήματα στην όραση, όπως για παράδειγμα ο καταρράκτης, το πτερύγιο, ο εκφυλισμός της ωχράς κηλίδας ακόμα και οι κακοήθειες του οφθαλμού. Γι' αυτό το λόγο είναι πολύ σημαντική η προστασία των ματιών από το ηλιακό φως με τη χρήση κατάλληλων μέσων (EEAP 2019).

Όταν το ηλιακό φως προσπίπτει σε έναν φυσιολογικό και υγιή οφθαλμό περνάει μέσα από τον κερατοειδή, τον ενδοφθάλμιο φακό και το υαλοειδές υγρό για να φθάσει στον αμφιβληστροειδή. Η ακτινοβολία με μήκη κύματος κάτω των 300nm απορροφάται σε μεγάλο ποσοστό από τον κερατοειδή. Στα παιδιά ηλικίας κάτω των 10 ετών τον ενδοφθάλμιο φακό διαπερνά ακτινοβολία με μήκη κύματος πάνω από τα 320nm. Το μέγιστο της απορρόφησης από το φακό αυξάνεται με την ηλικία, και από 365nm στην ηλικία των 8 ετών κατά την ενηλικίωση φθάνει στα 400nm, ενώ στους 65 ετών είναι περίπου στα 450nm, αν και υπάρχει σημαντική διαφοροποίηση από άνθρωπο σε άνθρωπο. Έτσι φαίνεται ότι η υπεριώδης ακτινοβολία μπορεί να φθάνει στον

αμφιβληστροειδή ενός παιδιού όχι όμως στο υγιές μάτι ενός ενήλικα (Lucas et al. 2015, Lucas et al. 2019).

Αφού σημαντικά επιστημονικά στοιχεία συνδέουν την UV ακτινοβολία με βλάβες στη δομή των οφθαλμών, η προστασία τους καθίσταται πολύ σημαντική, αλλά δεν υπάρχει κάποιο αξιόπιστο πρακτικό εργαλείο που να συγκρίνει τις UV-προστατευτικές δυνατότητες των διαφόρων ειδών φακών, όπως υπάρχει κάτι αντίστοιχο με τις προστατευτικά αντηλιακά προϊόντα για το δέρμα. Οι κακοήθειες στο δέρμα της περιοχής γύρω από τα μάτια είναι συχνές αλλά τα συνηθισμένα τοπικά προστατευτικά το δέρματος δεν περιλαμβάνουν τις βλεφαρίδες. Πρόσφατες μελέτες δείχνουν διαφοροποίηση όσο αφορά την επιβάρυνση ματιού και δέρματος από συγκεκριμένου μήκους κύματος ακτινοβολία. Επίσης, η χρόνια δράση της UV ακτινοβολίας στον κερατοειδή και το φακό είναι σωρευτική πράγμα που καθιστά απαραίτητη την προστασία των ματιών ανθρώπων κάθε ηλικίας και ειδικότερα των παιδιών. Για την παροχή αξιόπιστης σήμανσης των προστατευτικών φακών έναντι της UV ακτινοβολίας έχει πρόσφατα αναπτυχθεί ένας δείκτης προστασίας του ματιού από τον ήλιο που ονομάζεται E-SPF (Eye-Sun Protection Factor) (Behar-Cohen et al. 2014).

Οι χρόνιες βλάβες του ματιού όσον αφορά την έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία αφορούν κυρίως τον κερατοειδή. Η απορρόφηση της UV φαίνεται ότι βλάπτει τις δομές του. Σε μία μορφή κερατινοπάθειας ημιδιαφανές υλικό συσσωρεύεται στο στρώμα του κερατοειδούς στην περιοχή μεταξύ οφθαλμού και βλεφάρων, το οποίο περιλαμβάνει πρωτεΐνες του πλάσματος που έχουν υποστεί μετουσίωση από την ακτινοβολία. Άλλη συνηθισμένη βλάβη στους παρατεταμένα εκτιθέμενους στον ήλιο είναι το πτερύγιο. Συγκεκριμένα η UV-B προκαλεί οξειδωτικό στρες στα επιθηλιακά κύτταρα του κερατοειδούς και υπερδραστηριοποίηση των προ-φλεγμονωδών κυτοκινών. Σε πρώτη φάση προκαλείται εκφυλισμός του επιπεφυκότα που στη συνέχεια οδηγεί σε πτερύγιο το οποίο μειώνει την όραση και συχνά απαιτεί χειρουργική επέμβαση (Behar-Cohen et al. 2014, Young 2006, Rim et al. 2017).

Ενώ οι βλάβες που περιγράφησαν μέχρι στιγμής δεν είναι κακοήθειες υπάρχουν και σπάνιες μορφές καρκίνου του οφθαλμού λόγω της έκθεσης στην UV ακτινοβολία όπως είναι το καρκίνωμα πλακωδών κυττάρων του κερατοειδούς και επιπεφυκότα, που συνδέεται συχνά με τοπική ή συστηματική ανοσοκαταστολή και το κακοήθες μελάνωμα στην εσωτερική περιοχή της ίριδος (Behar-Cohen et al. 2014, Lucas et al. 2015).

Η μακροπρόθεσμη έκθεση στην UV ακτινοβολία είναι σημαντική αιτία πρόκλησης καταρράκτη, λόγω μεταβολών στην μοριακή σύσταση του φακού του

οφθαλμού. Ο καταρράκτης είναι μια ασθένεια του φακού όπου ένας μικρός διαφανής δισκοειδής ιστός του ματιού αναπτύσσει αδιαφανείς περιοχές. Αυτές συν το χρόνο αυξάνονται σε σχήμα και αριθμό προκαλώντας σε πρώτη φάση θολή όραση και σε βάθος χρόνου τύφλωση. Ο καταρράκτης πλέον αντιμετωπίζεται χειρουργικά στις αναπτυγμένες χώρες. Συνήθως, η UV ακτινοβολία προκαλεί καταρράκτη στο φλοιό και στο πίσω μέρος του φακού, όπου αυτού του τύπου η ασθένεια να αποτελεί το 50% των περιπτώσεων καταρράκτη (Delcourt et al. 2014, EEAP 2019).

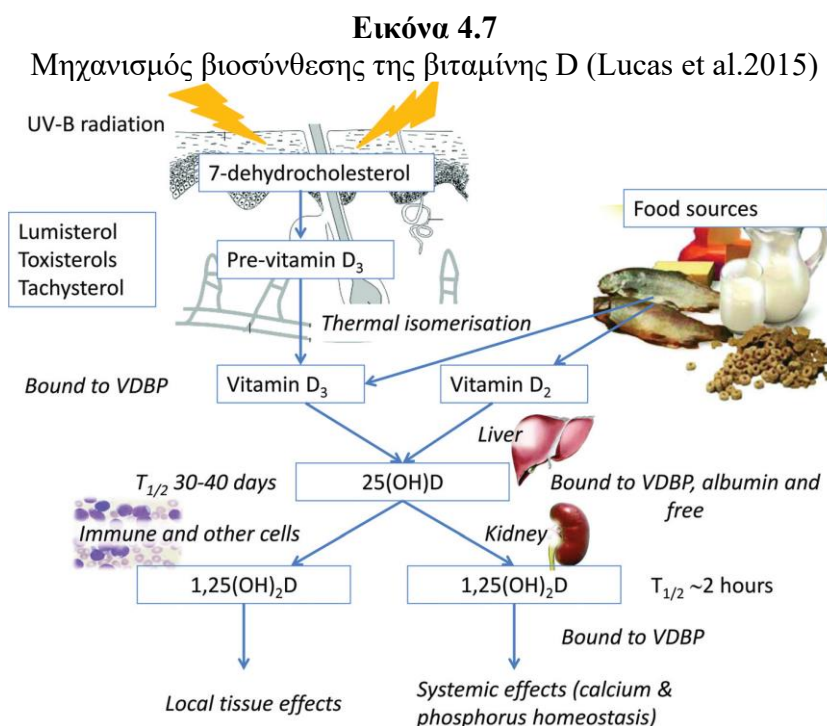
Ο εκφυλισμός της ωχράς κηλίδας αναπτύσσεται όταν το τμήμα του ματιού που είναι υπεύθυνο για την κεντρική όραση (η ωχρά κηλίδα) χάνει τη λειτουργικότητα της συχνά ο εκφυλισμός της ωχράς κηλίδας είναι ηλικιακά εξαρτώμενος (Age-related macular degeneration - AMD). Όπως προαναφέρθηκε, η UV-B ακτινοβολία φθάνει στον αμφιβληστροειδή των νεαρών ατόμων, όχι όμως των ενηλίκων, όπου φθάνει η UV-A, η ορατή και η υπέρυθη ακτινοβολία, με πιθανό αποτέλεσμα τον εκφυλισμό του ιστού του αμφιβληστροειδούς. Η υψηλή έκθεση του οφθαλμού στην ηλιακή ακτινοβολία αποτελεί, ως εκ τούτου, έναν εύλογο παράγοντα για την πρόκληση του AMD, που αποτελεί μία κυρίαρχη αιτία τύφλωσης παγκοσμίως (7% το 2010). Η συσχέτιση μεταξύ του σταδίου του AMD και της έκθεσης στον ήλιο δεν είναι πλήρως διευκρινισμένη. Οι πιθανοί μηχανισμοί περιλαμβάνουν την οξειδωτική βλάβη του προκαλεί η UV ακτινοβολία στο μιτοχονδριακό DNA, ειδικά στην περιοχή της ωχράς κηλίδας των νεύρων του αμφιβληστροειδούς και το χρωστικό επιθήλιο του, καθώς και/ή την υπερ-ρύθμιση των φλεγμονωδών κιτοκινών (π.χ IL-6).(Delcourt et al. 2014, Lucas et al. 2015).

#### **4.2.4 ΒΙΟΣΥΝΘΕΣΗ ΤΗΣ ΒΙΤΑΜΙΝΗΣ D ΜΕ ΤΗ ΔΡΑΣΗ ΤΗΣ UV-B ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ**

Το πιο σημαντικό ευεργετικό αποτέλεσμα της έκθεσης στην υπεριώδη ακτινοβολία του ήλιου είναι η βιοσύνθεση της βιταμίνης D στο δέρμα. Όπως προαναφέρθηκε η ανοσοκαταστολή που προκαλεί η υπεριώδης ακτινοβολία, με διάφορα θετικά ή αρνητικά αποτελέσματα για την υγεία, μπορεί να συμβεί μέσα από βιοχημικές διεργασίες που περιλαμβάνουν ή όχι την βιταμίνη D. Τα αρνητικά αποτελέσματα έχουν ήδη αναφερθεί, αλλά υπάρχουν ενδείξεις για ευεργετικά αποτελέσματα για παράδειγμα στον περιορισμό των συμπτωμάτων αυτοάνοσων νοσημάτων όπως η ψωρίαση, η πολλαπλή σκλήρυνση, η νόσος του Crohn ή αλλεργικών νοσημάτων όπως η ατοπική δερματίτιδα, το άσθμα και οι αναφυλαξίες μέσω μηχανισμών ανοσοκαταστολής. Επίσης, κάποιες μελέτες δείχνουν ότι μειωμένη έκθεση στον ήλιο αυξάνει τον κίνδυνο εμφάνισης μυωπίας σχετιζόμενης με την έλλειψη βιταμίνης D (Lucas et al. 2015 B, EEAP 2019).

Ο ρόλος της βιταμίνης D για την ανθρώπινη υγεία εξακολουθεί να είναι αμφιλεγόμενος με μοναδική εξαίρεση την καλά τεκμηριωμένη σχέση της με την υγεία του μυοσκελετικού συστήματος. Η βιταμίνη D χρειάζεται σε μικρές ποσότητες για την δράση της στο μεταβολισμό του ασβεστίου και του φωσφόρου. Ήταν ήδη γνωστό εδώ και πολλές δεκαετίες ότι η ραχίτιδα προκαλείται από την έλλειψη αυτών των δύο σημαντικών στοιχείων. Όταν δε κατανοήθηκε ο ρόλος της βιταμίνης D στον μεταβολισμό του ασβεστίου και του φωσφόρου η ραχίτιδα εξαλείφθηκε από τον σύγχρονο κόσμο. Εκατοντάδες μελέτες που έγιναν για την αποκωδικοποίηση του ρόλου της βιταμίνης D στον ανθρώπινο οργανισμό οδήγησαν στην ανακάλυψη ότι οι υποδοχείς της συνδέονται με τα χρωμοσώματα σχεδόν σε κάθε κύτταρο και ιστό, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι έχει σημαντική επίδραση σε πολλά διαφορετικά όργανα. Αυτές οι δράσεις της βιταμίνης D και το γεγονός ότι συντίθεται στο δέρμα από τη δράση της υπεριώδους UV-B ακτινοβολίας ακολουθούμενη από μια διεργασία θερμικού ισομερισμού, καθώς και ότι η βιταμίνη D κυκλοφορεί μέσω του αίματος δημιούργησε μια νέα αντίληψη όσον αφορά τη λειτουργία της ως ορμόνη (Pludowski et al. 2013, Žmitek et al. 2020).

Η βιταμίνη D μπορεί να βιοσυντεθεί στο δέρμα ή να προσληφθεί μέσω της τροφής ή ληφθεί ως συμπλήρωμα διατροφής. Η βιοχημική οδός μέσω της οποίας συντίθεται στο δέρμα και μεταβολίζεται στην δραστική της μορφή 1,25-δυσδροξύ βιταμίνη D ( $1,25(\text{OH})_2\text{D}$ -calcitriol) σχηματοποιείται στην παρακάτω εικόνα 4.7.



Η σύνθεση ξεκινά με την απορρόφηση της UV-B ακτινοβολίας από την 7-δυσδροχοληστερόλη. Εκτιμάται το 80-90% της βιταμίνης D παράγεται από τη δράση της

ηλιακής ακτινοβολίας. Τα ενζυμικά βήματα μετατροπής της βιταμίνη D σε 1,25(OH)<sub>2</sub>D συμβαίνουν κυρίως στο ήπαρ και στα νεφρά αλλά και σε άλλους ιστούς, συμπεριλαμβανομένου του δέρματος. Τόσο η προβιταμίνη D<sub>3</sub> όσο και η βιταμίνη D<sub>3</sub> μπορούν να μετατραπούν σε αδρανή φωτοπροϊόντα από την συνεχή δράση της UV-A και UV-B ακτινοβολίας. Όταν η προβιταμίνη D<sub>3</sub> σχηματισθεί και συμβεί ο ισομερισμός προς βιταμίνη D<sub>3</sub>, τότε υπάρχει μια προτίμηση προς την αποικοδόμηση της, σε σχέση με τη σύνθεση της προβιταμίνης σε μήκη κύματος UV ακτινοβολίας μεταξύ 300–330 nm. Αυτό μπορεί να εξηγήσει γιατί δεν γίνεται τοξική μετά από την παρατεταμένη έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία και να δοθεί το κατάλληλο μήνυμα στο κοινό ότι είναι πιο ασφαλής η σύντομη έκθεση στον ήλιο για τη σύνθεση της βιταμίνης D, ελαχιστοποιώντας έτσι τον κίνδυνο για τυχόν βλάβες στο DNA (Lucas et al. 2015, van Dijk et al. 2016, Mahamat-Saleh et al. 2020, Neville et al. 2020).

Η βιταμίνη D υπάρχει σε δύο μορφές την D<sub>2</sub> (ergocalciferol) ή D<sub>3</sub> (cholecalciferol), και οι δύο είναι βιολογικά ανενεργές μέχρι να υποστούν ενζυμική υδροξυλίωση. Η πρώτη λαμβάνει χώρα στο ήπαρ από την 25-υδροξυλάση, με το σχηματισμό της 25(OH)D και η δεύτερη στους νεφρούς από την 1α-υδροξυλάση αλλά και σε πολλά άλλα όργανα, προς την βιολογικά ενεργή ορμόνη καλσιτριόλη (1,25(OH)<sub>2</sub>D). Η 25(OH)D είναι η πρόδρομη ουσία της καλσιτριόλης και η κύρια μορφή της βιταμίνης D που κυκλοφορεί μέσω του πλάσματος συνδεδεμένη πάνω σε μια εξειδικευμένη συνδετική πρωτεΐνη (DBP- vitamin D Binding protein) που την μεταφέρει στα όργανα στόχους. Η πρωτεΐνη DBP μεταφέρει επίσης και την βιταμίνη D (Institute of Medicine 2011).

Η βιολογική δράση της καλσιτριόλης, ενεργού μεταβολίτη της βιταμίνης D, διενεργείται μέσω σύνδεσης της σε ειδικούς υποδοχείς (vitamin D receptors- VDR) που βρίσκονται στον πυρήνα των κυττάρων στόχων και περιλαμβάνει ρύθμιση της έκφρασης συγκεκριμένων γονιδίων. Η κλασική δράση του ενεργού μεταβολίτη της βιταμίνης D είναι η ρύθμιση της ομοιόστασης του ασβεστίου και φωσφόρου του ορού και ως συνέπεια της ανάπτυξης και την διατήρησης της υγείας των οστών. Οι λιγότερο κλασικές δράσεις της καλσιτριόλης δεν είναι πλήρως διευκρινισμένες. Οι υποδοχείς VDR βρίσκονται σχεδόν παντού στο σώμα, ακόμα και σε ιστούς που δεν εμπλέκονται με την ρύθμιση του ασβεστίου και του φωσφόρου, πράγμα που σημαίνει είτε ότι η καλσιτριόλη παίζει έναν πιο γενικό ρόλο ή ότι και άλλα βιολογικά ενεργά μόρια μπορούν να ενεργοποιήσουν/συνδεθούν στους VDR. Επιπλέον, ακολουθίες του DNA που βρίσκονται σε περιοχές υποκίνησης/ενεργοποίησης των γονιδίων στόχων της βιταμίνης D και

χαρακτηρίζονται ως vitamin D-responsive elements (VDREs), θεωρούνται χαρακτηριστικά σημάδια της δράσης της βιταμίνης. Αυτά βρίσκονται σε μεγάλο αριθμό ανθρώπινων γονιδίων που περιλαμβάνουν ένα ευρύ φάσμα κλασικών και λιγότερο κλασικών ρόλων όπως η ρύθμιση του πολλαπλασιασμού, της διαφοροποίησης και της απόπτωσης των κυττάρων. Έχει διατυπωθεί η άποψη ότι η καλσιτριόλη παρουσιάζει ανοσορρυθμιστική και αντι-πολλαπλασιαστική δράση μέσω αυτοκρινών και παρακρινών οδών. Αυτές οι ευρέως φάσματος δράσεις της καλσιτριόλης οδήγησαν στην υπόθεση ότι παίζει προληπτικό ή θεραπευτικό ρόλο στον καρκίνο και σε χρόνια αυτοάνοσα νοσήματα (περιλαμβανομένου του διαβήτη τύπου I), καρδιολογικών ασθενειών και μικροβιακών μολύνσεων (Adams & Hewison 2008, Institute of Medicine 2011).

Στην επιστημονική κοινότητα δεν υπάρχει συναίνεση όσον αφορά τα κριτήρια (από την άποψη της συγκέντρωσης της 25(OH)D) που καθορίζουν τις διάφορες κατηγορίες κατάστασης της βιταμίνης D ήτοι έλλειψη, ανεπάρκεια, επάρκεια. Το 2011 μετά από μια ολοκληρωμένη και συστηματική ανασκόπηση της βιβλιογραφίας η Εθνική Ακαδημία Ιατρικής των ΗΠΑ κατέληξε ότι μια συγκέντρωση 25(OH)D στον ορό ή το πλάσμα της τάξης των 50 nmol/L είναι επαρκής για την βελτιστοποίηση της υγείας των οστών στους περισσότερους ανθρώπους. Αντίστοιχη έκθεση της συμβουλευτικής επιστημονικής επιτροπής για τη διατροφή στο Ηνωμένο Βασίλειο το 2016, πρότεινε η συγκέντρωση 25(OH)D στον ορό να διατηρείται πάνω από τα 25 nmol/L καθ' όλη τη διάρκεια του έτους. Άλλη πρόσφατη μελέτη έδειξε ότι η συγκέντρωση των 30 nmol/L είναι ικανοποιητική για την βελτιστοποίηση της πυκνότητας των οστών και μιας σειράς δεικτών μυϊκής δύναμης και λειτουργικότητας σε γυναίκες μέσης ηλικίας (Institute of Medicine 2011, SACN 2016, Wu et al. 2016, Webb et al. 2018, Lucas et al. 2019).

Είναι πλέον αναγνωρισμένο ότι η έλλειψη και η ανεπάρκεια βιταμίνης D αποτελεί ένα παγκόσμιο πρόβλημα υγείας. Πάρα πολλές μελέτες υποστηρίζουν ότι η έλλειψη βιταμίνης D δεν έχει μόνο σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία των οστών αλλά είναι πιθανό να αποτελεί παράγοντα κινδύνου για πολλές ασθένειες οξείας ή χρόνιας μορφής. Μετά από αυτά καλό θα είναι να επιτυγχάνεται και να συντηρείται το επίπεδο της 25(OH)D στα επίπεδα των 30–60 ng/mL, σύμφωνα με τις συστάσεις της Ενδοκρινικής Εταιρίας, όχι μόνο για την διατήρηση της υγείας των οστών αλλά και για την γενικότερη υγεία και ευζωία (Pludowski et al. 2013).

### **4.3 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΑΠΟ ΤΗ ΜΕΙΩΣΗ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ ΣΤΑ ΟΙΚΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ**

#### **4.3.1 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΑ ΧΕΡΣΑΙΑ ΟΙΚΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ**

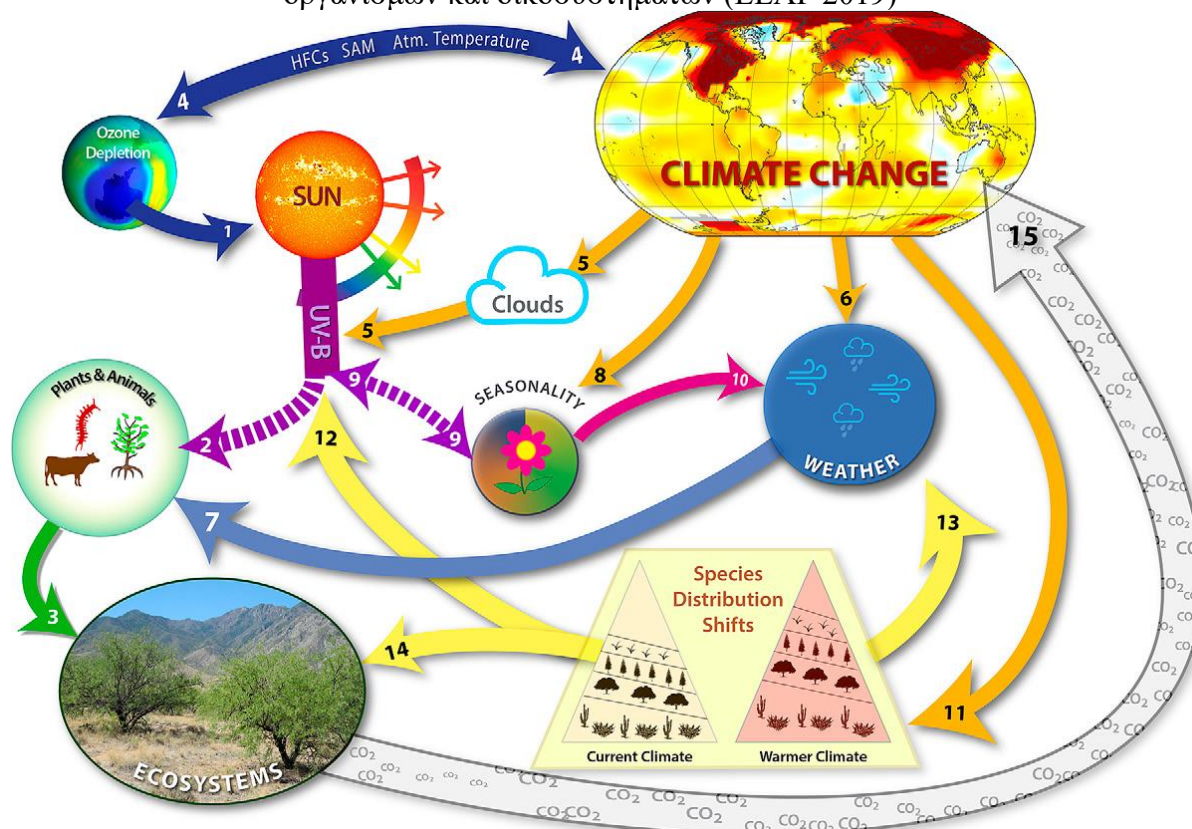
Γίνεται πλέον όλο και πιο φανερό στη επιστημονική κοινότητα ότι η δομή, η λειτουργία και η ποικιλομορφία των χερσαίων οικοσυστημάτων διαφοροποιείται λόγω των πολύπλοκων αλλαγών στο κλίμα της γης, οι οποίες βρίσκονται εξέλιξη. Σαν αποτέλεσμα, για να αξιολογηθούν οι επιπτώσεις από τη μείωση και την αναμενόμενη αποκατάσταση της στιβάδας του στρατοσφαιρικού όζοντος, σε συνδυασμό με τη σχετιζόμενη διαφοροποίηση της υπεριώδους ακτινοβολίας UV-B που φθάνει στην επιφάνεια της γης, στα οικοσυστήματα και τους ζωντανούς οργανισμούς πρέπει να ληφθεί υπόψη και ο ρόλος της κλιματικής αλλαγής. Στην περιοχή του νοτίου ημισφαιρίου, όπου η μείωση του όζοντος είναι σημαντική, αυτή συνεισφέρει στην κλιματική αλλαγή με μεταβολές της θερμοκρασίας, των ανέμων και των κατακρημνίσεων που ως επακόλουθο επηρεάζουν τα γήινα οικοσυστήματα (Bornman et al. 2019).

Η προηγούμενη έκθεση αξιολόγησης της ομάδας των ειδικών για τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις της μείωσης του όζοντος, στα πλαίσια του Πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ, που δημοσιεύθηκε του 2015, έδωσε τις παρακάτω κυριότερες νέες διαπιστώσεις όσον αφορά την αλληλεπίδραση μείωσης του όζοντος και κλιματικής αλλαγής για τα χερσαία οικοσυστήματα, σαν συνέχεια και ενημέρωση των διαπιστώσεων της έκθεσης του 2011: (i) είναι σε σημαντικό βαθμό αποδεκτό ότι η UV-B ακτινοβολία παίζει ειδικούς ρυθμιστικούς ρόλους στην ανάπτυξη και την εξέλιξη των φυτών, αυτό με τη σειρά του μπορεί να έχει ευεργετικές συνέπειες για την παραγωγικότητα των φυτών επιδρώντας στην ανθεκτικότητα, στην αυξημένη αντοχή τους στους φυτοφάγους οργανισμούς και στα παθογόνα, και στην βελτιωμένη ποιότητα των γεωργικών προϊόντων με επακόλουθες επιπτώσεις στην επισιτιστική ασφάλεια, (ii) η UV-B και UV-A ακτινοβολία (315-400nm) και η ορατή (400-700nm) είναι σημαντικές κινητήριες δυνάμεις αποσύνθεσης των φυτικών υπολειμμάτων σε παγκοσμίως σημαντικά άνυδρα και ημιάνυδρα οικοσυστήματα, όπως τα λιβάδια και οι έρημοι. Αυτό συμβαίνει μέσω της διεργασίας της φωτοαποικοδόμησης, που εμπλέκεται στον κύκλο των θρεπτικών και της αποθήκευσης του άνθρακα, αν και υπάρχει σημαντική αβεβαιότητα όσον αφορά την ποσοτικοποίηση της τοπικής και παγκόσμιας βιογεωχημικής σημασίας της, (iii) η υπεριώδης ακτινοβολία μπορεί να συνεισφέρει στην κλιματική αλλαγή μέσω ενεργοποίησης των εκπομπών πτητικών οργανικών συστατικών από τα φυτά, τα φυτικά απορρίμματα και εδάφη, αν και το μέγεθος, οι ρυθμοί και τα χωρικά μοτίβα αυτών των εκπομπών παρουσιάζουν προς το παρόν μεγάλη αβεβαιότητα. Οι εκπομπές άνθρακα



Στην πιο πρόσφατη έκθεση των ειδικών του 2018 παρουσιάζεται η πρόοδος που έχει γίνει αναφορικά με την αλληλεπίδραση των αποτελεσμάτων από τη μείωση όζοντος, τις μεταβολές της ακτινοβολίας UV B και την αλλαγή του κλίματος για τους χερσαίους οργανισμούς και τα οικοσυστήματα συμπεριλαμβανομένων των καλλιεργούμενων ειδών και των σε ψηλό βαθμό διαχειριζόμενων από τον άνθρωπο οικοσυστημάτων (αγροκαλλιέργειες). Η αλληλεπίδραση των παραπάνω παραμέτρων παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα 4.7.

Εννοιολογικό διάγραμμα που δείχνει την αλληλεπίδραση μεταξύ μείωσης του όζοντος, μεταβολών της UV-B ακτινοβολίας και κλιματικής αλλαγής επί των χερσαίων οργανισμών και οικοσυστημάτων (EEAP 2019)



Όπως σχηματοποιείται στην εικόνα 4.8 η μείωση του στρατοσφαιρικού όζοντος διαφοροποιεί την υπεριώδη ακτινοβολία που φθάνει στην επιφάνεια της γης, κυρίως την UV-B (βέλος 1), η οποία επακόλουθα επηρεάζει άμεσα τα ζώα και τα φυτά (βέλος 2).

Οι επιδράσεις επί των οργανισμών διαφοροποιούν τη λειτουργία και τη δομή των οικοσυστημάτων (βέλος 3). Η μείωση του όζοντος μπορεί επίσης να διαφοροποιήσει το κλίμα, και η κλιματική αλλαγή μπορεί να επηρεάσει την μείωση του όζοντος μέσα από πολλές οδούς (βέλος 4). Συγκεκριμένα ODS (π.χ οι υδροχλωροφθοράνθρακες αλλά και πολλά άλλα) είναι ισχυρά αέρια θερμοκηπίου που μπορούν να ενισχύσουν την παγκόσμια υπερθέρμανση. Η μείωση του στρατοσφαιρικού όζοντος στο νότιο ημισφαίριο διαφοροποιεί άμεσα το κλίμα μέσω αλλαγών στην Southern Annular Mode (SAM or Antarctic oscillation), που σχετίζεται με τη διαφορά στην πίεση μεταξύ 60° και 40° νότιου γεωγραφικού πλάτους, και άρα την ισχύ και την γεωγραφική θέση της δέσμης των δυτικών ανέμων γύρω από την Ανταρκτική. Η μείωση του όζοντος σχετίζεται με ισχυρά θετική φάση του SAM, που υποδηλώνει μετακίνηση των αερίων ζωνών προς τους πόλους. Η επακόλουθη μετατόπιση των κλιματικών ζωνών προκαλεί διαφοροποίηση των βροχοπτώσεων και άρα της νεφοκάλυψης με αποτέλεσμα την αυξομείωση της έκθεσης των οργανισμών στην υπεριώδη ακτινοβολία στις χώρες του νοτίου ημισφαιρίου. (βέλος 5). Οι σχετικές με το κλίμα αλλαγές στα μοτίβα του καιρού (βέλος 6) τροποποιούν τη θερμοκρασία και τα μοτίβα των κατακρημνίσεων, που μπορούν άμεσα να τροποποιήσουν την ανάπτυξη και την εξέλιξη των φυτών, όπως και τον τρόπο που τα φυτά ανταποκρίνονται στις αλλαγές της UV-B ακτινοβολίας (βέλος 7). Η κλιματική αλλαγή, συνυπολογίζοντας και την διαφοροποίηση της UV-B ακτινοβολίας, επίσης τροποποιεί τον εποχιακό συγχρονισμό της ανάπτυξης (π.χ ανθοφορία, καρποφορία) (βέλος 8), έτσι ώστε τα άγρια φυτά και οι καλλιέργειες να αναπτύσσονται σε εποχές που η UV ακτινοβολία να είναι περισσότερη ή λιγότερη από πριν σε μια τρέχουσα ταχεία κλιματική αλλαγή (βέλος 9). Αυτές οι φαινολογικές αλλαγές εκθέτουν περαιτέρω τα φυτά σε νέους συνδυασμούς UV ακτινοβολίας και άλλων αβιοτικών και βιολογικών παραγόντων (βέλος 10). Ως απόκριση στην κλιματική αλλαγή πολλοί οργανισμοί μεταθέτουν το εύρος εξάπλωσης τους σε μεγαλύτερα ύψη και γεωγραφικά πλάτη (βέλος 11). Όπως ισχύει με τις φαινολογικές μετατοπίσεις, αυτές οι αλλαγές στην γεωγραφική εξάπλωση μπορεί ενδεχομένως να αυξήσουν ή να μειώσουν την έκθεση στην UV ακτινοβολία (βέλος 12), καθώς και να εκθέσουν τους οργανισμούς σε νέους συνδυασμούς UV ακτινοβολίας και άλλων αβιοτικών παραγόντων (βέλος 13). Καθώς τα είδη μεταναστεύουν σε διαφορετικά περιβάλλοντα αντιμετωπίζουν επίσης νέους συνδυασμούς ανταγωνιστών, παρασίτων και

επικονιαστών που ενδέχεται να μεταβάλουν σημαντικές διεργασίες του οικοσυστήματος όπως η φυτοφαγία και ο ανταγωνισμός (βέλος 14). Οι αλλαγές σε συγκεκριμένες διεργασίες ενός οικοσυστήματος, όπως η αποσύνθεση μπορεί να τροποποιήσουν την αποθήκευση άνθρακα στο έδαφος και τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα και άλλων αερίων θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα (βέλος 15) (Bornman et al.2019, Hessel et al. 2017).

Η υπεριώδης ακτινοβολία είναι γνωστό ότι επηρεάζει την ανάπτυξη και τη αποδοτικότητα των φυτών και των ζώων της χέρσου. Τα μικρότερα μήκη κύματος της ακτινοβολίας (περιοχή της UV-B) μπορούν να προκαλέσουν κυτταρικές βλάβες, που με τη σειρά τους μπορούν να οδηγήσουν σε αλλαγές της μορφολογίας, της φυσιολογίας και της βιοχημείας των οργανισμών. Όμως η ταυτόχρονη έκθεση σε μεγαλύτερα μήκη κύματος (UV-A και ορατή), μπορεί συχνά να μειώσει τις αρνητικές επιπτώσεις της UV-B. Συγκεκριμένα, η UV-A ακτινοβολία έχει ανασταλτικά και διεγερτικά αποτελέσματα στην φωτοσύνθεση όπως και στη ενεργοποίηση φωτοπροστατευτικών διεργασιών, που περιλαμβάνουν την παραγωγή χρωστικών οι οποίες απορροφούν στο UV. Τέτοιο παράδειγμα είναι τα φλαβονοειδή που παράγονται στα φύλλα από τη δράση της UV-A και είναι πολύ εξειδικευμένα συστατικά ανάλογα με το είδος του φυτού. Η επίδραση στην ανάπτυξη των φυτών διαφοροποιείται ανάλογα με το είδος της UV ακτινοβολίας και περιλαμβάνει τη συμμετοχή ποικίλων μηχανισμών και πολλών διαφορετικών φωτο-υποδοχέων των οποίων ο ρόλος είναι ακόμη υπό μελέτη (π.χ UVR8, φυτοχρώματα και κρυπτοχρώματα) (Jenkins 2014, Verdaguer et al 2017, EEAP 2019).

Εκτός από τα φυτά, η UV-A και UV-B ακτινοβολία είναι σημαντικές πηγές πληροφορίας και για τα ζώα. Η ακτινοβολία προσλαμβάνεται από εξειδικευμένους φωτο-υποδοχείς που πυροδοτούν ένα μεγάλο εύρος αποκρίσεων. Πολλά ζώα αισθάνονται την UV ακτινοβολία και αποφεύγουν την παρατεταμένη έκθεση σε μεγάλες δόσεις. Αυτές οι συμπεριφορικές αποκρίσεις, μαζί με φυσιολογικούς μηχανισμούς, μπορούν να περιορίσουν μερικά από τα αρνητικά αποτελέσματα των υψηλών δόσεων UV-B ακτινοβολίας. Σε μερικά είδη ζώων (π.χ έντομα και πουλιά) η υπεριώδης ακτινοβολία χρησιμοποιείται σαν οπτικό έναυσμα που βοηθάει στην αναζήτηση τροφής, στη επιλογή συντρόφου και σε άλλες συμπεριφορικές δραστηριότητες. Συγκρινόμενα με τα ζώα τα φυτά της ξηράς που δεν μπορούν να μετακινηθούν, χρειάζονται το ηλιακό φως για την φωτοσυνθετική διαδικασία και την ανάπτυξη τους. Η κύρια απόκριση τους στην μεταβαλλόμενη υπεριώδη ακτινοβολία, την οποία μπορούν να αισθανθούν, περιλαμβάνει

τυπικά τον εγκλιματισμό και την προσαρμογή στις αλλαγές μέσω βιοχημικών και φυσιολογικών μηχανισμών (Mazza et al. 1999, Jenkins 2014, Cuthill et al. 2017).

Η UV ακτινοβολία είναι πιθανόν επιβλαβής για πολλά χερσαία ζώα. Υπό ελεγχόμενες εργαστηριακές συνθήκες έχει αποδειχθεί ότι η UV-A και UV-B ακτινοβολία προκαλεί βλάβες στο δέρμα και τα μάτια, αναπτυσσόμενες ανωμαλίες και ευαισθησία σε ασθένειες σε διάφορα είδη αμφιβίων που μπορεί να επηρεάσουν αρνητικά την υγεία τους και την ικανότητα τους για αναζήτηση τροφής με επακόλουθο την αυξημένη θνησιμότητα σε συνδυασμό, σε κάποιες περιπτώσεις, με άλλους στρεσογόνους περιβαλλοντικούς παράγοντες (Bancroft et al. 2008).

Κάποια έντομα και ακάρεα έχουν στα μάτια τους εξειδικευμένους υποδοχείς ροδοψίνης που προσλαμβάνουν την UV ακτινοβολία και με αυτό τον τρόπο πιθανόν να βοηθούνται στην αποφυγή μεγάλων δόσεων αυτής. Άλλα έντομα έχουν φτερά που ανακλούν την UV και αυτό φαίνεται να παίζει ρόλο κατά το ζευγάρισμα (McEnroe & Dronka 1966, Mazza et al. 1999, Guillermo-Ferreira et al. 2014).

Επίσης μερικά πτηνά, κυρίως αυτά που κυνηγούν κατά τη διάρκεια της μέρας, έχουν όραση ευαίσθητη στην UV-A ακτινοβολία και αντίστοιχα φωτο-υποδοχείς ευαίσθητους σε μήκη κύματος μεγαλύτερα των 355nm. Αυτό ισχύει για παράδειγμα στους δρυοκολάπτες που με αυτό τον τρόπο εντοπίζουν το αποσυντιθέμενο από μύκητες ξύλο των δένδρων. Οπότε, αλλαγές στην ποσότητα της υπεριώδους ακτινοβολίας στο περιβάλλον επηρεάζει την ορατότητα και την ικανότητα των πτηνών αυτών να βρουν την τροφή τους. Ανακλαστικότητα της UV ακτινοβολίας παρατηρείται, εκτός από το πτέρωμα, και επί των αυγών διαφόρων πτηνών διεργασία που μπορεί να προσελκύσει διάφορους ιπτάμενους θηρευτές με μάτια ευαίσθητα στο UV. Η παρουσία μελανίνης σε αυγά κάποιων πτηνών, η οποία απορροφά την υπεριώδη ακτινοβολία, τα προστατεύει μειώνοντας την ορατότητά τους στους θηρευτές (Yang et al. 2016, O'Daniels et al. 2017).

Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ υπεριώδους ακτινοβολίας, κλιματικής αλλαγής, μεταβολών στη χρήση γης αλλά και πρακτικών διαχείρισης των καλλιεργειών είναι πολύ πιθανόν να έχουν επιπτώσεις στην γεωργία και στην επισιτιστική ασφάλεια. Αυτοί οι παράγοντες που αναφέραμε μπορούν να τροποποιήσουν τόσο την απόδοση όσο και την ποιότητα των καλλιεργειών, όσον αφορά τα παράσιτα, την ανθεκτικότητα στις ασθένειες αλλά και την συνολική ευπάθεια ή προσαρμοστικότητα τους σε περιβαλλοντικές αλλαγές. Η όλο και πιο εκτεταμένη χρήση της γης με σκοπό την αύξηση της γεωργικής παραγωγής, μέσω εκκαθαρίσεων των γαιών, λόγω των αυξημένων επισιτιστικών αναγκών σαν αποτέλεσμα της αύξησης του πληθυσμού, οδηγεί σε αύξηση της έκθεσης

των αγροοικοσυστημάτων στην υπεριώδη ακτινοβολία αλλά και στην υποβάθμιση της ποιότητας των εδαφών και στην διάβρωση τους. Σε περιοχές που λαμβάνουν αυξημένη ποσότητα UV ακτινοβολίας τα φυτά μπορούν να εκφράσουν πιο άμεσα μηχανισμούς εγκλιματισμού ενάντια στις ασθένειες, στα φυτοφάγα ζώα και άλλους περιβαλλοντικούς στρεσογόνους παράγοντες. Σε κάποιες περιπτώσεις υπάρχουν θετικά αποτελέσματα, σε συγκεκριμένες καλλιέργειες, από τη δράση της υπεριώδους ακτινοβολίας. Κι αυτό διότι η UV ακτινοβολία προκαλεί την διέγερση της παραγωγής επιθυμητών δευτερευόντων μεταβολιτών, όπως είναι οι πολυφαινόλες (φλαβονοειδή, φαινολικά οξέα κλπ), που βελτιώνουν την απόκριση της καλλιέργειας σε στρεσογόνους περιβαλλοντικούς παράγοντες, όπως είναι η ξηρασία, τα παράσιτα και οι ασθένειες (Wargent JJ & Jordan 2013, Elfadly et al. 2016, Huché-Thélier et al. 2016, Holopainen et al. 2018).

Η προκαλούμενη από την υπεριώδη ακτινοβολία ρύθμιση της παραγωγής των φαινολικών συστατικών, σε πολλά φυτικά είδη, μπορεί να συμβεί όταν τα επίπεδα UV-B ακτινοβολίας είναι χαμηλά, μεταξύ άλλων και σε κάποιες καλλιέργειες με πολύ μεγάλο οικονομικό ενδιαφέρον. Μια τέτοια περίπτωση είναι τα φλαβονοειδή συστατικά quercetin και kaempferol της φλούδας των σταφυλιών που παράγονται σε μεγαλύτερες ποσότητες υπό την επίδραση της UV-B και που ως αντιοξειδωτικές ουσίες θεωρούνται διατροφικά σημαντικές (Liu et al 2015).

#### **4.3.2.ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΑ ΥΔΑΤΙΝΑ ΟΙΚΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ**

Οι συνέπειες της υπεριώδους ακτινοβολίας επί των υδάτινων οικοσυστημάτων και η σχετιζόμενη επισιτιστική ασφάλεια των τροφών αλλά και του ύδατος εξαρτώνται άμεσα και έντονα από την αλληλεπίδραση της με την κλιματική αλλαγή, που περιλαμβάνει μεταξύ άλλων την υπερθέρμανση, τη νεφοκάλυψη, τα μοτίβα των κατακρημνίσεων, την κάλυψη με πάγο και χιόνι αλλά και άλλους περιβαλλοντικούς παράγοντες όπως η διαύγεια του νερού, η όξινη βροχή και η οξίνιση των ωκεανών. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις ελέγχουν τα επίπεδα έκθεσης στην UV ακτινοβολία υπό την επιφάνεια του ύδατος, και την ικανότητα των οργανισμών να ανταποκριθούν στη βλαβερή υπεριώδη ακτινοβολία μέσω συμπεριφορών αποφυγής της, παραγωγής φωτοπροστατευτικών ουσιών και βιολογικών μηχανισμών επιδιόρθωσης των βλαβών. Πλην των άμεσων βλαβών από την UV ακτινοβολία, οι έμμεσες είναι επίσης σημαντικές λόγω των επιδράσεων σε θηρευτές, ανταγωνιστές, παράσιτα και παθογόνα, καθώς και στην πρόσβαση σε διατροφικούς πόρους και στην βελτιστοποίηση του χώρου διαβίωσης. Για παράδειγμα μια από τις σημαντικότερες υπηρεσίες που προσφέρει η υπεριώδης ακτινοβολία στους υδρόβιους οργανισμούς είναι η απολύμανση των υδάτων από

υδατογενή παράσιτα και παθογόνα, που προκύπτει από τη δράση των χαμηλών μηκών κύματος της ακτινοβολίας, με αποτέλεσμα τον περιορισμό του κίνδυνου ασθενειών σε πολλούς οργανισμούς. Η μείωση της διαύγειας των υδάτων που σχετίζεται με ανθρωπογενείς δραστηριότητες θέτουν σε κίνδυνο αυτή την ευεργετική για το οικοσύστημα απολυμαντική διεργασία (Williamson et al. 2019).

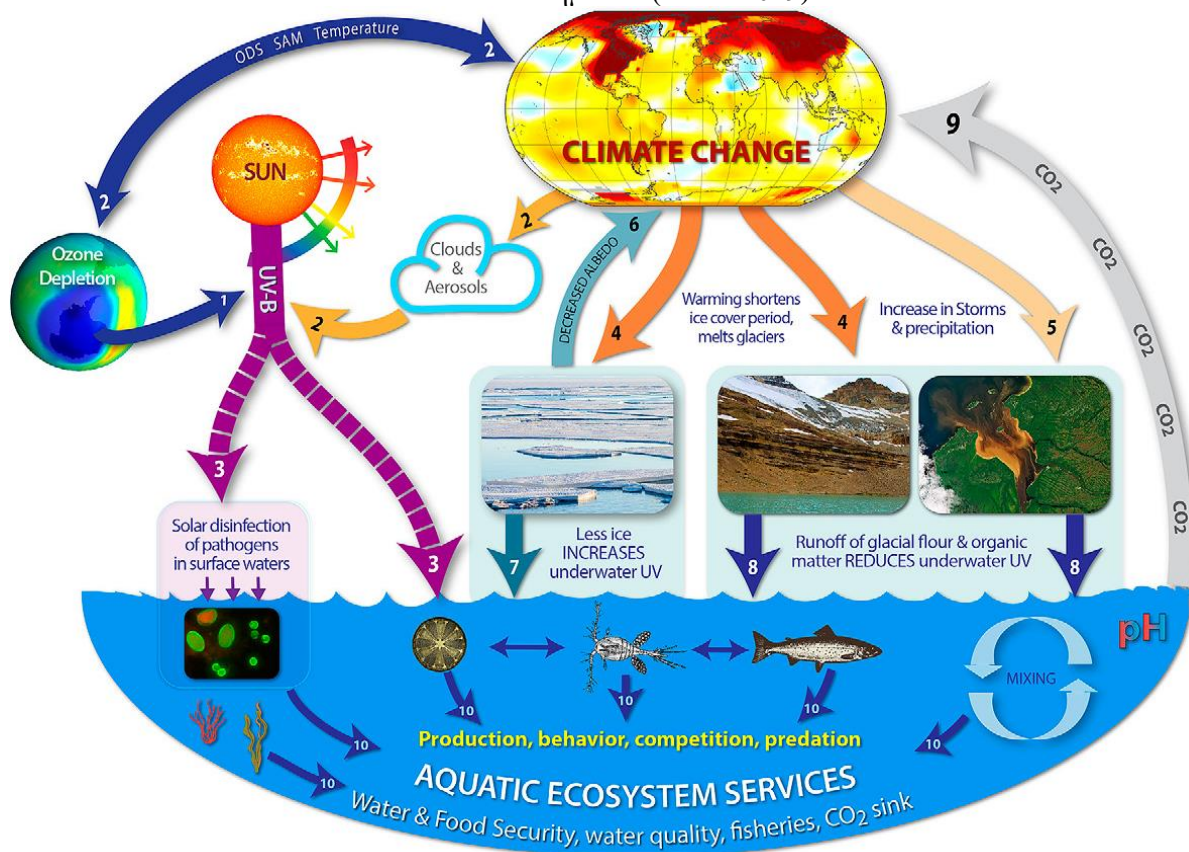
Η προηγούμενη έκθεση αξιολόγησης της ομάδας των ειδικών για τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις της μείωσης του όζοντος στα πλαίσια του Πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ, που δημοσιεύθηκε του 2015, διαπιστώνει ότι οι αλληλεπίδραση μεταξύ κλιματικής αλλαγής και υπερϊώδους ακτινοβολίας έχει πολύ ισχυρές επιδράσεις στα υδάτινα οικοσυστήματα λόγω ανατροφοδότησης μεταξύ θερμοκρασίας, UV ακτινοβολίας και συγκέντρωσης των αερίων θερμοκηπίου. Οι ψηλότερες θερμοκρασίες αέρα και η μεγαλύτερη ένταση της εισερχόμενης ακτινοβολίας αυξάνουν τη θερμοκρασία των επιφανειακών υδάτων λιμνών και ωκεανών, μάλιστα ορισμένες μεγάλες λίμνες θερμαίνονται με διπλάσιο ρυθμό από την τοπική θέρμανση του αέρα. Οι θερμότεροι ωκεανοί αλλάζουν τους βιότοπους και την σύνθεση των ειδών σε πολλά θαλάσσια οικοσυστήματα. Για μερικά είδη, όπως τα κοράλλια, οι θερμοκρασίες γίνονται πολύ ψηλές για τη διαβίωση τους. Οι διαφορές θερμοκρασίας μεταξύ επιφανειακών και βαθύτερων υδάτων όλο και μεγαλώνουν. Αυτή η αύξηση της θερμικής διαστρωμάτωσης καθιστούν τις επιφανειακές στιβάδες ρηχότερες και οδηγούν σε ισχυρότερους φραγμούς της προς τα άνω ανάμειξης των θρεπτικών συστατικών τα οποία είναι απαραίτητα για την φωτοσύνθεση. Αυτό οδηγεί επιπλέον στην έκθεση των οργανισμών που διαβιούν στην επιφάνεια σε ψηλά επίπεδα υπερϊώδους ακτινοβολίας. Σε πολικές και μεγάλου υψομέτρου περιοχές η μείωση της διάρκειας και της ποσότητας χιονιού και πάγου σε λίμνες και ωκεανούς αυξάνουν επίσης την έκθεση στη UV ακτινοβολία. Αντίθετα σε λίμνες και παράκτιες περιοχές των ωκεανών η συγκέντρωση του διαλυμένου οργανικού υλικού, που απορροφά στη UV περιοχή και προέρχεται από χερσαία οικοσυστήματα, αυξάνεται, λόγω των εκπλύσεων από τις βροχοπτώσεις και τις συχνότερες έντονες καταιγίδες. Το οργανικό αυτό υλικό, μέσω της προστασίας που προσφέρει, επιτρέπει την ανάπτυξη ειδών ευαίσθητων στην UV ακτινοβολία. Παράλληλα όμως η μειωμένη ακτινοβολία σε τέτοια επιφανειακά ύδατα περιορίζει και την ικανότητα της UV να αδρανοποιεί και να θανατώνει ιούς, παθογόνα και άλλα παράσιτα αυξάνοντας την δυσκολία και το κόστος επεξεργασίας του πόσιμου ύδατος για αστική χρήση. Η UV αποικοδομεί επίσης το οργανικό υλικό καθιστώντας το πιο εύληπτο προς επεξεργασία από τους μικροοργανισμούς, με αποτέλεσμα την παραγωγή αερίων θερμοκηπίου προς την



ατμόσφαιρα, και την παράλληλη παραγωγή δραστικών ριζών οξυγόνου (ROS- reactive oxygen species). Η αύξηση των αερίων θερμοκηπίου και δη του CO<sub>2</sub> οδηγεί σε αύξηση της οξύνισης των ωκεανών με αποτέλεσμα την καθίζηση ιόντων που συμμετέχουν στο σχηματισμό των προστατευτικών κελύφων κάποιων θαλάσσιων οργανισμών. Πολλοί θαλάσσιοι οργανισμοί χρησιμοποιούν στρατηγικές προσαρμογής για να περιορίσουν τα αποτελέσματα της UV-B ακτινοβολίας. Μεταξύ αυτών είναι η κατακόρυφη μετανάστευση, ο σχηματισμός κελύφους, η σύνθεση ουσιών που απορροφούν στο UV και οι ενζυμικές και μη διεργασίες απομάκρυνσης των ROS. Το κατά πόσο η γενετική προσαρμογή σε αλλαγές αβιοτικών παραγόντων παίζουν ρόλο στον περιορισμό του στρες και της βλάβης των θαλάσσιων οργανισμών είναι υπό μελέτη (Häder et al. 2015).

**Εικόνα 4.9**

Εννοιολογικό διάγραμμα που δείχνει την αλληλεπίδραση μεταξύ μείωσης του όζοντος, UV-B ακτινοβολίας και κλιματικής αλλαγής επί των υδρόβιων οργανισμών και των υδάτινων οικοσυστημάτων (EEAP 2019)



Στην πιο πρόσφατη αντίστοιχη έκθεση αξιολόγησης των ειδικών το 2018 παρουσιάζεται η πρόοδος που έχει γίνει αναφορικά με την αλληλεπίδραση των αποτελεσμάτων από τη μείωση όζοντος, των μεταβολών της UV-B ακτινοβολίας και της αλλαγής του κλίματος για τους θαλάσσιους οργανισμούς και τα οικοσυστήματα. Η αλληλεπίδραση των παραπάνω παραμέτρων παρουσιάζεται στην εικόνα 4.9, πολλές δε

από αυτές τις αλληλεπιδράσεις έχουν ήδη σχολιασθεί στην προηγούμενη έκθεση του 2014.

Παρατηρούμε στην εικόνα 4.9 ότι από την αλληλεπίδραση μείωσης του όζοντος (1), κλιματικής αλλαγής (2), και UV ακτινοβολίας που φθάνει στην επιφάνεια των υδάτινων οικοσυστημάτων (3) επηρεάζονται οι παράγοντες (4–9) που ρυθμίζουν την υποθαλάσσια έκθεση στην UV ακτινοβολία με επακόλουθα αποτελέσματα (10) για τα υδάτινα οικοσυστήματα. Η κλιματική αλλαγή προκαλεί μικρότερης διάρκειας και ποσότητας κάλυψη με χιόνι και πάγο (4), πιο έντονες βροχοπτώσεις και έκπλυση οργανικού υλικού (DOM) από τα χερσαία προς στα υδάτινα οικοσυστήματα (5), πλην των περιόδων ξηρασίας. Το λιώσιμο των πάγων προκαλεί μείωση της ανακλαστικότητας της γης (6) και αύξηση της υπό την θαλάσσια επιφάνεια έκθεσης στην UV ακτινοβολία και (8) αύξηση του εκπλενόμενου DOM (7) με επακόλουθη μείωση της έκθεσης στην UV. Η αύξηση του ατμοσφαιρικού CO<sub>2</sub> (9) οδηγεί σε οξύνιση των υδάτινων οικοσυστημάτων. Συνολικά αυτές οι αλλαγές στην διαύγεια των υδάτων μπορούν να μεταβάλουν την διεισδυτικότητα του ορατού και υπεριώθρου φωτός που διαφοροποιεί την θερμική στρωματοποίηση και το βάθος της ανάμειξης των υδάτων και επακόλουθα την έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία όλων των υδρόβιων οργανισμών που ζουν στην επιφάνεια και μη. Αυξήσεις του οργανικού υλικού που σχετίζεται με τη μείωση των ανθρωπογενών όξινων αποθέσεων και την αύξηση των κατακρημνίσεων μπορεί να αυξήσει το pH στα εσωτερικά της χέρσου ύδατα (8), ενώ η αύξηση του ατμοσφαιρικού CO<sub>2</sub> (9) μπορεί να μειώσει το pH των ωκεανών και ορισμένων λιμνών, διαφοροποιώντας το ρόλο αυτών των οικοσυστημάτων ως αποδεκτών CO<sub>2</sub> για την απομάκρυνση του ή πηγών του αντίστοιχα, και επακόλουθα αυξημένη βλάβη των οργανισμών με ασβεστολιθικό κέλυφος. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ UV ακτινοβολίας και κλιματικής αλλαγής τροποποιούν (10, από αριστερά προς δεξιά) τα μεγάλα φύκη, τα παθογόνα, τις υδάτινες αλυσίδες τροφής, και τις διεργασίες ανάμειξης, με σοβαρές επιπτώσεις για τα ύδατα και την επισιτιστική ασφάλεια (EAAP 2019).

Συμπερασματικά, η δυναμική του στρατοσφαιρικού όζοντος και η κλιματική αλλαγή αλληλεπιδρούν ισχυρά με την ηλιακή υπεριώδη ακτινοβολία ελέγχοντας έτσι την έκθεση σε αυτή των υδάτινων οικοσυστημάτων, με ευνοϊκά αλλά και βλαβερά αποτελέσματα για τους υδρόβιους οργανισμούς. Σε νερά με μεγαλύτερη διαύγεια, η υπεριώδης ακτινοβολία θεωρείται ακόμη ως πιθανά βλαβερή για τους οργανισμούς όλων των τροφικών επιπέδων. Ενώ οι περισσότεροι οργανισμοί έχουν αναπτύξει κάποιο επίπεδο συμπεριφορικής αποφυγής, φωτοπροστασίας ή φωτοενζυμικής επιδιόρθωσης που



μειώνει τις αρνητικές επιδράσεις της ακτινοβολίας, υπάρχουν ακόμη πολλές αποδείξεις ότι αυτή αποτελεί σημαντικό ρυθμιστή της δομής και της λειτουργίας των οικοσυστημάτων. Για παράδειγμα μοντέλα δείχνουν ότι η UV ακτινοβολία μειώνει κατά 20% την πρωτογενή παραγωγή. Η μείωση της διαύγειας των υδάτων, που σχετίζεται με την μεταφορά διαλυτών οργανικών συστατικών από τη χέρσο, διευκολύνει την επιβίωση των ευαίσθητων στο UV θηρευτών του φυτοπλαγκτόν με επακόλουθο να καταστρέφουν τη λεία τους. Η απολύμανση των επιφανειακών υδάτων παρεμποδίζεται με τη μείωση της διαύγειας των υδάτων, λόγω μείωσης των όξινων αποθέσεων και αύξηση των βροχοπτώσεων που μεταφέρουν χερσαίο οργανικό υλικό που απορροφά στο UV σε νησιωτικά και παράλια ύδατα. Η χρήση αντηλιακών προϊόντων αποτελεί επίσης έναν κίνδυνο για την ακεραιότητα των υδάτινων οικοσυστημάτων που βρίσκονται κοντά σε παραλίες για το κοινό, όπου οι συγκεντρώσεις αυτών των τοξικών συστατικών είναι αρκετά υψηλές, ώστε να καταστρέφουν κοράλλια, αχιμούς, προνύμφες εντόμων, φυτοπλαγκτόν, καρκινοειδή και ψάρια. Η UV ακτινοβολία αποικοδομεί επίσης τα πλαστικά που ρυπαίνουν τα θαλάσσια ύδατα προς μικροπλαστικά τα οποία πέπτονται από το ζωοπλαγκτόν και περνούν στην τροφική αλυσίδα θέτοντας σε κίνδυνο την ανθρώπινη διατροφή κατά την καταλάνωση ψαριών. Η μείωση του όζοντος στο νότιο ημισφαίριο αλλάζει το κλίμα με θετικά αποτελέσματα για κάποια θαλάσσια πτηνά, πιγκουίνους και φάλαινες αλλά αρνητικά για τα κοράλλια και φύκη. Αυτός ο συνδυασμός θετικών και αρνητικών επιπτώσεων παρακολουθείται στενά από τους επιστήμονες, για την καλύτερη κατανόηση των πολύπλοκων αυτών αλληλεπιδράσεων με στα θαλάσσια οικοσυστήματα (Neale & Thomas 2016, Lindholm et al. 2016, Williamson et al. 2017, EAAP 2019).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5<sup>ο</sup>

### ΤΡΕΧΟΥΣΑ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΣΤΑΘΜΗ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΚΤΙΜΗΣΕΙΣ

#### 5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το 2018, οι κορυφαίοι ανά τον κόσμο ειδικοί στις ατμοσφαιρικές επιστήμες, υπό την αιγίδα της συνθήκης του Πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ και σε συνεργασία με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Μετεωρολογίας (WMO) και το Περιβαλλοντικό Πρόγραμμα του Οργανισμού Ηνωμένων Εθνών (UNEP) εξέδωσαν την τελευταία, 9<sup>η</sup> στη σειρά, ενημερωμένη έκθεση αξιολόγησης για την μείωση του στρατοσφαιρικού όζοντος. Η έκθεση παρουσιάζει την τρέχουσα κατάσταση της στιβάδας του στρατοσφαιρικού όζοντος, και βάση των πιο πρόσφατων χημικών και κλιματολογικών μοντέλων, εκτιμήσεις για τις μελλοντικές εξελίξεις της, βάση των πλέον πρόσφατων επιστημονικών δεδομένων που πηγάζουν από πλήθος πειραματικών και θεωρητικών μελετών.

Σε αυτή την έκθεση και στην πλούσια βιβλιογραφία που την υποστηρίζει θα στηριχθούμε, κατά κύριο λόγο, για να παρουσιάσουμε την εξέλιξη του φαινομένου της μείωσης της στιβάδας του όζοντος και τον χρονικό ορίζοντα που αναμένεται η αποκατάσταση της στα προ της δεκαετίας του 80 επίπεδα, που αποτελεί και το χρονικό σημείο αναφοράς. Η αποκατάσταση της στιβάδας του όζοντος είναι εξάλλου και ο σκοπός της υπογραφής της διεθνούς συνθήκης που ονομάζουμε "Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ", στην οποία πλέον συμμετέχουν, με διαφορετικές βέβαια υποχρεώσεις, ανάλογα με τον βαθμό ανάπτυξης τους, το σύνολο των κρατών της υφ'ηλίου. Το γεγονός αυτό καταδεικνύει την σοβαρότητα του περιβαλλοντικού αυτού προβλήματος και την αποτελεσματικότητα του "Πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ" στην αντιμετώπιση του.

Σύμφωνα με την περίληψη των σημαντικότερων σημείων (executive summary) της πρόσφατης έκθεσης αξιολόγησης, οι βασικές επισημάνσεις όσον αφορά την μείωση του όζοντος σε συνάρτηση και σε ενημέρωση (update) της προηγούμενης έκθεσης αξιολόγησης του 2014, βάση των απόψεων των κορυφαίων ανά τον κόσμο ειδικών, είναι οι κάτωθι:

- Τα μέτρα που ελήφθησαν παγκοσμίως στα πλαίσια συμμόρφωσης με το Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ οδήγησαν στην μείωση των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων των υπό έλεγχο ουσιών που καταστρέφουν το όζον (ozone depleting substances ODS) και στην ανάκαμψη της στιβάδας του στρατοσφαιρικού όζοντος. Οι συγκεντρώσεις του συνολικού τροποσφαιρικού χλωρίου και βρωμίου, που προέρχονται από τα μεγάλα χρονικά ζωής ODS τα οποία ελέγχονται από το

πρωτόκολλο, συνεχίζουν να μειώνονται από το 2014 που εκδόθηκε η προηγούμενη έκθεση αξιολόγησης του WMO/UNEP. Τα στοιχεία δείχνουν ότι η μείωση των ODS συνέβαλε σημαντικά στις τάσεις που παρατηρήθηκαν όσον αφορά την συγκέντρωση του όζοντος παγκοσμίως που επιγραμματικά είναι οι εξής: (I) η "τρύπα του όζοντος" στην Ανταρκτική μειώνεται σταδιακά, αν και το φαινόμενο συνεχίζει να συμβαίνει κάθε χρόνο, αν όμως δεν ίσχυαν οι περιορισμοί του Πρωτοκόλλου η μείωση του στρατοσφαιρικού όζοντος στις πολικές περιοχές θα ήταν πολύ πιο σοβαρή, πράγμα που έχει αποφευχθεί, (II) εκτός των πολικών περιοχών, το όζον στην άνω στρατόσφαιρα αυξάνει κατά 1-3 % ανά δεκαετία από το 2000 και μετά, (III) στις περιοχές μεταξύ γεωγραφικού πλάτους 60°S και 60°N ανά την υφήλιο, δεν παρατηρείται, κατά την εικοσαετία 1997 -2016 κάποια σαφής τάση στη ολική στήλη όζοντος, οι μέσες τιμές δε από την προηγούμενη έκθεση αξιολόγησης παραμένουν περίπου 2% κάτω από την μέση τιμή της περιόδου 1964-1980.

- Οι τάσεις της στιβάδας του όζοντος κατά το δεύτερο μισό του 21<sup>ου</sup> αιώνα θα είναι περίπλοκες με αναμενόμενες αυξήσεις αλλά και μειώσεις ανάλογα με την περιοχή. Στα μεσαία γεωγραφικά πλάτη του Βορείου Ημισφαιρίου η ολική στήλη του όζοντος αναμένεται να επανέλθει στα επίπεδα του 1980 κατά τη δεκαετία του 2030, ενώ αντίστοιχα στα μεσαία γεωγραφικά πλάτη του Νοτίου Ημισφαιρίου η επάνοδος στα επίπεδα του 1980 αναμένεται περίπου στα μέσα του αιώνα. Η "τρύπα του όζοντος" στην Ανταρκτική αναμένεται να κλείσει σταδιακά, με τη ολική στιβάδα του όζοντος να επιστρέφει στις τιμές του 1980 περίπου κατά τη δεκαετία του 2060.
- Η τροπολογία του Kigali που υπεγράφη το 2016 και τέθηκε σε ισχύ το 2019, προβλέπει την σταδιακή μείωση των υδροχλωροφθορανθράκων (HCFC), τα οποία αντικατέστησαν τους πολύ πιο καταστροφικούς για το όζον χλωροφθοράνθρακες (CFC), και οι οποίοι HCFC είναι πολύ ισχυρά αέρια θερμοκηπίου συμβάλλοντας στην κλιματική αλλαγή. Η εφαρμογή της τροπολογίας Kigali αναμένεται ότι θα μειώσει, λόγω μείωσης των εκπομπών HCFC, την μελλοντική μέση παγκόσμια θερμοκρασία του πλανήτη το 2100, από τη γραμμή βάσης των 0.3-0.5°C σε λιγότερο του 0.1°C. Η πρόληψη της αύξησης της θερμοκρασίας του πλανήτη κατά 0.2-0.4°C είναι ουσιαστικά μέσα στο πλαίσιο της συμφωνίας του Παρισιού το 2016 για το κλίμα, που στοχεύει στη διατήρηση της παγκόσμιας αύξησης της θερμοκρασίας σε λιγότερο από 2°C πάνω από τα επίπεδα της προβιομηχανικής εποχής.
- Παρατηρήθηκε μια μη αναμενόμενη αύξηση των εκπομπών του CFC-11. Οι παγκόσμιες εκπομπές του CFC-11 που υπολογίζονται από δύο ανεξάρτητα δίκτυα

έδειξαν αύξηση μετά το 2012, ενώ μέχρι τότε εμφάνιζε μια σταθερή μείωση που αποτυπώθηκε στις προηγούμενες εκθέσεις αξιολόγησης. Ο ρυθμός μείωσης της συγκέντρωσης του CFC-11 από το 2012 έως το 2014 ήταν το 2/3 του ρυθμού μείωσης μεταξύ 2002 και 2012. Επίσης διαπιστώθηκε ότι οι εκπομπές CFC-11 από την ανατολική Ασία αυξήθηκαν από το 2012 και μετά, χωρίς όμως να είναι σαφής η συνεισφορά της περιοχής αυτής στις παγκόσμιες εκπομπές και να ταυτοποιηθούν οι χώρες που προκαλούν το πρόβλημα.

- Έγινε δυνατή η ποσοτικοποίηση των εκπομπών τετραχλωράνθρακα καθώς και των αντίστοιχων πηγών του. Οι πηγές αυτές περιλαμβάνουν ακούσιες εκπομπές παραπροϊόντων κατά την παραγωγή χλωρομεθανίων και υπερχλωροαιθυλενίου, και διαφυγές εκπομπών από διεργασίες χλωρο-αλκαλίου. Η παγκόσμια παραγωγή τετραχλωράνθρακα έχει πλέον κατανοηθεί καλύτερα από ότι στις προηγούμενες εκθέσεις και οι διαφορές μεταξύ παρατηρήσεων και εκτιμήσεων από τα βιομηχανικά δεδομένα έχουν μειωθεί σημαντικά.

Τέλος, οι ειδικοί επισημαίνουν ότι η συνεχιζόμενη επιτυχία του Πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ όσον αφορά την προστασία του στρατοσφαιρικού όζοντος, εξαρτάται από την συνεχιζόμενη συμμόρφωση των μερών με τις επιταγές του πρωτοκόλλου. Οι διαθέσιμες επιλογές για επίσπευση της ανάκαμψης της στιβάδας του όζοντος είναι πλέον περιορισμένες, εφόσον όλες οι ενέργειες που θα μπορούσαν να βοηθήσουν σημαντικά έχουν ήδη γίνει. Οι εναπομείνουσες επιλογές, όπως είναι η παντελής εξάλειψη τόσο των ελεγχόμενων όσο και των μη ελεγχόμενων εκπομπών ουσιών, όπως ο τετραχλωράνθρακας και το διχλωρομεθάνιο, η ανάκτηση και καταστροφή αποθηκευμένων ποσοτήτων των CFC, halons, και HCFC, όπως και η εξάλειψη της παραγωγής των HCFC και μεθυλοβρωμίου θα οδηγούσε σε μικρά ή μέτρια οφέλη για το όζον. Οι μελλοντικές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα, μεθανίου και υποξειδίου του αζώτου θα είναι πολύ σημαντικές για το μέλλον της στιβάδας του όζοντος, μέσω της επίδρασης τους στο κλίμα και την ατμοσφαιρική χημεία γενικότερα. Ο περιορισμός των εκπομπών του υποξειδίου του αζώτου θα είχε επίσης μικρά ή μέτρια οφέλη για το όζον (WMO 2018, Langematz 2018, Newman 2018, Salawitch et al. 2019).

## **5.2 ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΗ ΟΡΟΛΟΓΙΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΜΕΛΕΤΗ/ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΤΑΣΕΩΝ ΤΟΥ ΣΤΡΑΤΟΣΦΑΙΡΙΚΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ**

Στα πλαίσια της αξιολόγησης των τάσεων του στρατοσφαιρικού όζοντος κατά την σύνταξη των ανά τετραετία εκθέσεων/αναφορών για την εξέλιξη της στιβάδας του όζοντος χρησιμοποιήθηκαν διάφορες νέες ορολογίες που αφορούν τις μονάδες μέτρησης

της συνολικής ποσότητας των εκπεμπόμενων ουσιών που καταστρέφουν όζον, την κατηγοριοποίηση των ουσιών αυτών, την δυναμικότητα τους όσον αφορά την καταστροφή του όζοντος, τα μοντέλα εξέλιξης των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων των αερίων θερμοκηπίου στα οποία περιλαμβάνονται αρκετές από τις ουσίες που καταστρέφουν το όζον, και τέλος μονάδες μέτρησης που αφορούν την υπερθέρμανση του πλανήτη, λόγω της κλιματικής αλλαγής η οποία βρίσκεται σε σαφή αλληλεπίδραση με την εξέλιξη του προβλήματος μείωσης της στιβάδας του όζοντος.

Το *ισοδύναμο δραστικό στρατοσφαιρικό χλώριο* (EESC - *Equivalent effective stratospheric chlorine*) είναι ένα μέτρο των επιπέδων συγκέντρωσης των ουσιών που μειώνουν το όζον (ODS) στη στρατόσφαιρα. Για τον υπολογισμό του λαμβάνονται υπόψη: (i) οι συγκεντρώσεις του κάθε ODS κοντά στην επιφάνεια και ο αριθμός των ατόμων χλωρίου και βρωμίου που περιέχει, (ii) η σχετική αποτελεσματικότητα του χλωρίου και του βρωμίου στην καταστροφή του όζοντος και (iii) ο χρόνος που απαιτείται ώστε οι ουσίες αυτές να φθάσουν στις διάφορες περιοχές της στρατόσφαιρας και να διασπασθούν απελευθερώνοντας τα άτομα χλωρίου και βρωμίου. Καθώς το EESC συνεχίζει να μειώνεται με την εφαρμογή των διατάξεων του Πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ αναμένεται αντίστοιχα να αυξάνεται η συγκέντρωση του στρατοσφαιρικού όζοντος. Στο EESC μέχρι πρόσφατα δεν περιλαμβάνεται το χλώριο και το βρώμιο που περιέχεται στις ουσίες με πολύ μικρό χρόνο ζωής στην ατμόσφαιρα (WMO 2018).

Τα RCP (Representative concentration pathways) αναπτύχθηκαν ως σενάρια από τη διακυβερνητική ομάδα για την Κλιματική Αλλαγή (Intergovernmental Panel on Climate Change - IPCC) ώστε να περιγραφεί πως θα εξελιχθεί η αλλαγή του κλίματος έως το 2100. Τα RCPs καθορίζουν ένα χρονοδιάγραμμα των συγκεντρώσεων των αερίων θερμοκηπίου (GreenHouse Gases-GHG) εκφρασμένων σε μονάδες ισοδυνάμων γιγατόνων διοξειδίου του άνθρακα (GtCO<sub>2</sub>-eq). Οι τέσσερις πιθανές οδοί εξέλιξης του κλίματος RCP-2.6, RCP-4.5, RCP-6.0 και RCP-8.5, χαρακτηρίζονται από την τιμή της ακτινοβολιακής δυναμικής (RF-Radiative Forcing) που υποτίθεται ότι θα ισχύει το 2100 λόγω των GHG (για παράδειγμα στο σενάριο του RCP-8.5 η μέση RF λόγω των GHG το 2100 αντιστοιχεί σε 8,5 W/m<sup>2</sup>). Το RCP-2.6 θεωρεί ότι οι εκπομπές αερίων θερμοκηπίου θα μειωθούν πριν το 2020, το RCP-4.5 περίπου γύρω στο 2040, το RCP-6.0 γύρω στο 2080 και η RCP-8.5 ότι δεν θα μειωθούν πριν το 2100. Το κάθε ένα από αυτά τα σενάρια περιλαμβάνει συγκεκριμένες κοινωνικοοικονομικές υποθέσεις όσον αφορά την χρήση ορυκτών καυσίμων καθώς και άλλων πτυχών που αφορούν τις εκπομπές αερίων θερμοκηπίου (WMO 2018).

Η ακτινοβολιακή δυναμική (*RF - Radiative Forcing*) ποσοτικοποιεί την αλλαγή στη ροή ενέργειας που προκαλείται από μεταβολές σε διάφορους παράγοντες, ουσίες ή διεργασίες, που επηρεάζουν το κλίμα την τρέχουσα περίοδο (συγκεκριμένα το έτος 2011) σε σύγκριση με το 1750, εκτός αν ορισθεί διαφορετικά. Μία θετική RF οδηγεί σε αύξηση της θερμοκρασίας στην επιφάνεια της γης ενώ η αρνητική σε ψύξη αυτής. Η RF εκτιμάται βάση επιτόπιων ή εξ αποστάσεως μετρήσεων, από τις ιδιότητες των αερίων θερμοκηπίου και των αερολυμάτων, και από υπολογισμούς με τη χρήση κατάλληλων αριθμητικών μοντέλων που αντιπροσωπεύουν τις παρατηρούμενες διεργασίες. Η RF μπορεί να υπολογισθεί βάση της μεταβολής της συγκέντρωσης κάθε μιας ένωσης που συνεισφέρει σε αυτήν. Γνωρίζουμε δε ότι ορισμένες εκπεμπόμενες ενώσεις μπορούν να επηρεάσουν τις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις και άλλων συστατικών. Η RF μιας ένωσης μπορεί εναλλακτικά να υπολογισθεί βάση των εκπομπών αυτής, πράγμα που δίνει μια πιο άμεση σύνδεση με τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Περιλαμβάνει δε τις συνεισφορές όλων των ενώσεων που επηρεάζονται από αυτή την εκπομπή. Η συνολική RF του πλανήτη είναι αυτή τη στιγμή θετική που υποδηλώνει την πρόσληψη ενέργειας από το κλιματικό σύστημα (κλιματική αλλαγή-υπερθέρμανση του πλανήτη). Η μεγαλύτερη συνεισφορά στη συνολική RF από το 1750 και μετά οφείλεται στην αύξηση των εκπομπών του CO<sub>2</sub> (IPPC 2013).

Μια ουσία που καταστρέφει το όζον χαρακτηρίζεται ως *ODS* (Ozone depleting substance). Υπό τους όρους του Πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ τα περισσότερα ευρέως χρησιμοποιούμενα ODS ελέγχονται όπως ορίζεται στα Παραρτήματα Α, Β, C και Ε της συνθήκης. Στις ουσίες αυτές, όπως έχουμε ήδη αναφέρει, ανήκουν, πλην άλλων, οι χλωροφθοράνθρακες (CFC), ο τετραχλωράνθρακας (CCl<sub>4</sub>), το μεθυλ-χλωροφόρμιο (CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>), τα halons, το μεθυλοβρωμίδιο (CH<sub>3</sub>Br) και υδροχλωροφθοράνθρακες (HCFC). Αυτές οι ουσίες λόγω του αρκετά μεγάλου χρόνου ζωής τους μπορούν να φθάσουν στη στρατόσφαιρα μετά την εκπομπή τους από την επιφάνεια. Από τις ελεγχόμενες ουσίες μόνο το μεθυλοβρωμίδιο, φυσικής ή ανθρωπογενούς προέλευσης, έχει σχετικά μικρό χρόνο ζωής (WMO 2018, IPCC/TEAP 2005).

Οι αλογονωμένες πολύ μικρού χρόνου ζωής ουσίες (*VSLs* very short-lived substances) έχουν χρόνο ζωής λιγότερο του μισού χρόνου, όμως παρόλα αυτά συνεισφέρουν στα επίπεδα χλωρίου και βρωμίου της στρατόσφαιρας. Οι εκπομπές αυτών των συστατικών απομακρύνονται/καταστρέφονται σε μεγάλο ποσοστό στην τροπόσφαιρα περιορίζοντας τις καταστροφικές τους δράσεις επί του όζοντος. Υπάρχουν όμως περιοχές της γης όπου η μεταφορά αερίων μαζών στη στρατόσφαιρα συμβαίνει ταχύτατα, οπότε

στις περιπτώσεις αυτές οι VSLS δύνανται να συνεισφέρουν σημαντικά στα επίπεδα αλογόνων της στρατόσφαιρας. Το δυναμικό καταστροφής του όζοντος των ενώσεων αυτών εξαρτάται από υποθέσεις που σχετίζονται με την περιοχή της πηγής εκπομπής και την εποχή του χρόνου που αυτή συμβαίνει. Οι VSLS δεν ελέγχονται για την ώρα από το Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ (WMO 2018).

Το Παγκόσμιο Δυναμικό Υπερθέρμανσης (GWP-Global Warming Potential) αποτελεί το μέτρο της σχετικής συνεισφοράς ενός συστατικού στην κλιματική αλλαγή. Το GWP ορίζεται σαν την αναλογία της RF για συγκεκριμένη μάζα του συστατικού αυτού σε σχέση την ίδια μάζα εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα αθροισμένη για ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα (συνήθως 100 χρόνια). Έτσι θεωρώντας το GWP του CO<sub>2</sub> ως μονάδα, αν θελήσουμε να υπολογίσουμε την ισοδύναμη ποσότητα εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>-eq) για δεδομένη ποσότητα εκπομπών ενός συστατικού αρκεί να πολλαπλασιάσουμε τις εκπομπές αυτές με το GWP (IPPC 2013).

### **5.3 ΟΙ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΚΑΙ ΟΙ ΤΑΣΕΙΣ ΤΩΝ ODS ΚΑΙ ΤΩΝ ΑΛΟΓΟΝΩΝ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ**

Οι διαφοροποίηση των συγκεντρώσεων των ODS στην ατμόσφαιρα υπολογίζεται με τη βοήθεια μετρήσεων των γραμμομοριακών κλασμάτων τους κοντά στην επιφάνεια της γης από παγκόσμια ή τοπικά δίκτυα. Τα δεδομένα αυτά χρησιμεύουν για να προσεγγισθούν οι αντιπροσωπευτικές συγκεντρώσεις τους σε όλη την υφήλιο ή σε κάθε ημισφαίριο. Οι μεταβολές στις συγκεντρώσεις των ODS προκύπτουν από την διαφοροποίηση μεταξύ ρυθμού εκπομπής και ρυθμού απομάκρυνσης αυτών. Τα ανθρωπογενούς κυρίως προέλευσης παρουσιάζουν σημαντική διαφορά μεταξύ βορείου και νοτίου ημισφαιρίου και αυτό γιατί οι περισσότερες πηγές εκπομπής είναι συγκεντρωμένες στο βορά. Οι συγκεντρώσεις εκείνων των ODS, που από την αρχή ελέγχθηκαν μέσω του Πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ, μειώνονται πλέον σταθερά αφού οι εκπομπές τους χρόνο με το χρόνο φθίνουν. Αντίθετα οι HCFC που υποκατέστησαν τους CFC φαίνεται ότι συνεχώς αυξάνονται (Simmonds et al. 2017, Engel et al. 2018, Monzka et al. 2018).

Το συνολικό τροποσφαιρικό χλώριο που προκύπτει από τα ODS συνεχίζει να μειώνεται σταδιακά μεταξύ 2012-2016. Η συνεισφορά κάθε ODS στο συνολικό τροποσφαιρικό χλώριο εξαρτάται τόσο από τη συγκέντρωση του στη τροπόσφαιρα όσο και από τον αριθμό ατόμων χλωρίου που περιέχει. Το συνολικό τροποσφαιρικό χλώριο το 2016 ήταν 3.287 ppt επί ξηρού αέρα (μέση ετήσια τιμή), 11% χαμηλότερο από το 1993 που είχε φθάσει στην μέγιστη τιμή του, και 0.5% από την προηγούμενη έκθεση που

αφορούσε μέση ετήσια τιμή του έτους 2012. Το 60% του συνολικού τροποσφαιρικού χλωρίου προέρχονταν από τους CFC, 17% από  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , 10% από  $\text{CCl}_4$  και περίπου 9,5% από HCFC. Ο ρυθμός μείωσης την περίοδο 2012-16 υπολογίστηκε ότι είναι της τάξης των  $12,7 \pm 0,9$  ppt Cl/year (Hossaini et al. 2016, Engel et al. 2018).

Το συνολικό τροποσφαιρικό βρώμιο, κατ' αντιστοιχία με το χλώριο, προκύπτει από τα ODS που το περιέχουν, και είναι πολύ μικρότερης συγκέντρωσης. Όμως επειδή το βρώμιο είναι μέχρι και 60 φορές πιο δραστικό στην καταστροφή του όζοντος από χλώριο, έχει σαν επακόλουθο σημαντική συνεισφορά. Το συνολικό τροποσφαιρικό βρώμιο που προέρχεται από τα ελεγχόμενα ODS (halons και μεθυλοβρωμίδιο) συνεχίζει να μειώνεται με τη συγκέντρωση του το 2016 να είναι 14,6ppt, σχεδόν 2,3ppt κάτω από την μέγιστη συγκέντρωση που παρουσίασε το 1998. Πριν το 2014 η μεγαλύτερη συνεισφορά στη μείωση αποδίδονταν στο μεθυλοβρωμίδιο, όμως τα τελευταία χρόνια αποδίδεται στην μείωση των halons. Το διάστημα 2012-16 ο ρυθμός μείωσης του συνολικού βρωμίου στην στρατόσφαιρα είναι  $0,15 \pm 0,04$  ppt/year (Newland et al. 2013, Engel et al. 2018).

Οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις των αλογονωμένων πολύ μικρού χρόνου ζωής ουσιών ποικίλουν τόσο χωρικά όσο και χρονικά, λόγω των διαφορών στον χρόνο παραμονής τους στην ατμόσφαιρα. Τα είδη που περιέχουν βρώμιο και ιώδιο είναι κυρίως ωκεάνιας προέλευσης, ενώ τα περιέχοντα χλώριο είναι κατά μεγάλο ποσοστό ανθρωπογενή. Δρουν κυρίως στην κατώτερη τροπόσφαιρα και λόγω της μεταβλητότητας τους η συνεισφορά τους είναι δύσκολο να μετρηθεί με ακρίβεια. Τα VSLS συνέχισαν να αυξάνονται μεταξύ 2012-2016 αλλά η συνεισφορά τους είναι σχετικά μικρή. Συγκεκριμένα στα VSLS αποδίδεται περίπου το 3% του συνολικού στρατοσφαιρικού χλώριο και το 25% του βρωμίου (Ordóñez et al. 2012, Hossaini et al. 2015, Oram et al. 2017, Engel et al. 2018).

Το χλώριο και το βρώμιο, που αποδεσμεύεται από οργανικές αέριες ενώσεις, σχηματίζει στη στρατόσφαιρα ανόργανα είδη που συμμετέχουν, όπως είναι γνωστό, στις καταλυτικές αντιδράσεις καταστροφής του όζοντος. Η εκτίμηση των τάσεων χλωρίου και βρωμίου στη στρατόσφαιρα γίνεται με δύο τρόπους, αφενός με εκτιμήσεις των εισερχόμενων στην ατμόσφαιρα ποσοτήτων ενώσεων που περιέχουν αλογόνα στο μόριο τους, μέσω παρατηρήσεων στη τροπόσφαιρα, αλλά και με μετρήσεις των ανόργανων ενώσεων αλογόνων στη στρατόσφαιρα. Η κύρια αποθήκη ανόργανου χλωρίου στην μέση και ανώτερη στρατόσφαιρα είναι το υδροχλώριο ( $\text{HCl}$ ). Μετρήσεις από δορυφόρους στη μέση στρατόσφαιρα στα γεωγραφικά πλάτη  $60^\circ\text{N}$ - $60^\circ\text{S}$  δείχνουν μια μακροπρόθεσμη μείωση των συγκεντρώσεων των μορίων αποθηκών με ρυθμό 0,5%/έτος σε συμφωνία με

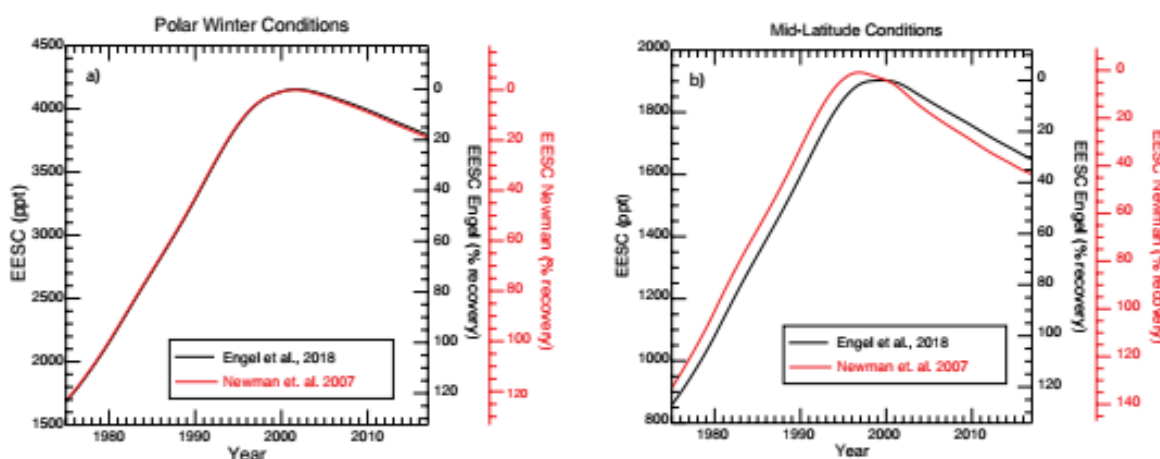


την αντίστοιχη μείωση του τροποσφαιρικού χλωρίου. Μείωση του χλωρίου παρατηρείται επίσης και στην κατώτερη στρατόσφαιρα, αλλά με περισσότερες μεταβαλλόμενες τάσεις, λόγω της μεταβαλλόμενης δυναμικής και χημείας του τμήματος αυτού. Το συνολικό χλώριο που εισήλθε στη στρατόσφαιρα το έτος 2016 εκτιμάται στα 3.920ppt, βάση των μετρήσεων των ODS και VSLS. Το δε συνολικό στρατοσφαιρικό βρώμιο προκύπτει από παρατηρήσεις του BrO, που συνεχίζει να μειώνεται με ρυθμό 0,75%/ έτος από το 2004 έως το 2014. Η μείωση αυτή είναι σε συμφωνία με τη τροποσφαιρική μείωση των CH<sub>3</sub>Br και halon σύμφωνα με τις μετρήσεις. Το συνολικό βρώμιο που εισήλθε στη στρατόσφαιρα το 2016 εκτιμάται στα 19,6ppt (Newland et al. 2013, Carpenter et al. 2014, Engel et al. 2018).

Το ισοδύναμο δραστικό στρατοσφαιρικό χλώριο (EESC), που αντιπροσωπεύει το άθροισμα χλωρίου και βρωμίου που προέρχεται από τα ODS, αντανακλά, εφόσον γίνεται σχετική στάθμιση δραστηριότητας, την επίδραση των ουσιών αυτών στη μείωση του όζοντος. Οι αυξομειώσεις του EESC εξαρτάται από την δεδομένη τροποσφαιρική συγκέντρωση που προωθείται στην στρατόσφαιρα, σε συνδυασμό με τις ποικίλες χρονικές υστερήσεις, που σχετίζονται με τον τρόπο μεταφοράς της. Έτσι οι συγκεντρώσεις του EESC, ο χρόνος μεγιστοποίησης και ρυθμός μείωσης του διαφοροποιείται ανάλογα με το σημείο της στρατόσφαιρας που μελετάται. Το EESC φαίνεται να έχει μειωθεί το 2016, σε σχέση με τις ιστορικά μέγιστες τιμές, κατά 9% για τις συνθήκες του πολικού χειμώνα και κατά 15% περίπου για συνθήκες των μεσαίων γεωγραφικών πλατών (σχήμα 5.1).

**Εικόνα 5.1**

Τα επίπεδα ανάκαμψης του EESC ως προς τις τιμές αναφοράς του 1980



Στα διαγράμματα της εικόνας 5.1 συγκρίνονται δύο διαφορετικές μεθοδολογίες υπολογισμού του EESC, αυτής που χρησιμοποιήθηκε στην έκθεση αξιολόγησης του 2014 (Newman et al. 2007) με αυτή που προτάθηκε πρόσφατα από τους Engel et al. (2018). Το

διάγραμμα αριστερά είναι αντιπροσωπευτικό των συνθηκών πολικού χειμώνα με μέση ηλικία τα 5,5 χρόνια ενώ το δεξί των συνθηκών των μεσαίων γεωγραφικών πλατών με μέση ηλικία τα 3 χρόνια. Ως μέση ηλικία ορίζεται ο μέσος χρόνος που χρειάζεται ένα "πακέτο αέρα" να μεταφερθεί από την τροπόσφαιρα σε συγκεκριμένο σημείο της στρατόσφαιρας (WMO 2018).

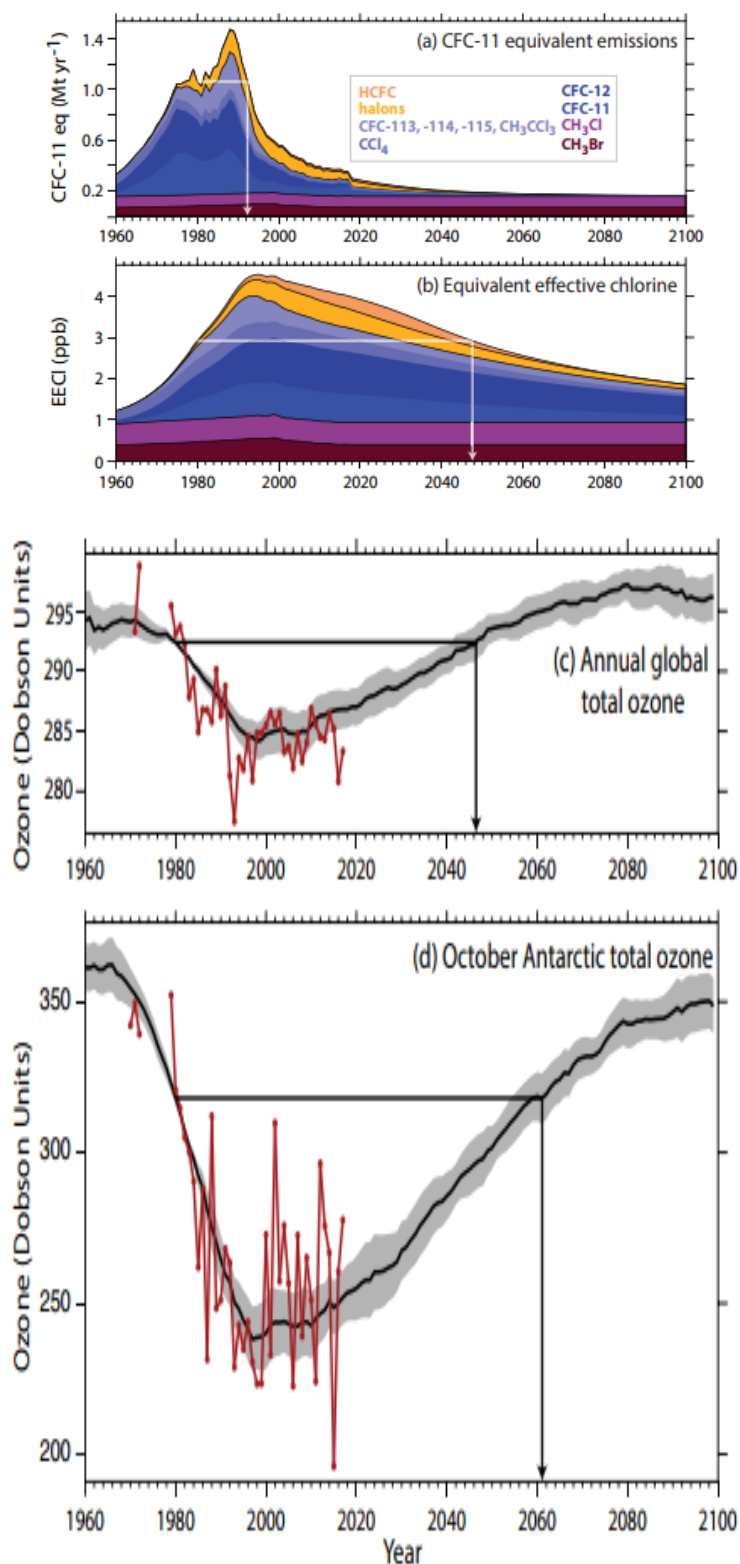
Απαιτείται δε επιπλέον μείωση του EESC κατά 65% στα μεσαία πλάτη και 80% στις πολικές περιοχές ώστε να επανέλθει η τιμή του στα προ του 1980 επίπεδα. Να σημειώσουμε εδώ ότι η επιστροφή των επιπέδων EESC στο 1980 δεν υποδηλώνει κατ' ανάγκη και την ανάκαμψη της στιβάδας του όζοντος στην κατάσταση που βρίσκονταν το 1980, καθώς το όζον επηρεάζεται και από άλλες παραμέτρους πλην της συγκέντρωσης των αλογόνων στην ατμόσφαιρα. Με κυριότερες τέτοιες να αφορούν την δυναμική και την χημεία της στρατόσφαιρας (Carpenter et al. 2014, Engel et al. 2018, Engel et al. 2018b).

Επίσης χαρακτηριστική είναι και η χρονική εξέλιξη των συγκεντρώσεων του αλογονωμένων ενώσεων στην ατμόσφαιρα που σχηματίζεται στην εικόνα 5.2, βάση των μετρήσεων που πραγματοποιούνται από τα διάφορα δίκτυα. Στο διάγραμμα (ι) φαίνεται η εξέλιξη των ετήσιων συγκεντρώσεων των κυριότερων αλογονωμένων ενώσεων, ξεκινώντας από το έτος 1960 με προβολή στο μέλλον, εξέλιξη που θα ισχύσει με την προϋπόθεση της πλήρους συμμόρφωσης στις απαιτήσεις του Πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ. Στο δεύτερο διάγραμμα (ιι) παρουσιάζονται οι ετήσιες συγκεντρώσεις του ισοδύναμου δραστικού χλωρίου (EECI) που μετρώνται την επιφάνεια της γης. Επίσης στην ίδια εικόνα περιλαμβάνονται τα γραφήματα (ιιι) της χρονικής εξέλιξης της μέσης ετήσια ολικής στήλης όζοντος για τα γεωγραφικά πλάτη 60°S-60°N, πλην δηλαδή των πολικών περιοχών και (iv) της χρονικής εξέλιξης της μέσης ολικής στήλης όζοντος τον Οκτώβριο, τον μήνα που παρατηρείται η "τρύπα του όζοντος", στην Ανταρκτική για τα γεωγραφικά πλάτη 60°S έως 80°S. Και στις περιπτώσεις αυτές προϋπόθεση για την ισχύ της μελλοντικής προβολής είναι η πλήρης συμμόρφωση στις απαιτήσεις του Πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ. Τα γραφήματα (ιιι) και (iv) περιλαμβάνουν και την σύγκριση των αποτελεσμάτων των χημικών-κλιματικών μοντέλων (CCM) (οι μαύρες γραμμές με τις γκρι σκιάσεις να υποδηλώνουν το εύρος της αβεβαιότητας) με τις διαθέσιμες μετρήσεις (σημεία δεδομένων). Οι προβολές των μοντέλων στο μέλλον προϋποθέτουν πλην της συμμόρφωσης με το πρωτόκολλο του Μόντρεαλ και την αύξηση των GHG σύμφωνα με το σενάριο RPC-6.0. Οι γραμμές με τα βέλη επισημαίνουν τα έτη

που κάθε μια από τις μεταβλητές των γραφημάτων (i) έως (iv) θα επιτρέψουν στις τιμές του 1980.(WMO 2018)

### Εικόνα 5.2

Χρονοδιαγράμματα των: (i) ισοδύναμων εκπομπών CFC-11, (ii) ισοδύναμου δραστικού χλωρίου (EECI), (iii) συνολικού μέσου ετήσιου ανά τη υψήλιο όζοντος πλην πολικών περιοχών , (iv) συνολικού όζοντος για τον μήνα Οκτώβριο στην περιοχή του Νοτίου Πόλου (WMO 2018)



Στο σχήμα παρουσιάζονται τα χρονοδιαγράμματα των: (i) ισοδύναμων εκπομπών CFC-11 που υπολογίζονται σε ετήσια βάση, για τα ODS που φαίνονται στο σχήμα πολλαπλασιάζοντας τις εκπομπές με το αντίστοιχο ODP (δυναμικό καταστροφής του όζοντος). Το ιστορικό εκπομπών προκύπτει από μετρήσεις των συγκεντρώσεων του κάθε ODS από τα δίκτυα μετρήσεων. Οι μελλοντικές προβλέψεις των εκπομπών προκύπτουν με την προϋπόθεση ότι θα υπάρξει πλήρης συμμόρφωση με τις επιταγές του πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ και τη χρήση προτύπων μεθοδολογιών βασισμένων στην αναφερόμενη παραγωγή τους, εκτιμήσεις-αποθεμάτων σε αποθήκευση και των ρυθμών εκπομπής, (ii) οι ετήσιες συγκεντρώσεις του ισοδύναμου δραστικού χλωρίου (EECI), που παρουσιάζεται για την επιφάνεια της υδρογείου, και βασίζεται στις επιφανειακές συγκεντρώσεις (είτε μετρούμενες απευθείας είτε εξαγόμενες μέσω προβολής των εκπομπών και λαμβάνοντας υπόψη τους χρόνους ζωής) των ουσιών που περιέχουν χλώριο και βρώμιο. Η συσθέντρωση του βρωμίου σταθμίζεται με έναν παράγοντα 65 για να σταθμισθεί η μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα του βρωμίου όσον αφορά τους καταλυτικούς κύκλους καταστροφής του όζοντος στην ατμόσφαιρα. (iii) Η ανά την υψήλιο ολική στήλη όζοντος αντιπροσωπεύει τον ετήσιο μέσο όρο των γεωγραφικών πλατών 60°S - 60°N και (iv) η ολική στήλη όζοντος της Ανταρκτικής αντιπροσωπεύει το μέσο όρο για τον μήνα Οκτώβριο των γεωγραφικών πλατών 60°S-80°S.

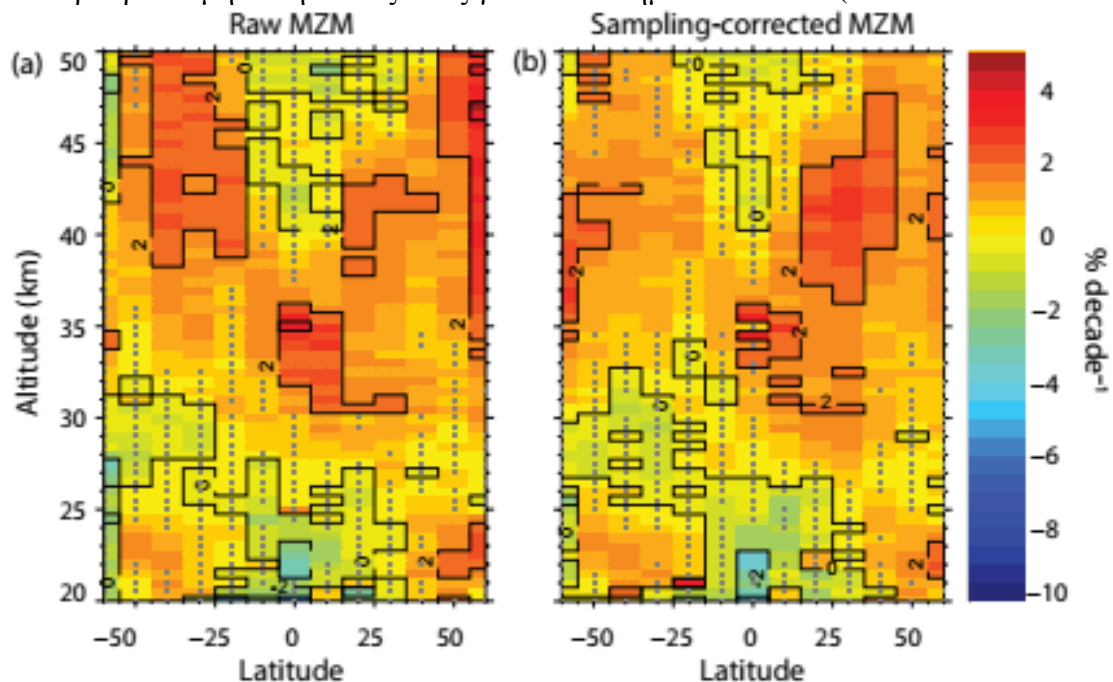
#### 5.4 ΠΑΡΕΛΘΟΥΣΑ, ΤΡΕΧΟΥΣΑ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΕΨΕΙΣ ΓΙΑ ΤΟ ΟΖΟΝ ΑΝΑ ΤΗΝ ΥΨΗΛΙΟ ΠΛΗΝ ΤΩΝ ΠΟΛΙΚΩΝ ΠΕΡΙΟΧΩΝ

Θα περιγραφεί παρακάτω η τρέχουσα επιστημονική αντίληψη για τις μεταβολές που έχουν συμβεί και αναμένονται να συμβούν όσον αφορά τις συγκεντρώσεις του όζοντος ανά την υψήλιο στα γεωγραφικά πλάτη 60°N- 60°S, εκτός δηλαδή των πολικών περιοχών. Η αύξηση των συγκεντρώσεων των ODS οδήγησε στην μεγάλη μείωση του όζοντος που παρατηρήθηκε από τους πρώτους δορυφόρους στις αρχές του 80 ως τα μέσα της δεκαετίας του 90. Με -την επιτυχημένη εφαρμογή του Πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ από τα τέλη του 90 οι συγκεντρώσεις των ODS άρχισαν να μειώνονται.

Ήδη στην έκθεση αξιολόγησης του 2014 παρουσιάσθηκαν αποδείξεις ότι οι συγκεντρώσεις του όζοντος παρουσίασαν αυξητικές τάσεις σαν απόκριση στην συνεχιζόμενη μείωση των εκπομπών των ελεγχόμενων από το πρωτόκολλο ODS. Ιδιαίτερα στατιστικά σημαντική εμφανίσθηκε η αυξητική αυτή τάση στη ανώτερη στρατόσφαιρα, όπου τα διάφορα χημικά κλιματικά μοντέλα (CCM chemistry–climate models) την συναρτούν κατά κύριο λόγο με τη μείωση των ODS αλλά και την μείωση της θερμοκρασίας αυτής, λόγω των αυξημένων εκπομπών αερίων θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα της γης. Η συνολική στήλη όζοντος βέβαια δεν παρουσίασε στατιστικά σημαντική αύξηση παρά μόλις της τάξης του 1% με μεγαλύτερο εύρος αβεβαιότητας ( $\pm 1,7\%$ ). Αυτό που διαπιστώθηκε ήταν σημαντική μεταβλητότητα και διαφορές μεταξύ των τιμών διαφορετικών βάσεων δεδομένων, πράγμα που κατέστησε δύσκολη την ανίχνευση της αναμενόμενης θετικής τάσης. Επίσης τα μοντέλα έδειξαν ότι εκρήξεις ηφαιστειών ή γεωμηχανικές επεμβάσεις μπορεί να μειώσουν σημαντικά το όζον, όσο ακόμα τα ODS είναι υψηλά. Στο τέλος του αιώνα όταν η επίδραση των αλογόνων που προκύπτουν από τα ODS θα έχει εξουδετερωθεί άλλοι παράγοντες, όπως τα αυξημένα επίπεδα  $N_2O$ , ουσία που επίσης καταστρέφει το όζον, θα ανταγωνίζεται τη θετική για το όζον δράση του  $CO_2$  και  $CH_4$  που αυξάνουν το όζον εκτός των τροπικών περιοχών μέσω χημικών αλληλεπιδράσεων και αύξησης της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας. Τα CCM μοντέλα έδειξαν μεγάλες αποκλίσεις (έως και 7%) ανάλογα με την προβλεπόμενη RF (ακτινοβολιακή δυναμική), όλα όμως τα μοντέλα πρόβλεψαν μείωση του όζοντος στους τροπικούς, και δη στην κατώτερη στρατόσφαιρα, λόγω της ενίσχυσης της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας που μεταφέρει το όζον εκτός αυτών των περιοχών και προς τα μεγαλύτερα γεωγραφικά πλάτη, εξ αιτίας της προβλεπόμενης αύξησης της θερμοκρασίας (Pawson et al. 2014, Braesicke et al. 2018).

**Εικόνα 5.3**

Μακροπρόθεσμη τάση του όζοντος για το διάστημα 2000-2012 (Damadeo et al. 2018)



Στα γραφήματα (a) και (b) φαίνονται με τη βοήθεια αποχρώσεων που ορίζονται στο πλάι οι εκατοστιαίες μεταβολές του όζοντος ανά δεκαετία για την περίοδο 2000 έως 2012 στα γεωγραφικά πλάτη 60°N- 60°S και σε διάφορα ύψη στη στρατόσφαιρα. Στο γράφημα (a) έχει χρησιμοποιηθεί ανάλυση παλινδρόμησης των δεδομένων μέσω μηνιαίων ζωνών (MZM) και στο γράφημα (b) των δεδομένων μέσω μηνιαίων ζωνών (MZM) διορθωμένων για αποκλίσεις που οφείλονται σε ημερήσιους ή εποχιακούς κύκλους.

Στη εικόνα 5.3 φαίνεται η μακροπρόθεσμη τάση που παρουσιάζει η συγκέντρωση του όζοντος ως μεταβολές ανά δεκαετία για την περίοδο 2000 έως 2012 στα γεωγραφικά πλάτη 60°N- 60°S και για ύψη από 20 έως 50 χιλιόμετρα από την επιφάνεια της γης στην περιοχή της στρατόσφαιρας. Στην απεικόνιση αυτή έχουν χρησιμοποιηθεί στοιχεία από βάσεις δεδομένων με τις μέσες μηνιαίες τιμές ζωνών (monthly zonal mean - MZM) που έχουν υποστεί επεξεργασία με τη μεθοδολογία της ανάλυση πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης. Στο γράφημα (a) οι τιμές χρησιμοποιήθηκαν ως έχουν ενώ στο (b) έγινε διόρθωση της απόκλισης των μετρήσεων λόγω ημερήσιων και εποχιακών κύκλων. Η διόρθωση όσον αφορά τον ημερήσιο κύκλο έχει μεγαλύτερη επίδραση στις τιμές του όζοντος στην ανώτερη στρατόσφαιρα ενώ στον εποχιακό η επίδραση είναι πιο σημαντική στα μεγαλύτερα γεωγραφικά πλάτη. Στα γραφήματα, οι περιοχές που σημαίνονται με στικτές γραμμές οι τάσεις για το όζον που υπολογίζονται δεν είναι σημαντικές στο επίπεδο 2σ. Στις δε περιοχές που υπάρχει αύξηση 2% ανά δεκαετία σχεδιάζονται περιγράμματα (Damadeo et al. 2018, SPARC/IO3C/GAW 2019).

Εδώ να πρέπει να αναφέρουμε ότι για πρώτη φορά οι Randel & Wu το 2007 προώθησαν την ιδέα να συνδυασθούν οι μετρήσεις του όζοντος από διαφορετικές

πλατφόρμες παρατήρησης χρησιμοποιώντας στατιστικές για την συμπλήρωση των κενών ώστε να σχηματισθεί μια μακροπρόθεσμη, χωρίς κενά, παγκόσμια βάση δεδομένων με μέσες μηνιαίες τιμές ζωνών για το στρατοσφαιρικό όζον Αυτή η βάση δεδομένων πρότειναν να χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση των προσομοιώσεων των CCM μοντέλων και για την διερεύνηση των τάσεων και διακυμάνσεων του όζοντος. Το 2011 η βάση δεδομένων με τις μέσες μηνιαίες τιμές ζωνών ενημερώθηκε και βελτιώθηκε από τους Cionni et al. 2011, οι οποίοι συνδύασαν τις προσομοιώσεις των μοντέλων με τις παρατηρήσεις, και κάλυψε όχι μόνο την ιστορική περίοδο από το 1850, αλλά επεκτάθηκε επιπλέον και προς στο μέλλον έως το 2100. Αυτή η βάση δεδομένων βελτιώθηκε περαιτέρω με τον υπολογισμό ανά την υψήλιο των κατακόρυφων μέσων μηνιαίων τιμών ζωνών και πλέον ονομάζεται BSVertOzone (Bodeker Scientific Vertical Ozone) database. Η βάση δεδομένων BSVertOzone όπως και οι προηγούμενες συνδυάζει μετρήσεις από αρκετά όργανα που βρίσκονται σε δορυφόρους και μετρήσεις του κατακόρυφου προφίλ του όζοντος από το παγκόσμιο δίκτυο οζονόμετρων. Οι μέσες μηνιαίες τιμές ζωνών μέσων συγκεντρώσεων του όζοντος, σε αναλογία ανάμειξης και αριθμό πυκνότητας, δίνονται για ατμοσφαιρικά τμήματα πλάτους πέντε μοιρών ( $5^{\circ}$ ) εκτεινόμενα σε 70 επίπεδα ύψους (1-70 χιλιόμετρα) ή 70 επίπεδα πίεσης που απέχουν ένα χιλιόμετρο περίπου (από 878,4 έως 0,046 hPa) (Randel & Wu 2007, Hassler et al. 2018).

#### **5.4.1 ΠΑΡΕΛΘΟΥΣΕΣ ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΣΤΗΛΗΣ ΟΖΟΝΤΟΣ**

Σύμφωνα με την πρόσφατη έκθεση αξιολόγησης οι από εδάφους και το διάστημα παρατηρήσεις δείχνουν ότι δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική τάση της ολικής στήλης όζοντος στην περιοχή  $60^{\circ}\text{S}$ – $60^{\circ}\text{N}$  της υψήλιου για την περίοδο 1997-2016. Οι αντίστοιχες βάσεις δεδομένων δείχνουν μια αύξηση της τάξης 0,3% έως 1,2 % ανά δεκαετία από το 1997, με σημαντική αβεβαιότητα της τάξης του 1% ανά δεκαετία. Τα αποτελέσματα αυτά είναι συμβατά με τον τρόπο που κατανοούμε τις διεργασίες που ελέγχουν το όζον (Pawson et al. 2014, Braesicke et al. 2018).

Πιο ειδικά στα μεσαία και μεγάλα γεωγραφικά πλάτη η αύξηση στη ολική στήλη όζοντος, που αναμένονταν να παρουσιασθεί μετά από την κατά 15% μείωση του EESC από το 1997, είναι σχετικά μικρή περίπου 1% ανά δεκαετία αν σκεφτούμε τις δυναμικά προκύπτουσες, χρόνο με το χρόνο, διακυμάνσεις που είναι της τάξης του 5% περίπου.

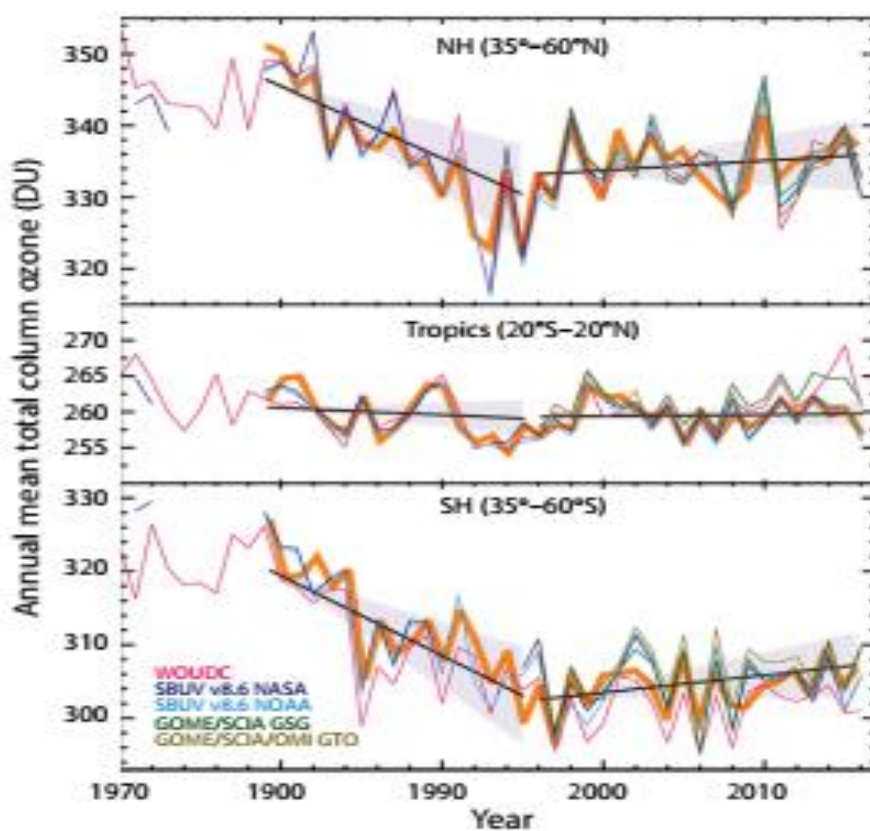
Στους τροπικούς, όπου οι απώλειες του όζοντος από τη δράση των αλογόνων είναι μικρή στην κατώτερη στρατόσφαιρα, η ολική στήλη όζοντος δεν κυμαίνεται σημαντικά σε αντιστοιχία με τις συγκεντρώσεις των ODS, εκτός από κάποιες ιδιαίτερες συνθήκες, όπως είναι η φόρτιση της ατμόσφαιρας από μεγάλες συγκεντρώσεις αερολυμάτων



ηφαιστειακής προέλευσης (όπως για παράδειγμα συνέβη κατά την έκρηξη του ηφαιστείου Pinatubo το 1991) (Bègue et al. 2014, Braesicke et al. 2018).

Εκτός των τροπικών περιοχών, το τρέχον χρονικό διάστημα από το 2014 έως 2017, η ολική στήλη όζοντος σε διάφορες περιοχές, βάση από επίγειων και δορυφορικών μετρήσεων, παραμένει χαμηλότερη του διαστήματος 1964-1980 κατά περίπου: (ι) 2,2% για την περιοχή γεωγραφικού πλάτους  $60^{\circ}\text{S}$ – $60^{\circ}\text{N}$ , κατά μέσο όρο, (ιι) 3,0% στα μεσαία γεωγραφικά πλάτη του βορείου ημισφαιρίου  $35^{\circ}\text{N}$ – $60^{\circ}\text{N}$  και 5,5% στα μεσαία γεωγραφικά πλάτη του νοτίου ημισφαιρίου  $35^{\circ}\text{S}$ – $60^{\circ}\text{S}$ . Οι τιμές αυτές δεν διαφέρουν ουσιαστικά από την προηγούμενη έκθεση αξιολόγησης του 2014 εάν λάβουμε υπόψη την φυσική διακύμανση αλλά και την ακρίβεια των οργάνων μέτρησης. Είναι χαρακτηριστική η μεγαλύτερη μείωση στο νότιο ημισφαίριο που συνδέεται με την "τρύπα του όζοντος" στην Ανταρκτική (Pawson et al. 2014, Braesicke et al. 2018, SPARC/IO3C/GAW 2019).

Χαρακτηριστικά παρουσιάζονται στην παρακάτω εικόνα 5.4 οι μέσες ετήσιες τιμές ολικής στήλης όζοντος από πέντε βάσεις δεδομένων, διορθωμένες για σφάλματα μεροληψίας και συγχωνευμένες, για το χρονικό διάστημα από 1970 έως 2016 σε τρία τμήματα της υφελίου, συγκεκριμένα στα γεωγραφικά πλάτη  $35^{\circ}\text{S}$ – $60^{\circ}\text{S}$  στο νότιο ημισφαίριο,  $35^{\circ}\text{N}$ – $60^{\circ}\text{N}$  στο βόρειο ημισφαίριο και  $20^{\circ}\text{S}$ – $20^{\circ}\text{N}$  στους τροπικούς.



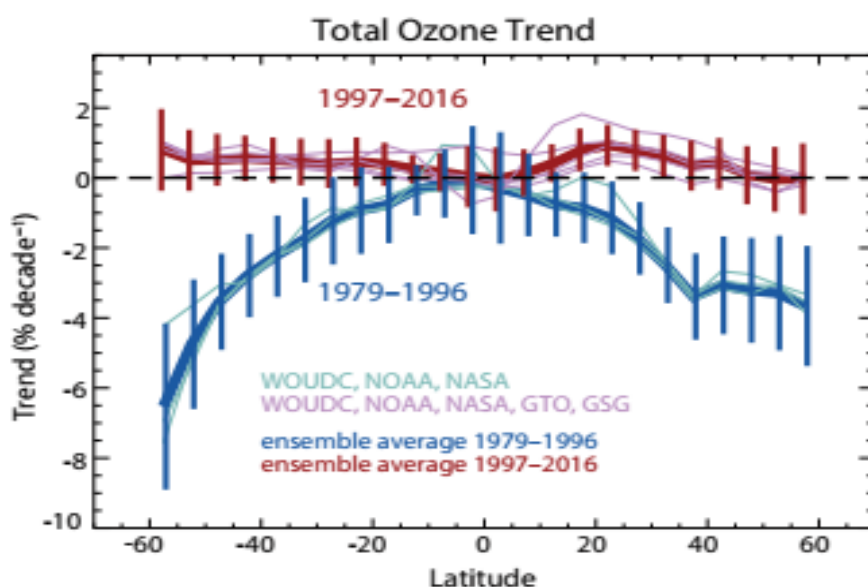
**Εικόνα 5.4**

Μέσες ετήσιες τιμές ολικής στήλης όζοντος σε τρεις ζώνες γεωγραφικών πλατών, από πέντε βάσεις δεδομένων επεξεργασμένες και συγχωνευμένες, οι οποίες υπέστησαν ανάλυση βάση του μοντέλου πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης

Με την εφαρμογή στα δεδομένα του μοντέλου της πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης (MLR - Multiple Linear Regression) παίρνουμε σαν αποτέλεσμα τις τιμές

που αντιστοιχούν στα σημεία που ενώνονται με τις έντονες πορτοκαλί γραμμές. Με μαύρες γραμμές παρουσιάζονται οι γραμμικές τάσεις του όζοντος πριν και μετά την μεγιστοποίηση των ODS το 1997 αντίστοιχα. Στα διαγράμματα είναι εμφανείς, όσον αφορά τις τάσεις της ολικής στήλης όζοντος, η πτώση στα μεσαία γεωγραφικά πλάτη και στο βόρειο και στο νότιο ημισφαίριο την περίοδο πριν το 1997. Κάτι τέτοιο δεν παρατηρείται στις τροπικές περιοχές. Η μετά το 1997 τάση στα μεσαία γεωγραφικά πλάτη δεν είναι απόλυτα σαφής αλλά πιθανότατα είναι αυξητική (Weber et al. 2018).

Από την ίδια δημοσίευση των Weber et al. παρουσιάζεται στην εικόνα 5.5, η γραμμική τάση του ολικού όζοντος ανά δεκαετία σαν συνάρτηση του γεωγραφικού πλάτους για τις περιόδους 1979-1996 (μπλε χρώμα) και 1997-2016 (κόκκινο χρώμα), υπενθυμίζεται ότι το 1997 συνέβη η μεγιστοποίηση των ODS. Το συγκεκριμένο διάγραμμα προκύπτει από τη χρήση, όπως είπαμε και παραπάνω, των πέντε βάσεων δεδομένων NASA MOD, NOAA SBUV, GTO, GSC και WOUDC. Η έντονη μπλε γραμμή με τις αντίστοιχες μπλε στήλες εύρους σφάλματος 2σ και η έντονη κόκκινη με τις κόκκινες στήλες εύρους σφάλματος 2σ αντιπροσωπεύουν την σταθμισμένη μέση τάση από τις πέντε (3 πριν το 1996) βάσεις δεδομένων για τις περιόδους 1979–1996 και 1997–2016 αντίστοιχα. Οι τάσεις που υπολογίζονται από τις μεμονωμένες βάσεις δεδομένων φαίνονται με τις λεπτές γραμμές στο διάγραμμα. Οι βάσεις δεδομένων GSG και GTO είναι διαθέσιμες μετά το 1995. Η αβεβαιότητα της μέσης τάσης είναι η σταθμισμένη τυπική απόκλιση που προκύπτει κατά μέσο όρο. Ωστόσο, οι αβεβαιότητες κάποιες φορές είναι πολύ μικρές, καθώς όλες οι βάσεις δεδομένων συμφωνούν πάρα πολύ, σε ορισμένα γεωγραφικά πλάτη (Weber et al. 2018).



**Εικόνα 5.5**

Γραμμική τάση ολικού όζοντος ανά δεκαετία σαν συνάρτηση του γεωγραφικού πλάτους συγκριτικά για τις περιόδους 1979-1996 και 1997-2016



#### 5.4.2 ΠΑΡΕΛΘΟΥΣΕΣ ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ ΣΤΟ ΠΡΟΦΙΛ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ

Οι νέες και εξελιγμένες βάσεις δεδομένων, αλλά και οι σχετικές μελέτες αξιολόγησης των αβεβαιοτήτων των τάσεων, βελτίωσαν την ικανότητα των επιστημόνων να εκτιμούν τις αλλαγές στο προφίλ του όζοντος. Στην ανώτερη στρατόσφαιρα η ανάλυση των δεδομένων δείχνει αυξητικές τάσεις όπως και είχε προβλεφθεί. Υπάρχουν κάποιες ενδείξεις για φθίνουσες τάσεις στην κατώτερη στρατόσφαιρα το διάστημα 2000-2016, δυναμικής αιτιολογίας, χωρίς όμως να ταυτοποιούνται σοβαρές τάσεις για τις περιοχές αυτές. Οι προσομοιώσεις αναλύθηκαν μέσω νέου χημικού κλιματικού μοντέλου που περιλαμβάνει πιο ρεαλιστικές χρονικές διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων GHG και ODS, χρησιμοποιώντας το ίδιο πρότυπο τάσης που εφαρμόζεται και στις διενεργούμενες μετρήσεις, πράγμα που επιτρέπει να αποδοθούν οι μεταβολές του όζοντος σε συγκεκριμένες διακριτές διεργασίες (Hassler et al. 2014, Braesicke et al. 2018, Hassler et al. 2018).

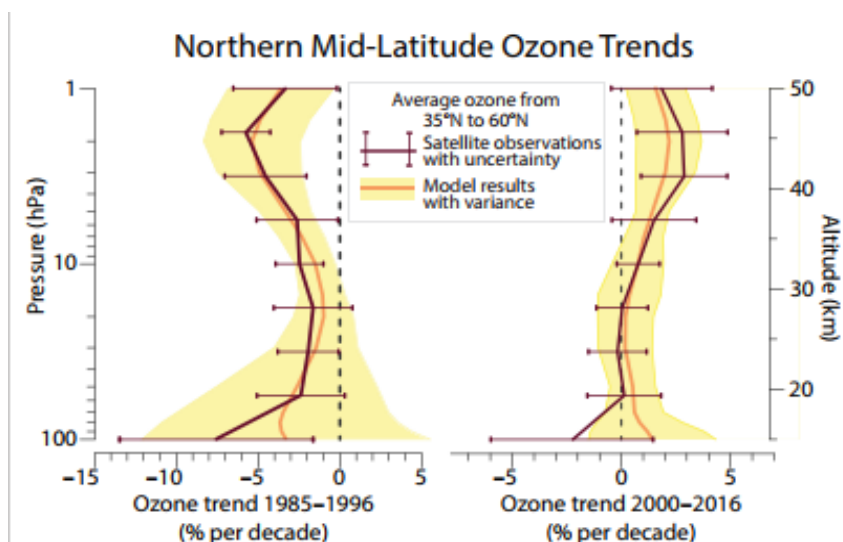
Στις μελέτες αυτές σημαντική ήταν η συνεισφορά της δραστηριότητας LOTUS (Long-term Ozone Trends and Uncertainties in the Stratosphere). Αυτή προέκυψε από τη συνεργασία του SPARC (Stratosphere-troposphere Processes And their Role in the Climate), κεντρικού προγράμματος του διεθνούς οργανισμού World Climate Research Programme (WCRP), του προγράμματος GAW (Global Atmosphere Watch) του WMO (World Meteorological Organization και της διεθνούς επιτροπής για το όζον IO3C (International Ozone Commission), Η προσπάθεια οδήγησε στην προετοιμασία και δημοσίευση το 2019 της αναφοράς SPARC/IO3C/GAW No 9, σχετικά με τις μακροπρόθεσμες τάσεις του όζοντος και τις αβεβαιότητες των παρατηρήσεων. Στην δραστηριότητα αυτή συνέβαλαν πολλές, διαφορετικές ομάδες ειδικών στα συστήματα δορυφορικών και επίγειων μετρήσεων του όζοντος, σε τεχνικές μοντελοποίησης και στατιστικής ανάλυσης που μπόρεσαν να συνεργασθούν στενά και να παράγουν την σχετική αναφορά (SPARC/IO3C/GAW 2019, <https://www.sparc-climate.org>, <http://www.io3c.org>, <https://community.wmo.int/activity-areas/gaw>).

Η αναφορά της δραστηριότητας LOTUS δίνει μια συστηματική αξιολόγηση της σημασίας των παρατηρούμενων τάσεων του προφίλ του όζοντος. Επίσης ποσοτικοποιεί ικανοποιητικά το βαθμό στον οποίο η μεταβλητότητα του όζοντος μπορεί να αποδοθεί σε διάφορες μεταβλητές που χρησιμοποιούνται για να αντιπροσωπεύσουν φυσικές διεργασίες οι οποίες οδηγούν στις μεταβολές του. Τέλος εξετάζει τα διαθέσιμα μοντέλα τάσεων και διαμορφώνει μια βέλτιστη πρακτική, εφαρμόζοντας μια κοινή μεθοδολογία στα ενημερωμένα σύνολα δεδομένων από δορυφόρους, αερόστατα (ozonsonde) και

επίγειους σταθμούς. Τα προφίλ των τάσεων του όζοντος που προέκυψαν περιλαμβάνουν και έναν ανιχνεύσιμο χαρακτηρισμό σφάλματος για την αξιολόγηση των σημαντικών τάσεων (ανάκαμψης). Οι αναλύσεις της LOTUS, σε γενικές γραμμές, επιβεβαιώνουν τις γενικές τάσεις που περιεγράφηκαν στην έκθεση αξιολόγησης του WMO το 2014, αλλά με μεγαλύτερες εκτιμώμενες αβεβαιότητες ιδιαίτερα στην ανώτερη στρατόσφαιρα (Hassler et al. 2014, Braesicke et al. 2018).

Από τις επεξεργασμένες μετρήσεις και τα χρησιμοποιούμενα μοντέλα προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα όσον αφορά τις τάσεις του προφίλ του όζοντος στις περιοχές πλην των πολικών. Μετά τη μεγάλη πτώση 5-7% ανά δεκαετία κατά τη δεκαετία του 80 έως τα μέσα της δεκαετίας του 90, το στρατοσφαιρικό όζον στο ανώτερο τμήμα της στρατόσφαιρας αυξήθηκε κατά 1-3% ανά δεκαετία μέχρι το 2000. Με μεγαλύτερη σιγουριά μπορούμε να μιλήσουμε για τα βόρεια μεσαία γεωγραφικά πλάτη, όπου η θετική τάση είναι στατιστικά σημαντική ιδιαίτερα σε υψόμετρο μεταξύ 35 και 45 χιλιόμετρα (χαρακτηριστικά παρουσιάζονται στην εικόνα 5.6). Η εμπιστοσύνη στις υπολογιζόμενες τάσεις του όζοντος στους τροπικούς και στα νότια μεσαία γεωγραφικά πλάτη δεν είναι τόσο μεγάλη, λόγω των μεγαλύτερων ασυμφωνιών μεταξύ των τάσεων στα μεμονωμένα αρχεία δεδομένων. Οι μετρήσεις δείχνουν όπως προείπαμε ότι και για την περίοδο 2000-2016 υπάρχει σαφής αύξηση του όζοντος στην ανώτερη στρατόσφαιρα. (Braesicke et al. 2018)

**Εικόνα 5.6**  
**Οι τάσεις του όζοντος στην στρατόσφαιρα σε βόρεια μεσαία γεωγραφικά πλάτη**

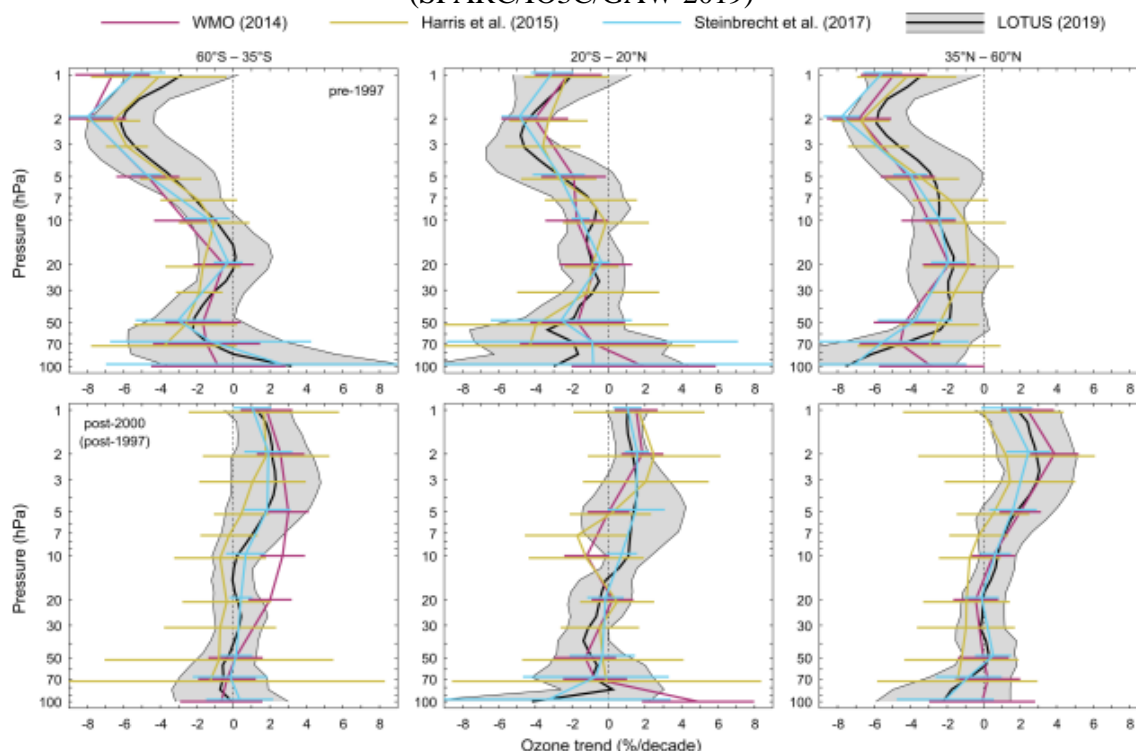


Η μεγαλύτερη σχετική μείωση του όζοντος εκτός των πολικών περιοχών συνέβη πριν το 1997 στο ανώτερο τμήμα της στρατόσφαιρας στα μεσαία γεωγραφικά πλάτη του βορείου ημισφαιρίου (αριστερό σχήμα). Όμοια η μεγαλύτερη ανάκαμψη συνέβη στην ίδια περιοχή με μια αυξητική τάση περίπου 3% ανά δεκαετία πάνω από τα 40 χιλιόμετρα ύψος. Οι τάσεις του όζοντος που προκύπτουν από δορυφορικές μετρήσεις φαίνονται με καφέ χρώμα με κύμανση που δίνεται από τις οριζόντες γραμμές. Αντίστοιχα οι τάσεις που προκύπτουν από μοντέλα CCM φαίνονται με πορτοκαλί χρώμα και κύμανση που παρουσιάζεται από το κίτρινο σχήμα. Παρατηρούμε ότι υπάρχει μια σχετική συμφωνία.

Η δραστηριότητα LOTUS του SPARC, στην έκθεση που συνέταξε το 2019, παρουσιάζει συγκριτικά μια συνολική εικόνα των αποτελεσμάτων, όσον αφορά τις τάσεις του κατακόρυφου προφίλ του όζοντος σε τρεις περιοχές γεωγραφικών πλατών, βασισμένη στη δική της μελέτη, στην έκθεσης του WMO για το όζον του 2014, στα στοιχεία της μελέτης των Harris et al. και της μελέτης των Steinbrecht et al., όπως φαίνονται στην εικόνα 5.7. Τα προφίλ της LOTUS παρουσιάζονται με τη μαύρη γραμμή, του WMO με την κόκκινη, των Harris et al. με την πορτοκαλί και των Steinbrecht et al. με την μπλε αντίστοιχα. Τα διαγράμματα της πάνω στήλης δείχνουν τις τάσεις πριν την αναστροφή της αυξητικής τάσης των ODS, περίπου το 1997. Η κάτω στήλη την περίοδο μετά το 1997 ή 2000 ανάλογα με τη μελέτη. Η σκιασμένη περιοχή και οι στήλες ορίων σφάλματος αντιπροσωπεύουν εύρος εμπιστοσύνης 95% για συνδυασμένη τάση προφίλ.

**Εικόνα 5.7**

Συνολική εικόνα των τάσεων του προφίλ του όζοντος από τέσσερις διαφορετικές μελέτες. (SPARC/IO3C/GAW 2019)

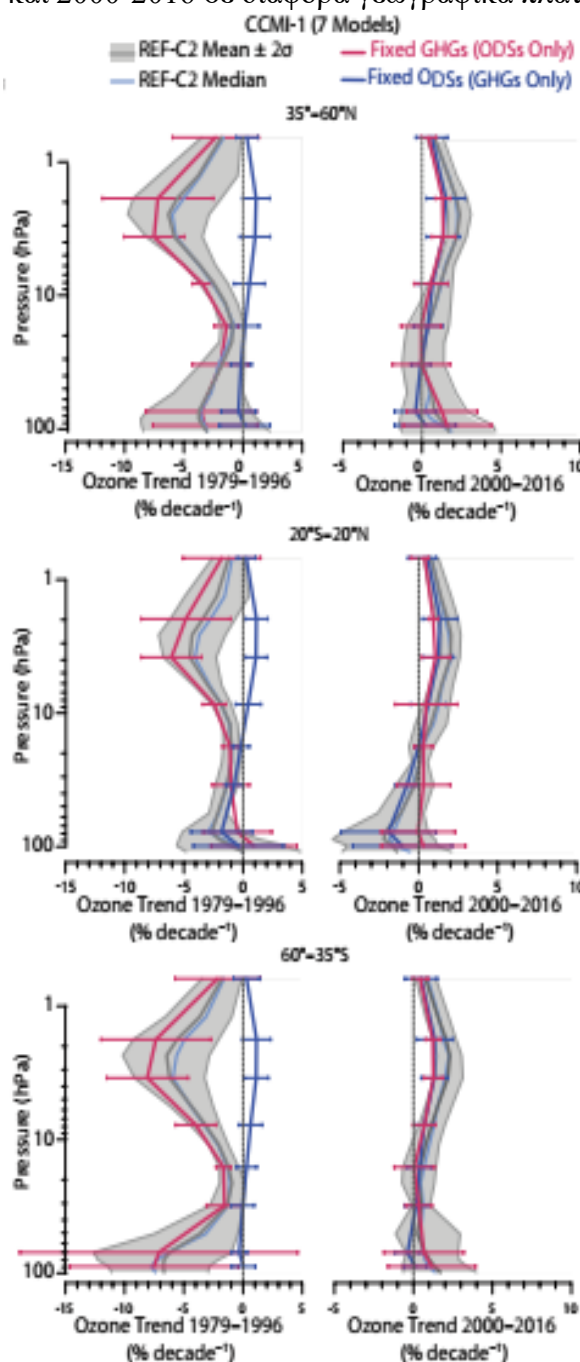


Τα δεδομένα που περιλαμβάνονται στις μελέτες για τις τάσεις του όζοντος αφορούν ανά μελέτη (i) WMO (2014): τις περιόδους Μάιος 1970/ Φεβρουάριος 1979/ Οκτώβριος 1984-1997 προ-αναστροφής και την Ιανουάριος 2000 - Δεκέμβριος 2013 μετά-αναστροφής, (ii) Harris et al 2015: τις περιόδους Φεβρουάριος 1979/ Οκτώβριος 1984-1997 προ-αναστροφής και την Ιανουάριος 1998 - Δεκέμβριος 2012 μετά-αναστροφής, (iii) Steinbrecht et al. 2017: τις περιόδους Μάιος 1970/ Φεβρουάριος 1979/ Οκτώβριος 1984-Δεκέμβριος 1996 προ-αναστροφής και την Ιανουάριος 2000 - Δεκέμβριος 2016 μετά-αναστροφής, (iv) LOTUS (2018) την περίοδο Ιανουάριος 1985 - Δεκέμβριος 1996 προ-αναστροφής και την Ιανουάριος 2000 - Δεκέμβριος 2016 μετά-αναστροφής

Τα προφίλ των LOTUS 2018 και Harris et al. 2015 φαίνεται να είναι από τα περισσότερα συγκρίσιμα. Οι διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων, από τα αναλυθέντα σύνολα δεδομένων, μπορεί να οφείλονται σε διαφορές των τεχνικών συγχώνευσης, μετατροπές μεταξύ διαφορετικών τοπικών μονάδων μέτρησης, στις παραδοχές όσον αφορά την προκατάληψη των μετρήσεων και στην εγγενή αβεβαιότητα των οργάνων κατά περίπτωση. (Harris et al. 2015, Pawson et al. 2014, Steinbrecht et al. 2017, SPARC/IO3C/GAW 2019)

### Εικόνα 5.8

Συνεισφορά των ODS και GHG στις τάσεις του κατακόρυφου προφίλ του όζοντος για τις περιόδους 1976-1996 και 2000-2016 σε διάφορα γεωγραφικά πλάτη (Hassler et al. 2018)



Τα μοντέλα εξομοίωσης αποδίδουν περίπου το μισό της αύξησης του όζοντος που παρατηρείται στην ανώτερη στρατόσφαιρα μετά το 2000 στην μείωση των ODS μέχρι το τέλος της δεκαετίας του 90. Το άλλο μισό της αύξησης αποδίδεται στην επιβράδυνση των καταλυτικών κύκλων καταστροφής του όζοντος σε αέρια φάση, λόγω της ψύξης της ανώτερης ατμόσφαιρας που αποδίδεται στην αύξηση των GHG (Harris et al. 2015, SPARC/IO3C/GAW 2019).

Στην εικόνα 5.8 παρουσιάζεται η σχετικές συνεισφορές των ODS και GHG στις τάσεις του κατακόρυφου προφίλ του όζοντος για το διάστημα 1976-1996 (αριστερά) και 2000-2016 (δεξιά), βάση του μοντέλου προσομοίωσης CCM1-1. Με τη σειρά φαίνονται οι τάσεις στα μεσαία γεωγραφικά πλάτη του βόρειου ημισφαιρίου (35°N-60°N), στις τροπικές περιοχές (20°N-20°S) και στα μεσαία γεωγραφικά πλάτη του νοτίου ημισφαιρίου (35°S-60°S). Οι γκριζες γραμμές παρουσιάζουν τον μέσο όρο επτά προσομοιώσεων (REF-C2) πολλαπλού μοντέλου που περιλαμβάνει όλες τις αλληλεπιδράσεις με το όζον μεταβλητές, με τη σκίαση να υποδηλώνει το εύρος σφάλματος 2σ. Η ανοιχτή μπλε γραμμή δείχνει το μέσο όρο για όλες τις επιδράσεις παραμέτρους. Η κόκκινη γραμμή αντιπροσωπεύει τις μέσες τάσεις λόγω μόνο των ODS θεωρώντας σταθερά τα GHG, ενώ η μπλε γραμμή αντιπροσωπεύει τις μέσες τάσεις λόγω μόνο των GHG θεωρώντας τα ODS σταθερά αντιστοίχως (Braesicke et al. 2018, SPARC/IO3C/GAW 2019).

Υπάρχουν κάποια στοιχεία περί μείωσης του στρατοσφαιρικού όζοντος στην κατώτερη στρατόσφαιρα την περίοδο 2000 έως 2016. Αυτή η μείωση είναι πιο συνεπής, μεταξύ του συνόλου των δεδομένων, στους τροπικούς, αλλά δεν είναι στατιστικά σημαντική στις περισσότερες αναλύσεις που έχουν γίνει. Μεγάλο ποσοστό της μείωσης αντιστράφηκε από μια απότομη αύξηση του όζοντος το 2017, υποδηλώνοντας ότι είναι απαραίτητη η συλλογή πιο μακροπρόθεσμων αρχείων μετρήσεων για να ταυτοποιηθούν τάσεις του στην περιοχή αυτή. Τα μοντέλα εξομοίωσης αποδίδουν τις διακυμάνσεις που παρατηρούνται στην συγκέντρωση του όζοντος στην κατώτερη στρατόσφαιρα κατά την περίοδο που αναφερόμαστε κυρίως σε δυναμικές διακυμάνσεις (Steinbrecht et al. 2017, Braesicke et al. 2018).

Η αξιολόγηση της συνέπειας μεταξύ των τάσεων του κατακόρυφου προφίλ του όζοντος και των τάσεων της ολικής στήλης όζοντος απαιτεί την πολύ καλή ποσοτικοποίηση των αλλαγών του τροποσφαιρικού όζοντος. Μια πρόσφατη όμως αξιολόγηση των τάσεων της τροποσφαιρικής στήλης όζοντος, δείχνει μεγάλες

ασυμφωνίες τόσο στο πρόσημο όσο και το μέγεθος των παρατηρούμενων τάσεων τα τελευταία 15 χρόνια (Hubert et al. 2016, Braesicke et al. 2018).

Σε γενικές γραμμές, η έκθεση της ομάδας LOTUS συμπεραίνει ότι χρήζει περαιτέρω διερεύνησης η διαφοροποίηση που παρατηρείται μεταξύ των τάσεων του προφίλ του όζοντος ανάλογα με τα χρησιμοποιούμενα όργανα με τη χρήση επεξεργασμένων μετρήσεων από διάφορες βάσεις δεδομένων. Η LOTUS αλλά και άλλοι μελετητές παρουσιάζουν μεταξύ άλλων ως πιθανές αιτίες που μπορεί να επηρεάσουν τα αποτελέσματα των υπολογισμών των τάσεων: (1) την σχετιζόμενη αβεβαιότητα, (2) τις περιορισμένες ή χρονικά ανομοιογενούς συχνότητας μετρήσεις, (3) τις αποκλίσεις από τις πραγματικές τιμές λόγω του της κατάστασης του ουρανού (π.χ νέφωση, ρύπανση κλπ) την ώρα της δειγματοληψίας (που επηρεάζουν κυρίως τα αποτελέσματα στο κατώτερο τμήμα της στρατόσφαιρας), (4) τις βάσεις φασματικών δεδομένων που χρησιμοποιούνται για την ανάκτηση του προφίλ του όζοντος από τις αρχικές ακατέργαστες μετρήσεις, (5) τις διαφορές κατά την επεξεργασία των μετρήσεων βάση των προφίλ θερμοκρασίας που χρησιμοποιούνται στις μετατροπές ύψους/πίεσης και (6) άλλες λεπτομέρειες που αφορούν τους αλγόριθμους ανάκτησης που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία των δεδομένων ανάλογα με το όργανο μέτρησης. Οι περισσότεροι επισημαίνουν την ανάγκη παραπέρα μελέτης και σύγκρισης των βάσεων δεδομένων που χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων από την εφαρμογή του Πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ, και πιο ακριβούς εκτίμησης των μελλοντικών εξελίξεων όσον αφορά το πρόβλημα της μείωσης της στιβάδας του όζοντος (Hubert et al. 2016, Tummon et al. 2016, SPARC/IO3C/GAW 2019).

#### **5.4.3 ANAMENOMENES MEΛΛONTIKEΣ METABOΛES TOY OZONTOS**

Ένα πολύ σημαντικό εργαλείο, για στις εκθέσεις αξιολόγησης από το 2002 και μετά, όσον αφορά την πρόβλεψη της μελλοντικής εξέλιξης του όζοντος και τον έλεγχο των διεργασιών, αποτέλεσαν τα διάφορα μοντέλα εξομοίωσης. Στην έκθεση του WMO το 2002 χρησιμοποιήθηκε ένα πρώιμο μοντέλο 3D CCM (Chemistry Climate Model) για την αξιολόγηση των μεταβολών του πολικού όζοντος, ενώ παράλληλα ένα 2D μοντέλο, χρησιμοποιήθηκε όσον αφορά την μελέτη του ολικού όζοντος. Στην έκθεση του 2006, οι παρελθούσες μεταβολές του όζοντος μελετήθηκαν με 3D Chemistry Transport Model, ενώ για τις μελλοντικές προβλέψεις και τον υπολογισμό του χρόνου επιστροφής στις προ 1980 τιμές, χρησιμοποιήθηκαν κυρίως τα αποτελέσματα των 3D CCM που προέκυψαν από την δραστηριότητα CCMVal (CCM Validation). Το 2010, τα αποτελέσματα παρήχθησαν από CCM 3D μοντέλα στα πλαίσια μιας ολοκληρωμένης αξιολόγησης

αυτών μέσω της δραστηριότητας CCMVal-2. Τα ίδια μοντέλα, σε συνδυασμό με νεότερες μελέτες, χρησιμοποιήθηκαν στην έκθεση αξιολόγησης το 2014, όμως λίγο πριν η δραστηριότητα CCMVal-2 αντικαταστάθηκε από την ευρύτερη Chemistry-Climate Modelling Initiative (CCMI), στα πλαίσια της οποίας τα διάφορα μοντέλα που συνεισφέρουν στην εκτίμηση της μεταβλητότητας και των τάσεων του όζοντος αξιολογήθηκαν και βελτιώθηκαν αλλά και εμπλουτίστηκαν, περιλαμβάνοντας περισσότερες χημικές/κλιματολογικές παραμέτρους που επηρεάζουν το όζον. Σε κάθε περίπτωση πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι για τις προβλέψεις πολύ σημαντικός παράγοντας είναι το κατά περίπτωση χρησιμοποιούμενο σενάριο RCP που σχετίζεται με την κλιματική αλλαγή (SPARC, 2010, Morgenstern et al 2017, Braesicke et al. 2018).

Στην πρόσφατη έκθεση αξιολόγησης για το όζον του WMO (2018) χρησιμοποιήθηκαν τα νέα σενάρια εκπομπών, έτσι όσον αφορά την κλιματική αλλαγή, το σενάριο βάσης διαφοροποιείται από την προηγούμενη έκθεση του 2014. Οι βασικοί παράγοντες που θα επηρεάσουν τα μελλοντικά επίπεδα του στρατοσφαιρικού όζοντος εξακολουθούν να είναι η μείωση των επιπέδων των ODS, η ψύξη της ανώτερης στρατόσφαιρας λόγω της αύξησης των GHG και η πιθανή ενίσχυση της κυκλοφορίας Brewer-Dobson λόγω της κλιματικής αλλαγής. Η σχετική συνεισφορά αυτών των μεταβλητών διαφοροποιείται ελαφρά στα διάφορα εύρη γεωγραφικών πλατών (τροπικά, μεσαία και πολικά γεωγραφικά πλάτη) και σε διάφορα υψόμετρα, λόγω του διαφορετικού σεναρίου εκπομπών, με αποτέλεσμα να προβλέπεται μια σχετική καθυστέρηση στις προβλεπόμενες ημερομηνίες επανόδου της συγκέντρωσης του όζοντος στα προ του 1980 επίπεδα σε σχέση με την έκθεση του 2014 (Braesicke et al. 2018, Dhomse et al. 2018).

Πιο συγκεκριμένα, οι εκτιμώμενες ημερομηνίες επιστροφής της ολικής στήλης όζοντος στις τιμές του 1980, σύμφωνα με την πρόσφατη έκθεση αξιολόγησης, αναμένεται να είναι σε γενικές γραμμές λίγα χρόνια αργότερα από τις έως τώρα προβλεπόμενες. Στο σενάριο βάσης RCP-6.0: (i) για την περιοχή 60°S–60°N η μέση ετήσια τιμή του όζοντος αναμένεται να επανέλθει στις τιμές του 1980 περί το μέσο του αιώνα, (ii) για τα μεσαία γεωγραφικά πλάτη του βορείου ημισφαιρίου θα επανέλθει πιθανότατα πριν το μέσον του αιώνα (περίπου το 2035) και (iii) για τα μεσαία γεωγραφικά πλάτη του νοτίου ημισφαιρίου περί το μέσον του αιώνα (Braesicke et al. 2018).

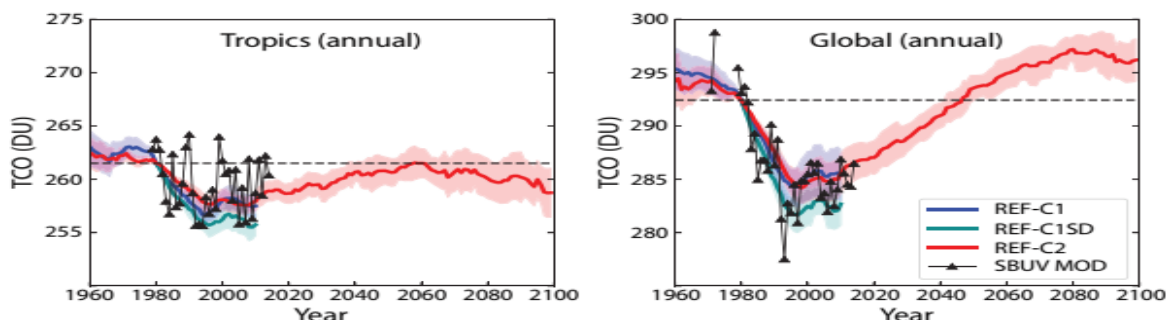
Στην εικόνα 5.9 παρουσιάζονται οι χρονοσειρές των μέσων ετήσιων τιμών όζοντος πολλαπλών μοντέλων στους τροπικούς (αριστερά) προσαρμοσμένες και εξομαλυμένες καθώς και της ολικής στήλης όζοντος ανά την υψήλιο (δεξιά) από μοντέλα CCMI (έγχρωμες γραμμές), επίσης περιλαμβάνονται και πραγματικές παρατηρήσεις



(συμπαγείς μαύρες γραμμές και σύμβολα). Για να αποδοθεί μια ρεαλιστική μέτρηση χωρίς υπερβολική επίδραση των ακραίων μετρούμενων τιμών, ο υπολογισμός λαμβάνει υπόψη μόνο εκείνα τα μοντέλα που εμπίπτουν στο εύρος 1σ του μέσου όρου των πολλαπλών μοντέλων (MMM1S-mean multi model 1σ). Η δε διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί στην τιμή ολικής στήλης όζοντος του 1980 για κάθε περιοχή (Dhomse et al. 2018).

### Εικόνα 5.9

Εκτίμηση του χρόνου επιστροφής του ολικού και τροπικού όζοντος στις τιμές του 1980 (Braesicke et al. 2018)

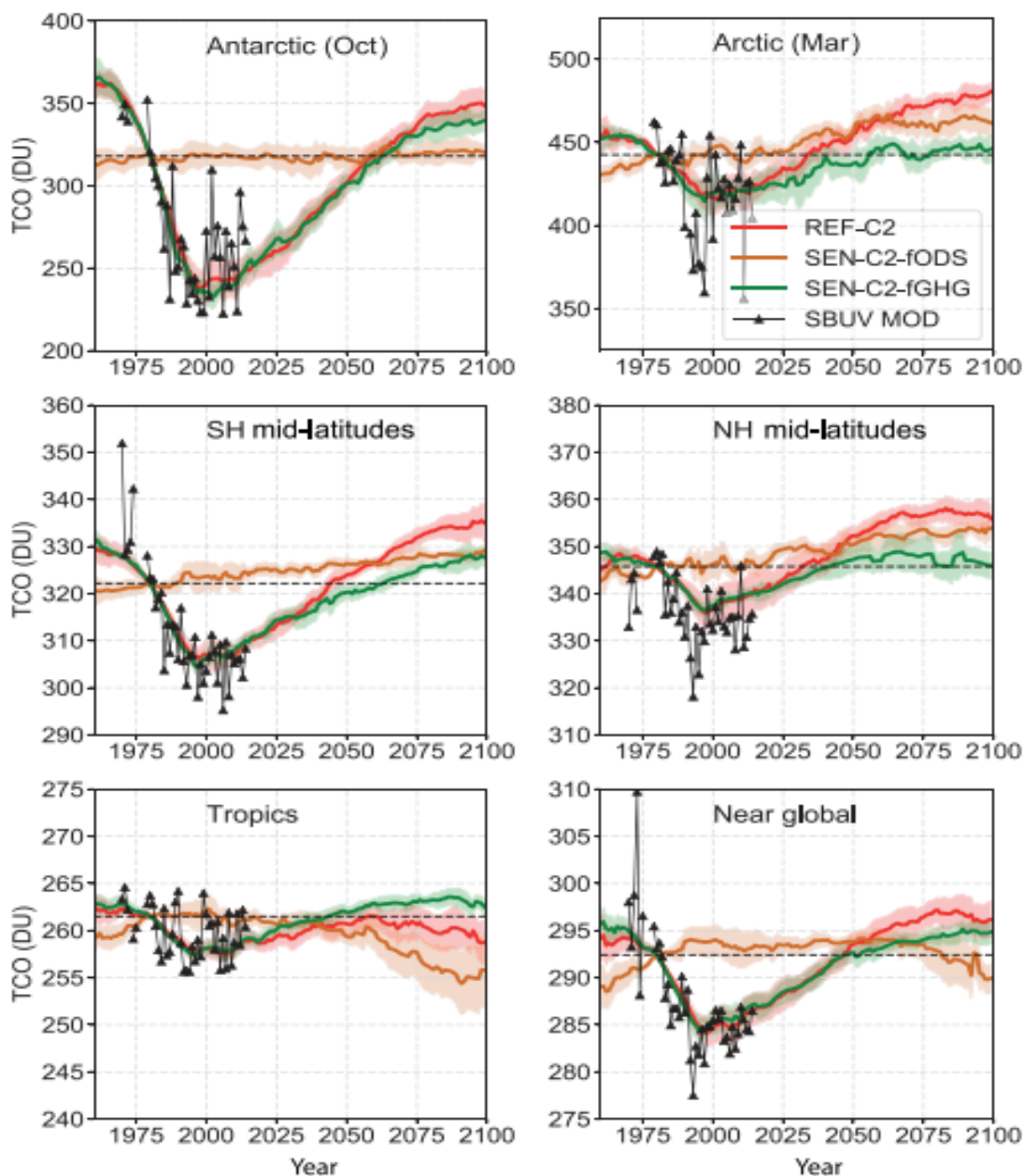


Αντίστοιχες εκτιμήσεις με τη χρήση πολλαπλών μοντέλων MMM1S για την ολική στήλη όζοντος σε μεσαία γεωγραφικά πλάτη του νοτίου και βορείου ημισφαιρίου, στους τροπικούς, την Αρκτική, την Ανταρκτική και την ολικής στήλης όζοντος συνολικά ανά την υφήλιο με τις σχετικές χρονοσειρές παρουσιάζονται στη εικόνα 5.10 από τη μελέτη των Dhomse et al.. Το κάθε μοντέλο αντιστοιχεί σε γραμμή διαφορετικού χρώματος όπως δηλώνεται στη λεζάντα. Οι εξομοιώσεις SEN-C2-fGHG και SEN-C2-fODS απομονώνουν τις επιδράσεις των ODS και GHG. Η σκίαση αντιστοιχεί στην διακύμανση 1σ. Τα μοντέλα προβλέπουν ότι η επιστροφή της ολικής στήλης όζοντος ανά την υφήλιο στις τιμές του 1980 θα συμβεί το έτος 2049, με το εύρος 1σ να ορίζεται μεταξύ των ετών 2043 - 2055. Για τα βόρεια μεσαία γεωγραφικά πλάτη η επιστροφή προβλέπεται το έτος 2033, στη βόρεια πολική περιοχή το έτος 2034 και στα νότια μεσαία γεωγραφικά πλάτη το 2045. Η επιστροφή στις τιμές του 1980 στις νότιες πολικές περιοχές προβλέπεται να συμβεί το έτος 2060. Όμως, χαρακτηριστικό είναι ότι η κύμανση 1σ είναι μεγαλύτερη στο βόρειο ημισφαίριο με εύρος 24 χρόνια στα μεσαία γεωγραφικά πλάτη, και 18 χρόνια στα πολικά, όπου η δυναμική διακύμανση του όζοντος είναι μεγαλύτερη. Αντίθετα στην Ανταρκτική και τα νότια μεσαία γεωγραφικά πλάτη η κύμανση είναι 11 χρόνια και στις δυο περιπτώσεις. Στους τοπικούς, το MMM1S προβλέπει επιστροφή το έτος 2058 ακολουθούμενη από αναστροφή και παραπέρα μείωση (Dhomse et al. 2018).



**Εικόνα 5.10**

Χρονοσειρά ολικής στήλης όζοντος σε διάφορα τμήματα της υφελίου, και οι χρόνοι επιστροφής στις τιμές του 1980. Στα διαγράμματα περιλαμβάνονται και δεδομένα από συγχωνευμένες παρατηρήσεις από όργανα SBUV (Dhomse et al 2018)



Κατά το δεύτερο μισό του 21<sup>ου</sup> αιώνα στα γεωγραφικά πλάτη 60°S–60°N οι μεταβολές του στρατοσφαιρικού όζοντος θα καθορίζονται από τις εκπομπές CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> και N<sub>2</sub>O. Τα αέρια αυτά επηρεάζουν τόσο τους χημικούς κύκλους όσο και την στρατοσφαιρική ανα-κυκλοφορία και η επίδραση του θα είναι τόσο μεγαλύτερη όσο μεγαλύτερη θα είναι η ένταση της κλιματικής αλλαγής. Η στρατοσφαιρική στήλη όζοντος αναμένεται να μειωθεί στους τροπικούς, σε σχέση με τις τιμές του 1980, ανάλογα με δε με το κλιματικό σενάριο (RCP) η μείωση θα είναι 5 DU για το RCP-4.5, 10 DU για το RCP-8.5, ενώ η ολική στήλη όζοντος προβλέπεται, στην περιοχή αυτή, μικρότερη κατά 5

DU κατά μέσο όρο (Revell et al. 2015, Butler et al. 2016, Morgenstern et al. 2017, Braesicke et al. 2018).

Η αναμενόμενη μελλοντικά ανάκαμψη του όζοντος και η ενδυνάμωση της κυκλοφορίας Brewer-Dobson είναι πολύ πιθανό να οδηγήσει σε αυξήσεις της ροής του όζοντος από την στρατόσφαιρα στην τροπόσφαιρα, μέσω αυξήσεων του όζοντος στην κατώτερη στρατόσφαιρα στα μεσαία γεωγραφικά πλάτη αλλά και της ροής μάζας. Το καθαρό αποτέλεσμα για το όζον από την αυξημένη αυτή ροή εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από το χρησιμοποιούμενο μοντέλο και κλιματικό σενάριο. Οι περισσότερες μελέτες υποδεικνύουν ότι η επίδραση του παραπάνω παράγοντα θα είναι μικρή σε σχέση με άλλους όπως η θερμοκρασία, οι υδρατμοί και οι αέριες εκπομπές (Aschmann et al. 2014, SPARC/IO3C/GAW 2019, Braesicke et al. 2018).

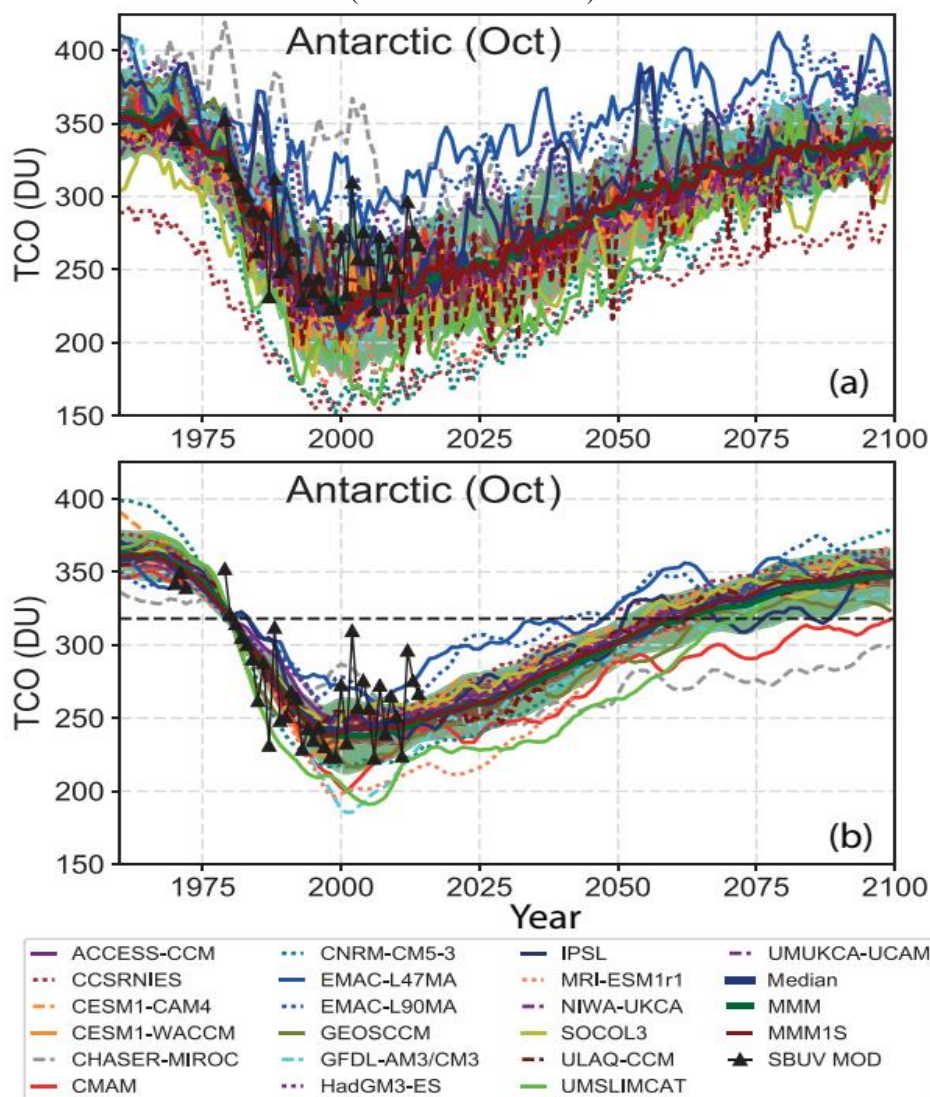
## **5.5 ΠΑΡΕΛΘΟΥΣΑ, ΤΡΕΧΟΥΣΑ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΕΨΕΙΣ ΓΙΑ ΤΟ ΟΖΟΝ ΣΤΙΣ ΠΟΛΙΚΕΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ**

Οι εντατικές επιστημονικές μελέτες των τελευταίων 30 χρόνων έχουν οδηγήσει στην πολύ καλή κατανόηση των χημικών και δυναμικών ατμοσφαιρικών διεργασιών που επηρεάζουν το όζον στις πολικές περιοχές. Η μείωση του πολικού όζοντος οφείλεται στην παρουσία ανθρωπογενούς προέλευσης χλωρίου και βρωμίου αλλά και στις επικρατούσες μετεωρολογικές συνθήκες (θερμοκρασίες και ένταση των ανέμων) και σε μικρότερη έκταση στην παρουσία αερολυμάτων και στον ρυθμό του ηλιακού κύκλου. Σύμφωνα με τις προηγούμενες εκθέσεις αξιολόγησης, οι συγκεντρώσεις των αλογόνων μεγιστοποιήθηκαν περίπου στο τέλος του αιώνα και από τότε σταδιακά μειώνονται με την εφαρμογή του Πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ, όπως ισχύει με τις σχετικές τροποποιήσεις του. Υπάρχουν ήδη κάποια σημάδια ανάκαμψης του όζοντος στην Ανταρκτική, βάση των μετρήσεων που έχουν πλέον επεκταθεί σε μεγάλο βαθμό χρονικά, και συν το χρόνο αναμένεται η τάση ανάκαμψης του όζοντος να καταστεί πιο σαφής με το "κλείσιμο της τρύπας" έναντι του υποβάθρου της φυσικής διακύμανσης. Βέβαια η τρύπα του όζοντος θα συνεχίσει να συμβαίνει ως επαναλαμβανόμενο φαινόμενο μέχρι τουλάχιστον τα μέσα του αιώνα. Η Αρκτική, από την άλλη, παρουσιάζει έντονη δυναμική ατμοσφαιρική μεταβλητότητα, αποκλείοντας την δυνατότητα να ταυτοποιηθεί τυχόν σημαντική αύξηση του αρκτικού όζοντος, επίσης οι πολύ ψυχρές συνθήκες που συμβάλλουν σε σημαντική απώλεια όζοντος μπορεί αν συνεχίσουν να συμβαίνουν κάποιες συγκεκριμένες χρονιές τα ερχόμενα χρόνια. Τα νέα χημικά κλιματικά μοντέλα προβλέπουν, και σε μεγάλο βαθμό επιβεβαιώνουν προηγούμενες μελέτες, ότι η συνολική στήλη όζοντος κατά την πολική άνοιξη θα επανέλθει στα ιστορικά επίπεδα του 1980 τις επόμενες δεκαετίες, αν και με

καθυστέρηση λίγων ετών βάση των ενημερωμένων σεναρίων μελλοντικών εκπομπών ODS και GHG (Solomon et al 2016, Dhomse et al. 2018, Langematz et al. 2018).

### Εικόνα 5.11

Εξομοιώσεις από 11 μοντέλα της ολικής στήλης όζοντος μηνός Οκτωβρίου στην Ανταρκτική (Dhomse et al. 2018)



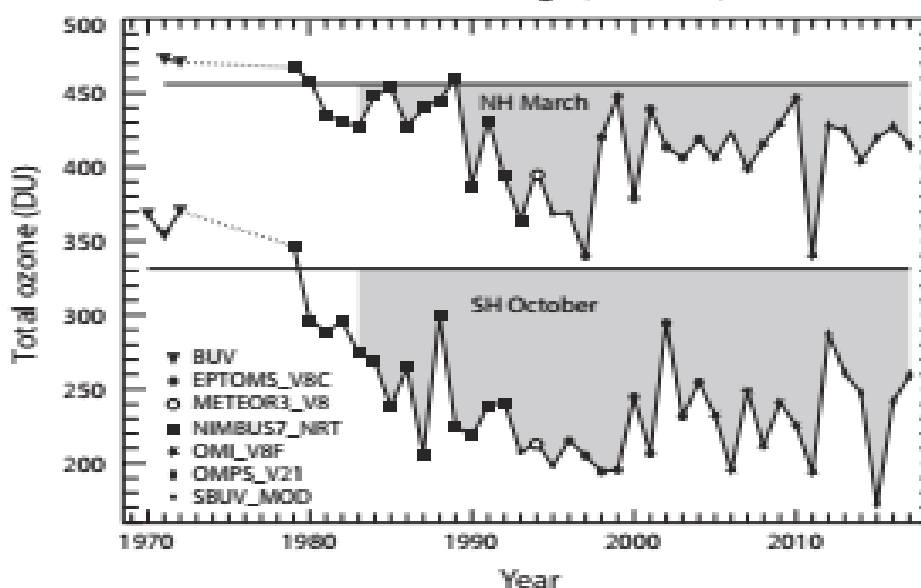
Στην εικόνα 5.11, από τη μελέτη των Dhomse et al. 2018, παρουσιάζεται η χρονοσειρά της ολικής στήλης όζοντος του μήνα Οκτώβρη στην Ανταρκτική από 19 ξεχωριστά CCM μοντέλα εξομοίωσης REF-C2, όπου περιλαμβάνονται και πραγματικές παρατηρήσεις (με τα τριγωνικά σύμβολα) από SBUV όργανα της συγχωνευμένης βάσης δεδομένων MOD (merged ozone dataset) βάση. Οι παχιές γραμμές χρώματος πράσινου, μπλε και κόκκινου αντιστοιχούν στις εξομοιώσεις MMM, MedM και MMM1S αντίστοιχα. Η περιοχή με ελαφρά μπλε σκίαση δηλώνει το εύρος 10ου--90ου εκατοστημορίου. Οι περιοχές με ελαφρά πράσινη και κόκκινη σκίαση δείχνουν την 1σ διακύμανση στις MMM και MMM1S γραμμές εξομοίωσης αντίστοιχα. Το σχήμα (b)

είναι ίδιο με το σχήμα (a) με τη διαφορά ότι η χρονοσειρά των τιμών του ολικού όζοντος έχουν ρυθμισθεί και εξομαλυνθεί σε σχέση με τη μέση τιμή των παρατηρήσεων 1980-1984. Η διακεκομμένη μαύρη γραμμή αντιστοιχεί στην τιμή αναφοράς του 1980. Από τη μελέτη αυτή η προβλεπόμενη ημερομηνία επαναφοράς της ολικής στήλης του όζοντος στη Ανταρκτική είναι περίπου το έτος 2060 με ένα εύρος  $\pm 11$  ετών (Dhomse et al. 2018).

Η διαφοροποίηση που παρατηρείται στις μέσες τιμές των μετρήσεων του ολικού όζοντος, από το 1983 και μετά, κατά την έναρξη της άνοιξης, για τις πολικές περιοχές ( $66^\circ$  - $90^\circ$  γεωγραφικό πλάτος) του βόρειου και νότιου ημισφαιρίου παρουσιάζονται στην εικόνα 5.12. Οι μετρήσεις, σε μονάδες DU, προέρχονται από διάφορα δορυφορικά όργανα που σημαίνονται με διαφορετικό σύμβολο και προσδιορίζονται στη λεζάντα. Έχουν ήδη σχολιασθεί οι χημικοί και κλιματολογικοί παράγοντες λόγω των οποίων οι τιμές ολικού όζοντος στο νότιο ημισφαίριο είναι πολύ χαμηλότερες του βορείου. Η οριζόντια μαύρη γραμμή στα δύο διαγράμματα αντιπροσωπεύει τη μέση τιμή συνολικού όζοντος κατά την αρχή της άνοιξης για κάθε ημισφαίριο πριν το 1983 (Dameris et al. 2014).

**Εικόνα 5.12**

Μέση τιμή συνολικής στήλης όζοντος την περίοδο της άνοιξης στα βόρεια και νότια πολικά γεωγραφικά πλάτη ( $63^\circ$ - $90^\circ$ ) από δορυφορικές μετρήσεις  
Total Ozone Average ( $63^\circ$ - $90^\circ$ N)



Στη πρόσφατη έκθεση αξιολόγησης του WMO επιβεβαιώνεται ότι η τρύπα του όζοντος που σχηματίζεται κάθε Οκτώβριο στην Ανταρκτική τα χρόνια μέχρι το 2014 έχει σε γενικές γραμμές τα ίδια χαρακτηριστικά σε εύρος με αυτά των αρχών του 90. Το 2015 όμως η τρύπα του όζοντος ήταν ιδιαίτερα μεγάλη σε μέγεθος και διάρκεια λόγω της πολύ ψυχρής και αδιατάρακτης πολικής στρατοσφαιρικής δίνης. Πιστεύεται ότι τα αερολύματα από την έκρηξη του ηφαιστείου Calbuco τον Απρίλιο της ίδιας χρονιάς συνέβαλαν σε

αυτό το γεγονός. Αντίθετα το 2017 η τρύπα του όζοντος στην Ανταρκτική ήταν πολύ μικρή λόγω της πιο θερμής και ασυνήθιστα διαταραγμένης δίνης (Ivy et al. 2017, Mersmann & Stein NASA 2017, Klekociuk et al. 2019).

### Πίνακας 5.1

Μελέτες που αφορούν τις τάσεις της ολικής στήλης όζοντος την άνοιξη στην Ανταρκτική από το 2000 (έτος με την μεγαλύτερη συγκέντρωση αλογόνων στην στρατόσφαιρα) (Langematz et al. 2018)

Parameter	Data Source	Trend	Confidence Level	Time Period	Method	Reference
TOTAL COLUMN OZONE						
Total column ozone September–November Antarctic	MSR + SCIAMACHY	$3.1 \pm 5.8 \text{ DU year}^{-1}$	$\pm 2\sigma$	2001–2010	MLR (PWLT)	Knibbe et al. (2014)
Total column ozone September South Pole	Ozonesondes	$2.5 \pm 1.5 \text{ DU year}^{-1}$	90%	2000–2014	Linear trend excluding 2002	Solomon et al. (2016)
Total column ozone September, south of 63°S	SBUV	$2.5 \pm 1.6 \text{ DU year}^{-1}$				
Total column ozone locations of Antarctic stations September–November	TOMS/OMI	$1.72\text{--}1.80 \pm 0.8 \text{ \% year}^{-1}$	95%	2001–2013	MLR (PWLT) with vortex filtering	Kuttipurath and Nair (2017)
Total column ozone September, 60°–90°S	NASA SBUV	$4.7 \pm 9.1 \text{ \% decade}^{-1}$	$\pm 2\sigma$	2000–2015	MLR (ILT)	Chipperfield et al. (2017)
Total column ozone September, 60°–90°S	Merged satellite data and WOUDC	$8.1\text{--}10.1 \pm 7 \text{ \% decade}^{-1}$	$\pm 2\sigma$	2000–2016	MLR (ILT)	Weber et al. (2018)
Total column ozone 15 September–15 October Antarctic vortex	MSR-2	$1.42 \pm 0.92 \text{ DU year}^{-1}$	$\pm 2\sigma$	2001–2017	MLR (PWT) with vortex filtering	Pazmiño et al. (2018)

Όσον αφορά τις τάσεις που παρουσιάζει η συγκέντρωση του στρατοσφαιρικού όζοντος στους μήνες των αρχών της άνοιξης στην Ανταρκτική, έχουν πλέον παρουσιασθεί αρκετές αποδείξεις από μελέτες που δείχνουν αυξητικές. Χαρακτηριστικά, στο πίνακα 5.1, δίνονται παραδείγματα αυτών των μελετών με τα αντίστοιχα στοιχεία που αφορούν: την μετρούμενη παράμετρο, την βάση δεδομένων που χρησιμοποιήθηκε, την τάση (DU/έτος), την περίοδο που αφορά η μελέτη και τη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε. Από το 2000 αρχίζουν να φαίνονται στατιστικά σημαντικές τάσεις αύξησης του όζοντος και παράλληλα μείωση του μεγέθους και του βάθους της τρύπας του όζοντος (πίνακας 5.2). Η κύρια αιτία, βάση των στατιστικών αναλύσεων, και των μελετών με χρήση μοντέλων, παρά τη μεγάλη μεταβλητότητα των διάφορων φυσικών παραμέτρων στην Ανταρκτική, φαίνεται να είναι η μείωση των ODS (Langematz et al. 2016, Solomon et al. 2016).



## Πίνακας 5.2

Μελέτες που αφορούν τις τάσεις του μεγέθους της "τρύπας του όζοντος" την άνοιξη στην Ανταρκτική από το 2000 (Langematz et al. 2018)

Parameter	Data Source	Trend	Confidence Level	Time Period	Method	Reference
OZONE HOLE METRICS						
Ozone hole area late September in cold years	AURA-MLS	Smaller in 2008, 2011 due to decreased $Cl_y$	—	2004–2012	Linear relationship	Strahan et al. (2014)
Ozone hole area September	TOMS/OMI	$-4.5 \pm 4.1$ million km <sup>2</sup>	90%	2000–2015	Linear trend excluding 2002	Solomon et al. (2016)
Ozone hole mass deficit between days 220 and 280	MSR-2 +GOME-2	$-0.77 \pm 0.17$ Mt year <sup>-1</sup>	$\pm 2\sigma$	2000–2015	Linear trend 6 warmest years filtered	de Laat et al. (2017)
Ozone hole mass deficit 15 September–15 October	MSR-2	$-0.68 \pm 0.37$ Mt year <sup>-1</sup>	$\pm 2\sigma$	2001–2017	MLR (PWT) with vortex filtering	Pazmiño et al. (2018)

Οι εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις της άνοιξης του 2011 στην Αρκτική δεν παρατηρήθηκαν ξανά τα τελευταία χρόνια. Είναι γνωστή η δυναμική χρόνο με το χρόνο διακύμανση που παρουσιάζουν οι συγκεντρώσεις του όζοντος στην Αρκτική λόγω της αντίστοιχης μεταβλητότητας που παρουσιάζει η πολική δίνη, οπότε τις πολύ ψυχρές χρονιές, όπως το 2011, παρατηρήθηκε σημαντική απώλεια όζοντος. Τέτοιες ακραίες μετεωρολογικές συνθήκες προέκυψαν τον χειμώνα 2015-16 που οδήγησε σε ταχεία απώλεια όζοντος, όμως το φαινόμενο ανετράπη λόγω μιας ξαφνικής αύξησης της θερμοκρασίας της στρατόσφαιρας διατηρώντας τελικά σε σχετικά κανονικά επίπεδα το όζον. Η τάση του αρκτικού όζοντος δεν είναι σημαντική σε σύγκριση με τη δυναμική ατμοσφαιρική μεταβλητότητα με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η ανίχνευση κάποιας τάσης ανάκαμψης την περίοδο 2000-2016 (Dameris et al. 2014, Dhomse et al. 2018, Weber et al. 2018).

### 5.5.1 Η ΚΑΤΑΝΟΗΣΗ ΤΩΝ ΠΑΡΑΓΟΝΤΩΝ ΠΟΥ ΕΛΕΓΧΟΥΝ ΤΟ ΠΟΛΙΚΟ ΟΖΟΝ

Οι πιο πρόσφατες μελέτες βοήθησαν στην πιο βαθιά κατανόηση των παραγόντων που ελέγχουν την συγκέντρωση του πολικού όζοντος, κάποιοι από αυτούς έχουν ήδη σχολιασθεί σε προηγούμενα κεφάλαια. Συνοπτικά οι παράμετροι αυτές παρουσιάζονται παρακάτω:

- Τα μεγάλα σωματίδια τριωδρικού νιτρικού οξέος, συστατικά των πολικών στρατοσφαιρικών νεφών, πάνω στα οποία λαμβάνουν χώρα οι ετερογενείς καταλυτικές αντιδράσεις καταστροφής του όζοντος, είναι ένα φυσικό φαινόμενο που συμβαίνει τακτικά στην κατώτερη στρατόσφαιρα, όπως έδειξε η συστηματική

παρατήρηση του πολικού χειμώνα. Η διαπίστωση αυτή βελτιώνει την κατανόηση του τρόπου σχηματισμού των πολικών στρατοσφαιρικών νεφών και της απονιτριποίησης ως μέρος του κύκλου καταστροφής του όζοντος (Iannarelli & Rossi 2016).

- Πολύ σημαντική επίδραση πάνω στην συγκέντρωση των αλογόνων της στρατόσφαιρας και άρα στην απώλεια του όζοντος στις πολικές περιοχές έχουν τα φυσικής παρέλευσης με πολύ μικρό χρόνο ζωής στην ατμόσφαιρα αέρια συστατικά που περιέχουν βρώμιο με πιο χαρακτηριστικό αντιπρόσωπο το μεθυλοβρωμίδιο (Sinnhuber & Meul 2015).
- Οι τροποσφαιρικές δυναμικές μεταβολές τον χειμώνα επηρεάζουν το αρκτικό πολικό όζον με τρόπο που στον παρόντα χρόνο είναι καλύτερα ποσοτικοποιημένο. Η απώλεια σε όζον τους χειμώνες στο βορά, όταν συμβαίνουν φαινόμενα αιφνίδιας στρατοσφαιρικής θέρμανσης, είναι μικρότερη κατά τα δύο τρίτα από ότι τους χειμώνες χωρίς αυτό το φαινόμενο, με αποτέλεσμα η απώλεια όζοντος να τερματίζεται περίπου ένα μήνα νωρίτερα από το συνηθισμένο. Αυτό ακριβώς συνέβη το χειμώνα 2015-16 (Manney & Lawrence 2016, Matthias et al. 2016).
- Στην μέση και ανώτερη στρατόσφαιρα των πολικών περιοχών το όζον παρουσιάζει μια διακύμανση 10-15% χρόνο με το χρόνο, λόγω καθίζησης ενεργητικών σωματιδίων (energetic particle precipitation -EPP) που σχετίζονται με την ηλιακή δραστηριότητα. Έχει διαπιστωθεί από δορυφορικές παρατηρήσεις αλλά και από την εφαρμογή μοντέλων ότι NO που παράγεται στην θερμόσφαιρα και στη συνέχεια κάθε χειμώνα μεταφέρεται προς τα κάτω στη στρατόσφαιρα οδηγεί σε απώλεια όζοντος που διαμορφώνεται από τη γεωμαγνητική δραστηριότητα. Η διακύμανση που προκύπτει από τα παραπάνω στην συνολική στήλη όζοντος είναι σχετικά μικρή αλλά μπορεί να διατηρηθεί έως και για 3 χρόνια (Sinnhuber et al. 2012).
- Στις πολικές περιοχές και των δύο ημισφαιρίων, όπως δείχνουν τα μοντέλα εξομοίωσης, αποφεύχθηκε πολύ μεγαλύτερη απώλεια όζοντος μέσω της εφαρμογής του πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ και των αναθεωρήσεων που έχει αυτό υποστεί με μεταγενέστερα (Chipperfield et al. 2015).

### **5.5.2 ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΚΤΙΜΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΟΥ ΠΟΛΙΚΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ**

Με τα μέχρι στιγμής επιστημονικά δεδομένα, από την πρόσφατη έκθεση αξιολόγησης του WMO, και βάση των ενημερωμένων χημικών κλιματικών μοντέλων που εξομοιώνουν την εξέλιξη της στιβάδας του όζοντος, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι αν υπάρξει πλήρης συμμόρφωση στις απαιτήσεις του πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ και

εφόσον η μελλοντική εξέλιξη των GHG ακολουθήσει το βασικό σενάριο RPC-6.0, η τρύπα του όζοντος στην Ανταρκτική αναμένεται να "κλείσει" σταδιακά, με την ολική στήλη όζοντος την άνοιξη να επανέρχεται στα επίπεδα του 1980 λίγο μετά το μέσον του αιώνα, κατά την δεκαετία του 2060. Ο χρόνος ανάκαμψης της τρύπας του όζοντος δεν αναμένεται να επηρεασθεί σημαντικά από την αύξηση των συγκεντρώσεων των αερίων θερμοκηπίου. Το ίδιο ισχύει και για με τις μεταβολές της ολικής στήλης όζοντος στην Ανταρκτική για τα διαφορετικά σενάρια (RCP) όσον αφορά την μεταβολή των GHG (Langematz et al 2018, Dhomse et al 2018).

Όσον αφορά την ανάκαμψη της ολικής στήλης του Αρκτικού όζοντος την άνοιξη του βορείου ημισφαιρίου, επίσης ο χρόνος που θα συμβεί εξαρτάται από την εξέλιξη της κλιματικής αλλαγής που προκαλούν οι ανθρωπογενείς εκπομπές αερίων θερμοκηπίου. Αν θεωρήσουμε όπως παραπάνω πλήρη συμμόρφωση με το πρωτόκολλο του Μόντρεαλ και για το κλιματικό σενάριο RPC-6.0 η ολική στήλη όζοντος την άνοιξη για το Αρκτικό όζον αναμένεται να επανέλθει στα επίπεδα του 1980 πριν τα μέσα του αιώνα κατά την δεκαετία του 2030. Το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώνεται από τις εξομοιώσεις των νέων μοντέλων που προβλέπουν γρηγορότερη επάνοδο των τιμών της συνολικής στήλης όζοντος της Αρκτικής σε αυτές του 1980 λόγω των αυξημένων συγκεντρώσεων αερίων θερμοκηπίου και όχι μόνο στην μείωση των ODS (Langematz et al. 2018, Dhomse et al. 2018).

Θεωρώντας ως δεδομένο την συμμόρφωση με το πρωτόκολλο του Μόντρεαλ, οι κυρίαρχοι παράγοντες που θα επηρεάσουν τις αλλαγές στη συγκέντρωση του αρκτικού όζοντος κατά το δεύτερο μισό του αιώνα θα είναι οι εκπομπές των κύριων αερίων θερμοκηπίου και δη του διοξειδίου του άνθρακα, μεθανίου και υποξειδίου του αζώτου. Αυτά τα αέρια παρουσιάζουν σημαντική επίδραση τόσο επί των χημικών κύκλων όσον και στην στρατοσφαιρική ανακυκλοφορία, και η μεγαλύτερη επίδραση επί του στρατοσφαιρικού όζοντος να είναι τόσο εντονότερη όσο πιο έντονη θα είναι η κλιματική αλλαγή. Μέχρι του τέλους του αιώνα η στήλη στρατοσφαιρικού όζοντος αναμένεται όχι απλά να ανακάμψει στην Αρκτική αλλά και να ξεπεράσει τις μέσες τιμές της εικοσαετίας 1960-1980. Συγκεκριμένα το αρκτικό όζον την άνοιξη 2100 περιμένουμε να είναι αυξημένο κατά 35 DU για το σενάριο RCP 4.5 και κατά περίπου 50 DU για το RCP 8.5 (Dhomse et al. 2018).

Τις ερχόμενες δεκαετίες, θα είναι πιθανόν τους ψυχρούς χειμώνες να συμβαίνει ουσιαστική μείωση του όζοντος στη Αρκτική όσο ακόμα τα ODS παραμένουν σε ψηλά επίπεδα. Τα αυξημένα επίπεδα GHG μπορούν να ψύξουν την κατώτερη στρατόσφαιρα



και να οδηγήσουν σε αυξημένο σχηματισμό πολικών στρατοσφαιρικών νεφών νωρίτερα τον αρκτικό χειμώνα. Μια πρόσφατη μελέτη όμως, υποδηλώνει ότι δεν προκαλείται το αντίστοιχο ψύχος το Μάρτιο που αποτελεί τον κρίσιμο μήνα όπου οι επίμονα χαμηλές θερμοκρασίες προκαλούν μεγάλη χημική καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος (Langematz et al. 2014; Rieder et al. 2014; Bednarz et al. 2016).

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Το Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ αποτελεί την μοναδική συνθήκη που έχει έως σήμερα υπογραφεί από όλες τις χώρες του κόσμου και φαίνεται να έχει συμβάλλει αποτελεσματικά στην αποτροπή μια σοβαρής περιβαλλοντικής καταστροφής που θα αποτελούσε η καταστροφή της στιβάδας του στρατοσφαιρικού όζοντος, η μείωση της οποίας οδηγεί σε σημαντική αύξηση της βιοδραστικής υπεριώδους ακτινοβολίας UVB με πολύ βλαπτικά επακόλουθα για την ανθρώπινη υγεία και τα γήινα οικοσυστήματα γενικότερα.

Αυτή τη στιγμή φαίνεται ότι η ολική στήλη όζοντος συνεχίζει να αποκαθίσταται στα προ του 1980 επίπεδα με αργούς αλλά σταθερούς ρυθμούς. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται από τις μετρήσεις στην ανώτερη στρατόσφαιρα με στατιστικά σημαντικά δεδομένα, ενώ καθ' όλο το ύψος της (TOC) η αύξηση είναι πολύ μικρότερη και κοντά στο εύρος του αναλυτικού σφάλματος των μετρήσεων. Όσον αφορά τις πολικές περιοχές η στήλη όζοντος στην Ανταρκτική αποκαθίσταται σταθερά, χωρίς να έχει πάψει να συμβαίνει το φαινόμενο της «τρύπας του όζοντος» κάθε αρχή τη άνοιξης του Νοτίου Ημισφαιρίου, ανάλογα βέβαια με τις μετεωρολογικές συνθήκες και τις φυσικές κινήσεις της ατμόσφαιρας. Βάση των διαφόρων μοντέλων προσομοίωσης, που λαμβάνουν υπόψη τις συγκεντρώσεις των ODS και GHG, η «τρύπα» αναμένεται να κλείσει περί τα μέσα του αιώνα. Στην Αρκτική που οι μετεωρολογικές συνθήκες παρουσιάζουν μεγαλύτερη μεταβλητότητα εξαιτίας και της κλιματικής αλλαγής που μάλλον επιδρά θετικά στην αύξηση της συγκέντρωσης του όζοντος, η επαναφορά της στήλης όζοντος στα προ του 1980 επίπεδα αναμένεται πιο σύντομα από το μέσον του αιώνα.

Η μείωση της στιβάδας του στρατοσφαιρικού όζοντος αποτελεί ένα από τα ελάχιστα περιβαλλοντικά προβλήματα που η έγκαιρη διάγνωσή του, η κινητοποίηση της διεθνούς επιστημονικής κοινότητας αλλά και η συνεχιζόμενη μελέτη και παρακολούθηση του φαινομένου, μέσα στα πλαίσια του Πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ, που επικουρείται από τους διεθνείς οργανισμούς WMO και UNEP και φέρνει σε συνεργασία τους ειδικούς επιστήμονες, φαίνεται να αντιμετωπίζεται αποτελεσματικά, εφόσον τα κράτη συμμορφώνονται με τις απαιτήσεις της συνθήκης αυτής.

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Adams J.S., Hewison M., Unexpected actions of vitamin D: new perspectives on the regulation of innate and adaptive immunity. *Nat Clin Pract Endocrinol Metab.* 2008
- American Cancer Society, Ultraviolet (UV) Radiation, 2019  
<https://www.cancer.org/cancer/cancer-causes/radiation-exposure/uv-radiation.html>
- Anderson J. G., Margitan J. J., Stedman D. H., Atomic chlorine and the chlorine monoxide radical in the stratosphere: Three in-situ observations, *Science*, 1977
- Anderson J.G., Brune W.H., Proffitt M. H., Ozone destruction by chlorine radicals within the Antarctic vortex: The spatial and temporal evolution of ClO O<sub>3</sub> anticorrelation based on in situ ER2 data , *Journal of Geophysical Research*, 1989
- Andersen, S. O. & Sarma, K. M., Protecting the ozone layer. The United Nations History, United Nations Environment Programme, 2002
- Anwar F. , Chaudhry F.N., Nazeer S. , Zaman N., Azam S., Causes of Ozone Layer Depletion and Its Effects on Human: Review, *Atmospheric and Climate Sciences*, 2016
- Armstrong B.K., Kricker A., The epidemiology of UV induced skin cancer, *journal of Photochemistry and Photobiology B*, 2001
- Aschmann, J., Burrows, J.P., Gebhardt, C., Rozanov, A., Hommel, R., Weber, M., and Thompson, A.M., On the hiatus in the acceleration of tropical upwelling since the beginning of the 21st century, *Atmos. Chem. Phys.*, 2014
- Bais A., Zerefos C., Meleti C., Ziomias I., Tourpali K., Spectral Measurements of Solar UVB Radiation and its Relations to Total Ozone, SO<sub>2</sub> and Clouds, *Journal of Geophysical Research*, 1993
- Bais A.F.; Kazantzidis A., Kazadzis S., Balis D.S., Zerefos C.S., Meleti C., Deriving an effective aerosol single scattering albedo from spectral surface UV irradiance measurements. *Atmos. Environ.*, 2005
- Bais A.F., Tourpali K., Kazantzidis A., Akiyoshi H., Bekki S., Braesicke P., Chipperfield M. P., Dameris M., Eyring V., Garny H., Jachetti D., Jöckel P., Kubin A., Langematz U., Mancini E., Michou M., Morgenstern O., Nakamura T., Newman P.A., Pitari G., Plummer D.A., Rozanov E., Shepherd T.G., Shibata K., Tian W., Yamashita, Y., Projections of UV radiation changes in the 21<sup>st</sup> century: impact of ozone recovery and cloud effects. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011
- Bais A.F., McKenzie R.L., Bernhard G., Aucamp P.J., Ilyas M., Madronich S., Tourpali K., Ozone depletion and climate change: impacts on UV radiation. *Photochem Photobiol Sci.*, 2015
- Bais A.F., Lucas R.M , Bornman J.F , Williamson C.E , Sulzberger B., Austin A.T., Wilson S.R., Andrady A.L., Bernhard G., McKenzie R.L., Aucamp P.J., Madronich S., Neale R.E., Yazar S., Young A.R., de Gruijl F.R., Norval M., Takizawa Y., Barnes P.W., Robson T.M., Robinson S.A., Ballaré C.L., Flint S.D., Neale P.J., Hylander S., Rose K.C., Wängberg S.Å., Häder D.P., Worrest R.C., Zepp R.G., Paul N.D., Cory R.M., Solomon K.R., Longstreth J., Pandey K.K., Redhwi H.H., Torikai A., Heikkilä A.M., Environmental effects of ozone depletion, UV radiation and interactions with climate change: UNEP Environmental Effects Assessment Panel, update 2017, *Photochem Photobiol Sci.* 2018
- Ballaré C.L., Caldwell M.M., Flint S.D., Robinson S.A., Bornman J.F., Effects of solar ultraviolet radiation on terrestrial ecosystems. Patterns, mechanisms, and interactions with climate change, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2011
- Balwani M., Naik H., Anderson K.E., Bissell D.M., Bloomer J., Bonkovsky H.L., Phillips J.D., Overbey J.R., Wang B., Singal A.K., Clinical, biochemical, and genetic characterization of North American patients with erythropoietic protoporphyria and X-linked protoporphyria, *JAMA Dermatol.*, 2017

- Bancroft B.A., Baker N.J., Blaustein A.R., A meta-analysis of the effects of ultraviolet B radiation and its synergistic interactions with pH, contaminants, and disease on amphibian survival, *Conserv. Biol.*, 2008.
- Barnes P.W., Williamson C.E., Lucas R.M. et al. Ozone depletion, ultraviolet radiation, climate change and prospects for a sustainable future, *Nat.Sustain.* 2, 2019 <https://doi.org/10.1038/s41893-019-0314-2> ABSTRACT ONLY
- Bechinger B., Gorr S.U., Antimicrobial peptides: mechanisms of action and resistance, *J. Dent. Res.*, 2017
- Behar-Cohen F., Baillet G., de Ayguavives T., Garcia P.O., Krutmann J., Pena-Garcia P., Reme C., Wolffsohn J.S., Ultraviolet damage to the eye revisited: eye-sun protection factor (E-SPF(R)), a new ultraviolet protection label for eyewear, *Clin. Ophthalmol.*, 2014
- Bernhard G., Booth C.R., Ehramjian J.C., Stone R., Dutton E.G., Ultraviolet and visible radiation at Barrow, Alaska: Climatology and influencing factors on the basis of version 2 National Science Foundation network data. *J. Geophys. Res.*, 2007
- Bernhard G.H., Neale R.E., Barnes P.W., Neale P.J., Zepp R.G., Wilson S. R., Andrady A L., Bais A.F., McKenzie R.L., Aucamp P.J., Young P.J., Liley J.B., Lucas R.M., Yazar S., Rhodes L.E., Byrne S.N., Hollestein L.M, Olsen C.M., Young A.R., Robson T.M., Bornman J.F., Jansen M.A.K, Robinson S.A., Ballaré C.L., Williamson C.E., Rose K.C., Banaszak A.T., Häder D.-P, Hylander S., Wängberg S.-Å., Austin A.T., Hou W.-C., Paul N.D., Madronich S., Sulzberger B., Solomon K.R., Li H., Schikowski T., Longstreth J., Pandey K.K., Heikkilä A.M., White C.C., Environmental effects of stratospheric ozone depletion, UV radiation and interactions with climate change: UNEP Environmental Effects Assessment Panel, update 2019 *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2020
- Bilbao J., Román R., de Miguel A., Mateos D., Long-term solar erythral UV irradiance data reconstruction in Spain using a semiempirical method. *J. Geophys. Res. Atmos.* 2011
- Bilbao J., de Migue A., Erythral Solar Irradiance, UVER, and UV Index from Ground-Based Data in Central Spain, *Applied Sciences*, 2020
- Birmpili T., Montreal Protocol at 30: The governance structure, the evolution, and the Kigali Amendment, *C. R. Geoscience*, 2018
- Borduas N., Donahue N.M., The Natural Atmosphere, Chapter 3 in the book *Green Chemistry in Practice*, Elsevier, 2018
- Bornman J.F., Barnes P.W., Robinson S.A., Ballaré C.L., Flint S.D., Caldwell M.M., Solar ultraviolet radiation and ozone depletion-driven climate change: effects on terrestrial ecosystems, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2015
- Bornman J.F., Barnes P.W., Robson T.M., Robinson S.A., Jansen M.A.K., Ballaré C.L., Flint S.D., Linkages between stratospheric ozone, UV radiation and climate change and their implications for terrestrial ecosystems, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2019
- Braesicke P., Neu J. (Lead Authors), Fioletov V., Godin-Beekmann S., Hubert D., Petropavlovskikh I., Shiotani M., Sinnhuber B.-M., Update on Global Ozone: Past, Present, and Future Chapter 3 in *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2018, Global Ozone Research and Monitoring Project – Report No. 58*, World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland, 2018
- Brown S., Pineda C.M., Xin T., Boucher J., Suozzi K.C., Park S., Matte-Martone C., Gonzalez D.G., Rytlewski J., Beronja S., Greco V., Correction of aberrant growth preserves tissue homeostasis, *Nature*, 2017
- Brune W.H., The ozone story: A model for addressing climate change?, *Bulletin of the Atomic Scientists*, 2015

- Butler A.H., Daniel J.S., Portmann R.W., Ravishankara A.R., Young P.J., Fahey D.W., Rosenlof K.H., Diverse policy implications for future ozone and surface UV in a changing climate, *Environmental Research Letters*, 2016
- Cadet J., Douki T., Formation of UV-induced DNA damage contributing to skin cancer development, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2018
- Carpenter L.J., Reimann S. (Lead Authors), Burkholder J.B., Clerbaux C., Hall B.D., Hossaini R., Laube J.C., Yvon-Lewis S.A., Update on Ozone-Depleting Substances (ODSs) and Other Gases of Interest to the Montreal Protocol, Chapter 1 in *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2014*, Global Ozone Research and Monitoring Project–Report No. 55, World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland, 2014
- Celarier E., Hollandsworth S., Stratospheric Ozone, An Electronic Textbook, Chapter 4 Radiation and the Atmosphere, 2003  
[http://www.ccpo.odu.edu/SEES/ozone/class/Chap\\_4/index.htm](http://www.ccpo.odu.edu/SEES/ozone/class/Chap_4/index.htm)
- Chadyšienė R., Girgždys A., Ultraviolet radiation albedo of natural surfaces, *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, 2008
- Chahal H.S., Wu W., Ransohoff K.J., Yang L., Hedlin H. Desai M. Lin Y. Dai H.J., Qureshi A.A., Li W.Q., Kraft P., Hinds D.A., Tang J.Y., Han J., Sarin K.Y., Genome-wide association study identifies 14 novel risk alleles associated with basal cell carcinoma, *Nat. Commun.*, 2016
- Chalmers Z.R., Connelly C.F., Fabrizio D., Gay L., Ali S.M., Ennis R., Schrock A., Campbell B., Shlien A., Chmielecki J., Huang F., He Y. Sun J. Tabori U. Kennedy M. Lieber D.S., Roels S., White J., Otto G.A., Ross J.S., Garraway L., Miller V.A., Stephens P.J., Frampton G.M., Analysis of 100,000 human cancer genomes reveals the landscape of tumor mutational burden, *Genome. Med.*, 2017
- Chapman S.A., Theory of Upper-Atmospheric Ozone, *Memoirs of the Royal Meteorological Society*, 1930
- Chipperfield M.P., Dhomse S.S., Feng W., McKenzie R.L., Velders G.J.M., Pyle J.A., Quantifying the ozone and ultraviolet benefits already achieved by the Montreal Protocol, *Nat. Commun.*, 2015
- Cicerone R.J., Stolarski R.S., Walters S., Stratospheric ozone destruction by man-made chlorofluoromethanes, *Science*, 1974
- Cicerone R.J., Walters S., Liu S.C., Nonlinear response of stratospheric ozone column to chlorine injections, *Journal of Geophysical Research*, 1983
- Crutzen P.J., "Ozone production rates in an oxygen, hydrogen, nitrogen-oxide atmosphere", *J. Geophys. Res.*, 1971
- Crutzen P.J., Grooss J.-U., Bruhl C., Muller R., Russel J.M III, A re-evaluation of the ozonebudget with HALOE UARS data: No evidence for the ozone deficit, *Science*, 1995
- Crutzen P.J., My life with O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub> and other YZOXs, Nobel Lecture, December 8, 1995
- Cuthill I.C., Allen W.L., Arbuckle K., Caspers B., Chaplin G., Hauber M.E., Hill G.E., Jablonski N.G., Jiggins C.D., Kelber A., Mappes J., Marshall J., Merrill R., Osorio D., Prum R., Roberts N.W., Roulin A., Rowland H.M., Sherratt T.N., Skelhorn J., Speed M.P., Stevens M., Stoddard M.C., Stuart- Fox D., Talas L., Tibbetts E., Caro T., The biology of color, *Science*, 2017
- Damadeo R.P., Zawodny J.M., Remsberg E.E., Walker, K.A., The impact of nonuniform sampling on stratospheric ozone trends derived from occultation instruments, *Atmos. Chem. Phys.*, 2018
- Dameris M. and Godin-Beekmann S. (Lead Authors), Alexander S., Alexander P., Chipperfield M., de Laat A.T.J., Orsolini Y., Rex M., Santee M.L., Polar Stratospheric Ozone: Past, Present, and Future Chapter 2 in *Scientific Assessment of Ozone*

- Depletion: 2014, Global Ozone Research and Monitoring Project–Report No. 55, World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland, 2014
- Davidson J.A, Cantrell C.A., McDaniell A.H., Shetter R.E., Madronich S., Calvert J.G., Visible-ultraviolet absorption cross section of NO<sub>2</sub> as a function of temperature, *J. Geophys. Res.*, 1988
- Dawe R.S., Ibbotson S.H., Drug-induced photosensitivity, *Dermatol. Clin.*, 2014
- Del Bino S., Bernerd F., Variations in skin colour and the biological consequences of ultraviolet radiation exposure, *Br J. Dermatol.*, 2013
- Delcourt C., Cougnard-Gregoire A., Boniol M., Carriere I., Dore J.F., Delyfer M.N., Rougier M.B., Le Goff M., Dartigues J.F., Barberger-Gateau P., Korobelnik J.F., Lifetime exposure to ambient ultraviolet radiation and the risk for cataract extraction and age-related macular degeneration: the Alienor Study, *Invest. Ophthalmol. Vis. Sci.*, 2014
- den Outer P.N., Slaper H., Tax R.B., UV radiation in the Netherlands: Assessing long-term variability and trends in relation to ozone and clouds. *J. Geophys. Res.*, 2005
- de Winter S., Vink A.A., Roza L., Pavel S., Solar-simulated skin adaptation and its effect on subsequent UV-induced epidermal DNA damage, *J. Invest. Dermatol.*, 2001
- Dhomse S.S., Kinnison D., Chipperfield M.P., Salawitch R.J., Cionni I., Hegglin M.I., Abraham, N. L., Akiyoshi, H., Archibald, A. T., Bednarz, E. M., Bekki, S., Braesicke, P., Butchart N., Dameris M., Deushi M., Frith S., Hardiman S.C., Hassler B., Horowitz L.W., Hu R.-M., Jöckel P., Josse B., Kirner O., Kremser S., Langematz U., Lewis J., Marchand M., Lin M., Mancini E., Marécal V., Michou M., Morgenstern O., O'Connor F.M., Oman L., Pitari G., Plummer D.A., Pyle J.A., Revell L.E., Rozanov E., Schofield R., Stenke A., Stone K., Sudo K., Tilmes S., Visioni D., Yamashita Y., Zeng G., Estimates of ozone return dates from Chemistry-Climate Model Initiative simulations, *Atmos. Chem. Phys.*, 2018
- Diémoz H., Siani A.M., Casale G.R., di Sarra A., Serpillo B., Petkov B., Scaglione S., Bonino A., Facta S., Fedele F. et al., First national intercomparison of solar ultraviolet radiometers in Italy, *Atmos. Meas. Tech.*, 2011
- DiGiovanna J.J., Kraemer K.H., Shining a light on xeroderma pigmentosum, *J. Invest. Dermatol.*, 2012
- Dobson G.M.B., Forty Years' Research on Atmospheric Ozone at Oxford: a History, *Applied Optics*, 1968
- Douglass A.R., Newman P.A., Solomon S., The Antarctic ozone hole: An update, *Physics Today*, 2014
- EEAP, Environmental Effects and Interactions of Stratospheric Ozone Depletion, UV Radiation, and Climate Change. 2018 Assessment Report. Nairobi: Environmental Effects Assessment Panel, United Nations Environment Programme (UNEP) 390 pp. 2019.(<https://ozone.unep.org/science/assessment/eeap>), published in the journal, Photochemical & Photobiological Sciences, 18, 2019
- Elfadly E., Abd El-Aal H., Rizk A., Sobeih W., Ambient UV manipulation in greenhouses: plant responses and insect pest management in cucumber, 1134 ed., International Society for Horticultural Science (ISHS), Leuven, Belgium, 2016
- Engel A., Rigby M. (Lead Authors), Burkholder J.B., Fernandez R.P., Froidevaux L., Hall B.D., Hossaini R., Saito T., Vollmer M.K., Yao B., Update on Ozone-Depleting Substances (ODSs) and Other Gases of Interest to the Montreal Protocol, Chapter 1 in Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2018, Global Ozone Research and Monitoring Project – Report No. 58, World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland, 2018.

- Engel A., Bönisch H., Ostermüller J., Chipperfield M.P., Dhomse S., Jöckel P., A refined method for calculating equivalent effective stratospheric chlorine, *Atmos. Chem. Phys.*, 2018b
- Fahey D.W., Hegglin M.I., Twenty Questions and Answers about the Ozone Layer: 2010, World Meteorological Organization, Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2010, Global Ozone Research and Monitoring Project - Report No. 52, 516 pp., Geneva, Switzerland, 2011
- Farman J.C., Gardiner B.G., Shanklin J.D., Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> interaction, *Nature*, 1985
- Forster P., Ramaswamy V., Artaxo P., Bernsten T., Betts R., Fahey D.W., Haywood J., Lean J., Lowe D.C., Myhre G., Nganga J., Prinn R., Raga G., Schulz M., Van Dorland R., Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing, In book: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the 4<sup>th</sup> Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Publisher: Cambridge University Press
- Fioletov V.E.; Kerr J.B., Wardle D.I., Krotkov N., Herman J.R., Comparison of Brewer ultraviolet irradiance measurements with total ozone mapping spectrometer satellite retrievals, *Opt. Eng.*, 2002
- Fountoulakis I., Zerefos C.S., Bais A.F., Kapsomenakis J., Koukouli M.-E., Ohkawara N., Fioletov V., De Backer H., Lakkala K., Karppinen T., Webb A.R., Twenty-five years of spectral UV-B measurements over Canada, Europe and Japan: Trends and effects from changes in ozone, aerosols, clouds, and surface reflectivity, *C. R. Geoscience*, 2018
- Fountoulakis I., Diémoz H., Siani A.-M., Laschewski G., Filippa G., Arola A., Bais A.F., Backer H.D., Lakkala K., Webb A.R., Bock V.D., Karppinen T., Garane K., Kapsomenakis J., Koukouli M.-E., Zerefos C.S., Solar UV Irradiance in a Changing Climate: Trends in Europe and the Significance of Spectral Monitoring in Italy, *Environments*, 2020
- Frederick J.E., Snell H.E., Haywood E K., Solar Ultraviolet Radiation at Earth's Surface, *Photochemistry Photobiology*, 198
- Garane K., Bais A.F., Kazadzis S., Kazantzidis A., Meleti C., Monitoring of UV spectral irradiance at Thessaloniki (1990–2005): data re-evaluation and quality control, *Ann. Geophys.*, 2006
- Garmyn M., Young A.R., Miller S.A., Mechanisms of and variables affecting UVR photoadaptation in human skin, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2018
- Godin-Beekmann S., Newman P.A., Petropavlovskikh I., 30<sup>th</sup> Anniversary of the Montreal Protocol: From the safeguard of the ozone layer to the protection of the Earth Climate, 2018
- Gotz F.W.P., Meethan M.A.R., Dobson G.M.B., The vertical distribution of ozone in the atmosphere, *Proc. Roy. Soc. London A*, 1934
- Gross J.-U., Muller R., Becker G., McKenna D.S., Crutzen P.J., The upper stratospheric ozone budget: An update of calculations based on HALOE data, *J. Atmos. Chem.*, 1999
- Guillermo-Ferreira R., Therézio E.M., Gehlen M.H., Bispo P.C., Marletta A., The role of wing pigmentation, UV and fluorescence as signals in a neotropical damselfly, *J. Insect Behav.*, 2014
- Häder D-P, Williamson C.E., Wängberg S-Å, Rautio M., Rose K.C., Gao K., Helbling E.W., Sinha R.P., Worrest R., Effects of UV radiation on aquatic ecosystems and interactions with other environmental factors, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2015
- Hall E.S., Comparison of Five Modeling Approaches to Quantify and Estimate the Effect of Clouds on the Radiation Amplification Factor (RAF) for Solar Ultraviolet Radiation, *Atmosphere*, 2017

- Hart P.H., Norval M., Ultraviolet radiation-induced immunosuppression and its relevance for skin carcinogenesis, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2018
- Hartley W.N., On the absorption of solar rays by atmospheric ozone, *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 1881
- Hassler B., Petropavlovskikh I., Staehelin J., August T., Bhartia P.K., Clerbaux C., Degenstein D., Mazière M.D., Dinelli B. M., Dudhia A., Dufour G., Frith S.M., Froidevaux L., Godin-Beekmann S., Granville J., Harris N.R.P., Hoppel K., Hubert D., Kasai Y., Kurylo M.J., Kyrölä E., Lambert J.-C., Levelt P.F., McElroy C.T., McPeters R.D., Munro R., Nakajima H., Parrish A., Raspollini P., Remsberg E.E., Rosenlof K.H., Rozanov A., Sano T., Sasano Y., Shiotani M., Smit H.G.J., Stiller G., Tamminen J., Tarasick D.W., Urban J., van der A R.J., Veefkind J.P., Vigouroux C., von Clarmann T., von Savigny C., Walker K.A., Weber M., Wild J., Zawodny J.M., Past changes in the vertical distribution of ozone – Part 1: Measurement techniques, uncertainties and availability, *Atmos. Meas. Tech.*, 2014
- Hassler B., Kremser S., Bodeker G.E., Lewis J., Nesbit K., Davis S.M., Chipperfield M.P., Dhomse S.S., Dameris M., An updated version of a gap-free monthly mean zonal mean ozone database, *Earth Syst. Sci. Data*, 2018
- Hegglin I.M., Twenty Questions and Answers about the Ozone Layer: 2014 Update, a component of the 2014 report of the Montreal Protocol Scientific Assessment Panel, *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2014*, WMO (World Meteorological Organization)
- (<http://www.esrl.noaa.gov/csd/assessments/ozone/2014/twentyquestions2014update.pdf>)
- Hessl A., Allen K.J., Vance T., Abram N.J., Saunders K.M., Reconstructions of the southern annular mode (SAM) during the last millennium, *Prog. Phys. Geog.*, 2017
- Hill E.S., Ground-based measurement of solar ultraviolet radiation, In book: McGraw-Hill Yearbook of Science and Technology, Edition: 2009
- Holopainen J.K., Kivimäenpää M., Julkunen-Tiitto R., New light for phytochemicals, *Trends Biotech.*, 2018
- Horneck G., Quantification of the biological effectiveness of environmental UV radiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 1995
- Hossaini R., Chipperfield M.P., Saiz-Lopez A., Harrison J.J., von Glasow R., Sommariva R., Atlas E., Navarro M., Montzka S.A., Feng W., Dhomse S., Harth C., Mühle J., Lunder C., O'Doherty S., Young D., Reimann S., Vollmer M.K., Krummel P.B., Bernath P.F., Growth in stratospheric chlorine from short-lived chemicals not controlled by the Montreal Protocol. *Geophys Res Lett.*, 2015
- Hossaini R., Chipperfield M.P., Saiz-Lopez A., Fernandez R., Monks S., Feng W., Brauer P., von Glasow R., A global model of tropospheric chlorine chemistry: Organic versus inorganic sources and impact on methane oxidation, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 2016
- Hubert D., Lambert J.-C., Verhoelst T., Granville J., Keppens A., Baray J.-L., Bourassa A.E., Cortesi U., Degenstein D.A., Froidevaux L., Godin-Beekmann S., Hoppel K.W., Johnson B.J., Kyrölä E., Leblanc T., Lichtenberg G., Marchand M., McElroy C.T., Murtagh D., Nakane H., Portafaix T., Querel R., Russell III J.M., Salvador J., Smit H.G.J., Stebel K., Steinbrecht W., Strawbridge K.B., Stübi R., Swart D.P.J., Taha G., Tarasick D.W., Thompson A.M., Urban J., van Gijzel J.A.E., Van Malderen R., von der Gathen P., Walker K.A., Wolfram E., Zawodny, J. M., Ground-based assessment of the bias and long-term stability of 14 limb and occultation ozone profile data records, *Atmos. Meas. Tech.*, 2016
- Huché-Thélier L., Crespel L., Gourrierc J.L., Morel P., Sakr S., Leduc N, Light signaling and plant responses to blue and UV radiations—Perspectives for applications in horticulture, *Environ. Exp. Bot.*, 2016



- Hunt B.G., "The need for a modified photochemical theory of the ozonesphere", J. Atmos. Sci., 1966
- ICNIRP (International Commission on Non-Ionizing Radiation Protection) (Eds.), Global solar UV index, ICNIRP 1/1995, Bundesamt für Strahlenschutz, Oberschleißheim, Germany, 1995
- IPCC, Aviation and the Global Atmosphere, Prepared in collaboration with the Scientific Assessment Panel to the Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer, από Bais A.F., Kerr J.B., Wu B. Cambridge University Press, UK, 1999
- IPCC, Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2013
- IPCC/TEAP, – Bert Metz, Lambert Kuijpers, Susan Solomon, viStephen O. Andersen, Ogunlade Dadson, José Pons, David de Jager, Tahl Kestin, Martin Manning, and Leo Meyer (Eds), Safeguarding the Ozone Layer and the Global Climate System, Report, Cambridge University Press, UK, 2005
- Iannarelli R., Rossi M.J., Heterogeneous kinetics of H<sub>2</sub>O, HNO<sub>3</sub> and HCl on HNO<sub>3</sub> hydrates ( $\alpha$ -NAT,  $\beta$ -NAT, NAD) in the range 175–200 K, Atmos. Chem. Phys., 2016
- Institute of Medicine, Dietary Reference Intakes for Calcium and Vitamin D, Institute of Medicine of the National Academies, Washington, DC, 2011
- Ivy D.J., Solomon S., Kinnison D., Mills M.J., Schmidt A., Neely III R.R., The influence of the Calbuco eruption on the 2015 Antarctic ozone hole in a fully coupled chemistry-climate model, Geophys. Res. Lett., 2017
- Jenkins G.I., The UV-B Photoreceptor UVR8: From Structure to Physiology, Plant Cell, 2014
- Kazadzis S., Bais A., Amiridis V., Balis D., Meleti C., Kouremeti N., Zerefos C.S., Rapsomanikis S., Petrakakis M., Kelesis A., Tzoumaka P., Kelektoglou K., Nine years of UV aerosol optical depth measurements at Thessaloniki, Greece, Atmos. Chem. Phys., 2007
- Kazadzis S., Bais A., Arola A., et al., Ozone Monitoring Instrument spectral UV irradiance products: comparison with ground based measurements at an urban environment, Atmos. Chem. Phys., 2009.
- Kelektoglou K., Rapsomanikis S., Karageorgos E.T., Kosmadakis I., Optical properties of aerosol over a South European urban environment, International Journal of Remote Sensing, 2011
- Kerr B., Observed dependencies of atmospheric UV radiation and trends, in: C.S. Zerefos, A.F. Bais (Eds.), Solar Ultraviolet Radiation, Modeling, Measurements and Effects, NATO-ASI Series, vol. 1, Springer-Verlag, 1997
- Kerr J.B., Understanding the factors that affect surface ultraviolet radiation, Optical Engineering, 2005
- Kerr J.B., Fioletov V.E., Surface ultraviolet radiation, Atmosphere-Ocean, 2008
- Khandpur S., Porter R., Boulton S., Anstey A., Drug-induced photosensitivity: new insights into pathomechanisms and clinical variation through basic and applied science, Br. J. Dermatol., 2017
- Kim J., Cho H.-K., Mok J., Yoo H.-D., Cho N., Effects of ozone and aerosol on surface UV radiation variability, Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 2013
- Kim J.E., Ryu S.Y., He Z., Kim Y.J., Spectral aerosol optical depth variation with different types of aerosol at Gwangju, Korea, Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics, 2006

- Klekociuk A.R., Tully M.B., Krummel P.B., Evtushevsky O., Kravchenko V., Henderson S.I., Alexander S.P., Querel R.R., Nichol S., Smale D., Milinevsky G.P., Grytsai A., Fraser P.J., Xiangdong Z., Gies H.P., Schofield R., Shanklin J. D., The Antarctic ozone hole during 2017, *Journal of Southern Hemisphere Earth Systems Science*, 2019
- Krotkov N.A.; Herman J.R., Bhartia P.K., Fioletov V., Ahad Z., Satellite estimation of spectral UV irradiance, 2, Effects of homogeneous clouds and snow. *J. Geophys. Res.*, 2001
- Krzyscin J.W., Jaroslowski J., Rajewska-Wiech B., Beginning of the ozone recovery over Europe? - Analysis of the total ozone data from the ground-based observations, 1964–2004, *Annales Geophysicae*, 23, 2005
- Kuhn A., Wenzel J., Weyd H., Photosensitivity, apoptosis, and cytokines in the pathogenesis of lupus erythematosus: a critical review, *Clin. Rev. Allergy. Immunol.*, 2014
- Kurylo M.J., Two decades of polar ozone research via airborne science investigations: Addressing a NASA mandate in atmospheric composition, *C. R. Geoscience*, 2018
- Kylling A., Bais A.F., Blumthaler M., Schreder J., Zerefos C.S., Kosmidis E., Effect of aerosols on solar UV irradiances during the Photochemical Activity and Solar Ultraviolet Radiation campaign, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1998
- Kylling A., Dahlback A., Mayer B., The Effect of Clouds and Surface Albedo on UV Irradiances at a High Latitude Site, *Geophysical Research Letters*, 2000
- Lagzi I., Meszaros R., Gelybo G., Leelossy A., “Atmospheric Chemistry”, Eotvos Lorand University, 2013
- Langematz U., Future ozone in a changing climate, *Comptes Rendus Geosciences*, 2018
- Leszczynski K., Assessment and Comparison of Methods for solar Ultraviolet Radiation Measurements, Thesis, University of Helsinki, Department of Physics, Finnish Centre for Radiation and Nuclear Safety, 1995
- Lindholm M., Wolf R., Finstad A., Hessen D.O., Water browning mediates predatory decimation of the Arctic fairy shrimp *Branchinecta paludosa*, *Freshwat. Biol.*, 2016
- Liu L., Grogan S., Winefield C., Jordan B., From UVR8 to flavonol synthase: UV-B-induced gene expression in Sauvignon Blanc grape berry, *Plant Cell Environ.*, 2015
- Liu S.C., McKeen S.A., Madronich S., Effect of anthropogenic aerosols on biologically active ultraviolet radiation, *Geophys. Res. Lett.*, 1991
- Long C.S., Miller A.J., Lee H., Wild J.D., Przywarty R.C., Hufford D., Ultraviolet Index Forecasts Issued by the National Weather Service, *Bulletin of the American Meteorological Society*, 1996
- Lucas R.M., Norval M., Neale R.E., Young A.R., de Gruijl F.R., Takizawa Y., van der Leun J.C., The consequences for human health of stratospheric ozone depletion in association with other environmental factors, *Photochem Photobiol Sci.*, 2015
- Lucas R.M., Byrne S.N., Correale J., Ilschner S., Hart P.H., Ultraviolet radiation, vitamin D and multiple sclerosis, *Neurodegener. Dis. Manag.*, 2015B.
- Lucas R.M. et al. Human health in relation to exposure to solar ultraviolet radiation under changing stratospheric ozone and climate. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2019
- Madronich S., The Atmosphere and UV-B Radiation at Ground Level, *Penum Press* January 1993
- Madronich S., McKenzie R.L., Björn L.O., Caldwell M.M., Changes in biologically active ultraviolet radiation reaching the Earth's surface, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 1998
- Madronich S., Weatherhead E., Flocke S.J., Trends in UV radiation, *International Journal of Environmental Studies*, 2007

- Mahamat-Saleh Y., Aune D., Schlesinger S., 25-Hydroxyvitamin D status, vitamin D intake, and skin cancer risk: a systematic review and dose-response meta-analysis of prospective studies. Scientific Reports, Nature Publishing Group, 2020
- Mannatt S.L., Lane A.L., A compilation of the absorption cross-sections of SO<sub>2</sub> from 106 to 403 nm, J. Quant. Spect., 1993
- Manney G.K., Lawrence Z.D., The major stratospheric final warming in 2016: Dispersal of vortex air and termination of Arctic chemical ozone loss, Atmos. Chem. Phys., 2016
- Mantis H.T., Repapis C.C., Philiandras C.M., Paliatsos A.G., Zerefos C.S., Bais A.F., Meleti C., A 5-year climatology of the solar erythema ultraviolet in Athens, Greece, Int. J. Climatol., 2005.
- Marenco F., Santacesaria V., Bais A.F., Balis D., di Sarra A., Papayannis A., Zerefos C., Optical properties of tropospheric aerosols determined by lidar and spectrophotometric measurements (Photochemical Activity and Solar Ultraviolet Radiation campaign) , Appl. Opt., 1997
- Martincorena I., Roshan A., Gerstung M., Ellis P., Van Loo P., McLaren S., Wedge D.C., Fullam A., Alexandrov L.B., Tubio J.M., Stebbings L., Menzies A., Widaa S, Stratton M.R., Jones P.H., Campbell P.J., Tumor evolution. High burden and pervasive positive selection of somatic mutations in normal human skin, Science, 2015
- Matsumura Y., Ananthaswamy H.N., Toxic effects of ultraviolet radiation on the skin, Toxicol Appl Pharmacol., 2004
- Matthias V., Dörnbrack A., Stober G., The extraordinarily strong and cold polar vortex in the early northern winter 2015/2016, Geophys. Res. Lett., 2016
- Mazza C.A., Zavala J., Scopel A.L., Ballaré C.L., Perception of solar UVB radiation by phytophagous insects: Behavioral responses and ecosystem implications, Proc. Nat. Acad. Sci. USA., 1999
- McArthur L.J.B.; Fioletov V.E., Kerr J.B., McElroy C.T. Wardle D., Derivation of UV-A irradiance from pyranometer measurements. J.Geophys. Res., 1999
- McElroy C.T., [Fogal P.F.](#), Ozone: From discovery to protection, Atmosphere-Ocean, 2008
- McEnroe W.D., Dronka K., Color vision in the adult female two-spotted spider mite, Science, 1966
- McMichael A.J., Lucas R., Ponsonby A.L., Edwards S.J., Stratospheric ozone depletion, ultraviolet radiation and health, από το Climate Change and Human Health Risks and Responses, Chapter 8, WHO, Geneva, 2003
- Mersmann K., Stein T., Warm Air Helped Make 2017 Ozone Hole Smallest Since 1988, NASA 2017  
<https://www.nasa.gov/feature/goddard/2017/warm-air-helped-make-2017-ozone-hole-smallest-since-1988>
- Middlebrook A., Tolbert M., Stratospheric Ozone Depletion, University Science Books, California, 2000
- Moan J., Visible Light and UV Radiation, 2001
- Molina M., Rowland S., Stratospheric sink for chlorofluorocarbons: chlorine atomic catalyzed destruction of ozone, Nature, 1974
- Molina M.J., Tso T.-L., Wang F.C.-Y., Molina L.T., Antarctic Stratospheric Chemistry of Chlorine Nitrate, Hydrogen Chloride, and Ice: Release of Active Chlorine, Science, 1987
- Monzka S.A., Velders G.J.M (Lead Authors), Krummel P.B., Muhle J., Orkin V.L, Park S., Shah N., Walter-Terrinoni H., Hydrofluorocarbons (HFCs), Chapter 2 in Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2018, Global Ozone Research and Monitoring Project – Report No. 58, World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland, 2018  
[https://www.researchgate.net/publication/265411412\\_7\\_Visible\\_Light\\_and\\_UV\\_Radiation](https://www.researchgate.net/publication/265411412_7_Visible_Light_and_UV_Radiation)

- Morgenstern O., Hegglin M.I., Rozanov E., O'Connor F.M., Abraham N.L., Akiyoshi H., Archibald A.T., Bekki S., Butchart N., Chipperfield M.P., Deushi M., Dhomse S.S., Garcia R.R., Hardiman S.C., Horowitz L.W., Jöckel P., Josse B., Kinnison D., Lin M., Mancini E., Manyin M.E., Marchand M., Marécal V., Michou M., Oman L.D., Pitari G., Plummer D.A., Revell L.E., Saint-Martin D., Schofield R., Stenke A., Stone K., Sudo K., Tanaka T.Y., Tilmes S., Yamashita Y., Yoshida K., Zen, G., Review of the global models used within phase 1 of the Chemistry–Climate Model Initiative (CCMI), *Geosci. Model Dev.*, 2017
- Muller R., A brief history of stratospheric ozone research *Meteorologische Zeitschrift*, 2009
- Muller R., from the book "Stratospheric Ozone Depletion and Climate Change", Royal Society of Chemistry, 2012
- NAS (National Academy of Sciences), The Depletion Of Earth's Ozone Layer, Discovery and Response Beyond Discovery: The Path from Research to Human Benefit, 2015 (<http://www.nasonline.org/publications/beyond-discovery/ozone-depletion.pdf>)
- National Radiological Protection Board, Health effects from ultraviolet radiation. Report of an advisory group on non-ionising radiation, National Radiological Protection Board Report No., Oxfordshire, 2002
- Neale P.J., Thomas B.C., Solar irradiance changes and phytoplankton productivity in Earth's ocean following astrophysical ionizing radiation events, *Astrobiol.*, 2016
- Neale R.E., Barnes P.W., Robson T.M. et al., Environmental effects of stratospheric ozone depletion, UV radiation, and interactions with climate change: UNEP Environmental Effects Assessment Panel, Update 2020. *Photochem Photobiol Sci.*, 2021
- Neville J.J., Palmieri T., Young A.R., Physical Determinants of Vitamin D Photosynthesis: A Review. *JBMR Plus.*, 2021
- Newland M.J., Reeves C.E., Oram D.E., Laube J.C., Sturges W.T., Hogan C., Begley P., Fraser P.J., Southern hemispheric halon trends and global halon emissions, 1978–2011, *Atmos. Chem. Phys.*, 2013
- Newman P., Morris G., Gage B., Aikin A., Heaps W., Crum M. F., Larko D., Todaro R.M., Celarier E., Hollandsworth S., Cordero E., Weaver C., Fleming E., Hilsenrath E., Stolarski R., Binder M.D., Considine D., The Stratospheric Ozone Electronic Textbook, funded, developed, written, and edited by members of NASA's Goddard Space Flight Centre Atm. Chem. and Dynamics Branch, 2003  
[http://www.ccpo.odu.edu/SEES/ozone/oz\\_class.htm](http://www.ccpo.odu.edu/SEES/ozone/oz_class.htm)
- Newman P.A., The Way Forward for Montreal Protocol Science, *Comptes Rendus Geosciences*, 2018
- Newsham K.K., Robinson S.A., Responses of plants in Polar Regions to UVB exposure: a meta-analysis, *Global Change Biology*, 2009
- Nikitidou E., Kazantzidis A., De Bock V., De Backer H., The aerosol forcing efficiency in the UV region and the estimation of single scattering albedo at a typical West European site, *Atmospheric Environment*, 2013
- O'Daniels S.T., Kesler D.C., Mihail J.D., Webb E.B., Werner SJ, Functional visual sensitivity to ultraviolet wavelengths in the Pileated Woodpecker (*Dryocopus pileatus*), and its influence on foraging substrate selection, *Physiol Behav*, 2017
- Oram D.E., Ashfold M.J., Laube J.C., Gooch L.J., Humphrey S., Sturges W.T., Leedham-Elvidge E., Forster G.L., Harris N.R.P., Mead M.I., Abu Samah A., Phang S.M., Chang-Feng O.Y., Lin N.H., Wang J.L., Baker A.K., Brenninkmeijer C.A.M., Sherry D., A growing threat to the ozone layer from short-lived anthropogenic chlorocarbons, *Atmos. Chem. Phys.*, 2017

- Ordóñez C., Lamarque J.-F., Tilmes S., Kinnison D.E., Atlas E.L., Blake D.R., Sousa Santos G., Brasseur G., Saiz-Lopez A., Bromine and iodine chemistry in a global chemistry-climate model: description and evaluation of very short-lived oceanic sources, *Atmos. Chem. Phys.*, 2012
- Osman U.S., Omar A.F., Solar Ultraviolet Measurement: A mini review, 2016 International Conference on Advances in Electrical, Electronic and System Engineering, 2016
- Pathak S.K., Mason N.J., Our shrinking ozone layer: global perspectives and remedial measures, *Resonance*, December 2002
- Patra V., Byrne S.N., Wolf P., The skin microbiome: is it affected by UV-induced immune suppression?, *Front. Microbiol.*, 2016
- Pawson S. Reimann S. (Lead Authors), Charlton-Perez A.J., Fujiwara M., Karpechko A. Yu., Petropavlovskikh I., Urban J., Weber M., Update on Global Ozone: Past, Present, and Future Chapter 2 in Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2014, Global Ozone Research and Monitoring Project–Report No. 55, World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland, 2014
- Pfister G., McKenzie R.L., Liley J.B., Thomas A., Forgan B.W., Long C.N., Cloud coverage based on all-sky imaging and its impact on surface solar irradiance. *J. Appl. Meteorol. Clim.*, 2003
- Pludowski P., Holick M.F., Pilz S., Wagner C.L., Hollis B.W., Grant W.B., Shoenfeld Y., Lerchbaum E., Llewellyn D.J., Kienreich K., Soni M., Vitamin D effects on musculoskeletal health, immunity, autoimmunity, cardiovascular disease, cancer, fertility, pregnancy, dementia and mortality-a review of recent evidence. *Autoimmun Rev.*, 2013
- Pyle J., Shepherd T., Ozone and Climate: A Review of Interconnections (Chapter 1), IPCC/TEAP Special Report: Safeguarding the Ozone Layer and the Global Climate System, Special Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, 2005
- Randel W.J., Wu F., A stratospheric ozone profile data set for 1979-2005: Variability, trends, and comparisons with column ozone data, *J. Geophys.*, 2007
- Rastogi R.P., Richa K. A., Tyagi M.B., Sinha R.P., Molecular Mechanisms of Ultraviolet Radiation-Induced DNA Damage and Repair Review Article, *Journal of Nucleic Acids*, 2010
- Ravishankara A.R., Daniel J.S., Portmann R.W., Nitrous Oxide (N<sub>2</sub>O): The Dominant Ozone-Depleting Substance Emitted in the 21<sup>st</sup> Century, *Science*, 2009
- Reimann S., Elkins J.W., Fraser P.J., Hall B.D., Kurylo M.J., Mahieu E., Montzka S.A., Prinn R.G., Rigby M., Simmonds P.G., Weiss R.F., Observing the atmospheric evolution of ozone-depleting substances, *C. R. Geoscience*, 2018
- Revell L.E., Linking anthropogenic climate change and stratospheric ozone depletion, *Chemistry in New Zealand*, 2013
- Revell L.E., Stenke A., Luo B., Kremser S., Rozanov E., Sukhodolov T., Peter T., Impacts of Mt Pinatubo volcanic aerosol on the tropical stratosphere in chemistry–climate model simulations using CCM1 and CMIP6 stratospheric aerosol data, *Atmos. Chem. Phys.*, 2017
- Ricchiazzi P., Gautier C., Investigation of the effect of surface heterogeneity and topography on the radiation environment of Palmer Station, Antarctic, with a hybrid three-dimensional radiative transfer model. *J. Geophys. Res.*, 1998
- Rim T.H., Kang M.J., Choi M., Seo K.Y., Kim S.S., The incidence and prevalence of pterygium in South Korea: A 10-year population-based Korean cohort study, *PLoS ONE*, 2017

- Salawitch R.J. (Lead Author), Fahey D.W., Hegglin M.I., McBride L.A., Tribett W.R., Doherty S.J., Twenty Questions and Answers About the Ozone Layer: 2018 Update, Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2018, World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland, 2019  
[\(https://csl.noaa.gov/assessments/ozone/2018/twentyquestions/\)](https://csl.noaa.gov/assessments/ozone/2018/twentyquestions/)
- Rowland F.S., Stratospheric Ozone Depletion by Chlorofluorocarbons. (Nobel Lecture in Chemistry), The Nobel Foundation, 1995  
[http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1995/rowland-lecture.pdf](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1995/rowland-lecture.pdf)
- Rowland F. S., Stratospheric ozone depletion, Phil. Trans. R. Soc. B, 2006
- Rundel R.D., Action spectra and estimation of biologically effective UV radiation. Physiol. Plant., 1983
- Rutter K.J., Watson R.E., Cotterell L.F., Brenn T., Griffiths C.E., Rhodes L.E., Severely photosensitive psoriasis: a phenotypically defined patient subset, J. Invest. Dermatol., 2009
- Rycroft M.J., A Hot Topic in a Cold Cauldron, The Geographical Journal, 1990
- SACN (Scientific Advisory Committee on Nutrition), Vitamin D and Health, Public Health England Report No., 2016  
[https://assets.publishing.service.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment\\_data/file/537616/SACN\\_Vitamin\\_D\\_and\\_Health\\_report.pdf](https://assets.publishing.service.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/537616/SACN_Vitamin_D_and_Health_report.pdf)
- Saha K., The Incoming Solar Radiation – Interaction with the Earth's Atmosphere and Surface. In: The Earth's Atmosphere. Springer, Berlin, Heidelberg, 2008
- Sauer C.M., Haugg A.M., Chteinberg E., Rennspiess D., Winnepeninckx V., Speel E-J., Becker J.C., Kurz A.K., Zur Hausen A., Reviewing the current evidence supporting early B-cells as the cellular origin of Merkel cell carcinoma, Crit. Rev. Oncol. Hematol., 2017
- Schmalwieser A.W., Gröbner J., Blumthaler M., Klotz B., De Backer H., Bolsée D., Werner R., Tomsic D., Metelka L., Eriksen P. et al., UV Index monitoring in Europe, Photochem. Photobiol. Sci., 2017
- Schmidt S.A., Schmidt M., Mehnert F., Lemeshow S., Sorensen H.T., Use of antihypertensive drugs and risk of skin cancer, J. Eur. Acad. Dermatol. Venereol., 2015
- Seckmeyer G., Mayer B., Bernhard G., Erb R., Albold A., Jöger H., Stockwell W.R., New maximum UV irradiance levels observed in Central Europe, Atmos. Environ., 1997
- Seinfeld J., Pandis S., Atmospheric Chemistry and Physics, From Air Pollution to Climate Change, 2nd ed., J. Wiley & Sons, 2006
- Seidlitz H.K., Thiel S., Krins A., Mayer H., in Sun Protection in Man Edited by Paolo U. Giacomoni, in Comprehensive Series in Photosciences Vol.3, Elsevier, 2001
- Schwander H., Mayer B., Ruggaber A., Albold A., Seckmeyer G., Koepke P., Method to determine snow albedo values in the ultraviolet for radiative transfer modeling, Appl. Opt., 1999
- Simmonds P.G., Rigby M., McCulloch A., O'Doherty S., Youn, D., Mühle J., Krummel P.B., Steele P., Fraser P.J., Manning A.J., Weiss R.F., Salameh P.K., Harth C.M., Wang R.H.J., Prin R.G., Changing trends and emissions of hydrochlorofluorocarbons (HCFCs) and their hydrofluorocarbon (HFCs) replacements, Atmos. Chem. Phys., 2017
- Sinnhuber B.M., Sheode N., Sinnhuber M., Chipperfield M.P., Feng W., The contribution of anthropogenic bromine emissions to past stratospheric ozone trends: a modelling study, Atmos. Chem. Phys., 2009
- Sinnhuber M., Nieder H., Wieters N., Energetic particle precipitation and the chemistry of the mesosphere / lower thermosphere, Surv. Geophys., 2012
- Sinnhuber B.-M., Meul S., Simulating the impact of emissions of brominated very short lived substances on past stratospheric ozone trends, Geophys. Res. Lett., 2015

- Sivasakthivel T., Siva K.K., Reddy K., Ozone Layer Depletion and Its Effects: A Review, International Journal of Environmental Science and Development, 2011
- Solomon S., Garcia R.R., Rowland S., Wuebbles D.J., On the depletion of Antarctic ozone, Nature, 1986
- Solomon S., The mystery of the Antarctic Ozone “Hole”, Reviews of Geophysics, 1988
- Solomon S., Stratospheric ozone depletion: A review of concepts and history, Reviews of Geophysics, 37, 3, 275–316, 1999
- Solomon S., Portmann R., Sasaki T., Hofmann D., Thompson D., Four decades of ozonesonde measurements over Antarctica, Journal of Geophysical Research, 2005
- Solomon S., Haskins J., Ivy D.J., Min F., Fundamental differences between Arctic and Antarctic ozone depletion, Proceedings of the National Academy of Sciences, 2014
- Solomon S., The discovery of the Antarctic ozone hole, Nature, 2019
- SPARC, 2010: SPARC CCMVal Report on the Evaluation of Chemistry-Climate Models. V. Eyring, T. Shepherd and D. Waugh (Eds.), SPARC Report No. 5, WCRP-30/2010, WMO/TD – No. 40 ([www.sparc-climate.org/publications/sparc-reports/](http://www.sparc-climate.org/publications/sparc-reports/))
- Staehelin J., Viatte P., Stübi R., Tummon F., Peter T., Stratospheric ozone measurements at Arosa (Switzerland): history and scientific relevance, Atmos. Chem. Phys., 2018
- Stolarski R.S., Cicerone R.J., Stratospheric chlorine: A possible sink for ozone, Can. J. Chem, 1974
- Stolarski R.S., Bloomfield P., McPeters R.D., Herman J.R., Total Resreach Lette ozone trends deduced from Nimbus 7 TOMS data. Geophysical rs, 1991
- Stolarski R.S., History of the study of atmospheric ozone, Ozone: Science & Engineering, 2001
- Stolarski R.S., The Stratospheric Ozone Electronic Textbook, Stratospheric Ozone Variability Chapter 8, funded, developed, written, and edited by members of NASA's Goddard Space Flight Centre Atm. Chem. and Dynamics Branch, 2003
- Sulzberger B., Austin A.T., Cory R.M., Zepp R.G., Paul N.D., Solar UV radiation in a changing world: roles of cryosphere–land–water–atmosphere interfaces in global biogeochemical cycles, Photochem. Photobiol. Sci., 2019
- Syktus J., Jeffrey S.J., Atmosphere: Stratospheric ozone depletion, State of the Environment Queensland, 2007
- Toon O.B., Hamill P., Turco R.P., Pinto J., Condensation of HNO<sub>3</sub> and HCl in the winter polar stratospheres, Geophysical Research Letters, 1986
- Turner J., Parisi IDA. V., Ultraviolet Radiation Albedo and Reflectance in Review: The Influence to Ultraviolet Exposure in Occupational Settings Review, International Journal of Environmental Research and Public Health, 2018
- van Dijk A., den Outer P., van Kranen H., Slaper H., The action spectrum for vitamin D3: Initial skin reaction and prolonged exposure. Photochem. Photobiol. Sci., 2016
- van Dijk, A., Slaper H., den Outer P.N, Morgenstern O., Braesicke P., Pyle J.A., Garny H., Stenke A., Dameris M., Kazantzidis A., Tourpali K., Bais A.F., Skin Cancer Risks Avoided by the Montreal Protocol—Worldwide Modelling Integrating Coupled Climate-Chemistry Models with a Risk Model for UV. Photochem. Photobiol., 2013
- Vanicek K., Fre T., Litynska Z., Schmalwieser A., UV-Index for the Public; European Union: Brussels, Belgium, 2000
- Velders G.J.M., Ravishankara A.R., Miller M. K., Molina M.J., Alcamo J., Daniel J.S., Fahey D.W., Montzka S.A., Reimann S., Preserving Montreal Protocol Climate Benefits by Limiting HFCs, Science, 2012
- Velders G.J.M., Andersen S.O., Daniel J.S., Fahey D.W., McFarland M., The importance of the Montreal Protocol in protecting climate, PNAS, 2007
- Verdaguer D., Jansen M.A.K., Llorens L., Morales L.O., Neugart S., UV-A radiation effects on higher plants: Exploring the known unknown, Plant Sci., 2017

- UNEP, Handbook for the International Treaties for the Protection of the Ozone Layer, The Vienna Convention (1985), The Montreal Protocol (1987), Sixth edition, Ozone Secretariat, United Nations Environment Programme, 2003
- UNEP, Environmental Effects Assessment Panel, Environmental effects of ozone depletion and its interactions with climate change: Progress report, 2015
- UNEP, Environmental Effects Assessment Panel, Environmental effects of ozone depletion and its interactions with climate change: Progress report, 2016
- Wallace J.M., Hobbs P.V., Atmospheric Science An Introductory Survey, Second Edition, University of Washington, Academic Press is an imprint of Elsevier, 2006
- Wang W., Tian W., Dhomse S., Xie F., Shu J., Austin J., Stratospheric ozone depletion from future nitrous oxide increases, *Atmos. Chem. Phys.*, 2014
- Wardle D.I., Kerr J., McElroy C.T., Francis D.R., Ozone Science: A Canadian Perspective on the Changing Ozone Layer, Environment Canada, 1997
- Wargent J.J., Jordan B.R., From ozone depletion to agriculture: understanding the role of UV radiation in sustainable crop production, *New. Phytol.*, 2013
- Webb A., Blumthaler M., Gröbner J., A practical guide to operating broadband instruments measuring erythemally weighted irradiance, EU publications, 2007
- Webb A.R., Gardiner B.G., Leszczynski K., Mohnen V., Johnston P., Harrison N., Bigelow D., Quality Assurance in monitoring solar ultraviolet radiation: state of the art, WMO/GAW No. 146, Geneva, Switzerland, 2003
- Webb A.R., Slaper H., Koepke P., Schmalwieser A.W., Know Your Standard: Clarifying the CIE Erythema Action Spectrum. *Photochem. Photobiol.*, 2011
- Webb A.R., Kazantzidis A., Kift R.C., Farrar M.D., Wilkinson J., Rhodes L.E., Meeting Vitamin D Requirements in White Caucasians at UK Latitudes: Providing a Choice, *Nutrients*, 2018
- Weber M., Coldewey-Egbers M., Fioletov V.E., Frith S.M., Wild J.D., Burrows J.P., Long C.S., Loyola D., Total ozone trends from 1979 to 2016 derived from five merged observational datasets –the emergence into ozone recovery, *Atmos. Chem. Phys.*, 2018
- World Health Organization (WHO), “Global Solar UV Index – A Practical Guide”, 2002
- Williamson C.E., Madronich S., Lal A., Zepp R.E., Lucas R.M., Overholt E.P., Rose K.C., Schladow G., Lee-Taylor J., Climate change-induced increases in precipitation are reducing the potential for solar ultraviolet radiation to inactivate pathogens in surface waters, *Sci. Rep.*, 2017
- Williamson C., Neale P., Hylander S., Rose K., Figueroa F., Robinson S., Häder P., Wängberg S., Worrest R., The interactive effects of stratospheric ozone depletion, UV radiation, and climate change on aquatic ecosystems, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2019
- World Meteorological Organization, Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2010, Global Ozone Research and Monitoring Project rep. no. 52, WMO, Geneva, 2011
- WMO (World Meteorological Organization), Assessment for Decision-Makers: Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2014, 88 pp., Global Ozone Research and Monitoring Project—Report No. 56, Geneva, Switzerland, 2014
- WMO/UNEP Scientific Assessments of Ozone Depletion: 2014, 2014
- WMO/UNEP Scientific Assessments of Ozone Depletion: 2018, 2018 ([http://www.esrl.noaa.gov/csd/assessments/ozone/2014/assessment\\_for\\_decision-makers.pdf](http://www.esrl.noaa.gov/csd/assessments/ozone/2014/assessment_for_decision-makers.pdf))
- Wu F., Wills K., Laslett L.L., Oldenburg B., Seibel M.J., Jones G., Winzenberg T., Cut-points for associations between vitamin D status and multiple musculoskeletal outcomes in middle-aged women, *Osteoporos. Int.*, 2017
- Yang C., Wang J., Liang W., Blocking of ultraviolet reflectance on bird eggs reduces nest predation by aerial predators, *J. Ornithol.*, 2016
- Young A.R., Chromophores in human skin *Phys. Med. Biol.*, 1997



- Young A.R., Acute effects of UVR on human eyes and skin, *Prog. Biophys. Mol. Biol.*, 2006
- Zaheer M.R., Gupta A., Iqbal J., Zia Q., Ahmad A., Roohi O.M., Hashlamon A., Mohd S. S.H., Ashraf G.M., Aliev G., Molecular mechanisms of drug photodegradation and photosensitization, *Curr. Pharm. Des.*, 2016
- Zarrati F., Forno R., Garcia J., Andrade M., Erythemally weighted UV variation at two altitude locations, *J. Geophys. Res.*, 2002
- Zempila M.-M., Koukouli M.-E., Bais A., Fountoulakis I., Arola A., Kouremeti N., Balis, D., OMI/Aura UV product validation using NILU-UV ground-based measurements in Thessaloniki, Greece. *Atmos. Environ.*, 2016
- Zerefos C.S., Factors influencing the transmission of solar ultraviolet irradiance through the Earth's atmosphere, in: C.S. Zerefos, A.F. Bais (Eds.), *Solar Ultraviolet Radiation, Modeling, Measurements and Effects*, NATO-ASI Series, vol. 52, Springer, Verlag, 1997
- Žmitek K., Hribar M., Hristov H., Pravst I., Efficiency of Vitamin D Supplementation in Healthy Adults is Associated with Body Mass Index and Baseline Serum 25-Hydroxyvitamin D Level, *Nutrients*, 2020
- Ζιώμας Γ., Ατμόσφαιρα–Ατμοσφαιρική Ρύπανση, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΑΘΗΝΑ, 2007
- Καζαντζίδης Α., Θεωρητικές διακυμάνσεις της υπεριώδους ηλιακής ακτινοβολίας και σύγκριση με φασματικές μετρήσεις, ΑΠΘ, 2004
- Καλτσουνίδης Ν., Νισταζάκης Ε., Χατζηδημητρίου Δ., Εργαστήριο Κορμού Ι. Ανακτήθηκε την Τρίτη, 02 Μαρτίου 2021 από <https://eclass.uoa.gr/courses/PHYS206/>
- Κασσωμένος Π., Μπάκας Ν., Φυσική Περιβάλλοντος Ανοιχτά Μαθήματα, Φυσικό Τμήμα, Πανεπιστήμιου Ιωαννίνων, 2015
- Κατσαφάδος Π., Μαυροματίδης Η., Εισαγωγή στη Φυσική της Ατμόσφαιρας και την Κλιματική Αλλαγή, ΣΕΑΒ, 2015
- Μαμάσης Ν., Κουτσογιάννης Δ., Μπαλτάς Ε., Υδρομετεωρολογία, Ανοιχτά Μαθήματα, Σχολή Πολιτικών Μηχανικών, ΕΜΠ, 2015  
<https://ocw.aoc.ntua.gr/courses/CIVIL107/>
- Ρεμουντάκη Ε., Η μείωση του στρατοσφαιρικού όζοντος, από το Διάθεση Αποβλήτων και οι Επιπτώσεις τους στο Περιβάλλον, Τόμος 4, ΕΑΠ, Πάτρα, 2004
- Ρεμουντάκη Ε., Το φαινόμενο του θερμοκηπίου, από το Διάθεση Αποβλήτων και οι Επιπτώσεις τους στο Περιβάλλον, Τόμος 4, ΕΑΠ, Πάτρα, 2004B
- Φωτιάδη Α., Μετεωρολογία-Κλιματολογία, Ανοιχτά ακαδημαϊκά μαθήματα, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2015
- Χαλδούπης Χ., Εισαγωγή στην Ατμοσφαιρική Φυσική, Πανεπιστήμιο Κρήτης, ΣΕΑΒ, 2015
- Χατζηαναστασίου Ν., Φυσική Κλιματολογία, Ανοιχτά Μαθήματα, Φυσικό Τμήμα, Πανεπιστήμιου Ιωαννίνων, 2015