

Διδακτορική Διατριβή

Μελέτη του ρόλου των ετερογενών αντιδράσεων στο τροποσφαιρικό όζον, στο γίνεσθαι των αερολυμάτων και στο ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας βάσει τρισδιάστατων προσομοιώσεων παγκόσμιας εμβέλειας, επίγειων και δορυφορικών παρατηρήσεων

Στυλιανός Μυριοκεφαλιτάκης

Ηράκλειο, Ιούνιος 2009

Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών

Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

PhD Thesis

**The role of heterogeneous reactions at tropospheric ozone,
at aerosols and at the radiation balance of the atmosphere
using 3-D global simulations, surface and satellite data**

Stelios Myriokefalitakis

Heraklion, June 2009

Environmental Chemical Processes Laboratory

Department of Chemistry, University of Crete

Εξεταστική Επιτροπή

Κανακίδου Μαρία, Καθηγήτρια, Πανεπιστήμιο Κρήτης (**Επιβλέπουσα**)

Κατερινόπουλος Χαράλαμπος, Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Μιχαλόπουλος Νικόλαος, Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Πανδής Σπύρος, Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Πατρών

Παπαγιαννακόπουλος Παναγιώτης, Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Στεφάνου Ευριπίδης, Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Φρουδάκης Γεώργιος, Αναπληρωτής Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Βιογραφικό Σημείωμα

ΠΡΟΣΩΠΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Όνοματεπώνυμο:	Στυλιανός ΜΥΡΙΟΚΕΦΑΛΙΤΑΚΗΣ
Ημερομηνία γέννησης:	11 Σεπτεμβρίου 1981
Τόπος γέννησης:	Αμαρούσιο Αττικής
Διεύθυνση Εργασίας:	Εργαστήριο Περιβαλλοντικών και Χημικών Διεργασιών, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Βούτες 71003, Ηράκλειο, Κρήτη
Τηλέφωνο εργασίας:	2810545111
e-mail:	stelios@chemistry.uoc.gr

ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ

Σεπ. 2004:	Πτυχίο Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης.
Δεκ. 2006:	Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης. Τίτλος: «Ανάπτυξη χημικού κώδικα και εφαρμογή στη μελέτη της παγκόσμιας κατανομής της Γλυοξάλης και της Φορμαλδεΰδης με τη χρήση τρισδιάστατου υπολογιστικού μοντέλου»
Ιουν. 2009:	Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης. Τίτλος: «Μελέτη του ρόλου των ετερογενών αντιδράσεων στο τροποσφαιρικό όζον, στο γίνεσθαι των αερολυμάτων και στο ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας βάσει τρισδιάστατων προσομοιώσεων παγκόσμιας εμβέλειας, επίγειων και δορυφορικών παρατηρήσεων»
Ξένες Γλώσσες:	Αγγλικά (University of Michigan examination for the Certificate of Proficiency in English - ECPE)
Υπολογιστική Εμπειρία:	<ul style="list-style-type: none">• Λειτουργικά Συστήματα : Linux, Microsoft Windows,• Πιστοποιητικό Γνώσης Χειρισμού Η/Υ, IC3 – Internet and Computing Core Certification (Επεξεργασία κειμένου- Υπολογιστικά Φύλλα – Υπηρεσίες Διαδικτύου – MS Word 2003, MS Excel 2003, Outlook Express 6, Internet Explorer 6).• Γλώσσες Προγραμματισμού Fortran 77/90/95, Facsimile, IDL, CSH, BASH

ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

- Φεβ. – Μάιος 2005:** Βοηθός εργαστηρίων Αναλυτικής Χημείας II
- Φεβ. – Μάιος 2005:** Βοηθός μαθήματος Υπολογιστικής Χημείας Περιβάλλοντος I
- Οκτ. – Δεκ. 2006 :** Βοηθός εργαστηρίων Υπολογιστικής Χημείας

ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

- Ιουλ. - Αυγ. 2003:** Πρακτική άσκηση στο εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας της βιομηχανίας “ΠΛΑΣΤΙΚΑ ΚΡΗΤΗΣ Α.Ε ”

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

- 1/08/2003 – 30/09/2004:** Διπλωματική Εργασία στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης. Τίτλος: «Εφαρμογή χημικού μοντέλου μηδέν διαστάσεων για την προσομοίωση της φωτοχημικής παραγωγής του όζοντος σε θαλάσσιο στρώμα ανάμιξης της Ανατολικής Μεσογείου». Υπεύθυνη καθηγήτρια: Κανακίδου Μαρία
- 1/10/2004 – 31/01/2005:** Ερευνητικό ευρωπαϊκό ανταγωνιστικό πρόγραμμα με τίτλο «Construction, use and Delivery of an European Aerosol Database (CREATE)». Επιστημονικός υπεύθυνος: καθ. Μιχαλόπουλος Νικόλαος.
- 1/06//2005 - 30/09/2005:** Ερευνητικό πρόγραμμα (ΠΥΘΑΓΟΡΑΣ II) με τίτλο «Μελέτη της σχετικής συνεισφοράς της φυσικής μεταβλητότητας και του ανθρώπινου παράγοντα στα επίπεδα και τον κλιματικό ρόλο των αερολυμάτων και του όζοντος τόσο στη Αν. Μεσόγειο όσο και σε παγκόσμιο επίπεδο με την χρήση 3-διάστατων μοντέλων». Επιστημονική υπεύθυνη: καθ. Κανακίδου Μαρία.

- 1/01/2006 – 30/06/2007:** Ερευνητικό ευρωπαϊκό ανταγωνιστικό πρόγραμμα με τίτλο «Organics over the Ocean Modifying Particles in both Hemispheres (OOMPH)». Επιστημονικός υπεύθυνος: καθ. Μιχαλόπουλος Νικόλαος.
- 1/12/2005 - 30/11/2008:** Ερευνητικό πρόγραμμα (ΠΕΝΕΔ 2003) με τίτλο «Επίδραση των αιωρούμενων σωματιδίων στο ενεργειακό ισοζύγιο και τη χημική σύσταση της ατμόσφαιρας της Μεσογείου με τη χρήση δορυφορικών δεδομένων και τρισδιάστατων ατμοσφαιρικών μοντέλων μεταφοράς και χημείας και ενεργειακού ισοζυγίου (03ΕΔ373)». Επιστημονική υπεύθυνη: καθ. Κανακίδου Μαρία
- 1/01/2008 - 30/09/2009:** Ερευνητικό ευρωπαϊκό ανταγωνιστικό πρόγραμμα με τίτλο «EUCAARI - European Integrated Project on Aerosol Cloud Climate and Air Quality Interactions, Contract No 036833-2». Επιστημονική υπεύθυνη: καθ. Κανακίδου Μαρία.

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

1. Wittrock, F., Richter, A., Oetjen, H., Burrows, J.P., Kanakidou, M., Myriokefalitakis, S., Volkamer, R., Beirle, S., Platt, U., and Wagner, Th.: Simultaneous Global Observations of Glyoxal and Formaldehyde from Space, *Geophys. Res. Letters*, 33, L16804, doi:10.1029/2006GL026310, 2006.
2. Myriokefalitakis, S., Vrekoussis, M., Tsigaridis, K., Wittrock, F., Richter, A., Williams, J.E., Burrows, J.P., Kanakidou, M.: Anthropogenic Contribution to Glyoxal Signal As Observed From Space, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 4965-4981, 2008.
3. Kanakidou, M., Tsigaridis, K., Myriokefalitakis, S.: Global modeling of secondary organic aerosol (SOA) formation: Knowledge and Challenges, in *Simulation and Assessment of Chemical Processes in a Multiphase Environment*, I. Barnes (eds)., Springer 2008

4. Myriokefalitakis, S., Vignati, E., Tsigaridis, K., Papadimas, C., Sciare, J., Mihalopoulos, N., Facchini, M.C., Dentener, F.J., Hatzianastasiou, N., van Weele, M., Kanakidou, M.: Global modelling of the oceanic source of organic aerosols, Atmos. Chem. Phys. Discuss., to be submitted, 2009
5. Vignati, E., Facchini, M.C., Rinaldi, M.C., Scannell, C., Ceburnis, D., Sciare, J., Kanakidou, M., Myriokefalitakis, S., Dentener, F., O'Dowd, C.D.: Global scale emission and distribution of sea spray aerosol: sea-salt and organic enrichment, Atmos. Environ., submitted, 2009

ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΕΙΣ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

1. Μυριοκεφαλιτάκης, Σ., Βρεκούσης, Μ., Καλυβίτης, Ν., Μιχαλόπουλος, Ν., Κανακίδου, Μ., Kluepfel, T., Lelieveld, J.: Παράγοντες που επηρεάζουν την ημερήσια διακύμανση του όζοντος σε Θαλάσσιο στρώμα ανάμιξης στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, 10^ο Συνέδριο μεταπτυχιακών Φοιτητών Χημείας, Κολυμπάρι, Κρήτη, Ιούλιος 2004 (poster)
2. Myriokefalitakis, S., Vrekoussis, M., Kalivitis, N., Mihalopoulos, N., Kanakidou, M.: Factors controlling the diurnal variation of ozone in the marine boundary layer of the Eastern Mediterranean during summertime, 1st French-German summerschool, Ile d'Oleron, France, October 2004 (oral and poster).
3. Μυριοκεφαλιτάκης, Σ., Τσιγαρίδης, Κ. και Κανακίδου, Μ.: Προσομοιώσεις περιβαλλοντικών διεργασιών με το τρισδιάστατο παγκόσμιο μοντέλο TM4, 11^ο Συνέδριο μεταπτυχιακών Φοιτητών Χημείας, Κολυμπάρι, Κρήτη, Ιούλιος 2005 (oral).
4. Vrekoussis, M., Kanakidou, M., Myriokefalitakis, S., Kalivitis, N., Kluepfel, T., Lelieveld, J., and Mihalopoulos, N.: Diurnal and seasonal variation of the peroxy radicals in the eastern Mediterranean boundary layer, ACCENT Symposium, Urbino, 12-16 Sept. 2005 (oral)
5. Vrekoussis, M., Kalivitis, N., Myriokefalitakis, S., Gerasopoulos, E., Williams, J., Lelieveld, J., Mihalopoulos, N., Kanakidou, M.: Nighttime occurrence of peroxy radicals in the marine boundary layer of the Eastern Mediterranean, Joint IGAC / CACGP / WMO SYMPOSIUM, Cape Town, South Africa, September 2006 (poster)

6. Myriokefalitakis, S., Tsigaridis, K., Kouvarakis, G., Mihalopoulos, N., Kanakidou, M.: Organic Acids in the Troposphere: A Global 3D Study', Joint IGAC / CACGP / WMO SYMPOSIUM, Cape Town, South Africa, September 2006 (poster)
7. Vrekoussis, M., Wittrock, F., Richter, A., Burrows, J. P., Myriokefalitakis, S., Tsigaridis, K. and Kanakidou, M.: Global observations of glyoxal (CHOCHO) from space, INTROP, ACCENT, EURO CAMP workshop on Aerosols – properties, processes and climate, Crete 21-25 April 2007 (poster).
8. Myriokefalitakis, S., Tsigaridis, K., Kanakidou, M.: A global 3-dimensional study of SOA formation in the troposphere: New findings, 2nd ACCENT Conference, Urbino, July 2007. (poster)
9. Vrekoussis, M., Wittrock, F., Richter, A., Myriokefalitakis, S., Kanakidou, M. and Burrows, J. P.: Four years of concurrent satellite-based oxygenated organic tracers observations (HCHO & CHOCHO) as constraints on VOCs emissions, 2nd ACCENT Conference, Urbino, July 2007 (oral)
10. Tsigaridis, K., Myriokefalitakis, S. and Kanakidou, M.: Modeling secondary organic aerosols: current achievements and future challenges. International Aerosol Modeling Algorithms (IAMA) conference, 5-7 December, Davis, USA, 2007.
11. Kanakidou, M., Tsigaridis, K., Myriokefalitakis, S., Perakis, L., Mihalopoulos, N., Kalivitis, N., Gerasopoulos, E., Vrekoussis, M.: Natural and anthropogenic contributions to particulate matter levels over East Mediterranean, in the proceeding of the 9th Conference Meteorology-Climatology and Atmospheric Physics (9th COMECAP2008), Thessaloniki, Greece, May, 2008. (oral)
12. Kanakidou, M., Myriokefalitakis, S., Tsigaridis, K., Sfakianaki, M., Mihalopoulos, N., Kalivitis, N., Gerasopoulos, E.: Natural contributions to particulate matter levels over Europe, in the proceedings of the 9th International Conference on the Protection and restoration of the environment, Kefalonia, Greece, June, 2008 (oral)
13. Myriokefalitakis, S., Tsigaridis, K., Kanakidou, M.: Marine Secondary Organic Aerosol (SOA) Global Distribution, EAC, Thessaloniki, August 2008 (oral)
14. Myriokefalitakis, S., Vignati, E., Tsigaridis, K., Papadimas, C., Kanakidou, M.: Global Modeling of the Oceanic source of Organic Aerosols: Primary and Secondary sources., IGAC, Annecy, September 2008 (oral)

- 15.** Myriokefalitakis, S., Tsigaridis, K., Kanakidou, M.: Global modeling of secondary organic aerosol (SOA) formation from isoprene oxidation: Relative importance of multiphase chemistry, IGAC, Annecy, September 2008 (poster)
- 16.** Tsigaridis, K., Myriokefalitakis, S., Kanakidou, M.: Organic aerosol parameterization in global models: How simple can it be?, IGAC Annecy, September 2008 (poster)
- 17.** Kanakidou, M., Myriokefalitakis, S., Tsigaridis, K., Daskalakis, N.: Global Sources of Organic Aerosols in the Atmosphere: Reconciling model results with observations, MOCA 2009 International Conference, Montreal July 2009 (poster)
- 18.** Tsigaridis, K., Myriokefalitakis, S., Kanakidou, M.: How much detail is needed in the two-product model for the accurate representation of secondary organic aerosol formation? Simplicity versus accuracy in global secondary organic aerosol modeling, MOCA 2009 International Conference, Montreal July 2009 (oral)
- 19.** Vrekoussis, M., Richter, A., Wittrock, F., Burrows J. P., Gerasopoulos, E., Amiridis, V., Petrakis, M., Zerefos, C., Myriokefalitakis S., Kanakidou, M., Mihalopoulos, N.: Monitoring air pollution from space: The major urban areas of the Eastern Mediterranean basin, to be presented at the International Conference on Space Technology, Thessaloniki, August 2009
- 20.** Myriokefalitakis, S., Vrekoussis, M., Tsigaridis, K., Wittrock, F., Richter, A., Brühl, C., Volkamer, R., Burrows, J.P., Kanakidou, M.: The influence of natural and anthropogenic secondary sources on the glyoxal global distribution: What do we learn comparing model results with satellite observations? to be presented at the International Conference on Space Technology, Thessaloniki, August 2009
- 21.** Dermitzaki, E., Vrekoussis, M., Myriokefalitakis, S., Ladstätter-Weissenmayer, A., Kanakidou, M., Mihalopoulos, N.: Spatial and temporal variability of O₃, CO, NO₂, HCHO inferred from satellite, ground based observations and modeling above South East Europe: Role of pollution sources, IAMAS, MOCA 2009 Conference (poster).

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

1. Lelieveld, J., Myriokefalitakis, S., Karunanandan, R.: Atmospheric Processes: Radiation and Climate, Aerosols, Heterogeneous and Climate, Notes from the 1st French-German summer school, September 19th – October 1st 2004, Ile d’Oleron, France, editor Geert Mortgat, International Max Planck Research School for Atmospheric Physics and Chemistry, 2004
2. Myriokefalitakis, S., Tsigaridis, K. and Kanakidou, M.: On the Importance of Isoprene as a Secondary Organic Aerosol Precursor, Contribution to the ACCENT Workshop on Volatile Organic Compounds: Group 3, in the ACCENT- report on “Volatile Organic Compounds in the Polluted Atmosphere”, The third Barnsdale Expert Meeting, 2006, editors Paul Monks, John Burrows, Tony Cox, David Fowler, Claire Granier, Ivar Isaksen, Colin O’Dowd and Peter Borrell, 2006
3. Vrekoussis, M, Ladstätter-Weißenmayer, A., Wittrock, F., Richter, A., Myriokefalitakis, S., Kanakidou, M., Burrows J.: Synergistic use of satellite retrievals, ground based measurements and modeling studies highlights Volatile Organic Compounds fate in the troposphere, Contribution to the ACCENT Workshop on Volatile Organic Compounds: Group 3, in the ACCENT- report on “Volatile Organic Compounds in the Polluted Atmosphere”, The third Barnsdale Expert Meeting, 2006, editors Paul Monks, John Burrows, Tony Cox, David Fowler, Claire Granier, Ivar Isaksen, Colin O’Dowd and Peter Borrell., 2006.
4. Kanakidou, M., Sfakianaki, M., Myriokefalitakis, S., Dermitzaki, E., Tsigaridis, K., Vrekoussis, M., Burrows, J.P., Ladstaetter-Weissenmayer, A., Richter, A., von Hoyningen-Huene, W.: Synergistic use of Satellite Data, Ground Based Observations, Back Trajectory Analysis and Global CTM Results for Studies of Tropospheric Trace Gases and Aerosols over the Mediterranean, in Measuring Tropospheric Trace Constituents from Space, ACCENT-TROPOSAT-2 in 2005-2006, Report 1.2007, (editors) J. Burrows, P. Borrell, printed by Keele Univ., Staffordshire, UK, 238-241, 2007
5. Kanakidou, M., Mihalopoulos, N., Kalivitis, N., Tsigaridis, K., Kouvarakis, G., Koulouri, E., Gerasopoulos, E., Vrekoussis, M., Myriokefalitakis, S.: Natural contributions to particulate matter levels over Europe – The experience from Greece. In the proceeding of the 10th Biennial Conference on Environmental Science and Technology (CEST 2007), Kos, Greece, 5-7 September 2007.

6. Vrekoussis, M., Wittrock, F., Richter, A., Burrows, J.P., Myriokefalitakis, S., Kanakidou, M, Tsigaridis, K.: Global Signal as observed from Space: Is the anthropogenic contribution important? Contribution to the ACCENT CCAQ: Group 1: Investigating changes in photo-oxidants, precursors and feedback mechanisms, with changing temperature and land use, 4rth Barnsdale expert meeting, Oct-Nov. 2007
7. Kanakidou, M., Dermizaki, E., Myriokefalitakis, S., Sfakianaki, M., Tsigaridis, K., Burrows, J., Ladstätter-Weißmayer, A., Richter, A., von Hoyningen-Huene, W. and Vrekoussis, M.: Synergistic Use of Satellite Data, Ground Based Observations, Back Trajectory Analysis and Global CTM Results for Studies of Tropospheric Trace Gases and Aerosols with focus on the Mediterranean, A contribution to ACCENT-TROPOSAT-2, Task group 2, Final report, 2008

Curriculum Vitae

PERSONAL DETAILS

Name: Stylianos MYRIOKEFALITAKIS
Date of Birth: September 11, 1981
Place of Birth: Amaroussio, Attica, Greece
Work Address: Department of Chemistry, University of Crete, 71003,
Voutes, Heraklion, Greece
Tel. (work): +302810545111
e-mail: stelios@chemistry.uoc.gr

EDUCATION

Sep. 2004: University Degree on Chemistry, Department of Chemistry, University of Crete.

Dec. 2006: MSc Thesis, Department of Chemistry, University of Crete. Title: "Development of a chemical code and its application to the study of the global distribution of glyoxal and formaldehyde by using a 3-d global model". Supervisor: Prof Maria Kanakidou

Jun. 2009: PhD, Department of Chemistry, University of Crete. Title: "The role of heterogeneous reactions at tropospheric ozone, at aerosols and at the radiation balance of the atmosphere, using 3-D global simulations surface and satellite data." Supervisor: Prof Maria Kanakidou

Language Knowledge: English (University of Michigan examination for the Certificate of Proficiency in English - ECPE)

Computational Experience:

- **Operating Systems:** UNIX, Linux, WINDOWS,
- **Common Softwares:** Microsoft IC³ Certification – Internet and Computing Core Certification (MS Word 2003, MS Excel 2003, Outlook Express 6, Internet Explorer 6)
- **Programming Languages:** Fortran 77/90/95, Facsimile, IDL, CSH, BASH

EDUCATIONAL EXPERIENCE

- Feb. – May 2005:* Teaching assistant in Analytical Chemistry II Laboratory
- Feb. – May 2005:* Teaching assistant in Computational Environmental Chemistry course
- Oct. – Dec. 2006 :* Teaching assistant in Computational Environmental Chemistry course

EMPLOYMENT HISTORY

- Jul. - Aug. 2003:* Employment at the laboratory of chemical analyses of “PLASTIKA KRITIS S.A.”, industry producing plastic materials, Heraklion, Crete

RESEARCH HISTORY

- 1/08/2003 – 30/09/2004:* Diploma Thesis at the Environmental Processes Laboratory, Department of Chemistry, University of Crete. Title: “Chemical box model simulations of the photochemical production of ozone in the marine boundary layer at Finokalia, Crete”. Supervisor: Prof. Maria Kanakidou
- 1/10/2004 – 31/01/2005:* Research EU financed program. Title: “Construction, use and Delivery of an European Aerosol Database (CREATE)”. Supervisor: Prof. Nikolaos Mihalopoulos.
- 1/06//2005 - 30/09/2005:* Research program (PYTHAGORAS II) Title: “Study of the relative contribution of natural variability and the human factor in the levels and the climatic role of aerosols and ozone in Eastern Mediterranean and worldwide, using global 3-dimensional simulations. Supervisor: Prof. Maria. Kanakidou
- 1/01/2006 – 30/06/2007:* Research EU financed program. Title: “Organics over the Ocean Modifying Particles in both Hemispheres (OOMPH)”. Supervisor: Prof. Nikolaos Mihalopoulos.

- 1/12/2005 - 30/11/2008:* Research program (PENED 2003) Title: “The impact of heterogeneous reactions on the energy balance and the chemical composition of Mediterranean atmosphere using global 3-dimensional simulations, ground and satellite observations (03ED373)”. Supervisor: Prof. Maria Kanakidou
- 1/01/2008 - 30/09/2009:* Research EU financed program. Title: “EUCAARI - European Integrated Project on Aerosol Cloud Climate and Air Quality Interactions, Contract No 036833-2”. Supervisor: Prof. Maria Kanakidou.

PUBLICATIONS

1. Wittrock, F., Richter, A., Oetjen, H., Burrows, J.P., Kanakidou, M., Myriokefalitakis, S., Volkamer, R., Beirle, S., Platt, U., and Wagner, Th.: Simultaneous Global Observations of Glyoxal and Formaldehyde from Space, *Geophys. Res. Letters*, 33, L16804, doi:10.1029/2006GL026310, 2006.
2. Myriokefalitakis, S., Vrekoussis, M., Tsigaridis, K., Wittrock, F., Richter, A., Williams, J.E., Burrows, J.P., Kanakidou, M.: Anthropogenic Contribution to Glyoxal Signal As Observed From Space, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 4965-4981, 2008.
3. Kanakidou, M., Tsigaridis, K., Myriokefalitakis, S.: Global modeling of secondary organic aerosol (SOA) formation: Knowledge and Challenges, in *Simulation and Assessment of Chemical Processes in a Multiphase Environment*, I. Barnes (eds), Springer 2008.
4. Myriokefalitakis, S., Vignati, E., Tsigaridis, K., Papadimas, C., Sciare, J., Mihalopoulos, N., Facchini, M.C., Dentener, F.J., Hatzianastasiou, N., van Weele, M., Kanakidou, M.: Global modelling of the oceanic source of organic aerosols, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, to be submitted, 2009
5. Vignati, E., Facchini, M.C., Rinaldi, M.C., Scannell, C., Ceburnis, D., Sciare, J., Kanakidou, M., Myriokefalitakis, S., Dentener, F, O’Dowd, C.D.: Global scale emission and distribution of sea spray aerosol: sea-salt and organic enrichment, *Atmos. Environ.*, submitted, 2009

CONFERENCE PRESENTATIONS

1. Myriokefalitakis, S., Vrekoussis, M., Kalivitis, N., Mihalopoulos, N., Kanakidou, M., Kluepfel, T., Lelieveld, J.: Factors controlling the diurnal variation of ozone in the marine boundary layer of the Eastern Mediterranean during summertime, 10th Chemistry Post-graduate Students Conference, Crete, July 2004 (poster)
2. Myriokefalitakis, S., Vrekoussis, M., Kalivitis, N., Mihalopoulos, N., Kanakidou, M.: Factors controlling the diurnal variation of ozone in the marine boundary layer of the Eastern Mediterranean during summertime, 1st French-German summerschool, Ile d'Oleron, France, October 2004 (oral and poster).
3. Myriokefalitakis, S., Tsigaridis, K., Kanakidou, M.: 3-dimensional global simulations using the TM4 chemistry-transport model, 11th Chemistry Post-graduated Students Conference, Crete, July 2005 (oral).
4. Vrekoussis, M., Kanakidou, M., Myriokefalitakis, S., Kalivitis, N., Kluepfel, T., Lelieveld, J. and Mihalopoulos, N.: Diurnal and seasonal variation of the peroxy radicals in the eastern Mediterranean boundary layer, ACCENT Symposium, Urbino, 12-16 Sept. 2005 (oral)
5. Vrekoussis, M., Kalivitis, N., Myriokefalitakis, S., Gerasopoulos, E., Williams, J., Lelieveld, J., Mihalopoulos, N., Kanakidou, M.: Nighttime occurrence of peroxy radicals in the marine boundary layer of the Eastern Mediterranean, Joint IGAC / CACGP / WMO SYMPOSIUM, Cape Town, South Africa, September 2006 (poster)
6. Myriokefalitakis, S., Tsigaridis, K., Kouvarakis, G., Mihalopoulos, N., Kanakidou, M.: Organic Acids in the Troposphere: A Global 3D Study', Joint IGAC / CACGP / WMO SYMPOSIUM, Cape Town, South Africa, September 2006 (poster)
7. Vrekoussis, M., Wittrock, F., Richter, A., Burrows, J. P., Myriokefalitakis, S., Tsigaridis, K. and Kanakidou, M.: Global observations of glyoxal (CHOCHO) from space, INTROP, ACCENT, EURO CAMP workshop on Aerosols – properties, processes and climate, Crete 21-25 April 2007 (poster).
8. Myriokefalitakis, S., Tsigaridis, K., Kanakidou, M.: A global 3-dimensional study of SOA formation in the troposphere: New findings, 2nd ACCENT Conference, Urbino, July 2007. (poster)

9. Vrekoussis, M., Wittrock, F., Richter, A., Myriokefalitakis, S., Kanakidou, M. and Burrows, J. P.: Four years of concurrent satellite-based oxygenated organic tracers observations (HCHO & CHOCHO) as constraints on VOCs emissions, 2nd ACCENT Conference, Urbino, July 2007 (oral)
10. Tsigaridis, K., Myriokefalitakis, S., and Kanakidou, M.: Modeling secondary organic aerosols: current achievements and future challenges. International Aerosol Modeling Algorithms (IAMA) conference, 5-7 December, Davis, USA, 2007.
11. Kanakidou, M., Tsigaridis, K., Myriokefalitakis, S., Lazaros, P., Mihalopoulos, N., Kalivitis, N., Gerasopoulos, E., Vrekoussis, M.: Natural and anthropogenic contributions to particulate matter levels over East Mediterranean, in the proceeding of the 9th Conference Meteorology-Climatology and Atmospheric Physics (9th COMECAP2008), Thessaloniki, Greece, May, 2008 (oral)
12. Kanakidou, M., Myriokefalitakis, S., Tsigaridis, K., Sfakianaki, M., Mihalopoulos, N., Kalivitis, N., Gerasopoulos, E.: Natural contributions to particulate matter levels over Europe, in the proceedings of the 9th International Conference on the Protection and restoration of the environment, Kefalonia, Greece, June, 2008 (oral)
13. Myriokefalitakis, S., Tsigaridis, K., Kanakidou, M.: Marine Secondary Organic Aerosol (SOA) Global Distribution, EAC, Thessaloniki, August 2008 (oral)
14. Myriokefalitakis, S., Vignati, E., Tsigaridis, K., Papadimas, C., Kanakidou, M.: Global Modeling of the Oceanic source of Organic Aerosols: Primary and Secondary sources, IGAC, Annecy, September 2008 (oral)
15. Myriokefalitakis, S., Tsigaridis, K., Kanakidou, M.: Global modeling of secondary organic aerosol (SOA) formation from isoprene oxidation: Relative importance of multiphase chemistry, IGAC, Annecy, September 2008 (poster)
16. Tsigaridis, K., Myriokefalitakis, S., Kanakidou, M.: Organic aerosol parameterization in global models: How simple can it be?, IGAC Annecy, September 2008 (poster)
17. Kanakidou, M., Myriokefalitakis, S., Tsigaridis, K., Daskalakis, N.: Global Sources of Organic Aerosols in the Atmosphere: Reconciling model results with observations, MOCA 2009 International Conference, Montreal July 2009 (poster)
18. Tsigaridis, K., Myriokefalitakis, S., Kanakidou, M.: How much detail is needed in the two-product model for the accurate representation of secondary organic

aerosol formation? Simplicity versus accuracy in global secondary organic aerosol modeling, MOCA 2009 International Conference, Montreal July 2009 (oral)

19. Vrekoussis, M., Richter, A., Wittrock, F., Burrows J. P., Gerasopoulos, E., Amiridis, V., Petrakis, M., Zerefos, C., Myriokefalitakis, S., Kanakidou, M., Mihalopoulos, N.: Monitoring air pollution from space: The major urban areas of the Eastern Mediterranean basin, to be presented at the International Conference on Space Technology, Thessaloniki, August 2009
20. Myriokefalitakis, S., Vrekoussis, M., Tsigaridis, K., Wittrock, F., Richter, A., Brühl, C., Volkamer, R., Burrows, J.P., Kanakidou, M.: The influence of natural and anthropogenic secondary sources on the glyoxal global distribution: What do we learn comparing model results with satellite observations? to be presented at the International Conference on Space Technology, Thessaloniki, August 2009
21. Dermitzaki, E., Vrekoussis, M., Myriokefalitakis, S., Ladstätter-Weißmayer, A., Kanakidou, M., Mihalopoulos, N.: Spatial and temporal variability of O₃, CO, NO₂, HCHO inferred from satellite, ground based observations and modeling above South East Europe: Role of pollution sources, IAMAS, MOCA 2009 Conference (poster).

CONFERENCE PROCEEDINGS AND REPORTS

1. Lelieveld, J., Myriokefalitakis, S., Karunanandan, R.: Atmospheric Processes: Radiation and Climate, Aerosols, Heterogeneous and Climate, Notes from the 1st French-German summer school, September 19th – October 1st 2004, Ile d'Oleron, France, editor Geert Mortgat, International Max Planck Research School for Atmospheric Physics and Chemistry, 2004
2. Myriokefalitakis, S., Tsigaridis, K. and Kanakidou, M.: On the Importance of Isoprene as a Secondary Organic Aerosol Precursor, Contribution to the ACCENT Workshop on Volatile Organic Compounds: Group 3, in the ACCENT- report on "Volatile Organic Compounds in the Polluted Atmosphere", The third Barnsdale Expert Meeting, 2006, editors Paul Monks, John Burrows, Tony Cox, David Fowler, Claire Granier, Ivar Isaksen, Colin O'Dowd and Peter Borrell, 2006

3. Vrekoussis, M, Ladstätter-Weissenmayer, A., Wittrock, F., Richter, A., Myriokefalitakis, S., Kanakidou, M., Burrows J.: Synergistic use of satellite retrievals, ground based measurements and modeling studies highlights Volatile Organic Compounds fate in the troposphere, Contribution to the ACCENT Workshop on Volatile Organic Compounds: Group 3, in the ACCENT- report on “Volatile Organic Compounds in the Polluted Atmosphere”, The third Barnsdale Expert Meeting, 2006, editors Paul Monks, John Burrows, Tony Cox, David Fowler, Claire Granier, Ivar Isaksen, Colin O'Dowd and Peter Borrell., 2006.
4. Kanakidou, M., Sfakianaki, M., Myriokefalitakis, S., Dermitzaki, E., Tsigaridis, K., Vrekoussis, M., Burrows, J.P., Ladstaetter-Weissenmayer, A., Richter, A., von Hoyningen-Huene, W.: Synergistic use of Satellite Data, Ground Based Observations, Back Trajectory Analysis and Global CTM Results for Studies of Tropospheric Trace Gases and Aerosols over the Mediterranean, in Measuring Tropospheric Trace Constituents from Space, ACCENT-TROPOSAT-2 in 2005-2006, Report 1.2007, (editors) J. Burrows, P. Borrell, printed by Keele Univ., Staffordshire, UK, 238-241, 2007
5. Kanakidou, M., Mihalopoulos, N., Kalivitis, N., Tsigaridis, K., Kouvarakis, G., Koulouri, E., Gerasopoulos, E., Vrekoussis, M., Myriokefalitakis, S.: Natural contributions to particulate matter levels over Europe – The experience from Greece. In the proceeding of the 10th Biennial Conference on Environmental Science and Technology (CEST 2007), Kos, Greece, 5-7 September 2007.
6. Vrekoussis, M., Wittrock, F., Richter, A., Burrows, J.P., Myriokefalitakis, S., Kanakidou, M, Tsigaridis, K.: Global Signal as observed from Space: Is the anthropogenic contribution important? Contribution to the ACCENT CCAQ: Group 1: Investigating changes in photo-oxidants, precursors and feedback mechanisms, with changing temperature and land use, 4rth Barnsdale expert meeting, Oct-Nov. 2007
7. Kanakidou, M., Dermitzaki, E., Myriokefalitakis, S., Sfakianaki, M., Tsigaridis, K., Burrows, J., Ladstätter-Weissenmayer, A., Richter, A., von Hoyningen-Huene, W., and Vrekoussis, M.: Synergistic Use of Satellite Data, Ground Based Observations, Back Trajectory Analysis and Global CTM Results for Studies of Tropospheric Trace Gases and Aerosols with focus on the Mediterranean, A contribution to ACCENT-TROPOSAT-2, Task group 2, Final report, 2008

Περίληψη

Η παρούσα διατριβή αποσκοπεί στην αποτίμηση του ρόλου των αερολυμάτων στο ενεργειακό ισοζύγιο και τη χημική σύσταση της ατμόσφαιρας με τη χρήση δορυφορικών δεδομένων και τρισδιάστατων ατμοσφαιρικών μοντέλων χημείας - μεταφοράς και ενεργειακού ισοζυγίου. Μελετήθηκε η παγκόσμια κατανομή των αερολυμάτων, τα οποία προσφέρουν τις κατάλληλες επιφάνειες για την πραγματοποίηση ετερογενών διεργασιών. Έμφαση δόθηκε στην οργανική συνιστώσα που αποτελεί σημαντικό μέρος των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων.

Έχοντας ως στόχο την αναλυτική περιγραφή της χωρικής και χρονικής κατανομής της αέριας και της σωματιδιακής φάσης στην ατμόσφαιρα χρησιμοποιήθηκε και επεκτάθηκε στα πλαίσια της παρούσας διατριβής το τρισδιάστατο μοντέλο χημείας και μεταφοράς παγκόσμιας κλίμακας TM4-ECPL. Έμφαση δόθηκε στην παγκόσμια κατανομή της γλυοξάλης (CHOCHO) με στόχο την λεπτομερέστερη μελέτη της χημικής παραγωγής. Με βάση το βελτιωμένο αναλυτικό χημικό κώδικα και τα κατάλληλα υποπρογράμματα που αναπτύχθηκαν και συζεύχθηκαν με το μοντέλο αέριας φάσης στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, το TM4 έχει τη δυνατότητα πλέον να προσομοιώνει τα αερολύματα τόσο ανόργανης σύστασης (θειικά (SO_4^-), αμμωνιακά (NH_4^+) και νιτρικά (NO_3^-)) όσο και οργανικής (άμεσες εκπομπές POA από τους ωκεανούς, χημική παραγωγή λόγω οξείδωσης βιογενών και ανθρωπογενών οργανικών πτητικών ενώσεων (VOC)).

Η CHOCHO είναι ένωση που μπορεί να παρέχει πληροφορίες για την οξείδωση των VOC και την παραγωγή δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων (SOA) στην ατμόσφαιρα. Η χημική παραγωγή της CHOCHO υπολογίστηκε στα 56 Tg yr^{-1} , με 70% να προέρχεται από βιογενείς υδρογονάνθρακες, 17% από την οξείδωση του ακετυλενίου, 11% από την οξείδωση αρωματικών υδρογονανθράκων και 2% από την οξείδωση του αιθενίου και του προπενίου. Η CHOCHO απομακρύνεται από την ατμόσφαιρα κυρίως μέσω φωτοδιάσπασης (63%) και μέσω οξείδωσης από ρίζες υδροξυλίου (OH) αλλά και λόγω υγρής (8%) και ξηρής (6%) απομάκρυνσης. Η μέση ετήσια συγκέντρωση της CHOCHO υπολογίζεται στα 0.02 Tg και ο χρόνος ζωής στις 3h. Τα αποτελέσματα του μοντέλου συγκρίθηκαν με τις μετρήσεις του δορυφορικού αισθητήρα SCIAMACHY υποδεικνύοντας ότι το μοντέλο υποεκτιμά τις

συγκεντρώσεις CHOCHO ($\sim 20 \text{ Tg yr}^{-1}$) κυρίως πάνω από τις τροπικές ωκεάνιες περιοχές.

Στην παρούσα εργασία έγινε επίσης προσπάθεια υπολογισμού της χημικής παραγωγή των SOA μέσω της χημείας συννέφων. Η γλυοξάλη, η γλυκολαλδεύδη και η μεθυλογλυοξάλη κατανέμονται στην υγρή φάση των συννέφων μέσω του νόμου του Henry και οξειδώνονται παράγοντας οξαλικό οξύ. Το παραγόμενο οξαλικό οξύ μετά την εξάτμιση των συννέφων παραμένει στη σωματιδιακή φάση αυξάνοντας την ποσότητα της μάζας των SOA στην ατμόσφαιρα. Το μοντέλο υπολογίζει την παραγωγή SOA μέσω της χημείας συννέφων στα 32 Tg yr^{-1} , το μέσο ετήσιο παγκόσμιο ατμοσφαιρικό φορτίο στα 0.5 Tg και το μέσο χρόνο ζωής στις 5 ημέρες.

Μελετήθηκαν επίσης οι συγκεντρώσεις των οργανικών αερολυμάτων (OA) της περιοχής συσσώρευσης θαλάσσιας προέλευσης. Οι μέσες ετήσιες εκπομπές πρωτογενών OA από την επιφάνεια της θάλασσας υπολογίζονται από το μοντέλο στα $7 - 8 \text{ Tg yr}^{-1}$. Η παραγωγή SOA προέρχεται από την οξείδωση των θαλασσίων VOC όπως το διμεθυλοσουλφίδιο (DMS), το ισοπρένιο, τα μονοτερπένια και των μεγάλης αβεβαιότητας βιογενών θαλασσίων αλάτων των αμινών. Σύμφωνα με τους υπολογισμούς του μοντέλου, τα SOA θαλάσσιας προέλευσης υπολογίζονται στα 5.4 Tg yr^{-1} , όπου το 75% προέρχεται από την οξείδωση του DMS και το 24% από την οξείδωση των αμινών θαλάσσιας προέλευσης. Τα SOA που παράγονται από την οξείδωση του ισοπρενίου και των μονοτερπενίων θαλάσσιας προέλευσης υπολογίζονται σε 0.1 Tg yr^{-1} .

Τέλος, πραγματοποιήθηκε μελέτη των επιπτώσεων των ετερογενών αντιδράσεων που πραγματοποιούνται στις επιφάνειες των σωματιδίων καθώς και στη διαταραχή του ενεργειακού ισοζυγίου. Όταν το μοντέλο λαμβάνει υπόψη του την επίδραση των ετερογενών αντιδράσεων στις επιφάνειες των αερολυμάτων παρατηρείται μείωση στις μέσες συγκεντρώσεις του O_3 κατά 4.3% ενώ σε έντονα αστικοποιημένες περιοχές η μείωση φθάνει τοπικά μέχρι το 10%. Αντίστοιχα, υπολογίζεται μείωση στις μέσες συγκεντρώσεις των SO_4^- της τάξης του 4.5%. Αντιθέτως, το μοντέλο υπολογίζει αύξηση της συνεισφοράς για τα NO_3^- , τα αμμωνιακά NH_4^+ καθώς και τα SOA κατά 13%, 0.6% και 1% αντίστοιχα. Η ίδια τάση υπολογίζεται και κατά τη μελέτη της επίπτωσης των ετερογενών αντιδράσεων στην ενεργειακή διαταραχή της ατμόσφαιρας.

Λέξεις κλειδιά: τρισδιάστατο μοντέλο χημείας και μεταφοράς παγκόσμιας κλίμακας, TM4, ετερογενείς αντιδράσεις, ατμοσφαιρικά αερολύματα, γλυοξάλη, οξαλικό οξύ

Abstract

The present work aims to the study of the impact of heterogeneous reactions on tropospheric ozone, fate of aerosols and energy balance of the atmosphere by using global 3-d simulations and ground and satellite based observations. The study examines the global distribution of atmospheric particles, focusing on the organic part, which can offer the appropriate surfaces for heterogeneous reactions.

The 3-dimensional chemistry/transport model TM4-ECPL was used and further developed, in order to take into account a detailed chemical mechanism. Focusing on the detailed study of the secondary organic aerosol (SOA) formation, glyoxal (CHOCHO) is an indicator molecule of the oxidation of numerous volatile organic compounds (VOC) in the atmosphere. According to the improvements of the chemical mechanism but also the coupling of other aerosol modules, TM4-ECPL is able to calculate the formation of inorganic and organic fraction of atmospheric aerosol.

CHOCHO is a molecule which can provide information on the oxidation of numerous VOC but also on the production of SOA in the atmosphere. The chemical production of CHOCHO is calculated equal to about 56 Tg yr⁻¹ with 70% being produced from biogenic hydrocarbons oxidation, 17% from acetylene, 11% from aromatic chemistry and 2% from ethene and propene. CHOCHO is destroyed in the troposphere primarily by reaction with hydroxyl (OH) radicals (23%) and by photolysis (63%), but it is also removed from the atmosphere through wet (8%) and dry deposition (6%). The global annual mean CHOCHO burden and lifetime in the model domain are estimated to be 0.02 Tg (equal to the global burden seen by SCIAMACHY over land for the year 2005) and about 3 h, respectively. The model results are compared with satellite observations of CHOCHO columns. When accounting only for the secondary sources of CHOCHO in the model, the model underestimates CHOCHO columns observed by satellites. This is attributed to an overestimate of CHOCHO sinks or a missing global source of about 20 Tg yr⁻¹.

The present study also evaluated the chemical production of SOA via cloud chemistry. Glyoxal, glycolaldehyde and methylglyoxal are dissolved in the clouds' liquid phase producing oxalate. After cloud evaporation, the oxalate remains in the

particulate phase increasing the atmospheric OA burden. The model calculates the chemical production of oxalates through cloud processing equal to 32 Tg yr⁻¹ with the global annual mean oxalate burden and lifetime in the model domain estimated to be 0.5 Tg and about 5 days, respectively.

The global OA budget in the marine environment was also evaluated considering a recently proposed parameterization of the primary organic aerosol (POA) associated with the sea-salt aerosol and SOA formation from the oxidation of marine volatile organic compounds like dimethylsulfide (DMS), isoprene, monoterpenes and tentatively by biogenic marine amine sulphate salts. Mean annual emissions of OA from the surface of sea are calculated to be in the range of 7 - 8 Tg yr⁻¹. According to our calculations, the marine SOA production are evaluated at about 5.4 Tg SOA yr⁻¹ that originate by ~75% from the DMS oxidation to methanesulfonate (MS⁻), and by about 24% from the potentially formed dialkyl amine salts. Marine isoprene and monoterpenes oxidation produce altogether less than 0.1 Tg SOA yr⁻¹.

The impact of heterogeneous reactions on the atmospheric composition (gas and particulate phase) as well as on the radiative forcing was also investigated. When, TM4-ECPL model takes into account the effect of heterogeneous reactions on aerosol surfaces, a reduction of global annual O₃ budget at 4.3% is calculated. At high populated regions the reduction reaches locally up to the 10%. Respectively, it is calculated a reduction in global annual SO₄⁻ burden, reaching up to 4.5%. On the contrary, the model calculates increase of global annual burden for NO₃⁻, NH₄⁺ and SOA aerosol components up to 13%, 0.6% and 1% respectively. These changes also reflect when focusing on the energy balance.

Keywords: 3D chemical - transport model, TM4, heterogeneous reactions, aerosols, glyoxal, oxalic acid

Περιεχόμενα

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1 Το τροποσφαιρικό Όζον	3
1.2 Οι πτητικές οργανικές ενώσεις.....	4
1.3 Τα ατμοσφαιρικά αερολύματα	7
1.4 Οι ετερογενείς αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα	14
1.5 Σκοπός της μελέτης	15
2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ	19
2.1. Δομή του μοντέλου TM4.....	21
2.1.1 Έναρξη προσομοίωσης.....	22
2.1.2 Ανάγνωση Μετεωρολογικών Δεδομένων	22
2.1.3 Εκπομπές.....	23
2.1.4 Μέσες κινήσεις αερίων μαζών – Advection	24
2.1.5 Χημεία και επίλυσή της.....	24
2.1.6 Εναπόθεση	27
2.1.7 Γρήγορες κατακόρυφες μετακινήσεις αερίων μαζών – Convection.....	28
2.1.8 Αποθήκευση Αποτελεσμάτων.....	29
2.2 Μετατροπή του αρχικού μοντέλου TM4.....	29
2.2.1 Εκπομπές αέριας φάσης	31
2.2.2 Πρωτογενή οργανικά σωματίδια και μαύρος άνθρακας.....	31
2.2.3 Εκπομπές χερσαίων πρωτογενών οργανικών σωματιδίων και μαύρου άνθρακα	32
2.2.4 Εκπομπές θαλάσσιων πρωτογενών οργανικών σωματιδίων της περιοχής συσσώρευσης	32
2.2.5 Εκπομπές θαλάσσιων υδρογονανθράκων.....	35
2.2.6 Εκπομπές θαλάσσιου άλατος και ορυκτής σκόνης.....	37
2.3 Η Χημεία της Τροπόσφαιρας	38
2.4 Χημεία Υδατικής Φάσης	47
2.4.1 Διαλυτότητα αερίων ενώσεων στα σύννεφα	48
2.4.2 Παραμετροποίηση της μεταφοράς μεταξύ αέριας και υγρής φάσης.....	49
2.4.3 Αντιδράσεις στην υγρή φάση	52
2.4.4 Περιγραφή του χημικού σχήματος της υγρής φάσης	53
2.4.5 Περιγραφή της ανόργανης χημείας στην υγρή φάση	54
2.4.6 Περιγραφή της οργανικής χημείας στην υγρή φάση.....	55
2.5 Ετερογενείς αντιδράσεις στην επιφάνεια των αερολυμάτων	57
2.6 Χημική γήρανση των οργανικών αερολυμάτων.....	59
2.6.1 Οξείδωση των πρωτογενών οργανικών αερολυμάτων	59

2.6.2 Δευτερογενής οξείδωση των SOA.....	61
2.7 Υπολογισμός του οπτικού πάχους της ατμόσφαιρας.....	63
2.8 Υπολογισμός της διαταραχής του ενεργειακού ισοζυγίου της ατμόσφαιρας λόγω άμεσης επίδρασης των σωματιδίων.....	66
2.9 Περιγραφή των προσομοιώσεων.....	67
2.10 Σύνοψη.....	68
3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΩΝ.....	71
3.1 Οξειδωτικοί παράγοντες της τροπόσφαιρας και NO _y	72
3.1.1 Όζον.....	72
3.1.2 Ρίζες υδροξυλίου.....	75
3.1.3 Νιτρικές ρίζες.....	77
3.1.4 Οξείδια του αζώτου.....	79
3.1.5 Νιτρικό οξύ.....	81
3.1.6 Πεντοξείδιο του διαζώτου.....	82
3.2 Ισοζύγιο της CHOCHO στην αέρια φάση.....	83
3.2.1 Σύγκριση αποτελεσμάτων CHOCHO με δορυφορικές μετρήσεις.....	86
3.3 Αποτελέσματα προσομοιώσεων για τη σωματιδιακή φάση.....	94
3.3.1 Θεϊκά αερολύματα.....	95
3.3.2 Αμμωνιακά αερολύματα.....	97
3.3.3 Νιτρικά αερολύματα.....	98
3.3.4 Συγκεντρώσεις χερσαίων πρωτογενών οργανικών αερολυμάτων.....	100
3.3.5 Συγκεντρώσεις χερσαίων δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων.....	101
3.3.6 Συγκεντρώσεις θαλάσσιων οργανικών αερολυμάτων.....	105
3.4 Συγκεντρώσεις των SOA λόγω δευτερογενούς οξείδωσης.....	115
3.5 Ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις των οξαλικών.....	116
3.5.1 Σύγκριση οξαλικών με μετρήσεις πεδίου.....	118
3.5.2 Ισοζύγιο Οξαλικών στην ατμόσφαιρα.....	122
3.6 Συγκρίσεις των οργανικών αερολυμάτων με μετρήσεις πεδίου.....	123
3.7 Σύνοψη.....	128
4 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΕΤΕΡΟΓΕΝΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ.....	133
4.1 Επίδραση των ετερογενών αντιδράσεων στην τροπόσφαιρα.....	134
4.1.1 Επίδραση των ετερογενών αντιδράσεων στο N ₂ O ₅	137
4.1.2 Επίδραση των ετερογενών αντιδράσεων στα NO _x	139
4.1.3 Επίδραση των ετερογενών αντιδράσεων στο τροποσφαιρικό O ₃	140
4.1.4 Επίδραση των ετερογενών αντιδράσεων στις ρίζες OH.....	143

4.1.5 Επίδραση των ετερογενών αντιδράσεων στο HNO_3	145
4.1.6 Επίδραση των ετερογενών αντιδράσεων στα NO_3^-	147
4.1.7 Επίδραση των ετερογενών αντιδράσεων στα $\text{SO}_4^{=}$	149
4.1.8 Επίδραση των ετερογενών αντιδράσεων στα NH_4^+	150
4.1.9 Επίδραση των ετερογενών αντιδράσεων στα OA	152
4.1.10 Επίδραση των ετερογενών αντιδράσεων στο σωματιδιακό νερό.....	154
4.2 Επίδραση των ετερογενών αντιδράσεων στο ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας.....	157
4.2.1 Το οπτικό πάχος.....	157
4.2.2 Διαταραχή του ενεργειακού ισοζυγίου.....	160
4.3 Σύνοψη.....	163
5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ.....	165
6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	169
7 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	183
7.1 Χημεία αέριας φάσης.....	183
7.2 Συγκρίσεις O_3 με μετρήσεις πεδίου.....	197
7.3 Συγκρίσεις CO με μετρήσεις πεδίου.....	201

Περιεχόμενα Εικόνων και Πινάκων

Πίνακας 1.1: Ποσοστιαία σύσταση ξηρού αέρα στην επιφάνεια απομακρυσμένης περιοχής (Graedel and Crutzen, 1993)	2
Εικόνα 1.1: Η τάση ατμών του νερού συναρτήσει της θερμοκρασίας (Ravishankara, 1997) ...	3
Εικόνα 1.2 Μέσες ετήσιες παρατηρήσεις (a) CHOCHO και (b) HCHO από το δορυφορικό αισθητήρα SCIAMACHY (Wittrock et al., 2006)	6
Εικόνα 1.3: Μέση απόσταση μεταφοράς αέριων ενώσεων και ελευθέρων ριζών στην ατμόσφαιρα, ως συνάρτηση του χρόνου ζωής τους για μέση ταχύτητα ανέμου 5 m sec^{-1} . (Graedel and Crutzen, 1993)	8
Εικόνα 1.4: α) Άμεση επίδραση των αερολυμάτων στο κλίμα: β) Έμμεση επίδραση των αερολυμάτων στο κλίμα (Kanakidou et al., 2005)	10
Εικόνα 1.5: Εκτιμήσεις παγκόσμιων μέσων ενεργειακών μεταβολών κατά την διάρκεια των τελευταίων 250 χρόνων (IPCC, 2007)	11
Εικόνα 1.6: Οι μέσες συγκεντρώσεις μάζας (A) και σχετικές συνεισφορές (B) εννέα χημικών συστατικών στα κλάσματα $\text{PM}_{2.5}$ και $\text{PM}_{2.5-10}$ σε έξι ευρωπαϊκές πόλεις (Sillanpää et al., 2006).....	11
Εικόνα 1.7: Σχηματική απεικόνιση της κατανομής των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων, ανάλογα με τις πηγές τους (Seinfeld and Pandis, 1998).....	13
Εικόνα 1.8 Διαχωρισμός μεταξύ ετερογενών και πολυφασικών αντιδράσεων (Ravishankara, 1997).....	15
Εικόνα 1.9: Μέσες συγκεντρώσεις αερολυμάτων οργανικού άνθρακα (OC) από το πείραμα ACE-Asia. Οι πειραματικές παρατηρήσεις φαίνονται με μαύρη γραμμή, ενώ με κόκκινη γραμμή φαίνονται οι τιμές που προσομοιώνονται από το μοντέλο GEOS-Chem. Ο αριθμός των πειραματικών παρατηρήσεων καταγράφεται στον δεξιό άξονα (Heald et al., 2005)	17
Εικόνα 2.1: Διαχωρισμός της ατμόσφαιρας σε κουτιά στα Tracer Models (TM)	20
Εικόνα 2.2: Παράδειγμα απεικόνισης του κατακόρυφου διαχωρισμού της ατμόσφαιρας σε 19 υβριδικά επίπεδα ανάλογα την ορεογραφία στα TM	21
Πίνακας 2.1: Ύψος κουτιών του TM4 στον Ισημερινό (0 N, 0 W). Το πρώτο κουτί είναι το κουτί επιφάνειας ενώ το 31 ^ο κουτί αντιστοιχεί στο υψηλότερο κουτί του μοντέλου με σταθερή τιμή στα 65 Km	21
Εικόνα 2.3: Απομάκρυνση σωματιδίων λόγω σάρωσης τόσο μέσα στο σύννεφο (in-cloud scavenging) όσο και κάτω από αυτό (below-cloud scavenging).....	27
Εικόνα 2.4: Σειρά αντιστάσεων για την προσομοίωση της ξηρής εναπόθεσης στην ατμόσφαιρα όπου (r_a) η αεροδυναμική αντίσταση, (r_b) η αντίσταση που βρίσκει η ένωση στο λεπτό στρώμα που διαχωρίζει την ατμόσφαιρα από την επιφάνεια εναπόθεσης και (r_c) οι αντιστάσεις λόγω επιφάνειας	28

Εικόνα 2.5: α) Μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις Chl-a σε mg m^{-3} από τα δεδομένα του δορυφορικού αισθητήρα MODIS για το έτος 2006 β) Μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις Chl-a σε mg m^{-3} από τα δεδομένα του δορυφορικού οργάνου SeaWiFS για το έτος 2006 γ) Ποσοστιαίες διαφορές των συγκεντρώσεων Chl-a των δεδομένων των δορυφορικών αισθητήρων MODIS και SeaWiFS δ) Υπολογιζόμενη ποσοστιαία περιεκτικότητα σε οργανική μάζα του θαλάσσιου άλατος της περιοχής της τάξης συσσώρευσης, βάσει των δεδομένων Chl-a του δορυφορικού αισθητήρα MODIS για το έτος 2006.....	34
Εικόνα 2.6: α) Συγκέντρωση του DMS μέσα στη θάλασσα σε nmol lt^{-1} β) Συγκεντρώσεις θαλάσσιων υδρογονανθράκων gr grid^{-1} για τους μήνες Ιανουάριο (δεξιά) και Ιούλιο (αριστερά).....	36
Πίνακας 2.2: Τιμές της απόδοσης κατά μάζα (α_i), του συντελεστή κατανομής (K_i) και της ενθαλπίας εξάτμισης (ΔH) που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή SOA. Οι όροι ‘N’ και ‘H’ υποδηλώνουν την παραγωγή των σωματιδίων σε περιβάλλον πλούσιο και φτωχό σε NO_x αντίστοιχα.....	43
Εικόνα 2.7: Επιφανειακή συγκέντρωση του υγρού νερού των συννέφων (αριστερά) και μέση συγκέντρωση ως προς το γεωγραφικό μήκος (δεξιά) σε gm^{-3} για τους μήνες Ιανουάριο (επάνω) και Ιούλιο (κάτω).....	48
Πίνακας 2.3: Το χημικό σχήμα και οι σταθερές ταχύτητας των αντιδράσεων υγρής φάσης που χρησιμοποιείται στο TM4.....	56
Πίνακα 2.4: Σταθερές του νόμου του Henry (H_K) και σταθερές μεταφοράς μάζας (α) επιλεγμένων ενώσεων που λαμβάνει υπόψη του το TM4.....	57
Πίνακας 2.5: Σταθερές προσρόφησης (γ) για τις ετερογενείς αντιδράσεις που λαμβάνονται υπόψη στο TM4.....	58
Εικόνα 2.8: Μηχανισμός παραγωγής SOA (α) απλή κατανομή μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης, (β) κατανομή μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης ακολουθούμενη από μη αντιστρεπτή αντίδραση προς παραγωγή μη πτητικών προϊόντων (B_p), (γ) ανταγωνιστικές διαδικασίες μεταξύ κατανομής αέριας και σωματιδιακής φάσης και μη αντιστρεπτής καταστροφής των προϊόντων υψηλής πτητικότητας της αέριας φάσης, (δ) συνολικές αντιδράσεις κατανομής μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης ακολουθούμενη από μη αντιστρεπτή αντίδραση προς παραγωγή μη πτητικών προϊόντων (B_p) και ανταγωνιστικές διαδικασίες μεταξύ κατανομής αέριας και σωματιδιακής φάσης και μη αντιστρεπτής καταστροφής των προϊόντων υψηλής πτητικότητας της αέριας φάσης (Kroll et al., 2007).....	62
Εικόνα 2.9: Μεταβολή του ειδικού συντελεστή απόσβεσης των ξηρών θεικών σωματιδίων συναρτήσει του μήκους κύματος (Kiehl and Briegleb, 1993).....	65
Εικόνα 2.10: Μεταβολή του ειδικού συντελεστή απόσβεσης των θεικών σωματιδίων με τη σχετική υγρασία (Veefkind, 1999).....	66
Πίνακα 2.6 Περιγραφή των προσομοιώσεων ευαισθησίας που πραγματοποιήθηκαν.....	68
Εικόνα 3.1: Επιφανειακή συγκέντρωση όζοντος (αριστερά) και μέση ως προς το γεωγραφικό μήκος (δεξιά) συγκέντρωση σε ppbv , που υπολογίζει το TM4 για τους μήνες Ιανουάριο (επάνω) και Ιούλιο (κάτω).....	73

Εικόνα 3.2: Επιφανειακή συγκέντρωση ριζών OH (αριστερά) και μέση ως προς το γεωγραφικό μήκος (δεξιά) συγκέντρωση σε 10^6 ρίζες cm^{-3} , όπως υπολογίζονται από το TM4 για τους μήνες Ιανουάριο (επάνω) και Ιούλιο (κάτω).....	75
Εικόνα 3.3: Επιφανειακή συγκέντρωση ριζών NO ₃ (αριστερά) και μέση συγκέντρωση ως προς το γεωγραφικό μήκος (δεξιά) σε ppt _v που υπολογίζει το TM4 για τους μήνες Ιανουάριο (επάνω) και Ιούλιο (κάτω).....	77
Εικόνα 3.4: Επιφανειακή συγκέντρωση των οξειδίων του αζώτου (αριστερά) και μέση συγκέντρωση ως προς το γεωγραφικό μήκος (δεξιά) σε ppt _v που υπολογίζει το TM4, χωρίς τη συμμετοχή ετερογενών αντιδράσεις για τους μήνες Ιανουάριο (επάνω) και Ιούλιο (κάτω)	79
Εικόνα 3.5: Επιφανειακή συγκέντρωση νιτρικού οξέος (αριστερά) και μέση συγκέντρωση ως προς το γεωγραφικό μήκος (δεξιά) σε ppt _v που υπολογίζει το TM4, χωρίς τη συμμετοχή ετερογενών αντιδράσεις για τους μήνες Ιανουάριο (επάνω) και Ιούλιο (κάτω)	81
Εικόνα 3.6: Επιφανειακή συγκέντρωση πεντοξειδίου του αζώτου (αριστερά) και μέση συγκέντρωση ως προς το γεωγραφικό μήκος (δεξιά) σε ppt _v που υπολογίζει το TM4, χωρίς τη συμμετοχή ετερογενών αντιδράσεων, για τους μήνες Ιανουάριο (επάνω) και Ιούλιο (κάτω) .	82
Εικόνα 3.7: Επιφανειακή συγκέντρωση CHOCHO (αριστερά) και μέση συγκέντρωση ως προς το γεωγραφικό μήκος (δεξιά) σε ppt _v που υπολογίζει το TM4 για την προσομοίωση S3, για τους μήνες Ιανουάριο (επάνω) και Ιούλιο (κάτω).....	83
Πίνακας 3.1: Αποτελέσματα CHOCHO στις δύο αναλύσεις του μοντέλου σε σύγκριση με επίγειες μετρήσεις.....	85
Εικόνα 3.8: Μέσες ετήσιες κολώνες CHOCHO (molecules cm^{-2}) (Myriokefalitakis et al., 2008).....	88
α) Υπολογιζόμενο από το TM4, λαμβάνοντας υπόψη όλες τις πηγές CHOCHO (S3-H).....	88
β) Μετρούμενες από το δορυφορικό όργανο SCIAMACHY	88
γ) Σύγκριση των μέσων ετήσιων κολώνων CHOCHO από το TM4 και των μετρήσεων του SCIAMACHY (molecules cm^{-2}). Τα σημεία δείχνουν τις μέσες υπολογιζόμενες τιμές για το έτος 2005 ανά $0.25 \cdot 10^{14}$ molecules cm^{-2} των μετρήσεων του οργάνου SCIAMACHY και την αβεβαιότητα. Οι σκούροι μπλε και οι γαλάζιοι κύκλοι είναι τα ομαδοποιημένα δεδομένα όταν λαμβάνονται υπόψη τα δεδομένα σε στεριά και θάλασσα για τις προσομοιώσεις S3-H και S3. Η κόκκινη γραμμή και τα μαύρα τετράγωνα αντιστοιχούν στα ομαδοποιημένα δεδομένα όταν δεν λαμβάνονται υπόψη οι τιμές πάνω από θάλασσα.	88
δ) Σύγκριση των μέσων ετήσιων τιμών κολώνων CHOCHO που υπολογίζει το μοντέλο TM4 και των μετρούμενων κολώνων του αισθητήρα SCIAMACHY (σε molecules cm^{-2}) σε ομαδοποιημένα δεδομένα που αντιστοιχούν σε κουτιά πάνω από στεριά: τα κόκκινα τρίγωνα αντιστοιχούν στην προσομοίωση S4, τα γκρι τετράγωνα στην προσομοίωση S3 και οι μαύροι κύκλοι στην προσομοίωση S2.	89
ε) Σύγκριση των μέσων ετήσιων κολώνων CHOCHO που υπολογίζει το μοντέλο TM4 και των μετρούμενων κολώνων του αισθητήρα SCIAMACHY (σε molecules cm^{-2}) πάνω από οχτώ περιοχές του πλανήτη: Κεντρική Ευρώπη (42 N ως 54 N; 6 E ως 24 E), ΒΑ ΗΠΑ (30 N ως 42 N; 96W ως 78 W), Κεντρική Ν Αμερική (Αμαζόνιος) (18S ως 6S; 66W ως 48 W), Κεντρική Β. Αφρική (2S ως 10N; 12E ως 30 E); Κεντρική Ν. Αφρική (18S ως 6 S, 12E ως	

30E), Ινδία (18N ως 30N; 72E ως 90E), Κίνα (26N ως 38N; 102E ως 120 E) και Αυστραλία (26S ως 14S; 120E ως 138E).	89
Εικόνα 3.9: Μέσες ετήσιες ατμοσφαιρικές κολώνες CHOCHO (molecules cm ⁻²)	90
α) Προσομοίωση από το TM4-ECPL λαμβάνοντας υπόψη όλες τις δευτερογενείς πηγές (S3)	90
β) Προσομοίωση από το TM4, λαμβάνοντας υπόψη μόνο τις δευτερογενείς πηγές από φωτοξείδωση βιογενών VOC.....	90
γ) Μετρήσεις από το δορυφορικό όργανο SCIAMACHY	90
δ) Προσομοίωση από το TM4, λαμβάνοντας υπόψη μόνο τις δευτερογενείς πηγές από φωτοξείδωση ανθρωπογενών VOC	91
ε) Προσομοίωση από το TM4, λαμβάνοντας υπόψη μόνο τις δευτερογενείς πηγές από φωτοξείδωση VOC από καύση βιομάζας	91
ζ) Προσομοίωση από το TM4, λαμβάνοντας υπόψη μόνο πρωτογενείς πηγές από καύσεις βιομάζας και άλλες πηγές καύσεων	91
Εικόνα 3.10: Μέσες ατμοσφαιρικές κολώνες CHOCHO (σε 10 ¹⁵ molecules cm ⁻²) από τις παρατηρήσεις του δορυφορικού οργάνου SCIAMACHY (α, β) και όπως υπολογίστηκαν από το TM4 όταν λαμβάνονται υπόψη όλες (γ, δ) οι πηγές VOC (ε, ζ) μόνο οι βιογενείς πηγές VOC (η, θ) μόνο ανθρωπογενείς πηγές VOC (ι, κ) μόνο πηγές VOC από καύση βιομάζας (λ, μ) από πηγές VOC λόγω καύσεων βιομάζας και άλλες πρωτογενείς πηγές. Αριστερά: χειμώνας βόρειου ημισφαιρίου, Δεξιά: καλοκαίρι βόρειου ημισφαιρίου.....	93
Εικόνα 3.11: Λόγος ατμοσφαιρικών κολώνων για το καλοκαίρι του βόρειου ημισφαιρίου προς το χειμώνα του βόρειου ημισφαιρίου α) ρίζες OH β) CHOCHO, όπως υπολογίστηκαν από το TM4 για την προσομοίωση S3-H.....	94
Εικόνα 3.12: Επιφανειακή συγκέντρωση SO ₄ ⁼ (αριστερά) και μέση συγκέντρωση ως προς το γεωγραφικό μήκος (δεξιά) σε μg m ⁻³ που υπολογίζει το TM4 για τους μήνες Ιανουάριο (επάνω) και Ιούλιο (κάτω)	95
Εικόνα 3.13: Επιφανειακή συγκέντρωση SO ₄ ⁼ (αριστερά) και μέση συγκέντρωση ως προς το γεωγραφικό μήκος (δεξιά) σε μg m ⁻³ που υπολογίζει το TM4 για τους μήνες Ιανουάριο (επάνω) και Ιούλιο (κάτω)	97
Εικόνα 3.14: Επιφανειακή συγκέντρωση NO ₃ ⁻ (αριστερά) και μέση συγκέντρωση ως προς το γεωγραφικό μήκος (δεξιά) σε μg m ⁻³ που υπολογίζει το TM4, χωρίς τη συμμετοχή ετερογενών αντιδράσεις για τους μήνες Ιανουάριο (επάνω) και Ιούλιο (κάτω).....	98
Εικόνα 3.15 Επιφανειακή συγκέντρωση των POA (αριστερά) και μέση συγκέντρωση ως προς το γεωγραφικό μήκος (δεξιά) σε μg m ⁻³ που υπολογίζει το TM4 για τους μήνες Ιανουάριο (επάνω) και Ιούλιο (κάτω)	100
Εικόνα 3.16 Επιφανειακή συγκέντρωση των SOA από χερσαίες βιογενείς πηγές (αριστερά) και μέση συγκέντρωση ως προς το γεωγραφικό μήκος (δεξιά) σε μg m ⁻³ που υπολογίζει το TM4 για τους μήνες Ιανουάριο (επάνω) και Ιούλιο (κάτω)	101

Εικόνα 3.17 Επιφανειακή συγκέντρωση των SOA από ανθρωπογενείς πηγές (αριστερά) και μέση συγκέντρωση ως προς το γεωγραφικό μήκος (δεξιά) σε $\mu\text{g m}^{-3}$ που υπολογίζει το TM4 για τους μήνες Ιανουάριο (επάνω) και Ιούλιο (κάτω).....	103
Εικόνα 3.18 α) Υπολογιζόμενη ποσοστιαία περιεκτικότητα σε οργανική μάζα του θαλάσσιου άλατος της περιοχής της τάξης συσσώρευσης, βάσει των δεδομένων Chl-a του δορυφορικού οργάνου MODIS για το έτος 2006 β) Μέσες ετήσιες επιφανειακές συγκεντρώσεις του θαλάσσιου άλατος στην περιοχή της τάξης συσσώρευσης για το έτος 2006 γ) Μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις των POA θαλάσσιας προέλευσης στην περιοχή της τάξης συσσώρευσης για το έτος 2006.....	105
Εικόνα 3.19: Μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις α) συνολικά SOA θαλάσσιας προέλευσης (MS^- , ισοπρένιο και μονοτερπένια) β) SOA από ισοπρένιο και μονοτερπένια θαλάσσιας προέλευσης γ) MS^- , δ) Άλατα αμινών θαλάσσιας προέλευσης (σε $\mu\text{g m}^{-3}$, εκτός από τα SOA από ισοπρένιο και τερπένια που δίνεται σε ng m^{-3}).....	106
Πίνακας 3.2 Σύγκριση των μετρούμενων επιφανειακών συγκεντρώσεων ισοπρενίου (σε ppt _v) σε θαλάσσιες περιοχές με τα αποτελέσματα του TM4 σε ανάλυση $6^\circ \times 4^\circ$ για το έτος 2006..	107
Εικόνα 3.20: Υπολογιζόμενη μέση επιφανειακή κατανομή των συγκεντρώσεων (α, β) POA θαλάσσιας προέλευσης, (γ, δ) SOA θαλάσσιας προέλευσης (σε $\mu\text{g m}^{-3}$) για τους μήνες Νοέμβριο, Δεκέμβριο, Ιανουάριο (αριστερά) και Ιούνιο, Ιούλιο, Αύγουστο (δεξιά)	108
Εικόνα 3.21: Λόγος μαζών για τον Ιανουάριο (δεξιά) και τον Ιούλιο (αριστερά) α) OA θαλάσσιας προέλευσης προς το σύνολο των σωματιδίων στην περιοχή συσσώρευσης, β) nss-SO_4 θαλάσσιας προέλευσης προς το σύνολο των σωματιδίων στην περιοχή συσσώρευσης, γ) θαλάσσιο άλας στην περιοχή συσσώρευσης προς το σύνολο των σωματιδίων στην περιοχή συσσώρευσης.....	109
Εικόνα 3.22: Σύγκριση μετρήσεων OC (ng m^{-3}) (μπλε ρόμβοι) με τα αποτελέσματα του μοντέλου όταν λαμβάνεται υπόψη (κόκκινα τετράγωνα) η θαλάσσια πηγή και όταν δεν λαμβάνεται υπόψη η θαλάσσια πηγή (πράσινα τρίγωνα). Οι μετρήσεις για το Νησί Άμστερνταμ και τη Φινοκαλία αναφέρονται στο έτος 2005 ενώ, για τις Αζόρες στο έτος 2003.	111
Εικόνα 3.23: Σύγκριση μετρήσεων MS^- (ng m^{-3}) (μπλε ρόμβοι) με τα αποτελέσματα του μοντέλου (κόκκινα τετράγωνα). Οι μετρήσεις για το Νησί Άμστερνταμ και τη Φινοκαλία αναφέρονται στο έτος 2005 ενώ, για το Cape Grim στο έτος 1988.....	112
Εικόνα 3.24: Σύγκριση μετρήσεων WSOA (ng m^{-3}) (μπλε ρόμβοι) με τα αποτελέσματα του μοντέλου (κόκκινα τετράγωνα). Οι μετρήσεις για το Νησί Άμστερνταμ και τη Φινοκαλία αναφέρονται στο έτος 2005.	113
Εικόνα 3.25: Υπολογιζόμενος λόγος (α) θαλάσσια SOA προς θαλάσσια OA, (β) θαλάσσια POA προς θαλάσσια OA, (γ) θαλάσσια OA προς συνολικά OA, (δ) θαλάσσια SOA προς συνολικά SOA, (ε) θαλάσσια OA προς θαλάσσιο άλας (ζ) θαλάσσια OA προς θαλάσσιο SO_4^-	114
Εικόνα 3.26: Επιφανειακή συγκέντρωση των SOA λόγω της δευτερογενούς οξειδωσης τους (αριστερά) και μέση συγκέντρωση ως προς το γεωγραφικό μήκος (δεξιά) σε $\mu\text{g m}^{-3}$ που υπολογίζει το TM4 για τους μήνες Ιανουάριο (επάνω) και Ιούλιο (κάτω)	115

Εικόνα 3.27: Επιφανειακή συγκέντρωση οξαλικών (αριστερά) και μέση συγκέντρωση ως προς το γεωγραφικό μήκος (δεξιά) σε $\mu\text{g m}^{-3}$, που υπολογίζει το TM4 για τους μήνες Ιανουάριο (επάνω) και Ιούλιο (κάτω).....	117
Εικόνα 3.28: Σύγκριση μετρήσεων οξαλικών (μπλε ρόμβοι) με τα αποτελέσματα του μοντέλου (κόκκινα τετράγωνα) σε ng m^{-3} . Οι μετρήσεις του δικτύου Carbosol αναφέρονται στο έτος 2003 και των σταθμών της Φινοκαλιάς και του Άμστερνταμ στο έτος 2005. Τα αποτελέσματα του μοντέλου αναφέρονται στα αντίστοιχα έτη.....	119
Εικόνα 3.29: Γεωγραφική κατανομή των μετρήσεων OA που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία	124
Εικόνα 3.30: Σύγκριση των αποτελεσμάτων OA για δυο διαφορετικές προσομοιώσεις με μετρήσεις. Η συνεχής γραμμή δείχνει την 1:1 συσχέτιση μεταξύ των αποτελεσμάτων του μοντέλου και των μετρήσεων. Οι διακεκομμένες γραμμές δείχνουν την 1:10 και την 10:1 συσχέτιση αντίστοιχα.....	125
Εικόνα 3.31: Σύγκριση των αποτελεσμάτων OA για δυο διαφορετικές προσομοιώσεις με μετρήσεις μόνο σε θαλάσσιες ή κοντά σε θαλάσσιες περιοχές. Η συνεχής γραμμή δείχνει την 1:1 συσχέτιση μεταξύ των αποτελεσμάτων του μοντέλου και των μετρήσεων. Οι διακεκομμένες γραμμές δείχνουν την 1:10 και την 10:1 συσχέτιση αντίστοιχα.....	125
Εικόνα 3.32: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της κατακόρυφης κατανομής των OA και των POA που υπολογίζει το TM4 για δυο διαφορετικές προσομοιώσεις χωρίς τη συμμετοχή των οξαλικών και με τη συμμετοχή των οξαλικών.....	126
Εικόνα 3.33: Μέσες συγκεντρώσεις αερολυμάτων οργανικού άνθρακα (OC σε $\mu\text{g m}^{-3}$) από το πείραμα ACE-Asia. Οι πειραματικές παρατηρήσεις φαίνονται με μαύρη γραμμή, με κόκκινη γραμμή φαίνονται οι συγκεντρώσεις που προσομοιώνονται από το μοντέλο GEOS-Chem, με μπλε διακεκομμένη γραμμή φαίνονται οι συγκεντρώσεις που προσομοιώνονται από το TM4 χωρίς τη συνεισφορά των οξαλικών και με πράσινους κύκλους φαίνονται οι συγκεντρώσεις που προσομοιώνονται από το TM4 με τη συνεισφορά των οξαλικών. Ο αριθμός των πειραματικών παρατηρήσεων καταγράφεται στον δεξιό άξονα (Heald et al., 2005).....	127
Πίνακας 3.3: Μέση ετήσια παγκόσμια παραγωγή SOA, εκπομπές POA και BC, μέση παγκόσμια συγκέντρωση του και ο χρόνος ζωής τους στην ατμόσφαιρα που υπολογίζει το TM4.....	130
Εικόνα 3.34: α)Υπολογιζόμενες μέσες ετήσιες τιμές των πηγών OA στην ατμόσφαιρα συναρτήσει του γεωγραφικού πλάτους (ανά 3° γεωγραφικό πλάτος) όπως εκτιμήθηκε από τους de Gouw and Jimenez (2009), β)Υπολογιζόμενες μέσες ετήσιες τιμές των πηγών OA στην ατμόσφαιρα συναρτήσει του γεωγραφικού πλάτους (ανά 4° γεωγραφικό πλάτος) όπως υπολογίστηκαν από το TM4	131
Εικόνα 4.1: Μέση μηνιαία ταχύτητα (s^{-1}) του N_2O_5 στις επιφάνειες των ανόργανων σωματιδίων στην επιφάνεια (δεξιά) και ως προς το γεωγραφικό μήκος συναρτήσει του ύψους (αριστερά) που υπολογίζει το TM4 για το μήνα Ιανουάριο (πάνω) και Ιούλιο (κάτω).....	135
Εικόνα 4.2: Μέση μηνιαία ταχύτητα (s^{-1}) του N_2O_5 στις επιφάνειες των OA και BC στην επιφάνεια (δεξιά) και ως προς το γεωγραφικό μήκος συναρτήσει του ύψους (αριστερά) που υπολογίζει το TM4 για το μήνα Ιανουάριο (πάνω) και Ιούλιο (κάτω).....	136

το TM4, λόγω επίδρασης ετερογενών αντιδράσεων (επάνω) και λόγω επίδρασης ετερογενών αντιδράσεων μόνο με τη συμμετοχή OA και BC (κάτω)	155
Εικόνα 4.14: Μέση ετήσια τιμή του οπτικού πάχους για το έτος 2005 για ξηρά σωματίδια από τον αισθητήρα MODIS (αριστερά), οπτικό πάχος που υπολογίζει το TM4 (δεξιά) και ο λόγος του οπτικού πάχους MODIS/TM4 (κάτω).....	158
Εικόνα 4.16: Μέση ετήσια μεταβολή στο ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας για το έτος 2005 που υπολογίζει το TM4 σε ($W m^{-2}$), για τα θειικά αερολύματα, τα νιτρικά αερολύματα και τα οργανικά αερολύματα.	160
Εικόνα 4.17: Μέση ετήσια ποσοστιαία μεταβολή στο ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας που υπολογίζει το TM4 λόγω της επίδρασης ετερογενών αντιδράσεων, για τα θειικά αερολύματα, τα νιτρικά αερολύματα και τα οργανικά αερολύματα.....	161
Πίνακας 4.1 Επίδραση των SO_4^- , NO_3^- , POA, SOA στο ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας λόγω σκέδασης ακτινοβολίας σε $W m^{-2}$, για την προσομοίωση χωρίς την επίδραση (H0) και με την επίδραση (H2) των ετερογενών αντιδράσεων και η ποσοστιαία επίδραση των ετερογενών αντιδράσεων στην διαταραχή του ενεργειακού ισοζυγίου της ατμόσφαιρας. ...	162
Πίνακας 4.2: Μέσο ετήσιο παγκόσμιο ατμοσφαιρικό φορτίο του τροποσφαιρικού O_3 , των SO_4^- , των NO_3^- , των POA και των SOA που υπολογίζει το TM4 για τις προσομοιώσεις H0 και H2, καθώς και η ποσοστιαία συνεισφορά των ετερογενών αντιδράσεων σε αυτό.	163
Πίνακας 7.1. Αντιδράσεις φωτοδιάσπασης που λαμβάνονται υπόψη στο TM4.	190
Πίνακας 7.2. Θερμικές αντιδράσεις που λαμβάνονται υπόψη στο TM4.....	195
Πίνακας 7.3. Εκπομπές που λαμβάνονται υπόψη στο TM4. Οι μονάδες αντιστοιχούν σε $Tg(\acute{\epsilon}\nu\omega\sigma\eta\varsigma) y^{-1}$. Τα NO_x και η NH_3 αντιστοιχούν σε $Tg(N) y^{-1}$. Το DMS, το SO_2 και το SO_4 αντιστοιχούν σε $Tg(S) y^{-1}$. Τα πρωτογενή οργανικά σωματίδια εκπέμπονται ως 50% υδρόφοβα ενώ ο μαύρος άνθρακας ως 80% υδρόφοβος.	196
Εικόνα 7.1: Σταθμοί μέτρησης όζοντος σε παγκόσμια κλίμακα (WDCGG, EMEP).....	197
Εικόνα 7.2 : Σύγκριση μετρήσεων όζοντος (\diamond) με τα αποτελέσματα του μοντέλου (\bullet) σε επίγειους σταθμούς μέτρησης.....	200
Εικόνα 7.3 Σταθμοί μέτρησης μονοξειδίου του άνθρακα σε παγκόσμια κλίμακα (WDCGG).	201
Εικόνα 7.4: Σύγκριση μετρήσεων μονοξειδίου του άνθρακα (\diamond) με τα αποτελέσματα του μοντέλου (\bullet)	204
Εικόνα 7.5: Μέση ετήσια συγκέντρωση μονοξειδίου του άνθρακα σε παγκόσμια κλίμακα από παρατηρήσεις του δορυφόρου SCIAMACHY (επάνω) και από υπολογισμούς του μοντέλου TM4 (κάτω) σε παγκόσμια κλίμακα σε $molecules*10^{18} cm^{-2}$	205

Πρόλογος

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος ΠΕΝΕΔ 2003 (03ΕΔ375) το οποίο συγχρηματοδοτήθηκε κατά 75% της Δημόσιας Δαπάνης από την Ευρωπαϊκή Ένωση – Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο, 25% της Δημόσιας Δαπάνης από το Ελληνικό Δημόσιο – Υπουργείο Ανάπτυξης – Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας και από τον Ιδιωτικό Τομέα, στο πλαίσιο του Μέτρου 8.3 του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα – Γ΄ Κοινοτικό Πλαίσιο Στήριξης. Ευχαριστώ το τμήμα Χημείας το οποίο με έκανε δεκτό ώστε να πραγματοποιήσω την παρούσα διδακτορική διατριβή και το Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών για την υλικοτεχνική υποστήριξη που μου παρείχε.

Ευχαριστώ πολύ το Ευρωπαϊκό Δίκτυο Αριστείας “Atmospheric Composition Change – The European Network of Excellence (ACCENT)” για την υποστήριξη στην παρουσίαση των αποτελεσμάτων της παρούσας διατριβής. Επίσης τα ευρωπαϊκά προγράμματα “Marine Aerosol Production (MAP)” και το “European Integrated Project on Aerosol Cloud Climate Air Quality Interactions (EUCAARI)” για την παραχώρηση δεδομένων που συνέβαλλαν καταλυτικά στην υλοποίηση και στον έλεγχο της ορθότητας των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας.

Θα ήθελα πάνω από όλα να ευχαριστήσω την υπεύθυνη καθηγήτρια μου κα. Κανακίδου Μαρία για την εμπιστοσύνη της, την αμέριστη συμπαράστασή της και την επιστημονική της παρουσία σε όλη τη διάρκεια της παρούσας διατριβής. Ιδιαίτερα σημαντική ήταν η ευκαιρία που μου έδωσε με ταξίδια στο εξωτερικό να διαμορφώσω μια πιο σφαιρική άποψη για τα σύγχρονα δρώμενα της επιστημονικής κοινότητας σε παγκόσμιο πλέον επίπεδο. Ένα μεγάλο ευχαριστώ στον Δρ Τσιγαρίδη Κων/νο για την πολύτιμη και αδιάλειπτη βοήθειά του σε όλα τα στάδια της διατριβής μου. Επίσης ευχαριστώ θερμά τους κκ. καθηγητές Μιχαλόπουλο Νικόλαο και Στεφάνου Ευριπίδη για τις συμβουλές τους στα διάφορα ζητήματα που ανέκυπταν κατά τη διάρκεια της παρούσας εργασίας. Ευχαριστώ θερμά τα μέλη της εξεταστικής μου επιτροπής κκ. καθηγητές Κατερινόπουλο Χαράλαμπο, Πανδή Σπύρο, Παπαγιαννακόπουλο Παναγιώτη και Φρουδάκη Γεώργιο που δέχθηκαν να κρίνουν τη διατριβή μου καθώς και για τα εποικοδομητικά σχόλιά τους.

Ευχαριστώ πολύ όλους τους συναδέλφους που συνυπήρξαμε στο εργαστήριο για το ιδιαίτερα όμορφο κλίμα το οποίο επικρατεί. Ιδιαίτερα τους καλούς φίλους Δρ. Καλυβίτη Νικόλαο, Δρ. Βρεκούση Μιχάλη και Δρ. Μπουγιατιώτη Κατερίνα για την υποστήριξή τους τόσο σε φιλικό όσο και σε επιστημονικό επίπεδο. Επίσης, τους καλούς φίλους Δρ. Κουβάρακη Γιώργο, την υποψήφια διδάκτορα Χριστοδουλάκη Σύλβια, τον Δρ. Περάκη Λάζαρο, τον Χρήστο Δονούση και τον Δρ. Παπαδημητρίου Βασίλη για τις άριστες σχέσεις μας και τη βοήθειά τους. Επίσης, ευχαριστώ θερμά και τους φίλους μου εκτός εργαστηρίου και ιδιαίτερα τους: Νίκο, Δημήτρη, Μαίρη, Γιάννη και Αιμιλία για τη φιλία και τη στήριξή τους. Τέλος, ένα ευχαριστώ από καρδιάς στη Μαρία και στην οικογένεια μου για την αμέριστη συμπαράστασή τους.

1 Εισαγωγή

Η ατμόσφαιρα της Γης είναι ένα μεγάλης πολυπλοκότητας δυναμικό σύστημα. Εκτός των σημαντικών διαφοροποιήσεων στις ποσότητες υδρατμών της ατμόσφαιρας, η χημική σύσταση της ατμόσφαιρας αποτελείται κυρίως από 78.1% άζωτο (N_2), 20.9% οξυγόνο (O_2) και κάποια ευγενή αέρια 0.9% (κυρίως αργό, Ar). Το υπόλοιπο $>0.1\%$ διαφοροποιείται σημαντικά στη σύνθεση του και επηρεάζει δραματικά τις ατμοσφαιρικές διεργασίες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί, το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) όπου αποτελεί κατά μέσο όρο το 0.035% της ατμόσφαιρας, είναι ο κύριος ρυθμιστής της ενεργειακής διαταραχής της Γης (IPCC, 2007).

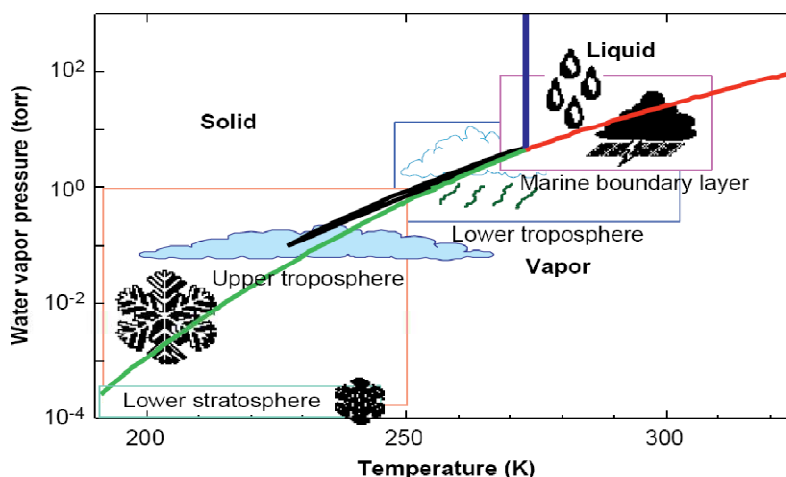
Η σύσταση της ατμόσφαιρας συνδέεται άμεσα με την αλληλεπίδραση της με την ηλιακή ακτινοβολία, τους ανέμους, τα σύννεφα, τον πάγο, τους ωκεανούς, τη χλωρίδα, την πανίδα και την επιφάνεια της Γης. Έτσι λοιπόν, η ατμόσφαιρα επηρεάζεται τόσο από την χημεία διαφόρων αντιδράσεων που συμβαίνουν στον αέρα, στο νερό και στο έδαφος, όσο και από την μετεωρολογία και την κλιματολογία, όπου χημικές ενώσεις τόσο στην αέρια όσο και στη σωματιδιακή φάση μεταφέρονται λόγω ανέμων, απορροφούν και σκεδάζουν τη ηλιακή ακτινοβολία μεταβάλλοντας έτσι την κατανομή της θερμοκρασίας της Γης. Η ατμόσφαιρα

επηρεάζεται ακόμα από αμιγώς βιολογικές διεργασίες κατά τις οποίες διάφορες ενώσεις εκπέμπονται και απορροφούνται περιβάλλον από τη βλάστηση, την πανίδα ή ως αποτέλεσμα μικροβιακής δραστηριότητας στα εδάφη και τους ωκεανούς.

Συστατικό	Χημικός Τύπος	Συγκέντρωση
Άζωτο	N ₂	78.1%
Οξυγόνο	O ₂	20.9%
Αργό	Ar	0.93%
Διοξείδιο του Ανθρακα	CO ₂	0.035%
Νέον	Ne	0.0018%
Ήλιο	He	0.0005%
Μεθάνιο	CH ₄	0.00017%
Κρυπτόν	Kr	0.00011%
Υδρογόνο	H ₂	0.00005%
Όζον	O ₃	0.000001-0.000004%

Πίνακας 1.1: Ποσοστιαία σύσταση ξηρού αέρα στην επιφάνεια απομακρυσμένης περιοχής (Graedel and Crutzen, 1993)

Το νερό χαρακτηρίζεται ως η σημαντικότερη ένωση της Γης τόσο για την δημιουργία ζωής στον πλανήτη όσο και για την μοναδικότητά της στο ηλιακό μας σύστημα. Περισσότερο από το 97% του συνόλου του βρίσκεται στους ωκεανούς, το 2.1% στους πολικούς πάγους και το 0.6% στους υπόγειους υδροφόρους ορίζοντες. Η ατμόσφαιρα περιέχει μόνο το 0.001% του συνολικού νερού. Ωστόσο, αυτή η μικρή ποσότητα νερού (~13.000 km³) διαδραματίζει ένα πολύ σοβαρό ρόλο στη κλίμα της Γης. Οι μεγάλες διαφορές σε πίεση και θερμοκρασία που παρατηρούνται στην ατμόσφαιρα και στην επιφάνεια της Γης έχουν ως αποτέλεσμα το νερό να μπορεί να βρίσκεται και στις τρεις φάσεις – στερεό, υγρό και αέριο (εικόνα 1.1). Τα σύννεφα, η ομίχλη, η βροχή και η υγρή σωματιδιακή φάση αντιπροσωπεύουν διαφορετικές μορφές του ατμοσφαιρικού νερού το οποίο παίζει κύριο ρόλο στην ατμοσφαιρική χημεία. Τα σύννεφα καλύπτουν περίπου το 60% της επιφάνειας της Γης και το υγρό νερό που τα αποτελεί έχει συγκέντρωση 0.05 - 3 gr(H₂O) m⁻³.



Εικόνα 1.1: Η τάση ατμών του νερού συναρτίζει της θερμοκρασίας (Ravishankara, 1997)

1.1 Το τροποσφαιρικό Όζον

Η τροπόσφαιρα λειτουργεί ως μία χημική αποθήκη με σαφή διαχωρισμό από την στρατόσφαιρα. Μέσα στην τροπόσφαιρα οι χημικές ενώσεις είτε εκπέμπονται απευθείας στην επιφάνεια της Γης (π.χ. εκπομπές από την ξηρά και από τη θάλασσα) ή σε ύψος (π.χ. εκπομπές από καύσεις δασών, αστραπές ή αεροπλάνα) είτε παράγονται μέσω χημικών αντιδράσεων (δευτερογενείς ενώσεις). Στη συνέχεια μεταφέρονται μέσα στην ατμόσφαιρα και απομακρύνονται από αυτή μέσω χημικής αποικοδόμησης ή υγρής και ξηρής εναπόθεσης. Αν και το μεγαλύτερο μέρος της ακτινοβολίας του ηλίου αποσβένεται από τα συστατικά της στρατόσφαιρας, το ποσοστό που εισέρχεται στην τροπόσφαιρα ($\lambda > 290$ nm) είναι αρκετό να εκκινήσει ένα σύνολο φωτοχημικών αντιδράσεων που επηρεάζει την χημική σύσταση τόσο της αέριας όσο και της σωματιδιακής φάσης της ατμόσφαιρας. Πρωταρχικό ρόλο στην τροποσφαιρική χημεία διαδραματίζουν i) η παραγωγή και η καταστροφή του όζοντος (O_3), που αποτελεί ένα από τα κύρια οξειδωτικά της ατμόσφαιρας μαζί με τις ρίζες υδροξυλίου (OH) και τις νιτρικές ρίζες (NO_3) και ii) τα αιωρούμενα σωματίδια.

Το O_3 είναι ένα οξειδωτικό αέριο το οποίο παράγεται φυσικά στην ατμόσφαιρα της Γης. Ανακαλύφθηκε στα μέσα του 19^{ου} αιώνα από τον Christian Friedrich Schonbein και οφείλει το όνομά του στην λέξη όζειν “to smell” λόγω της μυρωδιάς που αναδύει. Το ατμοσφαιρικό όζον διαχωρίζεται μεταξύ του στρατοσφαιρικού και του τροποσφαιρικού όζοντος. Το μεγαλύτερο ποσοστό του όζοντος βρίσκεται στην στρατόσφαιρα (~90%) και παίζει σημαντικό ρόλο στην απορρόφηση της υπεριώδους ακτινοβολίας που εκπέμπεται από τον ήλιο και είναι εξαιρετικά βλαβερή για τη ζωή. Αντίθετα, το τροποσφαιρικό όζον σε

υψηλές συγκεντρώσεις, θεωρείται επικίνδυνο αφού οξειδώνει τους βιολογικούς ιστούς και προκαλεί αναπνευστικά προβλήματα. Τόσο οι συγκεντρώσεις του στρατοσφαιρικού, όσο και του τροποσφαιρικού όζοντος επηρεάζονται από τις ανθρωπογενείς διεργασίες. Στα τέλη του προηγούμενου αιώνα ανακαλύφθηκε ότι οι ανθρωπογενείς εκπομπές φθοροχλωρανθράκων (CFCs) οδηγούν σε μείωση της στοιβάδας του στρατοσφαιρικού όζοντος στην Ανταρκτική, ενώ παράλληλα οι τροποσφαιρικές συγκεντρώσεις τείνουν να αυξάνονται. Αυτός ο διττός ρόλος του όζοντος στην ατμόσφαιρα είχε ως αποτέλεσμα να χαρακτηριστεί το στρατοσφαιρικό όζον ως «καλό» όζον, ενώ το τροποσφαιρικό ως «κακό» όζον.

1.2 Οι πτητικές οργανικές ενώσεις

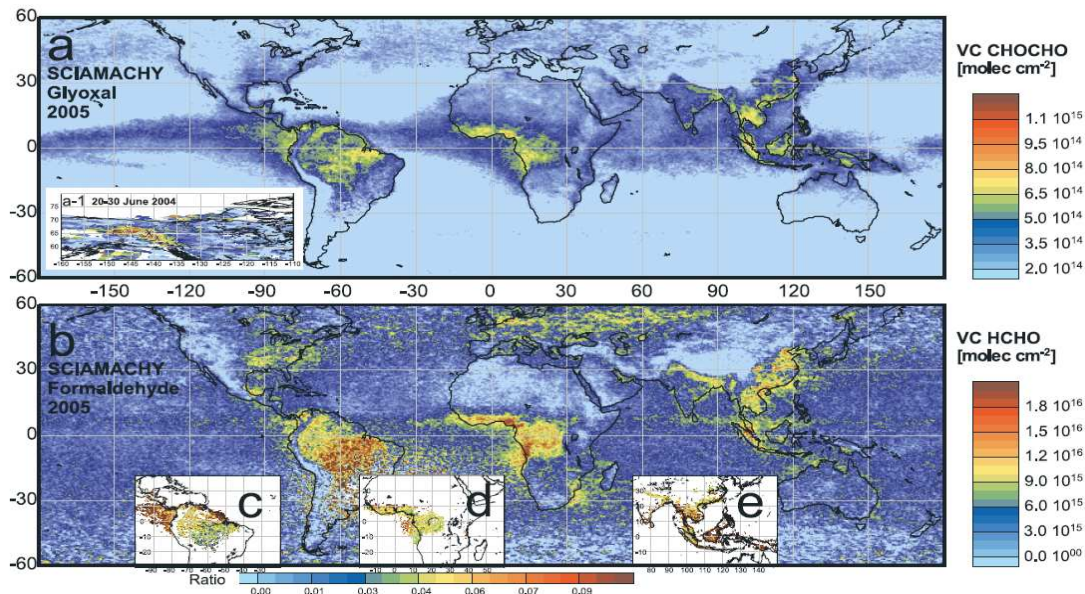
Στη τροπόσφαιρα λαμβάνει χώρα η οξείδωση οργανικών μορίων από τα κύρια οξειδωτικά της ατμόσφαιρας το όζον (O_3), τις ρίζες υδροξυλίου (OH) και τις νιτρικές ρίζες (NO_3), με το μεθάνιο να είναι ο πλέον άφθονος υδρογονάνθρακας στην τροπόσφαιρα. Οι υδρογονάνθρακες στην τροπόσφαιρα, οξειδώνονται σε καρβονυλικές ενώσεις –αλδεΐδες ή κετόνες ($RCHO$ ή $RCOR'$, όπου R και R' αλκύλια) - με τελικό στάδιο της αποικοδόμησής τους την παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα (CO_2). Κατά την διαδικασία οξείδωσης παράγονται οργανικές περόξυ ρίζες (RO_2) με πιο απλές τις άκυκλο περόξυ ρίζες, οι οποίες οξειδώνουν το μονοξείδιο του αζώτου (NO) σε διοξείδιο (NO_2). Η μετέπειτα φωτοδιάσπαση του διοξειδίου του αζώτου οδηγεί στη παραγωγή ατομικού οξυγόνου τριπλής κατάστασης $O(^3P)$, που συνδέεται με μοριακό οξυγόνο και παράγει όζον. Επίσης, οι περόξυ ρίζες αντιδρώντας με τα οξείδια του αζώτου παράγουν οργανονιτρικές ενώσεις ($RC(O)O_2NO_2$, $RONO_2$, RO_2NO_2) (Atkinson, 2000) ικανές να δεσμεύσουν και να μεταφέρουν οξείδια του αζώτου σε μεγάλες αποστάσεις όπου τα ελευθερώνουν κατά την αποικοδόμηση τους. Επομένως, οι υδρογονάνθρακες επηρεάζουν την οξειδωτική ικανότητα της τροπόσφαιρας αφού μεταβάλλουν τις ποσότητες του όζοντος και των οξειδίων του αζώτου (Poisson et al., 2000) αλλά και καταναλώνουν ρίζες υδροξυλίου και νιτρικές ρίζες. Οι σαφώς μεγαλύτερες ταχύτητες οξείδωσης των μη μεθανικών υδρογονανθράκων από τις ρίζες υδροξυλίου σε σύγκριση με αυτή του μεθανίου κατά τουλάχιστον μία τάξη μεγέθους, είναι υπεύθυνες για τις παρατηρούμενες μικρές συγκεντρώσεις τους στην ατμόσφαιρα (Singh and Zimmerman, 1992) παρά τις κατά τρεις φορές περίπου μεγαλύτερες εκπομπές τους σε αυτήν. Κατά την παρουσία λοιπόν οξειδίων του αζώτου, η φωτοοξείδωση των πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs) οδηγεί στην παραγωγή δευτερογενών αέριων ενώσεων και σωματιδίων, όπως το O_3 και τα SOA τα οποία θεωρούνται οι υπεύθυνες ενώσεις για τη δημιουργία του αναφερόμενου

ως φωτοχημικού νέφους (Seinfeld and Pandis, 1998, Poisson et al., 2000, Kanakidou et al., 2005). Με τον όρο VOC αναφερόμαστε σε όλες τις οργανικές πτητικές ενώσεις στην ατμόσφαιρα και όχι μόνο τους υδρογονάνθρακες, οι οποίες είναι πολλές σε αριθμό, δεν έχουν όλες ταυτοποιηθεί και οι περισσότερες από αυτές εμπλέκονται στην φωτοχημική παραγωγή του όζοντος.

Σε πολλές μεγαλουπόλεις, η βελτίωση της ποιότητας ζωής φαίνεται να εξαρτάται από την ποιότητα του αέρα, η οποία συνδέεται άμεσα με την μείωση των επιπτώσεων του φωτοχημικού νέφους (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000), το οποίο προκαλεί σοβαρά προβλήματα τόσο στην υγεία (Molina and Molina, 2002), όσο και στη γεωργία (Greg et al., 2003) και στο κλίμα (Ramanathan et al., 2001). Η ανάγκη λοιπόν, για βελτίωση της ποιότητας του αέρα στις μεγαλουπόλεις αλλά και στις ευρύτερες γενικότερα αστικές περιοχές απαιτεί καλύτερη κατανόηση των πηγών και των μετασχηματισμών των ρύπων της ατμόσφαιρας (Molina and Molina, 2002). Παρόλο που ο ρόλος των VOCs στην παραγωγή του φωτοχημικού νέφους έχει μελετηθεί διεξοδικά (Ramanathan et al., 2001, Molina and Molina, 2002), η εφαρμογή μιας πολιτικής ελέγχου της μείωσης των συγκεντρώσεων O_3 και SOA, απαιτεί περαιτέρω διερεύνηση των διαδικασιών παραγωγής τους. Η παραπάνω διαπίστωση λοιπόν, έφερε την ανάγκη προσδιορισμού και μέτρησης μορίων στην ατμόσφαιρα, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως χημικοί δείκτες του φωτοχημικού νέφους και με κατάλληλη επεξεργασία να παρέχουν πληροφορίες για τις συνολικές εκπομπές, την οξείδωση και την επίδραση των VOC στο O_3 και τα οργανικά αερολύματα. Σε αστικές περιοχές γνωστοί οργανικοί δείκτες για την οξείδωση των VOC είναι η φορμαλδεΐδη (HCHO) και η μεθυλοβινυλοκετόνη (MVK). Παρόλο τη μεγάλη χρησιμότητα των παραπάνω ενώσεων και κυρίως της φορμαλδεΐδης στην εκτίμηση του ρυθμού οξείδωσης των πτητικών οργανικών ενώσεων, η επίδραση των εκπομπών τόσο από ανθρωπογενείς (π.χ. αυτοκίνητα) όσο και από βιογενείς (απευθείας εκπομπές από δάση) πηγές φαίνεται να συνεισφέρει σημαντικά στις συγκεντρώσεις των παραπάνω ενώσεων στην ατμόσφαιρα. Πρόσφατα, επισημάνθηκε ότι εκτός από τις παραπάνω ενώσεις, η γλυοξάλη (CHOCHO) μπορεί να λειτουργήσει ως ένα πολύ σημαντικός δείκτης για την φωτοχημική δραστηριότητα της ατμόσφαιρας. Ο λόγος είναι ότι η CHOCHO φαίνεται να παράγεται μόνο δευτερογενώς στην ατμόσφαιρα, αφού σε περιοχές με έντονη ανθρωπογενή δραστηριότητα (π.χ. Πόλη του Μεξικού) οι συγκεντρώσεις της παραμένουν ανεπηρέαστες από τις ανθρωπογενείς εκπομπές (Volkamer et al., 2005a).

Η ανάπτυξη της τεχνολογίας οδήγησε τα τελευταία χρόνια στην δυνατότητα παρατήρησης χημικών ενώσεων μέσω δορυφορικών αισθητήρων, όπως το SCIAMACHY και

το OMI. Αυτό επιτρέπει τις παγκόσμιες παρατηρήσεις ενώσεων από το διάστημα, προσφέροντας τη δυνατότητα αναγνώρισης περιοχών της ατμόσφαιρας με έντονη φωτοχημική δραστηριότητα. Τέτοιου είδους ενώσεις, οι οποίες μπορούν να ανακτηθούν από δορυφορικά όργανα είναι η HCHO και η CHOCHO (εικόνα 1.2).



Εικόνα 1.2 Μέσες ετήσιες παρατηρήσεις (a) CHOCHO και (b) HCHO από το δορυφορικό αισθητήρα SCIAMACHY (Wittrock et al., 2006)

Η HCHO είναι συστατικό τόσο της ρυπασμένης όσο και της καθαρής ατμόσφαιρας. Η συγκέντρωσή της σε απομακρυσμένες ηπειρωτικές περιοχές ανέρχεται σε κάποιες εκατοντάδες ppb_v, ενώ σε ρυπασμένες περιοχές και ιδιαίτερα σε επεισόδια φωτοχημικής ρύπανσης κατά τους καλοκαιρινούς μήνες, μπορεί να ξεπεράσει τα 100 ppb_v (Lowe, 1982). Η HCHO είναι η απλούστερη και η πιο άφθονη καρβονυλική ένωση στην ατμόσφαιρα, με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις της να μετρούνται σε έντονα ρυπασμένες περιοχές – πόλεις. Η HCHO είναι καρκινογόνος ένωση (Vaughn et al., 1986) και υψηλής υδατοδιαλυτότητας [$3.2 \cdot 10^3 \exp(6800/T) \text{ M atm}^{-1}$] όπου, T η θερμοκρασία σε Kelvin (Sanders, 1999), κάνοντας έτσι τον αέρα, ο οποίος περιέχει μεγάλες ποσότητες φορμαλδεΐδης, επικίνδυνο για την υγεία. Η φορμαλδεΐδη είναι προϊόν της οξείδωσης των υδρογονανθράκων, είτε αυτοί οξειδώνονται (καίγονται) σε υψηλές θερμοκρασίες είτε φωτοχημικά στην ατμόσφαιρα. Ωστόσο, η φορμαλδεΐδη έχει και πρωτογενείς πηγές καθόσον βιομηχανικές, εμπορικές δραστηριότητες αλλά και τα μέσα μεταφοράς ελευθερώνουν φορμαλδεΐδη στην ατμόσφαιρα. Έτσι, σε ρυπασμένες περιοχές η HCHO αναμένεται να έχει μεγάλη συσχέτιση με άλλες πρωτογενείς αέριες ενώσεις που εκπέμπονται από χρήση ορυκτών καυσίμων (CO, NO_x). Επίσης, ως ενδιάμεση ένωση της φωτοξείδωσης των οργανικών πτητικών ενώσεων σχετίζεται σημαντικά

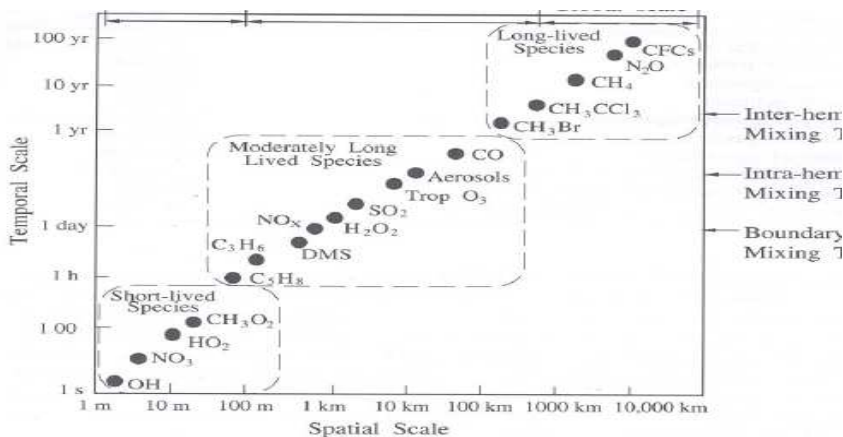
με φωτοχημικούς ρύπους, κυρίως το όζον. Για τους παραπάνω λόγους, η φορμαλδεΐδη χαρακτηρίζεται ως ‘χημικός δείκτης’ για την μελέτη της φωτοχημικής ρύπανσης του πλανήτη μας.

Η CHOCHO είναι η απλούστερη α-δικαρβονυλική οργανική ένωση στην ατμόσφαιρα και παράγεται από ένα μεγάλο αριθμό υδρογονανθράκων (Volkamer et al., 2001). Οι τροποσφαιρικές συγκεντρώσεις της CHOCHO έχουν μετρηθεί σε αρκετά πειράματα ατμοσφαιρικών μετρήσεων (Lee et al., 1998, Munger et al., 1995). Οι πηγές της CHOCHO είναι δευτερογενείς, καθόσον παράγεται κατά την οξειδωση του ισοπρενίου και τερπενίων και ανθρωπογενών αρωματικών υδρογονανθράκων. Σε πρόσφατη μελέτη με χρήση φασματοσκοπίας διαφορικής οπτικής απορρόφησης (DOAS), μελετήθηκε η παραγωγή CHOCHO από την αντίδραση ανθρωπογενών αρωματικών υδρογονανθράκων (βενζόλιο, τολουόλιο και ξυλόλιο) με ρίζες υδροξυλίου (Ho and Yu, 2002, Volkamer et al., 2005b). Οι μετρήσεις CHOCHO στην ατμόσφαιρα την υποδεικνύουν ως ένα σημαντικό ‘χημικό δείκτη’ των VOC και οι μετρήσεις της δίνουν την ευκαιρία για εκτίμηση της αξιοπιστίας των προσομοιώσεων των ατμοσφαιρικών μοντέλων. Η CHOCHO παράγεται μέσω της οξειδωσης C_n -υδρογονανθράκων, όπου n ο αριθμός ατόμων άνθρακα, για $n \geq 2$ (Calvert et al., 2000, Calvert et al., 2002), που εκπέμπονται τόσο από ανθρωπογενείς πηγές όσο και από βιογενείς διαδικασίες και καύση βιομάζας. Συγκεκριμένα, έχει μελετηθεί η παραγωγή της από την οξειδωση του ακετυλενίου (C_2H_2) και αρωματικών ενώσεων μέσω ριζών υδροξυλίου (OH) στην ατμόσφαιρα, καθώς και άλλων ακόρεστων υδρογονανθράκων όπως το αιθένιο (C_2H_4) και το ισοπρένιο ($CH_2=C(CH_3)CH=CH_2$) (Volkamer et al., 2005a). Η παραγωγή της CHOCHO από το ισοπρένιο, όπου αποτελεί και την κύρια πρόδρομη ένωσή της, πραγματοποιείται μέσω της περεταιίρω οξειδωσης των ενδιάμεσων της οξειδωσης του ισοπρενίου, όπως η γλυκολαλδεΐδη ($CH_2(OH)CHO$) και τα C_5 -υδρόξυκαρβονύλια (Saunders et al., 2003).

1.3 Τα ατμοσφαιρικά αερολύματα

Τα σωματίδια στην ατμόσφαιρα προέρχονται από φυσικές πηγές, όπως σκόνη, θαλάσσιο σπρέι και ηφαίστεια, καθώς και από ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως την καύση ορυκτών καυσίμων. Ως αερόλυμα χαρακτηρίζεται το σταθερό εναιώρημα στερεού ή υγρού στον αέρα. Τα αερολύματα εκπέμπονται σαν σωματίδια (πρωτογενή αερολύματα) ή σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα μέσω κατανομής αερίων ενώσεων στην σωματιδιακή φάση

(δευτερογενή αερολύματα). Τα ατμοσφαιρικά αερολύματα θεωρούνται ότι είναι σωματίδια διαμέτρου από μερικά nm μέχρι κάποιες δεκάδες μm . Τα αερολύματα κατά την παραμονή τους στην ατμόσφαιρα μεταβάλλουν το μέγεθος και τη σύσταση τους μέσω συμπύκνωσης ατμών, μέσω εξάτμισης, μέσω συσσωμάτωσης με άλλα σωματίδια, λόγω χημικών αντιδράσεων ή μέσω της ενεργοποίησης τους σε συνθήκες υπερκορεσμού από νερό, οπότε μετατρέπονται σε ομίχλη ή σε σταγόνες συννέφων. Επίσης απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα μέσω εναπόθεσης στην επιφάνεια της Γης και μέσω κατακρήμνισης. Ενώ λοιπόν ο χρόνος ζωής των ατμοσφαιρικών ενώσεων στην αέρια φάση ποικίλει από κλάσματα του δευτερολέπτου έως περίπου και έναν αιώνα, τα ατμοσφαιρικά αερολύματα έχουν χρόνο ζωής από μερικές μέρες μέχρι μερικές εβδομάδες. Στην εικόνα 1.3 παρουσιάζεται προσεγγιστικά η μέση απόσταση μεταφοράς αέριων χημικών ενώσεων, αερολυμάτων καθώς και ελευθέρων ριζών στην ατμόσφαιρα, ως συνάρτηση του χρόνου ζωής τους για μέση ταχύτητα ανέμου 5 m sec^{-1} . Ενδεικτικά, παρουσιάζεται και ο χρόνος ανάμιξης στο κάθε ημισφαίριο (Intra-hemisphere Mixing), μεταξύ των ημισφαιρίων (Inter-hemisphere Mixing) και στο επιφανειακό στρώμα ανάμιξης (Boundary Layer Mixing) (Graedel and Crutzen, 1993).



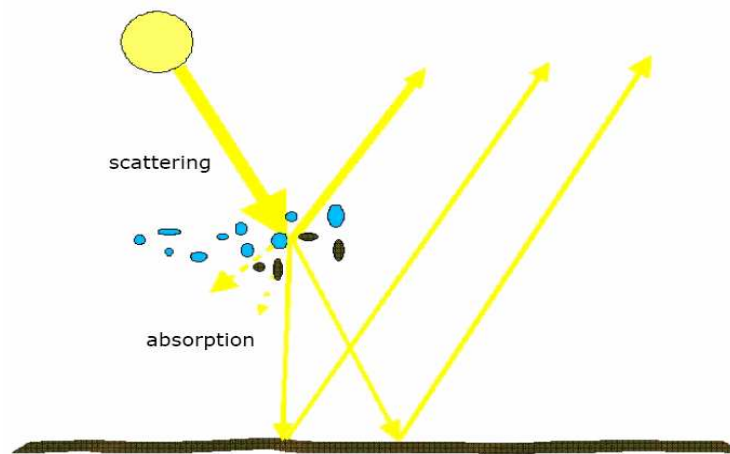
Εικόνα 1.3: Μέση απόσταση μεταφοράς αέριων ενώσεων και ελευθέρων ριζών στην ατμόσφαιρα, ως συνάρτηση του χρόνου ζωής τους για μέση ταχύτητα ανέμου 5 m sec^{-1} . (Graedel and Crutzen, 1993)

Ο περιορισμός της ορατότητας είναι ίσως η πλέον προφανής απόδειξη της παρουσίας των αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα, αφού σκεδάζουν ή/και απορροφούν την ορατή ακτινοβολία, κυρίως όταν η διάμετρος των σωματιδίων είναι ισοδύναμη με τα μήκη κύματος του ορατού φωτός (Jacob, 1999). Σε έντονα ρυπασμένες περιοχές ή κατά τη διάρκεια επεισοδίων σκόνης, η ορατότητα μπορεί να περιοριστεί σημαντικά, με επιπτώσεις στην αεροπλοΐα και τις υπόλοιπες συγκοινωνίες. Φαινόμενα όπως η όξινη βροχή και ο σχηματισμός ομίχλης συσχετίζονται άμεσα με τις φυσικοχημικές ιδιότητες των αερολυμάτων. Τέλος, επιδημιολογικές μελέτες έχουν συσχετίσει την ύπαρξη αυξημένων ποσοτήτων αερολυμάτων με επιπτώσεις στη δημόσια υγεία, καθώς σε έντονα ρυπασμένες περιοχές με

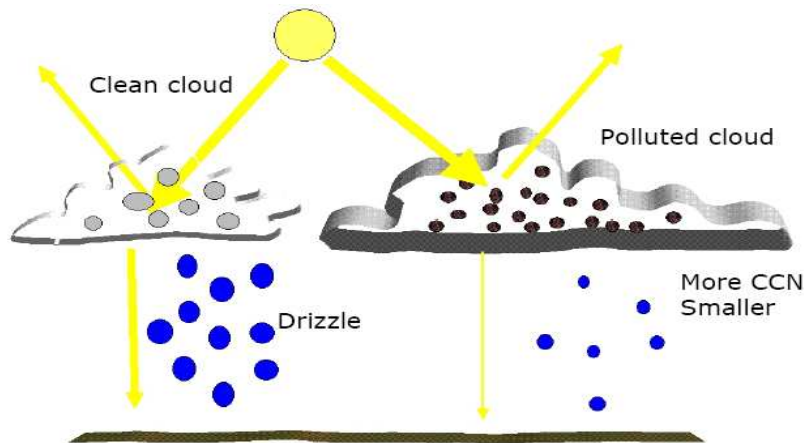
υψηλές συγκεντρώσεις σωματιδίων έχει διαπιστωθεί έξαρση αναπνευστικών δυσλειτουργιών και αλλεργικών αντιδράσεων στον πληθυσμό (Pöschl, 2005).

Τα σωματίδια επιδρούν στο κλίμα της Γης τόσο άμεσα (εικόνα 1.4α), μέσω σκέδασης και απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας, όσο και έμμεσα (εικόνα 1.4β), μέσω δημιουργίας σύννεφων ή και την αλλαγή των ιδιοτήτων των ήδη υπαρχόντων καθώς και της βροχόπτωσης. Έτσι λοιπόν, τα σωματίδια έχουν τη δυνατότητα υπό καθορισμένες συνθήκες να δράσουν ως πυρήνες συμπύκνωσης, οι οποίοι όταν η μάζα τους φτάσει σε μια κρίσιμη τιμή που αντιστοιχεί στο σημείο υγροποίησης τους, απορροφούν αυθόρμητα νερό, αυξάνουν τη μάζα και μετατρέπονται σε πυρήνες συμπύκνωσης συννέφων (cloud condensation nuclei - CCN) δημιουργώντας σταγόνες σύννεφου. Ο μέσος χρόνος ζωής ενός CCN είναι περίπου μία εβδομάδα και το σύννεφο συμμετέχει σε 5 με 10 κύκλους ενεργοποίησης – εξάτμισης συννέφων, μέχρι να απομακρυνθεί από την ατμόσφαιρα (Graedel and Crutzen, 1993). Όπως θα αναφερθεί εκτενώς στο τέλος του κεφαλαίου, τα αιωρούμενα σωματίδια επηρεάζουν έντονα τη σύσταση της ατμόσφαιρας αφού παρέχουν την κατάλληλη επιφάνεια/υπόστρωμα για την πραγματοποίηση ετερογενών αντιδράσεων (Ravishankara, 1997, Jang et al., 2002, 2003).

α)

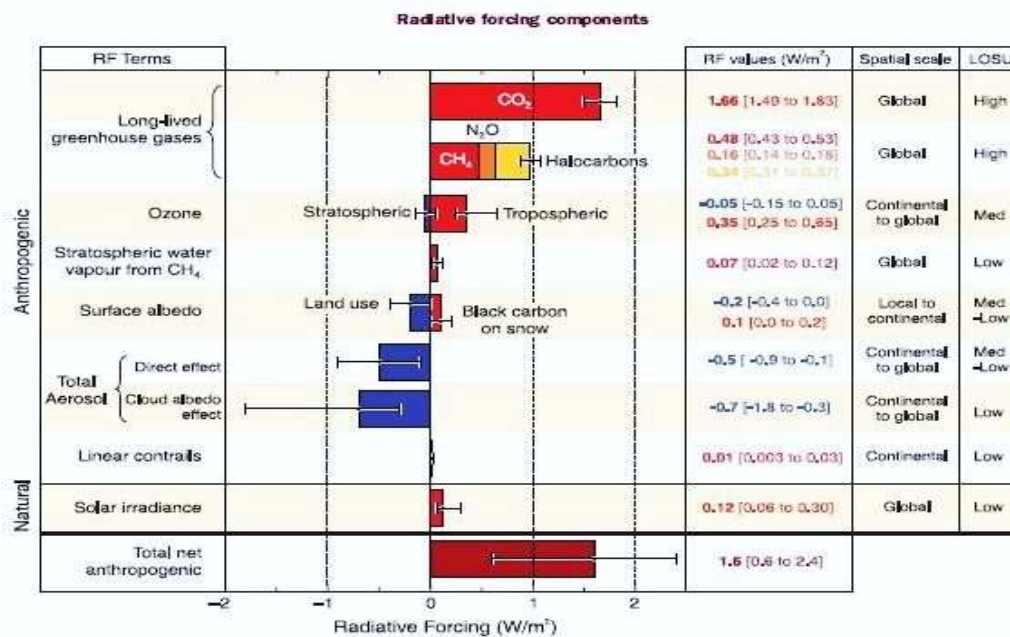


β)



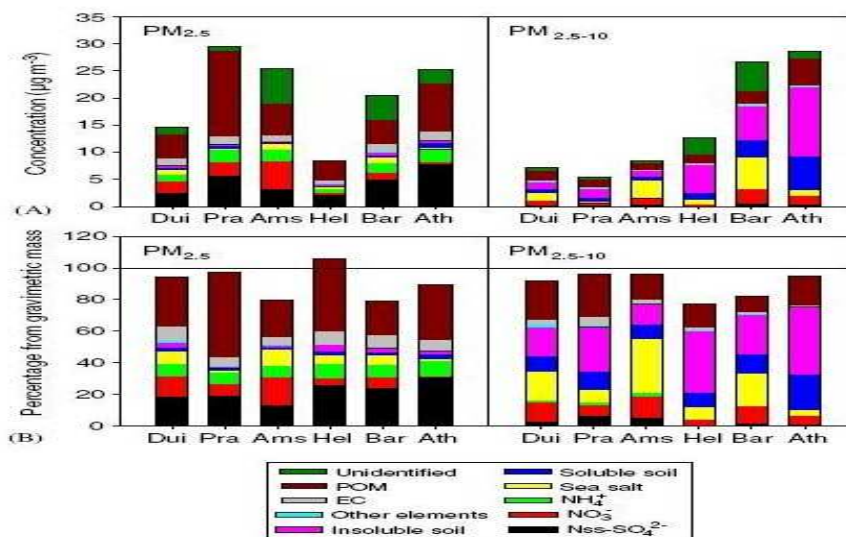
Εικόνα 1.4: α) Άμεση επίδραση των αερολυμάτων στο κλίμα: β) Έμμεση επίδραση των αερολυμάτων στο κλίμα (Kanakidou et al., 2005)

Η συνεισφορά όμως των αερολυμάτων στη διαταραχή του ενεργειακού ισοζυγίου της ατμόσφαιρας καθώς και η έμμεση επίδρασή τους στο κλίμα, αν και δεδομένη, χαρακτηρίζεται από πολύ μεγάλη αβεβαιότητα. Στην εικόνα 1.5 παρουσιάζεται η παγκόσμια μεταβολή του ενεργειακού ισοζυγίου από την προβιομηχανική εποχή μέχρι σήμερα (~250 yr) λόγω ανθρωπογενών και φυσικών διεργασιών, ενώ με ράβδους σφάλματος απεικονίζεται το επίπεδο εμπιστοσύνης σε αυτούς τους υπολογισμούς.



Εικόνα 1.5: Εκτιμήσεις παγκόσμιων μέσων ενεργειακών μεταβολών κατά την διάρκεια των τελευταίων 250 χρόνων (IPCC, 2007)

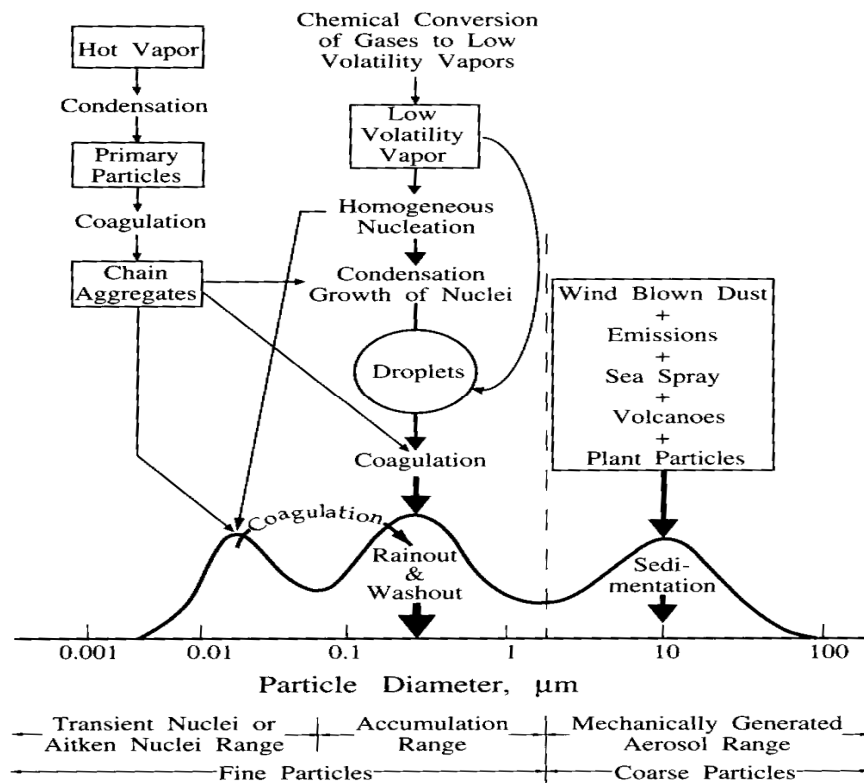
Η χημική σύσταση των αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα είναι ένα από τα χαρακτηριστικά τους που ρυθμίζουν τις επιδράσεις τους και διαφοροποιείται έντονα ανάλογα με το μέγεθός τους. Υπάρχουν συστατικά που μπορούν να ανιχνευτούν σε όλο το εύρος μεγεθών των αιωρούμενων σωματιδίων, όπως οι ενώσεις του αζώτου και συστατικά που αποτελούν σημαντικό ποσοστό της σωματιδιακής μάζας μόνο στα μεγαλύτερα σωματίδια, όπως η ορυκτή σκόνη (εικόνα 1.6).



Εικόνα 1.6: Οι μέσες συγκεντρώσεις μάζας (A) και σχετικές συνεισφορές (B) εννέα χημικών συστατικών στα κλάσματα PM_{2.5} και PM_{2.5-10} σε έξι ευρωπαϊκές πόλεις (Sillanpää et al., 2006)

Τα μικρά σωματίδια (fine, διάμετρος $\leq 1 \mu\text{m}$) διαχωρίζονται από τα μεγάλα σωματίδια (coarse, διάμετρος $> 1 \mu\text{m}$) επειδή έχουν συνήθως διαφορετική χημική σύσταση, διαφορετικές πηγές, μεγαλύτερο χρόνο ζωής και διαφορετικές επιδράσεις στην ατμόσφαιρα (εικόνα 1.7). Τα αδρά σωματίδια παράγονται συνήθως από μηχανικές διεργασίες, είναι σχετικά μεγάλα σε μέγεθος και απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα μέσω καθίζησης αρκετά γρήγορα, έχοντας σχετικά μικρούς χρόνους ζωής. Έτσι, το θαλάσσιο άλας υπολογίζεται ότι έχει μέσο χρόνο ζωής περίπου μισή ημέρα και η ορυκτή σκόνη περίπου τέσσερις ημέρες (Textor et al., 2006). Από χημικής άποψης η σύστασή τους αντικατοπτρίζει την πηγή τους, π.χ. κυριαρχούν ανόργανα συστατικά στα σωματίδια ορυκτής σκόνης και θαλάσσιου αλάτος και οργανικά συστατικά στα σωματίδια βιολογικής προέλευσης, όπως γύρη και σπόροι. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι ενώσεις που σχετίζονται με τέτοιου είδους μηχανισμούς και διεργασίες, δεν είναι απαραίτητο να βρίσκονται αποκλειστικά στην τάξη των αδρών σωματιδίων.

Τα λεπτά σωματίδια διακρίνονται στα υπέρλεπτα και τα σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης. Τα υπέρλεπτα σωματίδια διαχωρίζονται περαιτέρω ανάλογα με το μέγεθός τους στα σωματίδια της περιοχής πυρήνωσης με διάμετρο μικρότερη των 20 nm και στα σωματίδια Aitken με διάμετρο από 20 έως 100 nm. Τα σωματίδια στην περιοχή συσσώρευσης έχουν διάμετρο από 100 nm έως 1 μm και σχηματίζονται κυρίως από συμπύκνωση ατμών χαμηλής πτητικότητας καθώς και από συνάθροιση μικρότερων σωματιδίων της περιοχής πυρήνωσης είτε μεταξύ τους, είτε πιθανότερα με μεγαλύτερα σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης. Εξαιτίας της φύσης των πηγών τους, τα σωματίδια στην περιοχή συσσώρευσης περιέχουν συνήθως πολύ περισσότερα οργανικά συστατικά απ' ό,τι τα αδρά σωματίδια, καθώς και διαλυτά ανόργανα ιόντα, όπως NH_4^+ , NO_3^- και SO_4^{2-} (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000).



Εικόνα 1.7: Σχηματική απεικόνιση της κατανομής των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων, ανάλογα με τις πηγές τους (Seinfeld and Pandis, 1998)

Τα σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης αντιπροσωπεύουν ένα πολύ μικρό ποσοστό του ολικού αριθμού σωματιδίων (μόλις το 5%), αλλά σημαντικό μέρος της μάζας του αερολύματος (50%). Επειδή έχουν μικρό μέγεθος και δεν καθιζάνουν γρήγορα, απομακρύνονται κατά την ενσωμάτωσή τους σε σταγονίδια νεφών και την κατακρήμνισή τους κατά την βροχόπτωση ή μέσω ξηρής εναπόθεσης. Ως αποτέλεσμα των παραπάνω, έχουν πολύ μεγαλύτερους χρόνους ζωής από τα αδρά σωματίδια. Τα σωματίδια της περιοχής πυρήνωσης Aitken προέρχονται από μετατροπή αερίων σε σωματίδια, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, καθώς και από διαδικασίες καύσης, όπου θερμοί, κορεσμένοι ατμοί σχηματίζονται και στην συνέχεια συμπυκνώνονται. Τα σωματίδια αυτά δρουν ως πυρήνες για την συμπύκνωση αερίων συστατικών με χαμηλή πίεση ατμών, που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του μεγέθους τους στην περιοχή συσσώρευσης. Ο χρόνος ζωής αυτών των σωματιδίων είναι μικρός, μερικές φορές της τάξης των λεπτών, καθώς συσσωματώνονται ταχύτατα (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000).

Τα ανθρακούχα σωματίδια στην ατμόσφαιρα αποτελούνται κυρίως από οργανικές ενώσεις, στοιχειακό άνθρακα ή μαύρο άνθρακα και ανθρακικά άλατα. Ο στοιχειακός άνθρακας (EC) στην ατμόσφαιρα συνήθως είναι επικαλυμμένος από οργανικές ενώσεις, με αποτέλεσμα να είναι δύσκολος ο διαχωρισμός των δύο αυτών κατηγοριών. Ο οργανικός

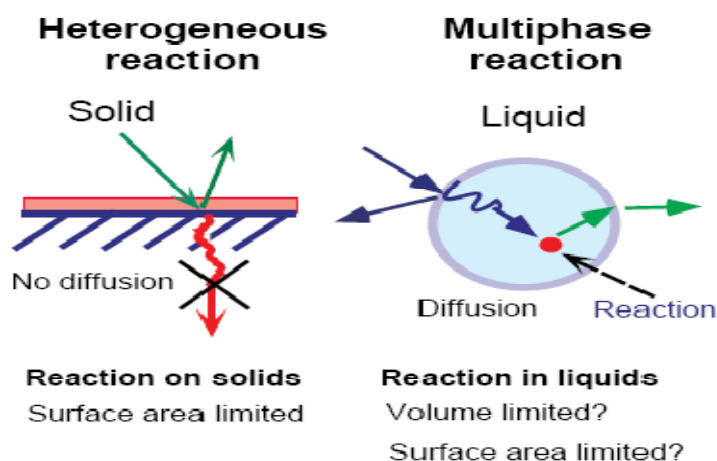
άνθρακας αντίθετα, μπορεί να βρεθεί σε σωματίδια ακόμα και χωρίς την παρουσία στοιχειακού άνθρακα. Τα ανθρακικά άλατα βρίσκονται σχεδόν αποκλειστικά στα μεγάλα σωματίδια που προέρχονται από σκόνη πετρωμάτων.

Τα οργανικά αερολύματα συνεισφέρουν ~20-50% στη συνολική σωματιδιακή μάζα όσον αφορά τα λεπτά σωματίδια στα μέσα γεωγραφικά πλάτη και πάνω από 90% στις περιοχές με τροπικά δάση (Kanakidou et al., 2005). Οι οργανικές ενώσεις οι οποίες εκπέμπονται απευθείας στη σωματιδιακή φάση στην ατμόσφαιρα αναφέρονται ως πρωτογενή οργανικά αερολύματα (POA). Μεγάλος όμως αριθμός οργανικών ενώσεων οξειδώνονται στην αέρια φάση παράγοντας προϊόντα, συνήθως πολυξυγονομένες οργανικές ενώσεις, οι οποίες λόγω της χαμηλής πτητικότητας τους κατανέμονται μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης. Επίσης, οργανικές ενώσεις μπορούν να διαλυθούν στο υγρό νερό των συννέφων, οι οποίες στη συνέχεια οξειδώνονται στα σταγονίδια των συννέφων παράγοντας ενώσεις χαμηλής πτητικότητας που μετά την εξάτμιση των συννέφων, παραμένουν στην σωματιδιακή φάση. Και στις δύο παραπάνω περιπτώσεις οι ενώσεις οι οποίες είναι ημι- ή μη- πτητικές ενώσεις, όταν βρεθούν στη σωματιδιακή φάση χαρακτηρίζονται ως δευτερογενή οργανικά αερολύματα (SOA).

1.4 Οι ετερογενείς αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα

Με τον όρο 'ετερογενείς αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα' αναφερόμαστε στις αντιδράσεις που εμπλέκουν αντιδρώντα σε δύο τουλάχιστον διαφορετικές φάσεις στην ατμόσφαιρα (πχ αέριο και στερεό ή αέριο και υγρό). Οι ετερογενείς αντιδράσεις στην ατμοσφαιρική χημεία αφορούν λοιπόν το σύνολο των χημικοφυσικών διαδικασιών που συμπεριλαμβάνουν τη σωματιδιακή, την υγρή και τη στερεή φάση (Jacob, 2000). Η σημασία της ετερογενούς χημείας στην ατμόσφαιρα επισημάνθηκε για πρώτη φορά στα τέλη του 1970 στην εργασία του Calvert (1984) για τον σχηματισμό H_2SO_4 και HNO_3 στην όξινη βροχή. Το ενδιαφέρον λοιπόν της επιστημονικής κοινότητας εστιάζεται στην ετερογενή χημεία στις σταγόνες συννέφων καθώς και στις ετερογενείς αντιδράσεις στη σωματιδιακή μάζα. Ο Ravishankara (1997) προτείνει τον διαχωρισμό των ετερογενών διαδικασιών μεταξύ αντιδράσεων σε στερεό υπόστρωμα οι οποίες αναφέρονται ως ετερογενείς αντιδράσεις και αντιδράσεων σε υγρό υπόστρωμα οι οποίες αναφέρονται ως πολυφασικές αντιδράσεις. Ο λόγος διαχωρισμού των ετερογενών διαδικασιών σε δύο κατηγορίες είναι η καθεαυτή διαδικασία, αφού εάν η ετερογενής διαδικασία πραγματοποιείται σε στερεό υπόστρωμα (π.χ.

ορυκτή σκόνη) δεν παρατηρείται διάχυση των αέριων μορίων, ενώ αντιθέτως στην περίπτωση του υγρού υποστρώματος (π.χ. σταγόνα συννέφου), θεωρείται ότι η αντίδραση πραγματοποιείται μετά την είσοδο των αέριων μορίων στην υγρή μάζα (εικόνα 1.8). Στην παρούσα εργασία δεν γίνεται διαχωρισμός της ορολογίας μεταξύ ετερογενών και πολυφασικών αντιδράσεων, άλλα όλες οι ετερογενείς διαδικασίες θα αναφέρονται ως ‘ετερογενείς αντιδράσεις’ είτε πραγματοποιούνται στις επιφάνειες στερεών σωματιδίων είτε στις σταγόνες νεφών και ομίχλης.



Εικόνα 1.8 Διαχωρισμός μεταξύ ετερογενών και πολυφασικών αντιδράσεων (Ravishankara, 1997)

Οι ετερογενείς διαδικασίες λοιπόν, έχουν τη δυνατότητα να μεταβάλλουν τη σύσταση της ατμόσφαιρας. Οι αέριες ενώσεις εισέρχονται στις σταγόνες των συννέφων και της ομίχλης ή στην επιφάνεια των στερεών σωματιδίων και έτσι απομακρύνονται από την αέρια φάση. Επίσης, δυο αέριες ενώσεις μπορούν να αντιδράσουν στην επιφάνεια ή μέσα σε ένα αιωρούμενο σωματίδιο. Σημαντικές είναι και αντιδράσεις μεταξύ μορίων που είναι πολύ αργές στην αέρια φάση λόγω της μεγάλης ενέργειας που απαιτείται για την πραγματοποίησή τους, ενώ ευνοούνται όταν πραγματοποιούνται ετερογενώς. Τέτοιου είδους αντίδραση είναι η υδρόλυση, δηλαδή η αντίδραση μεταξύ ενός μορίου με το νερό, όπως η υδρόλυση του πεντοξειδίου του αζώτου (N_2O_5) προς νιτρικό οξύ (HNO_3), όπου στην αέρια φάση είναι πολύ αργή αντίδραση, ενώ είναι εξαιρετικά αποτελεσματική σε επιφάνειες.

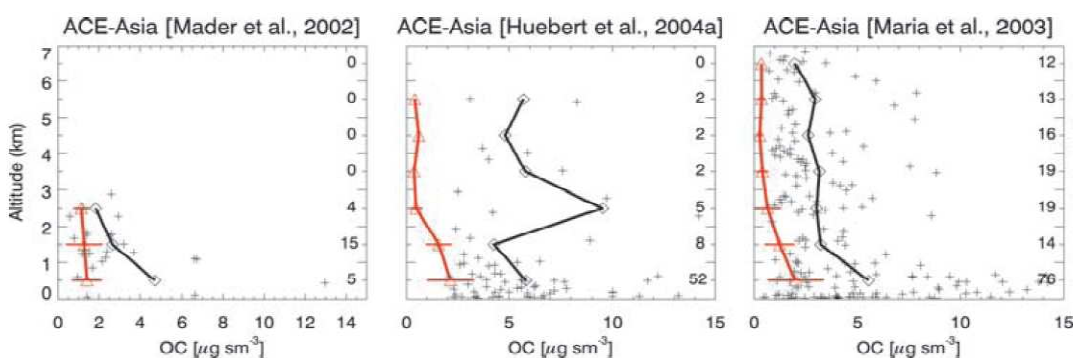
1.5 Σκοπός της μελέτης

Τα SOA διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο τόσο σε τοπικό, όσο και σε παγκόσμιο επίπεδο. Υπό δεδομένες ατμοσφαιρικές συνθήκες, τα SOA παράγονται κατά την οξειδωσή των οργανικών πτητικών ενώσεων από οξειδωτικές ενώσεις όπως το όζον. Η παραγωγή των

SOA συσχετίζεται με την ποιότητα του αέρα, την δημόσια υγεία, την ορατότητα, το κλίμα αλλά και την οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας. Η συνεισφορά τους στο οπτικό βάθος της ατμόσφαιρας (AOD) υπολογίζεται ότι είναι μεγαλύτερη από αυτή POA ή του μαύρου άνθρακα (BC) (Tsigaridis et al., 2006). Το σύνολο των επιδράσεων των σωματιδίων έχει στρέψει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας στην ταυτοποίηση και την κατανόηση των διαδικασιών σχηματισμού των δευτερογενών οργανικών σωματιδίων (Seinfeld and Pankow, 2003). Αν και η κατανομή των περισσότερων ενώσεων μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης περιγράφεται ικανοποιητικά συναρτήσει της θερμοκρασίας, παρόλα αυτά τα ατμοσφαιρικά μοντέλα παγκόσμιας κλίμακας χημείας και μεταφοράς (Tsigaridis and Kanakidou, 2003, Heald et al., 2005) υποεκτιμούν την παραγωγή των δευτερογενών οργανικών σωματιδίων (εικόνα 1.9). Δεδομένου του μεγάλου παράγοντα της υποεκτίμησης (κατά 5 ως 100 φορές) της παραγωγής SOA από τα μοντέλα, κρίνεται αναγκαία η βελτίωση των μοντέλων μέσω μελέτης επιπλέον διεργασιών που πιθανώς να εμπλέκονται στην παραγωγή σωματιδιακής μάζας στην ατμόσφαιρα. Οι διαφορές αυτές φαίνεται να αυξάνονται κατά την γήρανση των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα.

Τα ατμοσφαιρικά μοντέλα μεταφοράς και χημείας υπολογίζουν την παραγωγή των SOA με βάση τα κινητικά δεδομένα από θαλάμους προσομοίωσης και λαμβάνοντας υπόψη τους μόνο την οξείδωση των οργανικών πτητικών ενώσεων στην αέρια φάση και την κατανομή των προϊόντων οξείδωσής τους μεταξύ αέριας και σωματιδιακής. Για τη σωστότερη προσομοίωση των επιπέδων της οργανικής σωματιδιακής ύλης στην ατμόσφαιρα, είναι απαραίτητο να ληφθούν υπόψη επιπλέον πορείες χημικής παραγωγής δευτερογενών οργανικών σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Πρόσφατες μελέτες δείχνουν ότι πέραν της οξείδωσης των πρόδρομων μορίων των SOA από τα κύρια οξειδωτικά της ατμόσφαιρας (O_3 , OH, NO_3) και την μετέπειτα κατανομή τους στην σωματιδιακή φάση, οι αντιδράσεις πολλαπλών φάσεων επηρεάζουν σημαντικά τα επίπεδα οργανικών αερολυμάτων σε μεγάλο ποσοστό στην ατμόσφαιρα τόσο σε αστικές όσο και σε απομακρυσμένες περιοχές του πλανήτη. Επομένως, εκτός από την παραγωγή ενώσεων στην αέρια φάση από οξείδωση πρόδρομων ενώσεων - που πιθανώς να μην έχουν όλες ταυτοποιηθεί - και τη μετέπειτα μεταφορά τους στη σωματιδιακή φάση μέσω κατανομής μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης, που λαμβάνονται υπόψη στα αριθμητικά μοντέλα προσομοίωσης της ατμοσφαιρικής χημείας, πρέπει να συμπεριληφθεί η συνεισφορά των αντιδράσεων πολλαπλών φάσεων στην παραγωγή σωματιδιακής ύλης.

Πρωταγωνιστικό ρόλο σε αυτές τις διεργασίες φαίνεται να διαδραματίζει η CHOCHO. Αφενός αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως χημικός-δείκτης για την μελέτη περιοχών με έντονη φωτοχημεία, αφετέρου συμμετέχει στην παραγωγή σωματιδιακής μάζας στην ατμόσφαιρα. Έχει προταθεί ότι η CHOCHO συνεισφέρει σημαντικά και στις συγκεντρώσεις των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα (Kawamura et al., 1996, Matsunaga et al., 2003, Liggio and McLaren, 2003, Garcia-Alonso et al., 2006, Volkamer et al., 2007). Λόγω της μεγάλης υδατοδιαλυτότητας της, η CHOCHO συμμετέχει σε ετερογενείς αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα παράγοντας SOA μέσω πολυμερισμού αλλά και περεταίρω οξείδωσής της στο υγρό νερό των συννέφων. Βάση μελετών κινητικής των αντιδράσεων, οι Liggio et al. (2005) προτείνουν ότι η CHOCHO και οι άλλες παρεμφερείς αλδεύδες όπως η γλυκολαλδεύδη (HOCH_2CHO) και η μεθυλογλυοξάλη ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHO}$) μπορεί να συνεισφέρει τόση ποσότητα SOA, όσο να καλυφθεί η διαφορά των συγκεντρώσεων οργανικών αερολυμάτων μεταξύ αριθμητικών μοντέλων και μετρήσεων στην χαμηλή και στην ελεύθερη τροπόσφαιρα (Heald et al., 2005, Volkamer et al., 2006a).



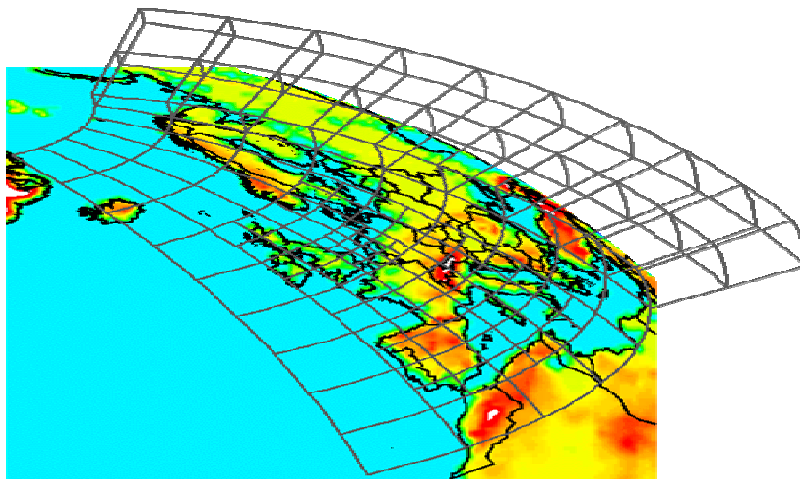
Εικόνα 1.9: Μέσες συγκεντρώσεις αερολυμάτων οργανικού άνθρακα (OC) από το πείραμα ACE-Asia. Οι πειραματικές παρατηρήσεις φαίνονται με μαύρη γραμμή, ενώ με κόκκινη γραμμή φαίνονται οι τιμές που προσομοιώνονται από το μοντέλο GEOS-Chem. Ο αριθμός των πειραματικών παρατηρήσεων καταγράφεται στον δεξιό άξονα (Heald et al., 2005)

Παρόλα αυτά, η σωματιδιακή φάση της CHOCHO δεν έχει μελετηθεί εκτενώς. Οι Fu et al. (2008) περιέγραψαν τη μη αντιστρεπτή προσρόφηση της CHOCHO σε υγρά σωματίδια και σταγόνες συννέφων, επισημαίνοντας ότι το μεγαλύτερο ποσοστό (85%) της CHOCHO διαλύεται στο υγρό νερό των σύννεφων λόγω της μεγάλης υδατοδιαλυτότητάς της. Οι Lim et al. (2005) και Carlton et al. (2007) παρουσίασαν ένα νέο χημικό σχήμα υγρής φάσης που περιλαμβάνει την οξειδωση υγρής φάσης της CHOCHO αλλά και άλλων αλδευδών προς παραγωγή οξαλικού οξέος (αιθανοδιικό οξύ ή $(\text{COOH})_2$) το οποίο προστίθεται στις συγκεντρώσεις των ΟΑ στην ατμόσφαιρα με την μορφή οξαλικών. Οι ετερογενείς διαδικασίες λοιπόν, επηρεάζουν την αέρια φάση και κυρίως τα κύρια οξειδωτικά της ατμόσφαιρας αλλά και την παραγωγή των SOA επηρεάζοντας έτσι το ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας. Σκοπός της παρούσας μελέτης ήταν η βελτίωση των προσομοιώσεων των οργανικών σωματιδίων στην ατμόσφαιρα και η εκτίμηση της επίδρασης τους i) στη χημεία της τροπόσφαιρας λόγω της δράσης τους ως υπόστρωμα για την πραγματοποίηση ετερογενών αντιδράσεων και ii) στο ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας.

Η χημεία αέριας φάσης της CHOCHO και η επίδραση της στην οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας μελετήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας σε συνεργασία με ερευνητικές ομάδες του εξωτερικού. Η μελέτη αυτή χρειάστηκε την ενσωμάτωση ενός λεπτομερούς χημικού κώδικα στο μοντέλο TM4 (βλ. κεφάλαιο 2.2) και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο κεφάλαιο 3.2. Η εμπλοκή της CHOCHO στη χημεία πολλαπλών φάσεων και την παραγωγή οξαλικών, μελετήθηκε με την ανάπτυξη κατάλληλου χημικού κώδικα που περιγράφει τις διεργασίες πολλαπλών φάσεων (κεφάλαιο 2.4) και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο κεφάλαιο 3.6. Επίσης, βελτιώθηκαν οι προσομοιώσεις των ΟΑ στη θαλάσσια ατμόσφαιρα με την ενσωμάτωση νέων παραμετροποιήσεων στο TM4, τόσο πρωτογενών όσο και δευτερογενών πηγών ΟΑ θαλάσσιας προέλευσης (κεφάλαιο 3.7). Τέλος, για να μελετηθεί ο ρόλος ετερογενών αντιδράσεων στη χημική σύσταση της ατμόσφαιρας, πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις λαμβάνοντας υπόψη και αγνοώντας την επίδραση των ετερογενών αντιδράσεων στις επιφάνειες των αερολυμάτων, τόσο ανόργανων όσο και οργανικών. Τα αποτελέσματα αυτών των προσομοιώσεων παρουσιάζονται στο κεφάλαιο 4. Στο ίδιο κεφάλαιο μελετάται και η επίδραση των αερολυμάτων στο ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας και η μεταβολή της λόγω ετερογενών αντιδράσεων.

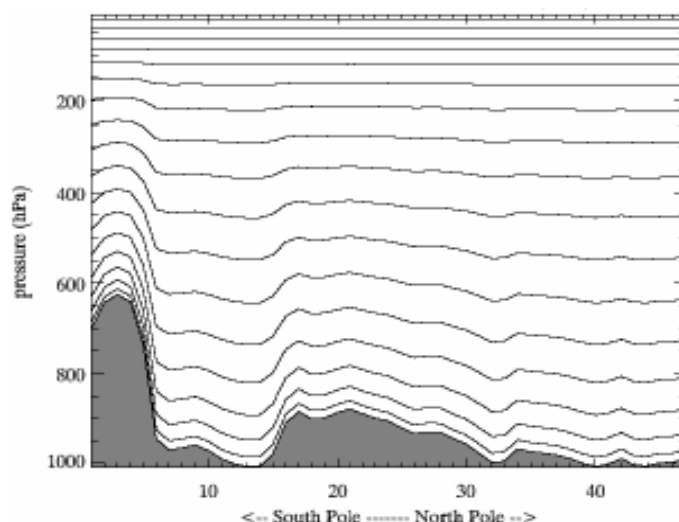
2 Περιγραφή του Μοντέλου

Το TM4 ανήκει στην οικογένεια των τρισδιάστατων παγκόσμιων μοντέλων χημείας και μεταφοράς (CTM - Chemistry Transport Model). Τα TM - Tracer Models - χαρακτηρίζονται ως 'off-line' μοντέλα, γιατί δεν υπολογίζουν την μετεωρολογία, αλλά την διαβάζουν από διαθέσιμα αρχεία. Λόγω της απουσίας υπολογισμού της μετεωρολογίας από τα TM, εξοικονομείται σημαντικός υπολογιστικός χρόνος, ο οποίος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τους υπολογισμούς ατμοσφαιρικής χημείας και μεταφοράς. Τα μοντέλα χημείας και μεταφοράς επιλύουν ένα μεγάλο αριθμό διεργασιών που συμβαίνουν στην ατμόσφαιρα, όπως εκπομπές ενώσεων από επιφανειακές πηγές, μετατροπή ενώσεων λόγω χημικών διεργασιών, απομάκρυνση λόγω υγρής ή/και ξηρής εναπόθεσης ή ακόμα και κατακρήμνισης, καθώς και μεταφορά τους σε άλλες περιοχές της ατμόσφαιρας. Για τον υπολογισμό όλων των παραπάνω διεργασιών, το μοντέλο διαιρεί την ατμόσφαιρα σε κουτιά, στα οποία η κάθε διεργασία υπολογίζεται ξεχωριστά, ενώ τα κουτιά επικοινωνούν μεταξύ τους μέσω της μεταφοράς αερίων μαζών (εικόνα 2.1).



Εικόνα 2.1: Διαχωρισμός της ατμόσφαιρας σε κουτιά στα Tracer Models (TM)

Το TM4 έχει τη δυνατότητα να πραγματοποιεί υπολογισμούς σε 2 γεωγραφικές αναλύσεις (υψηλή και χαμηλή). Στην υψηλή ανάλυση το μοντέλο διαιρεί την ατμόσφαιρα σε κουτιά διάστασης ανά 3° στο γεωγραφικό μήκος και ανά 2° στο γεωγραφικό πλάτος (**ανάλυση $3^\circ \times 2^\circ$**). Το χρονικό βήμα για την επίλυση των διεργασιών σε αυτή την ανάλυση είναι 30min. Η χαμηλή ανάλυση του μοντέλου είναι ανά 6° στο γεωγραφικό μήκος και 4° στο γεωγραφικό πλάτος (**ανάλυση $6^\circ \times 4^\circ$**) και χρησιμοποιεί **χρονικό βήμα 60min**. Τόσο στην υψηλή, όσο και στην χαμηλή ανάλυση το TM4 διαχωρίζει την ατμόσφαιρα σε **31 κατακόρυφα επίπεδα**. Το κέντρο του υψηλότερου κουτιού βρίσκεται σε ατμοσφαιρική πίεση 10hPa ($1\text{hPa} = 10^{-3}\text{Atm}$) ενώ το πάνω όριο του μοντέλου αντιστοιχεί στα **0.1 hPa** και σε ύψος **65 Km**. Οι παραπάνω αναλύσεις του μοντέλου διαιρούν την ατμόσφαιρα σε 334800 κουτιά για την υψηλή και 55800 κουτιά για την χαμηλή ανάλυση. Στους πόλους υπάρχει ένα μόνο κυκλικό κουτί με ακτίνα όση και η ανάλυση κατά το γεωγραφικό πλάτος. Τα κατακόρυφα επίπεδα δεν έχουν σταθερό ύψος αλλά είναι υβρίδια μεταξύ ισοβαρών και ισοϋψών επιπέδων. Με τον τρόπο αυτό λαμβάνεται υπόψη η ορειογραφία της εκάστοτε περιοχής με αποτέλεσμα τα κουτιά να είναι υψηλότερα σε περιοχές με χαμηλό υψόμετρο. Σε δεδομένο υψόμετρο το ύψος των κουτιών μεγαλώνει όσο απομακρύνονται από την επιφάνεια (εικόνα 2.2).



Εικόνα 2.2: Παράδειγμα απεικόνισης του κατακόρυφου διαχωρισμού της ατμόσφαιρας σε 19 υβριδικά επίπεδα ανάλογα την ορογραφία στα TM

Σε περιοχές με το ίδιο υψόμετρο, το ύψος των κουτιών αυξάνει καθώς αυξάνει το ύψος ώστε τα πιο μικρά κουτιά να βρίσκονται στην επιφάνεια και τα μεγαλύτερα στην στρατόσφαιρα. Ενδεικτικές τιμές για τα ύψη των κουτιών λαμβάνοντας υπόψη την ορογραφία φαίνονται στον πίνακα 2.1.

<i>Αριθμός κουτιού</i>	<i>Ύψος κουτιού (m)</i>	<i>Αριθμός κουτιού</i>	<i>Ύψος κουτιού (m)</i>
1	52.64	17	8187.76
2	248.98	18	9649.73
3	492.77	19	10411.77
4	845.28	20	11194.19
5	1315.90	21	11997.74
6	1597.61	22	12825.20
7	2257.67	23	13675.08
8	2637.38	24	14547.55
9	3049.38	25	15445.55
10	3969.59	26	16371.69
11	4477.89	27	17338.26
12	5019.03	28	19472.68
13	5593.03	29	21956.96
14	6198.33	30	25972.80
15	6833.11	31	65000.00
16	7496.36		

Πίνακας 2.1: Ύψος κουτιών του TM4 στον Ισημερινό (0 N, 0 W). Το πρώτο κουτί είναι το κουτί επιφάνειας ενώ το 31^ο κουτί αντιστοιχεί στο υψηλότερο κουτί του μοντέλου με σταθερή τιμή στα 65 Km

2.1. Δομή του μοντέλου TM4

Το μοντέλο TM μπορεί να θεωρηθεί ως ένα από τα πλέον τεκμηριωμένα μοντέλα παγκόσμιας εμβέλειας για την μελέτη της φυσικής και της χημείας της ατμόσφαιρας με

δεκάδες αναφορές στη βιβλιογραφία από διάφορες ερευνητικές ομάδες στον κόσμο. Το μοντέλο είναι γραμμένο σε γλώσσα προγραμματισμού Fortran και αποτελεί εξέλιξη των προγενέστερων εκδόσεων του μοντέλου TM2 (Heiman, 1993) και TM3 (Houweling et al., 1998, Tsigaridis and Kanakidou, 2003). Το TM4 υπολογίζει την επίδραση κάθε φυσικής διεργασίας ανά 60 λεπτά ενώ τις χημικές διεργασίες ανά 30 λεπτά. Στη συνέχεια του κεφαλαίου παρουσιάζονται οι διεργασίες που λαμβάνει υπόψη το μοντέλο με τη σειρά με την οποία καλεί την κάθε διαδικασία. Οι προσομοιώσεις εκτελούνται ανά χρονικό διάστημα ενός μήνα στο τέλος του οποίου αποθηκεύονται τα αποτελέσματα. Επίσης, παρουσιάζονται αναλυτικά όλες οι αλλαγές που πραγματοποιήθηκαν για την παρούσα διατριβή, οι οποίες επικεντρώνονται στην αλλαγή της περιγραφής της χημείας της ατμόσφαιρας και των σχετιζόμενων διεργασιών.

2.1.1 Έναρξη προσομοίωσης

Κατά την έναρξη της προσομοίωσης το μοντέλο ρυθμίζει τις παραμέτρους οι οποίες παραμένουν αμετάβλητες σε όλο το διάστημα της προσομοίωσης. όπως η ανάλυση του μοντέλου ($3^{\circ} \times 2^{\circ}$ ή $6^{\circ} \times 4^{\circ}$), το χρονικό βήμα κατά το οποίο θα επαναλαμβάνει την κάθε υπολογιζόμενη διεργασία, καθώς και πληροφορίες όπως το ποσοστό επικάλυψης κάθε επιφανειακού κουτιού από στεριά, από πάγο, από δάση, η ορεογραφία κ.α.. Έπειτα ρυθμίζονται οι χρονικές παράμετροι της προσομοίωσης όπως η ημερομηνία και η χρονική διάρκεια της προσομοίωσης. Στο σημείο αυτό το μοντέλο ανοίγει τα αρχεία τα οποία θα χρησιμοποιήσει κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης όπως μετεωρολογικά δεδομένα και εκπομπές ενώσεων. Μια από τις σημαντικότερες διεργασίες που το μοντέλο εκτελεί κατά την έναρξη της προσομοίωσης είναι ο υπολογισμός της κίνησης των αέριων μαζών πριν αρχίσει η εφαρμογή των άλλων διεργασιών. Το μοντέλο διορθώνει την ποσότητα της μάζας αέρα σε κάθε κουτί σε σχέση με αυτή που διάβασε από το αρχείο ώστε να μην εισάγονται ασυνέχειες στο υπολογισμό.

2.1.2 Ανάγνωση Μετεωρολογικών Δεδομένων

Τα μετεωρολογικά δεδομένα που χρησιμοποιεί το TM4 προέρχονται από μετρήσεις από μετεωρολογικούς σταθμούς εξομοιωμένες από το μετεωρολογικό μοντέλο ECMWF (Gibson et al., 1997), το οποίο υπολογίζει δεδομένα σε περιοχές όπου δεν υπάρχουν διαθέσιμες μετρήσεις. Τα δεδομένα είναι διαθέσιμα σε εξάωρη βάση ενώ στο μεσοδιάστημα το TM4 θεωρεί ότι οι μετεωρολογικές συνθήκες δεν μεταβάλλονται. Οι μετεωρολογικές

παράμετροι που διαβάζει και χρησιμοποιεί το TM4 είναι η διεύθυνση και η ταχύτητα του ανέμου, η επιφανειακή πίεση, η θερμοκρασία, η υγρασία, το ύψος των συννέφων, τη βροχόπτωση κ.α. Με βάση τα μετεωρολογικά δεδομένα το μοντέλο υπολογίζει την ποσότητα αέρα σε κάθε κουτί, την μεταφορά αέριων μαζών από το ένα κουτί στο άλλο, τα κατακόρυφα όρια των συννέφων και την κατακόρυφη κίνηση των αέριων μαζών. Έπειτα, υπολογίζονται οι εκπομπές NO_x από κεραυνούς και η πυκνότητα αέρα σε κάθε κουτί.

2.1.3 Εκπομπές

Το μοντέλο TM4 διαβάζει χωρικά και χρονικά μεταβαλλόμενες ανθρωπογενείς και φυσικές εκπομπές του μονοξειδίου (NO) και των οξειδίων (NO_x) του αζώτου, της αμμωνίας (NH₃), των οξειδίων του θείου (SO_x), του μονοξειδίου του άνθρακα (CO), των ανθρωπογενών και βιογενών μη μεθανικών υδρογονανθράκων. Επίσης λαμβάνονται υπόψη εκπομπές θαλάσσιου άλατος και σκόνης. Οι εκπομπές επιδρούν στις συγκεντρώσεις των ενώσεων σε κάθε χρονικό βήμα. Αυτό γίνεται με υπολογισμό της ποσότητας της κάθε ένωσης που εκπέμπεται συνολικά κατά το χρονικό βήμα βάση ημερήσιων, μηνιαίων ή και ετήσιων εκπομπών.

Το μοντέλο διαβάζει επίσης την επιφανειακή κατανομή του μεθανίου. Το TM4 δεν λαμβάνει υπόψη εκπομπές μεθανίου αλλά χρησιμοποιεί την επιφανειακή συγκέντρωση για το έτος 1984 όπως υπολογίστηκε από τους Dentener et al. (2003), που αντιστοιχεί σε μέση επιφανειακή συγκέντρωση μεθανίου 1.69 ppm. Η επιφανειακή αυτή κατανομή του CH₄ αλλάζει ανάλογα με τη χρονιά προσομοίωσης ακολουθώντας την μετρηθείσα αύξηση του στην ατμόσφαιρα με έτος αναφοράς το 1984. Για τα έτη πριν το 1979 χρησιμοποιείται η πολυωνυμική εξίσωση που περιγράφει την αύξηση της μέσης παγκόσμιας συγκέντρωσης του CH₄ όπως προκύπτει από μετρήσεις σε πυρήνες πάγου. Για τα έτη από το 1979 έως και το 1999 χρησιμοποιείται η πολυωνυμική εξίσωση που αναπτύχθηκε από το NOAA, η οποία προέρχεται από μετρήσεις στην ατμόσφαιρα. Τέλος, για τα έτη από το 2000 έως και το 2010 το μοντέλο υποθέτει αύξηση των εκπομπών κατά 0.5% ανά έτος, σύμφωνα με τη δημοσίευση του Houweling (2000).

Το TM4 λόγω της μικρής κατακόρυφης ανάλυσης στην στρατόσφαιρα αλλά και του χημικού κώδικα ο οποίος επικεντρώνεται στην χημεία της τροπόσφαιρας, δεν περιγράφει ικανοποιητικά την χημεία του στρατοσφαιρικού όζοντος. Η ταυτόχρονη προσομοίωση της στρατοσφαιρικής και της τροποσφαιρικής χημείας του όζοντος στο ίδιο μοντέλο έχει

μεγαλύτερο υπολογιστικό κόστος από ότι όταν λαμβάνεται υπόψη μόνο η χημεία της τροπόσφαιρας, λόγω του μεγαλύτερου αριθμού χημικών αντιδράσεων και χημικών ενώσεων. Για το λόγο αυτό, στο TM4 η συγκέντρωση του όζοντος στα 3 υψηλότερα επίπεδα του μοντέλου (50hPa – 10hPa), ρυθμίζεται σύμφωνα με τις μέσες μηνιαίες παρατηρήσεις των δορυφορικών οργάνων SCIAMACHY και GOME. Επίσης το TM4 διαβάζει τις μέσες μηνιαίες τιμές του λόγου HNO_3/O_3 στα 10hPa (τελευταίο επίπεδο της ατμόσφαιρας στο μοντέλο) βάσει των δεδομένων των δορυφόρων SCIAMACHY και GOME, όπως αυτές υπολογίστηκαν από το Ινστιτούτο KNMI, και υπολογίζει τη συγκέντρωση του νιτρικού οξέος σε αναλογία με την συγκέντρωση του όζοντος στο επίπεδο αυτό. Λόγω ελλιπούς περιγραφής της στρατοσφαιρικής χημείας (απουσία χημείας διεγερμένου ατομικού οξυγόνου (O^1D) και ριζών χλωρίου), εφαρμόζεται καταστροφή του μεθανίου στην στρατόσφαιρα (στα 8 ανώτερα επίπεδα του μοντέλου) με την αποκλειστική παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα από μεθάνιο σύμφωνα με το δισδιάστατο μοντέλο RIVM¹ το οποίο παρέχει συντελεστές καταστροφής του μεθανίου αναλογικά με την καταστροφή του από τις ρίζες υδροξυλίου στην ανώτερη στρατόσφαιρα.

2.1.4 Μέσες κινήσεις αερίων μαζών – Advection

Η προσομοίωση της μεταφοράς αερίων μαζών πραγματοποιείται με τον διαχωρισμό της κίνησής τους και στις τρεις διαστάσεις. Για την διατήρηση του ισοζυγίου της μάζας, το μοντέλο μετά τον υπολογισμό της μεταφοράς των αερίων μαζών, επαναυπολογίζει το ισοζύγιο της μάζας αέρα σε κάθε κουτί. Αποδεκτή διαφορά μάζας στο ισοζύγιο κάθε κουτιού είναι η μικρότερη του 0.01%. Στην περίπτωση που υπολογιστούν αρνητικές συγκεντρώσεις, η προσομοίωση σταματά.

2.1.5 Χημεία και επίλυσή της

Αφού υπολογιστούν οι μέσες κινήσεις των αερίων μαζών για κάθε κουτί του μοντέλου, αρχίζει ο υπολογισμός της μεταβολής των συγκεντρώσεων των ενώσεων λόγω των χημικών αντιδράσεων που λαμβάνει υπόψη το μοντέλο. Ο υπολογισμός της χημικής παραγωγής ή κατανάλωσης των ενώσεων πραγματοποιείται σε όλες τις φάσεις (αέρια, υγρή και σωματιδιακή) με χρονικό βήμα που ισούται με το μισό του βήματος που πραγματοποιούνται όλες οι υπόλοιπες διεργασίες.

¹http://www.mnp.nl/nl/publicaties/1995/Beschrijvingvan_het_RIVM_2dimensionaal_stratosfeermodel.html

Πριν υπολογιστεί η μεταβολή των συγκεντρώσεων λόγω χημείας, το μοντέλο υπολογίζει όλες εκείνες τις παραμέτρους που θα χρειαστούν για τον υπολογισμό της χημείας. Αρχικά, υπολογίζονται οι σταθερές φωτοδιάσπασης για συγκεκριμένες ενώσεις. Για το συγκεκριμένο υπολογισμό απαιτείται να καθοριστούν διάφοροι παράγοντες που εισέρχονται στους υπολογισμούς, όπως το οπτικό πάχος της ατμόσφαιρας, η κολώνα του όζοντος και η γωνία ζενίθ του ηλίου σε κάθε κουτί. Έπειτα, υπολογίζονται οι σταθερές των θερμικών αντιδράσεων βάση της θερμοκρασίας και της πίεσης κάθε κουτιού.

Στη συνέχεια, το χρονικό βήμα μειώνεται στο μισό και υπολογίζονται οι νέες συγκεντρώσεις των ενώσεων λόγω της επίδρασης της χημείας, πρώτα λόγω αντιδράσεων στην υγρή φάση και έπειτα στην αέρια και στη σωματιδιακή φάση. Αμέσως μετά, επαναυπολογίζονται οι συγκεντρώσεις όλων των δραστικών αζωτούχων ενώσεων που λαμβάνονται υπόψη από το μοντέλο για την αποφυγή απώλειας μάζας αζώτου κατά τους χημικούς υπολογισμούς. Τα οξειδία του αζώτου λόγω της γρήγορης αλληλομετατροπής τους και επομένως του μικρού χρόνου ζωής τους, θεωρούνται ως μη μεταφερόμενες χημικές στο μοντέλο. Οι ενώσεις αυτές μπορούν να θεωρηθούν ως μια χημική οικογένεια (NO_x), η οποία θα ισούται με το άθροισμα των mole αζώτου ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{NO}_3 + 2\text{N}_2\text{O}_5 + \text{HNO}_4$) των επιμέρους οξειδίων του αζώτου. Τα NO_x πλέον επιτρέπεται να μεταφέρονται μεταξύ των κουτιών του μοντέλου.

Τέλος, υπολογίζεται η ποσότητα στρατοσφαιρικού όζοντος σε κάθε κουτί. Ως στρατοσφαιρικό όζον στο μοντέλο, θεωρείται το κλάσμα του όζοντος που παράγεται μόνο από το $\text{O}(^3\text{P})$ στην στρατόσφαιρα. Πρέπει να σημειωθεί ότι, στα 3 ανώτερα επίπεδα του μοντέλου όλο το όζον θεωρείται στρατοσφαιρικό ενώ στα άλλα επίπεδα του μοντέλου ως στρατοσφαιρικό όζον χαρακτηρίζεται η ποσότητα που μεταφέρεται από την στρατόσφαιρα και παραμένει στην τροπόσφαιρα μετά την φωτοδιάσπαση μέρους του.

Μετά τον υπολογισμό της χημείας και συνεπώς των νέων συγκεντρώσεων, το μοντέλο ελέγχει ξανά για αρνητικές συγκεντρώσεις σε κάθε κουτί. Για μη μεταφερόμενες χημικές ενώσεις (πχ αλκόξυ ρίζες (RO_2)) το μοντέλο απλώς μηδενίζει τις συγκεντρώσεις που πιθανόν να έχουν αρνητική τιμή αφού με τον τρόπο αυτό δεν θα εισαχθεί ασυνέχεια στους υπολογισμούς. Παρόλα αυτά, για τις μεταφερόμενες χημικές ενώσεις έστω και μία αρνητική τιμή να υπολογιστεί, το μοντέλο τερματίζει αμέσως την προσομοίωση.

Για την επίλυση των χημικών εξισώσεων χρησιμοποιείται η μέθοδος EBI (Eulerian Backward Iterative), όπως περιγράφεται από τους Hertel et al. (1993). Οι διαφορικές κινητικές εξισώσεις ενός χημικού συστήματος μπορούν να γραφούν ως:

$$\frac{dc_i}{dt} = P_i - L_i c_i \quad i = 1, \dots, nc$$

όπου P_i και L_i αντιπροσωπεύουν τη χημική παραγωγή (συμπεριλαμβανομένων των εκπομπών) και τη χημική κατανάλωση αντίστοιχα. Ο όρος nc δείχνει τον αριθμό των ενώσεων, ενώ ο όρος c_i αντιπροσωπεύει την συγκέντρωση της αντίστοιχης ένωσης. Πρέπει να τονιστεί ότι οι όροι P_i και L_i είναι συναρτήσεις των συγκεντρώσεων και για αυτό οι παραπάνω εξισώσεις συνιστούν ένα σύστημα διαφορικών εξισώσεων (εξ. 1). Η αριθμητική μέθοδος που χρησιμοποιεί το TM4, βασίζεται στην επαναληπτική λύση της ανάστροφης προσέγγισης του Euler (*Backward Euler Approximation*):

$$c_i^{n+1} = c_i^n + P_i^{n+1} \Delta t - L_i^{n+1} \Delta t c_i^{n+1} \Rightarrow$$

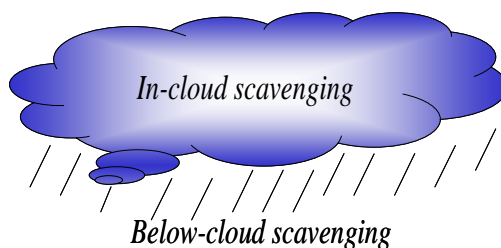
$$c_i^{n+1} = \frac{c_i^n + P_i^{n+1} \Delta t}{1 + L_i^{n+1} \Delta t}$$

Η πιο απλή μορφή για την επίλυση του παραπάνω συστήματος είναι να χρησιμοποιηθούν τιμές από το προηγούμενο χρονικό βήμα και ένας μόνο υπολογισμός ($n=1$) όπου n είναι ο αριθμός των επαναλήψεων της επίλυσης της παραπάνω σχέσης (εξ. 2). Αυτό όμως περιορίζει σημαντικά την ακρίβεια των υπολογισμών, η οποία βελτιώνεται με αύξηση του αριθμού των επαναλήψεων (n) για τον υπολογισμό του C^{n+1} στο νέο χρονικό βήμα. Ο τρόπος αυτός όμως απαιτεί ένα μεγάλο αριθμό επαναλήψεων το οποίο θα έχει ως αποτέλεσμα τεράστιο υπολογιστικό κόστος. Για το λόγο αυτό, όταν η εξίσωση πρόκειται να εφαρμοστεί σε ενώσεις οι οποίες χαρακτηρίζονται από ισχυρή σύζευξη (π.χ. ανήκουν στην ίδια χημική οικογένεια, παράγονται και καταναλώνονται μέσω αμφίδρομων αντιδράσεων), οι ενώσεις ομαδοποιούνται και διαχειρίζονται από τον επιλυτή ως 'ομάδες', όπως περιγράφεται παρακάτω. Λόγω γραμμικότητας, διατηρείται απόλυτα το χημικό ισοζύγιο και για αυτό ο επιλυτής EBI χρησιμοποιείται ευρύτατα στην επίλυση χημικών εξισώσεων στην ατμοσφαιρική χημεία (Hertel et al., 1993) με κριτήριο σύγκλισης το σταθερό αριθμό 0.005.

2.1.6 Εναπόθεση

Η απομάκρυνση ιχνοενώσεων και σωματιδίων από την ατμόσφαιρα, εξαρτάται από τις χημικές και φυσικές ιδιότητες τους και λαμβάνει χώρα μέσω υγρής εναπόθεσης, μέσω ξηρής απομάκρυνσης και λόγω βαρύτητας για τα αδρά σωματίδια. Η μεταβολή των συγκεντρώσεων των χημικών ενώσεων λόγω απομάκρυνσής τους από την ατμόσφαιρα πραγματοποιείται σε κάθε χρονικό βήμα. Πρέπει να σημειωθεί ότι για τα αδρά σωματίδια ο υπολογισμός της απομάκρυνσης λόγω βαρύτητας έχει, όπως και η χημεία, ένα εσωτερικό βήμα που αντιστοιχεί στο μισό του βήματος του μοντέλου.

Οι ενώσεις απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα όταν αυτές διαλύονται στα σταγονίδια των σύννεφων, όσο και κάτω από τα σύννεφα με μηχανική απομάκρυνση λόγω βροχόπτωσης.



Εικόνα 2.3: Απομάκρυνση σωματιδίων λόγω σάρωσης τόσο μέσα στο σύννεφο (in-cloud scavenging) όσο και κάτω από αυτό (below-cloud scavenging)

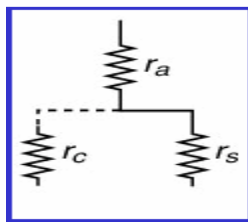
Οι ενώσεις χωρίζονται σε τέσσερις κατηγορίες:

- i) σε αυτές που δεν απομακρύνονται λόγω υγρής εναπόθεσης (αμελητέα διαλυτότητα)
- ii) σε αυτές που απομακρύνονται λόγω πλήρους διάλυσής τους στα σταγονίδια των σύννεφων
- iii) στις ενώσεις που διαλύονται μερικώς στα σταγονίδια των σύννεφων ακολουθώντας το νόμο του Henry και
- iv) σε αυτές που υπόκεινται σε μηχανική απομάκρυνση (σάρωση) λόγω βροχόπτωσης (κυρίως ενώσεις σε σωματιδιακή φάση).

Η απομάκρυνση των ενώσεων λόγω ξηρής εναπόθεσης μειώνει τη συγκέντρωση των ενώσεων ανάλογα με την ταχύτητα εναπόθεσης (v_d) η οποία υπολογίζεται από το μοντέλο για κάθε ένωση. Η ταχύτητα εναπόθεσης υπολογίζεται βάση της προσέγγισης των ηλεκτρικών αντιστάσεων σε σειρά, που αναπτύχθηκε από τους Ganzeveld and Lelieveld (1995), στηριζόμενη στη δημοσίευση του Wesely (1989), σύμφωνα με τη σχέση:

$$v_d = \frac{1}{r_a + r_b + r_c}$$

όπου, ως αντιστάσεις θεωρούνται (r_a) η αεροδυναμική αντίσταση, (r_b) η αντίσταση που βρίσκεται η ένωση στο λεπτό στρώμα που διαχωρίζει την ατμόσφαιρα από την επιφάνεια εναπόθεσης (quasi-laminar layer resistance) και (r_c) οι αντιστάσεις λόγω επιφάνειας όπως αυτές που οφείλονται στην υγρασία του εδάφους, στο βάθος του χιονιού, στη βλάστηση, στον άνεμο κ.α. Οι παραπάνω αντιστάσεις καθορίζονται από τις ιδιότητες κάθε ένωσης (μοριακό βάρος, η σταθερά του Henry, δραστηκότητα) και συνδυάζονται κατάλληλα με τις επιφάνειες στις οποίες θα γίνει η εναπόθεση. Οι τιμές των παραμέτρων προέρχονται από την προσομοίωση του τρισδιάστατου μοντέλου γενικής κυκλοφορίας ECHAM4, με εξομοίωση των δεδομένων ECMWF.



Εικόνα 2.4: Σειρά αντιστάσεων για την προσομοίωση της ξηρής εναπόθεσης στην ατμόσφαιρα όπου (r_a) η αεροδυναμική αντίσταση, (r_b) η αντίσταση που βρίσκεται η ένωση στο λεπτό στρώμα που διαχωρίζει την ατμόσφαιρα από την επιφάνεια εναπόθεσης και (r_c) οι αντιστάσεις λόγω επιφάνειας

Το μοντέλο λαμβάνει υπόψη του την απομάκρυνση και των σωματιδίων λόγω βαρύτητας. Στην περίπτωση των αδρών σωματιδίων (coarse) διαμέτρου μεγαλύτερης του 1 μm , όπως το θαλάσσιο άλας και η ορυκτή σκόνη η μεγάλη τους μάζα οδηγεί σε γρήγορη απομάκρυνσή τους από την ατμόσφαιρα λόγω βαρύτητας. Σημαντική επίδραση στην αποτελεσματικότητα αυτής της διεργασίας έχει η προσρόφηση νερού από τα σωματίδια που οδηγεί σε αύξηση της διαμέτρου τους (hygroscopic growth). Το μοντέλο ανάλογα με τη διάμετρο των σωματιδίων υπολογίζει την ταχύτητα καθίζησης συναρτήσει της ατμοσφαιρικής πίεσης, της θερμοκρασίας και της πυκνότητας τόσο του αέρα όσο και των ίδιων των σωματιδίων.

2.1.7 Γρήγορες κατακόρυφες μετακινήσεις αερίων μαζών – Convection

Το μοντέλο υπολογίζει τις γρήγορες κατακόρυφες μετακινήσεις των αερίων μαζών με το προκαθορισμένο χρονικό βήμα. Στο τέλος της υπορουτίνας γίνεται έλεγχος για τυχόν αρνητικές συγκεντρώσεις. Μετά τους υπολογισμούς αυτούς, το μοντέλο κλείνει τον κύκλο των διεργασιών και αρχίζει να τις εκτελεί πάλι με την ίδια σειρά που περιγράφηκε.

2.1.8 Αποθήκευση Αποτελεσμάτων

Μετά από ένα μήνα προσομοίωσης το μοντέλο βγαίνει από τον κύκλο υπολογισμού, αποθηκεύει και τυπώνει τα αποτελέσματα της προσομοίωσης (συγκεντρώσεις για κάθε ένωση, συνολική μάζα αέρα σε κάθε κουτί, θερμοκρασία και υγρασία, pH), την παραγωγή από κάθε αντίδραση, τη χημική παραγωγή και κατανάλωση κάθε ένωσης, την ποσότητα κάθε ένωσης που απομακρύνεται από την ατμόσφαιρα λόγω υγρής και ξηρής εναπόθεσης. Επίσης τυπώνει τα αποτελέσματα οπτικού πάχους και της ενεργειακής διαταραχής που προκαλούν τα σωματίδια σχετικά με το ισοζύγιο της ατμόσφαιρας χωρίς σωματίδια (Tsigaridis et al., 2006). Τα αποτελέσματα αυτά θα διαβαστούν από το μοντέλο και θα χρησιμοποιηθούν ως αρχικές συνθήκες όταν θα συνεχίσει την προσομοίωση για τον επόμενο μήνα.

2.2 Μετατροπή του αρχικού μοντέλου TM4

Το μοντέλο TM4 έχει τη δυνατότητα να περιγράφει σχεδόν το σύνολο των βασικών διεργασιών της ατμόσφαιρας. Λόγω του μεγάλου αριθμού των εμπλεκόμενων διεργασιών, το TM4 είναι αποτέλεσμα συνεργασίας πολλών ερευνητικών ομάδων η οποία στοχεύει στην καλύτερη και πιο σύγχρονη παραμετροποίηση των διεργασιών. Για την πραγματοποίηση της παρούσας διατριβής, χρησιμοποιήθηκε η έκδοση του TM4 που αναπτύχθηκε από το ερευνητικό ινστιτούτο IMAU του Πανεπιστημίου της Ουτρέχτης, καθώς και από την Ολλανδική Υπηρεσία Μελέτης του Κλίματος (KNMI de Bilt), και πάνω σε αυτή βασίστηκε η μετατροπή του αρχικού κώδικα. Η έκδοση του TM4 που χρησιμοποιήθηκε σε αυτήν την εργασία, περιέχει όλες τις προαναφερθείσες διεργασίες. Ο αρχικός κώδικας περιείχε τη χημεία του όζοντος, των NO_x, HO_x, του μεθανίου και μια τροποποιημένη μορφή του περιληπτικού χημικού μηχανισμού CBM4 που βασίζεται στη μέθοδο της δομικής συσσώρευσης των χημικών ενώσεων, για την περιγραφή της χημείας των μη μεθανικών υδρογονανθράκων (Houweling et al., 1998). Για την αναλυτικότερη και ακριβέστερη όμως περιγραφή της χημείας της τροπόσφαιρας, κρίθηκε απαραίτητο να αντικατασταθεί ο CBM4 με ένα πιο λεπτομερή μηχανισμό βασιζόμενο στη μέθοδο της μοριακής συσσώρευσης των χημικών ενώσεων, που να δίνει τη δυνατότητα μελέτης τόσο της αέρια όσο και της σωματιδιακής φάσης (Myriokefalitakis et al., 2008).

Συγκεκριμένα, όσον αφορά το χημικό σχήμα, στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, πραγματοποιήθηκαν τα παρακάτω:

- i. Αντικατάσταση του αρχικού χημικού σχήματος CBM4 με το τροποποιημένο αναλυτικό χημικό σχήμα των Poisson et al. (2000), ώστε να συμπεριληφθούν οι αντιδράσεις οξείδωσης των υδρογονανθράκων C₁-C₄ και του ισοπρενίου.
- ii. Προσθήκη των αντιδράσεων μεταξύ νιτρικών ριζών και οργανικών
- iii. Βελτίωση της χημείας του SO₂, του διμεθυλοσουλφιδίου (DMS), του μεθανοσουλφονικού οξέος (MSA), των θειικών σωματιδίων (Barnes et al., 2006)
- iv. Προσθήκη χημικού σχήματος για την ετερογενή παραγωγή SOA μέσω χημείας υγρής φάσης
- v. Παραμετροποίηση της παραγωγής SOA από βιογενείς και ανθρωπογενείς υδρογονάνθρακες (Tsigaridis et al., 2008)
- vi. Προσθήκη της ετερογενούς καταστροφής χημικών ενώσεων (N₂O₅, HO₂, NO₂ και NO₃) πάνω στις επιφάνειες των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων.

Επίσης πραγματοποιήθηκαν μετατροπές στις υπορουτίνες οι οποίες περιγράφουν τις εκπομπές και τις εναποθέσεις των χημικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα, αναγκαίες για την περιγραφή της παραπάνω χημείας στο TM4. Αναλυτικότερα πραγματοποιήθηκαν τα παρακάτω:

- i. Προσθήκη μεταβαλλόμενων χωρικά και χρονικά εκπομπών των μη μεθανικών υδρογονανθράκων (C₁-C₄), των βιογενών υδρογονανθράκων (ισοπρένιο, μονοτερπένια, ORVOC) και των ανθρωπογενών υδρογονανθράκων (βενζόλιο, τολουόλιο και ξυλόλιο)
- ii. Προσθήκη μεταβαλλόμενων χωρικά και χρονικά εκπομπών πρωτογενών οργανικών σωματιδίων (POA) και του μαύρου άνθρακα (BC) καθώς και η μετατροπή τους από υδρόφοβα σε υδρόφιλα σωματίδια (Tsigaridis and Kanakidou, 2003)
- iii. Προσθήκη μεταβαλλόμενων χωρικά και χρονικά εκπομπών θαλάσσιου άλατος και ορυκτής σκόνης (Vignatti, 2009, προσωπική επικοινωνία)
- iv. Παραμετροποίηση της απομάκρυνσης των προαναφερθέντων αέριων και σωματιδιακών ενώσεων από την ατμόσφαιρα (Tsigaridis and Kanakidou, 2003)

Το μοντέλο διαχωρίζει τις ενώσεις σε μεταφερόμενες και μη μεταφερόμενες ανάλογα με τον χρόνο ζωής τους. Τα σταθερά μόρια θεωρούνται ότι μπορούν να μεταφέρονται από το ένα κουτί στο άλλο μέσα στο καθορισμένο χρονικό βήμα, ενώ οι ενώσεις μικρού χρόνου ζωής (π.χ. RO₂), θεωρούνται ως μη μεταφερόμενες. Οι συγκεντρώσεις των ενώσεων μικρού χρόνου ζωής κατά τη διάρκεια του χρονικού βήματος έχουν φθάσει σε ισορροπία με αυτές των πρόδρομων ενώσεών τους και επομένως δεν επηρεάζονται από τις συγκεντρώσεις που υπάρχουν σε διπλανά κουτιά της ατμόσφαιρας.

2.2.1 Εκπομπές αέριας φάσης

Για την πραγματοποίηση της παρούσας εργασίας ήταν αναγκαία η αλλαγή της παραμετροποίησης των εκπομπών στο μοντέλο. Ο λόγος ήταν γιατί αφενός το νέο αναλυτικό χημικό σχήμα απαιτεί διαφορετική περιγραφή των εκπομπών των μη μεθανικών υδρογονανθράκων και αφετέρου γιατί νέες εκτιμήσεις εκπομπών έγιναν διαθέσιμες στη διεθνή επιστημονική κοινότητα. Για το λόγο αυτό, οι εκπομπές από τη βάση δεδομένων του EDGAR (Olivier et al., 1999) με έτος αναφοράς το έτος 1990 αντικαταστάθηκαν με νέες εκπομπές για το έτος 2000 από τη βάση δεδομένων του POET (Olivier et al., 2003). Η παραπάνω βάση δεδομένων παρέχει εκπομπές σε ανάλυση $1^\circ \times 1^\circ$ για τα οξείδια του αζώτου (NO_x), για το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) καθώς και εκπομπές μη μεθανικών πτητικών οργανικών ενώσεων (NMVOC) οι οποίες συμπεριλαμβάνουν αλκάνια (C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} και βαρύτερα αλκάνια), αλκένια (C_2H_4 , C_3H_6), ακετυλένιο (C_2H_2), αλκοόλες, (CH_3OH και $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ και βαρύτερες αλκοόλες), αρωματικά (βενζόλιο, τολουόλιο, ξυλόλιο), αλδεΐδες (HCHO , CH_3CHO και βαρύτερες αλδεΐδες), και κετόνες (CH_3COCH_3 , $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ και βαρύτερες κετόνες), καθώς και βιογενείς εκπομπές του ισοπρενίου και των μονοτερπενίων. Οι συνολικές εκπομπές των μονοτερπενίων και των άλλων δραστικών πτητικών ενώσεων στο μοντέλο θεωρούνται ότι εκπέμπονται κατά 50% ως α -πινένιο και το υπόλοιπο 50% ως β -πινένιο (Tsigaridis and Kanakidou, 2003), με το α -πινένιο να αντιπροσωπεύει τις ενδοκυκλικές μονοτερπενικές ολεφίνες και το β -πινένιο τα εξωκυκλικές μονοτερπενικές ολεφίνες.

2.2.2 Πρωτογενή οργανικά σωματίδια και μαύρος άνθρακας

Στην παρούσα μελέτη λαμβάνονται υπόψη οι εκπομπές των πρωτογενών ανθρακούχων σωματιδίων και διαχωρίζονται στις πρωτογενείς εκπομπές οργανικών σωματιδίων (POA) και σωματιδίων μαύρου άνθρακα (BC) και προέρχονται τόσο από ανθρωπογενείς όσο και βιογενείς πηγές. Οι εκπομπές POA συμπεριλαμβάνουν εκπομπές από καύση ορυκτών καυσίμων (μεταφορικά μέσα και διαδικασίες παραγωγής ενέργειας), οικιακές καύσεις (μαγείρεμα και θέρμανση), καύση βιομάζας (αποψίλωση δασών και φωτιές από φυσικά αίτια) και εκπομπές από τους ωκεανούς. Στην ατμόσφαιρα όμως, υπάρχουν και άλλες εκπομπές πρωτογενών ανθρακούχων σωματιδίων οι οποίες προέρχονται από ιούς, βακτήρια (Burrows et al., 2009), γύρη και θραύσματα φύλλων (Bauer et al., 2002), αλλά λόγω του μεγάλου μεγέθους τους και συνεπώς του μικρού χρόνου ζωής τους, η κλιματική τους επίδραση αναμένεται να είναι μικρή. Για το λόγο αυτό τέτοιου είδους εκπομπές στην

παρούσα εργασία δεν περιλαμβάνονται στο μοντέλο. Αντίστοιχες πηγές εκπομπών λαμβάνονται υπόψη και για το BC, εκτός από τις εκπομπές από ωκεανούς αφού ο μαύρος άνθρακας αποτελεί αποκλειστικά προϊόν καύσης. Στην παρούσα μελέτη τα POA θεωρούνται ως μη πτητικά. Πρέπει να σημειωθεί ότι η προσέγγιση αυτή επιδέχεται μελλοντικές βελτιώσεις με βάση τις πρόσφατες μελέτες των Robinson et al. (2007).

2.2.3 Εκπομπές χερσαίων πρωτογενών οργανικών σωματιδίων και μαύρου άνθρακα

Τόσο οι εκπομπές POA όσο και BC από ανθρωπογενείς πηγές (καύση ορυκτών καυσίμων (FF) και οικιακές καύσεις (BF)) προέρχονται από την εργασία των Ito and Penner (2005) και αναφέρονται στο έτος 2000. Οι ετήσιες εκπομπές των POA και BC αντιστοιχούν σε 2.8 Tg POA yr^{-1} και 3.1 Tg BC yr^{-1} αντίστοιχα. Αντίθετα με τις ανθρωπογενείς εκπομπές, οι βιογενούς προέλευσης εκπομπές POA και BC οι οποίες αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος τους, παραμετροποιούνται διαφορετικά στο μοντέλο. Οι πηγές POA και BC από καύση βιομάζας προέρχονται από το Global Fire Emissions Database version 2 (van der Werf et al., 2006) για τα έτη 1997 – 2006. Οι βιογενείς εκπομπές παρουσιάζουν έντονη εποχιακότητα με αυξημένες εκπομπές στο βόρειο ημισφαίριο κατά τους καλοκαιρινούς μήνες. Κατά μέσο όρο το 50% των ολικών πρωτογενών POA εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα ως υδρόφιλα, ενώ για τα σωματίδια μαύρου άνθρακα θεωρείται αντίστοιχα το 20% των συνολικών εκπομπών τους. Τα υδρόφιλα πρωτογενή σωματίδια μετατρέπονται σε υδρόφιλα σύμφωνα με την παραμετροποίηση των Tsigaridis and Kanakidou (2003). Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ότι στην παρούσα μελέτη δεν έχουν ληφθεί εκπομπές POA από την χερσαία βιόσφαιρα.

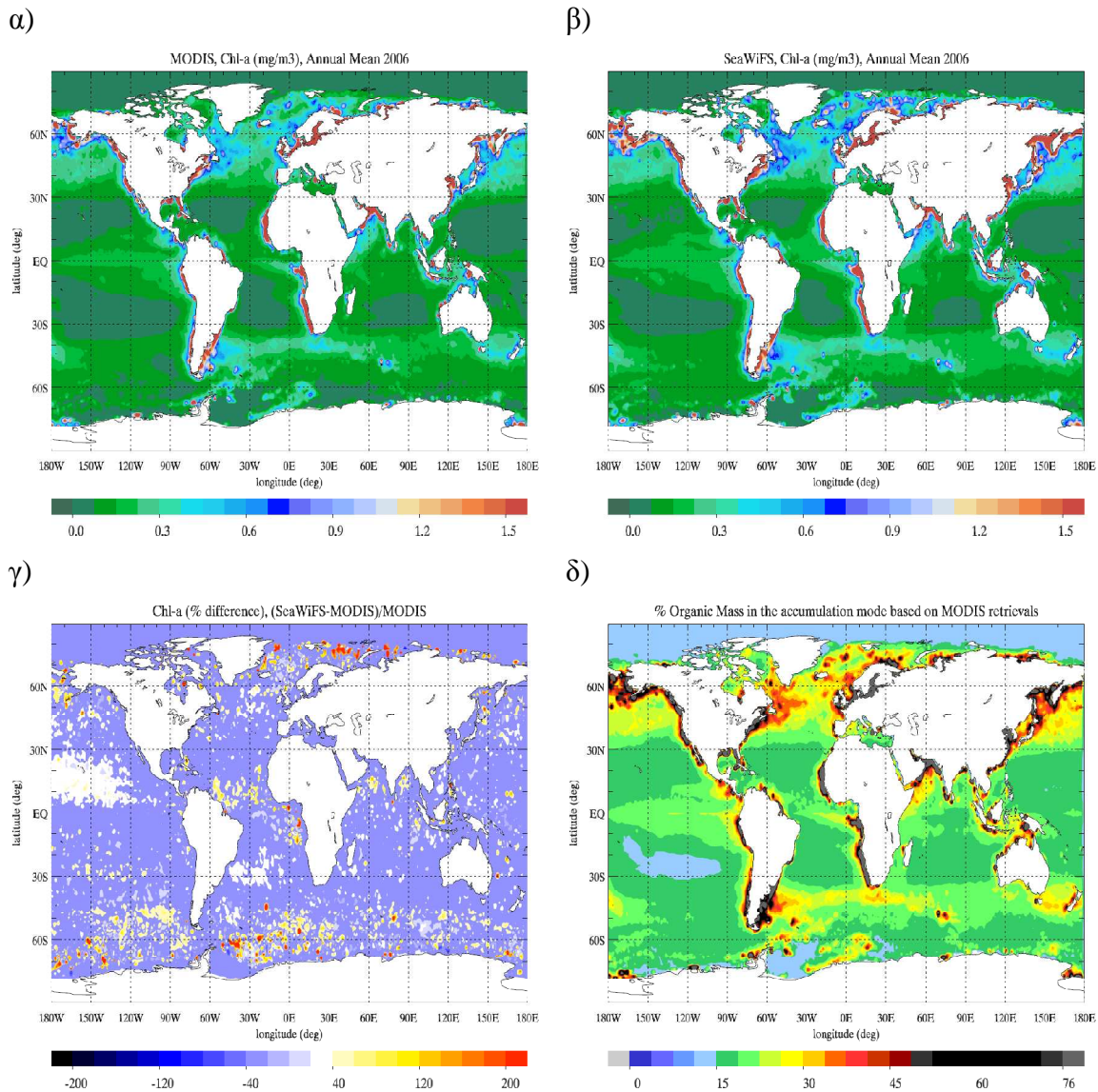
2.2.4 Εκπομπές θαλάσσιων πρωτογενών οργανικών σωματιδίων της περιοχής συσσώρευσης

Η θαλάσσια πηγή των πρωτογενών λεπτών οργανικών σωματιδίων παραμετροποιείται σύμφωνα με την εργασία των O'Dowd et al. (2008), όπου τα POA υπολογίζονται σαν το κλάσμα μάζας του θαλάσσιου άλατος με ακτίνα $< 1\mu\text{m}$ και συναρτήσει της συγκέντρωσης χλωροφύλλης-a (Chl-a) στην θάλασσα. Η εξίσωση που εφαρμόζεται στο μοντέλο προέρχεται από τους Vignatti et al. (2009):

$$\% OA = 43.5[Chla] + 13.8$$

θεωρώντας ότι το ποσοστό κορεσμού της μάζας οργανικών στο θαλάσσιο άλας είναι το 76% για συγκεντρώσεις Chl-a 1.43 mg m^{-3} . Στην παρούσα εργασία οι μέσες μηνιαίες συγκεντρώσεις χλωροφύλλης προέρχονται από την ανάκτηση δορυφορικών δεδομένων του MODIS σε $1^\circ \times 1^\circ$ οριζόντια ανάλυση (εικόνα 2.4α). Παρόλα αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν και τα δεδομένα του δορυφορικού οργάνου SeaWiFS το οποίο παρέχει δεδομένα επίσης σε $1^\circ \times 1^\circ$ οριζόντια ανάλυση (εικόνα 2.4β). Τα δυο δορυφορικά όργανα παράγουν συγκρίσιμα αποτελέσματα της συγκέντρωσης της Chl-a στη θάλασσα αν και σε ορισμένα γεωγραφικά πλάτη ($>60 \text{ N}$ και $> 60\text{S}$), τα δεδομένα του SeaWiFS παράγουν ως και 2 φορές μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από αυτά του MODIS. Οι παραπάνω διαφορές μπορούν να δικαιολογηθούν λόγω των διαφορετικών προσεγγίσεων που λαμβάνουν υπόψη τα δυο δορυφορικά όργανα. Παρόλα αυτά η προαναφερθείσα διαφορά στις συγκεντρώσεις δεν επηρεάζει δραματικά τις εκπομπές των θαλάσσιων POA, αφού όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το ποσοστό κορεσμού για τις συγκεντρώσεις της Chl-a (1.43 mg m^{-3}) είναι αρκετά χαμηλό, ενώ οι μέγιστες διαφορές (εικόνα 2.4γ) παρουσιάζονται σε περιοχές μεγάλης θαλάσσιας παραγωγικότητας οι οποίες ξεπερνούν κατά πολύ το προαναφερθέν όριο.

Οι εκπομπές θαλάσσιων πρωτογενών οργανικών σωματιδίων θεωρείται ότι εκπέμπονται ως υδρόφοβα σωματίδια αλλά εσωτερικά αναμειγμένα με το θαλάσσιο άλας (O'Dowd et al., 2008) σε αντίθεση με τα POA χερσαίας προέλευσης.



Εικόνα 2.5: α) Μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις Chl-a σε mg m^{-3} από τα δεδομένα του δορυφορικού αισθητήρα MODIS για το έτος 2006 β) Μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις Chl-a σε mg m^{-3} από τα δεδομένα του δορυφορικού οργάνου SeaWiFS για το έτος 2006 γ) Ποσοστιαίες διαφορές των συγκεντρώσεων Chl-a των δεδομένων των δορυφορικών αισθητήρων MODIS και SeaWiFS δ) Υπολογιζόμενη ποσοστιαία περιεκτικότητα σε οργανική μάζα του θαλάσσιου άλατος της περιοχής της τάξης συσσώρευσης, βάσει των δεδομένων Chl-a του δορυφορικού αισθητήρα MODIS για το έτος 2006.

2.2.5 Εκπομπές θαλάσσιων υδρογονανθράκων

Για την αναλυτική μελέτη της χημείας σε θαλάσσιο περιβάλλον, λήφθηκαν υπόψη και οι εκπομπές από ωκεανούς. Συμπεριλήφθησαν οι εκπομπές του μονοξειδίου του άνθρακα (CO), του αιθανίου (C₂H₆) του αιθενίου (C₂H₄), του προπανίου (C₃H₈), του προπενίου (C₃H₆) από τη βάση δεδομένων του POET. Επίσης, συμπεριλήφθησαν οι εκπομπές του ακετυλενίου (C₂H₂) βάση της εργασίας των Kanakidou et al. (1988).

Ιδιαίτερης σημασίας για τη χημεία της ατμόσφαιρας τόσο στην αέρια όσο και στη σωματιδιακή φάση στο θαλάσσιο περιβάλλον εκτός του DMS, διαδραματίζουν οι βιογενείς υδρογονάνθρακες. Πρόσφατες μελέτες από διάφορες ερευνητικές ομάδες (Spareklen et al., 2008, Roelfols, 2008, Arnold et al., 2008, Gant et al., 2009) καταδεικνύουν την σύνδεση μεταξύ της παραγωγικότητας των ωκεανών (η οποία παραμετροποιείται βάση των συγκεντρώσεων χλωροφύλλης (Chl-a) στο νερό) και εκπομπών ισοπρενίου (Bonsang et al., 1992, Moore et al., 1994, Shaw et al., 2003, Palmer and Shaw, 2005) και μονοτερπενίων (Yassaa et al., 2008). Οι θαλάσσιες εκπομπές βιογενών υδρογονανθράκων αν και υπολογίζονται να είναι σαφώς μικρότερες (0.1 – 1.2 TgC yr⁻¹) από τις αντίστοιχες χερσαίες προέλευσης, αναμένεται να έχουν μεγάλη επίδραση στο θαλάσσιο στρώμα ανάμιξης, λόγω της μεγάλης δραστηρότητάς των ενώσεων αυτών (Liakakou et al., 2007, Palmer and Shaw, 2005).

Οι εκπομπές του διμεθυλοσουλφιδίου (DMS), ισοπρενίου και μονοτερπενίων παραμετροποιούνται ως το γινόμενο της συγκέντρωσης τους στο επιφανειακό νερό της θάλασσας και της ταχύτητας διαφυγής τους από τη θάλασσα προς την ατμόσφαιρα (piston velocity). Όσον αφορά την ταχύτητα διαφυγής από την επιφάνεια της θάλασσας, υπολογίζεται από την ταχύτητα του ανέμου και την θερμοκρασία (Liss and Merlivat, 1986). Οι παγκόσμιες συγκεντρώσεις του DMS μέσα στη θάλασσα, βασίζονται σε πειραματικές μετρήσεις και προέρχονται από την εργασία των Kettler et al. (1999) (εικόνα 2.5). Οι συγκεντρώσεις του ισοπρενίου και των μονοτερπενίων στο νερό της θάλασσας, θεωρούνται ανάλογες της συγκέντρωσης της χλωροφύλλης (Chl-a). Σύμφωνα με τους Gantt et al. (2009), ο ρυθμός παραγωγής του ισοπρενίου (P_{isop}) είναι ανάλογος της ηλιοφάνειας:

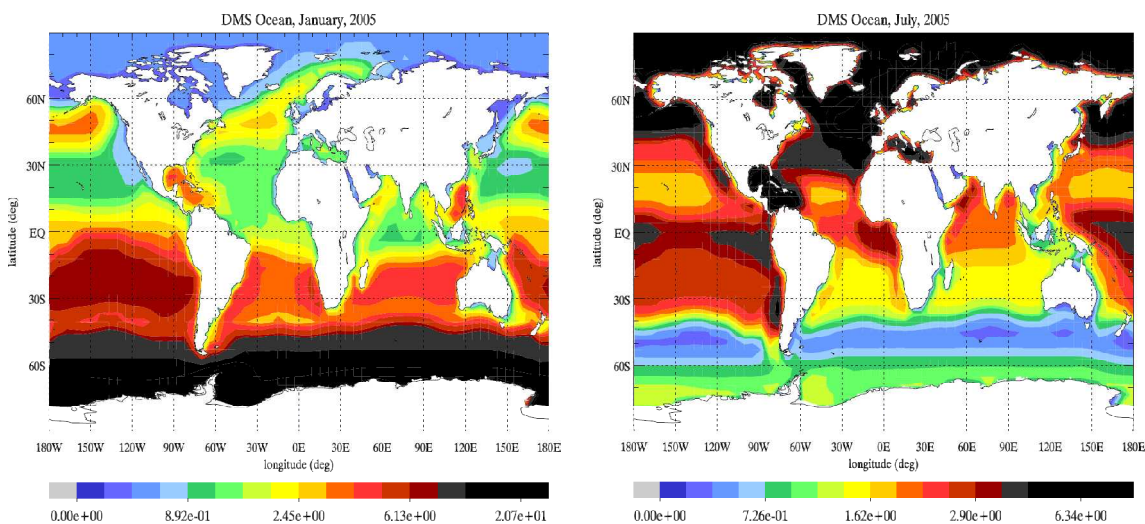
$$P_{isop} = EF * \ln I^2$$

όπου, EF είναι ο συντελεστής εκπομπών του ισοπρενίου από τη Chl-a και I η ένταση του φωτός [μEm⁻²s⁻¹]. Η ένταση του φωτός στην επιφάνεια του πλανήτη, θεωρείται ανάλογη της

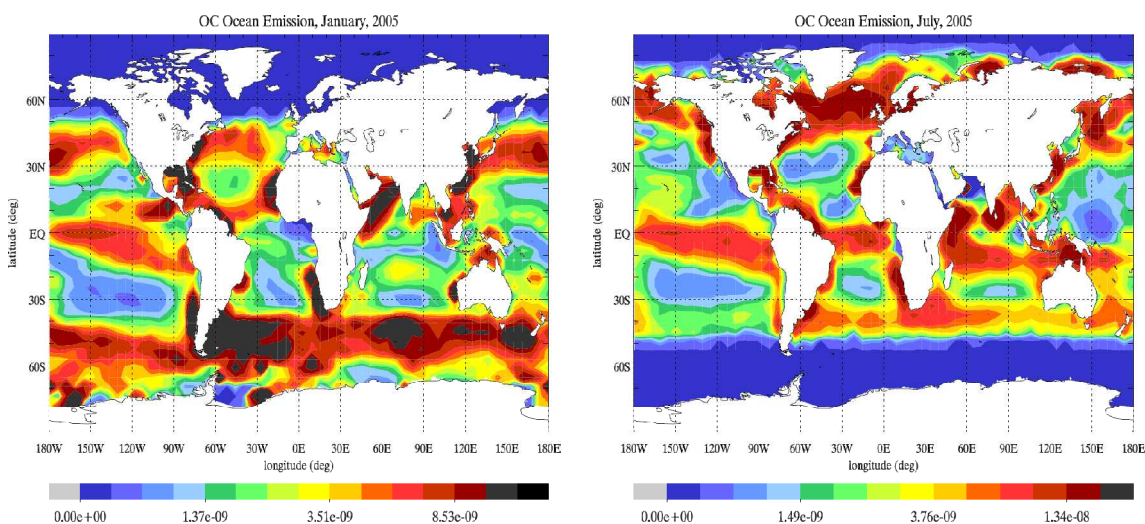
Κεφάλαιο 2

εισερχόμενης ηλιακής ακτινοβολίας [W m^{-2}] και εισάγεται στο μοντέλο από τα δεδομένα του ECMWF. Η συγκέντρωση της Chl-a μέσα στη θάλασσα, προέρχεται από μέσες μηνιαίες παρατηρήσεις από τους δορυφορικούς αισθητήρες MODIS ή SeaWiFS. Οι υπολογιζόμενες εκπομπές του ισοπρενίου κανονικοποιούνται σε μια ετήσια τιμή 1 Tg yr^{-1} η οποία και αποτελεί μέση τιμή των ετήσιων εκπομπών ισοπρενίου από θαλάσσιες πηγές (Arnold et al., 2008). Η παραπάνω κανονικοποίηση των εκπομπών αναμένεται να εισάγει ανακρίβειες στους υπολογισμούς καθώς το ισοπρένιο δεν παράγεται μόνο από την Chl-a, αλλά από διάφορα είδη φυτοπλαγκτόν που ζουν στο θαλάσσιο περιβάλλον όπως τα διάτομα, οι προχλωρόκοκκοι, οι συνεχόκοκκοι, τα κοκκολιθοφορα κ.α.

α)



β)



Εικόνα 2.6: α) Συγκέντρωση του DMS μέσα στη θάλασσα σε nmol It^{-1} β) Συγκεντρώσεις θαλάσσιων υδρογονανθράκων gr grid^{-1} για τους μήνες Ιανουάριο (δεξιά) και Ιούλιο (αριστερά)

Οι Arnold et al. (2003) υπολόγισαν ότι η μέση ημερήσια παραγωγή ισοπρενίου από διάφορα είδη φυτοπλαγκτόν, ανέρχεται στα $\sim 7.8 \mu\text{moles}_{\text{C}_5\text{H}_8} \text{gr}_{\text{Chl-a}}^{-1}\text{day}^{-1}$, ενώ οι Yassaa et al. (2008) βάση μετρήσεων και δορυφορικών παρατηρήσεων, υπολόγισαν ότι η μέση ημερήσια παραγωγή μονοτερπενίων από διάφορα είδη φυτοπλαγκτόν, ανέρχεται στα $\sim 225.9 \text{nmoles}_{\text{C}_{10}\text{H}_{16}} \text{gr}_{\text{Chl-a}}^{-1}\text{day}^{-1}$. Βάσει των μέσων ετήσιων εκπομπών του ισοπρενίου που λαμβάνονται υπόψη στην παρούσα εργασία (1Tg yr^{-1}) και των μέσων ρυθμών παραγωγής του ισοπρενίου και των μονοτερπενίων, οι εκπομπές μονοτερπενίων από θάλασσα που λαμβάνονται υπόψη στο μοντέλο, αντιστοιχούν στα 0.2Tg yr^{-1} .

2.2.6 Εκπομπές θαλάσσιου άλατος και ορυκτής σκόνης

Εκτός των εκπομπών υδρογονανθράκων, η θάλασσα εκπέμπει στην ατμόσφαιρα και σωματίδια με κύρια αυτά του θαλάσσιου άλατος. Το θαλάσσιο σπρέι δημιουργείται από τη θραύση των φυσαλίδων λόγω των επιφανειακών ανέμων. Διάφορες ερευνητικές ομάδες έχουν προτείνει παραμετροποιήσεις για τις εκπομπές θαλάσσιου άλατος. Οι Vignatti et al. (2009) χρησιμοποίησε τη παραμετροποίηση των Gong et al. (2003) για τον υπολογισμό των εκπομπών θαλάσσιου άλατος σε δύο μεγέθη i) σωματίδια της τάξης συσσώρευσης και ii) αδρά σωματίδια.

Λαμβάνοντας υπόψη λοιπόν την αρχική εξίσωση για σχετική υγρασία 80% του θαλάσσιου σπρέι.

$$\frac{dF}{dr} = 1.373 u_{10}^{3.41} r^{-A} (1 + 0.057 r^{3.45}) \times 10^{1.607 e^{-B^2}}$$

όπου u η ταχύτητα του ανέμου στο 10m, r η ακτίνα των σωματιδίων, $A = 4.7(1 + \Theta r)^{-0.017 r^{-1.44}}$ και $B = (0.433 - \log r) / 0.433$, και Θ παράμετρος που έχει θεωρηθεί ίση με 30. Η παραπάνω παραμετροποίηση έχει τροποποιηθεί χρησιμοποιώντας την λογαριθμική κατανομή για σωματίδια της τάξης συσσώρευσης με ακτίνα $< 1 \mu\text{m}$ και για τα αδρά σωματίδια με ακτίνα $> 1 \mu\text{m}$. Η ακτίνα λοιπόν, των ξηρών σωματιδίων θαλάσσιου άλατος και η τυπική απόκλιση των λογαριθμικών κατανομών είναι $0.090 \mu\text{m}$ και 1.59 για τα σωματίδια της τάξης συσσώρευσης, ενώ για τα αδρά σωματίδια είναι $0.794 \mu\text{m}$ και 2.00 .

Εκτός από εκπομπές θαλάσσιου άλατος, το TM4 λαμβάνει υπόψη του και εκπομπές ορυκτής σκόνης. Τα αρχεία που διαβάζει το μοντέλο, αφορούν ημερήσιες παγκόσμιες κατανομές ορυκτής σκόνης για τα έτη 2000 ως 2007 σύμφωνα με την παραμετροποίηση της

Vignatti (2009, προσωπική επικοινωνία). Τα σωματίδια ορυκτής σκόνης αντιστοιχούν σε σωματίδια της τάξης συσσώρευσης με ακτίνα 0.650 μm και σε αδρά σωματίδια με ακτίνα 2.100 μm .

2.3 Η Χημεία της Τροπόσφαιρας

Στην ατμόσφαιρα, η περιγραφή της χημείας των μη μεθανικών πτητικών οργανικών ενώσεων (NMVOC) περιλαμβάνει πλήθος αντιδράσεων που είναι αδύνατον να συμπεριληφθούν σε ένα παγκόσμιο τρισδιάστατο μοντέλο χημείας και μεταφοράς, όπως το Tracer Model έκδοση 4 (TM4) λόγω του υψηλού υπολογιστικού κόστους. Για το λόγο αυτό, πραγματοποιείται μια αυστηρή επιλογή των πλέον σημαντικών αντιδράσεων και ενώσεων παραλείποντας συνήθως αντιδράσεις χωρίς μεγάλη βαρύτητα για το χημικό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας όπως περιγράφεται στη συνέχεια του κεφαλαίου. Για την παρούσα μελέτη, αφαιρέθηκε από τον κώδικα του TM4 το προϋπάρχον χημικό σχήμα - CBM4 (Houweling et al., 1998) το οποίο περιγράφει περιληπτικά τις αντιδράσεις και τις ενώσεις των μη μεθανικών οργανικών ενώσεων με την αρχή της δομικής συσσώρευσης, και προστέθηκε και αναπτύχθηκε περαιτέρω το αναλυτικό χημικό σχήμα του μοντέλου MOGUNTIA το οποίο περιγράφει τις χημικές αντιδράσεις της ατμόσφαιρας, με βάση την αρχή μοριακής συσσώρευσης, ώστε να συμπεριλάβει τις αντιδράσεις των οργανικών ενώσεων με νιτρικές ρίζες αλλά και αντιδράσεις μεταξύ ριζών.

Το χημικό σχήμα που χρησιμοποιείται στο TM4 για την παρούσα μελέτη, προέρχεται από το αντίστοιχο του κλιματολογικού μοντέλου χημείας και μεταφοράς MOGUNTIA, που αναπτύχθηκε από τους Poisson et al. (2000). Το TM4 υπολογίζει την βασική χημεία υποβάθρου της τροπόσφαιρας $\text{O}_3/\text{NO}_x/\text{HO}_x/\text{CO}/\text{CH}_4$ (Crutzen and Zimmermann, 1991, Kanakidou et al., 1991, βλ. Παράστημα 8.1) και τις πορείες αποικοδόμησης των ελαφρών μη μεθανικών υδρογονανθράκων (αιθάνιο, αιθένιο, ακετυλένιο, προπάνιο, βουτάνιο, ισοπρένιο), των αλδευδών (φορμαλδεϋδη, ακεταλδεϋδη, γλυοξάλη, μεθυλογλυοξάλη, προπιοναλδεϋδη) και της ακετόνης. Επίσης λαμβάνεται υπόψη η μετατροπή των NO_x σε πεντοξείδιο του αζώτου (N_2O_5) και η μετέπειτα υδρόλυσή του σε HNO_3 στις επιφάνειες των σωματιδίων και σε σταγόνες συννέφων σύμφωνα με τους Dentener and Crutzen (1993).

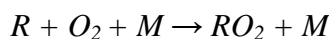
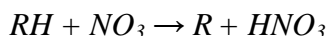
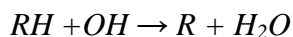
Στην χαμηλή τροπόσφαιρα και ιδιαίτερα σε απομακρυσμένες περιοχές μακριά από αστικά κέντρα, η οξειδωτική ικανότητα της τροπόσφαιρας (χαρακτηριζόμενη από το όζον και τις ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου) καθορίζεται κυρίως από την οξείδωση και αποικοδόμηση του

μεθανίου και του μονοξειδίου του άνθρακα. Παρόλα αυτά, πλησιέστερα σε αστικές περιοχές η χημεία γίνεται σαφώς πολυπλοκότερη, αφού πλέον συμμετέχουν σημαντικά οι βαρύτεροι υδρογονάνθρακες διαφόρων ομολόγων σειρών όπως: αλκάνια, αλκένια και αρωματικοί υδρογονάνθρακες. Το μοντέλο περιγράφει αναλυτικά την οξειδωση των ελαφρών αλκανίων (CH_4 , C_2H_4 και C_3H_8), των ελαφρών αλκενίων (C_2H_4 και C_3H_6), του ακετυλενίου (C_2H_2), των αποκλειστικά βιογενών (ισοπρένιο, α - και β - πινένιο) και ανθρωπογενών αρωματικών υδρογονανθράκων (βενζόλιο, τολουόλιο και ξυλόλιο) οι οποίοι εμπλέκονται και στην παραγωγή σωματιδίων. Οι βαρύτεροι υδρογονάνθρακες C_nH_m ($n \geq 4$), εκτός των βιογενών και ανθρωπογενών οι οποίοι παράγουν σωματίδια, σύμφωνα με τους Kasting and Singh (1986), Jacob et al. (1989) και Poisson et al. (2000), αντιπροσωπεύονται από το $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$,

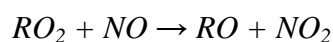
Γενικότερα, στο χρησιμοποιούμενο χημικό σχήμα (βλ. Παράρτημα 8.2) οι αντιδράσεις των οργανικών περόξυ ριζών (RO_2), όπου R = αλκύλιο ή άλλη οργανική ρίζα με το αδέσμευτο ηλεκτρόνιο στον άνθρακα, με υδροπερόξυ ρίζες (HO_2) και NO οδηγούν στο σχηματισμό υδροϋπεροξειδίων (ROOH) και καρβονυλικών ή οργανικών νιτριλίων αντίστοιχα. Τα υδροϋπεροξειδία (ROOH) καταστρέφονται τόσο λόγω φωτοδιάσπασης όσο και αντιδρώντας με ρίζες υδροξυλίου (OH). Επίσης, λαμβάνεται υπόψη και η παραγωγή οργανικών οξέων, του μυρμηκικού (HCOOH), του οξικού οξέος (CH_3COOH) και του πυρουβικού οξέος ($\text{CH}_3\text{C(O)COOH}$). Η προσθήκη του μονοξειδίου του αζώτου (NO) σε άκυλο περόξυ ρίζες παράγει αλκυλονιτρικές ενώσεις (RONO_2), οι οποίες θεωρούνται ως αποθηκευτικές ενώσεις των NO_x , λόγω του μεγαλύτερου χρόνου ζωής τους, σε σύγκριση με τα NO_x . Η προσθήκη του μορίου NO_2 σε άκυλο περόξυ ρίζες παράγει άκυλο περόξυ νιτρίλια ($\text{RC(O)O}_2\text{NO}_2$) με σημαντικότερο το νιτρικό εστέρα του υπεροξικού οξέος (PAN), το οποίο βρίσκεται και σε μεγαλύτερη αφθονία στην τροπόσφαιρα. Στο TM_4 , το PAN αντιπροσωπεύει όλες τις ενώσεις της ίδιας ομάδας, που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα. Οι αλκυλονιτρικές ενώσεις καταστρέφονται είτε μέσω φωτοδιάσπασης, είτε μέσω ριζών υδροξυλίου, ενώ οι αλκυλονιτρικές ενώσεις καταστρέφονται και μέσω θερμικής διάσπασης (Roberts, 1995).

Συγκεκριμένα, τα αλκάνια που λαμβάνονται υπόψη στο μοντέλο εκτός του μεθανίου (C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10}), αντιδρούν με ρίζες υδροξυλίου (OH) και νιτρικές ρίζες (NO_3), με τις τελευταίες να είναι σημαντικές για την πορεία αποικοδόμησής τους κατά τη διάρκεια της νύχτας. Οι αντιδράσεις αυτές χαρακτηρίζονται από την απόσπαση ενός ατόμου υδρογόνου από το δεσμό C-H ώστε να παραχθεί μια άκυλο ρίζα (R) η οποία με τη σειρά της θα αντιδράσει ταχύτατα με ένα μόριο οξυγόνου προς παραγωγή μιας άκυλο περόξυ ρίζας (RO_2)

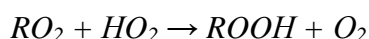
με ταχύτητα αντίδρασης $\geq 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία δωματίου).



Δεδομένου της υψηλής συγκέντρωσης του οξυγόνου στην ατμόσφαιρα η τελευταία αντίδραση δεν υπολογίζεται λεπτομερώς στο μοντέλο αλλά θεωρείται ότι η απόσπαση ενός ατόμου υδρογόνου παράγει απευθείας μία άλκυλο περόξυ ρίζα (RO_2). Η ρίζα υδροξυλίου αποσπά το άτομο υδρογόνου από τον ασθενέστερο δεσμό C-H στο μόριο. Έτσι η απαγωγή ενός τεταρτοταγούς υδρογόνου είναι ευκολότερη από την αντίστοιχη ενός δευτεροταγούς και γρηγορότερη από την αντίστοιχη ενός πρωτοταγούς. Οι παραγόμενες άλκυλο περόξυ ρίζες κατηγοριοποιούνται σε πρωτοταγείς και δευτεροταγείς. Για το προπάνιο ($CH_3CH_2CH_3$), θεωρείται ότι το 70% της αντίδρασης με OH συμβαίνει σε δευτεροταγή άνθρακα ($>CH_2$) και το 30% της απαγωγής ατόμου υδρογόνου σε πρωτοταγή άνθρακα ($-CH_3$). Στο χημικό σχήμα του μοντέλου από τα αλκάνια, μόνο το προπάνιο δίνει και δευτεροταγείς άλκυλο περόξυ ρίζες, αφού για το n-βουτάνιο, θεωρείται ότι τόσο τα πρωτοταγή όσο και τα δευτεροταγή βούτυλο περόξυ ριζικά μεταφέρονται σαν μία ένωση παρόλο που η δομή τους λαμβάνεται υπόψη κατά τον υπολογισμό της ταχύτητας αντίδρασής τους αλλά και την αναλογία με την οποία παράγονται τα προϊόντα της αποικοδόμησης. Οι άλκυλο περόξυ ρίζες αντιδρούν στη συνέχεια με NO μέσω απόσπασης οξυγόνου ή προσθήκης NO :



και παράγουν αλκόξυ ρίζες ($RO\cdot$) και NO_2 ή αλκυλονιτρικές ενώσεις ($RONO_2$). Οι άλκυλο περόξυ ρίζες αντιδρούν με διοξείδιο του αζώτου (NO_2) παράγοντας αντίστοιχα άλκυλο νιτρικούς εστέρες, ενώ με αντίδρασή τους με $HO_2\cdot$ παράγουν άλκυλο υδροπεροξείδια ($ROOH$).



Από τις αντιδράσεις με άλλα RO_2 σημαντικότερη θεωρείται η αντίδραση με μέθυλο περόξυ ρίζες (CH_3O_2) ως την μεγαλύτερη σε αφθονία άλκυλο περόξυ ρίζα καθώς προέρχεται από την οξείδωση του μεθανίου αλλά και από άλλους υδρογονάνθρακες, ενώ οι υπόλοιπες αντιδράσεις παραλείπονται.

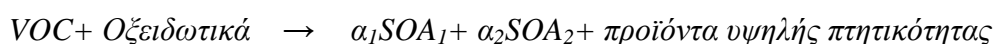
Τα αλκένια ή ολεφίνες, παράγονται κυρίως από την καύση ορυκτών καυσίμων και αποτελούν το 10% των συνολικών μη μεθανικών υδρογονανθράκων (Seinfeld and Pandis, 1998). Τα αλκένια που λαμβάνονται υπόψη στο μοντέλο είναι το αιθένιο (C_2H_4) και το προπένιο (C_3H_6). Λόγω της ικανότητάς τους να αντιδρούν με το όζον, παίζουν σημαντικό ρόλο στο ισοζύγιο του όζοντος σε αστικές περιοχές. Η αντίδραση αλκενίων με όζον πραγματοποιείται με προσθήκη του μορίου του όζοντος στον ολεφινικό διπλό δεσμό σχηματίζοντας ένα ενδιάμεσο οζονίδιο το οποίο διασπάται αμέσως σε ένα δίριζο (Creigee Intermediate) και μια καρβονυλική ένωση. Τα αλκένια οξειδώνονται επίσης από ρίζες υδροξυλίου (OH) και νιτρικές ρίζες (NO_3) και οι αντιδράσεις αυτές είναι ανταγωνιστικές με το όζον. Στην περίπτωση των αλκενίων, οι ρίζες υδροξυλίου δεν απάγουν ένα άτομο υδρογόνου όπως στα αλκάνια, αλλά αντιδρούν μέσω προσθήκης στο διπλό δεσμό των αλκενίων παράγοντας μια υδρόξυ άλκυλο ρίζα. Αντίστοιχα, οι νιτρικές ρίζες κατά τη διάρκεια της νύχτας δεν απάγουν ένα άτομο υδρογόνου, αλλά επιδρούν μέσω προσθήκης στο διπλό δεσμό παράγοντας μία β-νιτροάλκυλο ρίζα.

Οι εκπομπές των πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC) από φυσικές πηγές (εκτός του μεθανίου) εκτιμώνται σε παγκόσμιο επίπεδο 1150 Tg yr^{-1} αποτελούμενες 44% από ισοπρένιο, 11% από μονοτερπένια, 22.5% από άλλες δραστικές πτητικές ενώσεις (ORVOC) και τέλος από 22.5% άλλα VOC (Guenther et al., 1995). Οι βιογενείς υδρογονάνθρακες, θεωρείται ότι έχουν μεγάλη δραστηριότητα στην ατμόσφαιρα, ανάλογη αυτής των αλκενίων, λόγω της ύπαρξης του διπλού δεσμού, και οξειδώνονται με προσθήκη στον διπλό δεσμό μορίων όζοντος, ριζών υδροξυλίου και νιτρικών ριζών.

Σύμφωνα με τους Guenther et al. (2006), οι μέσες ετήσιες εκπομπές του ισοπρενίου (2-μέθυλο-1,3-βουταδιένιο), του κύριου βιογενή υδρογονάνθρακα, κυμαίνονται μεταξύ 500 - 750 Tg yr^{-1} ($440 - 660 \text{ TgC yr}^{-1}$), και εξαρτώνται από διάφορες παραμέτρους όπως η θερμοκρασία, η εισερχόμενη ηλιακή ακτινοβολία, το είδος της βλάστησης κ.α. Το ισοπρένιο κατά την αντίδρασή του με ρίζες υδροξυλίου στο παρόν χημικό σχήμα παράγει έξι διαφορετικές περόξυ ρίζες, που στον παρόν χημικό σχήμα της αέριας φάσης αντιπροσωπεύονται από μία άλκυλο περόξυ ρίζα ($ISOPO_2$), η οποία στη συνέχεια θα δώσει φορμαλδεΐδη ($HCHO$), μεθακρολεΐνη ($CH_2=C(CH_3)CHO$) και μέθυλο-βίνυλο-κετόνη ($CH_2=CHC(O)CH_3$) που αποτελούν τα κύρια προϊόντα οξείδωσης του ισοπρενίου από ρίζες υδροξυλίου. Επίσης, σύμφωνα με μετρήσεις των Volkamer et al. (2005) η οξείδωση του ισοπρενίου με ρίζες OH παράγει και σημαντικές ποσότητες $CHOCHO$ με απόδοση 3% κατά mol. Το όζον αντιδρά επίσης με το ισοπρένιο μέσω προσθήκης στους διπλούς δεσμούς του.

Από το οζονίδιο που θα παραχθεί, το οποίο όπως και στην περίπτωση των αλκενίων δεν εμφανίζεται στο χημικό σχήμα του μοντέλου, παράγονται τα τρία κύρια προϊόντα οξειδωσης του ισοπρενίου, η φορμαλδεΰδη, η μεθακρολεΐνη (MACR), και η μέθυλο-βίνυλο-κετόνη (MVK) (Atkinson et al., 1987, Hori et al., 2003) καθώς και οργανικά οξέα όπως το πυρουβικό ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{COOH}$) και το μυρμηκικό (HCOOH) οξύ. Επίσης, το ισοπρένιο οξειδώνεται από τις νιτρικές ρίζες κατά τη διάρκεια της νύχτας με προσθήκη στο διπλό δεσμό, παράγοντας νιτρικές ενώσεις του ισοπρενίου, οι οποίες στο χημικό σχήμα του μοντέλου περιγράφονται με την θεωρητική ένωση ISOPnitrates. Τα ISOPnitrates μπορούν να αντιδράσουν στην ατμόσφαιρα τόσο με ρίζες OH παράγοντας $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHO}$ και HOCH_2CHO όσο και να φωτοδιασπαστούν παράγοντας MVK και MACR. Εκτός του ισοπρενίου, το μοντέλο λαμβάνει υπόψη του τη χημεία των μονοτερπενίων α - και β - πινενίου.

Τόσο το ισοπρένιο όσο και τα τερπένια κατά την οξείδωσή τους στην ατμόσφαιρα οδηγούν στο σχηματισμό δευτερογενών οργανικών σωματιδίων (Henze and Seinfeld, 2006). Ο τρόπος υπολογισμού της παραγωγής των SOA από το ισοπρένιο και τα μονοτερπένια καθώς και η επίδρασή τους στην αέρια φάση, βασίζεται στον τρόπο υπολογισμού των Tsigaridis and Kanakidou (2003, 2007). Η παραγωγή SOA προσεγγίζεται με παραμετροποίηση δύο προϊόντων, όπως προτάθηκε αρχικά από τους Odum et al. (1997). Βάσει αυτής της προσέγγισης, κάθε πρόδρομη ένωση των SOA (VOC) οξειδώνεται και παράγει δυο προϊόντα SOA_1 και SOA_2 χαμηλής πτητικότητας (ημιπτητικές ενώσεις), τα οποία κατανέμονται μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης, καθώς και προϊόντα υψηλής πτητικότητας που παραμένουν στην αέρια φάση:



όπου, a_1 και a_2 οι στοιχειομετρικοί συντελεστές κατά μάζα των ημιπτητικών προϊόντων SOA_i , τα οποία κατανέμονται μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης, βάσει του συντελεστή κατανομής K_i . Τα παραγόμενα SOA ανάλογα με την προέλευση τους έχουν διαφορετικούς στοιχειομετρικούς συντελεστές a_i , διαφορετικούς συντελεστές κατανομής (K_i) (υψηλός συντελεστής κατανομής σημαίνει ότι η ένωση κατανέμεται περισσότερο στην σωματιδιακή φάση και συνεπώς έχει μικρότερη τάση ατμών) και διαφορετικές ενθαλπίες εξάτμισης ΔH (η εξάρτηση της θερμοκρασίας του συντελεστή κατανομής συνδέεται με την ΔH . Υψηλές τιμές ΔH σημαίνει μεγαλύτερη εξάρτηση από τη θερμοκρασία). Σύμφωνα με τους Presto et al. (2005) και Song et al. (2005) η παραγωγή SOA τόσο από βιογενείς όσο και ανθρωπογενείς υδρογονάνθρακες παρουσιάζουν διαφορετική απόδοση ανάλογα με το λόγο VOC/ NO_x που

επικρατεί σε κάθε περιοχή. Οι στοιχειομετρικοί συντελεστές α_i , οι συντελεστές κατανομής K_i και οι ενθαλπίες εξάτμισης ΔH που χρησιμοποιηθήκαν στην παρούσα μελέτη βασίζονται στις εργασίες των Tsigaridis et al. (2006) και Tsigaridis and Kanakidou (2007) και συνοψίζονται στον πίνακα 2.2.

SOA_i	α_i	K_i ($m^3 \mu g^{-1}$)	ΔH ($kJ mol^{-1}$)	Πηγή
ισοπρένιο-p1N	0.0021	1.6200	42	Henze and Seinfeld (2006)
ισοπρένιο-p2N	0.4975	0.0086	42	Henze and Seinfeld (2006)
ισοπρένιο-p1H	0.0288	1.6200	42	Henze and Seinfeld (2006)
ισοπρένιο-p2H	0.2320	0.0086	42	Henze and Seinfeld (2006)
α -πινένιο-p1N	0.0138	0.0637	38	Presto et al. (2005)
α -πινένιο-p2N	0.4610	0.0026	38	Presto et al. (2005)
α -πινένιο-p1H	0.1920	0.0637	38	Presto et al. (2005)
α -πινένιο-p2H	0.2150	0.0026	38	Presto et al. (2005)
β -πινένιο-p1N	0.0260	0.1950	40	Presto et al. (2005)
β -πινένιο-p2N	0.4580	0.0030	40	Presto et al. (2005)
β -πινένιο-p1H	0.3617	0.1950	40	Presto et al. (2005)
β -πινένιο-p2H	0.2262	0.0030	40	Presto et al. (2005)
τολουόλιο-p1N	0.0348	0.0403	40	Song et al. (2005)
τολουόλιο-p2N	0.1178	0.0010	40	Song et al. (2005)
τολουόλιο-p1H	0.0710	0.0530	40	Song et al. (2005)
τολουόλιο-p2H	0.1380	0.0019	40	Song et al. (2005)
ξυλόλιο-p1N	0.0240	0.2290	60	Song et al. (2005)
ξυλόλιο-p2N	0.1520	0.0040	60	Song et al. (2005)
ξυλόλιο-p1H	0.0490	0.3010	60	Song et al. (2005)
ξυλόλιο-p2H	0.1780	0.0080	60	Song et al. (2005)

Πίνακας 2.2: Τιμές της απόδοσης κατά μάζα (α_i), του συντελεστή κατανομής (K_i) και της ενθαλπίας εξάτμισης (ΔH) που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή SOA. Οι όροι 'N' και 'H' υποδηλώνουν την παραγωγή των σωματιδίων σε περιβάλλον πλούσιο και φτωχό σε NO_x αντίστοιχα

Για την προσομοίωση της παραγωγής των SOA από την οξείδωση των υδρογονανθράκων, θεωρείται ότι η αέρια φάση της κάθε ένωσης που μπορεί να κατανεμηθεί μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης βρίσκεται σε ισορροπία με την σωματιδιακή φάση. Η ισορροπία της ένωσης i που παράγεται από την οξείδωση των βιογενών και ανθρωπογενών υδρογονανθράκων εκφράζεται από τη σχέση:

$$G_i = \frac{A_i}{K_i M_o}$$

όπου G_i και A_i είναι η συγκέντρωση στην αέρια και τη σωματιδιακή φάση της ένωσης i αντίστοιχα σε $ng m^{-3}$, K_i είναι ο συντελεστής κατανομής της ένωσης i σε $m^3 \mu g^{-1}$ και M_o είναι η συγκέντρωση της ολικής σωματιδιακής μάζας σε $\mu g m^{-3}$:

$$M_o = PP + \sum_i A_i$$

όπου, PP είναι η μάζα (σε $\mu\text{g m}^{-3}$) των πρωτογενών σωματιδίων που δρουν ως μέσο απορρόφησης.

Ο συντελεστής κατανομής K_i του προϊόντος οξείδωσης i περιγράφεται από τη σχέση:

$$K_i = \frac{760RTf}{MW10^6 \zeta_i p_{L,i}^0}$$

όπου, R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων, f το κλάσμα της ολικής σωματιδιακής μάζας που μπορεί να δράσει ως μέσο απορρόφησης, MW το μέσο μοριακό βάρος των σωματιδίων που μπορούν να απορροφήσουν αέριες ενώσεις σε g mol^{-1} , ζ_i ο συντελεστής ενεργότητας της ένωσης i στη σωματιδιακή φάση, $p_{L,i}^0$ η τάση ατμών σε Torr της ένωσης i σε θερμοκρασία T (σε Kelvin) και οι όροι 760 και 10^6 απαιτούνται για τη μετατροπή των μονάδων. Αν θεωρήσουμε ότι οι όροι f και MW παραμένουν σταθεροί, η αλλαγή του συντελεστή κατανομής με τη θερμοκρασία μπορεί να υπολογιστεί εφαρμόζοντας την εξίσωση Clausius-Clapeyron (Atkins, 1990):

$$\frac{d \ln p_{L,i}^0}{dT} = \frac{\Delta H_i}{RT^2}$$

όπου, ΔH είναι η ενθαλπία εξάτμισης της ένωσης i σε J mol^{-1} . Συνεπώς ο συντελεστής κατανομής K_i συναρτήσσει της θερμοκρασίας θα ισούται με:

$$K_i^T = K_i^{T_{sc}} \frac{1}{\zeta_i} \frac{T}{T_{sc}} \exp \left[\frac{\Delta H_i}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{sc}} \right) \right]$$

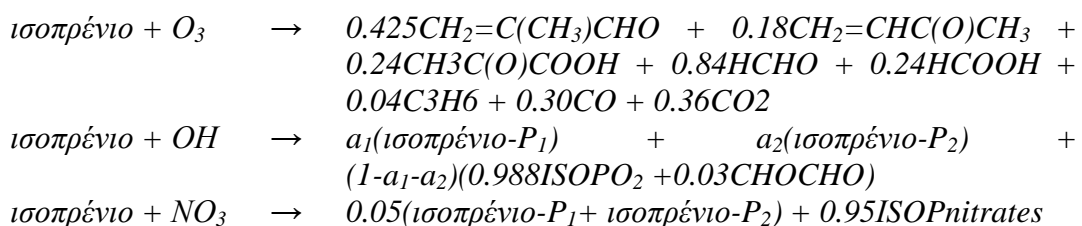
όπου K_i^T είναι ο συντελεστής κατανομής K_i σε θερμοκρασία T και $K_i^{T_{sc}}$ είναι η τιμή του συντελεστή κατανομής σε θερμοκρασία $T_{sc} = 298\text{K}$, όπως αυτή έχει μετρηθεί σε πειράματα θαλάμων προσομοίωσης (Hoffmann et al., 1997, Griffin et al., 1999a).

Όσον αφορά την επίδραση των τερπενίων στην οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας, τα προϊόντα υψηλής πτητικότητας παράγονται μέσω σχηματισμού αλκυλοπερόξυ ριζών (TERO_2), οι οποίες ακολουθούν την πορεία οξείδωσης των αλκυλοπερόξυ ριζών που παράγονται από την οξείδωση του ισοπρενίου (ISOPO_2). Η επιλογή αυτή έγινε γιατί τα μονοτερπένια αποτελούνται από δομικές μονάδες ισοπρενίου. Αυτό αντικατοπτρίζεται και σε θαλάμους προσομοίωσης (Mang et al., 2008) όπου τα κύρια πτητικά

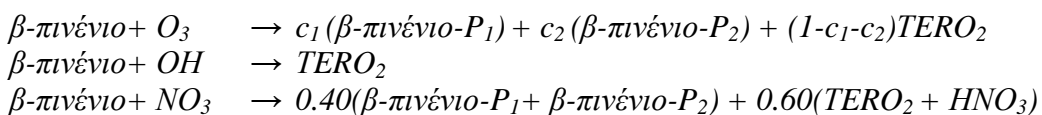
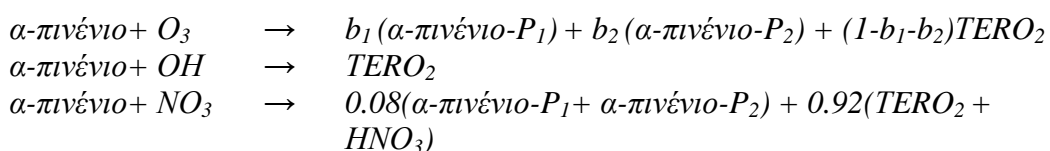
προϊόντα οξείδωσης των μονοτερπενίων συμπίπτουν με αυτά της οξείδωσης του ισοπρενίου, όπως η MACR και η MVK.

Πρόσφατες μελέτες αποδεικνύουν και την παραγωγή SOA κατά την οξείδωση του ισοπρενίου και των μονοτερπενίων με τις ρίζες NO₃. Οι Ng et al. (2008) υπολόγισαν βάσει πειραμάτων σε θαλάμους προσομοίωσης ότι η αντίδραση του ισοπρενίου με τις NO₃ μπορεί να συνεισφέρει ~2 με 3 Tg yr⁻¹ στην σωματιδιακή μάζα της ατμόσφαιρας υπολογίζοντας την απόδοση της οξείδωσης μάζας στο 10% (5% απόδοση κατά mol). Αντίστοιχα πειράματα έχουν πραγματοποιηθεί για το α-πινένιο (Spittler et al., 2005) όπου η απόδοση της οξείδωσής του από τις ρίζες NO₃ υπολογίστηκε ~10% κατά μάζα (8% κατά mol), καθώς και για την αντίδραση του β-πινένιου με NO₃ (Fry et al., 2009) με απόδοση 50% κατά μάζα (40% κατά mol)

Συνοπτικά, οι αντιδράσεις της οξείδωσης του ισοπρενίου περιγράφονται ως ακολούθως:



Οι αντιδράσεις των μονοτερπενίων συνοψίζονται παρακάτω:

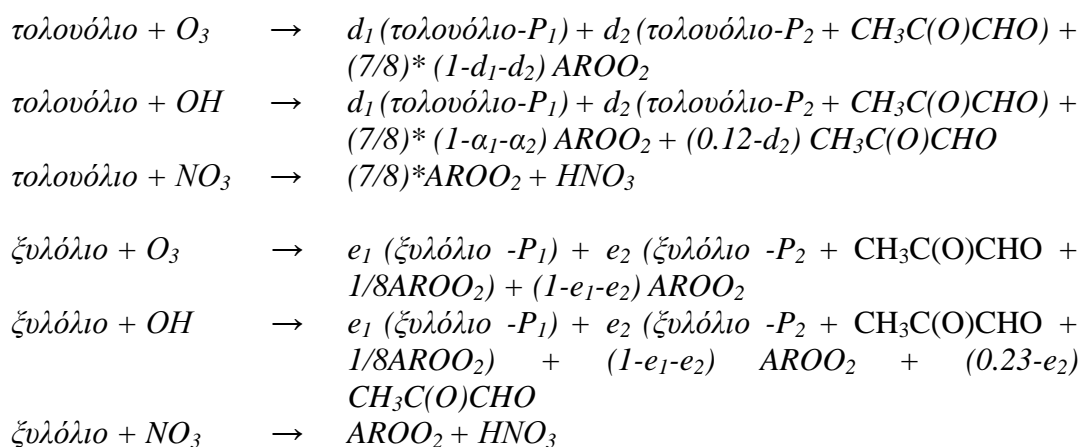


Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες αποτελούν σημαντικό κομμάτι των ανθρωπογενών εκπομπών και επηρεάζουν σε μεγάλο ποσοστό την οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας σε περιοχές με έντονη ανθρωπογενή δραστηριότητα. Σύμφωνα με τους Odum et al. (1997) και Forstner et al. (1997), οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες οξειδώνονται στην ατμόσφαιρα παράγοντας προϊόντα τόσο στην αέρια όσο και στη σωματιδιακή φάση. Οι κύριες αρωματικές ενώσεις στην ατμόσφαιρα είναι το βενζόλιο, το τολουόλιο και το ξυλόλιο, και παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά στην παραγωγή σωματιδιακής μάζας. Για τους λόγους αυτούς οι

παραπάνω υδρογονάνθρακες επιλέχθηκαν να αντιπροσωπεύουν στο μοντέλο όλες τις αρωματικές ενώσεις της ατμόσφαιρας. Ειδικότερα, όσον αφορά το βενζόλιο θεωρείται ότι παράγει σωματίδια με την ίδια απόδοση με αυτή του τολουολίου, ενώ τα τριμεθυλοβενζόλια έχουν παραγωγή σωματιδίων ίδια με το ξυλόλιο (Odum et al., 1997). Η παραπάνω προσέγγιση αιτιολογείται από την έλλειψη επαρκών κινητικών δεδομένων και την ανάγκη περιορισμού του υπολογιστικού χρόνου που απαιτεί το μοντέλο.

Η παραμετροποίηση της παραγωγής σωματιδιακής μάζας κατά την οξείδωση των αρωματικών υδρογονανθράκων βασίζεται στην προσέγγιση των δύο προϊόντων. Οι πτητικές ενώσεις που παράγονται από την οξείδωση των αρωματικών υδρογονανθράκων δημιουργούνται ως παράγωγα των αλκυλοπερόξυ ριζών (AROO₂). Οι ρίζες αυτές ακολουθούν την πορεία οξείδωσης με τις περόξυ ρίζες που παράγονται κατά την πορεία οξείδωσης της ένωσης συσώρευσης του βουτανίου. Η απλοποίηση αυτή αιτιολογείται από την ελλιπή κατανόηση της χημείας της αέριας φάσης των αρωματικών υδρογονανθράκων. Διάφορες μελέτες έχουν γίνει τα τελευταία χρόνια για την περιγραφή της οξείδωσης των αρωματικών ενώσεων σε παγκόσμια μοντέλα χημείας και μεταφοράς. Οι Fu et al. (2008) αναφέρουν ότι μία από τις κύριες ενώσεις που παράγονται κατά την οξείδωση του τολουολίου και του ξυλόλιου στην ατμόσφαιρα είναι η μεθυλογλυοξάλη με αποδόσεις 12% και 23% αντίστοιχα. Επίσης οι Volkamer et al. (2005b) αναφέρουν ότι το βενζόλιο παράγει κατά την οξείδωσή του με ρίζες OH μεγάλες ποσότητες γλυοξάλης με απόδοση αντίδρασης 36%.

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε το παρακάτω σχήμα οξείδωσης του τολουολίου και του ξυλόλιου :



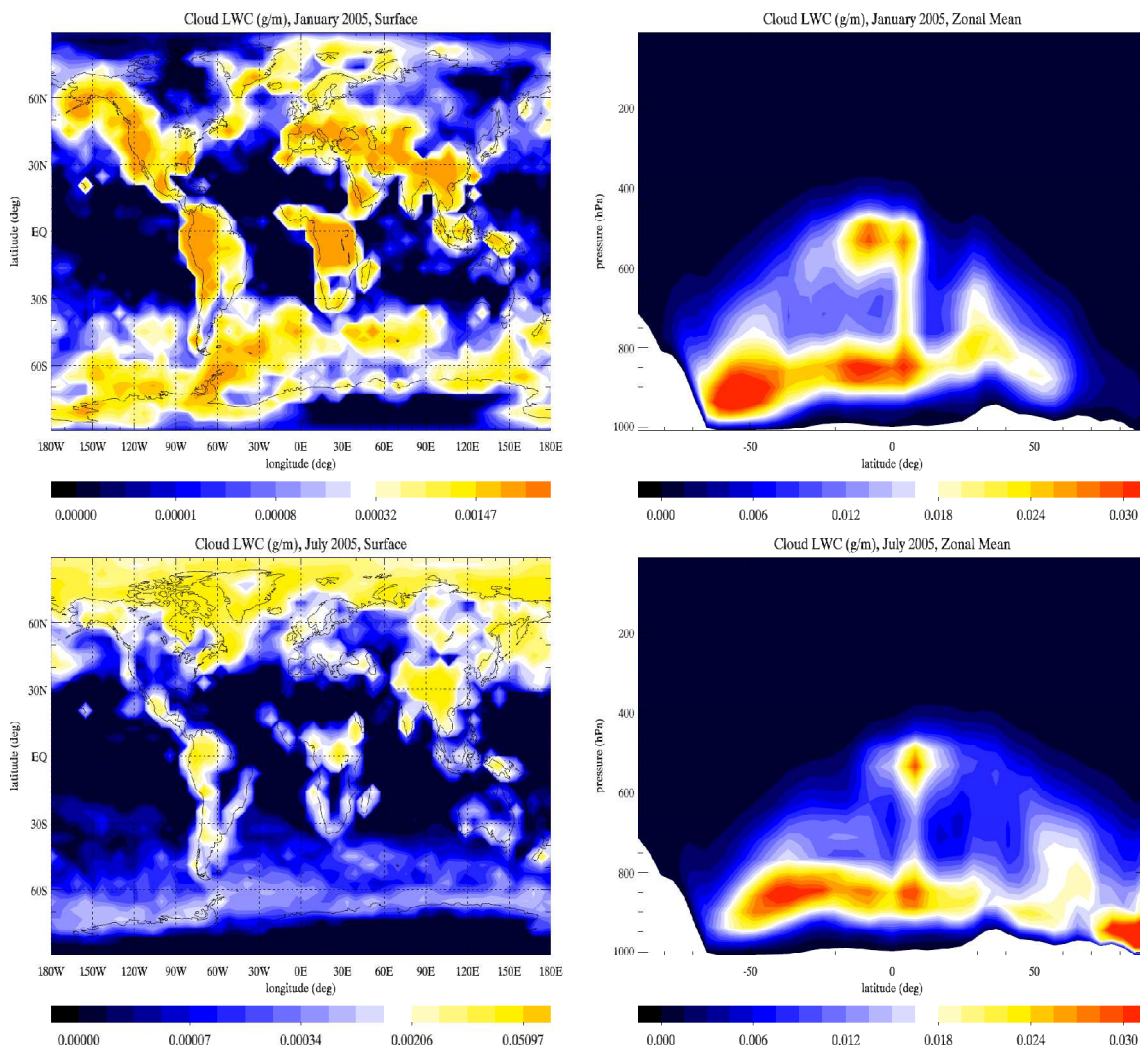
όπου $a_1, a_2, b_1, b_2, c_1, c_2, d_1, d_2, e_1, e_2$ οι στοιχειομετρικοί συντελεστές για την διατήρηση της μάζας, οι οποίοι έχουν υπολογιστεί πειραματικά από τους Henze and Seinfeld (2006), Griffin

et al. (1999α) και Odum et al. (1997). Οι αντιδράσεις αέριας φάσης και οι ταχύτητες αντίδρασης που λαμβάνονται υπόψη στο μοντέλο για την παρούσα εργασία, παρουσιάζονται στο παράρτημα 8.2.

2.4 Χημεία Υδατικής Φάσης

Τα περισσότερα φωτοχημικά ατμοσφαιρικά μοντέλα επικεντρώνονται στην μελέτη των αντιδράσεων αέριας φάσης. Παρόλα αυτά, πολλές μελέτες αποδεικνύουν ότι τα σύννεφα επιδρούν σημαντικά στη χημεία της ατμόσφαιρας διαφόρων ενώσεων, κυρίως αυτών που έχουν την ικανότητα να εισέρχονται στην υδατική φάση των νεφών όπως οι αλδεΐδες, τα καρβοξυλικά οξέα, το υπεροξειδίο του υδρογόνου, ακόμα όμως και ενώσεις με μικρό χρόνο ζωής, όπως οι ρίζες υδροξυλίου και οι άκυκλο περόξυ ρίζες, οι οποίες ρυθμίζουν την οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας.

Πριν την περιγραφή της παραμετροποίησης της χημείας υγρής φάσης που λαμβάνει υπόψη το μοντέλο, είναι χρήσιμο να παρουσιαστεί η κατανομή του υγρού νερού των συννέφων (LWC). Τα δεδομένα του υγρού νερού των συννέφων όπου και πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις, διαβάζονται από αρχεία σε εξάωρη βάση που προέρχονται από το ECMWF, όπως και οι άλλες παράμετροι των συννέφων (ποσοστό νεφοκάλυψης και νερό συννέφων σε μορφή πάγου). Το μοντέλο θεωρεί ότι για να πραγματοποιηθούν οι αντιδράσεις υγρής φάσης πρέπει η νεφοκάλυψη να ξεπερνάει το **1%**, και το υγρό νερό των συννέφων να βρίσκεται σε συγκέντρωση μεγαλύτερη του **0.0001 g m⁻³** σε κάθε κουτί του μοντέλου. Στην εικόνα 2.6 παρουσιάζονται οι μέσες μηνιαίες κατανομές των συγκεντρώσεων του υγρού νερού στα σύννεφα στην επιφάνεια και οι μέσες συγκεντρώσεις του υγρού νερού κατά το γεωγραφικό μήκος.



Εικόνα 2.7: Επιφανειακή συγκέντρωση του υγρού νερού των συννέφων (αριστερά) και μέση συγκέντρωση ως προς το γεωγραφικό μήκος (δεξιά) σε gm^{-3} για τους μήνες Ιανουάριο (επάνω) και Ιούλιο (κάτω)

2.4.1 Διαλυτότητα αερίων ενώσεων στα σύννεφα

Τα σύννεφα στην ατμόσφαιρα είναι περιβάλλον κατάλληλο για την πραγματοποίηση ετερογενών αντιδράσεων. Οι πρόδρομες ενώσεις μεταφέρονται από την αέρια στην υγρή φάση των συννέφων όπου στη συνέχεια αντιδρούν παράγοντας νέες ενώσεις. Μετά την εξάτμιση του σύννεφου τα προϊόντα αυτά μπορούν να βρεθούν τόσο στην αέρια όσο και στη σωματιδιακή φάση. Παρόλο που το ποσοστό του νερού σε μια μάζα αέρα που περιέχει σύννεφα είναι μικρό – μια μέση συγκέντρωση υγρού νερού συννέφου ανέρχεται στα $0.3 \text{ gm}^{-3} = 3 \times 10^{-7} \text{ vol/vol}$ μάζας αέρα (Hermann et al., 2000), αυτό επαρκεί να διαλύσει υψηλής διαλυτότητας ενώσεις που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα. Η ισορροπία μεταξύ αέριας και υγρής φάσης για κάθε ένωση καθορίζεται από το νόμο του Henry:

$$H(T) = \frac{[C]}{P_g}$$

όπου, $H(T)$ είναι η σταθερά του Henry της ένωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας [atm l mol^{-1}], $[C]$ είναι η συγκέντρωση στην υγρή φάση [mol lt^{-1}] και P_g η μερική πίεση μιας ένωσης στην αέρια φάση [atm]. Στην περίπτωση όπου στην υγρή φάση η ένωση δίσταται τότε λαμβάνεται υπόψη η αποτελεσματική σταθερά του Henry (H_{eff}) η οποία ορίζεται ως:

$$H_{\text{eff}}(T) = H(T) \left(1 + \frac{K_i(T)}{[H^+]} \right)$$

όπου, $K_i(T)$ η σταθερά ιονισμού της ένωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Δεδομένης της θερμοκρασίας T [K], της σταθεράς του Henry H_{eff} και της ποσότητας νερού στην υγρή φάση που εμπεριέχεται στο σύννεφο (L) μπορεί να υπολογιστεί ο λόγος διαλυτότητας (P_x) μιας ένωσης (Lelieveld and Crutzen, 1991, Dentener, 1993, Barth et al., 2003):

$$P_x = H_K L$$

όπου $R=8.314 \text{ atm mol}^{-1} \text{ lt K}^{-1}$ είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων και H_K η αδιάστατη σταθερά του Henry ($H_K=H_{\text{eff}}RT$). Ο λόγος P_x δίνει το κλάσμα των μορίων της ένωσης στην υγρή φάση ως προς τα μόρια της στην αέρια φάση, σε μια μάζα αέρα όπου περιέχει σύννεφο. Οι τιμές του λόγου διαλυτότητας για συγκεκριμένες συνθήκες pH, θερμοκρασίας και ποσότητας υγρού νερού, κυμαίνονται από 10^{-7} για ενώσεις με πολύ χαμηλή διαλυτότητα όπως το O_3 , έως 10^7 για υψηλής διαλυτότητας ενώσεις, όπως το HNO_3 το οποίο παρουσία νερού δίσταται πλήρως.

2.4.2 Παραμετροποίηση της μεταφοράς μεταξύ αέριας και υγρής φάσης

Στην προηγούμενη παράγραφο αναφέρθηκε ότι η ισορροπία μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης καθορίζεται από τον νόμο του Henry. Παρόλα αυτά υπάρχουν περιπτώσεις ενώσεις που οι ενώσεις δεν υπακούν στο νόμο του Henry αλλά υπόκεινται σε κινητικούς περιορισμούς. Για τις περιπτώσεις αυτές, είναι απαραίτητο να υπολογισθεί η ταχύτητα μεταφοράς (k_t) μεταξύ αέριας και υγρής φάσης:

$$k_t = \left(\frac{r^2}{3D_g} + \frac{4r}{3va} \right)^{-1}$$

όπου, r η ακτίνα της σταγόνας [m], D_g η σταθερά διάχυσης αέριας φάσης [$m^2 s^{-1}$], v η μέση μοριακή ταχύτητα ($m s^{-1}$) και a η σταθερά μεταφορά μάζας. Η σταθερά διάχυσης και η μέση μοριακή ταχύτητα υπολογίζονται ως:

$$D_g = 1.9(MW)^{-\frac{2}{3}}$$

και

$$v = \left(\frac{8k_B T N_a}{\pi(MW)} \right)^{\frac{1}{2}}$$

όπου, MW το μοριακό βάρος της ένωσης, $k_B=1.38e-16$ [dyn cm K^{-1}] η σταθερά του Boltzmann, T η θερμοκρασία [K] και $N_a = 6.023 \times 10^{23}$ [molecule mol^{-1}] ο αριθμός Avogadro.

Η αλλαγή της συγκέντρωσης μιας ένωσης στην αέρια και στην υγρή φάση υπολογίζεται ως:

$$\frac{dP_g}{dt} = Q_g - S_g - Lk_t P_g + \frac{Lk_t [A]_a}{H_{eff}}$$

$$\frac{d[A]_a}{dt} = Q_a - S_a + \frac{k_t P_g}{RT} - \frac{k_t [A]_a}{H_{eff} RT}$$

όπου:

$[A]_a$: συγκέντρωση στην υγρή φάση ($mol\ l^{-1}$)

P_g : η μερική πίεση της ένωσης στην ατμόσφαιρα (atm)

R : η παγκόσμια σταθερά αερίων ($0.0834\ atm\ M^{-1}K^{-1}$)

T : η θερμοκρασία (K)

k_t : η ταχύτητα μεταφοράς μεταξύ αέριας και υγρής φάσης (s^{-1})

Q_g : η παραγωγή στην αέρια φάση ($atm\ s^{-1}$)

S_g : η κατανάλωση στην αέρια φάση ($atm\ s^{-1}$)

Q_a : η παραγωγή στην υγρή φάση ($mol\ l^{-1}\ s^{-1}$)

S_a : η κατανάλωση στην υγρή φάση ($\text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1}$)

L : η αδιάστατη συγκέντρωση νερού στο σύννεφο

H_{eff} : η αποτελεσματική σταθερά Henry ($\text{mol l}^{-1} \text{atm}^{-1}$)

Για πρακτικούς λόγους, είναι σκόπιμο να περιγράφονται όλες οι συγκεντρώσεις στις ίδιες μονάδες [molecule cm^{-3} αέρια] τόσο στην αέρια όσο και στην υγρή φάση. Στην περίπτωση αυτή, η μεταφορά αέριας-υγρής φάσης για μια ένωση θα πρέπει να περιγράφεται με τον ίδιο τρόπο και για τις δύο φάσεις. Ο όρος για την μεταφορά μιας αέριας ένωσης στην υγρή φάση είναι: $C_g k_t L$, ενώ αντίστοιχα για την μεταφορά από την υγρή στην αέρια φάση είναι $\frac{C_a k_t}{H_k}$. H_K είναι η αδιάστατη μορφή της σταθεράς του Henry, όπου ισούται με το γινόμενο του H_{eff} με την παγκόσμια σταθερά αερίων και τη θερμοκρασία (RT), C_g και C_a είναι οι συγκεντρώσεις της ένωσης στην αέρια και στην υγρή φάση αντίστοιχα, σε molecule cm^{-3} . Οι εξισώσεις που περιγράφουν την αλλαγή της συγκέντρωσης σε αέρια και υγρή φάση πλέον μετατρέπονται ως ακολούθως:

$$\frac{dC_a}{dt} = Q'_a - S'_a + C_a L k_t - \frac{C_a k_t}{H_K}$$

$$\frac{dC_g}{dt} = Q'_g - S'_g - C_g L k_t + \frac{C_g k_t}{H_K}$$

όπου:

C_a : η συγκέντρωση στην υγρή φάση (molecule cm^{-3})

C_g : η συγκέντρωση στην αέρια φάση (molecule cm^{-3})

k_t : η σταθερά μεταφοράς μάζας (s^{-1})

Q'_g : η παραγωγή στην αέρια φάση ($\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$)

S'_g : η κατανάλωση στην αέρια φάση ($\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$)

Q'_a : η παραγωγή στην υγρή φάση ($\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$)

S'_a : η κατανάλωση στην υγρή φάση ($\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$)

L : η αδιάστατη συγκέντρωση νερού στο σύννεφο

H_K : η αδιάστατη σταθερά Henry της ένωσης

2.4.3 Αντιδράσεις στην υγρή φάση

Όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, ενώσεις που μπορούν να αντιδράσουν ετερογενώς στην υγρή φάση των συννέφων και να παράγουν SOA είναι η CHOCHO, η CH₂(OH)CHO και η CH₃COCHO. Αυτές οι ενώσεις κατανέμονται μεταξύ αέριας και υγρής φάσης παρουσία σταγόνων νερού, οξειδώνονται μέσα στο σύννεφο προς γλυοξυλικό οξύ ((OH)₂CHCOOH) και στη συνέχεια παράγεται οξαλικό οξύ, όπου παραμένει στην σωματιδιακή φάση μετά την εξάτμιση του συννέφου υπό την μορφή οξαλικών. Η παράγωγή του (COOH)₂ περιορίζεται στις αντιδράσεις πολλαπλών φάσεων αφού δεν έχει ταυτοποιηθεί πορεία παραγωγής του από αντιδράσεις αέριας φάσης (Lim et al., 2005, Yu et al., 2005). Το χημικό σχήμα που χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία έχει προταθεί από διάφορες ερευνητικές ομάδες, όμως έχει μελετηθεί μέχρι στιγμής μόνο σε μοντέλα 0 διαστάσεων (Warneck, 2003, Lim et al., 2005, Carlton et al., 2007). Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιούμε το τρισδιάστατο μοντέλο TM4 για να υπολογίσουμε την συνεισφορά των παραπάνω αντιδράσεων πολλαπλών φάσεων στην παραγωγή SOA στην ατμόσφαιρα.

Για αυτές τις προσομοιώσεις υπολογίζεται καταρχάς η κατανομή της αέριας φάσης κάθε ένωσης μεταξύ αέριας και υγρής φάσης. Έτσι, στο πρώτο βήμα υπολογίζεται η συγκέντρωση της ένωσης στην υγρή φάση. Η μεταφορά προς και από την αέρια και υγρή φάση είναι γρήγορη σε σχέση με τις σταθερές αντίδρασης κάθε ένωσης. Για το λόγο αυτό, τα H₂O_{2(g)} και H₂O_{2(aq)}, CHOCHO_(g) και CHOCHO_(aq), CH₂(OH)CHO_(g) και CH₂(OH)CHO_(aq), CH₃COCHO_(g) και CH₃COCHO_(aq) θεωρείται ότι ακολουθούν τον νόμο του Henry. Για την περίπτωση της CHOCHO, όπου η οξείδωση της στην υγρή φάση είναι ιδιαίτερος σημαντική για την παραγωγή οξαλικού οξέος, θεωρούμε ότι κατά την παρουσία συννέφων, ένα μέρος της μεταφέρεται από την αέρια στην υγρή φάση. Βάση του νόμου του Henry και της ποσότητας υγρού νερού που περιέχει το σύννεφο, υπολογίζεται ο λόγος διαλυτότητας P ώστε:

$$CHOCHO_{(aq)} = P_{Gly} * CHOCHO_{(g)}$$

Η συνολική συγκέντρωση της CHOCHO (TGLY) ισούται με:

$$TGLY = CHOCHO_{(g)} + CHOCHO_{(aq)}$$

οπότε,

$$CHOCHO_{(aq)} = \frac{P_{Gly} * TGLY}{1 + P_{Gly}}$$

και

$$CHOCHO_{(g)} = \frac{TGLY}{1 + P_{Gly}}$$

Εφόσον υπολογισθούν οι συγκεντρώσεις σε υγρή και σε αέρια φάση είναι δυνατή η εφαρμογή του χημικού μηχανισμού της υγρής φάσης στο μέρος της ένωσης που έχει κατανεμηθεί στο σύννεφο. Κατά τους υπολογισμούς της χημείας υγρής φάσης, δεν επηρεάζεται το κλάσμα της συγκέντρωσης των ενώσεων που παραμένουν στην αέρια φάση.

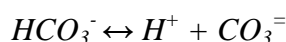
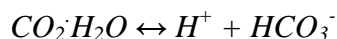
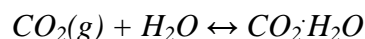
Πρέπει να σημειωθεί ότι εκτός από την παραμετροποίηση της μεταφοράς των ενώσεων μέσω της διεπιφάνειας της υγρής-αέριας φάσης, είναι αναγκαίο να ληφθεί υπόψη ο περιορισμός λόγω διάχυσης στην υγρή φάση. Η διόρθωση αυτή είναι απαραίτητη όταν ο χρόνος ζωής του μορίου στην υγρή φάση είναι πολύ μικρότερος σε σύγκριση με τον χρόνο που αντιστοιχεί στη διάχυση του στην υγρή φάση. Οι Barth et al. (2003) μελέτησαν την απόκλιση από το νόμο του Henry για ενώσεις που συμμετέχουν στη χημεία υγρής φάσης με τη χρήση διαφόρων μοντέλων 0-διαστάσεων. Μερικά από τα μοντέλα που συμμετείχαν στη συγκεκριμένη μελέτη αναπαριστούσαν την μεταφορά των ενώσεων από την αέρια στην υγρή φάση λαμβάνοντας υπόψη κινητικούς περιορισμούς, υπολογίζοντας την σταθερά ταχύτητας μεταφοράς μάζας (K_t) ενώ άλλα βάσει του νόμου του Henry, δηλαδή μέσω υπολογισμού του λόγου διαλυτότητας. Οι Barth et al. (2003) έδειξαν ότι οι περισσότερες ενώσεις που μελετήθηκαν βρίσκονταν σε ισορροπία μεταξύ υγρής και αέριας φάσης, η οποία μπορούσε να περιγραφεί βάσει του νόμου του Henry, ενώ στην περίπτωση των ριζών υδροξυλίου (OH) και των υδροπερόξυ ριζών (HO_2) η απόκλιση από το νόμο του Henry ήταν μεγάλη (~ 1 τάξη μεγέθους). Για τους λόγους αυτούς, στην παρούσα μελέτη οι συγκεντρώσεις των προαναφερθεισών ριζών λαμβάνονται υπόψη οι κινητικοί περιορισμοί ακολουθώντας τις επισημάνσεις των Schwartz (1986), Lelieveld and Crutzen (1991), Dentener (1993) και Barth et al. (2003).

2.4.4 Περιγραφή του χημικού σχήματος της υγρής φάσης

Η σωματιδιακή φάση στην ατμόσφαιρα περιέχει τόσο ανόργανα όσο και οργανικά συστατικά. Το κυριότερο ανόργανο συστατικό είναι τα θειικά (SO_4^{2-}) (Putaud et al., 2004) για τα οποία αρκετές μελέτες έχουν δείξει ότι η παραγωγή τους σε σταγόνες συννέφων (υγρή φάση) συνεισφέρει σε πολύ μεγάλο ποσοστό στην σωματιδιακή μάζα. Το οργανικό μέρος των σωματιδίων είναι αρκετά πιο πολύπλοκο και περιλαμβάνει ένα μεγάλο αριθμό οργανικών

ενώσεων (αλδεΐδες, κετόνες, καρβοξυλικά οξέα), πολλές από τις οποίες παραμένουν μη ταυτοποιημένες.

Κατά τη διάλυση το CO₂ ενυδατώνεται και ενώνεται με ένα μόριο νερού CO₂·H₂O. Το διαλυμένο διοξείδιο του άνθρακα δίσταται και δημιουργεί το ανθρακικό και το όξινο ανθρακικό ιόν:



Οι συγκεντρώσεις των παραπάνω ενώσεων δίνονται από τις σχέσεις:

$$[CO_2 \cdot H_2O] = H_{CO_2} p_{CO_2}$$

$$[HCO_3^-] = K_{c1} H_{CO_2} p_{CO_2} / [H^+]$$

$$[CO_3^{2-}] = K_{c1} K_{c2} H_{CO_2} p_{CO_2} / [H^+]^2$$

όπου, H_{CO₂} η σταθερά του Henry για το CO₂, p_{CO₂} η μερική πίεση του CO₂ στην ατμόσφαιρα, K_{c1} και K_{c2} οι σταθερές διάστασης και [H⁺] η συγκέντρωση των υδρογονοκατιόντων στις σταγόνες [mol lt⁻¹]

Το συνολικό διαλυμένο διοξείδιο του άνθρακα [CO₂^T] είναι :

$$[CO_2^T] = [CO_2 \cdot H_2O] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = H_{CO_2} p_{CO_2} (1 + K_{c1}/[H^+] + K_{c2}/[H^+]^2)$$

Από την τελευταία εξίσωση υπολογίζεται, βάση της συγκέντρωσης των υδρογονοκατιόντων, το pH των σωματιδίων.

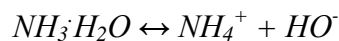
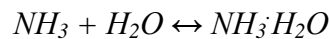
2.4.5 Περιγραφή της ανόργανης χημείας στην υγρή φάση

Το διοξείδιο του θείου (SO₂) σε ένα υδατικό περιβάλλον συμπεριφέρεται όπως το διοξείδιο του άνθρακα. Το συνολικό θείο στην οξειδωτική κατάσταση 4 S(IV) ισούται με :

$$[S(IV)] = [SO_2 \cdot H_2O] + [HSO_3^-] + [SO_3^{2-}]$$

Στη υγρή φάση το μοντέλο περιλαμβάνει τρεις αντιδράσεις (Πίνακας 2.3). Υπολογίζει την οξείδωση του SO₂ από το O₃, από το H₂O₂ προς την παραγωγή θεικών (SO₄²⁻) και τέλος την παραγωγή αμμωνιακών (NH₄⁺) από αέρια αμμωνία.

Η αμμωνία είναι η κύρια αέρια βάση στην ατμόσφαιρα. Η ενυδάτωσή της δίνει :



Σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, πρακτικά όλη η διαλυμένη αμμωνία στα σύννεφα είναι υπό μορφή αμμωνιακού ιόντος. Για το λόγο αυτό στο μοντέλο η συγκέντρωση των αμμωνιακών ιόντων υπολογίζεται καταρχάς ως η αναγκαία για την εξουδετέρωση των θειούχων ενώσεων και σε δεύτερη φάση λαμβάνουμε υπόψη τη δυνατότητα της υπόλοιπης διαθέσιμης αμμωνίας να εξουδετερώσει το νιτρικό οξύ παράγοντας νιτρικά ιόντα στη σωματιδιακή φάση. Για αυτούς τους θερμοδυναμικούς υπολογισμούς χρησιμοποιείται το μοντέλο EQSAM (*Metzger et al., 2002a, 2002b*).

2.4.6 Περιγραφή της οργανικής χημείας στην υγρή φάση

Οι οργανικές ενώσεις που επιτρέπεται να κατανέμονται μεταξύ της αέριας και της υγρής φάσης των συννέφων είναι : CHOCHO, CH₂(OH)CHO, CH₃COCHO, HCOOH, HOC(O)COOH, (COOH)₂. Στην παρούσα εργασία δεν λαμβάνονται υπόψη άλλες οξυγονωμένες οργανικές ενώσεις οι οποίες έχουν τη δυνατότητα να κατανεμηθούν μεταξύ αέριας και υγρής φάσης. Αυτό θα ξέφευγε από τους στόχους της παρούσας μελέτης και θα είχε ως αποτέλεσμα μεγάλο υπολογιστικό κόστος, αν και τέτοιες αντιδράσεις είναι δυνατόν να συμβαίνουν στην ατμόσφαιρα (*Herrmann et al., 2003*). Όπως προαναφέρθηκε, οι ρίζες υδροξυλίου (OH) και οι υδροπερόξυ ρίζες (HO₂) υπολογίζονται βάση της ταχύτητας μεταφοράς μάζας λόγω της μεγάλης δραστηριότητάς τους, ενώ όλες οι υπόλοιπες ενώσεις κατανέμονται μεταξύ αέριας και υγρής φάσης βάση του λόγου διαλυτότητας.

Η πλειοψηφία των ενώσεων της υγρής φάσης οξειδώνονται από τις ρίζες υδροξυλίου, των οποίων οι συγκεντρώσεις αν και είναι εξαιρετικά χαμηλές στα σύννεφα, λόγω της μεγάλης δραστηριότητάς τους ρυθμίζουν την οξειδωτική ικανότητα των συννέφων. Εκτός από την μεταφορά μορίων από την αέρια στην υγρή φάση και αντίστροφα, σημαντικό ρόλο για τα επίπεδα συγκεντρώσεων OH διαδραματίζει η φωτοδιάσπαση του H₂O₂ μέσα στα σύννεφα, όπου ένα μόριο H₂O₂ παράγει δύο ρίζες OH. Λόγω της γρήγορης μετατροπής μεταξύ των ριζών OH και HO₂ και του εξαιρετικά μικρού χρόνου ζωής στα σύννεφα, οι δύο αυτές ελεύθερες ρίζες θεωρούνται από το μοντέλο ως μία χημική οικογένεια (HO_{x(aq)}) και για το λόγο αυτό οι συγκεντρώσεις τους επιλύονται ταυτόχρονα σύμφωνα με τις επισημάνσεις των Hertel et al (1993).

Οι αλδεΐδες είναι οργανικές ενώσεις μεγάλης υδροφιλικότητας οι οποίες διαλύονται σε μεγάλο ποσοστό στα σταγονίδια των συννεφών. Η γλυκολαλδεΐδη, η γλυοξάλη και η μεθυλογλυοξάλη είναι οργανικές ενώσεις που αποτελούν προϊόντα οξειδωσης οργανικών ενώσεων στην αέρια φάση, τόσο βιογενούς όσο και ανθρωπογενούς προέλευσης. Κατά την διάλυση τους στα σταγονίδια των συννεφών, οι αλδεΐδες ενυδατώνονται και αποκαθίσταται αμέσως η ισορροπία μεταξύ αέριας και υγρής φάσης, μέσω του νόμου του Henry. Οι ενυδατωμένες αλδεΐδες οξειδώνονται από τις ρίζες υδροξυλίου, παράγοντας οξαλικό οξύ μέσω της οξειδωσης του γλυοξυλικού οξέος. Το οξαλικό οξύ ως τελικό προϊόν οξειδώνεται σε μικρό ποσοστό προς CO₂. Το οξαλικό οξύ είναι ένωση χαμηλής πτητικότητας και μετά την εξάτμιση των σταγονιδίων των νεφών παραμένει στη σωματιδιακή φάση (οξαλικά) αυξάνοντας τις συγκεντρώσεις των SOA στην ατμόσφαιρα.

Αντιδράσεις στην υγρή φάση ²		K_{298} (mol ⁻¹ lt s ⁻¹)	E/R (K)	Πηγή
$O_3 + hv + H_2O$	→ $H_2O_2 + O_2$			^a
$H_2O_2 + hv$	→ $2OH$			^a
$SO_2 + O_3$	→ SO_4^-			^b Dentener (1993)
$SO_2 + H_2O_2$	→ SO_4^-			^c Dentener (1993)
$H_2O_2 + HO_2$	→ $OH + H_2O + O_2$	3.7E7	1715	Carlton et al. (2007)
$H_2O_2 + OH$	→ $HO_2 + H_2O$	2.7E7	1715	Carlton et al. (2007)
$HO_2 + HO_2$	→ $H_2O_2 + O_2$	9.7E5	2500	Carlton et al. (2007)
$HOCH_2CH(OH)_2 + OH$	→ $(OH)_2CHCH(OH)_2 + HO_2$	5.0E8	1516 ^d	Lim et al. (2005)
$HOCH_2CH(OH)_2 + OH$	→ $(OH)_2CHCOOH + HO_2 + HO_2 + H_2O$	1.0E8	1516 ^d	Lim et al., 2005
$(OH)_2CHCH(OH)_2 + OH$	→ $(OH)_2CHCOOH + HO_2$	1.1E9	1516	Buxton et al. (1997)
$CH_3COCH(OH)_2 + OH$	→ $0.86(OH)_2CHCOOH + 0.14HCOOH$	7.0E8	1516 ^d	Lim et al. (2005)
$(OH)_2CHCOOH + OH$	→ $(COOH)_2 + HO_2 + H_2O$	1.5E9	4300 ^e	Lim et al. (2005)
$(COOH)_2 + 2OH$	→ $2CO_2 + 2H_2O$	4.7E7	4300 ^e	Lim et al. (2005)

Πίνακας 2.3: Το χημικό σχήμα και οι σταθερές ταχύτητας των αντιδράσεων υγρής φάσης που χρησιμοποιείται στο TM4.

²H εξάρτηση της σταθεράς ταχύτητας από την θερμοκρασία υπολογίζεται με τη σχέση $K=K_{298}e^{(-E/R(1/T-1/298))}$, όπου T η θερμοκρασία σε Kelvin και R (8.314 JK⁻¹mol⁻¹) η παγκόσμια σταθερά των αερίων. Στις περιπτώσεις που δεν υπάρχουν τιμές λόγω έλλειψης κινητικών δεδομένων, δεν λαμβάνεται υπόψη η μεταβολή της σταθεράς αντίδρασης με τη θερμοκρασία.

^a: Η σταθερά φωτόλυσης θεωρείται ίδια με αυτή της αέριας φάσης

^b: $K=K_1+K_2$, όπου $K_1=4.39E11e^{(-4131/T)}$ και $K_2=2.56E3e^{-(966/T)}/[H^+]$

^c: $K=(8.0E4e^{(-3560/(T+1/298))})/(0.1+[H^+])$

^d: Λόγω έλλειψης κινητικών δεδομένων θεωρήθηκε ότι η γλυκολαλδεΐδη και η μεθυλογλυοξάλη θα παρουσιάζουν εξάρτηση με την θερμοκρασία ίδια με αυτή της γλυοξάλης.

^e: Η εξάρτηση από τη θερμοκρασία του γλυοξυλικού οξέος θεωρήθηκε ότι ισούται με αυτή του οξαλικού οξέος η οποία προσδιορίζεται στην εργασία των Ervens et al. (2004).

Το μοντέλο διαβάζει την κατανομή των συννέφων και το περιεχόμενό τους σε νερό από τα μετεωρολογικά δεδομένα που προέρχονται από το ECMWF. Οι χημικές αντιδράσεις υγρής φάσης των οργανικών μορίων που λαμβάνονται υπόψη στο μοντέλο παρουσιάζονται στον πίνακα 2.3 και ο χημικός μηχανισμός επιλύεται με τη μέθοδο EBI. Οι σταθερές των χημικών αντιδράσεων προέρχονται από τις εργασίες των Lim et al. (2005) και Carlton et al. (2007), ενώ οι σταθερές φωτοδιάσπασης στην υγρή φάση λαμβάνονται ίσες με αυτές της αέριας (Ervens et al., 2003). Οι σταθερές του Henry προέρχονται από την εργασία του Sander (1999) και των Lim et al. (2005), ενώ οι σταθερές μεταφοράς μάζας (α) από τους Lim et al. (2005) και παρουσιάζονται στον πίνακα 2.4.

Ένωση	H_K ($M atm^{-1}$)	$d \ln H_K / d(1/T)$ (K)	Πηγή	α (298K)	Πηγή
SO ₂	1.2	3200	Sander (1999)	0.10	Lim et al. (2005)
NH ₃	76	3400	Sander (1999)	0.09	Lim et al. (2005)
H ₂ O ₂	$8.6 \cdot 10^4$	6500	Sander (1999)	0.11	Lim et al. (2005)
HO ₂	$4.0 \cdot 10^3$	5900	Sander (1999)	0.01	Lim et al. (2005)
SO ₄ ⁻	$1.0 \cdot 10^7$			0.01	Lim et al. (2005)
NH ₄ ⁺	$1.0 \cdot 10^7$			0.01	Lim et al. (2005)
HCOOH	$8.9 \cdot 10^3$	6100	Sander (1999)	0.013	Lim et al. (2005)
CH ₂ (OH)CHO	$4.1 \cdot 10^4$	4600		0.023	Lim et al. (2005)
CHOCHO	$3.0 \cdot 10^5$		Sander (1999)	0.023	Lim et al. (2005)
CH ₃ COCHO	$3.2 \cdot 10^4$	7500	Lim et al. (2005)	0.023	Lim et al. (2005)
HOC(O)COOH	$9.12 \cdot 10^3$		Lim et al. (2005)	0.019	Lim et al. (2005)
(COOH) ₂	$3.26 \cdot 10^6$		Lim et al. (2005)	0.019	Lim et al. (2005)

Πίνακα 2.4: Σταθερές του νόμου του Henry (H_K) και σταθερές μεταφοράς μάζας (α) επιλεγμένων ενώσεων που λαμβάνει υπόψη του το TM4.

2.5 Ετερογενείς αντιδράσεις στην επιφάνεια των αερολυμάτων

Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, οι χημικές ενώσεις στην ατμόσφαιρα είναι δυνατόν να προσροφηθούν στις επιφάνειες των αερολυμάτων και να αντιδράσουν ετερογενώς προς την παραγωγή νέων χημικών ενώσεων. Τέτοιου είδους μόρια είναι η NH₃, το H₂O₂, το NO₂, το NO₃ και το N₂O₅ των οποίων η ετερογενής καταστροφή επηρεάζει την οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας. Για να μπορέσουμε να υπολογίσουμε την ετερογενή κατανάλωση των παραπάνω ενώσεων, είναι αναγκαία η παραμετροποίηση της επιφάνειας των αερολυμάτων καθώς και η γνώση της πιθανότητας αντίδρασης/σταθεράς προσρόφησης (γ) τους πάνω σε αυτές (Πίνακα 2.5).

Ετερογενείς Αντιδράσεις		Τύπος Αερολυμάτων	γ	Πηγή
N_2O_5	$\xrightarrow{\text{aerosols}} 2HNO_3$	$SO_4^{\ominus}/NO_3^-/MS^-/NH_4^+$	4×10^{-2}	Dentener (1993)
		Οργανικός Άνθρακας	3×10^{-2}	Liao and Seinfeld (2005)
HO_2	$\xrightarrow{\text{aerosols}} 0.5H_2O_2 + 0.5O_2$	$SO_4^{\ominus}/NO_3^-/MS^-/NH_4^+$	2×10^{-1}	Liao and Seinfeld (2005)
		Οργανικός Άνθρακας	1×10^{-1}	Saathoff et al. (2001)
NO_2	$\xrightarrow{\text{aerosols}} 0.5HNO_3 + 0.5HNO_2$	$SO_4^{\ominus}/NO_3^-/MS^-/NH_4^+$	5×10^{-7}	Sander et al. (2006)
		Οργανικός Άνθρακας	1×10^{-4}	Atkinson et al. (2006)
NO_3	$\xrightarrow{\text{aerosols}} HNO_3$	$SO_4^{\ominus}/NO_3^-/MS^-/NH_4^+$	2×10^{-4}	Atkinson et al. (2006)
		Οργανικός Άνθρακας	5×10^{-3}	Atkinson et al. (2006)

Πίνακας 2.5: Σταθερές προσρόφησης (γ) για τις ετερογενείς αντιδράσεις που λαμβάνονται υπόψη στο TM4

Οι ετερογενείς αντιδράσεις συμβαίνουν πιο αποτελεσματικά στην υγρή επιφάνεια των αερολυμάτων, και για το λόγο αυτό είναι αναγκαίο να ληφθεί υπόψη το υδατοδιαλυτό κλάσμα τους. Στην παρούσα εργασία, οι επιφάνειες των υδατοδιαλυτων αερολυμάτων παραμετροποιούνται βάση αυτών του όξινου θεικού αμμωνίου ($(NH_4)HSO_4$) (Dentener, 1993). Η υπόθεση αυτή δεν είναι αβάσιμη, αφού αρκετές μελέτες (Whitby, 1978, Hauglustaine et al., 2004) υποδεικνύουν ότι μεγάλο ποσοστό των χειρσαίων υδατοδιαλυτών αερολυμάτων (30-50%) αποτελείται από θεικά αερολύματα (SO_4^{\ominus}). Η παραπάνω παραμετροποίηση, αν και αναμένεται να οδηγήσει σε υποεκτίμηση της επιφάνειας των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων, χρησιμοποιείται ευρέως σε μοντέλα χημείας και μεταφοράς, όπως το TM5 (Krol et al., 2005) καθώς και σε κλιματικά μοντέλα, όπως το LMDz-INCA (Folberth et al., 2005).

Στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιώντας την κατανομή της επιφάνειας των θεικών αερολυμάτων και λαμβάνοντας υπόψη τις συγκεντρώσεις των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων (ανόργανων και οργανικών αερολυμάτων) είναι δυνατόν να υπολογίσουμε την ψευδο-πρώτου βαθμού ταχύτητα απομάκρυνσης k (s^{-1}). Οι συγκεντρώσεις των αερολυμάτων που επιδρούν στον υπολογισμό των ετερογενών αντιδράσεων, υπολογίζονται σε κάθε χρονικό βήμα από το μοντέλο, συμπεριλαμβάνοντας τις συγκεντρώσεις των SO_4^{\ominus} , NO_3^- , MS^- , NH_4^+ , POA, SOA και BC. Οι ταχύτητες αντίδρασης λοιπόν, εφαρμόζονται στις συγκεντρώσεις των H_2O_2 , NO_2 , NO_3 και N_2O_5 καταναλώνοντας ετερογενώς τις παραπάνω χημικές ενώσεις, επιδρώντας κατά αυτό τον τρόπο στην οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας.

2.6 Χημική γήρανση των οργανικών αερολυμάτων

Τα οργανικά σωματίδια στην ατμόσφαιρα αποτελούνται από μια πλειάδα οργανικών ενώσεων οι οποίες μπορούν να αντιδράσουν περαιτέρω στην ατμόσφαιρα με τα οξειδωτικά της (O_3 , OH και NO_3). Η διαδικασία της οξείδωσης των οργανικών ενώσεων στη σωματιδιακή φάση η οποία επηρεάζει τις φυσικές ιδιότητες των οργανικών αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα ονομάζεται γήρανση (Rudich et al., 2007). Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα οργανικά σωματίδια στην ατμόσφαιρα είτε εκπέμπονται απευθείας στην ατμόσφαιρα, είτε παράγονται δευτερογενώς μέσω φυσικοχημικών διεργασιών. Ο χρόνος παραμονής των οργανικών αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα, κυμαίνεται μεταξύ 6-7 ημερών (Textor et al., 2006), δίνοντας έτσι την δυνατότητα της οξείδωσής τους στην ατμόσφαιρα. Τόσο τα POA όσο και τα SOA μπορούν να υποβληθούν στη διαδικασία της γήρανσης στην ατμόσφαιρα, οξειδώνοντας περαιτέρω τα οργανικά μόρια που τα αποτελούν, μεταβάλλοντας έτσι τις φυσικές και χημικές ιδιότητές τους. Η αύξηση της υδροφιλικότητας των οργανικών αερολυμάτων είναι μία από τις σημαντικότερες ιδιότητες της διαδικασίας της γήρανσης. Ο λόγος αυτής της μεταβολής των γηρασμένων οργανικών σωματιδίων οφείλεται κυρίως στην οξείδωση των ανθρακικών αλυσίδων με αποτέλεσμα την αύξηση του αριθμού των δραστικών τους ομάδων. Έτσι λοιπόν, τα οργανικά σωματίδια τείνουν να αυξάνουν το μοριακό τους βάρος, λόγω των πολύοξυγονομένων ανθρακικών ενώσεων, καθώς και να απομακρύνονται αποτελεσματικότερα από την ατμόσφαιρα.

2.6.1 Οξείδωση των πρωτογενών οργανικών αερολυμάτων

Για να ληφθεί υπόψη η γήρανση των πρωτογενών οργανικών αερολυμάτων στο μοντέλο, θεωρείται ότι πραγματοποιείται μετατροπή τους από υδρόφοβα σε υδρόφιλα, σύμφωνα με τη δημοσίευση των Tsigaridis and Kanakidou (2003). Για την παραμετροποίηση της παραπάνω διεργασίας, θεωρείται ότι οξειδώνεται το οργανικό φιλμ που περιβάλλει τα σωματίδια από το κύριο οξειδωτικό της ατμόσφαιρας, το O_3 , όπως έχει παρατηρηθεί πειραματικά στην επιφάνεια σωματιδίων μαύρου άνθρακα (BC) που είναι καλυμμένα από βενζο(a)πυρένιο (BaP) (Pöschl et al., 2001, Decesari et al., 2002). Έτσι, μόλις ένα μόριο όζοντος απορροφηθεί πάνω στην επιφάνεια του σωματιδίου μπορεί να οξειδώσει ετερογενώς τις αρωματικές ενώσεις, με αποτέλεσμα το σημείο αυτό της επιφάνειας του σωματιδίου να είναι πλέον πιο υδρόφιλο.

Ο συντελεστής ταχύτητας οξειδωσης των ενεργών θέσεων από το όζον, λαμβάνοντας υπόψη την παρεμπόδιση που λαμβάνει χώρα παρουσία νερού, υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση (Pöschl et al., 2001):

$$k = \frac{k_{\infty} K_{O_3} [O_3]}{1 + K_{O_3} [O_3] + K_{H_2O} [H_2O]}$$

όπου, k_{∞} είναι η ψευδο-πρώτου βαθμού ταχύτητα μετατροπής όταν όλες οι ενεργές θέσεις είναι κατειλημμένες από όζον, η οποία υπολογίστηκε πειραματικά (Pöschl et al., 2001) να ισούται με 0.015 s^{-1} για εμπορικά διαθέσιμο μαύρο άνθρακα, K_{O_3} είναι η ταχύτητα απορρόφησης του όζοντος, που δρα ως οξειδωτικό μέσο, K_{H_2O} είναι η ταχύτητα προσρόφησης του νερού που δρα ως παρεμποδιστής λόγω ανταγωνιστικής δέσμευσής του στην επιφάνεια του μαύρου άνθρακα και $[O_3]$ και $[H_2O]$ είναι οι συγκεντρώσεις του όζοντος και του νερού αντίστοιχα. Για να υπολογιστεί η ταχύτητα απορρόφησης της ένωσης i , όπου i είναι είτε το όζον είτε το νερό, χρησιμοποιείται η παρακάτω σχέση (Pöschl et al., 2001):

$$K_i = \frac{S_{0,i} \omega_i}{4[SS]_s} \tau_i$$

όπου, $S_{0,i}$ είναι ο συντελεστής προσκόλλησης για την ένωση i και ισούται με $3.3 \cdot 10^{-3}$ για το όζον και $0.4 \cdot 10^{-3}$ για το νερό, ω_i είναι η μέση μοριακή ταχύτητα για την ένωση i , $[SS]_s$ είναι η επιφανειακή συγκέντρωση ενεργών θέσεων στο σωματίδιο η οποία υπολογίστηκε να ισούται με $5.7 \cdot 10^{14}$ θέσεις cm^{-2} (Pöschl et al., 2001) και τ_i είναι ο μέσος χρόνος παραμονής στις ενεργές θέσεις του σωματιδίου ο οποίος βρέθηκε πειραματικά να ισούται με 5 s και $3 \cdot 10^{-3} \text{ s}$ για το όζον και το νερό αντίστοιχα (Pöschl et al., 2001). Παρατηρούμε ότι το όζον έχει πολύ μεγαλύτερο χρόνο παραμονής στις ενεργές θέσεις απ' ότι το νερό, καθώς επίσης και μεγαλύτερο συντελεστή προσκόλλησης, δείγμα της ισχυρότερης χημικής απορρόφησης έναντι της φυσικής προσρόφησης του νερού.

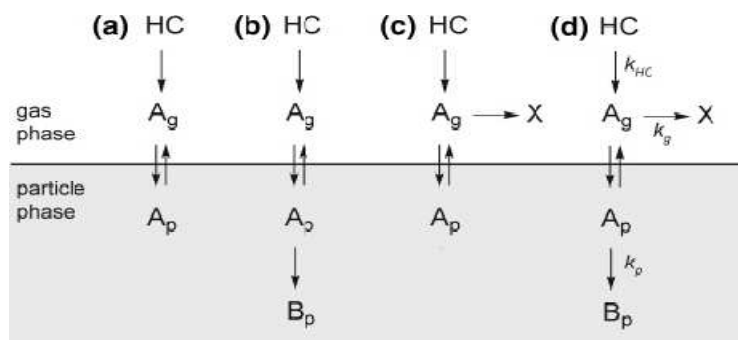
Για να μετατραπεί ένα σωματίδιο από υδρόφοβο σε υδρόφιλο, θεωρήθηκε ότι δημιουργείται ένας υδρόφιλος 'φλοιός' γύρω από το σωματίδιο, ώστε να καλυφθεί η υδρόφοβη περιοχή. Με τον τρόπο αυτό, μόνο το υδρόφιλο κομμάτι του σωματιδίου θα έχει επαφή με την ατμόσφαιρα, με αποτέλεσμα την αλλαγή των φυσικών του ιδιοτήτων. Σύμφωνα με τους Tsigaridis and Kanakidou (2003) θεωρήθηκε ότι τα σωματίδια έχουν μια μέση ακτίνα

0.25 μm και πρέπει να δημιουργηθεί ένας φλοιός 2.5 nm για να θεωρηθεί το σωματίδιο υδρόφιλο (λόγος 1:100).

2.6.2 Δευτερογενής οξείδωση των SOA

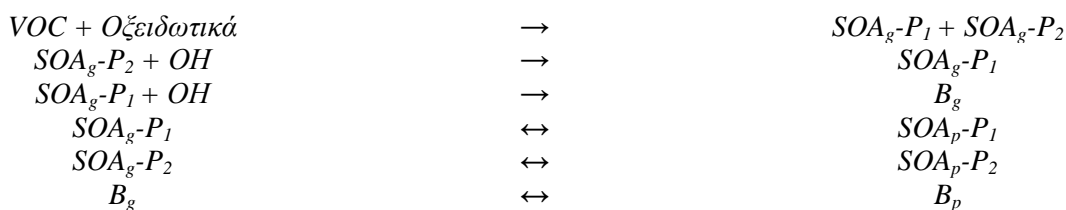
Ο συνήθης τρόπος για την προσομοίωση της παραγωγής SOA από τα παγκόσμια μοντέλα, περιορίζεται στην οξείδωση των πρόδρομων υδρογονανθράκων παράγοντας μια σειρά προϊόντων τα οποία μπορούν να κατανεμηθούν μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης. Τα προϊόντα αυτά, που μπορούμε να τα χαρακτηρίσουμε ως πρωτογενή προϊόντα, θεωρούνται ότι δεν αντιδρούν περαιτέρω. Στην ατμόσφαιρα όμως, η παραπάνω θεώρηση φαίνεται να μην αντιστοιχεί στην πραγματικότητα, προσθέτοντας μεγάλη αβεβαιότητα στους υπολογισμούς της παραγωγής SOA. Τα πρωτογενή προϊόντα μπορούν να αντιδράσουν και αυτά με τη σειρά τους με τα οξειδωτικά της ατμόσφαιρας (O_3 , OH και NO_3) και να δώσουν δευτερογενή προϊόντα, αυξάνοντας έτσι το απόθεμα των οργανικών αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα. Σύμφωνα με τους Tsigaridis and Kanakidou (2003), τα πρωτογενή προϊόντα οξείδωσης υψηλής πτητικότητας μπορούν εκτός της κατανομής τους στην σωματιδιακή φάση να οξειδώνονται προς ακόμα χαμηλότερης πτητικότητας δευτερογενή προϊόντα. Η αντίδραση μπορεί να συνεχιστεί μέχρι την πλήρη καταστροφή των πρωτογενών προϊόντων (παράγοντας CO_2 , CO , κτλ) ή την απομάκρυνση τους από την ατμόσφαιρα μέσω υγρής και ξηρής εναπόθεσης. Τα δευτερογενή προϊόντα αναμένεται να περιέχουν περισσότερες δραστικές ομάδες από τα αντίστοιχα πρωτογενή, και για το λόγο αυτό θα κατανέμονται αποτελεσματικότερα στην σωματιδιακή φάση. Επίσης, θεωρείται ότι δεν οξειδώνονται περαιτέρω στην ατμόσφαιρα και απομακρύνονται μόνο μέσω υγρής και ξηρής εναπόθεσης.

Τα τελευταία χρόνια, έχουν προταθεί διάφορα μοντέλα για τη δευτερογενή οξείδωση των SOA. Οι Kroll et al (2007) προτείνουν διάφορους μηχανισμούς που εμπλέκουν τόσο την μη αντιστρεπτή οξείδωση της σωματιδιακής φάσης προς χαμηλότερης πτητικότητας προϊόντα, όσο και την ανταγωνιστική διαδικασία της περαιτέρω οξείδωσης των προϊόντων υψηλής πτητικότητας στην αέρια φάση προς προϊόντα χαμηλής πτητικότητας (εικόνα 2.7)



Εικόνα 2.8: Μηχανισμός παραγωγής SOA (α) απλή κατανομή μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης, (β) κατανομή μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης ακολουθούμενη από μη αντιστρεπτή αντίδραση προς παραγωγή μη πτητικών προϊόντων (B_p), (γ) ανταγωνιστικές διαδικασίες μεταξύ κατανομής αέριας και σωματιδιακής φάσης και μη αντιστρεπτής καταστροφής των προϊόντων υψηλής πτητικότητας της αέριας φάσης, (δ) συνολικές αντιδράσεις κατανομής μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης ακολουθούμενη από μη αντιστρεπτή αντίδραση προς παραγωγή μη πτητικών προϊόντων (B_p) και ανταγωνιστικές διαδικασίες μεταξύ κατανομής αέριας και σωματιδιακής φάσης και μη αντιστρεπτής καταστροφής των προϊόντων υψηλής πτητικότητας της αέριας φάσης (Kroll et al., 2007)

Στην ατμόσφαιρα, λόγω της πολυπλοκότητας της δομής των SOA, είναι πιθανότερο κατά τη διαδικασία της γήρανσης, να συμβαίνουν τόσο οι ανταγωνιστικές αντιδράσεις των προϊόντων υψηλής πτητικότητας στην αέρια φάση όσο και η οξείδωση και περαιτέρω κατανομή των προϊόντων χαμηλής πτητικότητας στην σωματιδιακή φάση, προς την παραγωγή δευτερογενών προϊόντων (B_p). Για να εκτιμηθεί λοιπόν, η συνεισφορά της γήρανσης των SOA στις συγκεντρώσεις των οργανικών αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα, στην παρούσα εργασία έγινε προσπάθεια παραμετροποίησης των προαναφερθείσων διαδικασιών. Έτσι λοιπόν, λαμβάνοντας υπόψη το μοντέλο των Odum et al. (1996) όπου παράγει δύο προϊόντα στην αέρια φάση (SOA_g-P_1 και SOA_g-P_2), θεωρούμε ότι το SOA_g-P_2 λόγω της υψηλότερης πτητικότητας από το $SOA-P_1$, μπορεί να οξειδωθεί δίνοντας SOA_g-P_1 . Με τη σειρά τους, τα προϊόντα χαμηλότερης πτητικότητας SOA_g-P_1 μπορούν να οξειδωθούν περαιτέρω προς δευτερογενή προϊόντα (B_g), τα οποία θα κατανεμηθούν μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης. Περιληπτικά, οι αντιδράσεις που λαμβάνονται υπόψη στο μοντέλο είναι οι εξής:



Λόγω έλλειψης κινητικών δεδομένων, στην παρούσα μελέτη για την ταχύτητα οξείδωσης με ρίζες OH των πρωτογενών προϊόντων οξείδωσης, χρησιμοποιήθηκε μια μέση ταχύτητα οξείδωσης (4×10^{-12}). Η παραπάνω τιμή βρίσκεται μεταξύ των τιμών της ταχύτητας οξείδωσης από ρίζες OH της πινοναλδεΐδης, του πινικού και του πινονικού οξέος που αποτελούν ενώσεις που βρίσκονται σε αφθονία στα βιογενή SOA. Όσον αφορά τη σταθερά κατανομής μεταξύ της αέριας και σωματιδιακής φάσης των δευτερογενών προϊόντων οξείδωσης, θεωρήθηκε ότι θα ισούται με την μεγίστη τιμή της σταθεράς που υπολογίζεται από το μοντέλο, αφού τα προϊόντα δευτερογενούς οξείδωσης λόγω της χαμηλής πτητικότητάς τους, θα κατανέμονται αποτελεσματικότερα στη σωματιδιακή φάση.

2.7 Υπολογισμός του οπτικού πάχους της ατμόσφαιρας

Η σκέδαση της ηλιακής ακτινοβολίας από τα σωματίδια επηρεάζει τόσο το ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας, όσο και τις σταθερές φωτοδιάσπασης των διαφόρων ενώσεων. Το οπτικό βάθος των σωματιδίων εξαρτάται από το μήκος κύματος λ της ακτινοβολίας και μειώνεται γρήγορα αυξανόμενου του λ . Για το λόγο αυτό τα στρώματα των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα είναι σχετικά διάφανα στην υπέρυθη ακτινοβολία και η επίδρασή τους στο ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας σχετίζεται κύρια με το ορατό φάσμα. Εξαιρέση αποτελούν τα σωματίδια ορυκτής σκόνης πετρωμάτων λόγω των οξειδίων των μετάλλων που περιέχει, καθώς και του μαύρου άνθρακα, τα οποία μπορούν να απορροφήσουν στο υπέρυθρο φάσμα (Seinfeld and Pandis, 1998).

Η μείωση της εισερχόμενης ακτινοβολίας λόγω των σωματιδίων οφείλεται σε δύο αιτίες: είτε στη σκέδαση του εισερχόμενου ηλιακού φωτός (scattering), είτε στην απορρόφησή του από τα σωματίδια (absorption) και εξαρτάται από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, το μέγεθος των σωματιδίων, τον αριθμό τους, το σχήμα τους και το δείκτη διάθλασής τους. Το συνολικό αποτέλεσμα των δύο αυτών διεργασιών μπορεί να υπολογιστεί ποσοτικά μέσω του αδιάστατου συντελεστή απόσβεσης των σωματιδίων ($Q_{ext} = Q_{scat} + Q_{abs}$). Ο αδιάστατος συντελεστής απόσβεσης (Q_{ext}) είναι ο λόγος της ενεργού διατομής των σωματιδίων (αποτελεσματική επιφάνεια) προς την πραγματική επιφάνεια της κάθετης στην προσπίπτουσα ακτινοβολία. Για μία δεδομένη ποσότητα σωματιδιακής μάζας m στην ατμοσφαιρική κολώνα (σε μονάδες μάζας ανά μονάδα επιφάνειας, $g\ m^{-2}$), το οπτικό πάχος τ (αδιάστατος αριθμός) μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση:

$$\tau = \frac{3Q_{ext} m}{4r_{eff} \rho}$$

όπου, ρ είναι η πυκνότητα των σωματιδίων, r_{eff} είναι η ενεργός ακτίνα των σωματιδίων (η γεωμετρική ακτίνα σφαιρικών σωματιδίων με τον ίδιο όγκο) και Q_{ext} είναι ο αδιάστατος συντελεστής απόσβεσης, ο οποίος εξαρτάται από το μήκος κύματος του προσπίπτοντος φωτός. Το μέγιστο της απόσβεσης παρατηρείται σε μήκη κύματος της ίδιας τάξης μεγέθους με το μέγεθος του σωματιδίου ($2\pi r_{eff}$ – το σωματίδιο θεωρείται σφαιρικό και το συγκρινόμενο με το λ μέγεθος είναι η περίμετρος της διατομής του). Αν γνωρίζουμε την κατανομή μεγεθών των σωματιδίων στην κολώνα, την πυκνότητά τους και τον αδιάστατο συντελεστή απόσβεσής τους, μπορούμε να υπολογίσουμε την τιμή του ειδικού συντελεστή απόσβεσης των σωματιδίων (B), ο οποίος εξαρτάται από το μήκος κύματος του φωτός και εκφράζεται σε $m^2 g^{-1}$:

$$B = \frac{3Q_{ext}}{4r_{eff} \rho}$$

Το οπτικό πάχος της ατμόσφαιρας υπολογίζεται έτσι για ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος ως το γινόμενο της μάζας των σωματιδίων στην ατμοσφαιρική κολώνα και του ειδικού συντελεστή απόσβεσης:

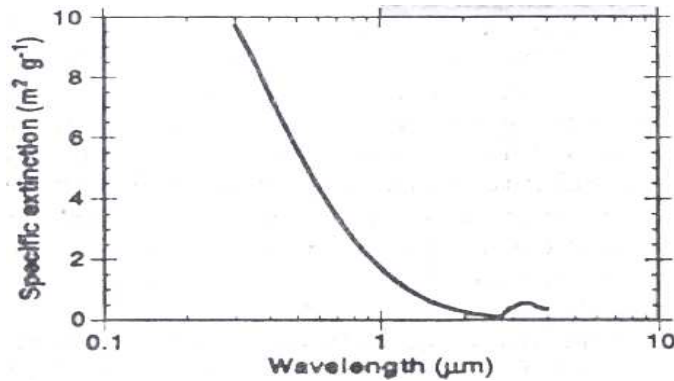
$$\tau = Bm$$

Αν θεωρηθεί όλη η κολώνα της ατμόσφαιρας, ο υπολογισμός του οπτικού πάχους της ατμόσφαιρας με αυτό τον τρόπο έχει ως αποτέλεσμα την απώλεια της πληροφορίας για την κατακόρυφη κατανομή των σωματιδίων, η οποία είναι ιδιαίτερα σημαντική για τη μελέτη των επιδράσεων των σωματιδίων στο κλίμα (Tegen et al., 1997), καθώς σε διαφορετικά ύψη στην ατμόσφαιρα μπορούν να περιέχονται διαστρωματώσεις σωματιδίων με ίδιες ή και διαφορετικές οπτικές ιδιότητες.

Επειδή στην παρούσα μελέτη θεωρούμε ότι τα διάφορα συστατικά των σωματιδίων είναι αναμεμιγμένα εξωτερικά (external mixing), το άθροισμα της σχετικής συνεισφοράς των διαφορετικών συστατικών των σωματιδίων στο οπτικό πάχος μας δίνει το συνολικό οπτικό πάχος της ατμόσφαιρας. Επιλέχθηκε η μελέτη του οπτικού πάχους για μήκος κύματος 550nm καθώς τα περισσότερα μοντέλα υπολογίζουν το οπτικό πάχος της ατμόσφαιρας σε αυτό το μήκος κύματος, λόγω του ότι πολλά όργανα μέτρησης του οπτικού πάχους χρησιμοποιούν

αυτό το μήκος κύματος. Η χρήση σταθερού ειδικού συντελεστή απόσβεσης ανεξάρτητα του μεγέθους ή του σχήματος των σωματιδίων παράγει μεγάλη αβεβαιότητα.

Ο ειδικός συντελεστής απόσβεσης B για τα ξηρά θειικά σωματίδια έχει υπολογιστεί θεωρητικά ότι είναι $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Kiehl and Briegleb, 1993) για μήκος κύματος 550nm, όπως φαίνεται από το διάγραμμα που ακολουθεί.



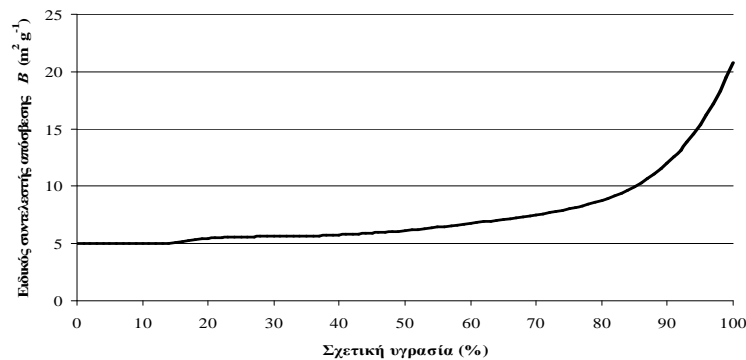
Εικόνα 2.9: Μεταβολή του ειδικού συντελεστή απόσβεσης των ξηρών θεικών σωματιδίων συναρτήσει του μήκους κύματος (Kiehl and Briegleb, 1993).

Τα θειικά σωματίδια μπορούν να δεσμεύσουν νερό από την ατμόσφαιρα με αποτέλεσμα την αύξηση της διαμέτρου τους. Για να προσομοιωθεί αυτή η μεταβολή της ακτίνας συναρτήσει της σχετικής υγρασίας της ατμόσφαιρας χρησιμοποιήθηκε μια εμπειρική σχέση έκτου βαθμού η οποία έχει προσαρμοστεί σε πειραματικά δεδομένα (Veefkind, 1999):

$$B = B_0 (a_0 + a_1 RH + a_2 RH^2 + a_3 RH^3 + a_4 RH^4 + a_5 RH^5 + a_6 RH^6)$$

όπου, οι τιμές των a_0 έως a_6 είναι αντίστοιχα 0.196581266, 0.100650483, -0.00389645252, $5.63596671e-5$, $6.4988432e-8$, $-7.95507834e-9$ και $4.95445298e-11$, B_0 είναι ο ειδικός συντελεστής απόσβεσης για υγρασία 40% και RH είναι η σχετική υγρασία.

Η μεταβολή του ειδικού συντελεστή απόσβεσης με τη σχετική υγρασία με βάση την παραπάνω εξίσωση φαίνεται παρακάτω:



Εικόνα 2.10: Μεταβολή του ειδικού συντελεστή απόσβεσης των θεικών σωματιδίων με τη σχετική υγρασία (Veefkind, 1999).

Στην παρούσα μελέτη η μεταβολή του ειδικού συντελεστή απόσβεσης με τη σχετική υγρασία δεν υπολογίζεται από πρώτες αρχές, αλλά από την παραπάνω εμπειρική σχέση που στηρίζεται σε δεδομένα. Ο υπολογισμός της συνεισφοράς των νιτρικών σωματιδίων στο οπτικό πάχος έγινε με τον ίδιο τρόπο και τον ίδιο ειδικό συντελεστή απόσβεσης με τα θειικά σωματίδια (Veefkind, 1999). Η αμμωνιακή μάζα θεωρήθηκε ότι βρίσκεται στη μορφή $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Τυχόν περίσσεια $\text{SO}_4^{=}$ θεωρήθηκε ότι είναι καθαρό θειικό οξύ. Τα νιτρικά σωματίδια θεωρήθηκε ότι αποτελούνται αποκλειστικά από NH_4NO_3 . Η υπόθεση αυτή είναι σε συμφωνία με τον τρόπο που υπολογίζει το μοντέλο EQSAM την κατανομή των νιτρικών μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης.

Για την περίπτωση των οργανικών σωματιδίων χρησιμοποιήθηκε η τιμή $4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ για τον ειδικό συντελεστή απόσβεσης και η τιμή $9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ για τα σωματίδια του μαύρου άνθρακα (Lioussse et al., 1996). Επίσης, θεωρήθηκε ίδια εξάρτηση του ειδικού συντελεστή απόσβεσης από τη σχετική υγρασία με αυτή των θεικών και νιτρικών σωματιδίων για την περίπτωση των υδρόφιλων ανθρακούχων σωματιδίων, αν και η εξάρτηση αυτή μπορεί να είναι λιγότερο ισχυρή (Tegen et al., 1997). Για το υδρόφοβο κομμάτι των σωματιδίων δεν θεωρήθηκε μεταβολή του ειδικού συντελεστή απόσβεσης με τη σχετική υγρασία.

2.8 Υπολογισμός της διαταραχής του ενεργειακού ισοζυγίου της ατμόσφαιρας λόγω άμεσης επίδρασης των σωματιδίων

Για τον υπολογισμό της διαταραχής του ενεργειακού ισοζυγίου στο πάνω άκρο της ατμόσφαιρας χρησιμοποιήθηκε η προσεγγιστική μέθοδος που αναπτύχθηκε από τους Van Dorland et al. (1997):

$$\frac{\Delta F_{SW}}{\Delta X} = -S_0 f_d k (4xy(y-x) - r)$$

όπου ΔF_{SW} είναι η διαταραχή του ενεργειακού ισοζυγίου σε $W m^{-2}$ που οφείλεται στη διαφορά συγκέντρωσης θεικών σωματιδίων που αντιστοιχεί στο οπτικό πάχος τους ΔX (αδιάστατο), S_0 είναι η ηλιακή σταθερά ίση με $1368 W m^{-2}$, f_d είναι το κλάσμα ηλιοφάνειας το οποίο ισούται με μονάδα όταν είναι ημέρα, k είναι εμπειρική σταθερά που ισούται με $5.8 \cdot 10^{-2}$ ανά μονάδα οπτικού πάχους και r είναι ένας διορθωτικός παράγοντας για τις περιπτώσεις που η γωνία ζενίθ του ήλιου είναι μικρή και ίσος με 0.05. Η τιμή του x ισούται με την τετραγωνική ρίζα του συνημιτόνου της γωνίας ζενίθ του ήλιου και η τιμή του y ισούται με $\sqrt{1 - R_s}$, όπου R_s είναι το ποσοστό της κολώνας που είναι καλυμμένο από σύννεφα.

Η μέθοδος αυτή αναπτύχθηκε για τα θεικά σφαιρικά σωματίδια, αλλά χρησιμοποιήθηκε για όλα τα σωματίδια που περιγράφονται στο μοντέλο. Στην περίπτωση του BC η εξίσωση αυτή χρησιμοποιείται χωρίς το αρνητικό πρόσημο, καθώς ο BC συνεισφέρει θετικά στο ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας λόγω απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας. Η ολική διαταραχή του ενεργειακού ισοζυγίου υπολογίζεται αθροίζοντας τις επιμέρους συνεισφορές των συστατικών των σωματιδίων.

2.9 Περιγραφή των προσομοιώσεων

Για να μελετηθεί η επίδραση των ετερογενών αντιδράσεων στην ατμόσφαιρα είναι αναγκαία η κατανόηση και η αξιολόγηση όλων εκείνων των διεργασιών που την επηρεάζουν. Στην παρούσα εργασία δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στην επίδραση των οργανικών αερολυμάτων και το ρόλο που μπορεί να διαδραματίσουν τόσο στις ετερογενείς αντιδράσεις όσο και στην ενεργειακή διαταραχή στην ατμόσφαιρα. Για τους λόγους αυτούς, πραγματοποιήθηκαν διάφορες προσομοιώσεις ώστε να εκτιμηθούν οι επιμέρους διεργασίες.

Οι προσομοιώσεις συνοψίζονται ως:

<i>Προσομοιώσεις</i>	<i>Περιγραφή</i>
B1	<u>Βασική προσομοίωση</u> : Παραγωγή SOA σύμφωνα με τη μελέτη των Tsigaridis et al. (2007) και λαμβάνοντας υπόψη μόνο η ετερογενής καταστροφή του N ₂ O ₅ στα ανόργανα αερολύματα.
B2	Όπως η B1 αλλά με γήρανση των SOA.
B3	Όπως η B2 αλλά με την παραγωγή SOA μέσω χημείας συννέφων.
S1	Όπως η B1 αλλά με παραγωγή CHOCHO μόνο από οξείδωση βιογενών VOC.
S2	Όπως η S1 αλλά με τη συνεισφορά των εκπομπών καύσης βιομάζας του αιθενίου, του προπενίου, του ακετυλενίου και των αρωματικών υδρογονανθράκων στην παραγωγή CHOCHO.
S3	Όπως η S2 αλλά με τη συνεισφορά και των ανθρωπογενών εκπομπών του αιθενίου, του προπενίου, του ακετυλενίου και των αρωματικών υδρογονανθράκων στην παραγωγή CHOCHO.
S3-H	Όπως η S3 αλλά σε υψηλή ανάλυση (3° x 6°).
S4	Όπως η S3 αλλά με επίδραση εκπομπών CHOCHO από καύσης βιομάζας και ανθρωπογενών πηγών.
H0	Όπως η B1 αλλά χωρίς τη συμμετοχή της ετερογενούς καταστροφής του N ₂ O ₅ στα ανόργανα αερολύματα.
H1	Όπως η B1 αλλά με τη συμμετοχή της ετερογενούς καταστροφής και των HO ₂ , NO ₂ , NO ₃ στα ανόργανα αερολύματα.
H2	Όπως η H1 αλλά και με τη συμμετοχή της ετερογενούς καταστροφής των N ₂ O ₅ , HO ₂ , NO ₂ , NO ₃ και στα οργανικά αερολύματα.

Πίνακα 2.6 Περιγραφή των προσομοιώσεων ευαισθησίας που πραγματοποιήθηκαν

2.10 Σύνοψη

Το τρισδιάστατο ατμοσφαιρικό μοντέλο χημείας και μεταφοράς παγκόσμιας κλίμακας TM4 επεκτάθηκε ώστε να προσομοιώνει την χωρική και χρονική κατανομή της αέριας και της σωματιδιακής φάσης της ατμόσφαιρας. Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής, αντικαταστάθηκε το χημικό σχήμα της περιγραφής των αερίων ενώσεων βάσει της δομικής συσσώρευσης που προϋπήρχε στο μοντέλο με ένα αναλυτικό χημικό κώδικα που βασίζεται στη μοριακή συσσώρευση. Εκτός των εκπομπών των οργανικών αερολυμάτων από χερσαίες περιοχές, λήφθηκαν υπόψη και εκπομπές από ωκεανούς. Τα POA θαλάσσιας προέλευσης θεωρούνται εσωτερικά αναμεμιγμένα με το θαλάσσιο άλας και οι εκπομπές τους παραμετροποιούνται στο μοντέλο λαμβάνοντας υπόψη την κατανομή της Chl-a στους ωκεανούς. Όσον αφορά τις εκπομπές ισοπρενίου και μονοτερπενίων από τους ωκεανούς, το μοντέλο υπολογίζει την παγκόσμια κατανομή τους λαμβάνοντας υπόψη την κατανομή της χλωροφύλλης στους ωκεανούς, την εισερχόμενη ηλιακή ακτινοβολία, την ταχύτητα του ανέμου και τη θερμοκρασία.

Επίσης, εκτός της παραγωγής SOA από την οξείδωση βιογενών και ανθρωπογενών VOC μέσω κατανομής αέριας και σωματιδιακής φάσης, λήφθηκε υπόψη και η παραγωγή SOA μέσω χημείας συννέφων. Οι ελαφρές αλδεύδες και συγκεκριμένα η γλυοξάλη, η γλυκολαλδεύδη και η μεθυλογλυοξάλη κατανέμονται στο νερό των συννέφων όπου οξειδώνονται παράγοντας οξαλικό οξύ. Μετά την εξάτμιση των συννέφων, τα οξαλικά προστίθενται στη σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας.

3 Αποτελέσματα Προσομοιώσεων

Προϋπόθεση για τη χρήση αριθμητικών μοντέλων στη μελέτη ατμοσφαιρικής χημείας και κλίματος, είναι η αξιοπιστία των αποτελεσμάτων τους όσον αφορά την προσομοίωση της χημικής σύστασης της ατμόσφαιρας. Τα αποτελέσματα του μοντέλου TM4 αφορούν μεγάλο αριθμό υπολογισμένων συγκεντρώσεων (145 διαφορετικές ενώσεις) σε δεκάδες χιλιάδες κουτιά (βλ. κεφάλαιο 2). Ως εκ τούτου, η πλήρης σύγκριση τους με πειραματικά δεδομένα είναι πρακτικά αδύνατη λόγω περιορισμένων μετρήσεων. Για την εκτίμηση της ακρίβειας των προσομοιώσεων της χημείας της τροπόσφαιρας από το TM4, δόθηκε έμφαση στο όζον, το οποίο είναι ένας σημαντικός ατμοσφαιρικός ρύπος, ένα από τα τρία κύρια οξειδωτικά της τροπόσφαιρας, καθώς και θερμοκηπικό αέριο. Για αυτούς τους λόγους, η συγκέντρωση του όζοντος μετράται σε πολλούς περιβαλλοντικούς σταθμούς σε όλο τον κόσμο και η ατμοσφαιρική κολώνα του παρατηρείται συστηματικά από δορυφορικούς αισθητήρες (πχ TOMS, GOME, SCIAMACHY, OMI). Επίσης, εξαιρετικής σημασίας είναι η ορθότητα των προσομοιώσεων του μονοξειδίου του άνθρακα (CO), καθόσον είναι η ένωση που χαρακτηρίζει το τελευταίο στάδιο της οξείδωσης των βιογενών και ανθρωπογενών υδρογονανθράκων σε διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) μέσω της οξείδωσής του από ρίζες

υδροξυλίου. Αν και το CO δεν είναι ισχυρό θερμοκηπικό αέριο, οι αλλαγές στα επίπεδα των συγκεντρώσεων του επηρεάζουν τόσο το όζον όσο και το μεθάνιο (CH₄), αέρια με εξαιρετικά μεγάλη συμμετοχή στο φαινόμενο του θερμοκηπίου (Daniel and Solomon, 1998, IPCC 2007). Λόγω της μεγάλης σημασίας του για την τροποσφαιρική χημεία, υπάρχουν παγκοσμίως πολλοί σταθμοί μέτρησης του μονοξειδίου του άνθρακα. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων του μοντέλου και των πειραματικών μετρήσεων για το O₃ και το CO, πραγματοποιήθηκε και αξιολογήθηκε παλαιότερα (Σ. Μυριοκεφαλιτάκης, 2006, ΜΔΕ, βλ. Παράστημα 8).

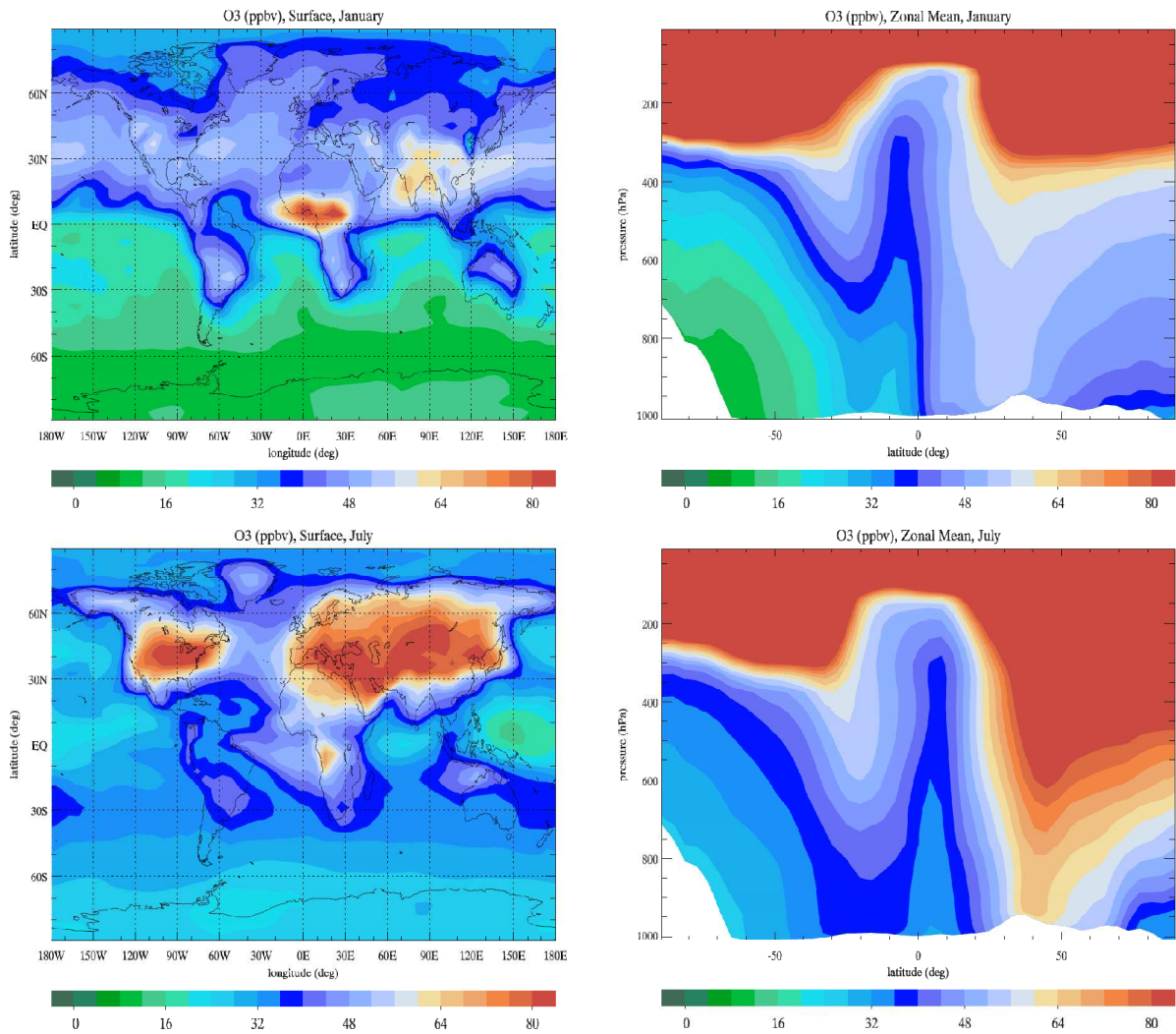
3.1 Οξειδωτικοί παράγοντες της τροπόσφαιρας και NO_y

Στο παρόν κεφάλαιο, θα παρουσιαστούν οι υπολογιζόμενες μέσες μηνιαίες κατανομές των κύριων οξειδωτικών της τροπόσφαιρας στην αέρια φάση (O₃, OH και NO₃) καθώς και αυτές των σχετιζόμενων ανόργανων αζωτούχων ενώσεων (NO_x, νιτρικό οξύ (HNO₃) και ο ανυδρίτης του (N₂O₅)) που υπολογίστηκαν από το TM4 για το έτος 2005. Δίνεται ιδιαίτερη σημασία στις παραπάνω ενώσεις καθώς αυτές ρυθμίζουν τις μελετώμενες φωτοχημικές διεργασίες.

3.1.1 Όζον

Το όζον είναι ένα φυσικό συστατικό της ατμόσφαιρας. Ωστόσο, η αύξηση των ανθρωπογενών εκπομπών οργανικών πτητικών ενώσεων και οξειδίων του αζώτου έχει σαν αποτέλεσμα μεγαλύτερη φωτοχημική παραγωγή όζοντος στην τροπόσφαιρα. Μέχρι τα τέλη του 1960 η επιστημονική κοινότητα υποστήριζε ότι υψηλές συγκεντρώσεις όζοντος υπήρχαν μόνο σε μεγάλες πόλεις και στα προάστια τους. Το 1970 ανακάλυψαν ότι το πρόβλημα της φωτοχημικής παραγωγής του όζοντος είναι ευρύτερο. Οι μετρήσεις του όζοντος σε αστικές περιοχές στην Ευρώπη δείχνουν ότι επεισόδια υψηλών συγκεντρώσεων όζοντος συμβαίνουν στο μεγαλύτερο ποσοστό της κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού. Ο σχηματισμός του όζοντος από ένα σημαντικό αριθμό φωτοχημικών αντιδράσεων (βλ. παράρτημα) εξαρτάται από μετεωρολογικούς παραμέτρους όπως η θερμοκρασία, η υγρασία και η ηλιακή ακτινοβολία καθώς και από χημικές παραμέτρους όπως οι συγκεντρώσεις των NO_x, του CO και των VOC.

Οι επιφανειακές συγκεντρώσεις του όζοντος που υπολογίζει το μοντέλο καθώς και η μέση συγκέντρωσή του κατά το γεωγραφικό μήκος για τον Ιανουάριο και τον Ιούλιο παρουσιάζονται στην εικόνα 3.1.



Εικόνα 3.1: Επιφανειακή συγκέντρωση όζοντος (αριστερά) και μέση ως προς το γεωγραφικό μήκος (δεξιά) συγκέντρωση σε ppbv, που υπολογίζει το TM4 για τους μήνες Ιανουάριο (επάνω) και Ιούλιο (κάτω)

Όπως φαίνεται από την εικόνα 3.1 οι συγκεντρώσεις του όζοντος είναι υψηλότερες στο βόρειο ημισφαίριο το οποίο υπόκεινται και στις περισσότερες ανθρωπογενείς εκπομπές. Στις επιφανειακές κατανομές του όζοντος διακρίνονται μέγιστα δύο κυρίως προελεύσεων: α) λόγω καύσεων βιομάζας στις τροπικές περιοχές, β) λόγω ανθρωπογενών επιδράσεων στο βόρειο ημισφαίριο. Στο βόρειο ημισφαίριο λόγω της έντονης βιομηχανοποίησης, της χρήσης ορυκτών καύσιμων και της καύσης βιομάζας, η ατμόσφαιρα εμπλουτίζεται με οξείδια του αζώτου και οργανικές πτητικές ενώσεις οι οποίες συμβάλλουν στην παραγωγή του όζοντος, όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο.

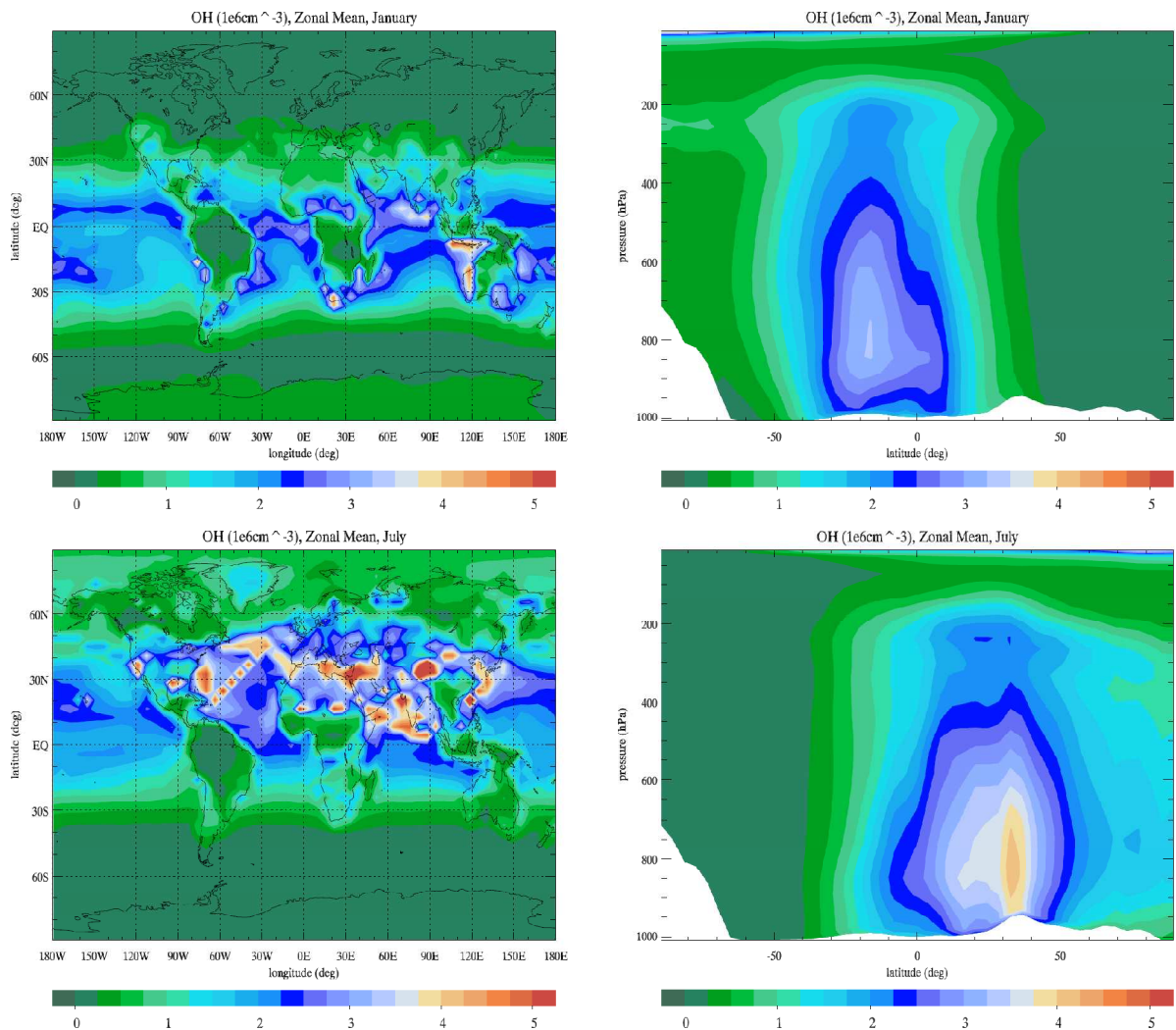
Σε εποχιακή βάση, οι συγκεντρώσεις του όζοντος είναι σαφώς μεγαλύτερες τον Ιούλιο - καλοκαίρι στο Βόρειο Ημισφαίριο, σε σχέση με τις αντίστοιχες του Ιανουαρίου - χειμώνας στο Βόρειο Ημισφαίριο. Ο λόγος αυτής της διαφοράς είναι η μεγαλύτερη φωτοχημική παραγωγή του όζοντος λόγω αυξημένης φωτοχημικής δραστηριότητας και υψηλότερων

βιογενών εκπομπών των οργανικών πτητικών ενώσεων κατά τους θερμούς, με αυξημένη ηλιοφάνεια και μειωμένης βροχόπτωσης μήνες του έτους. Ως γνωστόν, πολλές χημικές αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα ευνοούνται σε υψηλές θερμοκρασίες ενώ και η μεγαλύτερη ακτινοβολία αυξάνει τις σταθερές φωτοδιάσπασης των ιχνοενώσεων προς δραστικότερες ελεύθερες ρίζες στην ατμόσφαιρα.

Όσον αφορά τις μέσες συγκεντρώσεις του όζοντος κατά το γεωγραφικό μήκος, διακρίνεται η αύξηση των συγκεντρώσεων του όζοντος από τον ισημερινό προς τα γεωγραφικά πλάτη του βόρειου ημισφαιρίου, λόγω της επίδρασης των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων η οποία είναι πιο έντονη κατά το καλοκαίρι του Βόρειου Ημισφαιρίου, λόγω της αυξημένης φωτοχημικής παραγωγής.

3.1.2 Ρίζες υδροξυλίου

Οι ρίζες OH είναι ένας από τους σημαντικότερους οξειδωτικούς παράγοντες της τροπόσφαιρας κατά τη διάρκεια της ημέρας, καθορίζοντας έτσι το χρόνο ζωής των περισσότερων VOC. Κατά τη διάρκεια της νύχτας, οι συγκεντρώσεις των ριζών OH είναι πολύ μικρές αφού παράγονται κυρίως μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων. Οι συγκεντρώσεις των ριζών OH που υπολογίζει το μοντέλο για τον Ιανουάριο και τον Ιούλιο, παρουσιάζονται στην εικόνα 3.2.



Εικόνα 3.2: Επιφανειακή συγκέντρωση ριζών OH (αριστερά) και μέση ως προς το γεωγραφικό μήκος (δεξιά) συγκέντρωση σε 10^6 ρίζες cm^{-3} , όπως υπολογίζονται από το TM4 για τους μήνες Ιανουάριο (επάνω) και Ιούλιο (κάτω)

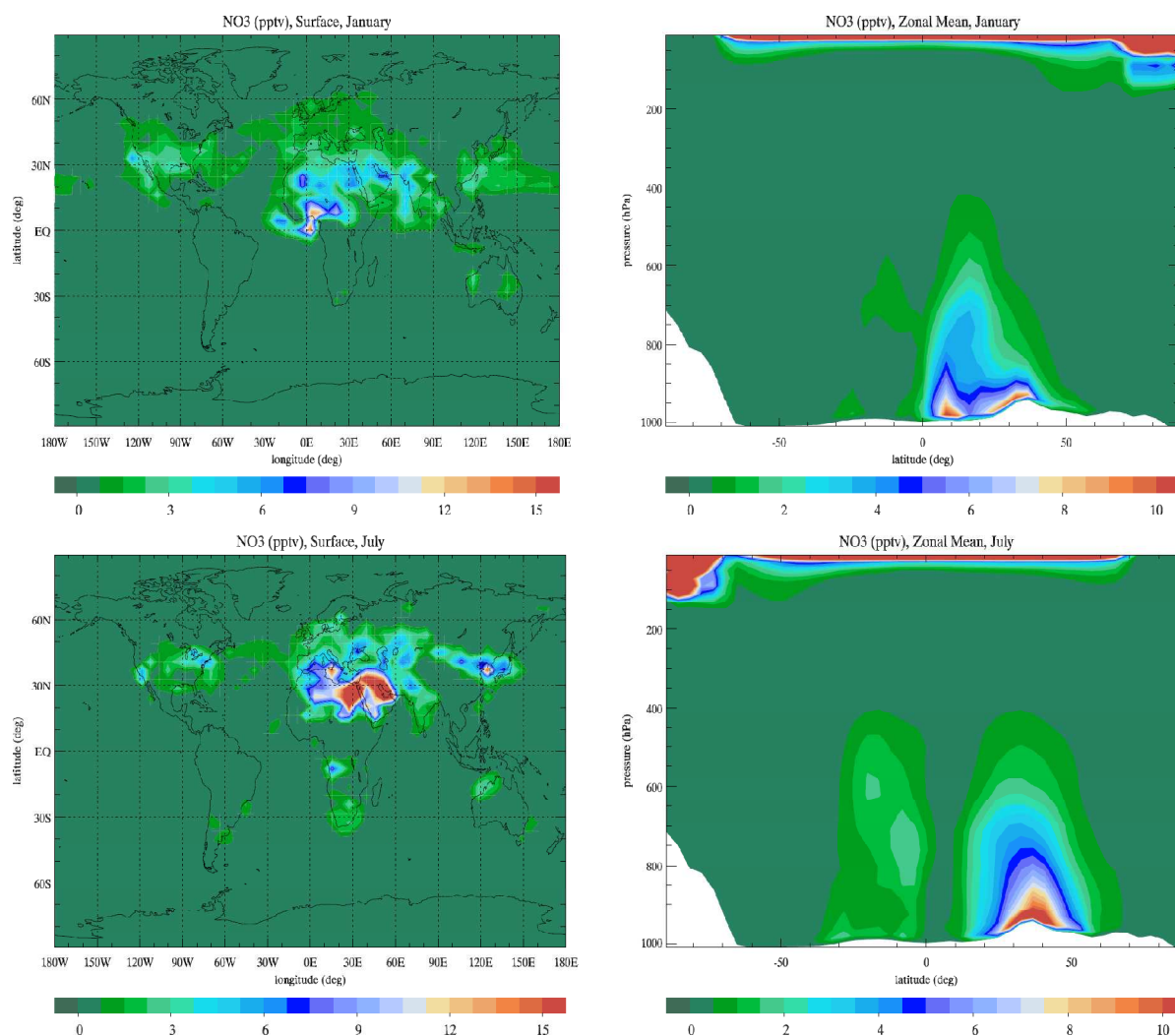
Όπως φαίνεται από την εικόνα 3.2, οι μέγιστες συγκεντρώσεις των ριζών OH εντοπίζονται στο βόρειο ημισφαίριο λόγω αυξημένων ανθρωπογενών εκπομπών. Όπως αναφέρθηκε, κατά τους καλοκαιρινούς μήνες οι συγκεντρώσεις των ριζών OH αυξάνονται λόγω εντονότερης φωτοχημικής δραστηριότητας και υψηλότερων συγκεντρώσεων O_3 . Αξίζει

να σημειωθεί, ότι περιοχές με σημαντικές εκπομπές βιογενών εκπομπών, όπως τα τροπικά δάση, το μοντέλο υπολογίζει σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις OH, λόγω κατανάλωσής του από τις ενώσεις αυτές, παρά το γεγονός ότι λαμβάνει υπόψη του τη δευτερογενή παραγωγή των ριζών OH από τις αντιδράσεις ελευθέρων ριζών που εμπλέκονται στη χημεία του ισοπρενίου. Αυτές οι αντιδράσεις έχουν προταθεί ως υπεύθυνες για τις υψηλές συγκεντρώσεις OH (Lelieveld et al., 2008a). Σε απομακρυσμένες περιοχές όπως ο ανοιχτός ωκεανός παρατηρείται ιδιαίτερα αυξημένη συγκέντρωση των ριζών OH πάνω από τις ρότες των εμπορικών πλοίων τα οποία ρυπαίνουν τη θαλάσσια ατμόσφαιρα με τις εκπομπές τους (NO_x , VOC, BC, OC και SO_2). Συγκεκριμένα παρατηρούμε υψηλές συγκεντρώσεις στον Βόρειο Ατλαντικό, στον Βόρειο Ινδικό και τον Βόρειο Ειρηνικό. Σε άλλες ωκεάνιες απομακρυσμένες περιοχές, όπως ο Νότιος Ωκεανός, οι συγκεντρώσεις των ριζών OH είναι μικρότερες των $1 \cdot 10^6$ ρίζες cm^{-3} . Το απομακρυσμένο θαλάσσιο περιβάλλον είναι επίσης φτωχό σε NO_x , τα οποία θα συνέφεραν στην παραγωγή ριζών OH μέσω της παραγωγής του O_3 αλλά και της αντίδρασης τους με ρίζες HO_2 .

Όπως φαίνεται από τις μέσες κατανομές των ριζών OH κατά το γεωγραφικό μήκος που υπολογίζει το μοντέλο κατά το γεωγραφικό μήκος, οι μέγιστες συγκεντρώσεις OH παρουσιάζονται στην μέση τροπόσφαιρα λόγω υψηλής φωτοχημικής παραγωγής και σχετικά μειωμένης κατανάλωσης από VOC των οποίων οι συγκεντρώσεις μειώνονται γρήγορα με το ύψος, δηλαδή αυξανόμενης της απόστασης από τις επιφανειακές πηγές τους. Επισημαίνεται, ότι οι ρίζες OH παράγονται από τη φωτοδιάσπαση του O_3 το οποίο παρουσιάζει χαμηλές συγκεντρώσεις στο Νότιο Ωκεανό, προς την παραγωγή του ηλεκτρονικά διεγερμένου ατομικού οξυγόνου $\text{O}(^1\text{D})$. Το $\text{O}(^1\text{D})$ αντιδρά με τη σειρά του με το νερό της ατμόσφαιρας προς την παραγωγή OH ριζών.

3.1.3 Νιτρικές ρίζες

Ενώ οι ρίζες υδροξυλίου είναι ο κύριος οξειδωτικός παράγοντας της τροπόσφαιρας κατά τη διάρκεια της ημέρας, οι ρίζες NO_3 διαδραματίζουν το ρόλο αυτό κατά τη διάρκεια της νύχτας. Η κύρια αντίδραση παραγωγής τους στην ατμόσφαιρα απαιτεί την ταυτόχρονη παρουσία διοξειδίου του αζώτου και O_3 . Οι συγκεντρώσεις των ριζών NO_3 που υπολογίζει το μοντέλο για τον Ιανουάριο και τον Ιούλιο, φαίνονται στην εικόνα 3.3.



Εικόνα 3.3: Επιφανειακή συγκέντρωση ριζών NO_3 (αριστερά) και μέση συγκέντρωση ως προς το γεωγραφικό μήκος (δεξιά) σε pptv που υπολογίζει το TM4 για τους μήνες Ιανουάριο (επάνω) και Ιούλιο (κάτω)

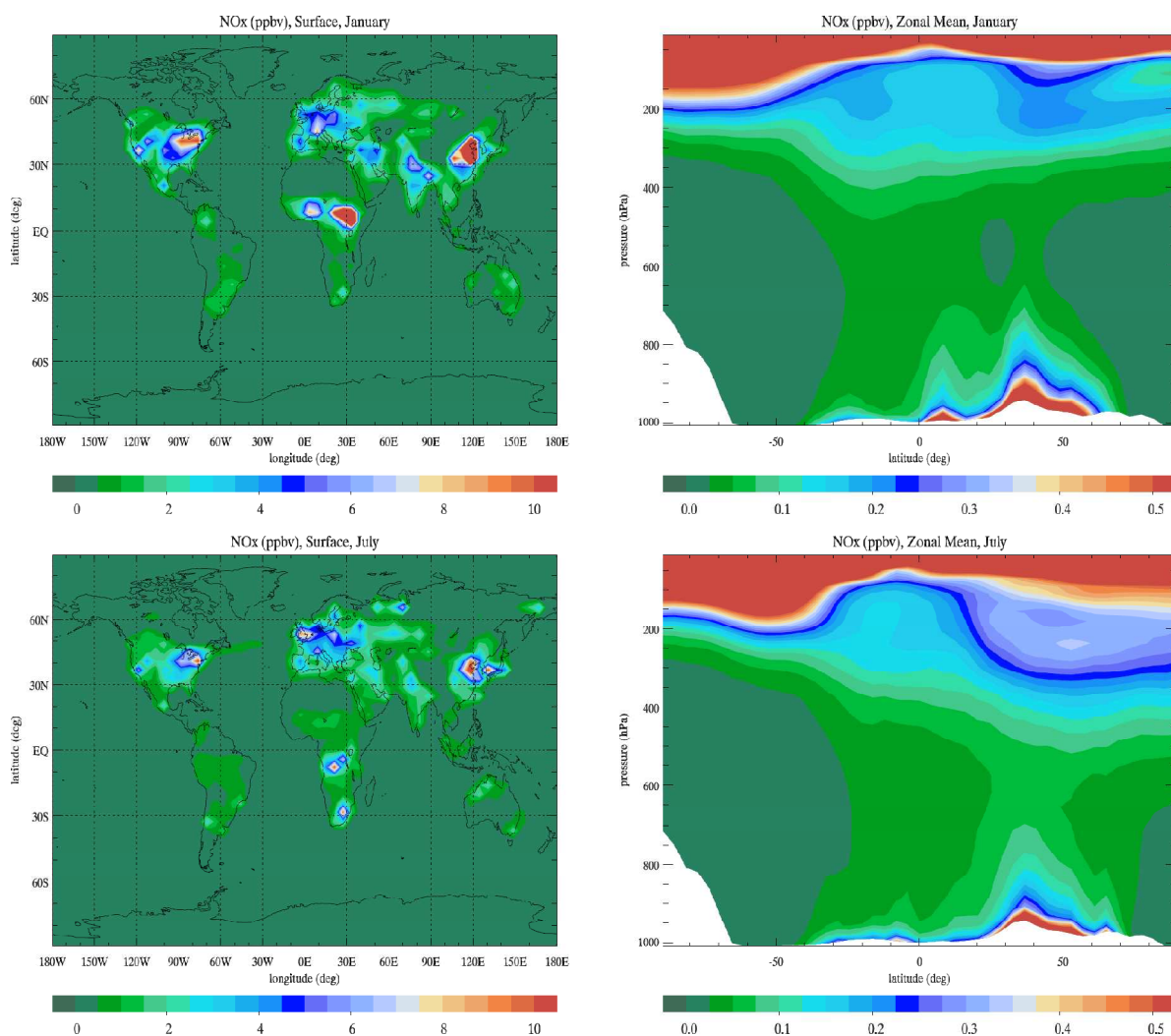
Όπως φαίνεται από την εικόνα 3.3, οι μέγιστες συγκεντρώσεις των ριζών NO_3 εντοπίζονται βόρεια του ισημερινού λόγω των ανθρωπογενών εκπομπών. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις του όζοντος σε συνδυασμό με τις ανθρωπογενείς εκπομπές οξειδίων του αζώτου στο βόρειο ημισφαίριο ιδιαίτερα κατά τους καλοκαιρινούς μήνες οδηγούν σε υψηλότερα επίπεδα ριζών NO_3 . Αξιοσημείωτο το τοπικό μέγιστο που παρατηρείται τον

Ιούλιο πάνω από την Αίγυπτο και την περιοχή του Περσικού Κόλπου, που σχετίζεται με τις τοπικές εκπομπές NO_x και τις υψηλές συγκεντρώσεις O_3 που παρατηρούνται στην περιοχή λόγω μεταφερόμενης τοπικής ρύπανσης (Kouvarakis et al., 2000, Lelieveld et al., 2002, Gerasopoulos et al., 2005, Lelieveld et al., 2008b) Κοντά στους τροπικούς και στο νότιο ημισφαίριο παρατηρούνται σημαντικές συγκεντρώσεις NO_3 οι οποίες οφείλονται στις εκπομπές οξειδίων του αζώτου λόγω καύσης βιομάζας. Επίσης, υπολογίζονται και συγκεντρώσεις NO_3 στον Βόρειο Ατλαντικό και Βόρειο Ειρηνικό (~2 ppt_v) οι οποίες οφείλονται στις εκπομπές NO_x από τα εμπορικά πλοία που κινούνται στις περιοχές αυτές.

Όσον αφορά την κατακόρυφη κατανομή των ριζών NO_3 στην ατμόσφαιρα, παρατηρούμε ότι οι υψηλότερες συγκεντρώσεις των NO_3 ριζών εντοπίζονται στο βόρειο ημισφαίριο κοντά στις πηγές των οξειδίων του αζώτου. Ιδιαίτερα κατά τον μήνα Ιούλιο της προσομοίωσης, παρατηρείται και ένα δεύτερο μέγιστο κοντά τους τροπικούς που οφείλεται στις αυξημένες εκπομπές NO_x λόγω καύσης βιομάζας. Η επίδραση αυτών των επιφανειακών εκπομπών εκτείνεται στην ελεύθερη τροπόσφαιρα λόγω μεταφοράς λόγω επαγωγής στις τροπικές περιοχές καθώς και της παραγωγής NO_x λόγω αστραπών. Οι υψηλές συγκεντρώσεις των NO_3 στα υψηλότερα κουτιά του μοντέλου που αντιστοιχούν στη στρατόσφαιρα, οφείλονται στην παραμετροποίηση των οξειδίων του αζώτου στο μοντέλο, καθώς οι συγκεντρώσεις τους εξαρτώνται άμεσα από την συγκέντρωση του HNO_3 , η οποία προκαθορίζεται από δορυφορικά δεδομένα (βλ. κεφάλαιο 2).

3.1.4 Οξείδια του αζώτου

Τα οξείδια του αζώτου (NO_x) διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη χημεία της ατμόσφαιρας, αφού αποτελούν ρυθμιστές της παραγωγής και κατανάλωσης του τροποσφαιρικού O_3 αλλά και των ριζών NO_3 , που μαζί με τις ρίζες OH αποτελούν τους κύριους οξειδωτικούς παράγοντες της τροπόσφαιρας. Οι συγκεντρώσεις των οξειδίων του αζώτου που υπολογίζει το μοντέλο για τον Ιανουάριο και τον Ιούλιο, φαίνονται στην εικόνα 3.4.



Εικόνα 3.4: Επιφανειακή συγκέντρωση των οξειδίων του αζώτου (αριστερά) και μέση συγκέντρωση ως προς το γεωγραφικό μήκος (δεξιά) σε ppbv που υπολογίζει το TM4, χωρίς τη συμμετοχή ετερογενών αντιδράσεις για τους μήνες Ιανουάριο (επάνω) και Ιούλιο (κάτω)

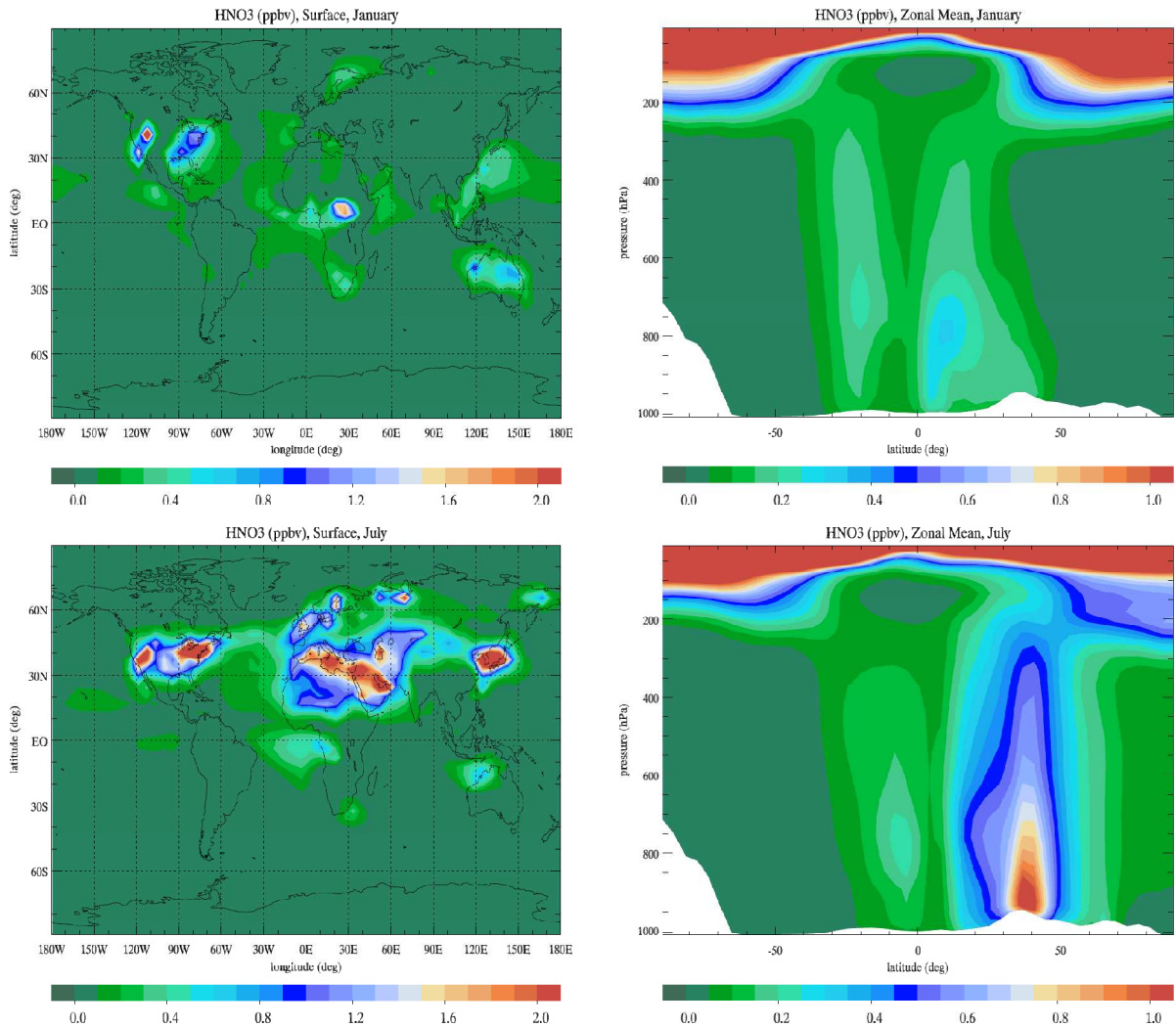
Σύμφωνα με τους υπολογισμούς του μοντέλου, οι μέγιστες συγκεντρώσεις των NO_x εντοπίζονται σε περιοχές με έντονη ανθρωπογενή δραστηριότητα καθώς και σε περιοχές με έντονες καύσεις βιομάζας. Έτσι, υπολογίζονται υψηλές συγκεντρώσεις NO_x της τάξης των 10 ppbv σε έντονα αστικοποιημένες περιοχές όπως της Βόρειας Αμερικής, της κεντρικής

Ευρώπης, στην Ινδία και στην Κίνα. Επιπρόσθετα, οι καύσεις βιομάζας στην κεντρική Αφρική και στα δάση του Αμαζονίου συμβάλουν στην αύξηση των συγκεντρώσεων NO_x σε σημαντικά επίπεδα άνω των 10 ppb_v , με επακόλουθο την αύξηση των συγκεντρώσεων του O_3 σε αυτές τις περιοχές. Επίσης, παρατηρούνται αυξημένες συγκεντρώσεις NO_x τον Ιανουάριο λόγω ανθρωπογενών εκπομπών στα μέσα γεωγραφικά πλάτη καθώς και από καύσεις στους τροπικούς του βορείου ημισφαιρίου. Αντίστοιχες υψηλές συγκεντρώσεις παρατηρούνται και το μήνα Ιούλιο στους τροπικούς του νοτίου ημισφαιρίου.

Όσον αφορά την κατακόρυφη κατανομή, παρατηρείται σημαντική μείωση των συγκεντρώσεων των NO_x με το ύψος τόσο τον Ιανουάριο όσο και τον Ιούλιο. Έτσι λοιπόν παρουσιάζεται μείωση των συγκεντρώσεων καθώς απομακρύνονται από τις επιφανειακές πηγές και κατόπιν αύξηση πλησιάζοντας την τροπόπαυση. Η υπολογιζόμενη τάση συμφωνεί και με πειραματικές παρατηρήσεις.

3.1.5 Νιτρικό οξύ

Το HNO_3 αποτελεί το κύριο προϊόν τερματισμού των καταλυτικών κύκλων παραγωγής όζοντος από το NO . Οι συγκεντρώσεις του HNO_3 που υπολογίζει το μοντέλο για τον Ιανουάριο και τον Ιούλιο, φαίνονται στην εικόνα 3.5.

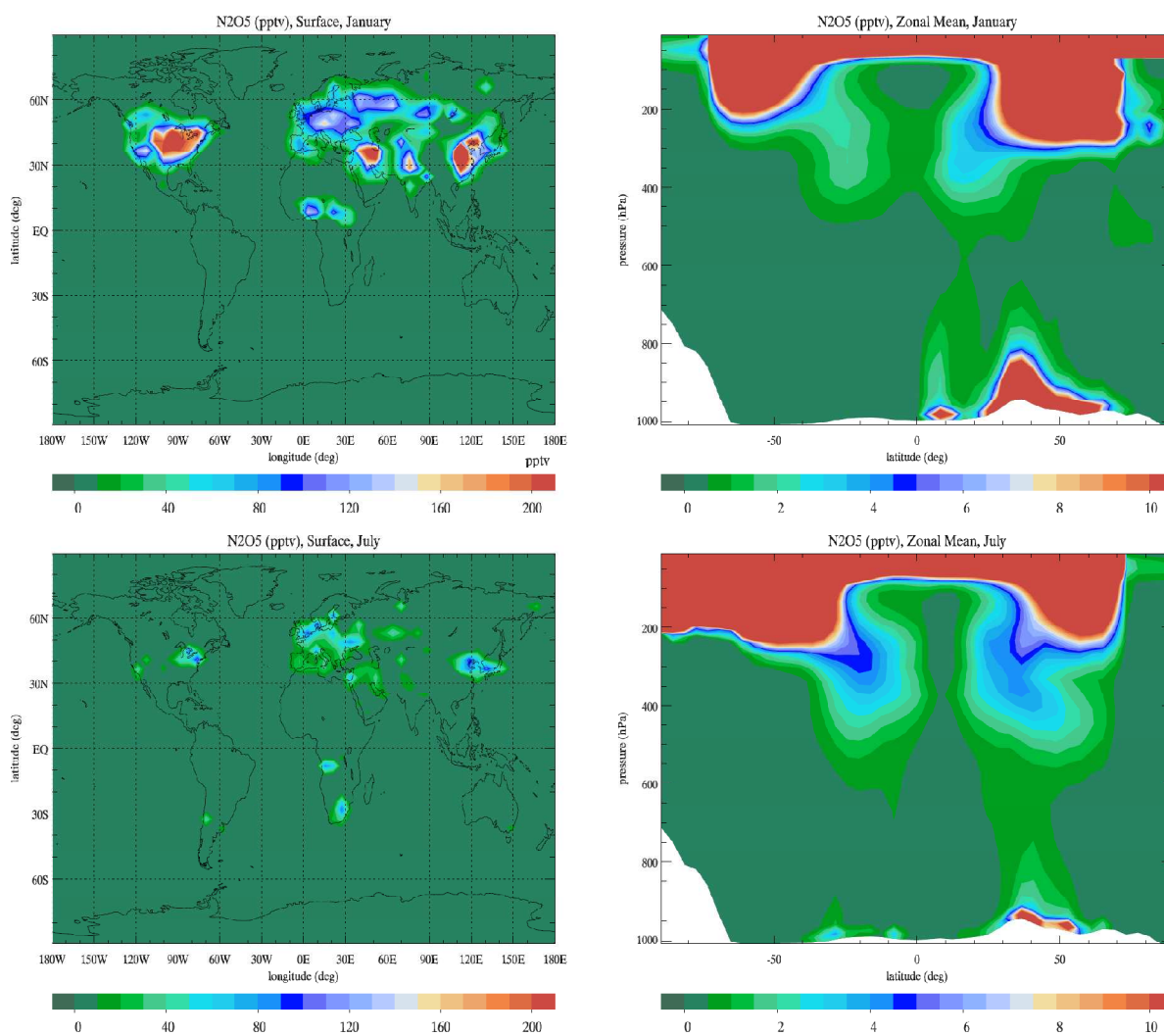


Εικόνα 3.5: Επιφανειακή συγκέντρωση νιτρικού οξέος (αριστερά) και μέση συγκέντρωση ως προς το γεωγραφικό μήκος (δεξιά) σε ppbv που υπολογίζει το TM4, χωρίς τη συμμετοχή ετερογενών αντιδράσεις για τους μήνες Ιανουάριο (επάνω) και Ιούλιο (κάτω)

Όπως φαίνεται από την εικόνα 3.5, οι συγκεντρώσεις του HNO_3 ακολουθούν αυτές των NO_x , παρουσιάζοντας μέγιστα πάνω από βιομηχανοποιημένες περιοχές, καθώς η κύρια πηγή του είναι η αντίδραση NO_2 με ρίζες OH . Η κατακόρυφη κατανομή του νιτρικού οξέος, παρουσιάζει τις μέγιστες συγκεντρώσεις στην στρατόσφαιρα. Αυτό συμβαίνει γιατί στο ανώτερο κουτί του μοντέλου, το HNO_3 ρυθμίζεται βάσει δορυφορικών δεδομένων για την παραμετροποίηση της στρατοσφαιρικής φωτοχημικής παραγωγής του. Στην τροπόσφαιρα, το μέγιστο υπολογίζεται κοντά στην επιφάνεια λόγω των ανθρωπογενών εκπομπών NO_x .

3.1.6 Πεντοξείδιο του διαζώτου

Το πεντοξείδιο του διαζώτου ή ανυδρίτης του HNO_3 αποτελεί βασικό συστατικό των οξειδίων του αζώτου στην ατμόσφαιρα. Οι συγκεντρώσεις του N_2O_5 που υπολογίζει το μοντέλο για τον Ιανουάριο και τον Ιούλιο, φαίνονται στην εικόνα 3.6.

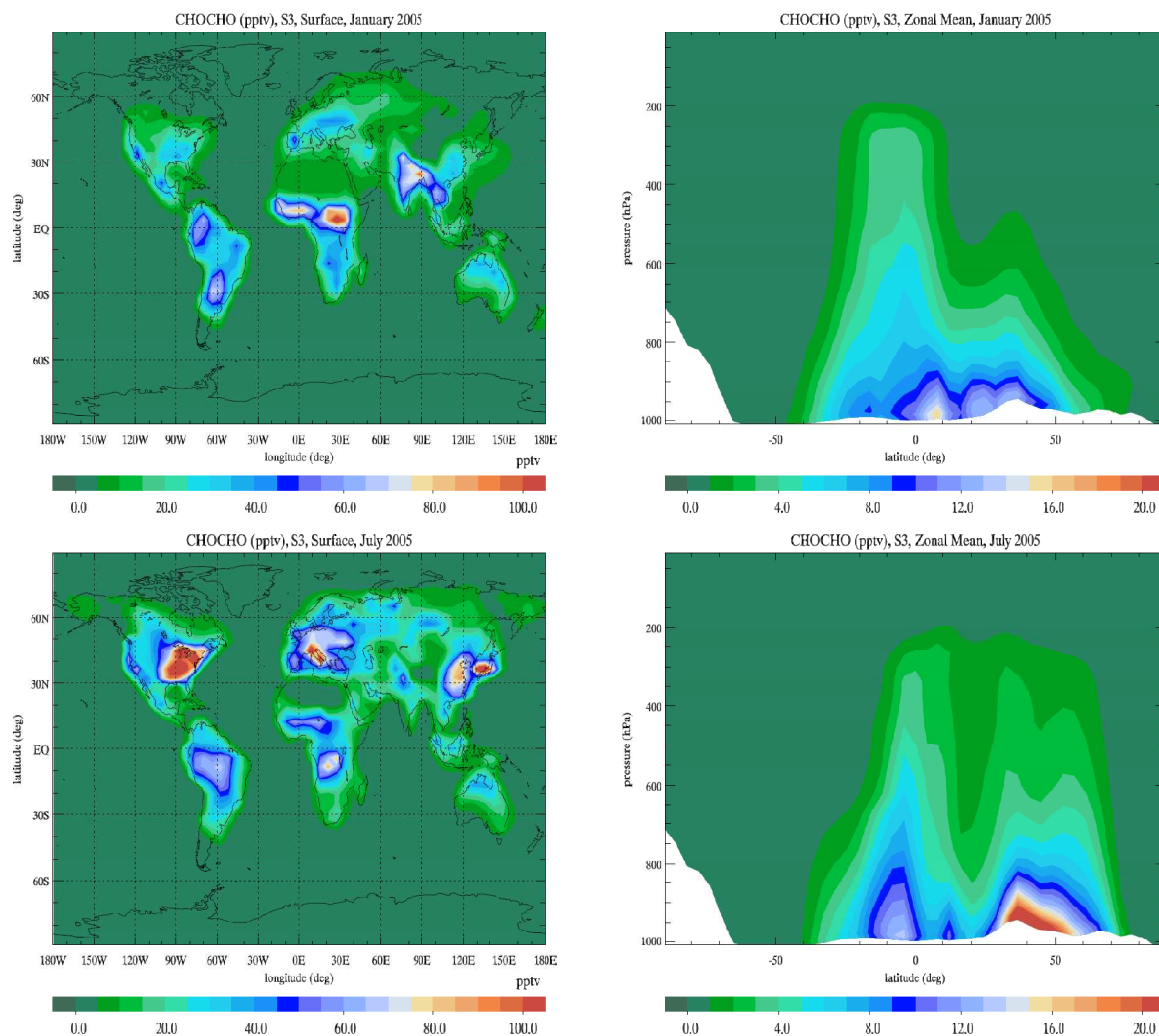


Εικόνα 3.6: Επιφανειακή συγκέντρωση πεντοξειδίου του αζώτου (αριστερά) και μέση συγκέντρωση ως προς το γεωγραφικό μήκος (δεξιά) σε ppt_v που υπολογίζει το TM4, χωρίς τη συμμετοχή ετερογενών αντιδράσεων, για τους μήνες Ιανουάριο (επάνω) και Ιούλιο (κάτω)

Το N_2O_5 λειτουργεί σαν πηγή και δεξαμενή των ενώσεων αυτών, αφού κατά τη δημιουργία του στην ατμόσφαιρα, δεσμεύει τόσο τις νιτρικές ρίζες, όσο και το διοξείδιο του αζώτου. Το N_2O_5 διασπάται γρήγορα θερμικά ή υπό την επίδραση του φωτός. Παρόλα αυτά, η κύρια πορεία απομάκρυνσης του N_2O_5 πραγματοποιείται ετερογενώς μέσω της υδρόλυσης του σε HNO_3 . Παρατηρώντας τα αποτελέσματα του μοντέλου, βλέπουμε ότι η κατανομή του N_2O_5 ακολουθεί αυτή των οξειδίων του αζώτου.

3.2 Ισοζύγιο της CHOCHO στην αέρια φάση³

Πριν προχωρήσουμε στη μελέτη των κατανομών των οργανικών αερολυμάτων και των επιπτώσεών τους θα μελετήσουμε αυτή της CHOCHO η οποία έχει πρόσφατα προταθεί να εμπλέκεται σημαντικά στην παραγωγή SOA στην ατμόσφαιρα (Volkamer et al., 2006). Οι επιφανειακές και μέσες συγκεντρώσεις κατά το γεωγραφικό μήκος της CHOCHO όπως υπολογίζονται από το TM4 για την προσομοίωση S3, παρουσιάζονται στην εικόνα 3.7.



Εικόνα 3.7: Επιφανειακή συγκέντρωση CHOCHO (αριστερά) και μέση συγκέντρωση ως προς το γεωγραφικό μήκος (δεξιά) σε pptv, που υπολογίζει το TM4 για την προσομοίωση S3, για τους μήνες Ιανουάριο (επάνω) και Ιούλιο (κάτω)

³ Τα περιεχόμενα του παρόντος κεφαλαίου δημοσιεύθηκαν στο περιοδικό *Atmospheric Chemistry and Physics* (Myriokefalitakis et al., 2008).

Σύμφωνα με τους υπολογισμούς του μοντέλου οι μέσες επιφανειακές τιμές της CHOCHO παρουσιάζουν τις μέγιστες συγκεντρώσεις σε περιοχές με έντονες βιογενείς πηγές, όπως οι τροπικές και υποτροπικές περιοχές της Αφρικής και της Νοτίου Αμερικής, καθώς και σε περιοχές με έντονη ανθρωπογενή δραστηριότητα όπως οι ΗΠΑ, η κεντρική Ευρώπη και η ανατολική Κίνα. Τον μήνα Ιανουάριο, οι επιφανειακές συγκεντρώσεις της CHOCHO μεγιστοποιούνται (60-100 ppt_v) στην κεντρική Αφρική λόγω εκπομπών VOC από καύση βιομάζας καθώς επίσης και στην Ινδία λόγω ανθρωπογενών εκπομπών. Παρόλα αυτά, σημαντικές συγκεντρώσεις (20-40 ppt_v) γλυοξάλης υπολογίζονται κατά τη διάρκεια του χειμώνα του βόρειου ημισφαιρίου πάνω από ρυπασμένες περιοχές λόγω του μεγαλύτερου χρόνου ζωής. Κατά τον μήνα Ιούλιο παρατηρείται σημαντική αύξηση των συγκεντρώσεων CHOCHO (>100 ppt_v) στο βόρειο ημισφαίριο πάνω από τις ΗΠΑ, την κεντρική Ευρώπη και την ανατολική Κίνα που οφείλεται στην φωτοχημική παραγωγή της λόγω αρωματικών υδρογονανθράκων.

Όσον αφορά την κατανομή των μέσων ως προς το γεωγραφικό μήκος συγκεντρώσεων συναρτήσει του ύψους παρατηρούμε ότι οι συγκεντρώσεις της CHOCHO φθάνουν μέχρι την ανώτερη τροπόσφαιρα (~200 hPa) αν και σε μικρές σχετικά συγκεντρώσεις. Κατά τη χειμερινή περίοδο του βόρειου ημισφαιρίου, οι μέγιστες συγκεντρώσεις εκτείνονται κυρίως πάνω από τους τροπικούς. Αξίζει να σημειωθεί το δεύτερο μέγιστο ως προς το ύψος που παρατηρείται κατά το καλοκαίρι του βόρειου ημισφαιρίου και οφείλεται στην έντονη φωτοχημική παραγωγή της CHOCHO από ανθρωπογενή VOC.

Όπως και τα περισσότερα παγκόσμια μοντέλα, το TM4 αναμένεται να υποεκτιμά τις συγκεντρώσεις των ενώσεων μικρού χρόνου ζωής, ακόμα και στην υψηλότερη ανάλυση (20x30). Αυτό συμβαίνει αφού στις περιοχές με έντονη φωτοχημεία, όπως οι έντονα αστικοποιημένες πόλεις, αποτελούν μόνο ένα μικρό ποσοστό του κουτιού του μοντέλου και συνεπώς αδύνατο να αποφευχθεί η άμεση αριθμητική ανάμιξη με λιγότερο ρυπασμένες αέριες μάζες. Επιπροσθέτως, δεδομένης της μεγάλης αβεβαιότητας των εκπομπών CHOCHO, είναι δυνατόν να οδηγήσουν σε υποεκτίμηση των συγκεντρώσεών της.

Στον πίνακα 3.1 συγκρίνονται τα αποτελέσματα του TM4 για τις προσομοιώσεις S3, S3-H και S4 με διαθέσιμες παρατηρήσεις CHOCHO στη διεθνή βιβλιογραφία σε διάφορες περιοχές του κόσμου.

<i>Περιοχή</i>	<i>Συν/νες</i>	<i>Περίοδος</i>	<i>(S3-S3H)</i> <i>(ppbv)</i>	<i>(S4)</i> <i>(ppbv)</i>	<i>Μετρήσεις</i> <i>(ppbv)</i>	<i>Πηγή</i>
<i>Pinnacles, Shenandon National Park</i>	<i>36.29N 121.10W</i>	<i>Φθινόπωρο</i>	<i>0.04-0.13</i>	<i>0.06±0.01</i>	<i>0.04</i>	<i>Munger et al. (1995)</i>
<i>Georgia, USA</i>	<i>32.32 N 82.08E</i>	<i>Καλοκαίρι</i>	<i>0.02-0.03</i>	<i>0.02±0.01</i>	<i>0.02 – 0.09</i>	<i>Lee et al. (1995)</i>
<i>Long Beach, Central LA, Azusa, Claremont, USA</i>	<i>33.4 N 118.11W</i>	<i>Φθινόπωρο</i>	<i>0.07-0.14</i>	<i>0.09±0.03</i>	<i>0.78 ± 0.85</i>	<i>Grosjean et al. (1996)</i>
<i>Porto Allegre, Brazil</i>	<i>30.2S 51.1W</i>	<i>Ανοιξη</i>	<i>0.02-0.08</i>	<i>0.02±0.01</i>	<i>0.30</i>	<i>Grosjean et al. (1999)</i>
<i>Los Angeles, USA</i>	<i>34.3N 118.15W</i>	<i>Φθινόπωρο</i>	<i>0.02-0.07</i>	<i>0.09±0.03</i>	<i>0.04 – 0.95</i>	<i>Kawamura et al. (2000)</i>
<i>Giesta, Portugal</i>	<i>41.11N 8.35E</i>	<i>Καλοκαίρι</i>	<i>0.01</i>	<i>0.01</i>	<i>0.52 – 2.42</i>	<i>Borrego et al. (2000)</i>
<i>Las Vegas, USA</i>	<i>36.10N 115.12W</i>	<i>Καλοκαίρι Χειμώνας</i>	<i>0.11- 0.17 0.02- 0.11</i>	<i>0.18±0.5 0.14±0.01</i>	<i>0.12 – 0.42 0.09 – 0.21 19.70 – 28.0</i>	<i>Jing et al. (2001)</i>
<i>Hong Kong, China</i>	<i>22.18N 114.1E</i>	<i>Φθινόπωρο</i>	<i>0.05-0.06</i>	<i>0.09±0.03</i>	<i>8.40 – 23.7 8.60 – 11.9 8.80 – 14.8</i>	<i>Ho and Yu (2002)</i>
<i>Pabsthum (near Berlin), Germany</i>	<i>52.51N 12.56E</i>	<i>Καλοκαίρι</i>	<i>0.18±0.03</i>	<i>0.17±0.03</i>	<i>0.01 – 0.12</i>	<i>Moortgat et al. (2002)</i>
<i>Mexico City, Mexico</i>	<i>19.24N 99.12W</i>	<i>Ανοιξη</i>	<i>0.21-0.41</i>	<i>0.35±0.13</i>	<i>0.15 – 1.82</i>	<i>Volkamer et al. (2005)</i>
<i>MIT, USA</i>	<i>42.36 N 71.09 W</i>	<i>Καλοκαίρι</i>	<i>0.19-0.41</i>	<i>0.18±0.03</i>	<i>0.04 - 0.14</i>	<i>Sinreich et al. (2007)</i>
<i>ICARTT 2004 RV Ron Brown</i>	<i>43 N 68 W</i>	<i>Καλοκαίρι</i>	<i>0.14-0.19</i>	<i>0.18±0.03</i>	<i>0.10 - 0.35</i>	<i>Sinreich et al. (2007)</i>

Πίνακας 3.1: Αποτελέσματα CHOCHO στις δύο αναλύσεις του μοντέλου σε σύγκριση με επίγειες μετρήσεις.

Γενικότερα, το μοντέλο φαίνεται να συμφωνεί με τις επιφανειακές μετρήσεις στις περισσότερες των περιπτώσεων. Το μοντέλο αναπαράγει ικανοποιητικά τις μετρήσεις CHOCHO στις παράκτιες ωκεάνιες περιοχές (Sinreich et al., 2007). Αντιθέτως, το μοντέλο υποεκτιμά σημαντικά τις μεγάλες τιμές που μετρούνται στο Hong Kong (Ho and Yu, 2002). Μεγάλο ρόλο στις διαφορές των συγκεντρώσεων μεταξύ μοντέλου και παρατηρήσεων διαδραματίζουν οι εκπομπές των VOC που έχουν ληφθεί υπόψη στην παρούσα μελέτη. Έτσι λοιπόν, οι εκπομπές για το έτος 2000 εισάγουν αβεβαιότητες στους υπολογισμούς του έτους 2005 που προσομοιώνει το μοντέλο.

Επιπρόσθετα, η πιθανή ύπαρξη πρωτογενών πηγών CHOCHO μπορεί να εξηγήσει και τις μικρότερες συγκεντρώσεις που υπολογίζει το TM4 στην προσομοίωση S3 σε σύγκριση με την προσομοίωση S4 της οποίας τα αποτελέσματα παρουσιάζουν μια μικρή βελτίωση σε σύγκριση με τις μετρήσεις. Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι πιθανόν να λείπει από το μοντέλο μια σημαντική πηγή απομάκρυνσης της CHOCHO η οποία να μπορεί να εξηγήσει την μεγάλη

διαφορά μεταξύ TM4 και παρατηρήσεων σε κάποιες περιπτώσεις. Σύμφωνα με τους Volkamer et al. (2007), μια τέτοια πηγή απομάκρυνσης θα μπορούσε να είναι πάνω στις επιφάνειες αερολυμάτων, όπως υπολογίστηκε από μοντέλο 0-διαστάσεων για το Mexico City. Πρέπει να τονισθεί η αναγκαιότητα περισσότερων επίγειων μετρήσεων σε παγκόσμια κλίμακα και ιδιαιτέρως σε θαλάσσιες περιοχές όπου τα αριθμητικά μοντέλα αδυνατούν να προσομοιώσουν επιτυχώς.

3.2.1 Σύγκριση αποτελεσμάτων CHOCHO με δορυφορικές μετρήσεις

Εκτός από τις επιφανειακές συγκρίσεις των συγκεντρώσεων CHOCHO, πραγματοποιήθηκαν και συγκρίσεις της κολώνας της CHOCHO στην ατμόσφαιρα με τις παρατηρήσεις του δορυφορικού αισθητήρα SCIAMACHY (εικόνα 3.8). Το μοντέλο αναπαράγει τις υψηλές συγκεντρώσεις CHOCHO στους τροπικούς (εικόνα 3.8α), οι οποίες συνδέονται κυρίως με εκπομπές από βιογενείς πηγές και καύσεις, σε συμφωνία με τις τιμές του δορυφόρου (εικόνα 3.8β), αν και ελαφρώς το μοντέλο υποεκτιμά τις δορυφορικές παρατηρήσεις.

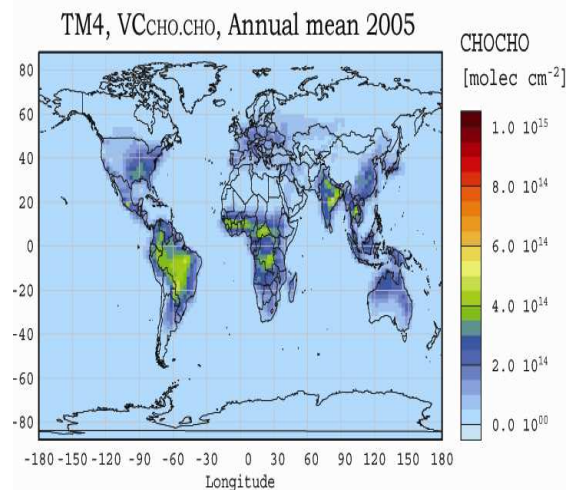
Σύμφωνα με τη σύγκριση των αποτελεσμάτων του μοντέλου με τις παρατηρήσεις από τον SCIAMACHY, το TM4 δεν αναπαράγει ικανοποιητικά τις συγκεντρώσεις CHOCHO στο τροπικό θαλάσσιο περιβάλλον. Για την ποσοτικοποίηση των αποτελεσμάτων, πραγματοποιήθηκε σύγκριση των προσομοιώσεων της γλυοξάλης λαμβάνοντας υπόψη όλες τις δευτερογενείς πηγές της (S3) με τις μετρήσεις του δορυφόρου για κάθε κουτί του μοντέλου (εικόνα 3.8γ). Για την καλύτερη απεικόνιση της σύγκρισης, τα αποτελέσματα του μοντέλου ομαδοποιήθηκαν σε τιμές ανά $0.25 \cdot 10^{14}$ molecules cm^{-2} των δεδομένων του SCIAMACHY, ανεξαρτήτως της γεωγραφικής κατανομής των δορυφορικών παρατηρήσεων. Τα αποτελέσματα τόσο της χαμηλής όσο και της υψηλής ανάλυσης του μοντέλου δεν παρουσιάζουν στατιστικές διαφορές όσον αφορά τη σύγκρισή τους με τις μετρήσεις. Η σταθερά συσχέτισης (r) και για τις δύο αναλύσεις είναι 0.95 ενώ η κλίση υπολογίζεται στα 0.43 ± 0.07 δηλαδή το μοντέλο υποεκτιμά τις κολώνες της γλυοξάλης σχετικά με τις δορυφορικές μετρήσεις. Πραγματοποιήθηκε μία επιπλέον συσχέτιση με τις δορυφορικές παρατηρήσεις, εκτός των συγκεντρώσεων CHOCHO πάνω από θάλασσα. Η συσχέτιση αυτή δίνει σαφώς καλύτερα αποτελέσματα $r=0.99$ και η κλίση υπολογίζεται στα 0.61 ± 0.07 . Η παραπάνω αλλαγή μπορεί να εξηγηθεί από την ύπαρξη πρωτογενών και δευτερογενών πηγών πάνω από ωκεανούς καθώς και υποεκτίμηση των χερσαίων εκπομπών όταν μόνο οι δευτερογενείς εκπομπές της γλυοξάλης λαμβάνονται υπόψη από το μοντέλο.

Σύμφωνα με την εικόνα 3.8γ φαίνεται ότι το μοντέλο υποεκτιμά περίπου 55% τις μετρήσεις του δορυφόρου, όταν λαμβάνονται υπόψη όλα τα δεδομένα. Λαμβάνοντας υπόψη την χημική παραγωγή της γλυοξάλης που υπολογίζει το μοντέλο (56 Tg yr^{-1}), φαίνεται σε σύγκριση με το δορυφόρο ότι περίπου 20 Tg yr^{-1} λείπει από τους υπολογισμούς του μοντέλου, με το μεγαλύτερο μέρος να βρίσκεται πάνω από ωκεανούς. Σε σύγκριση με προηγούμενη μελέτη του μοντέλου (Wittrock et al., 2006), στην παρούσα εργασία προσομοιώνεται μερικώς η εκροή CHOCHO από την ξηρά προς τους ωκεανούς (Sinreich et al., 2007), καθώς και αύξηση στους τροπικούς ωκεανούς και στον Βόρειο Ατλαντικό.

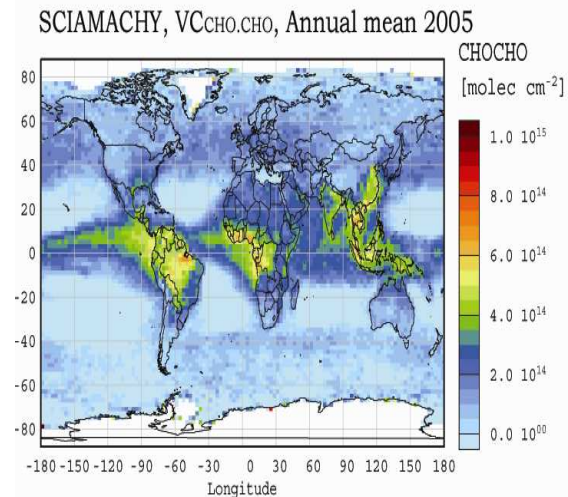
Στην εικόνα 3.8δ συγκρίνονται οι προσομοιώσεις S2, S3 και S4. Η προσομοίωση S3 λαμβάνει υπόψη όλες τις γνωστές αντιδράσεις φωτοχημικής παραγωγής της CHOCHO. Η προσομοίωση S2 παραλείπει την επίδραση της φωτοχημείας των ανθρωπογενών υδρογονανθράκων ενώ για την προσομοίωση S4 λήφθηκαν υπόψη πιθανές πρωτογενείς πηγές CHOCHO από καύσεις. Σύμφωνα λοιπόν με την σύγκριση των παραπάνω προσομοιώσεων με τα αποτελέσματα του δορυφόρου, φαίνεται ότι το μοντέλο υποεκτιμά τις μετρήσεις του SCIAMACHY. Στην περίπτωση που λαμβάνεται υπόψη η επίδραση των ανθρωπογενών υδρογονανθράκων στη φωτοχημική παραγωγή της CHOCHO, το μοντέλο συγκρίνεται καλύτερα με τις δορυφορικές παρατηρήσεις στο βόρειο ημισφαίριο, ενώ στην περίπτωση που λαμβάνονται υπόψη οι πρωτογενείς πηγές CHOCHO (προσομοίωση S4) η σύγκριση είναι σαφώς βελτιωμένη.

Η εικόνα 3.8ε εστιάζει τη σύγκριση πάνω από οκτώ περιοχές με έντονη φωτοχημεία και εκπομπές VOC: Κεντρική Ευρώπη (42 N ως 54 N, 6 E ως 24 E), BA ΗΠΑ (30 N ως 42 N, 96W ως 78 W), Κεντρική Ν Αμερική (Αμαζόνιος) (18S ως 6S, 66W ως 48 W), Κεντρική Β. Αφρική (2S ως 10N, 12E ως 30 E); Κεντρική Ν. Αφρική (18S ως 6 S, 12E ως 30E), Ινδία (18N ως 30N, 72E ως 90E), Κίνα (26N ως 38N, 102E ως 120 E) και Αυστραλία (26S ως 14S, 120E ως 138E). Σύμφωνα λοιπόν με την εικόνα 3.8, η προσομοίωση S3, η οποία λαμβάνει υπόψη μόνο τη φωτοχημική παραγωγή της CHOCHO, συμφωνεί με τα δεδομένα του δορυφόρου σε ποσοστό 95%, αν και σε παγκόσμια κλίμακα υποεκτιμά τις μετρήσεις (εικόνα 3.8δ). Αντιθέτως, αν και σε παγκόσμια κλίματα η προσομοίωση S4 αναπαράγει καλύτερα τις μετρήσεις του δορυφόρου, πάνω από τις αναφερόμενες περιοχές με έντονη φωτοχημεία και εκπομπές VOC υπερεκτιμά τις δορυφορικές παρατηρήσεις.

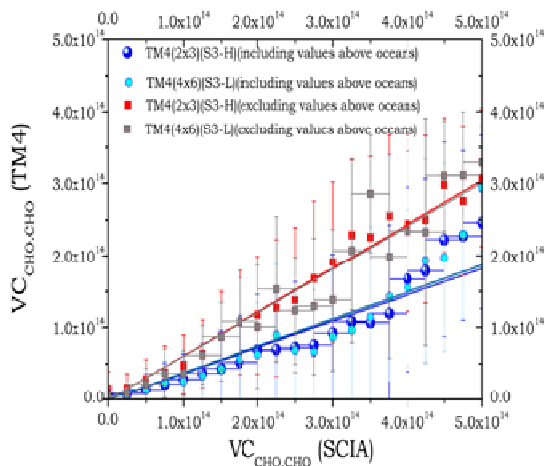
α)



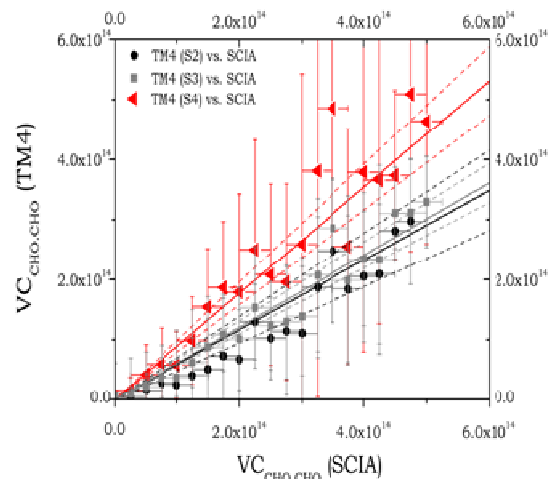
β)



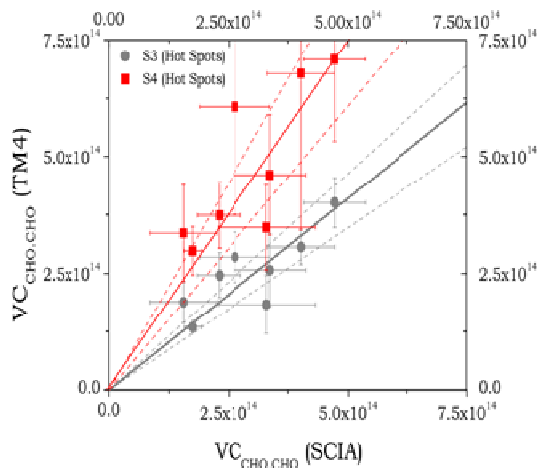
γ)



δ)



ε)



Εικόνα 3.8: Μέσες ετήσιες κολώνες CHOCHO (molecules cm⁻²) (Myriokefalitakis et al., 2008)

α) Υπολογιζόμενο από το TM4, λαμβάνοντας υπόψη όλες τις πηγές CHOCHO (S3-H)

β) Μετρούμενες από το δορυφορικό όργανο SCIAMACHY

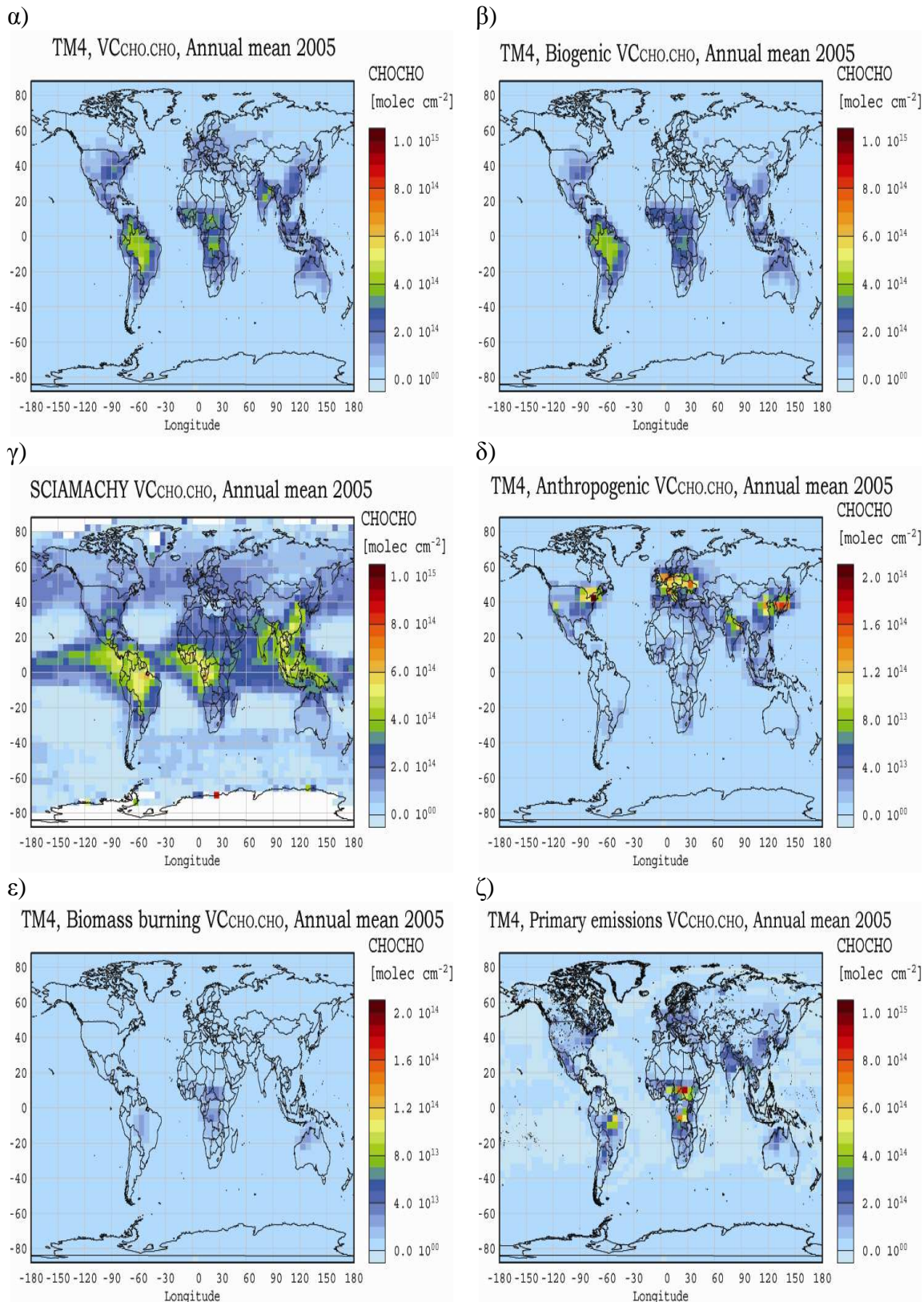
γ) Σύγκριση των μέσων ετήσιων κολώνων CHOCHO από το TM4 και των μετρήσεων του SCIAMACHY (molecules cm⁻²). Τα σημεία δείχνουν τις μέσες υπολογιζόμενες τιμές για το έτος 2005 ανά 0.25·10¹⁴ molecules cm⁻² των μετρήσεων του οργάνου SCIAMACHY και την αβεβαιότητα. Οι σκούροι μπλε και οι γαλάζιοι κύκλοι είναι τα ομαδοποιημένα δεδομένα όταν λαμβάνονται υπόψη τα

δεδομένα σε στεριά και θάλασσα για τις προσομοιώσεις S3-H και S3. Η κόκκινη γραμμή και τα μαύρα τετράγωνα αντιστοιχούν στα ομαδοποιημένα δεδομένα όταν δεν λαμβάνονται υπόψη οι τιμές πάνω από θάλασσα.

δ) Σύγκριση των μέσων ετήσιων τιμών κολώνων CHOCHO που υπολογίζει το μοντέλο TM4 και των μετρούμενων κολώνων του αισθητήρα SCIAMACHY (σε molecules cm⁻²) σε ομαδοποιημένα δεδομένα που αντιστοιχούν σε κουτιά πάνω από στεριά: τα κόκκινα τρίγωνα αντιστοιχούν στην προσομοίωση S4, τα γκρι τετράγωνα στην προσομοίωση S3 και οι μαύροι κύκλοι στην προσομοίωση S2.

ε) Σύγκριση των μέσων ετήσιων κολώνων CHOCHO που υπολογίζει το μοντέλο TM4 και των μετρούμενων κολώνων του αισθητήρα SCIAMACHY (σε molecules cm⁻²) πάνω από οχτώ περιοχές του πλανήτη: Κεντρική Ευρώπη (42 N ως 54 N; 6 E ως 24 E), ΒΑ ΗΠΑ (30 N ως 42 N; 96W ως 78 W), Κεντρική Ν Αμερική (Αμαζόνιος) (18S ως 6S; 66W ως 48 W), Κεντρική Β. Αφρική (2S ως 10N; 12E ως 30 E); Κεντρική Ν. Αφρική (18S ως 6 S, 12E ως 30E), Ινδία (18N ως 30N; 72E ως 90E), Κίνα (26N ως 38N; 102E ως 120 E) και Αυστραλία (26S ως 14S; 120E ως 138E).

Στην εικόνα 3.9α παρουσιάζονται οι μέσες ετήσιες τιμές της CHOCHO στην ατμοσφαιρική κολώνα για την προσομοίωση S3. Στην εικόνα 3.9β για την προσομοίωση S3 που αναφέρεται στην παραγωγή CHOCHO μόνο από βιογενείς πηγές. Στην εικόνα 3.9γ παρουσιάζονται οι μέσες ετήσιες ατμοσφαιρικές κολώνες της CHOCHO στην ατμοσφαιρική κολώνα όπως προκύπτουν από την ανάκτηση των δεδομένων του SCIAMACHY στην ίδια ανάλυση με αυτή του μοντέλου (6°x4°). Διακρίνεται ότι πάνω από τους τροπικούς, όπου οι συγκεντρώσεις της ατμοσφαιρικής κολώνας μεγιστοποιούνται (~5 10¹⁴ molecules cm⁻²), η κύρια πηγή CHOCHO είναι η οξείδωση των βιογενών VOC. Η δευτερογενής πηγή CHOCHO από καύσεις βιομάζας λαμβάνεται υπόψη τόσο στην προσομοίωση S2 όσο και στην S3. Αυτή υπολογίζεται από τη διαφορά των προσομοιώσεων S2 και S1 και παρουσιάζεται στην εικόνα 3.9ε. Σύμφωνα λοιπόν με την παρούσα μελέτη, η δευτερογενής πηγή CHOCHO από καύση βιομάζας, συνεισφέρει περίπου 3 Tg yr⁻¹ στη χημική παραγωγή της CHOCHO, και αυξάνει τις συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα περίπου 5%. Η συνεισφορά των πρωτογενών εκπομπών στην ατμοσφαιρική κολώνα της CHOCHO από καύσεις βιομάζας παρουσιάζονται στην εικόνα 3.9ζ. Αν και οι παραπάνω εκπομπές χαρακτηρίζονται από μεγάλη αβεβαιότητα λόγω έλλειψης πειραματικών δεδομένων, φαίνεται να συνεισφέρουν σημαντικά στις συγκεντρώσεις CHOCHO (~ 8 10¹⁴ molecules cm⁻²). Στην εικόνα 3.9δ παρουσιάζεται η αύξηση των συγκεντρώσεων της CHOCHO, λόγω οξείδωσης των ανθρωπογενών εκπομπών των VOC. Αυτή η χημική παραγωγή της CHOCHO υπολογίζεται στην παρούσα εργασία περίπου 13 Tg yr⁻¹ και αντιστοιχούν περίπου στο 20% της ολικής χημικής παραγωγής. Οι συγκεντρώσεις CHOCHO στην ατμόσφαιρα λόγω της οξείδωσης των ανθρωπογενών εκπομπών αντιστοιχούν στο 32% των συνολικών συγκεντρώσεων. Αντιθέτως, με βάση την προσομοίωση S3 το 63% των ατμοσφαιρικών κολώνων της CHOCHO σε παγκόσμια κλίμακα προέρχονται από οξείδωση VOC βιογενούς προέλευσης.



Εικόνα 3.9: Μέσες ετήσιες ατμοσφαιρικές κολώνες CHOCHO (molecules cm⁻²)

α) Προσομοίωση από το TM4-ECPL λαμβάνοντας υπόψη όλες τις δευτερογενείς πηγές (S3)

β) Προσομοίωση από το TM4, λαμβάνοντας υπόψη μόνο τις δευτερογενείς πηγές από φωτοξείδωση βιογενών VOC

γ) Μετρήσεις από το δορυφορικό όργανο SCIAMACHY

- δ) Προσομοίωση από το TM4, λαμβάνοντας υπόψη μόνο τις δευτερογενείς πηγές από φωτοξείδωση ανθρωπογενών VOC
- ε) Προσομοίωση από το TM4, λαμβάνοντας υπόψη μόνο τις δευτερογενείς πηγές από φωτοξείδωση VOC από καύση βιομάζας
- ζ) Προσομοίωση από το TM4, λαμβάνοντας υπόψη μόνο πρωτογενείς πηγές από καύσεις βιομάζας και άλλες πηγές καύσεων

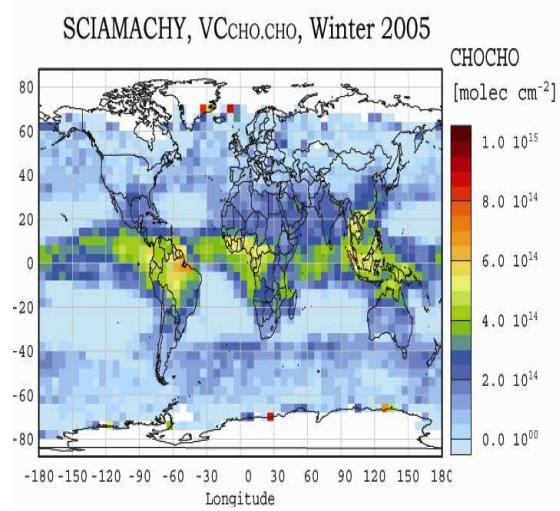
Εκτός των μέσων ετήσιων ατμοσφαιρικών κολώνων πραγματοποιήθηκε σύγκριση της εποχιακής διακύμανσης μεταξύ των προσομοιώσεων του μοντέλου και των παρατηρήσεων του δορυφορικού οργάνου SCIAMACHY. Η εικόνα 3.10 παρουσιάζει την κατανομή των ατμοσφαιρικών κολώνων της CHOCHO για το χειμώνα και το καλοκαίρι του βόρειου ημισφαιρίου. Στο βόρειο ημισφαίριο, το μοντέλο υπολογίζει μεγαλύτερες κολώνες κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού από ότι το χειμώνα σε συμφωνία με τις δορυφορικές παρατηρήσεις. Αυτό συμβαίνει λόγω της φωτοχημικής παραγωγής της CHOCHO και τη συμμετοχή της οξείδωσης των βιογενών VOC. Αξίζει να σημειωθεί ότι κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού του βόρειου ημισφαιρίου το μοντέλο υποεκτιμά τις συγκεντρώσεις της CHOCHO πάνω από τον Αμαζόνιο αλλά όχι πάνω από τα τροπικά δάση της Αφρικής. Οι εκπομπές λόγω καύσεων βιομάζας μεγιστοποιούνται πάνω από τους τροπικούς παρουσιάζοντας μεγάλη εποχιακή διακύμανση. Ωστόσο, όπως φαίνεται από τις εικόνες 3.10ε,ζ, η συνεισφορά τους στις ατμοσφαιρικές κολώνες της CHOCHO είναι μικρότερη σε σύγκριση με την οξείδωση των βιογενών VOC. Παρόλα αυτά, πιθανή εξήγηση της υπερεκτίμησης των ατμοσφαιρικών κολώνων της CHOCHO από το μοντέλο, οφείλεται στις εκπομπές που λαμβάνει υπόψη κατά τους υπολογισμούς.

Οι βιογενείς εκπομπές αυξάνονται κάτω από συνθήκες μεγάλης ηλιοφάνειας και αυξημένης θερμοκρασίας (Guenther et al., 2006). Αντιθέτως, οι εκπομπές των ανθρωπογενών VOC δεν παρουσιάζουν τόσο μεγάλη εποχιακή διακύμανση. Οι υπολογιζόμενες συγκεντρώσεις των ριζών OH, που αποτελούν το κύριο οξειδωτικό για την παραγωγή CHOCHO, παρουσιάζουν μεγάλη εποχιακή διακύμανση στην επιφάνεια της Γης, η οποία στο βόρειο ημισφαίριο και στα μέσα γεωγραφικά πλάτη κυμαίνεται από 2 ως 20, όπως φαίνεται στην εικόνα 3.11. Η μεγάλη εποχιακή διακύμανση των ριζών OH και των βιογενών εκπομπών οδηγεί σε 25% μεγαλύτερη παραγωγή στο βόρειο ημισφαίριο κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού (εικόνα 3.10η,θ). Παράλληλα, η καταστροφή της CHOCHO είναι επίσης αυξημένη κατά 25% κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού λόγω της εντονότερης φωτοδιάσπασης της CHOCHO (κατά 20%). Η συνολική αύξηση των συγκεντρώσεων CHOCHO υπολογίζεται 10% στο βόρειο ημισφαίριο. Η συγκέντρωση της CHOCHO για το καλοκαίρι του Βόρειου Ημισφαιρίου υπολογίζεται στα 0.019 Tg σε σύγκριση με το χειμώνα

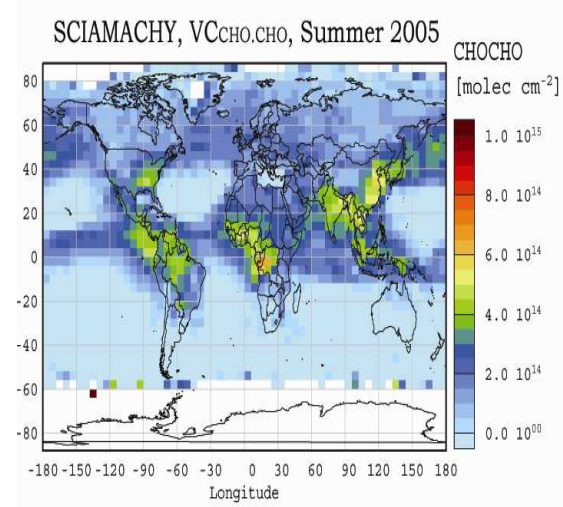
Κεφάλαιο 3

που υπολογίζεται στα 0.017 Tg. Εκτός των άλλων, υπολογίζεται και η εποχιακή διακύμανση των πρωτογενών εκπομπών της CHOCHO, όπως φαίνεται στις εικόνες (εικόνα 3.10 λ,μ).

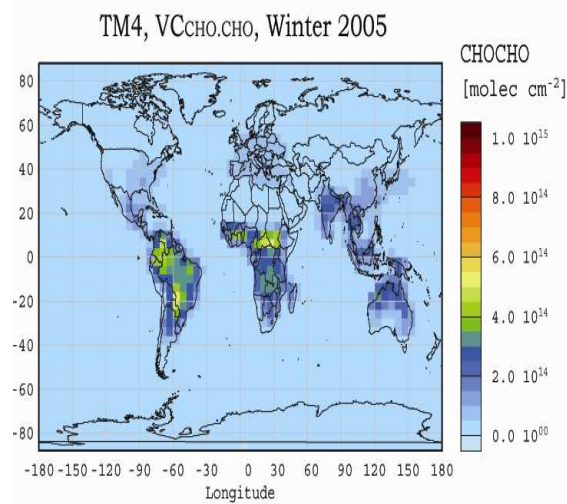
α)



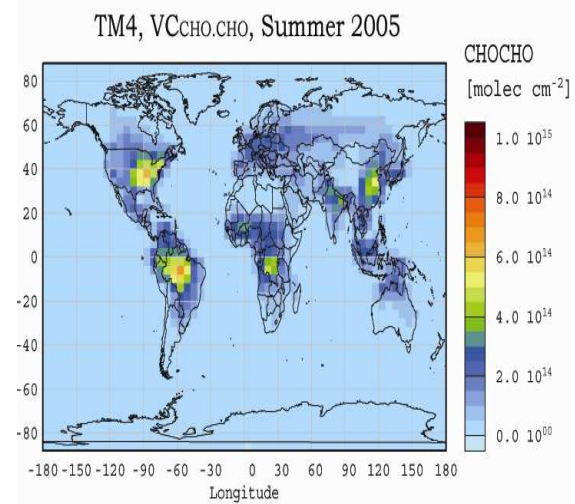
β)



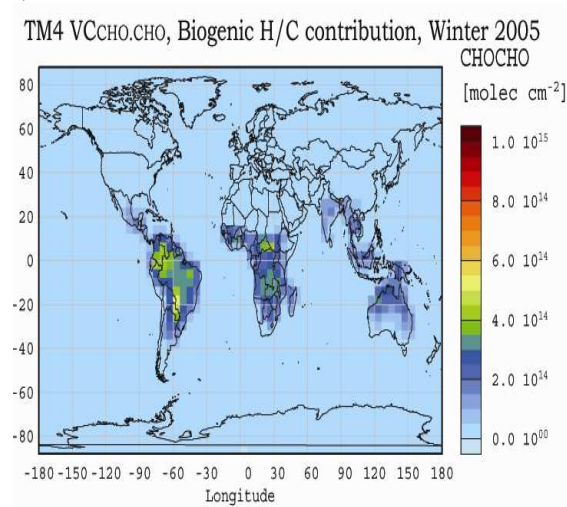
γ)



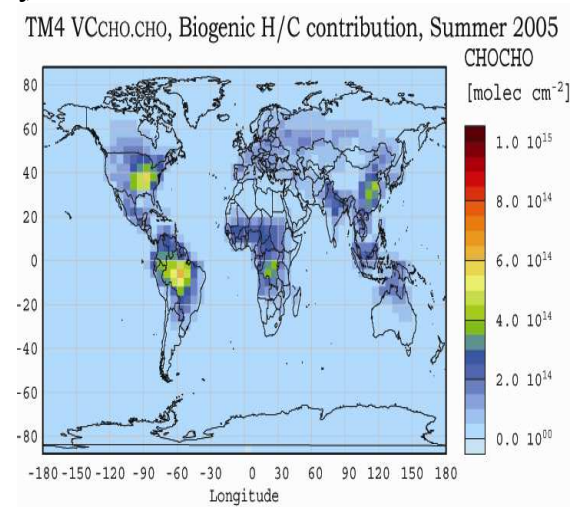
δ)



ε)



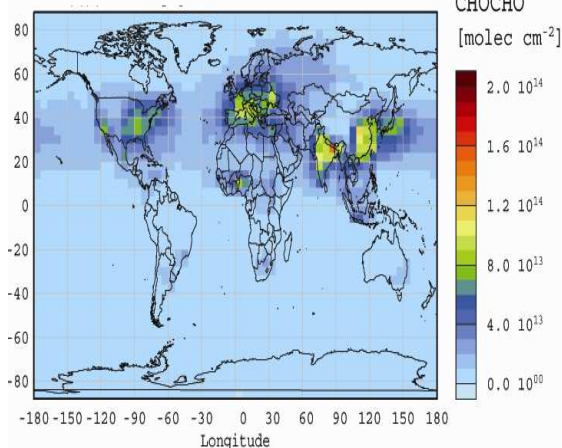
ζ)



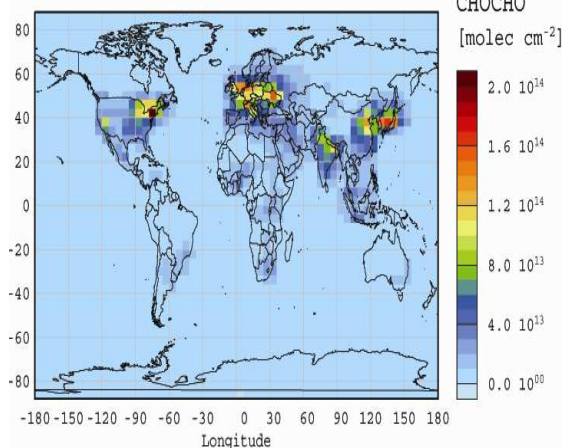
η)

θ)

TM4 VCCHO.CHO, Anthropogenic H/C contribution, Winter 2005

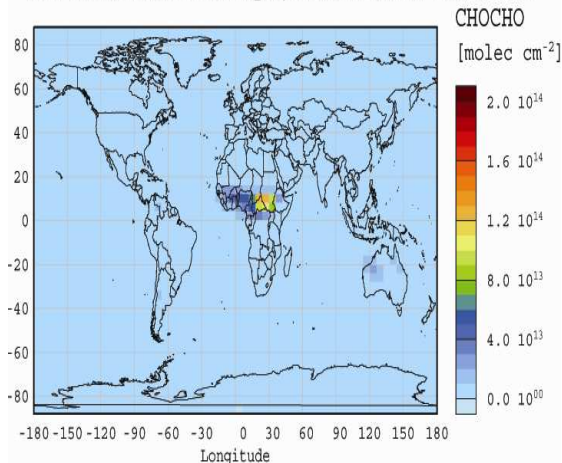


TM4 VCCHO.CHO, Anthropogenic H/C contribution, Summer 2005



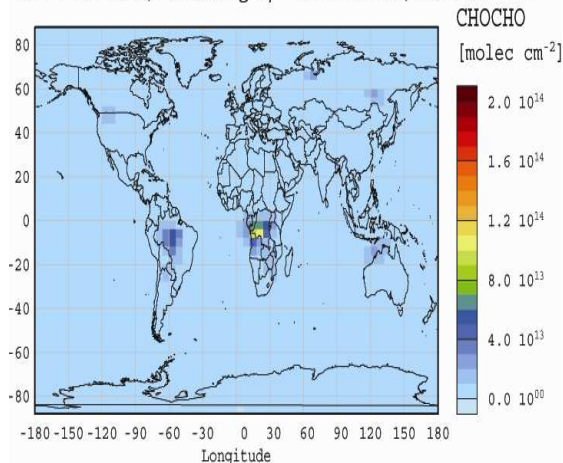
1)

TM4 VCCHO.CHO, B.Burning H/C contribution, Winter 2005



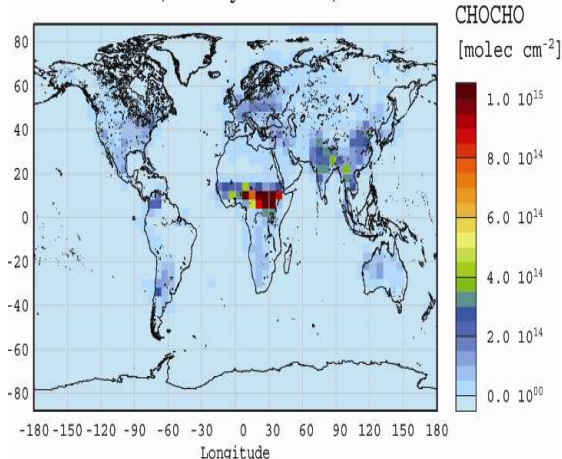
κ)

TM4 VCCHO.CHO, B.Burning H/C contribution, Summer 2005



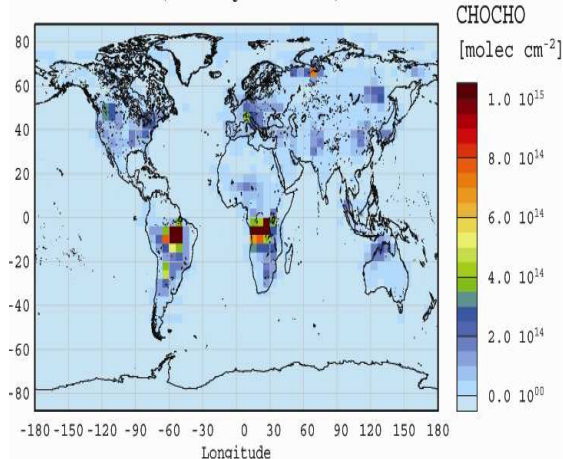
λ)

TM4 VCCHO.CHO, Primary emissions, Winter 2005



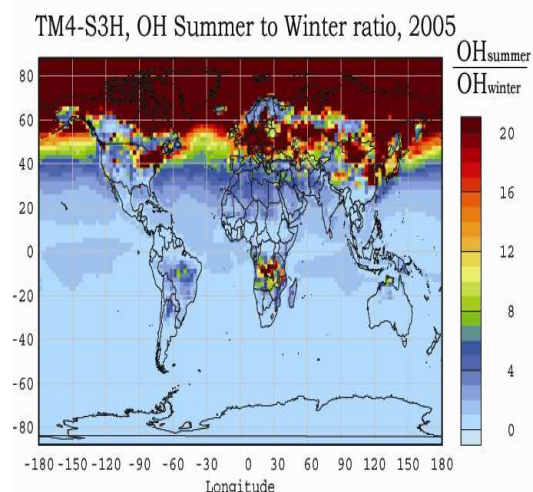
μ)

TM4 VCCHO.CHO, Primary emissions, Summer 2005

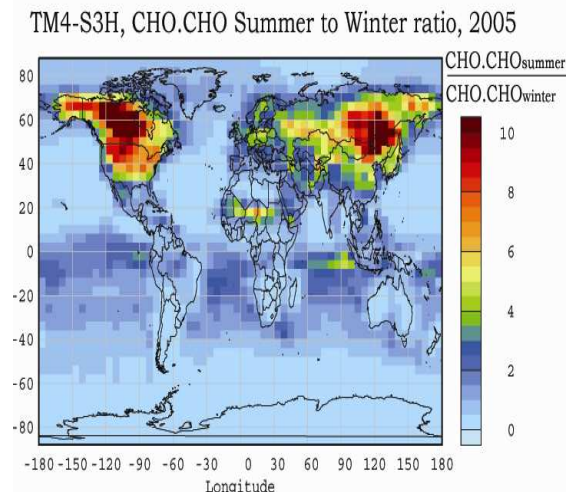


Εικόνα 3.10: Μέσες ατμοσφαιρικές κολώνες CHOCHO (σε 10¹⁵ molecules cm⁻²) από τις παρατηρήσεις του δορυφορικού οργάνου SCIAMACHY (α, β) και όπως υπολογίστηκαν από το TM4 όταν λαμβάνονται υπόψη όλες (γ, δ) οι πηγές VOC (ε, ζ) μόνο οι βιογενείς πηγές VOC (η, θ) μόνο ανθρωπογενείς πηγές VOC (ι, κ) μόνο πηγές VOC από καύση βιομάζας (λ, μ) από πηγές VOC λόγω καύσεων βιομάζας και άλλες πρωτογενείς πηγές. Αριστερά: χειμώνας βόρειου ημισφαιρίου, Δεξιά: καλοκαίρι βόρειου ημισφαιρίου

α)



β)



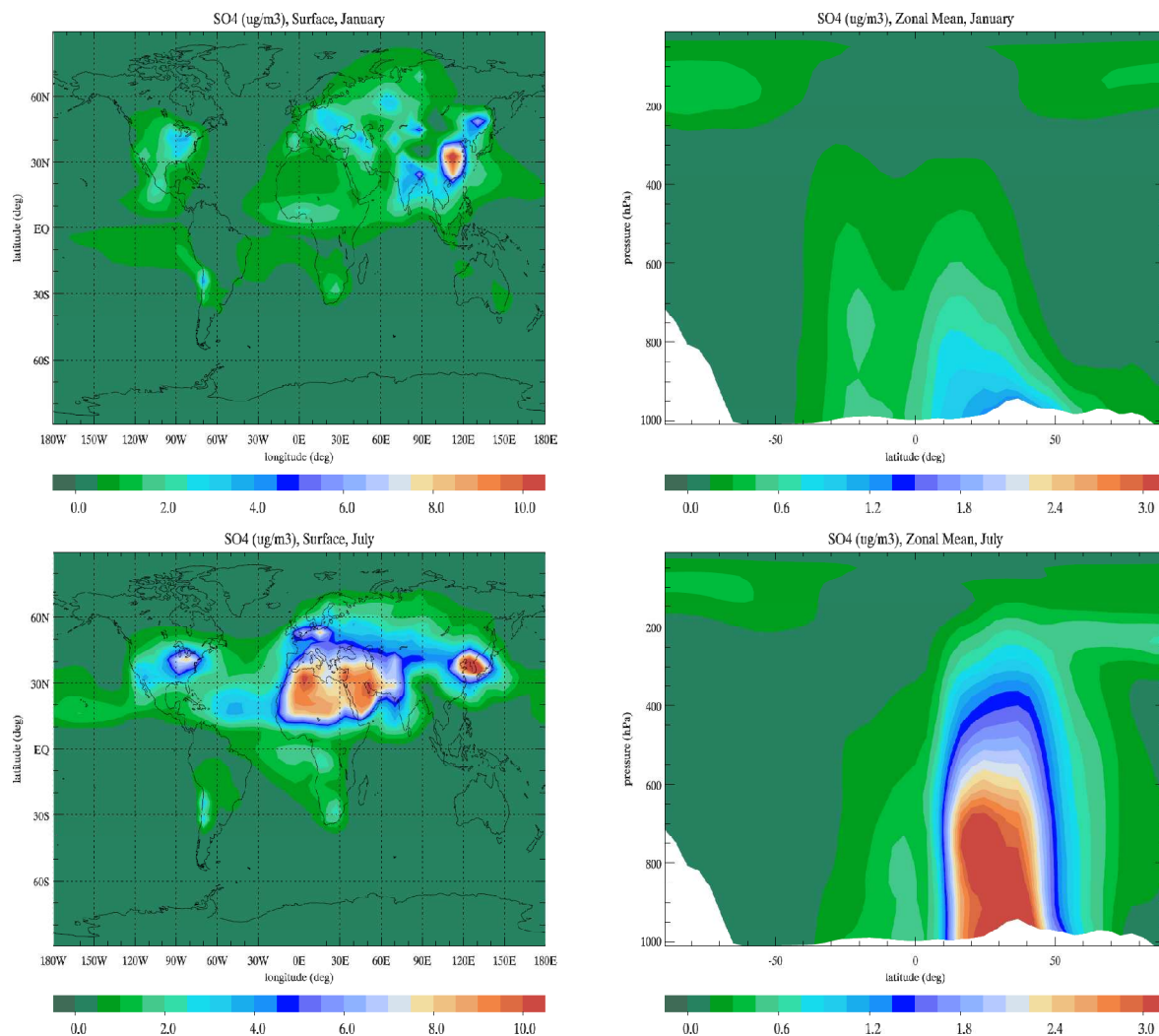
Εικόνα 3.11: Λόγος ατμοσφαιρικών κολώνων για το καλοκαίρι του βορείου ημισφαιρίου προς το χειμώνα του βορείου ημισφαιρίου α) ρίζες OH β) CHOCHO, όπως υπολογίστηκαν από το TM4 για την προσομοίωση S3-H

3.3 Αποτελέσματα προσομοιώσεων για τη σωματιδιακή φάση

Στην παρούσα μελέτη λαμβάνεται υπόψη η επίδραση τόσο των ανόργανων όσο και των οργανικών αερολυμάτων στην τροπόσφαιρα. Τα κύρια ανόργανα αερολύματα θεωρούνται τα θειικά (SO_4^-), τα νιτρικά (NO_3^-) και τα αμμωνιακά (NH_4^+) αερολύματα. Επιπρόσθετα, όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, το μοντέλο λαμβάνει υπόψη τόσο χερσαίες όσο και θαλάσσιες εκπομπές POA καθώς και την παραγωγή SOA από χερσαίες και θαλάσσιες πηγές VOC. Στο παρόν κεφάλαιο, θα παρουσιαστούν οι κατανομές των χερσαίων και των θαλάσσιων OA, που υπολογίζει το μοντέλο λαμβάνοντας υπόψη όλες τις σχετικές διεργασίες που παρουσιάστηκαν κατά την περιγραφή του μοντέλου (κεφάλαιο 2).

3.3.1 Θεϊκά αερολύματα

Οι συγκεντρώσεις των SO_4^- που υπολογίζει το μοντέλο για τους μήνες Ιανουάριο και Ιούλιο παρουσιάζονται στην εικόνα 3.12.



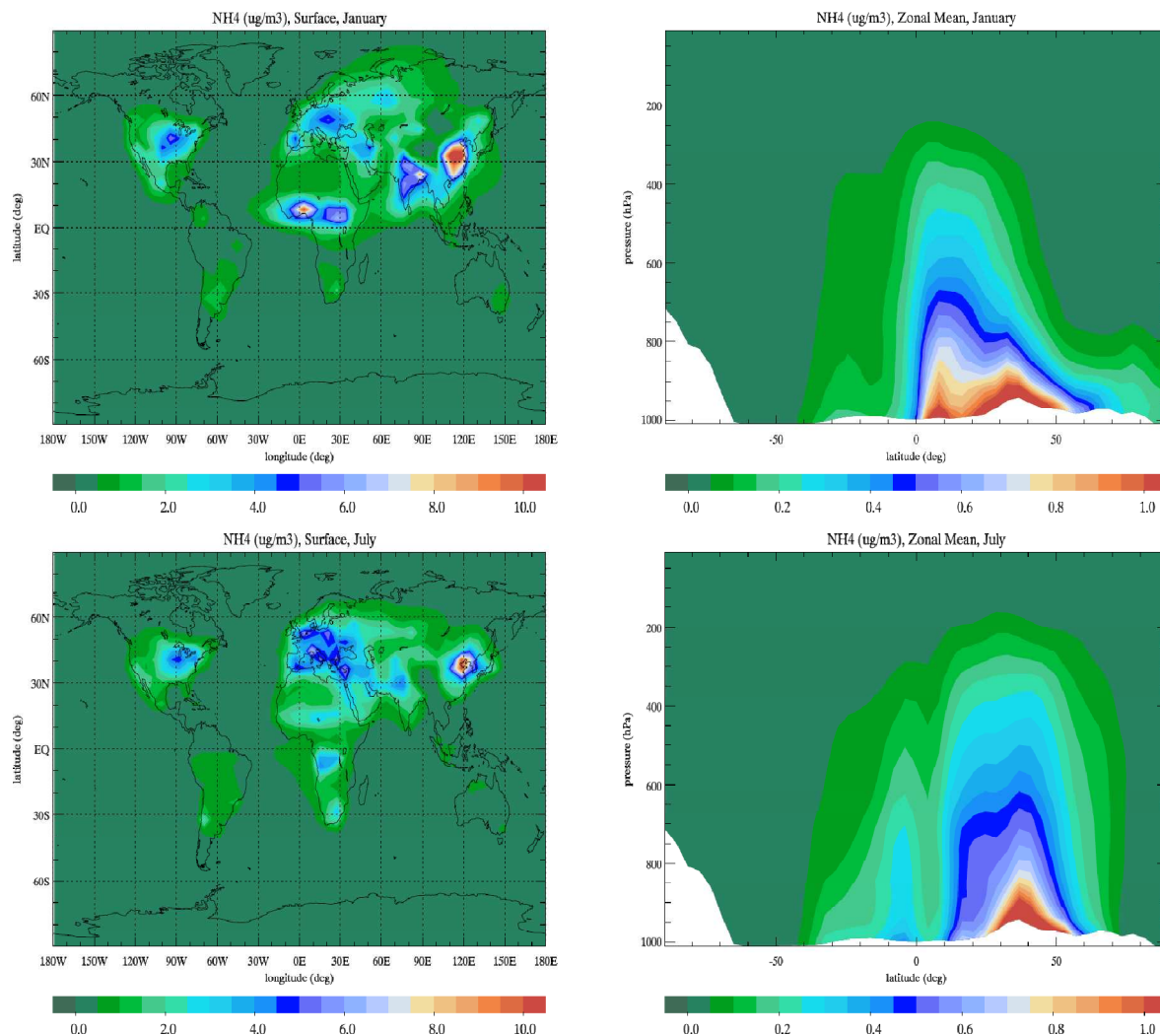
Εικόνα 3.12: Επιφανειακή συγκέντρωση SO_4^- (αριστερά) και μέση συγκέντρωση ως προς το γεωγραφικό μήκος (δεξιά) σε $\mu\text{g m}^{-3}$ που υπολογίζει το TM4 για τους μήνες Ιανουάριο (επάνω) και Ιούλιο (κάτω)

Από την εικόνα 3.12 παρατηρούμε ότι οι μέγιστες συγκεντρώσεις των θεϊκών αερολυμάτων επικεντρώνεται στις βιομηχανοποιημένες περιοχές και τα περίχωρά τους όπως πάνω από τις ΗΠΑ, την κεντρική Ευρώπη και την ανατολική Κίνα. Αυτό οφείλεται στις αυξημένες εκπομπές SO_2 , η οποία αποτελεί πρόδρομη ένωση των SO_4^- . Αναφορικά με την εποχιακή διακύμανση των συγκεντρώσεων των SO_4^- , παρατηρούμε ότι κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού του βόρειου ημισφαιρίου αυξάνονται σημαντικά. Αυτό οφείλεται στην οξείδωση του SO_2 από τις ρίζες OH και O_3 τα οποία αυξάνουν τις συγκεντρώσεις τους κατά τις περιόδους μεγάλης ηλιοφάνειας λόγω εντονότερης φωτοχημείας.

Εκτός από την ανθρωπογενή επίδραση, τα SO_4^- επηρεάζονται σημαντικά από φυσικές πηγές. Τα ηφαιστεια αποτελούν σημαντική πηγή SO_2 όπως και το DMS στο θαλάσσιο περιβάλλον, το οποίο παράγει κατά την οξείδωσή του σημαντικές ποσότητες SO_2 . Ειδικότερα, η ηφαιστειακή πηγή φαίνεται στην κατακόρυφη κατανομή των συγκεντρώσεων SO_4^- στα υψηλότερα στρώματα της ατμόσφαιρας, καθώς οι εκπομπές των ηφαιστειών επιδρούν υψηλότερα από την επιφάνεια και πολλές φορές φθάνουν ως τη στρατόσφαιρα.

3.3.2 Αμμωνιακά αερολύματα

Οι συγκεντρώσεις των NH_4^+ που υπολογίζει το μοντέλο για του μήνες Ιανουάριο και Ιούλιο παρουσιάζονται στην εικόνα 3.13.



Εικόνα 3.13: Επιφανειακή συγκέντρωση SO_4^{2-} (αριστερά) και μέση συγκέντρωση ως προς το γεωγραφικό μήκος (δεξιά) σε $\mu\text{g m}^{-3}$ που υπολογίζει το TM4 για τους μήνες Ιανουάριο (επάνω) και Ιούλιο (κάτω)

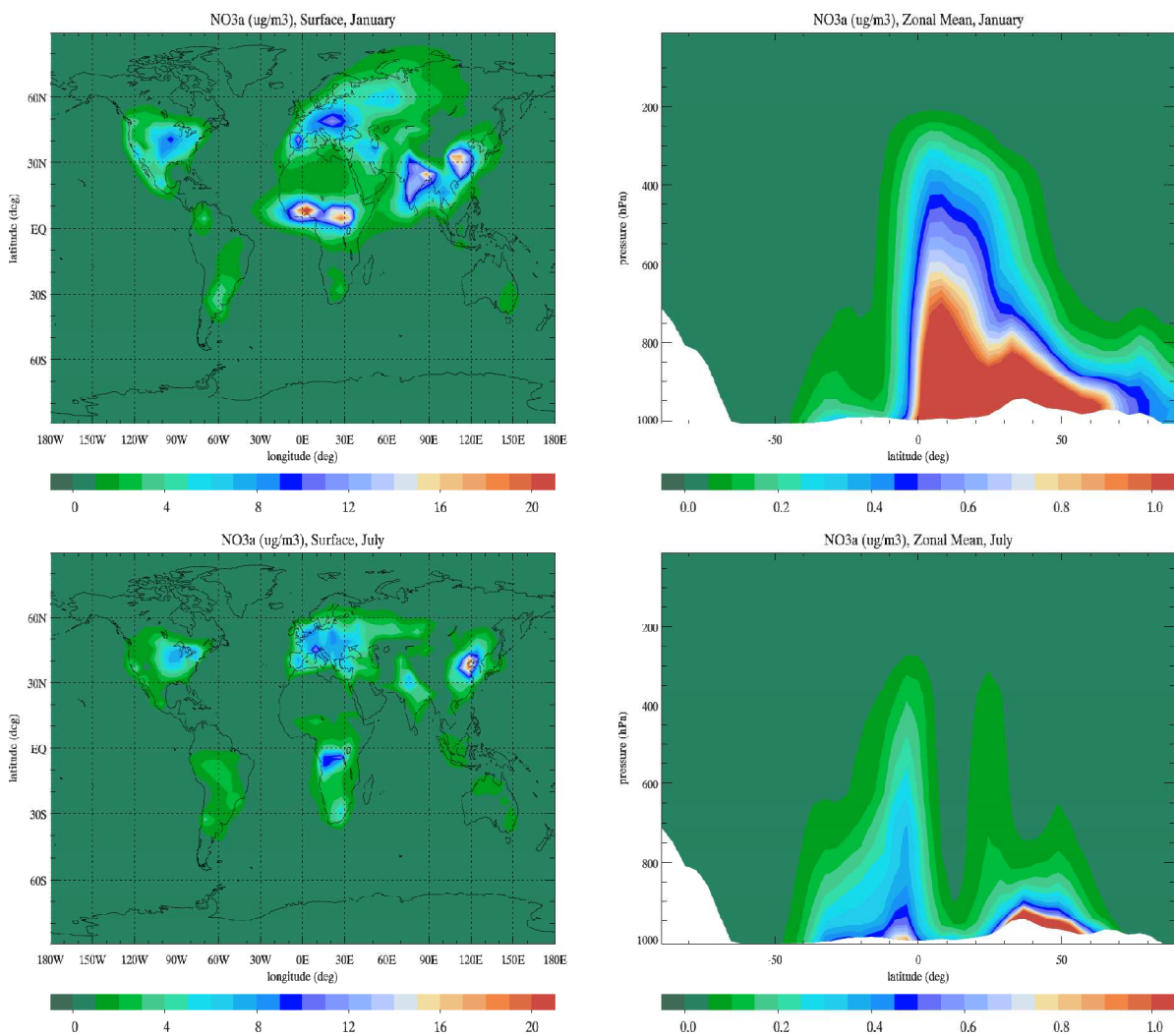
Όπως φαίνεται από την εικόνα 3.13, τα μέγιστα του σωματιδιακού αμμωνίου συμπίπτουν γεωγραφικά με τις περιοχές που κυριαρχεί η ανθρώπινη δραστηριότητα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι κύριες πηγές της αμμωνίας, πρόδρομης ένωσης του σωματιδιακού αμμωνίου, είναι η χρήση λιπασμάτων και η κτηνοτροφία. Εκτός υψηλών συγκεντρώσεων NH_4^+ πάνω από το τις πολυπληθείς περιοχές του πλανήτη, υπολογίζονται και σημαντικές συγκεντρώσεις λόγω φυσικών εκπομπών από τα εδάφη και τις σαβάνες.

Όσον αφορά την κατανομή των συγκεντρώσεων των NH_4^+ ως προς το ύψος, παρατηρούμε ότι φθάνουν μέχρι την ελεύθερη τροπόσφαιρα. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις των

NH_4^+ επικεντρώνονται στο βόρειο ημισφαίριο λόγω της εντονότερης ανθρωπογενούς δραστηριότητας. Επίσης πρέπει να σημειωθεί ότι οι μέγιστες τιμές στις συγκεντρώσεις του σωματιδιακού αμμωνίου εντοπίζονται στα χαμηλά κουτιά του μοντέλου κοντά στις επιφανειακές πηγές του.

3.3.3 Νιτρικά αερολύματα

Τα νιτρικά αερολύματα στο μοντέλο, παράγονται από την κατανομή του HNO_3 μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης (Metzger et al., 2002a). Στην παρούσα μελέτη δεν συμπεριλαμβάνονται ποσότητες NO_3^- από θαλάσσια σωματίδια και σωματίδια ορυκτής σκόνης, τα οποία περιέχουν μεγάλες ποσότητες νιτρικών. Οι συγκεντρώσεις των NO_3^- που υπολογίζει το μοντέλο για τον Ιανουάριο και τον Ιούλιο, φαίνονται στην εικόνα 3.14.



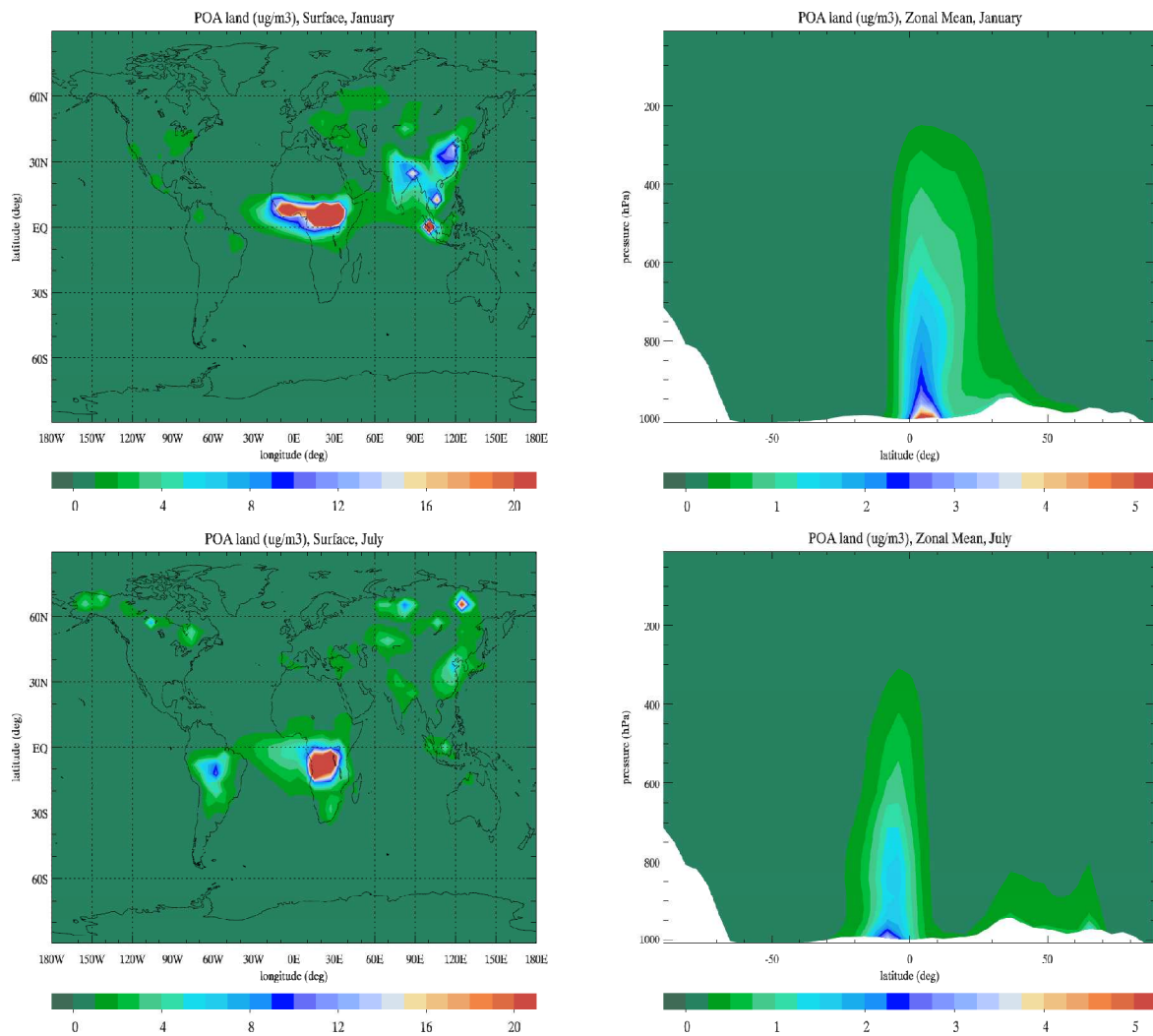
Εικόνα 3.14: Επιφανειακή συγκέντρωση NO_3^- (αριστερά) και μέση συγκέντρωση ως προς το γεωγραφικό μήκος (δεξιά) σε $\mu\text{g m}^{-3}$ που υπολογίζει το TM4, χωρίς τη συμμετοχή ετερογενών αντιδράσεις για τους μήνες Ιανουάριο (επάνω) και Ιούλιο (κάτω)

Το μοντέλο υπολογίζει τις συγκεντρώσεις NO_3^- με το μοντέλο EQSAM (Metzger et al., 2002b). Σε αλκαλικό περιβάλλον, που οι ποσότητες της NH_3 και του NH_4^+ βρίσκονται σε αφθονία, το HNO_3 μπορεί να κατανεμηθεί στη σωματιδιακή φάση. Διαφορετικά, λόγω ισορροπίας, πραγματοποιείται η αντίστροφη διαδικασία και το σωματιδιακό NO_3^- εξατμίζεται σε HNO_3 . Οι επιφανειακές συγκεντρώσεις του σωματιδιακού NO_3^- φαίνεται να ακολουθούν αυτές του HNO_3 . Τα μέγιστα όμως δεν συμπίπτουν καθόσον η κατανομή μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης εξαρτάται από τη διαθεσιμότητα σωματιδιακού αμμωνίου για την εξουδετέρωση του. Παρόλα αυτά παρατηρείται ότι το μέγιστο των συγκεντρώσεών του, εντοπίζεται στο βόρειο ημισφαίριο λόγω ανθρωπογενών εκπομπών οξειδίων του αζώτου.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η εποχιακή διακύμανση των συγκεντρώσεων των νιτρικών αερολυμάτων με μέγιστες τιμές κατά τους χειμερινούς μήνες του βόρειου ημισφαιρίου. Αυτό συμβαίνει γιατί το χειμώνα λόγω των υψηλότερων συγκεντρώσεων NO_x , η παραγωγή του HNO_3 είναι μεγαλύτερη. Όσον αφορά την κατανομή των συγκεντρώσεων κατά το γεωγραφικό μήκος, παρατηρούμε πάλι ότι οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις περιορίζονται στο βόρειο ημισφαίριο μεγιστοποιώντας τις τιμές του κατά τη χειμερινή περίοδο και εκτείνονται μέχρι τη μέση τροπόσφαιρα,

3.3.4 Συγκεντρώσεις χερσαίων πρωτογενών οργανικών αερολυμάτων

Τα αποτελέσματα του μοντέλου για τους μήνες Ιανουάριο και Ιούλιο για τα πρωτογενή οργανικά αερολύματα από χερσαίες πηγές για το χαμηλότερο επίπεδο του μοντέλου (επιφάνεια) και κατά το γεωγραφικό μήκος, φαίνονται στην εικόνα 3.15:



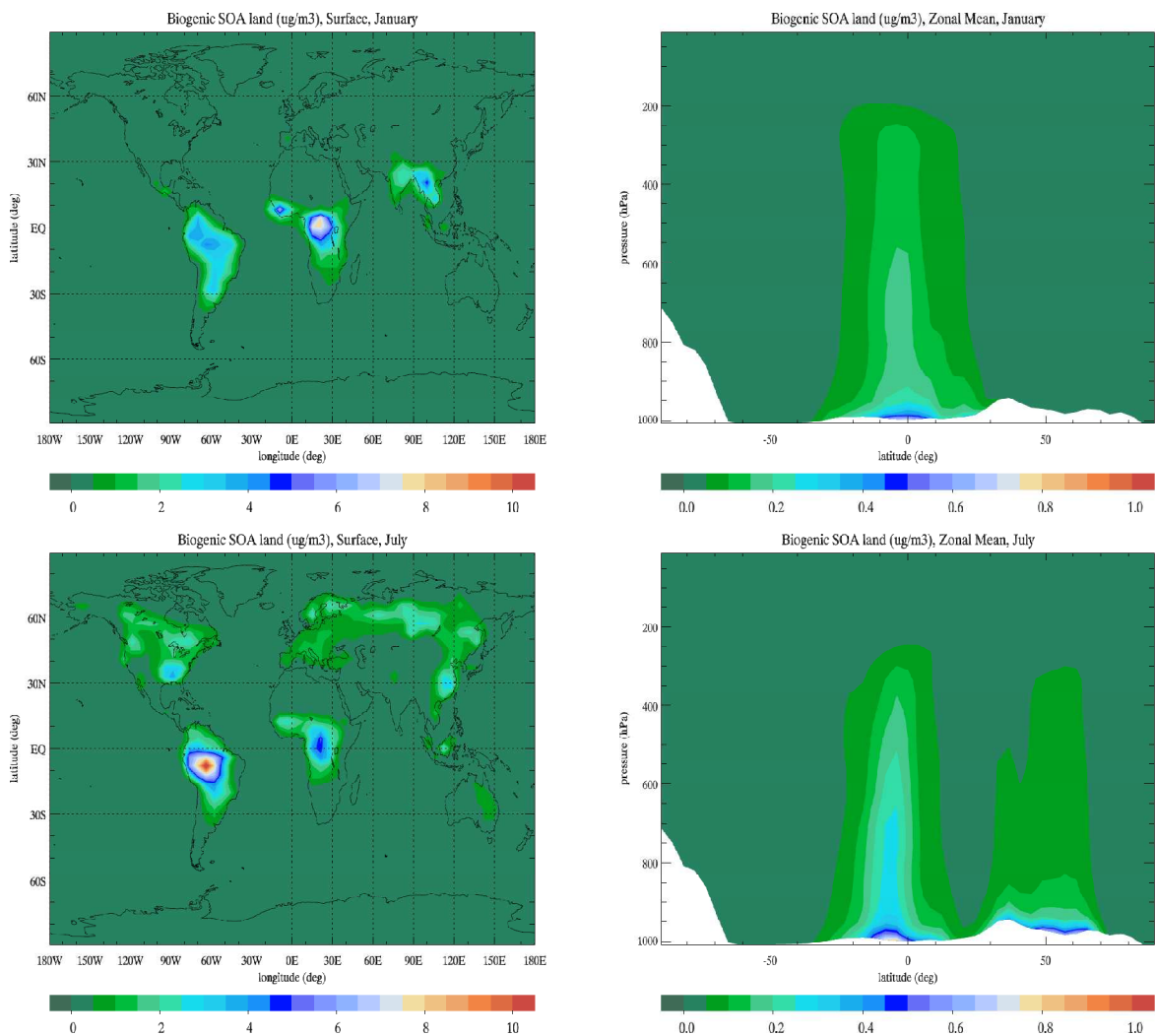
Εικόνα 3.15 Επιφανειακή συγκέντρωση των POA (αριστερά) και μέση συγκέντρωση ως προς το γεωγραφικό μήκος (δεξιά) σε $\mu\text{g m}^{-3}$ που υπολογίζει το TM4 για τους μήνες Ιανουάριο (επάνω) και Ιούλιο (κάτω)

Οι εκπομπές των POA που λαμβάνει υπόψη το μοντέλο, περιλαμβάνουν καύσεις ορυκτών καυσίμων, βιομάζας και θαλάσσιες εκπομπές. Οι συγκεντρώσεις των POA χερσαίας προέλευσης μεγιστοποιούνται στους τροπικούς λόγω καύσης βιομάζας από τα δάση του Αμαζονίου και της κεντρικής Αφρικής. Επίσης παρατηρούνται ποσότητες και στο βόρειο ημισφαίριο που οφείλονται τόσο σε καύση βιομάζας όπως στα μεγάλα γεωγραφικά πλάτη (πχ Σιβηρία) αλλά και λόγω καύσης ορυκτών καυσίμων που εστιάζεται κυρίως στις έντονα αστικοποιημένες και βιομηχανοποιημένες περιοχές του πλανήτη όπως η Κίνα, η Ινδία, η

Ευρώπη και οι ΗΠΑ. Αξίζει να σημειωθούν οι σημαντικές συγκεντρώσεις POA πάνω από την Ινδία, την Ινδονησία κατά το Γενάρη και πάνω από την Κίνα καθόλη τη διάρκεια του έτους λόγω έντονων ανθρωπογενών εκπομπών. Όσον αφορά τις μέσες συγκεντρώσεις κατά το γεωγραφικό μήκος, φαίνεται ότι τα POA παραμένουν κοντά στις πηγές τους (κοντά στους τροπικούς). Επιπρόσθετα, υπολογίζονται σημαντικές ποσότητες κατά το ύψος, μέχρι την περιοχή της τροπόπαυσης.

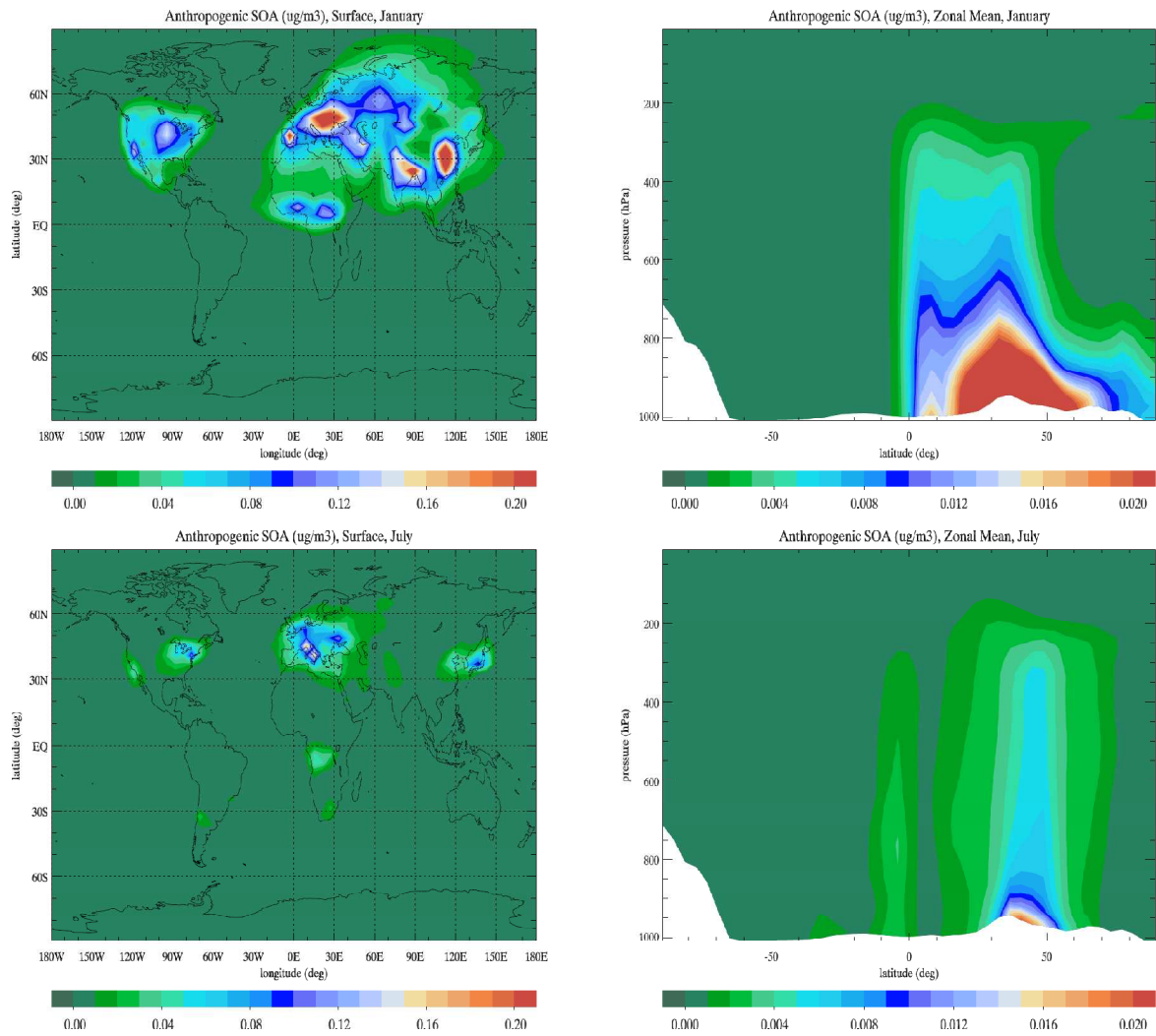
3.3.5 Συγκεντρώσεις χερσαίων δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων

Τα αποτελέσματα του μοντέλου για τους μήνες Ιανουάριο και Ιούλιο για τις συγκεντρώσεις των SOA από χερσαίες βιογενείς πηγές για το χαμηλότερο επίπεδο του μοντέλου (επιφάνεια) και των μέσων κατά το γεωγραφικό μήκος συγκεντρώσεων τους, φαίνονται στις εικόνες 3.16 και 3.17.



Εικόνα 3.16 Επιφανειακή συγκέντρωση των SOA από χερσαίες βιογενείς πηγές (αριστερά) και μέση συγκέντρωση ως προς το γεωγραφικό μήκος (δεξιά) σε $\mu\text{g m}^{-3}$ που υπολογίζει το TM4 για τους μήνες Ιανουάριο (επάνω) και Ιούλιο (κάτω)

Οι υπολογιζόμενες συγκεντρώσεις των SOA που παράγονται από την οξείδωση των βιογενών υδρογονανθράκων παρουσιάζουν ευρύτερη γεωγραφική κατανομή σε σύγκριση με αυτήν των POA. Αυτό οφείλεται διότι η χημική παραγωγή των SOA οφείλεται στην οξείδωση των πρόδρομων βιογενών VOC (ισοπρένιο και μονοτερπένια) από τα οξειδωτικά της ατμόσφαιρας. Η χημική παραγωγή των SOA λόγω οξείδωσης του ισοπρενίου υπολογίζεται από το TM4 στα 7.5 Tg yr^{-1} , ενώ από την οξείδωση των μονοτερπενίων στα 4.6 Tg yr^{-1} . Ανάλογα με τη χημική τους δραστηριότητα τα VOC μεταφέρονται μέσα στην τροπόσφαιρα σε διαφορετικές αποστάσεις από τα σημεία των εκπομπών τους, πριν αντιδράσουν προς το σχηματισμό των πρόδρομων ενώσεων των SOA στην αέρια φάση. Οι ενώσεις αυτές κατανέμονται μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης ανάλογα με τις μετεωρολογικές συνθήκες που επικρατούν. Έτσι, στην εικόνα 3.16 φαίνεται ότι τα SOA παρουσιάζουν μέγιστα πάνω από την τροπική Αφρική και την κεντρική Αμερική λόγω βιογενών εκπομπών. Η μέση ετήσια συγκέντρωση των SOA στην ατμόσφαιρα που προέρχονται από οξείδωση του ισοπρενίου υπολογίζεται στα 0.2 Tg , ενώ από την οξείδωση των μονοτερπενίων υπολογίζεται στα 0.1 Tg . Λαμβάνοντας υπόψη τους μέσους όρους των συγκεντρώσεων κατά το γεωγραφικό μήκος, διακρίνονται υπολογίσιμες συγκεντρώσεις λόγω συμπύκνωσης της αέριας φάσης των ημιπτητικών ενώσεων που φθάνουν στο ύψος της τροπόπαυσης, καθώς αυξάνεται ο συντελεστής κατανομής τους μεταξύ σωματιδιακής και αέριας φάσης, λόγω των πολύ χαμηλών θερμοκρασιών.



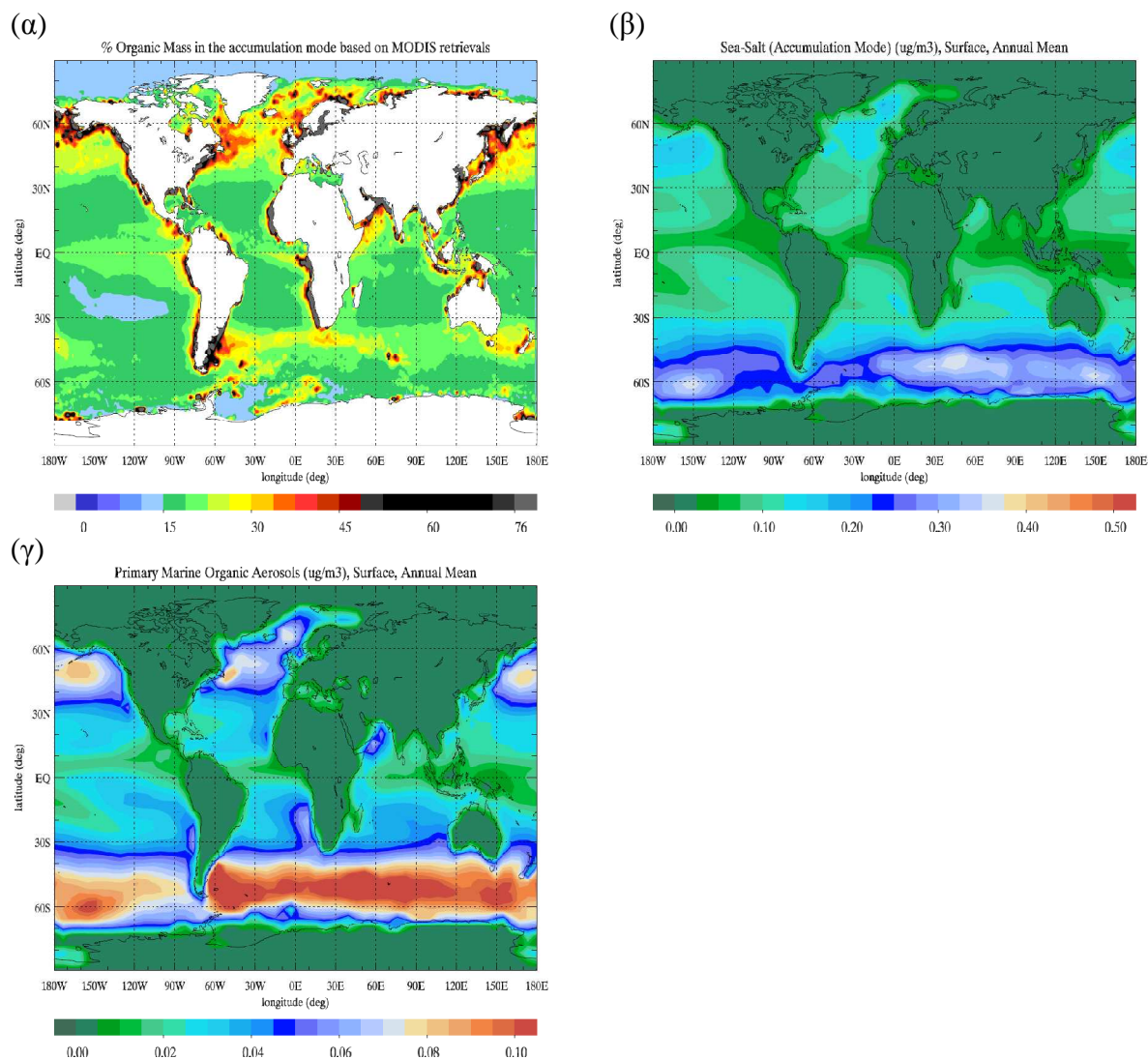
Εικόνα 3.17 Επιφανειακή συγκέντρωση των SOA από ανθρωπογενείς πηγές (αριστερά) και μέση συγκέντρωση ως προς το γεωγραφικό μήκος (δεξιά) σε $\mu\text{g m}^{-3}$ που υπολογίζει το TM4 για τους μήνες Ιανουάριο (επάνω) και Ιούλιο (κάτω)

Η συγκέντρωση των SOA που παράγονται από την οξείδωση των ανθρωπογενών υδρογονανθράκων παρουσιάζει διαφορετική γεωγραφική κατανομή από τα SOA που παράγονται από την οξείδωση των βιογόνων υδρογονανθράκων, λόγω των διαφορετικών πηγών. Η μέση ετήσια χημική παραγωγή των SOA λόγω οξείδωσης αρωματικών υδρογονανθράκων υπολογίζεται από το TM4 στα 0.6 Tg yr^{-1} . Οι τιμές των συγκεντρώσεων των ανθρωπογενών SOA υπολείπονται των αντίστοιχων βιογόνων SOA κατά τουλάχιστον μια τάξη μεγέθους. Η μέση ετήσια συγκέντρωση των SOA στην ατμόσφαιρα που προέρχονται από οξείδωση αρωματικών υδρογονανθράκων υπολογίζεται στα 0.01 Tg . Η διαφορά στην τιμή και τη γεωγραφική τοποθεσία των μεγίστων παρατηρείται και κατά το γεωγραφικό μήκος, αφού οι μέγιστες τιμές των ανθρωπογενών SOA υπολογίζονται στο βόρειο ημισφαίριο, όπου οι εκπομπές αρωματικών ενώσεων λόγω ανθρωπογενούς επίδρασης είναι ιδιαίτερα αυξημένη. Και στην περίπτωση των ανθρωπογενών SOA υπολογίζονται στην

περιοχή της τροπόπαυσης αυξημένες συγκεντρώσεις οι οποίες οφείλονται λόγω συμπύκνωσης της αέριας φάσης των ημιπτητικών ενώσεων που φθάνουν σε αυτό το ύψος. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι προσομοιώσεις που παρουσιάζονται, έχουν πραγματοποιηθεί με το χαμηλής ανάλυσης μοντέλο, το οποίο έχει και χαμηλή γεωγραφική ανάλυση. Αυτό, έχει ως αποτέλεσμα την αριθμητική διάχυση των συγκεντρώσεων των ενώσεων μικρού χρόνου ζωής με τοπικά εστιασμένες πηγές στα μεγάλα κουτιά του μοντέλου. Συνεπώς, αναμένεται υποεκτίμηση των μεγίστων των συγκεντρώσεων των SOA στις παρουσιαζόμενες προσομοιώσεις. Παρόλα αυτά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν επιτυχώς στην εκτίμηση της παγκόσμιας πηγής των SOA και των επιπέδων υποβάθρου.

3.3.6 Συγκεντρώσεις θαλάσσιων οργανικών αερολυμάτων⁴

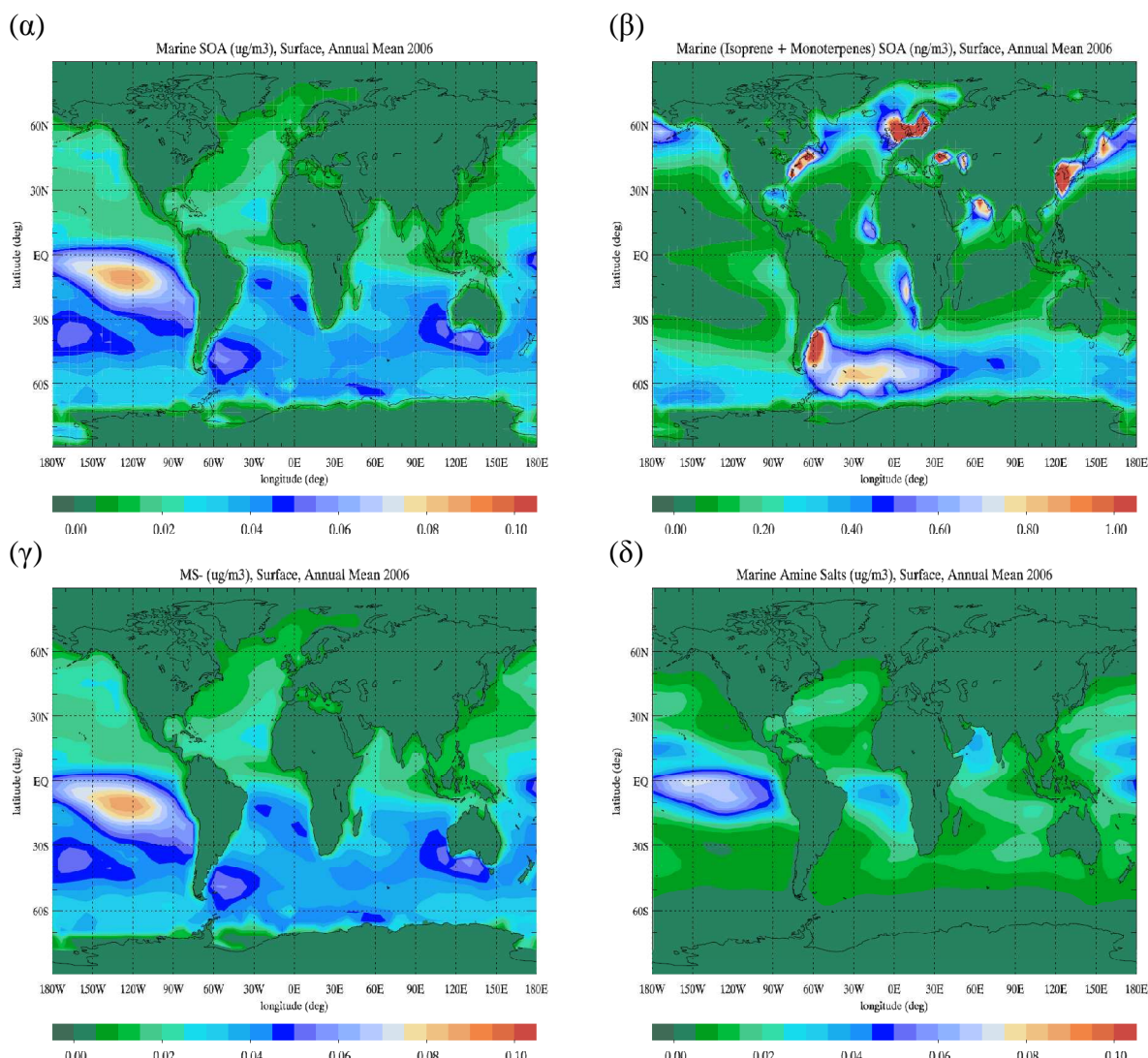
Οι μέσες ετήσιες επιφανειακές συγκεντρώσεις των θαλάσσιων POA και SOA από ισοπρένιο και τερπένια θαλάσσιας προέλευσης, MS^- από την οξείδωση του DMS καθώς και από τα πιθανόν σχηματιζόμενα άλατα αμινών θαλάσσιας προέλευσης παρουσιάζονται στην εικόνα 3.18.



Εικόνα 3.18 α) Υπολογιζόμενη ποσοστιαία περιεκτικότητα σε οργανική μάζα του θαλάσσιου άλατος της περιοχής της τάξης συσσώρευσης, βάσει των δεδομένων Chl-a του δορυφορικού οργάνου MODIS για το έτος 2006 β) Μέσες ετήσιες επιφανειακές συγκεντρώσεις του θαλάσσιου άλατος στην περιοχή της τάξης συσσώρευσης για το έτος 2006 γ) Μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις των POA θαλάσσιας προέλευσης στην περιοχή της τάξης συσσώρευσης για το έτος 2006.

⁴ Τα αποτελέσματα του παρόντος κεφαλαίου αποτελούν περιεχόμενο του υπό δημοσίευση επιστημονικού άρθρου στο περιοδικό *Atmospheric Chemistry and Physics* (Myriokefalitakis et al., 2009, to be submitted).

Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 2.2.4., τα POA θαλάσσιας προέλευσης, θεωρούνται εσωτερικά αναμειγμένα με το θαλάσσιο άλας (εικόνα 3.18α). Στην εικόνα 3.18β παρουσιάζονται οι επιφανειακές συγκεντρώσεις του θαλάσσιου άλατος στην περιοχή συσσώρευσης. Συνεπώς, οι συγκεντρώσεις των θαλασσίων POA μεγιστοποιούνται πάνω από τους ωκεανούς στα γεωγραφικά πλάτη 30° - 60° και στα δύο ημισφαίρια, με σαφώς υψηλότερες συγκεντρώσεις στο Νότιο Ημισφαίριο (3.20γ).



Εικόνα 3.19: Μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις α) συνολικά SOA θαλάσσιας προέλευσης (MS^- , ισοπρένιο και μονοτερπένια) β) SOA από ισοπρένιο και μονοτερπένια θαλάσσιας προέλευσης γ) MS^- , δ) Άλατα αμινών θαλάσσιας προέλευσης (σε $\mu\text{g m}^{-3}$, εκτός από τα SOA από ισοπρένιο και τερπένια που δίνεται σε ng m^{-3})

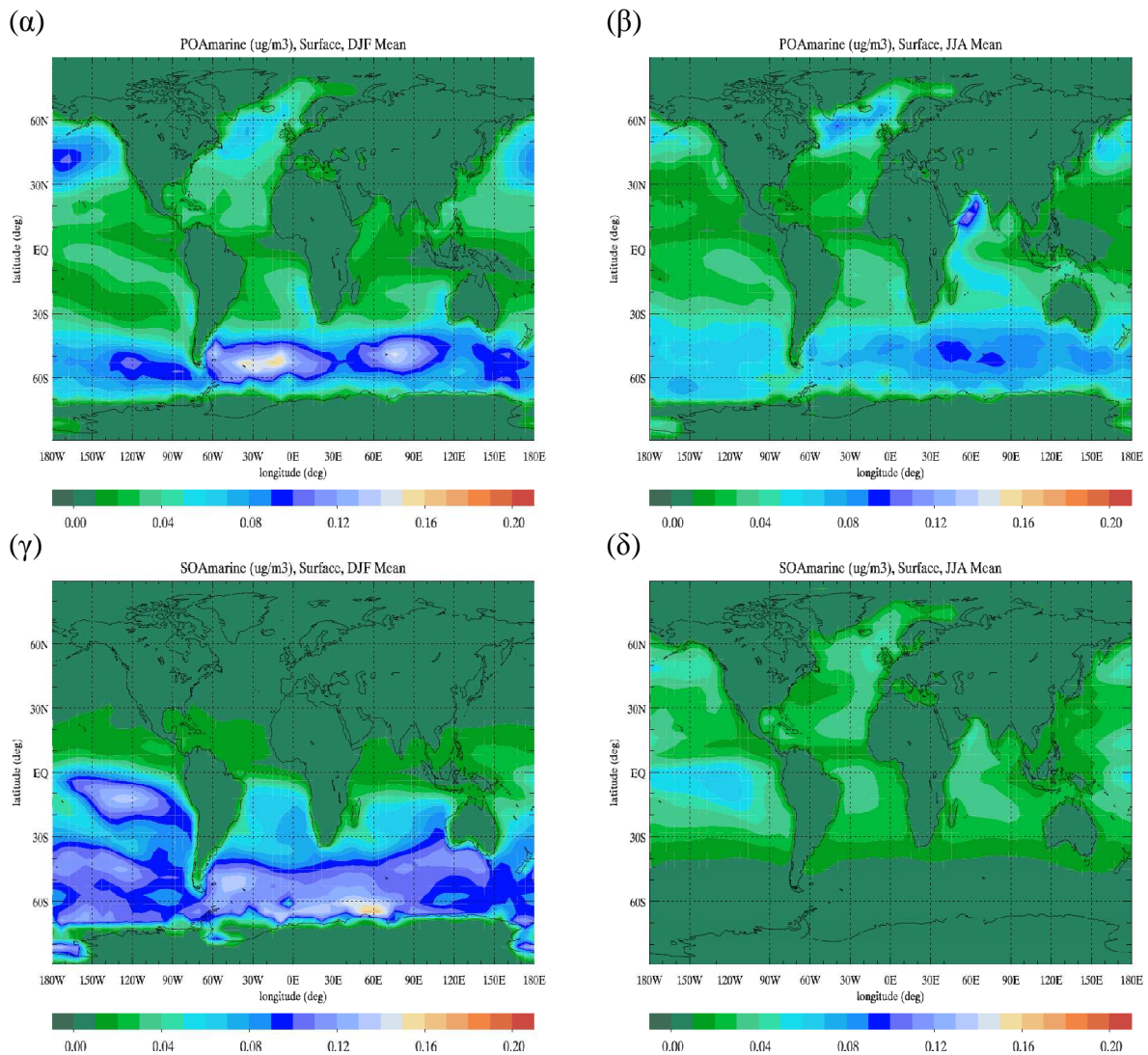
Αντιθέτως, οι υπολογιζόμενες συγκεντρώσεις SOA που παράγονται από την οξείδωση του ισοπρενίου και των μονοτερπενίων θαλάσσιας προέλευσης μεγιστοποιούνται σε περιοχές υψηλής συγκέντρωσης Chl-a. Οι υψηλές συγκεντρώσεις Chl-a συνδέονται με την παραγωγικότητα της θαλάσσιας περιοχής, όπου η χλωροφύλλη έχει σημαντικές

συγκεντρώσεις μέσα στο νερό και την έντονη ηλιοφάνεια. Τέτοιες περιοχές είναι κυρίως στο Βόρειο Ημισφαίριο όπως και στις ανατολικές ακτές της Νοτίου Αμερικής αλλά και στις τροπικές δυτικές ακτές των ωκεανών (περιοχές αναβλυζόντων υδάτων) με έντονη ηλιοφάνεια. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι συγκεντρώσεις θαλάσσιου ισοπρενίου που υπολογίζονται από το μοντέλο είναι της τάξης των μερικών ppt_v, πολύ κοντά στις τιμές που έχουν μετρηθεί από διάφορες ερευνητικές ομάδες (Bonsang et al., Arnold et al). Το θαλάσσιο ισοπρένιο μεγιστοποιεί τις συγκεντρώσεις του στο θαλάσσιο στρώμα ανάμιξης στις υποτροπικές ωκεάνιες περιοχές (εικόνα 3.19β) και παρουσιάζει ένα δεύτερο μέγιστο στις τροπικές περιοχές όπου η παραγωγικότητα της χλωροφύλλης αυξάνεται λόγω εντονότερης ηλιακής ακτινοβολίας.

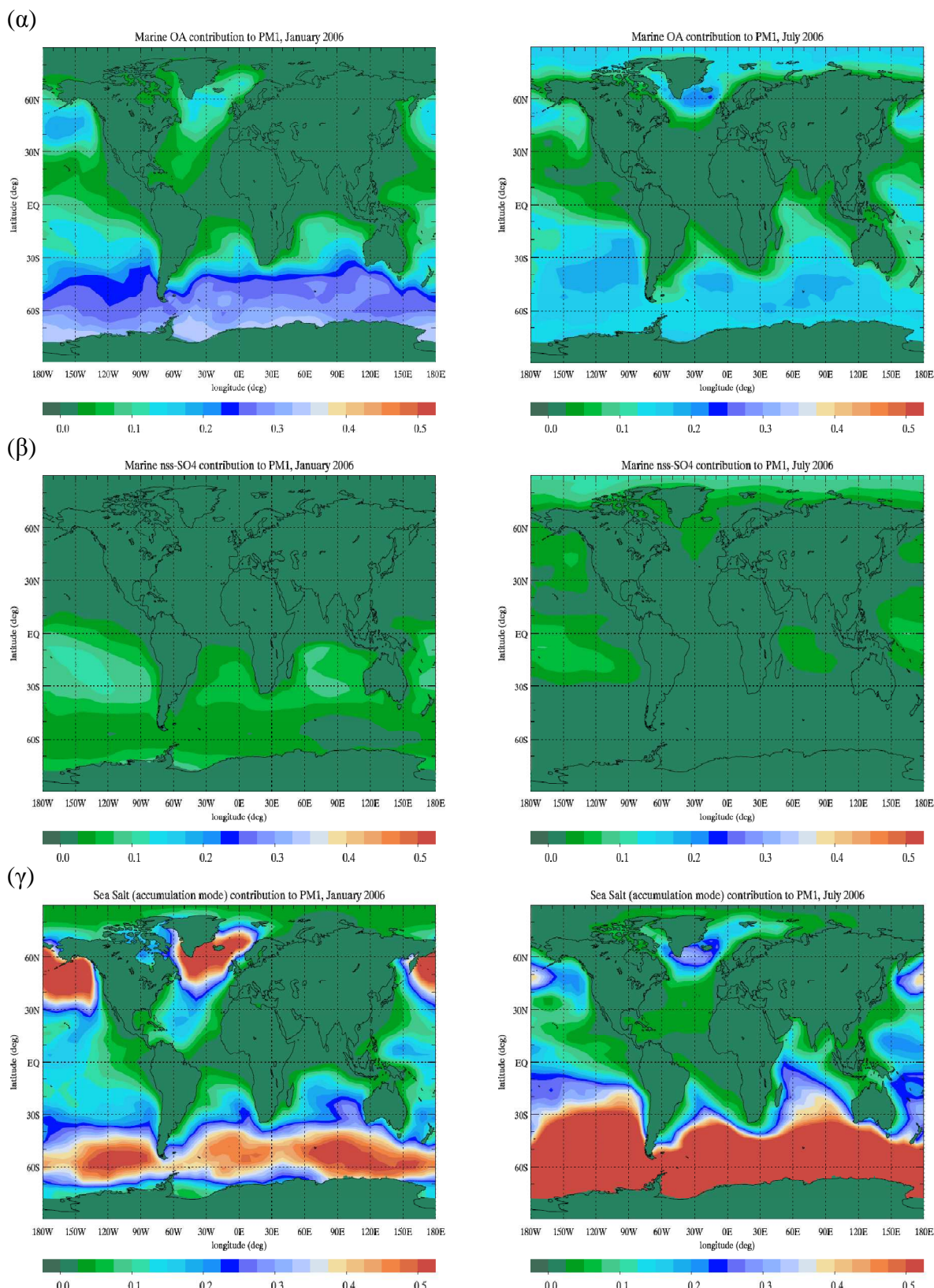
Περιοχή	Μήνας	Μοντέλο (ppt _v)	Μετρήσεις (ppt _v)	Πηγή
Β. Ατλαντικός Ωκεανός	Ιούλιος	0.06	2.8 ± 0.81	Lewis et al.(2007)
Νορβηγική Θάλασσα	Αύγουστος	2.4	1.9 ± 0.8	Hopkins et al.(2002)
ΝΔ Ειρηνικός Ωκεανός	Μάιος	2.5	7.2 - 110	Matsunaga et al.(2002)
Ινδικός Ωκεανός (50°S- 24°S κ' 51°E-70°E)	Δεκέμβριος	2 - 9	20 - 340	Colomb et al.(2009)
Ινδικός Ωκεανός	Δεκέμβριος	0.1	<10	Yokouchi et al.(1999)

Πίνακας 3.2 Σύγκριση των μετρούμενων επιφανειακών συγκεντρώσεων ισοπρενίου (σε ppt_v) σε θαλάσσιες περιοχές με τα αποτελέσματα του TM4 σε ανάλυση 6°x4° για το έτος 2006.

Οι συγκεντρώσεις MS^- παρουσιάζουν διαφορετική κατανομή από τα SOA που προέρχονται από την οξείδωση του ισοπρενίου και των μονοτερπενίων. Οι συγκεντρώσεις MS^- υπολογίζονται να μεγιστοποιούνται σε όλο το Νότιο Ωκεανό, καθώς και στον τροπικό Ειρηνικό Ωκεανό. Παρόμοια κατανομή με αυτή του MS^- υπολογίζεται και για τα πιθανόν σχηματιζόμενα θειικά άλατα των αμινών θαλάσσιας προέλευσης (Facchini et al., 2008), ακολουθώντας τις εκπομπές των θαλάσσιων αμινών και τις επιφανειακές συγκεντρώσεις του θειικού οξέος.



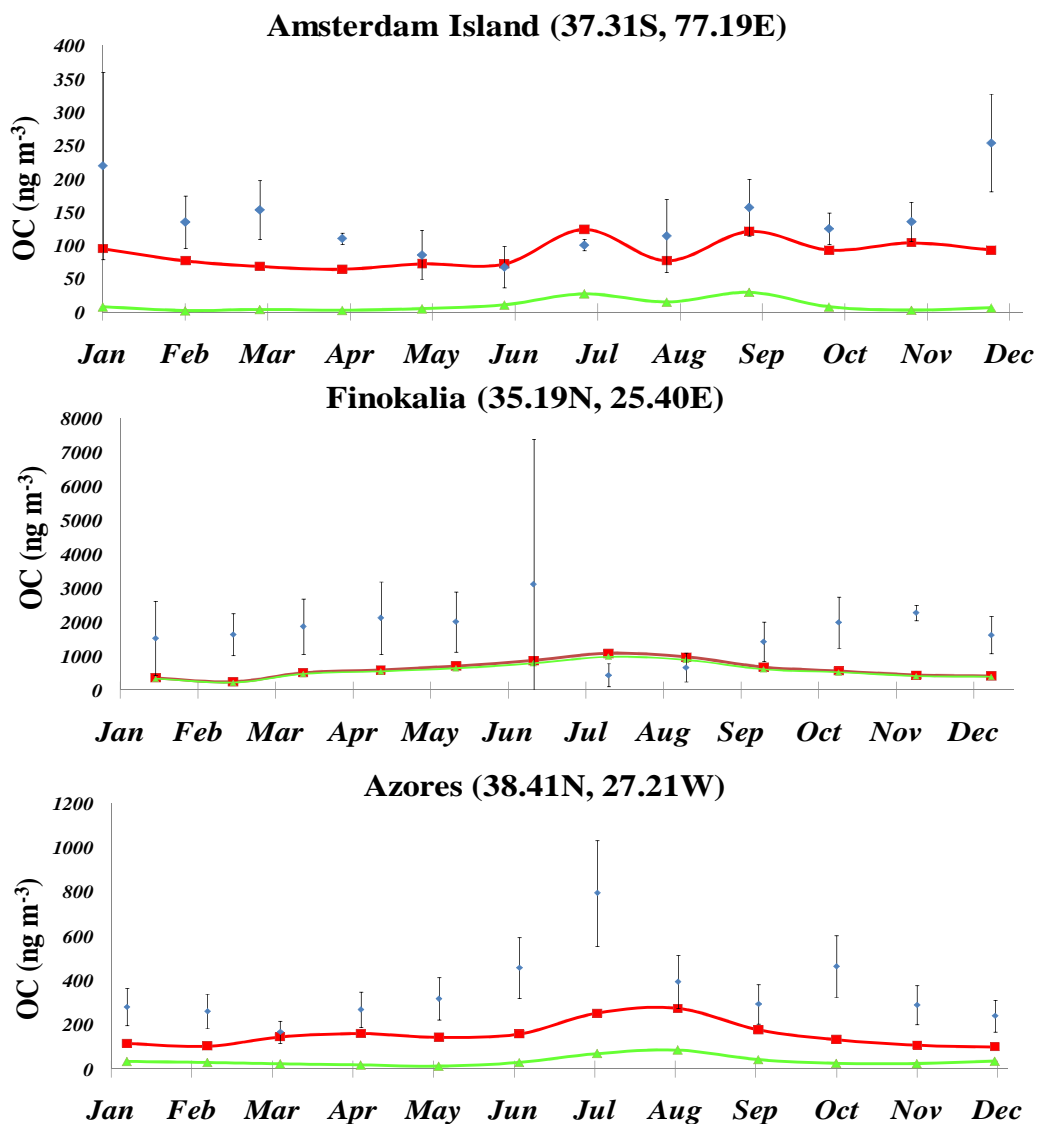
Εικόνα 3.20: Υπολογιζόμενη μέση επιφανειακή κατανομή των συγκεντρώσεων (α, β) POA θαλάσσιας προέλευσης, (γ, δ) SOA θαλάσσιας προέλευσης (σε $\mu\text{g m}^{-3}$) για τους μήνες Νοέμβριο, Δεκέμβριο, Ιανουάριο (αριστερά) και Ιούνιο, Ιούλιο, Αύγουστο (δεξιά)



Εικόνα 3.21: Λόγος μαζών για τον Ιανουάριο (δεξιά) και τον Ιούλιο (αριστερά) α) ΟΑ θαλάσσιας προέλευσης προς το σύνολο των σωματιδίων στην περιοχή συσσώρευσης, β) nss-SO₄ θαλάσσιας προέλευσης προς το σύνολο των σωματιδίων στην περιοχή συσσώρευσης, γ) θαλάσσιο άλας στην περιοχή συσσώρευσης προς το σύνολο των σωματιδίων στην περιοχή συσσώρευσης

Στην εικόνα 3.20 παρουσιάζεται η εποχιακή διακύμανση των θαλασσίων POA και SOA (χωρίς τη συνεισφορά των αμφισβητούμενων θεικών αμινών). Τόσο οι πρωτογενείς όσο και οι δευτερογενείς πηγές των οργανικών αερολυμάτων υπολογίζονται να παρουσιάζουν έντονη εποχιακή διακύμανση που οφείλεται στην εποχιακή βιολογική δραστηριότητα στη θάλασσα (παραμετροποιημένη βάση των συγκεντρώσεων Chl-a), της ταχύτητας του αέρα, της εισερχόμενης ακτινοβολίας, της θερμοκρασίας καθώς και των οξειδωτικών της ατμόσφαιρας. Στην εικόνα 3.21, παρουσιάζεται η εποχιακή συνεισφορά των OA θαλάσσιας προέλευσης στο σύνολο των θαλάσσιων αερολυμάτων με μέγεθος $<1\mu\text{m}$ (οργανικά, θειικά και θαλάσσιο άλας), όπως αυτή υπολογίζεται από το TM4. Τα θαλάσσια OA αποτελούν πάνω από το 10% των αερολυμάτων στο θαλάσσιο στρώμα ανάμιξης, ενώ το ποσοστό αυτό μεγιστοποιείται στις τροπικές περιοχές στο 20-25%.

Για την εξακρίβωση της αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων του μοντέλου στις προσομοιώσεις του θαλάσσιων OA, πραγματοποιήθηκαν συγκρίσεις με μετρήσεις πεδίου. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι μετρήσεις OA σε θαλάσσιο περιβάλλον δεν είναι πολλές, ιδιαίτερα σε μορφή χρονοσειρών, ώστε να μπορεί να εξακριβωθεί και η εποχιακή διακύμανση που υπολογίζει το μοντέλο. Στην παρούσα εργασία πραγματοποιείται σύγκριση των αποτελεσμάτων του μοντέλου για τον μετρούμενο οργανικό άνθρακα (OC), τον υδατοδιαλυτό οργανικό άνθρακα (WSOC) και το MS⁻ το σταθμό του ΕΠΕΧΗΔΙ στη Φινοκαλιά στην Ανατολική Μεσόγειο (Mihalopoulos, 2009, προσωπική επικοινωνία) για το έτος 2005, το νησί Άμστερνταμ στο Νότιο Ινδικό ωκεανό (Sciare, 2009, προσωπική επικοινωνία) για το έτος 2005, τις Αζόρες (38°41' N, 27°21' W) (Pio et al., 2007) για το έτος 2003 και το Cape Grim (40°41' S, 114°41' E) (Ayers and Gras, 1991) για το έτος 1989. Η σύγκριση των μετρήσεων με τα αποτελέσματα του μοντέλου για το έτος 2005 παρουσιάζονται στην εικόνα 3.22.

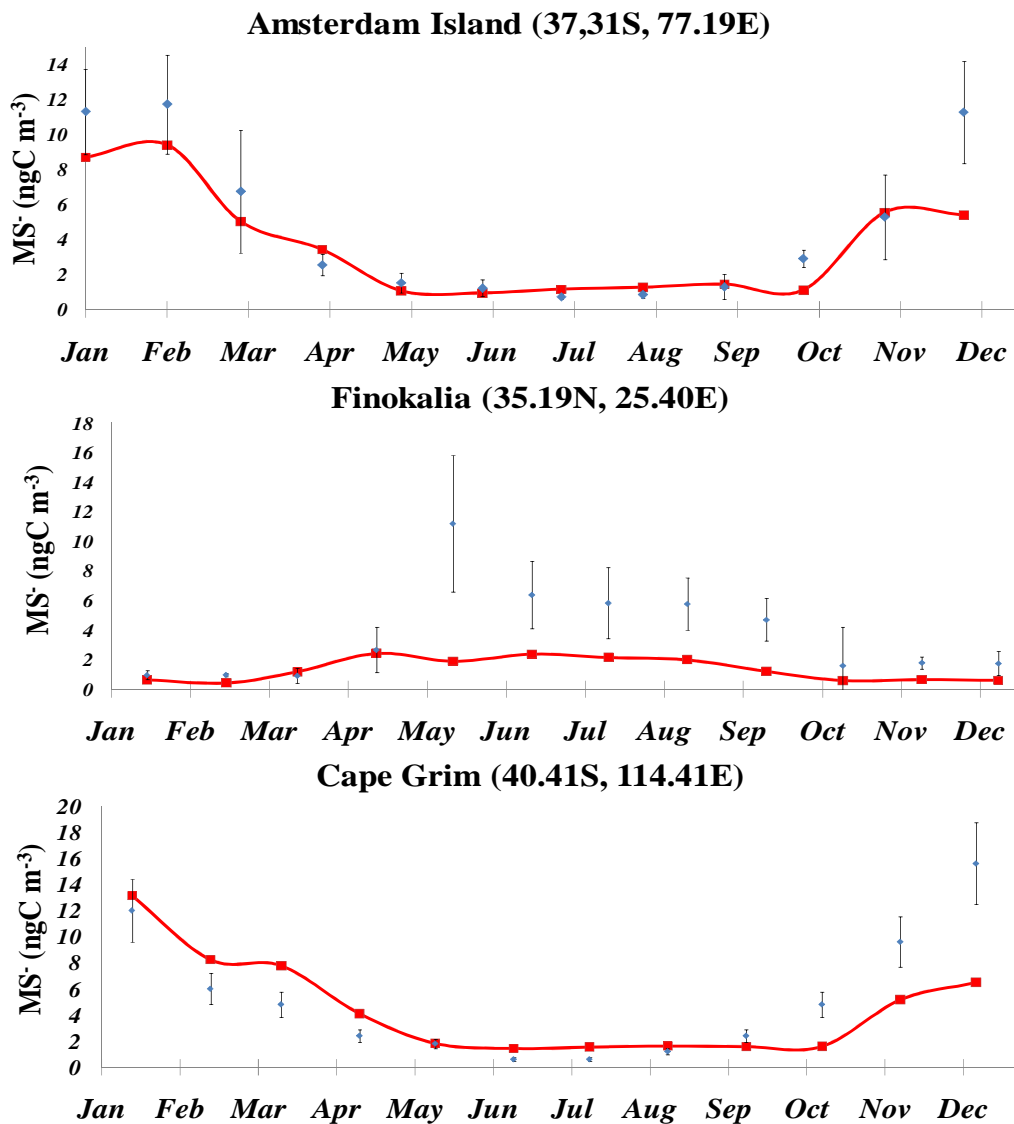


Εικόνα 3.22: Σύγκριση μετρήσεων OC (ng m^{-3}) (μπλε ρόμβοι) με τα αποτελέσματα του μοντέλου όταν λαμβάνεται υπόψη (κόκκινα τετράγωνα) η θαλάσσια πηγή και όταν δεν λαμβάνεται υπόψη η θαλάσσια πηγή (πράσινα τρίγωνα). Οι μετρήσεις για το Νησί Άμστερνταμ και τη Φινοκαλία αναφέρονται στο έτος 2005 ενώ, για τις Αζόρες στο έτος 2003.

Σύμφωνα με την εικόνα 3.22 παρατηρούμε ότι οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις OC παρατηρούνται κατά τους καλοκαιρινούς μήνες, αλλά το μοντέλο προσομοιώνει καλύτερα τις συγκεντρώσεις OC κατά τους χειμερινούς μήνες. Για την καλύτερη απεικόνιση της θαλάσσιας πηγής των OA, παρουσιάζεται και η προσομοίωση όταν το μοντέλο δεν λαμβάνει υπόψη την θαλάσσια πηγή. Βάσει αυτών των συγκρίσεων, το Νησί Άμστερνταμ επηρεάζεται παραπάνω από τη θαλάσσια πηγή.

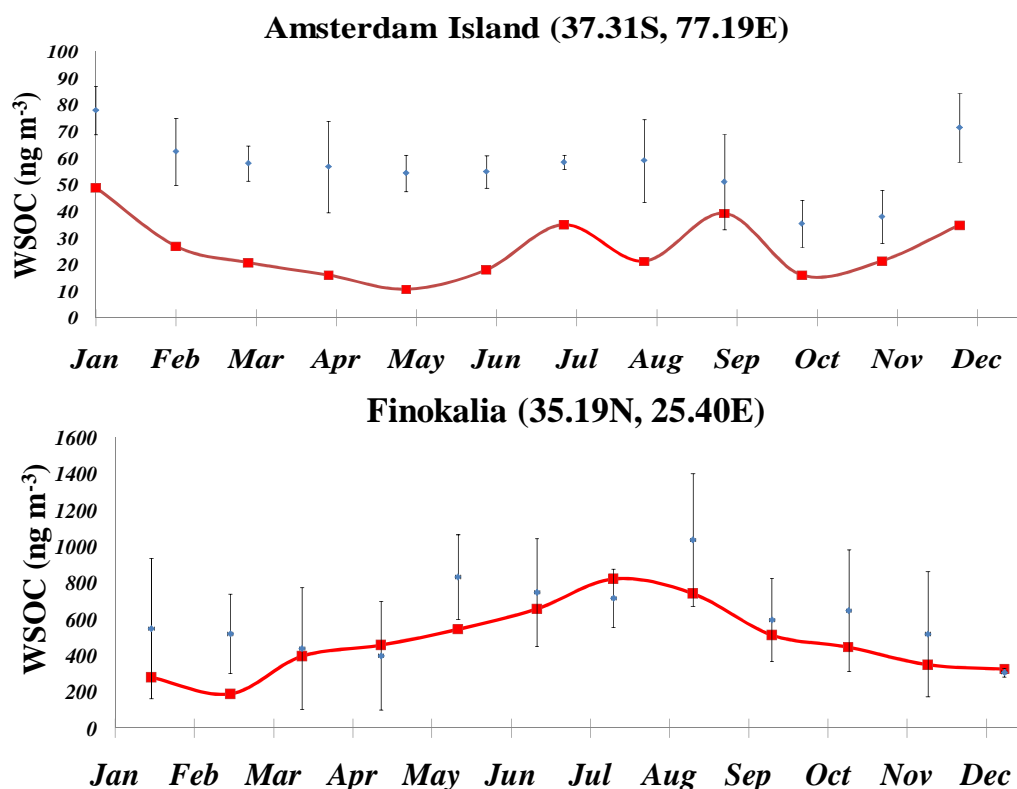
Στην εικόνα 3.23 παρουσιάζεται η σύγκριση των αποτελεσμάτων του μοντέλου με τις μετρήσεις MS^- . Το μοντέλο προσομοιώνει τις μετρήσεις και την εποχιακή διακύμανση σε αυτούς τους σταθμούς. Οι συγκεντρώσεις MS^- παρουσιάζει έντονη εποχιακότητα με τις μέγιστες συγκεντρώσεις να μετρούνται κατά τους καλοκαιρινούς μήνες. Στο Νησί

Άμστερνταμ και στο Cape Grim όπου βρίσκονται στο Νότιο Ημισφαίριο, οι μέγιστες συγκεντρώσεις παρατηρούνται το Δεκέμβριο (~12 ngC m⁻³). Στη Φινοκαλία, οι μέγιστες συγκεντρώσεις παρατηρούνται το Μάιο ((~14 ngC m⁻³) όταν η οξείδωση των πρόδρομων ενώσεων του MS (DMSO, MSA, DMS) από τις ρίζες OH στην υγρή φάση είναι αυξημένη και η υγρή εναπόθεση ελαχιστοποιείται.



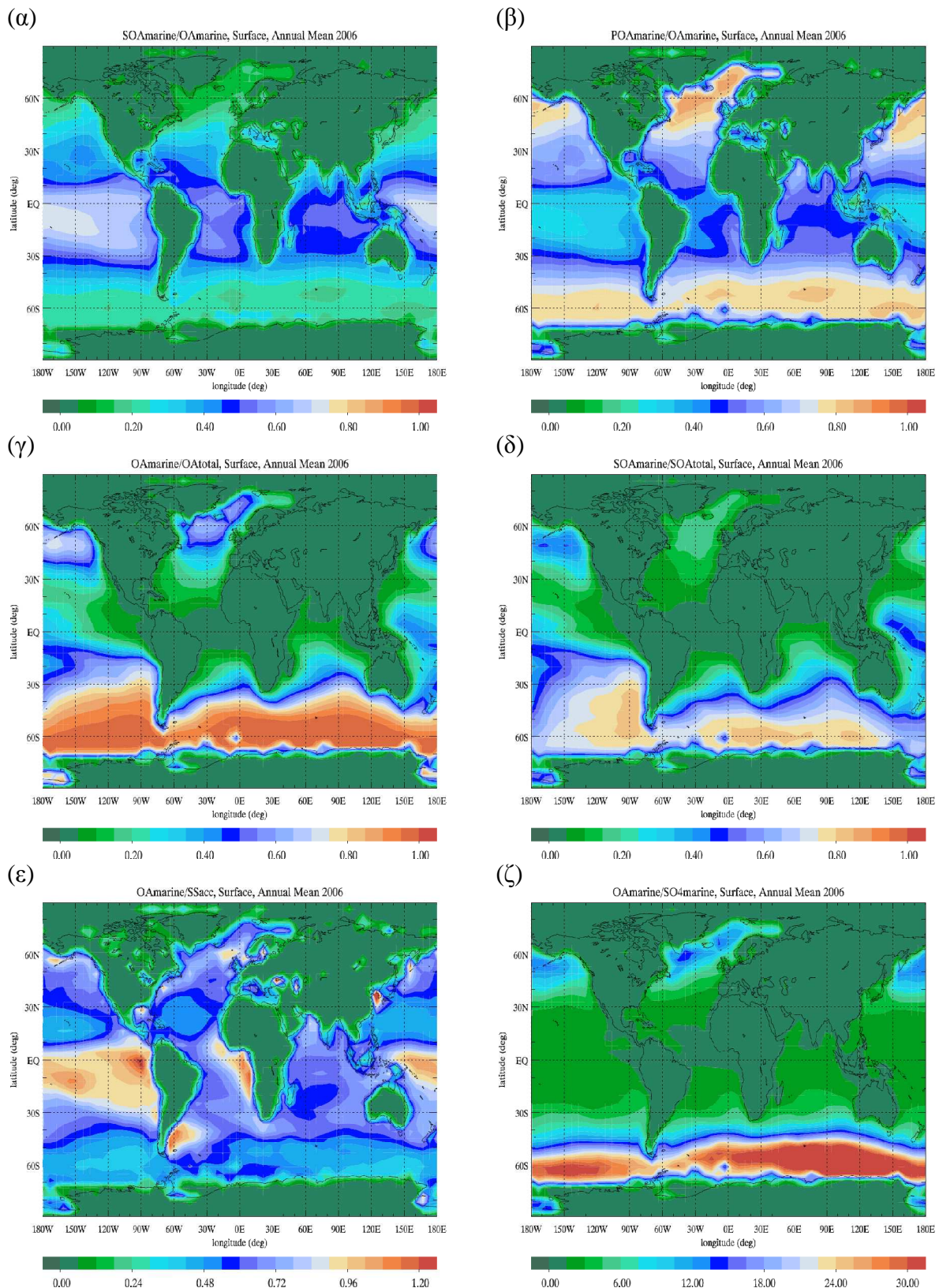
Εικόνα 3.23: Σύγκριση μετρήσεων MS⁻ (ng m⁻³) (μπλε ρόμβοι) με τα αποτελέσματα του μοντέλου (κόκκινα τετράγωνα). Οι μετρήσεις για το Νησί Άμστερνταμ και τη Φινοκαλία αναφέρονται στο έτος 2005 ενώ, για το Cape Grim στο έτος 1988.

Στην εικόνα 3.24 παρουσιάζεται η σύγκριση των αποτελεσμάτων του μοντέλου με τις μετρήσεις του υδατοδιαλυτού OC (WSOC). Η συνεισφορά των SOA θαλάσσιας προέλευσης (από ισοπρένιο, μονοτερπένια και MS⁻) συμμετέχουν στις συγκεντρώσεις του WSOC.



Εικόνα 3.24: Σύγκριση μετρήσεων WSOC (ng m^{-3}) (μπλε ρόμβοι) με τα αποτελέσματα του μοντέλου (κόκκινα τετράγωνα). Οι μετρήσεις για το Νησί Άμστερνταμ και τη Φινοκαλία αναφέρονται στο έτος 2005.

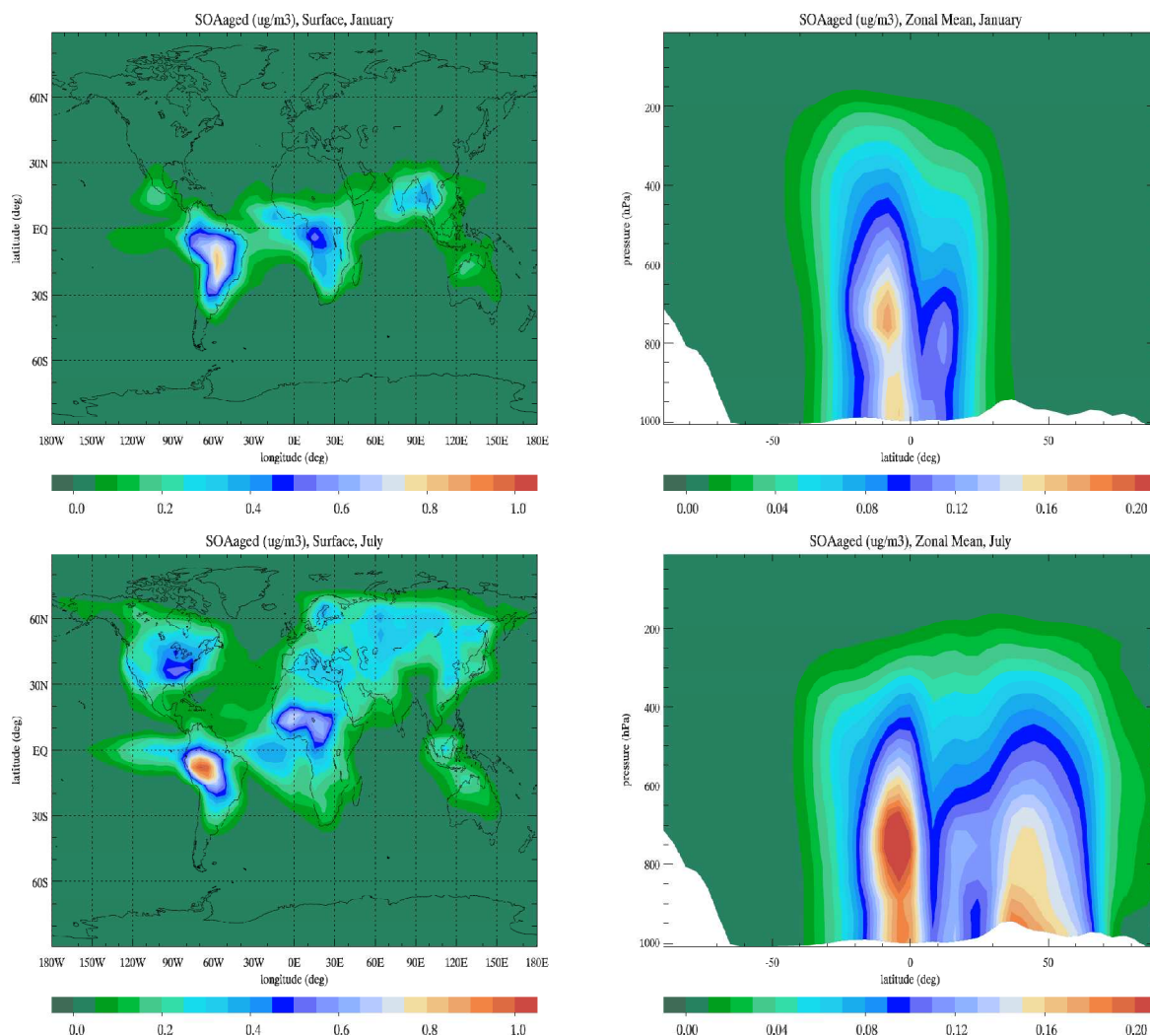
Η σχετική σημασία μεταξύ πρωτογενών και δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων στο θαλάσσιο περιβάλλον σε ετήσια βάση, παρουσιάζεται στην εικόνα 3.25. Σύμφωνα με τους υπολογισμούς του μοντέλου, τα SOA διαδραματίζουν πρωταγωνιστικό ρόλο στις τροπικές περιοχές, ενώ τα POA στις υποτροπικές περιοχές. Σύμφωνα με την εικόνα 3.25γ, λόγος των θαλάσσιων OA προς τα συνολικά OA (θαλάσσιας και χερσαίας προέλευσης) όπως υπολογίζεται από το μοντέλο, δείχνει ότι στις υποτροπικές ωκεάνιες περιοχές ($30^\circ - 60^\circ$) μεγάλο μέρος των επιφανειακών συγκεντρώσεων των OA οφείλεται σε οργανικά αερολύματα θαλάσσιας προέλευσης κυρίως στο Βόρειο Ατλαντικό, στο Βόρειο Ειρηνικό και στο Νότιο Ωκεανό. Σε περιοχές όπου η μεταφορά οργανικών αερολυμάτων χερσαίας προέλευσης είναι σημαντική, όπως η μεταφορά των ρύπων από την Κίνα στον τροπικό Ατλαντικό, η θαλάσσια συμμετοχή στα OA στην περιοχή συσσώρευσης είναι μικρότερη του 40%, ενώ στο Νότιο Ωκεανό μπορεί να φτάσει και το 90%.



Εικόνα 3.25: Υπολογιζόμενοι λόγος (α) θαλάσσια SOA προς θαλάσσια OA, (β) θαλάσσια POA προς θαλάσσια OA, (γ) θαλάσσια OA προς συνολικά OA, (δ) θαλάσσια SOA προς συνολικά SOA, (ε) θαλάσσια OA προς θαλάσσιο άλας (ζ) θαλάσσια OA προς θαλάσσιο SO_4^-

3.4 Συγκεντρώσεις των SOA λόγω δευτερογενούς οξείδωσης

Οι συγκεντρώσεις των προϊόντων της δευτερογενούς οξείδωσης των SOA που υπολογίζει το μοντέλο για τον μήνα Ιανουάριο και Ιούλιο παρουσιάζονται στην εικόνα 3.26.



Εικόνα 3.26: Επιφανειακή συγκέντρωση των SOA λόγω της δευτερογενούς οξείδωσης τους (αριστερά) και μέση συγκέντρωση ως προς το γεωγραφικό μήκος (δεξιά) σε $\mu\text{g m}^{-3}$ που υπολογίζει το TM4 για τους μήνες Ιανουάριο (επάνω) και Ιούλιο (κάτω)

Σύμφωνα με τους υπολογισμούς του μοντέλου, οι συγκεντρώσεις των SOA λόγω δευτερογενούς οξείδωσης παρουσιάζουν την ίδια εποχιακή διακύμανση με αυτή των πρόδρομων ημιπτητικών ενώσεων και των ριζών OH που αποτελούν το κύριο οξειδωτικό της παραπάνω διαδικασίας. Η παραγωγή οργανικής μάζας λόγω δευτερογενούς οξείδωσης των SOA που υπολογίζει το TM4 ανέρχεται στα 11.6 Tg yr^{-1} με μέση ετήσια συγκέντρωση στην ατμόσφαιρα να υπολογίζεται στα 0.5 Tg . Έτσι λοιπόν, τον Ιανουάριο παρατηρούμε σημαντικές συγκεντρώσεις δευτερογενών SOA κυρίως στα τροπικά δάση της Νοτίου Αμερικής και Αφρικής που οφείλονται στη χημική παραγωγή των SOA λόγω της οξείδωσης

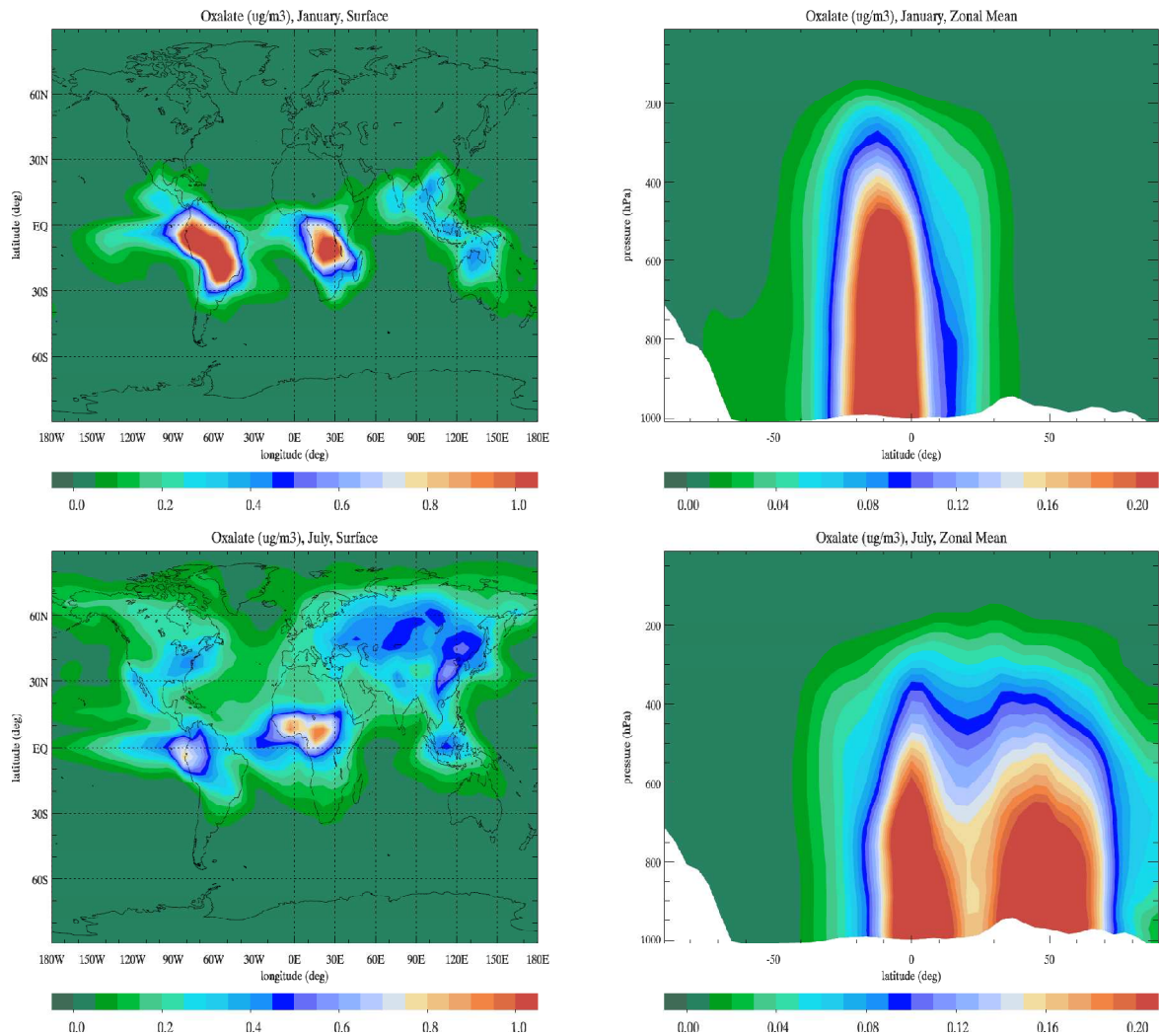
των πρόδρομων βιογενών VOC (ισοπρένιο και μονοτερπένια) από τα οξειδωτικά της ατμόσφαιρας. Κατά το μήνα Ιούλιο παρατηρούνται σημαντικές συγκεντρώσεις και στο βόρειο ημισφαίριο οι οποίες οφείλονται εκτός των βιογενών ημιπτητικών ενώσεων που παράγονται κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού και στις ανθρωπογενείς ημιπτητικές ενώσεις οι οποίες λόγω των αυξημένων OH παράγουν σημαντικές ποσότητες αερολυμάτων.

Όσον αφορά την κατανομή των προϊόντων δευτερογενούς οξείδωσης των SOA συναρτήσει του ύψους, παρατηρούμε ότι το μοντέλο υπολογίζει σημαντικές ποσότητες στην ανώτερη τροπόσφαιρα. Αυτό συμβαίνει διότι τα δευτερογενή προϊόντα έχουν υψηλότερο συντελεστή κατανομής δίνοντας μεγαλύτερη παραγωγή σωματιδίων μειούμενης της θερμοκρασίας κατά το ύψος. Επιπρόσθετα, παρατηρείται ότι οι μέγιστες συγκεντρώσεις εντοπίζονται στους τροπικούς λόγω των βιογενών SOA, ενώ τον μήνα Ιούλιο, παρατηρείται ένα δεύτερο μέγιστο στο βόρειο ημισφαίριο λόγω των ανθρωπογενών SOA.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον, παρουσιάζουν οι συγκεντρώσεις των SOA δευτερογενούς οξείδωσης πάνω από ωκεανούς στους τροπικούς. Αυτό συμβαίνει διότι τα ημιπτητικά προϊόντα των SOA βιογενούς προέλευσης μεταφέρονται σε αυτά τα γεωγραφικά πλάτη. Λόγω του μεγάλου συντελεστή κατανομής των δευτερογενών SOA παρατηρούνται υπολογίσιμες ποσότητες ($\sim 0.2-0.4 \mu\text{g m}^{-3}$) στον τροπικό Ειρηνικό και στον τροπικό Ατλαντικό Ωκεανό.

3.5 Ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις των οξαλικών

Τα οξαλικά αποτελούν το τελικό προϊόν οξείδωσης αλδεϋδών στα σύννεφα. Η ποσότητα του, όπως προαναφέρθηκε, προστίθεται στη σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας. Οι πρόδρομες ενώσεις των οξαλικών, η γλυοξάλη, γλυκολαλδεϋδη και μεθυλογλυοξάλη παράγονται από βιογενείς και ανθρωπογενείς υδρογονάνθρακες. Τα οξαλικά παράγονται αποκλειστικά στο μοντέλο από την οξείδωση με ρίζες OH του γλυοξυλικού οξέος στην υγρή φάση, ακολουθώντας το χημικό σχήμα που πρότειναν οι Lim et al. (2005). Τα αποτελέσματα του μοντέλου για τις συγκεντρώσεις οξαλικών στην ατμόσφαιρα για τους μήνες Ιανουάριο και Ιούλιο στο χαμηλότερο επίπεδο του μοντέλου (επιφάνεια) φαίνονται στην εικόνα 3.27.



Εικόνα 3.27: Επιφανειακή συγκέντρωση οξαλικών (αριστερά) και μέση συγκέντρωση ως προς το γεωγραφικό μήκος (δεξιά) σε $\mu\text{g m}^{-3}$, που υπολογίζει το TM4 για τους μήνες Ιανουάριο (επάνω) και Ιούλιο (κάτω)

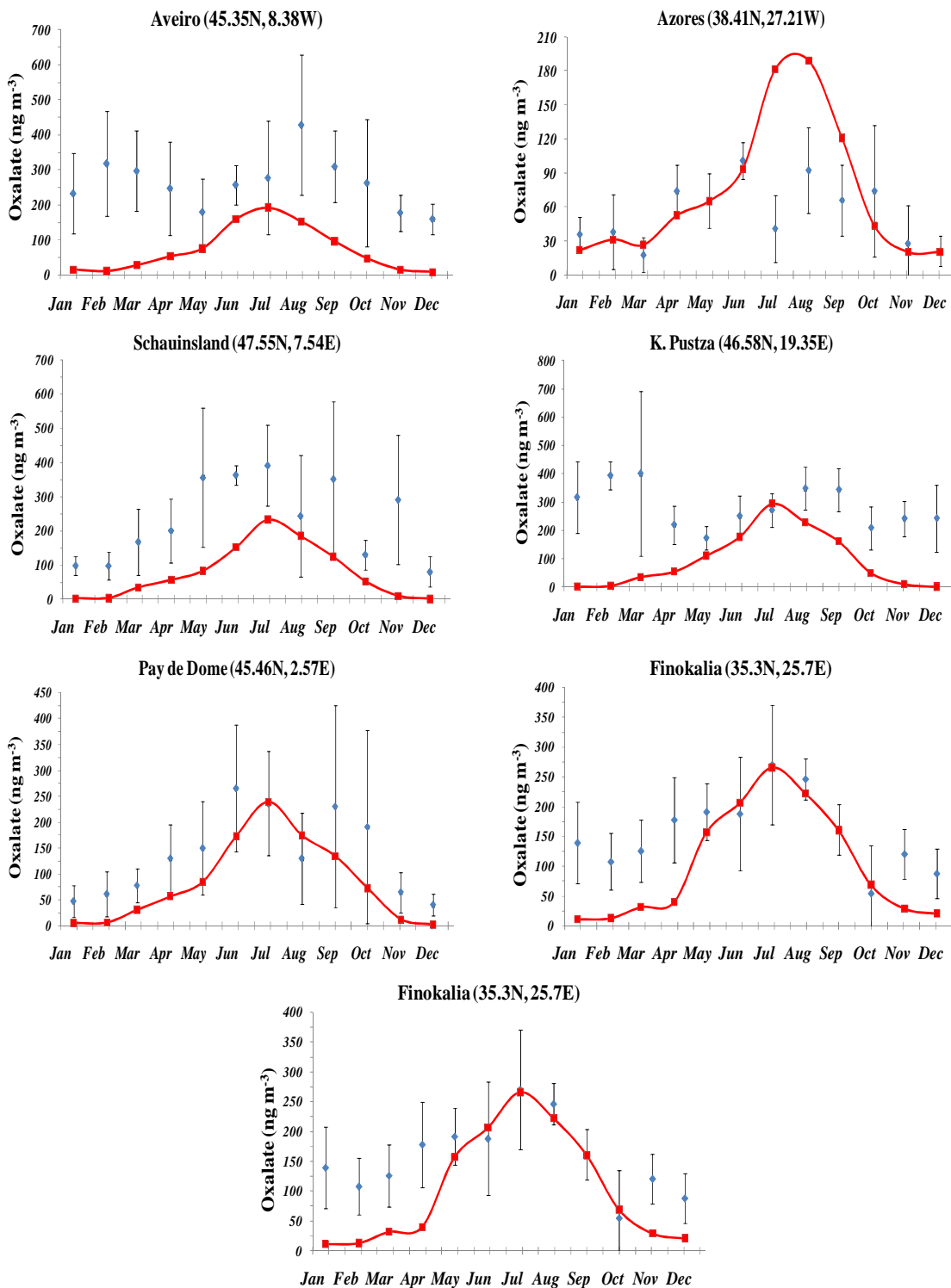
Οι συγκεντρώσεις των οξαλικών υπολογίζονται από το TM4 να μεγιστοποιούνται στις περιοχές όπου μεγιστοποιούνται και οι πρόδρομες ενώσεις του (γλυοξάλη, γλυκολαλδεύδη και μεθυλογλυοξάλη). Όπως έχει προαναφερθεί, τα μέγιστα των συγκεντρώσεων των πρόδρομων ενώσεων των οξαλικών, π.χ. γλυοξάλη, σχετίζονται με οξείδωση VOC από βιογενείς εκπομπές κυρίως αυτές του ισοπρενίου και εκτείνονται στην μέση και υψηλή τροπόσφαιρα ακλουθώντας το ανοδικό τμήμα του τροπικού κύκλου του Haddley. Συνεπώς, όπως αναμένεται και οι μέγιστες συγκεντρώσεις των οξαλικών παρουσιάζονται στους τροπικούς, πάνω από την τροπική Αφρική και τον Αμαζόνιο τον Ιανουάριο. Η μέση ετήσια συγκέντρωση των οξαλικών που υπολογίζει το TM4 ανέρχεται στα 0.5 Tg. Η κατανομή των συγκεντρώσεων φαίνεται να αλλάζει σημαντικά τον Ιούλιο, όπου υπολογίζονται σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις και στο βόρειο ημισφαίριο. Κατά τους καλοκαιρινούς μήνες, λόγω αύξησης της φωτοχημείας και βιογενών εκπομπών VOC, παρατηρείται αύξηση των

συγκεντρώσεων των πρόδρομων ενώσεων των οξαλικών, π.χ. CHOCHO (εικόνα 3.12). Τα οξαλικά παρουσιάζουν επίσης, ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις στη μέση τροπόσφαιρα, αν και περίπου πέντε φορές χαμηλότερες από αυτές της επιφάνειας.

Η διαφορά κατά το γεωγραφικό μήκος των μεγίστων μεταξύ Ιανουαρίου και Ιουλίου είναι εμφανής. Οι μέγιστες τιμές κατά τον μήνα Ιανουάριο, εντοπίζονται στους τροπικούς, ενώ κατά το μήνα Ιούλιο παρατηρείται ένα δεύτερο μέγιστο στο βόρειο ημισφαίριο λόγω της έντονης φωτοχημείας των ανθρωπογενών υδρογονανθράκων και της ανθίζουσας βλάστησης με σημαντικές εκπομπές βιογενών VOC.

3.5.1 Σύγκριση οξαλικών με μετρήσεις πεδίου

Για την εξακρίβωση της αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων του μοντέλου στις προσομοιώσεις των οξαλικών, πραγματοποιήθηκαν συγκρίσεις με μετρήσεις πεδίου σε διάφορες περιοχές. Οι μετρήσεις οξαλικών στη βιβλιογραφία δεν είναι πολλές, ιδιαίτερα σε μορφή χρονοσειρών, ώστε να μπορεί να εξακριβωθεί και η εποχιακή διακύμανση που υπολογίζει το μοντέλο. Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται σταθμοί από το ευρωπαϊκό δίκτυο CARBOSOL που περιλαμβάνει μετρήσεις από έξι διαφορετικούς σταθμούς οι οποίοι καλύπτουν μια περιοχή 4000 km στην Ευρώπη και εκτείνονται από τις Αζόρες (Πορτογαλία) στον Βόρειο Κεντρικό Ατλαντικό Ωκεανό ως το K-Pustza (Ουγγαρία) στην κεντρική Ευρώπη (Pio et al., 2007), το σταθμό του ΕΠΕΧΗΔΙ στη Φινοκαλιά στην Ανατολική Μεσόγειο (Mihalopoulos, 2009, προσωπική επικοινωνία), και το νησί Άμστερνταμ στο Νότιο Ινδικό ωκεανό (Sciare, 2009, προσωπική επικοινωνία). Αναλυτικότερα, το δίκτυο CARBOSOL περιλαμβάνει σταθμούς στις Αζόρες (38°41' N, 27°21' W), στο Aveiro (40°35' N, 8°38' W), στο Pay de Dome (45°46' N, 2°57' E), στο Schauinsland (47°55' N, 7°54' E), στο Sonnblick (47°03' N, 27°57' E) και στο K-Pusztza (45°58' N, 19°35' W). Το μοντέλο φαίνεται να αναπαράγει ικανοποιητικά την τάξη μεγέθους των μετρούμενων συγκεντρώσεων των οξαλικών στην ατμόσφαιρα στους περισσότερους σταθμούς (εικόνα 3.25). Γενικότερα το μοντέλο τείνει να υποεκτιμά τις συγκεντρώσεις των οξαλικών στο Βόρειο Ημισφαίριο κυρίως κατά τους χειμερινούς μήνες ενώ αντίθετα να υπερεκτιμά τις μετρήσεις στο Νότιο Ημισφαίριο.



Εικόνα 3.28: Σύγκριση μετρήσεων οξαλικών (μπλε ρόμβοι) με τα αποτελέσματα του μοντέλου (κόκκινα τετράγωνα) σε ng m^{-3} . Οι μετρήσεις του δικτύου Carbosol αναφέρονται στο έτος 2003 και των σταθμών της Φινοκαλίας και του Άμστερνταμ στο έτος 2005. Τα αποτελέσματα του μοντέλου αναφέρονται στα αντίστοιχα έτη.

Το μοντέλο υποεκτιμά σημαντικά τις συγκεντρώσεις των οξαλικών στην περιοχή του Aveiro, που βρίσκεται στην ανατολική ακτή της Πορτογαλίας. Σύμφωνα με τις μετρήσεις, η εποχιακή διακύμανση των συγκεντρώσεων των οξαλικών παρουσιάζει δύο μέγιστα, ένα το

Φεβρουάριο $\sim 320 \text{ ng m}^{-3}$ και ένα τον Αύγουστο στα 450 ng m^{-3} , ενώ η ελάχιστη συγκέντρωση που μετρήθηκε στην περιοχή είναι στα 160 ng m^{-3} το μήνα Δεκέμβριο. Το μοντέλο δεν υπολογίζει την εποχιακή διακύμανση που καταγράφεται στις μετρήσεις, αποτυγχάνει να υπολογίσει τις συγκεντρώσεις των περίπου 200 ng m^{-3} που παρατηρήθηκαν τον χειμώνα ενώ πιθανόν λόγω αυξημένης απομάκρυνσης των πρόδρομων ενώσεων αλλά και των οξαλικών λόγω βροχόπτωσης. Αντίθετα υπολογίζει γύρω στα 200 ng m^{-3} τον μήνα Ιούλιο. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης αντικατοπτρίζουν την αύξηση των βιογενών εκπομπών που παρατηρείται κατά τους καλοκαιρινούς μήνες καθώς και των ριζών υδροξυλίου που αυξάνονται λόγω της πλουσιότερης ηλιοφάνειας. Η παρατηρούμενη διαφορά στις καλοκαιρινές συγκεντρώσεις των οξαλικών μεταξύ μετρήσεων και αποτελεσμάτων του μοντέλου, είναι δυνατόν να οφείλεται σε υποεκτίμηση των εκπομπών πρόδρομων υδρογονανθράκων τόσο χερσαίας όσο και θαλάσσιας προέλευσης, αφού λόγω γεωγραφικής θέσης η συγκεκριμένη περιοχή επηρεάζεται έντονα από δάση ευκαλύπτων καθώς και από θαλάσσιες εκπομπές.

Οι Αζόρες, που βρίσκονται στο μέσο του Βόρειου Ατλαντικού ωκεανού και θεωρούνται αντιπροσωπευτική περιοχή της θαλάσσιας ατμόσφαιρας. Παρόλα αυτά, η εν λόγω περιοχή επηρεάζεται έντονα από τη μεταφορά αερίων μαζών από την Βόρεια Αμερική, την Ευρώπη και την Αφρική. Στο συγκεκριμένο σταθμό, το μοντέλο φαίνεται να υποεκτιμά τις συγκεντρώσεις οξαλικών, ενώ κατά τους καλοκαιρινούς μήνες, εκτός του Ιουλίου, φαίνεται να αναπαράγει ικανοποιητικά τις μετρήσεις. Η υψηλότερη συγκέντρωση καταγράφεται κατά τους καλοκαιρινούς μήνες $\sim 100 \text{ ng m}^{-3}$ που πιθανώς οφείλεται τόσο στην αυξημένη φωτοχημεία όσο και στον εμπλουτισμό της χημείας με υδρογονάνθρακες από μεταφορά και από αυξημένες βιογενείς εκπομπές, ενώ κατά τους χειμερινούς μήνες οι συγκεντρώσεις κυμαίνονται στα 30 ng m^{-3} . Το μοντέλο εκτός των απόλυτων συγκεντρώσεων, φαίνεται να αναπαράγει και την εποχιακή διακύμανση των οξαλικών με εξαίρεση την περίπτωση του μήνα Ιουνίου όπου οι μετρήσεις παρουσιάζουν ένα καλοκαιρινό ελάχιστο, που δεν αναπαράγει το μοντέλο.

Η περιοχή Schauinsland βρίσκεται στην οροσειρά Black Forest σε ύψος 1205 m (asl) , στη νοτιοδυτική Γερμανία. Ο σταθμός επηρεάζεται από βιογενείς εκπομπές από τα δάση της γύρω περιοχής, ενώ κατά τους καλοκαιρινούς μήνες επηρεάζεται και από τη μεταφορά αερίων μαζών από την κοντινή πόλη Freiburg. Στην συγκεκριμένη περιοχή το μοντέλο αναπαράγει ικανοποιητικά την εποχιακότητα, ενώ υποεκτιμά ελαφρώς τις συγκεντρώσεις των οξαλικών. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σημειώνονται το καλοκαίρι $\sim 400 \text{ ng m}^{-3}$ λόγω

εντονότερης φωτοχημείας των πρόδρομων βιογενών και ανθρωπογενών υδρογονανθράκων, ενώ κατά τους χειμερινούς μήνες οι συγκεντρώσεις ανέρχονται στα 100 ng m^{-3} , αρκετά υψηλότερα από τους υπολογισμούς του μοντέλου.

Το K-Pusztza βρίσκεται στην Ουγγαρία 60km νοτιοανατολικά της Βουδαπέστης και επηρεάζεται έντονα και από βιογενείς εκπομπές. Το μοντέλο υποεκτιμά σημαντικά τις μετρήσεις κατά τους χειμερινούς μήνες, οι οποίες ανέρχονται στα 300 ng m^{-3} . Κατά τους καλοκαιρινούς μήνες το μοντέλο αναπαράγει τις συγκεντρώσεις των οξαλικών, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι πιθανόν το μοντέλο να παραβλέπει κάποιες πηγές οξαλικών που είναι σημαντικές κατά τους χειμερινούς μήνες όπως υδρογονάνθρακες ανθρωπογενούς προέλευσης ή καύση βιομάζας.

Στην περίπτωση του σταθμού στο Puy de Dome, που βρίσκεται στην κεντρική Γαλλία σε ύψος 1450 m (asl) το μοντέλο αναπαράγει ικανοποιητικά τόσο τις μετρήσεις όσο και την εποχιακή διακύμανση των συγκεντρώσεων των οξαλικών. Κατά τους καλοκαιρινούς μήνες παρουσιάζεται το μέγιστο των συγκεντρώσεων των οξαλικών στα 265 ng m^{-3} , ενώ το χειμώνα οι συγκεντρώσεις δεν ξεπερνούν τα 40 ng m^{-3} . Η παρακάτω συσχέτιση μπορεί να εξηγηθεί γιατί ο συγκεκριμένος σταθμός επηρεάζεται έντονα από βιογενείς εκπομπές ενώ κατά τους χειμερινούς μήνες ο σταθμός βρίσκεται υπό συνθήκες ελεύθερης τροπόσφαιρας (Sellegri et al., 2003).

Η περιοχή της Φινοκαλιάς βρίσκεται στην βόρεια ακτή της Κρήτης, 70 km ανατολικά του Ηρακλείου σε ύψος 250 m (asl) και θεωρείται ως αντιπροσωπευτική περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου για ατμοσφαιρικές μετρήσεις (Mihalopoulos et al., 1997, Gerasopoulos et al., 2005). Το μοντέλο υποεκτιμά τις μετρήσεις κατά τους χειμερινούς μήνες, ενώ υπερεκτιμά τις συγκεντρώσεις των οξαλικών τον μήνα Ιούλιο. Το μέγιστο των συγκεντρώσεων παρατηρείται το καλοκαίρι γύρω στα 300 ng m^{-3} πολύ κοντά στα αποτελέσματα του μοντέλου. Κατά τη χειμερινή περίοδο, το μοντέλο υπολογίζει μικρότερες συγκεντρώσεις, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το μοντέλο είτε υπερεκτιμά την υγρή εναπόθεση των πρόδρομων ενώσεων ή και των ίδιων των οξαλικών, είτε δεν λαμβάνει υπόψη του εκπομπές που θα οδηγούσαν σε αύξηση των συγκεντρώσεων. Τέτοιου είδους εκπομπές, μπορεί να είναι θαλάσσιας προέλευσης, τις οποίες αδυνατούμε να παραμετροποιήσουμε με το σωστό τρόπο στα μοντέλα.

Σε αντίθεση με το βόρειο ημισφαίριο, στο νότιο ημισφαίριο το μοντέλο φαίνεται να υπερεκτιμά τις συγκεντρώσεις οξαλικών στην ατμόσφαιρα κατά τους καλοκαιρινούς μήνες.

Το νησί Άμστερνταμ βρίσκεται στο Νότιο Ινδικό Ωκεανό 3400 km από τη Μαδαγασκάρη και 5000 km από τη Νότια Αφρική. Η περιοχή είναι χαρακτηριστική για το καθαρό θαλάσσιο περιβάλλον της, αφού δεν δέχεται επιδράσεις από ανθρωπογενείς πηγές. Το μοντέλο υπολογίζει υψηλότερες συγκεντρώσεις οξαλικών κατά τους καλοκαιρινούς μήνες (Νοέμβριο ως Μάρτιο) που ανέρχονται στα 9 ng m^{-3} . Κατά τους χειμερινούς μήνες οι υπολογιζόμενες συγκεντρώσεις βρίσκονται πολύ κοντά στις πειραματικές τιμές, περίπου στα 6 ng m^{-3} . Οι παρατηρούμενες διαφορές πιθανόν να οφείλονται στην ελλιπή περιγραφή των εκπομπών ισοπρενίου, μονοτερπενίων, αιθενίου και ακετυλενίου από τους ωκεανούς, που αποτελούν πηγές οξαλικών σε θαλάσσιες περιοχές όπως το νησί Άμστερνταμ.

3.5.2 Ισοζύγιο Οξαλικών στην ατμόσφαιρα

Η χημική παραγωγή των οξαλικών υπολογίζεται στο μοντέλο στα 33 Tg yr^{-1} σε παγκόσμια κλίμακα. Η γλυκολαλδεϋδη, η κύρια πρόδρομη ένωση της γλυοξάλης, συνεισφέρει περίπου 40% στις συγκεντρώσεις των οξαλικών, παράγοντας 13 Tg yr^{-1} . Η μεθυλογλυοξάλη συνεισφέρει περίπου 49% στις συνολικές συγκεντρώσεις των οξαλικών με ετήσια παραγωγή 15 Tg yr^{-1} . Τέλος, η CHOCHO , αν και με ατμοσφαιρική συγκέντρωση αρκετά μικρότερη σε σύγκριση με τη γλυκολαλδεϋδη και τη μεθυλογλυοξάλη, παράγει σχεδόν 4 Tg yr^{-1} των οξαλικών σε παγκόσμια κλίμακα, συνεισφέροντας 12% στην μέση ετήσια παραγωγή τους.

Τα οξαλικά απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα μέσω ξηρής και υγρής εναπόθεσης, λόγω της μεγάλης υδατοδιαλυτότητας του, με τη σταθερά του Henry να ισούται με $H = 3.26 * 10^6 \text{ M atm}^{-1}$ (Sander, 1999). Ως εκ τούτου, απομακρύνεται από την ατμόσφαιρα περίπου 93.5% (30 Tg yr^{-1}), λόγω της υγρής εναπόθεσης, και το υπόλοιπο 6% (2 Tg yr^{-1}), μέσω ξηρής απομάκρυνσης. Το οξαλικό οξύ απομακρύνεται από την ατμόσφαιρα και λόγω οξειδωσης του στα σύννεφα προς παραγωγή CO_2 . Παρόλα αυτά όμως λόγω της μικρής ταχύτητας οξειδωσης, η αντίδραση αυτή απομακρύνει μόνο το 0.5 % του συνολικού οξαλικού οξέος από την ατμόσφαιρα. Ο συνολικός χρόνος ζωής των οξαλικών υπολογίζεται από το TM4 σε ~5 ημέρες.

Το ισοπρένιο είναι ο σημαντικότερος βιογενής υδρογονάνθρακας στην ατμόσφαιρα με εκπομπές $\sim 500 \text{ Tg yr}^{-1}$, και είναι η κύρια πρόδρομη ένωση των αλδεϋδών που παράγουν οξαλικά κατά την οξειδωση τους στα σύννεφα. Τα τερπένια με εκπομπές $\sim 140 \text{ Tg yr}^{-1}$, σύμφωνα με το χημικό σχήμα του μοντέλου συνεισφέρουν σε μικρότερο βαθμό στις

συγκεντρώσεις των πρόδρομων ενώσεων των οξαλικών. Σύμφωνα με τους υπολογισμούς του TM4, οι βιογενείς εκπομπές συνεισφέρουν παγκοσμίως περίπου 90% στις παγκόσμιες συγκεντρώσεις των οξαλικών στην ατμόσφαιρα, με το ισοπρένιο να παράγει 27 Tg yr^{-1} και τα τερπένια 3 Tg yr^{-1} οξαλικών στην ατμόσφαιρα.

Οι ανθρωπογενείς εκπομπές αν και συνεισφέρουν σε μικρότερα ποσοστά στην παγκόσμια παραγωγή οξαλικών, σε αστικοποιημένες περιοχές διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη χημεία της ατμόσφαιρας. Το TM4 υπολογίζει ότι η γλυοξάλη παράγεται κατά 17% από το ακετυλένιο, του οποίου οι εκπομπές μεγιστοποιούνται πάνω από πόλεις (Myriokefalitakis et al., 2008). Οι ανθρωπογενείς υδρογονάνθρακες λοιπόν, σε παγκόσμια κλίμακα, παράγουν 2 Tg yr^{-1} οξαλικών, συνεισφέροντας περίπου στο 7% της μέσης ετήσιας συγκέντρωσής τους.

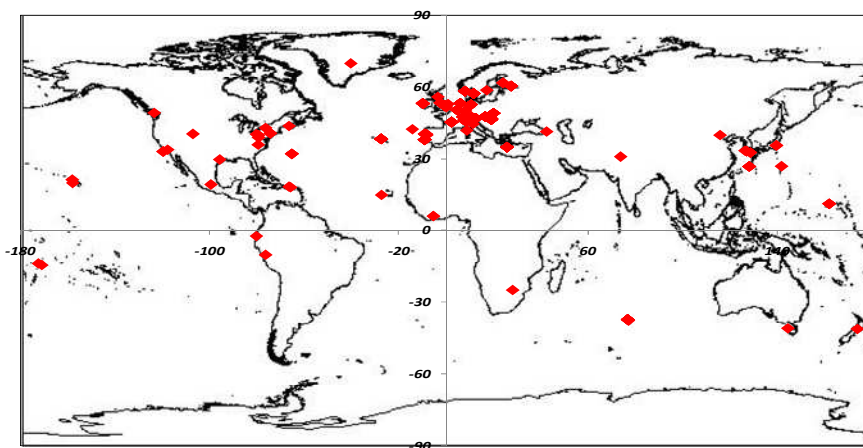
3.6 Συγκρίσεις των οργανικών αερολυμάτων με μετρήσεις πεδίου

Για να εκτιμηθεί η σημασία των αλλαγών που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία στις συγκεντρώσεις των OA πραγματοποιήθηκε σύγκριση των προσομοιώσεων με διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα. Οι μετρήσεις των συγκεντρώσεων OA προέρχονται από διάφορες περιοχές ανά τον κόσμο ώστε να μπορεί να αξιοποιηθεί το μοντέλο σε διαφορετικές συνθήκες. Παρόλα αυτά η σύγκριση των αποτελεσμάτων του μοντέλου δεν μπορεί να γίνει με όλες τις διαθέσιμες μετρήσεις αφού τα κουτιά του μοντέλου αντιστοιχούν σε μέσες συγκεντρώσεις αρκετά μεγάλων περιοχών. Συνεπώς, δεν είναι δυνατόν να συμπεριληφθούν μετρήσεις οι οποίες έχουν έντονη τοπική επίδραση, όπως για παράδειγμα το κέντρο μιας πόλης.

Τα τελευταία χρόνια έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές μελέτες με στόχο την προσομοίωση της οργανικής σωματιδιακής φάσης στην ατμόσφαιρα. Τα διάφορα παγκόσμια μοντέλα χημείας και μεταφοράς που έχουν χρησιμοποιηθεί, αν και λαμβάνουν υπόψη τους διαφορετικές προσεγγίσεις στην προσομοίωση των συγκεντρώσεων των OA, καθώς και διαφορετικές εκπομπές POA, παρουσιάζουν συγκρίσιμα αποτελέσματα (Tsigaridis and Kanakidou, 2003). Γενικότερα, τα μοντέλα φαίνεται να υποεκτιμούν κατά μέσο όρο τις μετρήσεις OA, ενώ η υποεκτίμηση παρουσιάζεται εντονότερη σε απομακρυσμένες κυρίως θαλάσσιες περιοχές. Η παρατήρηση αυτή, πιθανόν να οφείλεται στο ότι τα μοντέλα δεν συμπεριλαμβάνουν θαλάσσια πηγή πρωτογενών οργανικών αερολυμάτων καθώς και βιογενών ενώσεων οι οποίες θα μπορούν να παράγουν SOA. Για το λόγο αυτό, σε αυτό το

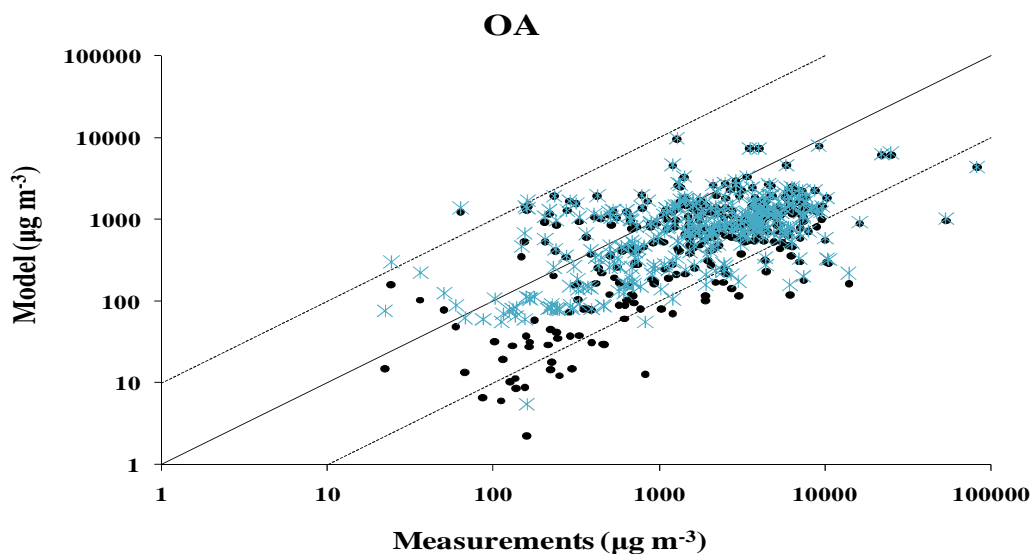
κεφάλαιο θα παρουσιαστεί η σύγκριση των αποτελεσμάτων του μοντέλου αναπαράγοντας τα δευτερογενή σωματίδια από χερσαίες πηγές όπως και τα περισσότερα μοντέλα στην βιβλιογραφία, καθώς και τα αποτελέσματα της προσομοίωσης που συμπεριλαμβάνει τόσο την παραγωγή SOA λόγω ετερογενών διαδικασιών στα σύννεφα όσο και την επίδραση των εκπομπών πρωτογενών θαλάσσιων οργανικών αερολυμάτων και βιογενών υδρογονανθράκων.

Τα πειραματικά δεδομένα προέρχονται από αυτά που χρησιμοποιήθηκαν στην μελέτη των Tsigaridis and Kanakidou (2003), από το δίκτυο CABOSOL και το δίκτυο EMEP, τη Φινοκαλία από το ΕΠΕΧΗΔΙ (Koulouri et al., 2009, Mihalopoulos, 2009, προσωπική επικοινωνία) και το νησί Αμστερνταμ (Sciare et al., 2009 (in press), Sciare, 2009, προσωπική επικοινωνία). Η γεωγραφική κατανομή των μετρήσεων παρουσιάζεται στην εικόνα 3.29:

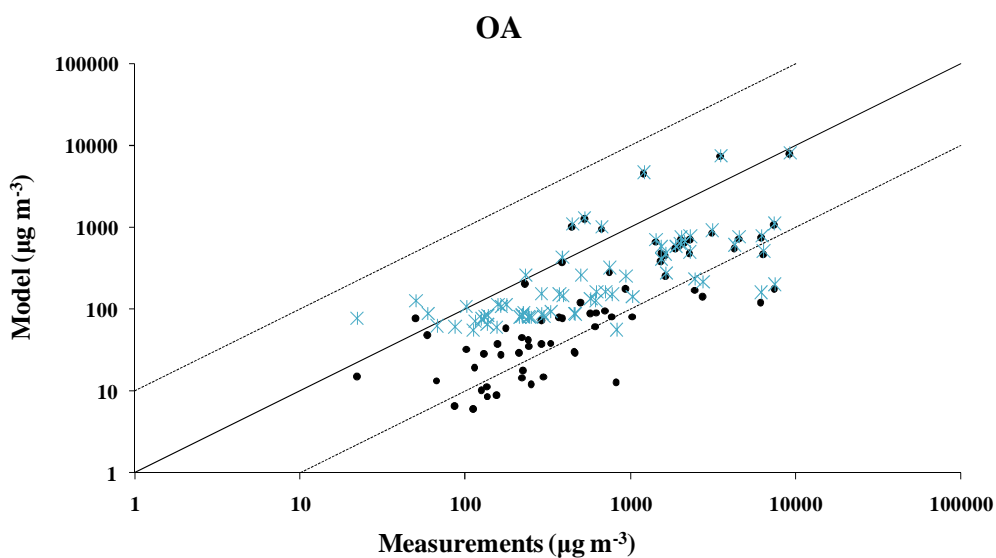


Εικόνα 3.29: Γεωγραφική κατανομή των μετρήσεων ΟΑ που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία

Στην εικόνα 3.30 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του μοντέλου σε σύγκριση με τις διαθέσιμες μετρήσεις για τις δύο προσομοιώσεις. Από τα παραπάνω δεδομένα παρατηρείται ότι όταν το μοντέλο λαμβάνει υπόψη του της πηγές αερολυμάτων από θαλάσσιες πηγές και λόγω χημείας συννέφων προσομοιώνει καλύτερα τις μετρήσεις των συγκεντρώσεων των ΟΑ. Ιδιαίτερα, όταν η σύγκριση πραγματοποιείται μόνο σε καθαρές θαλάσσιες και απομακρυσμένες περιοχές, η βελτίωση είναι εμφανέστερη, όπως φαίνεται στην εικόνα 3.31.

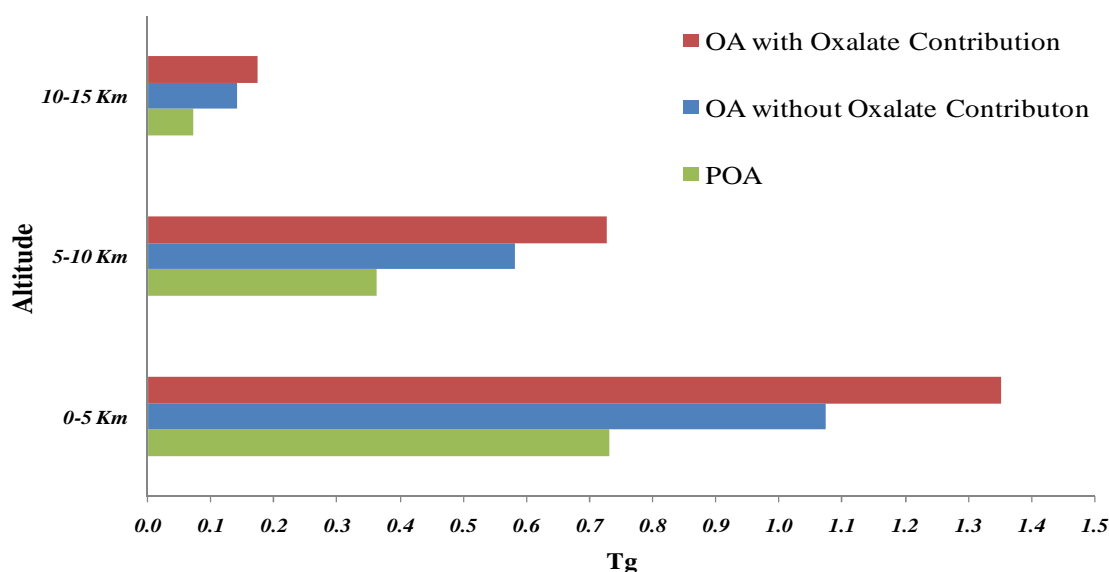


Εικόνα 3.30: Σύγκριση των αποτελεσμάτων ΟΑ για δυο διαφορετικές προσομοιώσεις με μετρήσεις. Η συνεχής γραμμή δείχνει την 1:1 συσχέτιση μεταξύ των αποτελεσμάτων του μοντέλου και των μετρήσεων. Οι διακεκομμένες γραμμές δείχνουν την 1:10 και την 10:1 συσχέτιση αντίστοιχα.



Εικόνα 3.31: Σύγκριση των αποτελεσμάτων ΟΑ για δυο διαφορετικές προσομοιώσεις με μετρήσεις μόνο σε θαλάσσιες ή κοντά σε θαλάσσιες περιοχές. Η συνεχής γραμμή δείχνει την 1:1 συσχέτιση μεταξύ των αποτελεσμάτων του μοντέλου και των μετρήσεων. Οι διακεκομμένες γραμμές δείχνουν την 1:10 και την 10:1 συσχέτιση αντίστοιχα.

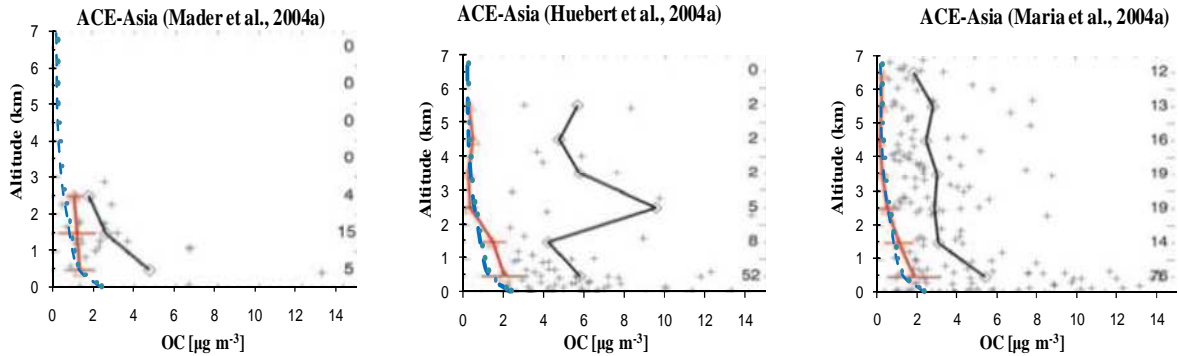
Όπως έχει αναφερθεί στην εισαγωγή της παρούσας διατριβής, τα περισσότερα παγκόσμια μοντέλα χημείας και μεταφοράς αδυνατούν να προσομοιώσουν τις παρατηρούμενες συγκεντρώσεις των ΟΑ ως προς το ύψος. Στην δημοσίευση των Heald et al. (2005) αναφέρεται ότι οι συγκεντρώσεις των ΟΑ σε ύψη μεταξύ 2 – 6.5 Km από την επιφάνεια της θάλασσας, μετρήθηκαν γύρω στα $4 \mu\text{gC m}^{-3}$, στα πλαίσια του πειράματος ACE-Asia πάνω από τον ΒΔ Ειρηνικό Ωκεανό. Αυτές οι τιμές είναι 10-100 φορές υψηλότερες από αυτές που προσομοιώνουν τα παγκόσμια μοντέλα χημείας και μεταφοράς τα οποία υπολογίζουν την παραγωγή SOA βάσει την παραμετροποίηση 2 προϊόντων. Για το λόγο αυτό θα παρουσιαστεί η σύγκριση των αποτελεσμάτων του μοντέλου ώστε να εκτιμηθεί η συνεισφορά των οξαλικών, το οποίο όπως υπολογίζεται από το μοντέλο παράγει σημαντικές ποσότητες σε μεγάλα ύψη. Στην εικόνα 3.32 παρουσιάζεται η μέση ετήσια κατακόρυφη κατανομή συγκεντρώσεων των ΟΑ (σε Tg), για τα 31 επίπεδα του μοντέλου, με και χωρίς τη συνεισφορά των οξαλικών.



Εικόνα 3.32: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της κατακόρυφης κατανομής των ΟΑ και των ΡΟΑ που υπολογίζει το TM4 για δυο διαφορετικές προσομοιώσεις χωρίς τη συμμετοχή των οξαλικών και με τη συμμετοχή των οξαλικών.

Από την εικόνα 3.32 παρατηρούμε ότι η παραγωγή SOA μέσω χημείας συννέφων αυξάνει τις κατακόρυφες συγκεντρώσεις των ΟΑ στην ατμόσφαιρα, κυρίως μέχρι τα 10 Km. Αυτό κυρίως συμβαίνει γιατί η παραγωγή των οξαλικών εξαρτάται από την κατανομή του νερού των συννέφων. Σε αυτό το ύψος η συγκέντρωση του νερού στα σύννεφα είναι αυξημένη ενώ υψηλότερα στην ατμόσφαιρα το νερό βρίσκεται υπό τη μορφή πάγου.

Στην εικόνα 3.33 παρουσιάζεται η κατακόρυφη κατανομή των συγκεντρώσεων των ΟΑ (σε $\mu\text{gC m}^{-3}$) που υπολογίζει το μοντέλο στην περιοχή του ΒΔ Ειρηνικού Ωκεανού, όπου και έλαβε χώρα το πείραμα ACE-Asia.



Εικόνα 3.33: Μέσες συγκεντρώσεις αερολυμάτων οργανικού άνθρακα (OC σε $\mu\text{g m}^{-3}$) από το πείραμα ACE-Asia. Οι πειραματικές παρατηρήσεις φαίνονται με μαύρη γραμμή, με κόκκινη γραμμή φαίνονται οι συγκεντρώσεις που προσομοιώνονται από το μοντέλο GEOS-Chem, με μπλε διακεκομμένη γραμμή φαίνονται οι συγκεντρώσεις που προσομοιώνονται από το TM4 χωρίς τη συνεισφορά των οξαλικών και με πράσινους κύκλους φαίνονται οι συγκεντρώσεις που προσομοιώνονται από το TM4 με τη συνεισφορά των οξαλικών. Ο αριθμός των πειραματικών παρατηρήσεων καταγράφεται στον δεξιό άξονα (Heald et al., 2005).

Από την εικόνα 3.33 παρατηρούμε ότι το μοντέλο αδυνατεί να προσομοιώσει τις κατακόρυφες συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν στην περιοχή του ΒΔ Ειρηνικού Ωκεανού. Παρατηρούμε ότι τα δύο μοντέλα προσομοιώνουν σχεδόν το ίδιο τις κατακόρυφες συγκεντρώσεις του οργανικού άνθρακα στην περιοχή. Παρόλο που σύμφωνα με την μέση παγκόσμια κατακόρυφη κατανομή των ΟΑ (εικόνα 3.29) θα αναμενόταν μεγαλύτερη αύξηση των συγκεντρώσεων λόγω της συνεισφοράς των οξαλικών, αυτό δεν αποτυπώνεται στην παρούσα σύγκριση. Πρέπει να σημειωθεί ότι το πείραμα ACE-Asia πραγματοποιήθηκε τους μήνες Μάρτιο και Απρίλιο του 2002. Συνεπώς, αναμένεται η συνεισφορά των οξαλικών να είναι ιδιαίτερος χαμηλή αφού όπως φαίνεται από την εικόνα 3.25, το μοντέλο αδυνατεί να προσομοιώσει επαρκώς τις συγκεντρώσεις των οξαλικών κατά τη διάρκεια του χειμώνα και της άνοιξης στο Βόρειο Ημισφαίριο.

3.7 Σύνοψη

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάστηκαν τα αποτελέσματα του μοντέλου για την αέρια και τη σωματιδιακή φάση για τις διάφορες προσομοιώσεις. Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στην κατανομή της CHOCHO στην αέρια φάση, λόγω της σημασίας της τόσο για την εμπλοκή της στη σωματιδιακή φάση όσο και για τη χρησιμότητά της ως δείκτη περιοχών με έντονη φωτοχημεία. Η παγκόσμια ετήσια παραγωγή της CHOCHO υπολογίζεται από το TM4 στα 56 Tg yr^{-1} . Τα ανθρωπογενή VOC υπολογίζονται να συνεισφέρουν 30% στην συνολική παραγωγή της CHOCHO, με το ακετυλένιο να καταλαμβάνει το 17% ενώ οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες (τολουόλιο, ξυλόλιο και βενζόλιο) να συνεισφέρουν 11%. Οι βιογενείς εκπομπές αποτελούν την κύρια πηγή για την χημική παραγωγή της CHOCHO με το ισοπρένιο, τον πλέον άφθονο βιογενή υδρογονάνθρακα, να είναι η κύρια πρόδρομη ένωση της CHOCHO, συνεισφέροντας άνω του 65% στη συνολική παραγωγή της από πρωτογενείς και δευτερογενείς πηγές. Η σύγκρισή των αποτελεσμάτων του μοντέλου με τις παρατηρήσεις του δορυφορικού αισθητήρα SCIAMACHY παρουσιάζει ικανοποιητική συσχέτιση των υπολογιζόμενων ατμοσφαιρικών κολώνων με τις μετρήσεις πάνω από χερσαίες περιοχές, ενώ υποδεικνύει την αδυναμία προσομοίωσης των υψηλών συγκεντρώσεων της CHOCHO που παρατηρήθηκαν πάνω από ωκεανούς. Η ατμοσφαιρική ποσότητα της CHOCHO που λείπει από το μοντέλο υπολογίζεται στα 20 Tg ετησίως.

Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στον υπολογισμό των SOA. Εκτός των παραδοσιακών μεθόδων κατανομής αέριας – σωματιδιακής φάσης, που χρησιμοποιούνται ευρέως στα μοντέλα χημείας και μεταφοράς, πραγματοποιήθηκαν και προσομοιώσεις παραγωγής SOA λόγω χημείας μέσα στο νερό των συννέφων. Όσον αφορά την παγκόσμια παραγωγή SOA μέσω κατανομής μεταξύ της αέριας και της σωματιδιακής φάσης ημιπηκτικών ή χαμηλής πτητικότητας ενώσεων αυτή υπολογίζεται στα 12 Tg yr^{-1} από τα προϊόντα οξείδωσης των βιογενών υδρογονάνθρακων και 0.6 Tg yr^{-1} από των ανθρωπογενών υδρογονάνθρακων. Επίσης, στην παρούσα μελέτη λήφθηκε υπόψη και η δευτερογενής οξείδωση των πρόδρομων αερίων των SOA (παλαιώση) η οποία συνεισφέρει 11.4 Tg yr^{-1} στη χημική παραγωγή των SOA στην ατμόσφαιρα. Η οξείδωση οργανικών μορίων στην υγρή φάση των συννέφων φαίνεται να αυξάνει σημαντικά (περίπου κατά 40%) τη χημική παραγωγή των SOA στην ατμόσφαιρα. Ενώσεις υψηλής υδατοδιαλυτότητας όπως η CHOCHO, HOCH₂CHO και η CH₃COCHO μπορούν να οξειδωθούν στα σύννεφα παράγοντας 32.5 Tg yr^{-1} οξαλικών, το οποίο παραμένει στην σωματιδιακή φάση μετά την εξάτμιση των συννέφων. Η συνεισφορά

της CHOCHO , της HOCH_2CHO και της CH_3COCHO υπολογίζεται να είναι 19%, 65% και 16% αντίστοιχα. Σύμφωνα με τους υπολογισμούς του μοντέλου, το μεγαλύτερο ποσοστό οξαλικών, προέρχεται από βιογενείς πηγές με το ισοπρένιο να παράγει 28 Tg yr^{-1} , ενώ οι ανθρωπογενείς υδρογονάνθρακες να παράγουν 3 Tg yr^{-1} αντίστοιχα.

Εκτός των αερολυμάτων χερσαίας προέλευσης παρουσιάζονται και τα αποτελέσματα του μοντέλου για τα πρωτογενή και δευτερογενή αερολύματα θαλάσσιας προέλευσης. Η παραγωγή SOA πάνω από ωκεανούς αν και αναμένεται να είναι μικρότερη από την αντίστοιχη πάνω από χερσαίες περιοχές, προκαλεί το επιστημονικό ενδιαφέρον λόγω της εμπλοκής τους στο σχηματισμό συννέφων στις απομακρυσμένες θαλάσσιες περιοχές, όπου οι συγκεντρώσεις των αερολυμάτων είναι χαμηλές (Meskhidze and Nenes, 2006). Πρόσφατα, πραγματοποιηθήκαν αρκετές μελέτες για τον προσδιορισμό της θαλάσσιας πηγής των OA των οποίων η εκτίμηση διαφέρει ως και μια τάξη μεγέθους ($2 - 75 \text{ TgC yr}^{-1}$, Langmann et al., 2008; Roelofs, 2008; Spracklen et al., 2008). Στην παρούσα μελέτη, η μέση ετήσια παγκόσμια παραγωγή των SOA θαλάσσιας προέλευσης υπολογίζεται στα 5.4 Tg yr^{-1} με το MSA να καταλαμβάνει το μεγαλύτερο ποσοστό συνεισφέροντας 3.9 Tg yr^{-1} . Η οξειδωση των μονοτερπενίων και του ισοπρενίου συνεισφέρει πολύ λιγότερο, περίπου 0.1 Tg yr^{-1} . Στην περίπτωση που λαμβάνεται υπόψη η δημιουργία θαλασσιών άλκυλο-αμινο-αλάτων, αυτή αυξάνει τη χημική παραγωγή των θαλασσιών SOA κατά 1.5 Tg yr^{-1} . Οι μέσες ετήσιες παγκόσμιες εκπομπές θαλασσιών POA υπολογίζονται στα 7 Tg yr^{-1} , όταν το μοντέλο χρησιμοποιεί τις κατανομές της Chl-a όπως ανακτήθηκαν από μετρήσεις με το δορυφορικό αισθητήρα MODIS ενώ υπολογίζονται στα 8 Tg yr^{-1} , όταν το μοντέλο χρησιμοποιεί τις κατανομές της Chl-a όπως ανακτήθηκαν από μετρήσεις με το δορυφορικό αισθητήρα SeaWiFS.

Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα των οργανικών αερολυμάτων παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί:

<i>OA</i>	<i>Εκπομπές (Tg yr⁻¹)</i>	<i>Παραγωγή (Tg yr⁻¹)</i>	<i>Ατμοσφαιρικό Φορτίο (Tg)</i>	<i>Χρόνος Ζωής (ημέρες)</i>
SOAi		7.4	0.20	8.5
SOAt		4.5	0.10	8.3
SOAa		0.6	0.01	8.1
SOAaged		11.4	0.28	8.1
Oxalate		32.5	0.46	5.1
MS [*]		3.9	0.05	4.3
Amine Salts		1.1	0.01	5.0
SOA		61.8	1.10	7.1
POA(land)	42.6	5.1 ^{*5}	1.12	8.6
POA(ocean)	6.9		0.06	3.0
POA	49.5		1.18	7.7

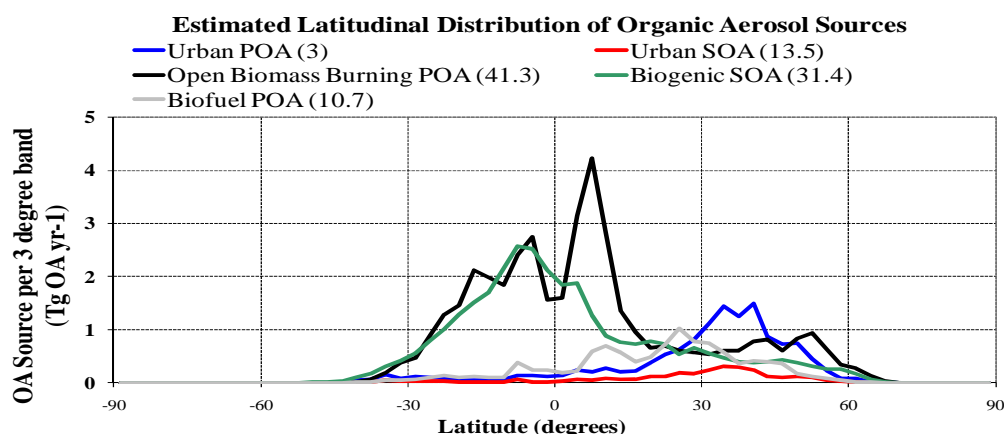
Πίνακας 3.3: Μέση ετήσια παγκόσμια παραγωγή SOA, εκπομπές POA και BC, μέση παγκόσμια συγκέντρωση του και ο χρόνος ζωής τους στην ατμόσφαιρα που υπολογίζει το TM4

Από τον πίνακα 3.3 συμπεραίνουμε ότι η χημεία στο νερό των συννέφων συνεισφέρει σημαντικά στις συγκεντρώσεις των SOA, μέσω παραγωγής οξαλικών, τα οποία προστίθενται στη σωματιδιακή μάζα στην ατμόσφαιρα. Σύμφωνα με τους υπολογισμούς του TM4 η παραγωγή οξαλικών (33 Tg yr⁻¹) αντιστοιχεί σε πάνω από το 50% της ολικής παραγωγής SOA (62 Tg yr⁻¹) στο μοντέλο. Όπως φάνηκε και από την εικόνα 3.32, η χημεία συννέφων συνεισφέρει σημαντικά στην ποσότητα των SOA σε όλη την τροπόσφαιρα αυξάνοντας τις συγκεντρώσεις τους στην ατμόσφαιρα, ιδιαίτερα σε ύψη από 0-5 Km. Αυτά τα αποτελέσματα αναδεικνύουν το σημαντικό ρόλο της χημείας στην πολλαπλών φάσεων και ιδιαίτερα στην υδάτινη φάση για την οποία δυστυχώς οι μελέτες χημικής κινητικής είναι ανεπαρκείς. Η λεπτομερέστερη μελέτη της χημείας υδατικής φάσης κρίνεται αναγκαία για την ακριβέστερη ποσοτικοποίηση των επιδράσεων της στη σύσταση της ατμόσφαιρας. Αυτό απαιτεί περισσότερες πειραματικές μετρήσεις, ακριβέστερη περιγραφή των προϊόντων αλλά και των ταχυτήτων αντίδρασης, αλλά και της εξάρτησης τους από τη θερμοκρασία η οποία αλλάζει σημαντικά μέσα στη τροπόσφαιρα. Απαιτεί επίσης και περισσότερες προσομοιώσεις ευαισθησίας των αποτελεσμάτων στις χρησιμοποιούμενες παραμετροποιήσεις.

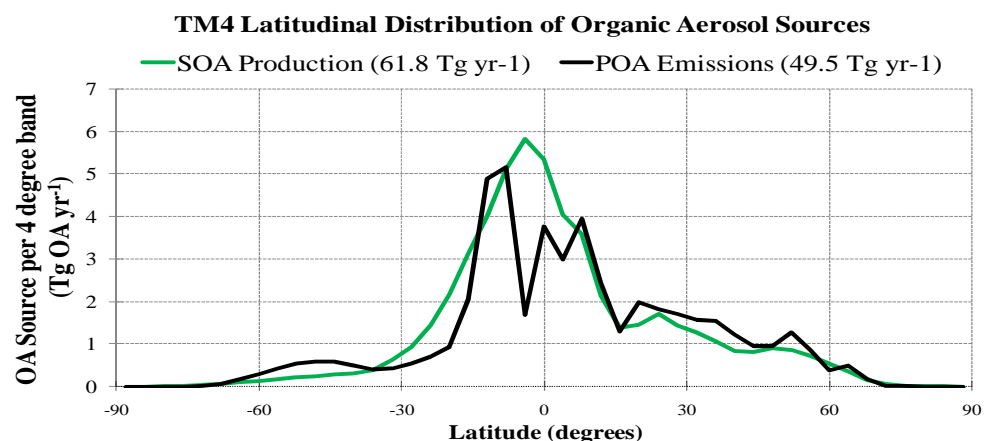
*5 αύξηση σωματιδιακής μάζας λόγω χημικής γήρανσης

Το TM4 υπολογίζει την παγκόσμια ετήσια πηγή των ΟΑ περίπου στα 117 Tg yr^{-1} , λόγω πρωτογενών εκπομπών (POA), χημικής παραγωγής (SOA) και γήρανσης των σωματιδίων (POAaged + SOAaged). Η πηγή των SOA που υπολογίζει το TM4, είναι σχεδόν 5 φορές μικρότερη από την ποσότητα που προτείνουν οι Donahue et al. (2009) για την μέση ετήσια παραγωγή ΟΑ ($\sim 150 \text{ TgC yr}^{-1}$). Η ποσότητα των ΟΑ στην ατμόσφαιρα υπολογίζεται από το TM4 περίπου στα 2.3 Tg . Η μεγαλύτερη πηγή των ΟΑ στην ατμόσφαιρα προέρχεται λοιπόν από τις εκπομπές καύσεις βιομάζας και τα βιογενούς προέλευσης SOA. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι παραπάνω πηγές γεωγραφικά εντοπίζονται κύρια στους τροπικούς σε αντίθεση με τα ανθρωπογενούς προέλευσης ΟΑ τα οποία εστιάζονται στα μέσα βόρεια γεωγραφικά πλάτη. Οι de Gouw and Jimenez (2009) έκαναν εκτίμηση της μέσης κατανομής των πηγών ΟΑ κατά το γεωγραφικό πλάτος (εικόνα 3.34α) με βάση ατμοσφαιρικές μετρήσεις.

α)



β)



Εικόνα 3.34: α) Υπολογιζόμενες μέσες ετήσιες τιμές των πηγών ΟΑ στην ατμόσφαιρα συναρτήσει του γεωγραφικού πλάτους (ανά 3° γεωγραφικό πλάτος) όπως εκτιμήθηκε από τους de Gouw and Jimenez (2009), β) Υπολογιζόμενες μέσες ετήσιες τιμές των πηγών ΟΑ στην ατμόσφαιρα συναρτήσει του γεωγραφικού πλάτους (ανά 4° γεωγραφικό πλάτος) όπως υπολογίστηκαν από το TM4

Από αυτή την εργασία, η ετήσια παγκόσμια παραγωγή εκτιμήθηκε ίση με 100 Tg yr^{-1} , πολύ κοντά στους υπολογισμούς του TM4. Σύμφωνα με την εικόνα 3.34α, οι εκπομπές λόγω καύσης βιομάζας και τα βιογενή SOA αποτελούν τη μεγαλύτερη πηγή των OA στην ατμόσφαιρα. Οι πηγές αυτές μεγιστοποιούνται στους τροπικούς (30S – 30N). Στην εικόνα 3.34β παρουσιάζεται η αντίστοιχη κατανομή για τα αποτελέσματα του TM4 η οποία συμφωνεί με την εργασία των de Gouw and Jimenez (2009), υπολογίζοντας τη μεγαλύτερη πηγή των OA στις τροπικές περιοχές (30S – 30N) όπου οφείλονται σε βιογενείς εκπομπές και την παραγωγή SOA λόγω βιογενών υδρογονανθράκων.

4 Επιπτώσεις των ετερογενών αντιδράσεων στην ατμόσφαιρα

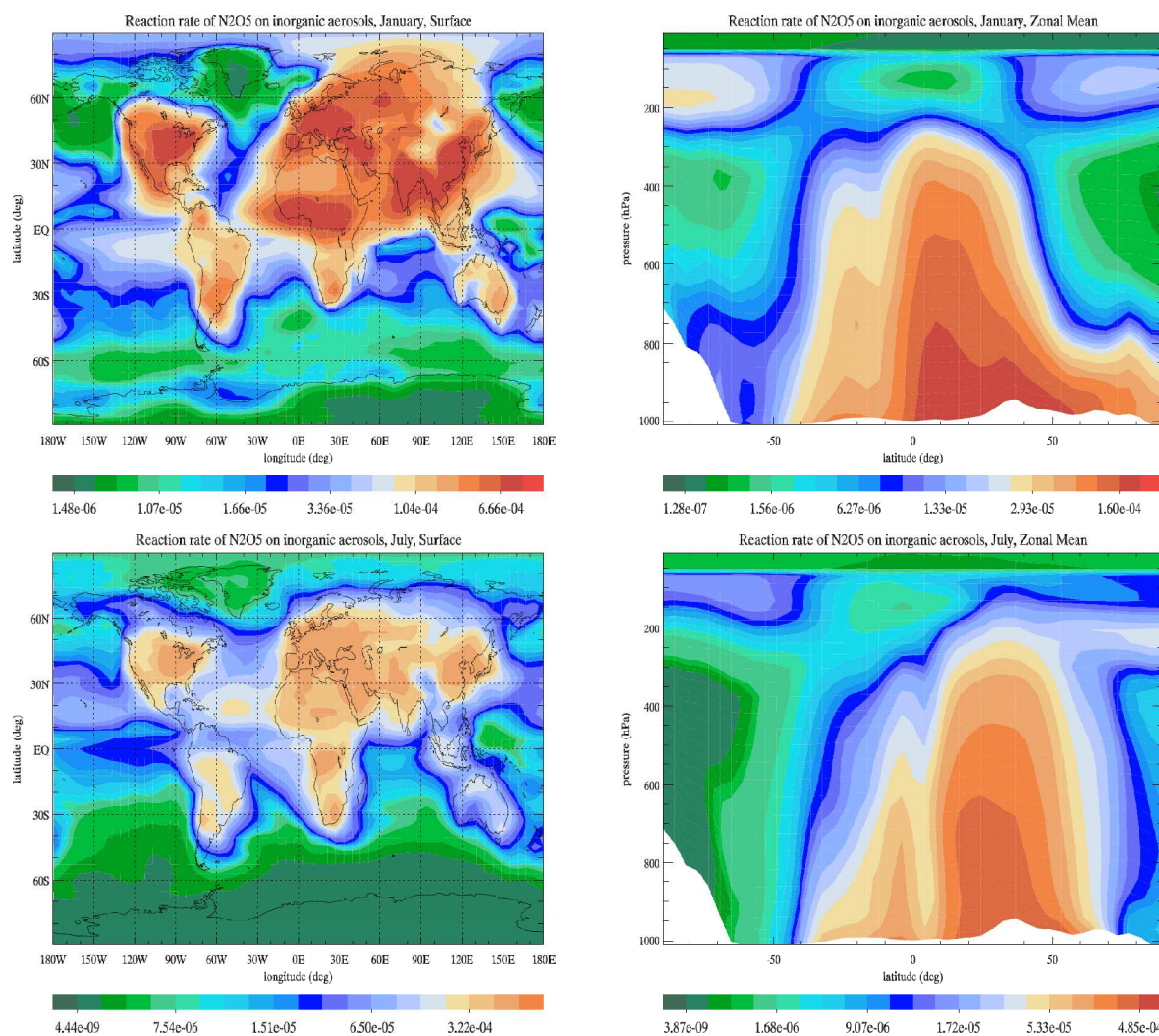
Διάφορες επιστημονικές μελέτες υποστηρίζουν ότι οι ετερογενείς διαδικασίες είναι ικανές να διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο στην σύσταση της ατμόσφαιρας (Dentener and Crutzen, 1993, Dentener et al., 1996, Zhang and Carmichael, 1999, Song and Carmichael, 2001, Bauer et al., 2004, Liao et al., 2003,2004). Οι Dentener and Crutzen (1993) υπολόγισαν ότι οι ετερογενείς αντιδράσεις των NO_3 και N_2O_5 σε θειικά σωματίδια μπορούν να μειώσουν τις συγκεντρώσεις του O_3 κατά περίπου 9%. Μεταγενέστερα, οι Liao et al. (2004) υπολόγισαν ότι παράληψη των ετερογενών διαδικασιών στις επιφάνειες των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων στα μοντέλα χημείας και μεταφοράς, μπορεί να οδηγήσει σε υπερεκτίμηση των συγκεντρώσεων των θεικών και νιτρικών σωματιδίων καθώς και του O_3 , κατά 28%, 50% και 16% αντίστοιχα.

Συνεπώς, οι ετερογενείς διαδικασίες μπορούν να μεταβάλλουν την οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας επηρεάζοντας σημαντικά τις συγκεντρώσεις και των άλλων χημικών ενώσεων σε αέρια και σωματιδιακή φάση. Η κατανόηση του ρόλου των ετερογενών

αντιδράσεων καθώς και των επιπτώσεων τους στην χημική σύσταση της ατμόσφαιρας, αποτελεί σημαντικό βήμα για την σωστότερη προσομοίωση της ατμοσφαιρικής χημείας και των κλιματικών αλλαγών που επιφέρουν οι μεταβολές της. Στο παρόν κεφάλαιο, υπολογίζεται η μεταβολή της χημικής σύστασης της ατμόσφαιρας λόγω ετερογενών αντιδράσεων στις επιφάνειες των αιωρούμενων σωματιδίων και διερευνάται η εμπλοκή των ΟΑ στις προσομοιωμένες επιδράσεις.

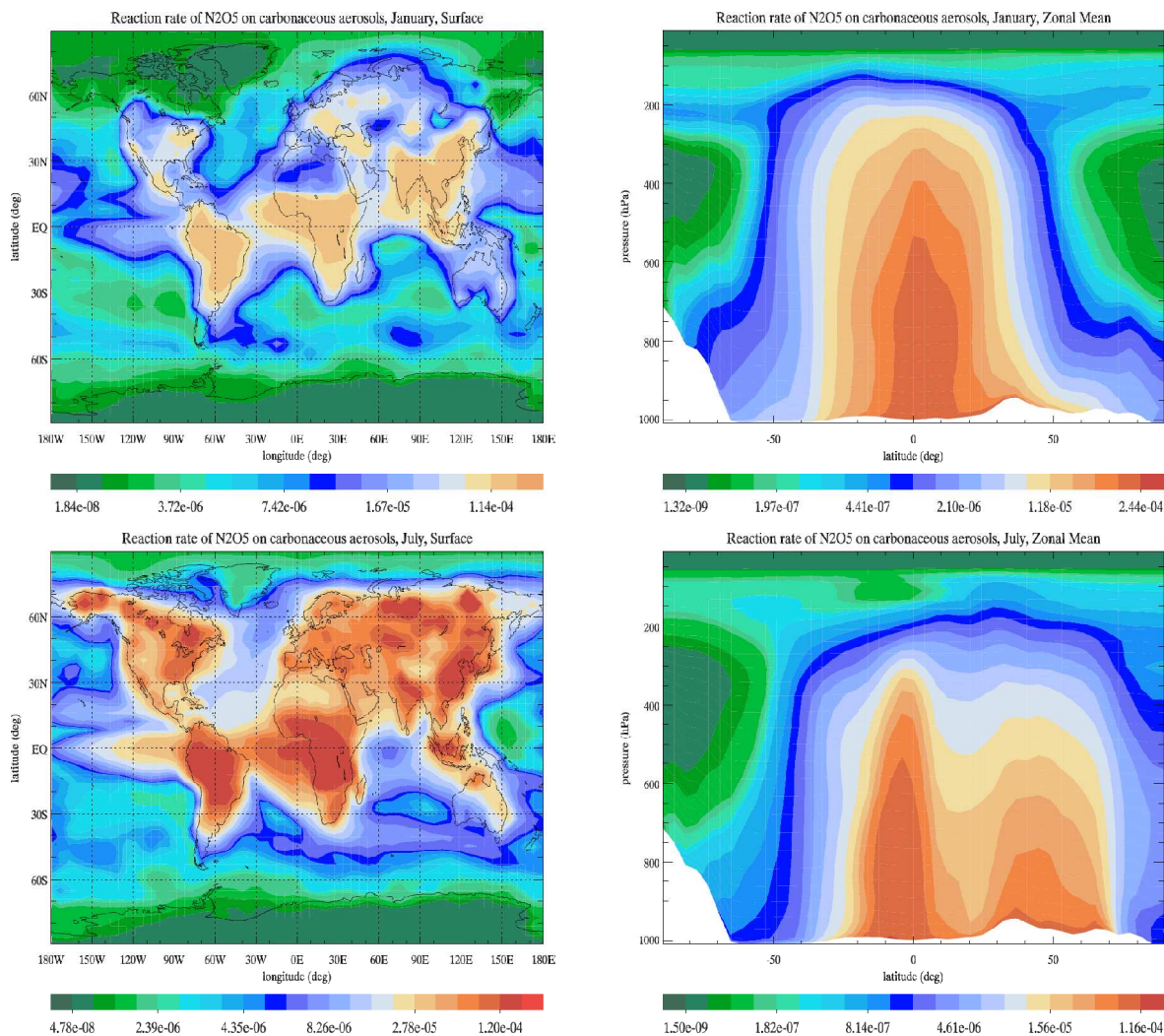
4.1 Επίδραση των ετερογενών αντιδράσεων στην τροπόσφαιρα

Τα αποτελέσματα του μοντέλου τόσο για την προσομοίωση που δεν λαμβάνει υπόψη την επίδραση των ετερογενών αντιδράσεων (προσομοίωση H0) όσο και για τις προσομοιώσεις που συμμετέχουν αντιδράσεις i) σε επιφάνειες ανόργανων αερολυμάτων (προσομοίωση H1) και ii) επιπλέον σε επιφάνειες οργανικών αερολυμάτων (προσομοίωση H2) θα παρουσιαστούν συγκριτικά και επιλεκτικά για την αέρια και σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας. Στην εικόνα 4.1 παρουσιάζεται η κατανομή των ταχυτήτων της ετερογενούς καταστροφής για την περίπτωση του N_2O_5 σε επιφάνειες των ανόργανων σωματιδίων για τους μήνες Ιανουάριο και Ιούλιο στην επιφάνεια καθώς και η μέση τιμή τους ως προς το γεωγραφικό μήκος.



Εικόνα 4.1: Μέση μηνιαία ταχύτητα (s^{-1}) του N_2O_5 στις επιφάνειες των ανόργανων σωματιδίων στην επιφάνεια (δεξιά) και ως προς το γεωγραφικό μήκος συναρτήσει του ύψους (αριστερά) που υπολογίζει το TM4 για το μήνα Ιανουάριο (πάνω) και Ιούλιο (κάτω)

Αντίστοιχα, στην εικόνα 4.2 παρουσιάζεται η κατανομή των ταχυτήτων της ετερογενούς καταστροφής για την περίπτωση του N_2O_5 σε επιφάνειες των οργανικών σωματιδίων και μαύρου άνθρακα.



Εικόνα 4.2: Μέση μηνιαία ταχύτητα (s⁻¹) του N₂O₅ στις επιφάνειες των OA και BC στην επιφάνεια (δεξιά) και ως προς το γεωγραφικό μήκος συναρτήσει του ύψους (αριστερά) που υπολογίζει το TM4 για το μήνα Ιανουάριο (πάνω) και Ιούλιο (κάτω)

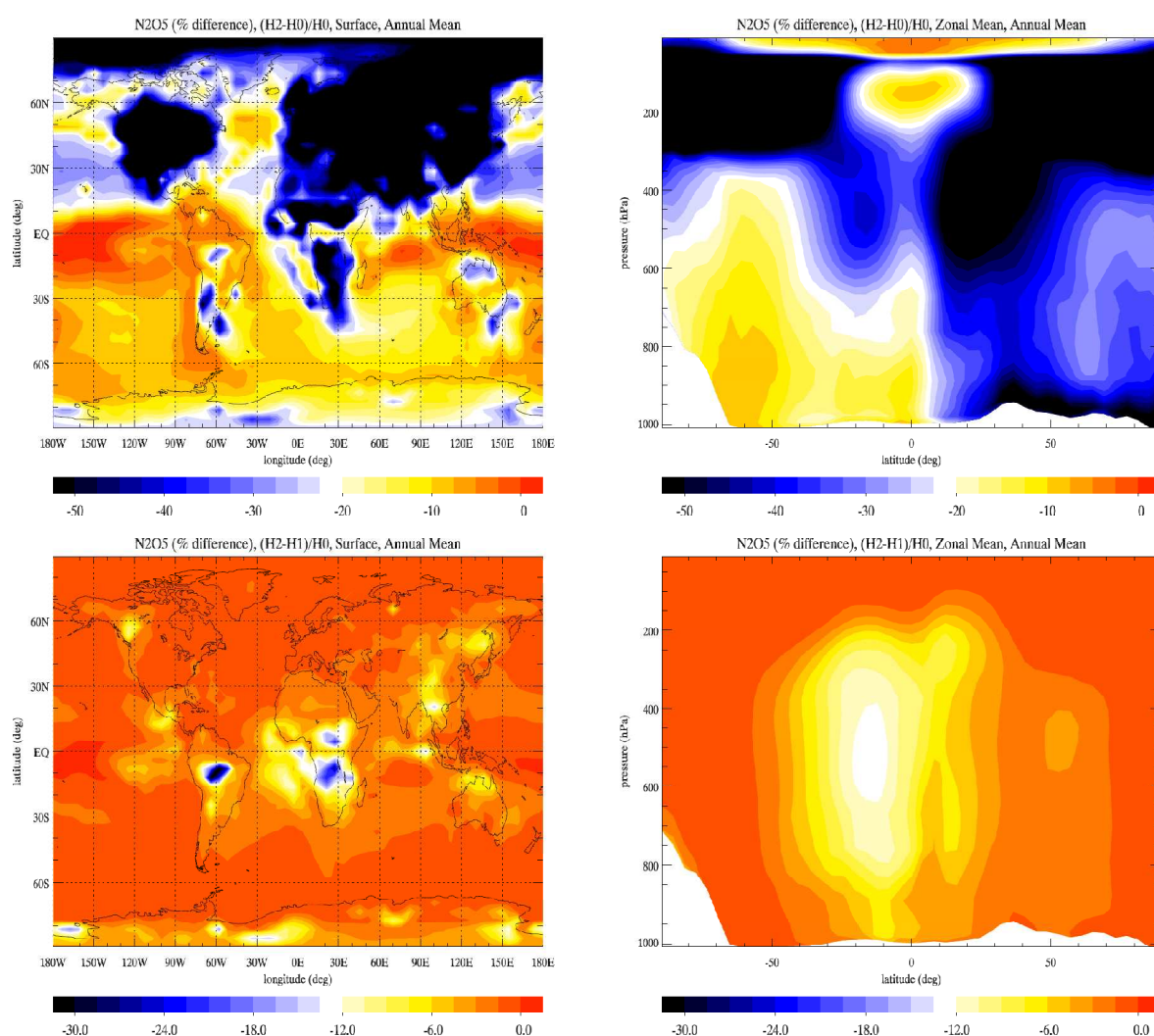
Από τις εικόνες 4.1 και 4.2 διαπιστώνεται η διαφορετική κατανομή των ταχυτήτων για τις ετερογενείς αντιδράσεις στις επιφάνειες ανόργανων και οργανικών σωματιδίων αντίστοιχα. Όπως ήταν αναμενόμενο το μέγιστο της ταχύτητας για την περίπτωση των ετερογενών αντιδράσεων στα ανόργανα σωματίδια μεγιστοποιείται πάνω από περιοχές που μεγιστοποιούνται οι συγκεντρώσεις των θεικών, των αμμωνιακών και των νιτρικών αερολυμάτων (εικόνα 3.14, 3.15, 3.16), κυρίως στο βόρειο ημισφαίριο. Αντίστοιχα, το μέγιστο της ταχύτητας για την περίπτωση των ετερογενών αντιδράσεων στα οργανικά σωματίδια μεγιστοποιείται στις περιοχές με έντονες πρωτογενείς εκπομπές POA λόγω καύσης βιομάζας καθώς και έντονων βιογενών εκπομπών των οποίων η οξειδωσή παράγει SOA (εικόνα 3.17, 3.18), κυρίως στα δάση του Αμαζονίου και στην κεντρική Αφρική.

Στο παρόν κεφάλαιο θα μελετηθεί ξεχωριστά η επίδραση λόγω των οργανικών αερολυμάτων και του μαύρου άνθρακα. Έμφαση θα δοθεί στο O₃, στις ρίζες OH, στα NO_x,

στο N_2O_5 , στο HNO_3 , στα $SO_4^{=}$, στα NH_4^+ , στα NO_3^- και τέλος στις συγκεντρώσεις των SOA και OA, καθώς και στο σωματιδιακό νερό.

4.1.1 Επίδραση των ετερογενών αντιδράσεων στο N_2O_5

Η απομάκρυνση του N_2O_5 από την ατμόσφαιρα πραγματοποιείται μέσω του ετερογενούς μετασχηματισμού του σε HNO_3 πάνω στους υδρατμούς της ατμόσφαιρας και στην επιφάνεια των αερολυμάτων. Η ποσοστιαία διαφορά στις συγκεντρώσεις του N_2O_5 λόγω της επίδρασης των ετερογενών αντιδράσεων στις επιφάνειες των σωματιδίων παρουσιάζεται στην εικόνα 4.3:



Εικόνα 4.3: Μέση ετήσια ποσοστιαία διαφορά της επιφανειακής (αριστερά) και της μέσης ως προς το γεωγραφικό μήκος (δεξιά) συγκέντρωσης του N_2O_5 που υπολογίζει το TM4, λόγω επίδρασης ετερογενών αντιδράσεων (επάνω) και λόγω επίδρασης ετερογενών αντιδράσεων μόνο με τη συμμετοχή OA και BC (κάτω)

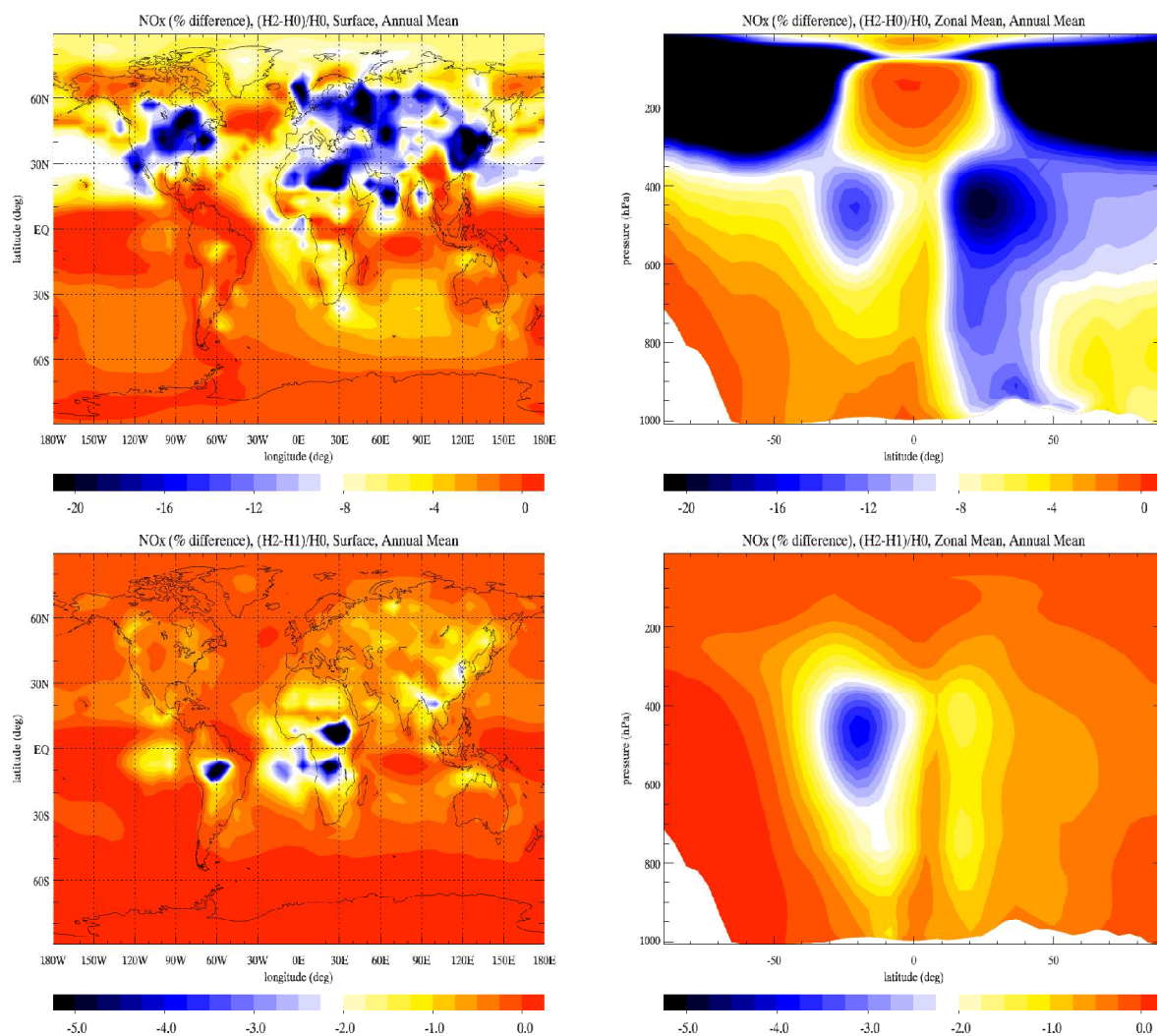
Πριν προχωρήσουμε στη συζήτηση των αποτελεσμάτων στην ελεύθερη τροπόσφαιρα πρέπει να υπενθυμιστεί ότι στα πάνω επίπεδα του TM4 (~50 hPa στις τροπικές περιοχές και

90 hPa στις υπόλοιπες) ορίζονται τόσο οι συγκεντρώσεις του στρατοσφαιρικού όζοντος, όσο και του HNO_3 βάσει δορυφορικών παρατηρήσεων (βλ. κεφάλαιο 2). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να μειώνεται η ελευθερία των υπολογισμών του μοντέλου, οπότε τα αποτελέσματα σε αυτά τα επίπεδα δεν λαμβάνονται υπόψη στην παρακάτω συζήτηση. Σύμφωνα με την εικόνα 4.3, διαπιστώνεται ότι οι ετερογενείς αντιδράσεις επηρεάζουν σημαντικά τις συγκεντρώσεις του N_2O_5 . Η παρουσία αερολυμάτων δρα επικουρικά στη ετερογενή κατανάλωση του N_2O_5 στα σύννεφα, με αποτέλεσμα την περαιτέρω μείωση του σε περιοχές με έντονη ανθρωπογενή επίδραση και βιογενών εκπομπών. Η μεγαλύτερη ποσοστιαία μείωση εντοπίζεται στο βόρειο ημισφαίριο αφού και τα ανόργανα αερολύματα που οφείλονται κυρίως σε ανθρωπογενείς επιδράσεις, μεγιστοποιούν τις συγκεντρώσεις τους στις έντονα αστικοποιημένες περιοχές του βόρειου ημισφαιρίου. Αυτό διακρίνεται καλύτερα όταν απομονώνεται η επίδραση των οργανικών αερολυμάτων και του μαύρου άνθρακα (εικόνα 4.3 κάτω γραφήματα). Παρατηρούμε ότι η επίδραση τους, περιορίζεται κυρίως στο Νότιο Ημισφαίριο, στις περιοχές με έντονη δασοκάλυψη του Αμαζονίου και της κεντρικής Αφρικής όπου μεγιστοποιούνται οι βιογενείς εκπομπές και εκτίνεται στη μέση τροπόσφαιρα.

Εξετάζοντας τις μέσες ποσοστιαίες διαφορές στις συγκεντρώσεις του N_2O_5 κατά το γεωγραφικό μήκος, παρατηρούμε ότι οι ετερογενείς αντιδράσεις μειώνουν σημαντικά τις συγκεντρώσεις ακόμα και στην ελεύθερη τροπόσφαιρα. Η μείωση των συγκεντρώσεων N_2O_5 λόγω της ετερογενούς καταστροφής του στις επιφάνειες των σωματιδίων διακρίνεται στη διαφορά μέχρι την περιοχή της τροπόπαυσης. Όσον αφορά την συμμετοχή των ανθρακούχων σωματιδίων στις μέσες κατά το γεωγραφικό μήκος ποσοστιαίες διαφορές στις συγκεντρώσεις του N_2O_5 , αντίστοιχα παρατηρούμε την μεγαλύτερη μείωση στους τροπικούς που οφείλεται στις βιογενείς εκπομπές και ιδιαίτερος γύρω στα 500 hPa όπου σημειώνεται δευτερεύουσα παραγωγή SOA (βλ. κεφάλαιο 3).

4.1.2 Επίδραση των ετερογενών αντιδράσεων στα NO_x

Όπως έχει ήδη αναφερθεί τα NO_x αποτελούν ρυθμιστές της παραγωγής και κατανάλωσης του τροποσφαιρικού O_3 . Οι ποσοστιαίες διαφορές στις συγκεντρώσεις των NO_x όταν λαμβάνεται υπόψη η επίδραση των ετερογενών αντιδράσεων φαίνονται στην εικόνα 4.4.



Εικόνα 4.4: Μέση ετήσια ποσοστιαία διαφορά της επιφανειακής (αριστερά) και της μέσης ως προς το γεωγραφικό μήκος (δεξιά) συγκέντρωσης των NO_x που υπολογίζει το TM4, λόγω επίδρασης ετερογενών αντιδράσεων (επάνω) και λόγω επίδρασης ετερογενών αντιδράσεων μόνο με τη συμμετοχή OA και BC (κάτω)

Από την εικόνα 4.4 φαίνεται ότι οι ετερογενείς αντιδράσεις μπορούν να μειώσουν σημαντικά τις συγκεντρώσεις των οξειδίων του αζώτου ως και 20% σε περιοχές με υψηλές συγκεντρώσεις αερολυμάτων. Όταν λοιπόν το μοντέλο λαμβάνει υπόψη του την ετερογενή καταστροφή των NO_2 , των ριζών NO_3 και του N_2O_5 , παρατηρείται μείωση στις συγκεντρώσεις των οξειδίων του αζώτου κυρίως στο βόρειο ημισφαίριο, όπου υπάρχουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις NO_x και σημαντικές συγκεντρώσεις αερολυμάτων κυρίως

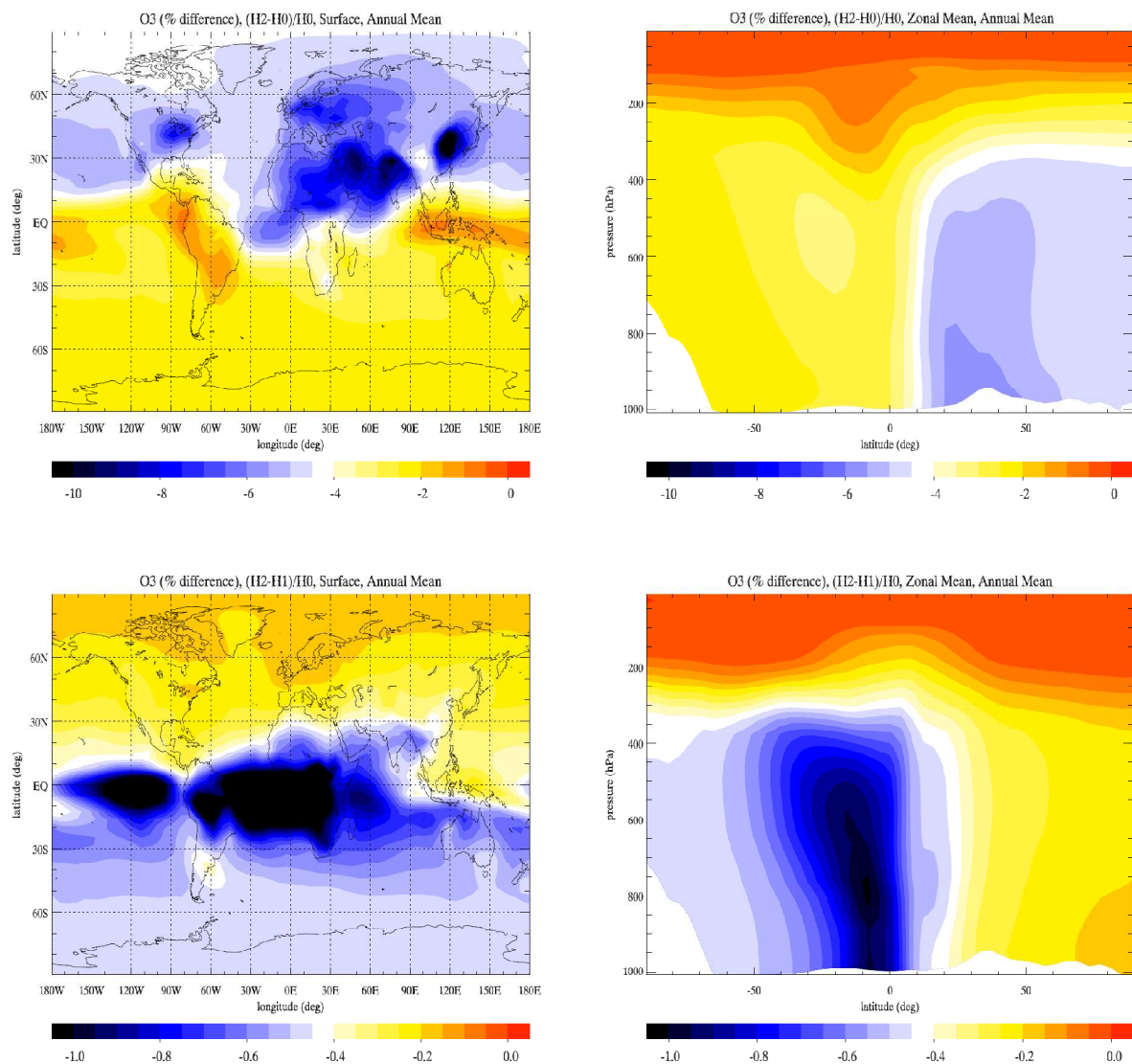
ανόργανων σωματιδίων (SO_4^- , NH_4^+ , NO_3^-). ικανών να προσφέρουν τις κατάλληλες επιφάνειες για την πραγματοποίηση ετερογενών αντιδράσεων. Επίσης παρατηρείται ότι τα ΟΑ συνεισφέρουν λιγότερο στην μείωση των συγκεντρώσεων των οξειδίων του αζώτου αλλά σε περιοχές που κυριαρχούν οι βιογενείς εκπομπές. Έτσι, η μέγιστη διαφορά λόγω της συμμετοχής των ανθρακούχων σωματιδίων εστιάζεται στις περιοχές με έντονη δασοκάλυψη (πχ Αμαζόνιος, κεντρική Αφρική) λόγω των πρωτογενών εκπομπών από δάση και καύση βιομάζας, καθώς και την παραγωγή SOA από βιογενείς υδρογονάνθρακες. Αξίζει να σημειωθεί η ομοιότητα αυτών των επιδράσεων με τις αντίστοιχες του N_2O_5 που παρουσιάζονται στην εικόνα 4.3. Η ομοιότητα αυτή είναι αναμενόμενη, καθώς τα NO_x και το N_2O_5 ανήκουν στην ίδια χημική οικογένεια με το N_2O_5 να αποτελεί αποθηκευτική ένωση του αζώτου, όπως έχει αναφερθεί στην εισαγωγή της παρούσας εργασίας.

Όσον αφορά τη μέση ποσοστιαία διαφορά των NO_x ως προς το γεωγραφικό μήκος, παρατηρείται και πάλι μεγαλύτερη μείωση των συγκεντρώσεων των οξειδίων του αζώτου στο βόρειο ημισφαίριο για τους λόγους που προαναφέρθηκαν. Στην στρατόσφαιρα, οι συγκεντρώσεις των NO_x εξαρτώνται άμεσα από τις συγκεντρώσεις του HNO_3 που προκαθορίζονται από δορυφορικά δεδομένα. Λόγω όμως της περιληπτικής στρατοσφαιρικής χημείας του μοντέλου, η μείωση των συγκεντρώσεων των NO_x από ετερογενείς αντιδράσεις, οδηγεί σε μεγάλες ποσοστιαίες διαφορές. Τα ΟΑ ενισχύουν τη μείωση των συγκεντρώσεων NO_x στη μέση ελεύθερη τροπόσφαιρα κοντά στους τροπικούς γύρω στα 500 hPa. Αυτή οφείλεται στην παραγωγή SOA σε αυτό το ύψος όπως συζητήθηκε στο κεφάλαιο 3, σχετίζεται με τις έντονες βιογενείς εκπομπές τη γρήγορη μεταφορά ενώσεων λόγω επαγωγής από το στρώμα ανάμιξης στην μέση ελεύθερη τροπόσφαιρα σε σημαντικά χαμηλότερες σχετικά με το έδαφος θερμοκρασία.

4.1.3 Επίδραση των ετερογενών αντιδράσεων στο τροποσφαιρικό O_3

Στην παρούσα μελέτη, δεν συμπεριλαμβάνεται άμεση καταστροφή του O_3 στις επιφάνειες των σωματιδίων. Πρέπει να σημειωθεί ότι στην βιβλιογραφία έχει αναφερθεί καταστροφή του O_3 στις επιφάνειες σωματιδίων ορυκτής σκόνης με σταθερά προσρόφησης (γ) 10^{-5} (Bauer et al, 2004). Παρόλα αυτά, το τροποσφαιρικό O_3 αποτελεί φωτοχημικό ρύπο που επηρεάζεται από τις χημικές ενώσεις που αντιδρούν ετερογενώς στις επιφάνειες των αερολυμάτων. Στην εικόνα 4.5 παρουσιάζονται οι διαφορές στις συγκεντρώσεις του όζοντος όταν λαμβάνεται υπόψη η επίδραση των ετερογενών αντιδράσεων που αναφέρονται στο

κεφάλαιο 2, τόσο στο σύνολο των αερολυμάτων όσο και ειδικά στα οργανικά αερολύματα και στον BC.



Εικόνα 4.5: Μέση ετήσια ποσοστιαία διαφορά της επιφανειακή (αριστερά) και της μέσης συγκέντρωσης του O_3 ως προς το γεωγραφικό μήκος (δεξιά) που υπολογίζει το TM4, λόγω επίδρασης ετερογενών αντιδράσεων (επάνω) και λόγω επίδρασης ετερογενών αντιδράσεων μόνο με τη συμμετοχή OA και BC (κάτω)

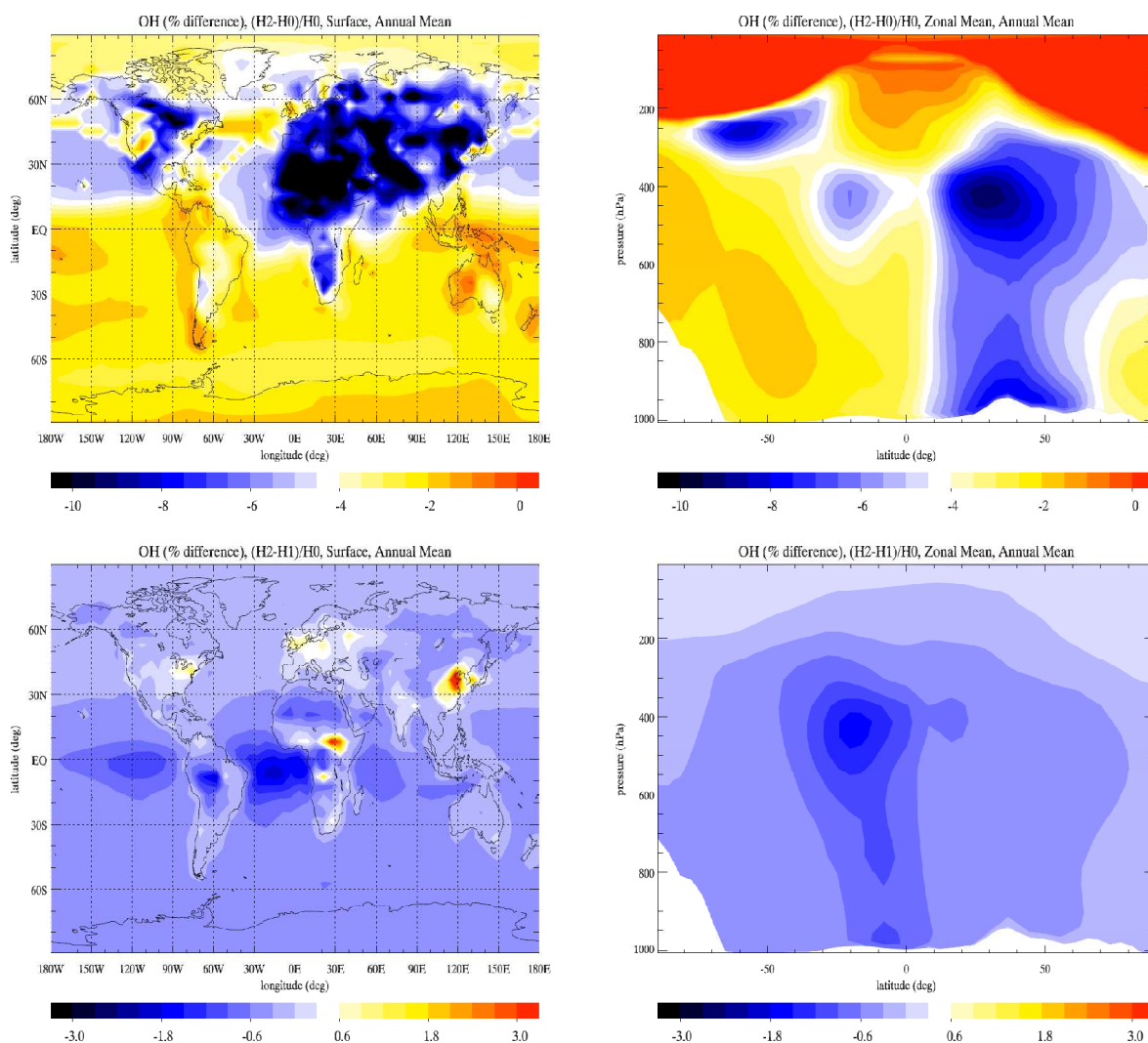
Όταν το μοντέλο λαμβάνει υπόψη του τις ετερογενείς διαδικασίες, παρατηρείται μείωση στις συγκεντρώσεις του O_3 . Η σημαντικότερη μείωση των συγκεντρώσεων του όζοντος (~10%) παρατηρείται στο βόρειο ημισφαίριο όπου υπολογίζονται και οι υψηλότερες συγκεντρώσεις του. Αυτό συμβαίνει διότι η ετερογενής καταστροφή των οξειδίων του αζώτου οδηγεί σε μειωμένη διαθεσιμότητά τους για παραγωγή όζοντος. Αναλυτικότερα, σημειώνεται μείωση των συγκεντρώσεων του όζοντος στις έντονα αστικοποιημένες περιοχές του βορείου ημισφαιρίου, όπως οι ΗΠΑ (~8%), η Ευρώπη (~8%), η Ινδία (~10%) και η Κίνα

(~10%). Όταν το μοντέλο λαμβάνει υπόψη του ετερογενείς αντιδράσεις στις επιφάνειες των οργανικών σωματιδίων και του μαύρου άνθρακα, παρατηρείται μεγαλύτερη μείωση στις συγκεντρώσεις του O_3 στις περιοχές που οι συγκεντρώσεις των σωματιδίων αυτών μεγιστοποιούνται. Στο βόρειο ημισφαίριο δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφοροποιήσεις στις προσομοιώσεις με και χωρίς την επίδραση των OA και BC, τα οργανικά αερολύματα φαίνεται να συμβάλουν στη μείωση του O_3 στα μικρότερα γεωγραφικά πλάτη και στο νότιο ημισφαίριο, κυρίως στην κεντρική Αμερική και Κεντρική Αφρική. Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, τα οργανικά αερολύματα μεγιστοποιούνται στις περιοχές με έντονη βλάστηση, όπως τα δάση του Αμαζονίου και της κεντρικής Αφρικής. Αξιοσημείωτη είναι η μείωση των συγκεντρώσεων του O_3 πάνω από τον Ειρηνικό και τον Ατλαντικό Ωκεανό κοντά στους τροπικούς. Η μείωση του O_3 πάνω από τον Ατλαντικό Ωκεανό οφείλεται στην επίδραση των OA που προέρχονται από καύσεις βιομάζας ή οξείδωση των βιογενών VOC και υπόκεινται χημική και φυσική γήρανση κατά τη μεταφορά τους πάνω από τους ωκεανούς. Στον Ειρηνικό Ωκεανό η μείωση των συγκεντρώσεων του όζοντος οφείλεται στην καταστροφή των NO_x λόγω των συγκεντρώσεων MS^- και SO_4^- που προέρχονται από την οξείδωση του θαλάσσιας προέλευσης DMS. Από την εικόνα 4.5 διακρίνεται η αλλαγή στις συγκεντρώσεις του O_3 στο Νότιο Ωκεανό, λόγω της επίδρασης των οργανικών αερολυμάτων πάνω από την επιφάνεια της θάλασσας.

Όσον αφορά τη μέση ως προς το γεωγραφικό μήκος διαφορά των συγκεντρώσεων του O_3 , παρατηρούμε τη μεγαλύτερη μείωση (~5%) στο βόρειο ημισφαίριο που οφείλεται στις ανθρωπογενείς επιδράσεις. Υπενθυμίζουμε ότι στη στρατόσφαιρα το O_3 ρυθμίζεται κυρίως από δορυφορικά δεδομένα που εισάγονται στο μοντέλο σε μηνιαία βάση. Αναφορικά με την επίδραση των OA και BC, οι συγκεντρώσεις του O_3 δεν αλλάζουν σημαντικά, αν και παρατηρείται μικρή διαφοροποίηση στα μέσα γεωγραφικά πλάτη λόγω των αυξημένων συγκεντρώσεων SOA, που όπως επισημάνθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, παρουσιάζουν σημαντική παραγωγή με το ύψος.

4.1.4 Επίδραση των ετερογενών αντιδράσεων στις ρίζες OH

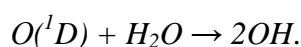
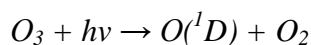
Οι ρίζες υδροξυλίου είναι το κυριότερο οξειδωτικό της τροπόσφαιρας κατά την διάρκεια της ημέρας. Όπως έχει ήδη αναφερθεί οι συγκεντρώσεις τους εξαρτώνται, από το σύνολο των φωτοχημικών αντιδράσεων που συμβαίνουν στην τροπόσφαιρα, ρυθμιζόμενες κυρίως από τη φωτοδιάσπαση του O_3 παρουσία υδρατμών και τις αντιδράσεις των ριζών OH με CH_4 και CO . Στην εικόνα 4.6 παρουσιάζονται οι διαφορές στις συγκεντρώσεις των ριζών OH υδροξυλίου όταν λαμβάνεται υπόψη η επίδραση των ετερογενών αντιδράσεων πάνω στα αερολύματα.



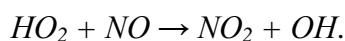
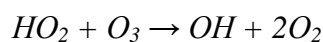
Εικόνα 4.6: Μέση ετήσια ποσοστιαία διαφορά της επιφανειακή (αριστερά) και της μέσης ως προς το γεωγραφικό μήκος (δεξιά) συγκέντρωσης των ριζών OH που υπολογίζει το TM4, λόγω επίδρασης ετερογενών αντιδράσεων (επάνω) και λόγω επίδρασης ετερογενών αντιδράσεων μόνο με τη συμμετοχή OA και BC (κάτω)

Από την εικόνα 4.6, φαίνεται ότι η μεγαλύτερη μείωση των ριζών υδροξυλίου (~10%) υπολογίζεται για το Βόρειο Ημισφαίριο, όπου μεγιστοποιούνται και οι συγκεντρώσεις

αερολυμάτων ανθρωπογενούς προέλευσης και η επίδραση τους στο O_3 (πάνω από 6% μείωση, εικόνα 4.5) και στα NO_x (πάνω από 8% μείωση, εικόνα 4.4). Αξιοσημείωτη είναι και η επίδραση των αντιδράσεων στα OA και BC (εικόνα 4.6) στις συγκεντρώσεις των ριζών υδροξυλίου. Αυτή μεγιστοποιείται στις τροπικές περιοχές πάνω από τα δάση του Αμαζονίου αλλά και πάνω από τη θάλασσα. Οι συγκεντρώσεις των ριζών OH εξαρτώνται από ένα σύνολο αντιδράσεων. Η ετερογενής κατανάλωση των οξειδίων του αζώτου οδηγεί σε μείωση των ριζών υδροξυλίου μέσω της μείωσης των επιπέδων O_3 άρα και της παραγωγής των ριζών OH λόγω των αντιδράσεων:



Επίσης, η ετερογενής καταστροφή των ριζών HO_2 μειώνουν τις ρίζες OH λόγω μειωμένης παραγωγής τους, μέσω των αντιδράσεων:



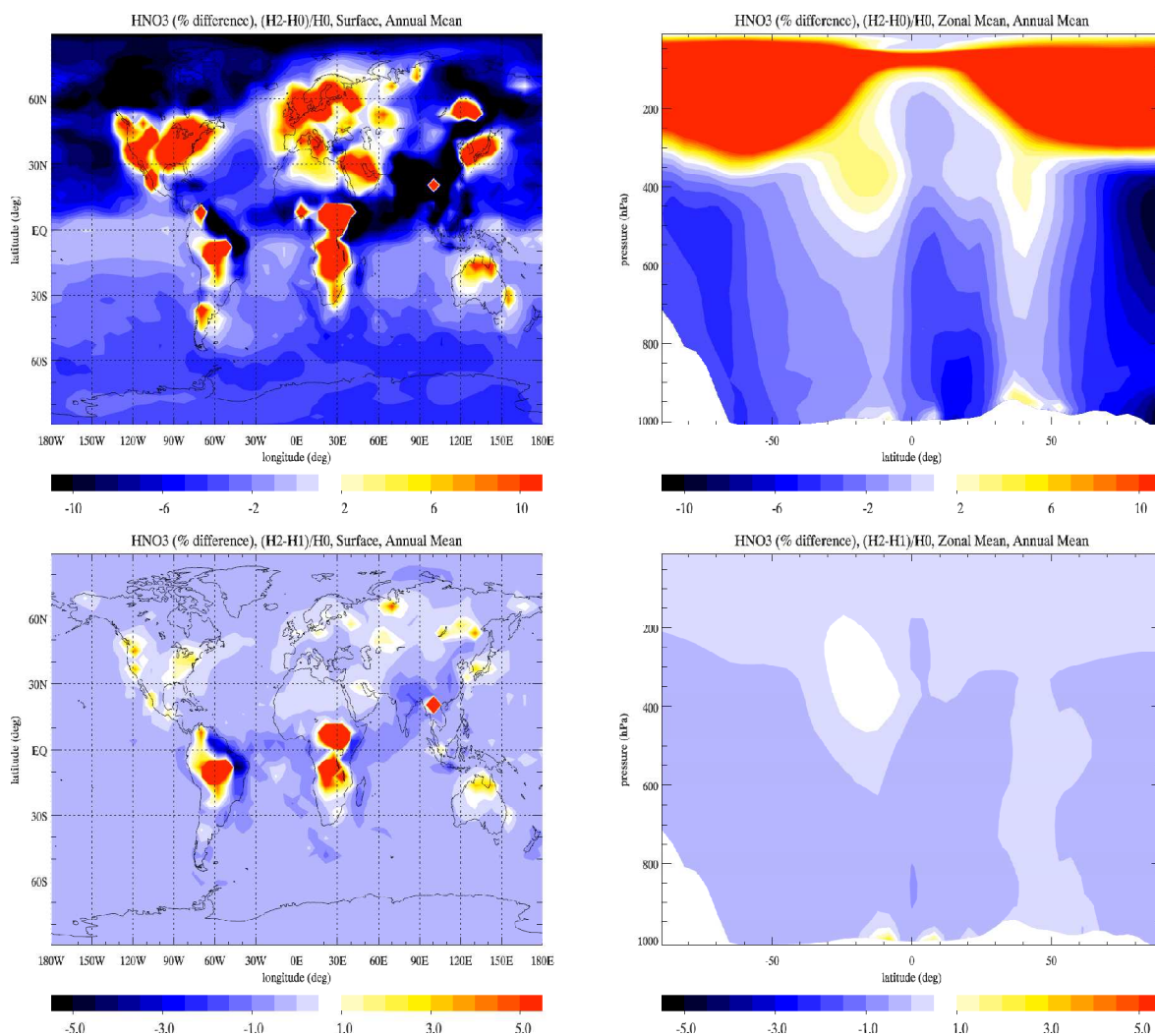
Αναφορικά με τη μέση διαφορά των συγκεντρώσεων ως προς το γεωγραφικό μήκος συναρτήσει του ύψους παρατηρείται μεγαλύτερη μείωση, τοπικά πάνω από 8%, σε περιοχές όπου τα NO_x μειώνονται πάνω από 15% στο βόρειο ημισφαίριο λόγω των εντονότερων ανθρωπογενών δραστηριοτήτων που αυξάνουν τα αιωρούμενα σωματίδια. Η μείωση στα επίπεδα των OH συμβαδίζει με αυτή των επιπέδων του O_3 και των NO_x λόγω ετερογενών αντιδράσεων στο βόρειο ημισφαίριο, όπως έχει προαναφερθεί. Έτσι λοιπόν, η μείωση των συγκεντρώσεων των ριζών OH με το ύψος ακολουθεί αυτή του O_3 , για τους λόγους που προαναφέρθηκαν.

Όσον αφορά την συμμετοχή των OA και BC στις ετερογενείς αντιδράσεις, οι συγκεντρώσεις των ριζών OH φαίνεται να επηρεάζονται σε πολύ μικρότερα ποσοστά. Οι ρίζες OH παρουσιάζουν μια γενικότερη μείωση των συγκεντρώσεων τους, που αντικατοπτρίζει τη μείωση των επιπέδων του O_3 . Αξιοσημείωτη είναι η αύξηση που υπολογίζεται σε έντονα ρυπασμένες αστικές περιοχές του βορείου ημισφαιρίου (BA ΗΠΑ, Βέλγιο, Ολλανδία, Λουξεμβούργο, Κίνα) καθώς και στη βόρεια τροπική Αφρική που επηρεάζεται από καύσεις βιομάζας. Σε αυτές τις περιοχές οι ετερογενείς αντιδράσεις πάνω στα οργανικά σωματίδια και τον BC, προκαλούν αύξηση στις ρίζες OH ενώ προκαλούν μείωση τόσο στα NO_x (εικόνα 4.4) όσο και στο O_3 (εικόνα 4.5). Αντίστοιχη συμπεριφορά παρουσιάζεται και στην μέση ποσοστιαία διαφορά κατά το γεωγραφικό μήκος, όπου

παρατηρείται μείωση των ριζών OH στα μέσα γεωγραφικά πλάτη λόγω των σημαντικών συγκεντρώσεων των SOA.

4.1.5 Επίδραση των ετερογενών αντιδράσεων στο HNO_3

Το HNO_3 αναμένεται να επηρεάζεται αρκετά από τις ετερογενείς διαδικασίες αφού οι πρόδρομες χημικές ενώσεις του (ο ανυδρίτης του νιτρικού οξέος, το NO_2 και οι ρίζες NO_3) συμμετέχουν στις ετερογενείς αντιδράσεις. Η ποσοστιαία διαφορά των συγκεντρώσεων HNO_3 λόγω των ετερογενών αντιδράσεων στο μοντέλο παρουσιάζεται στην εικόνα 4.7.



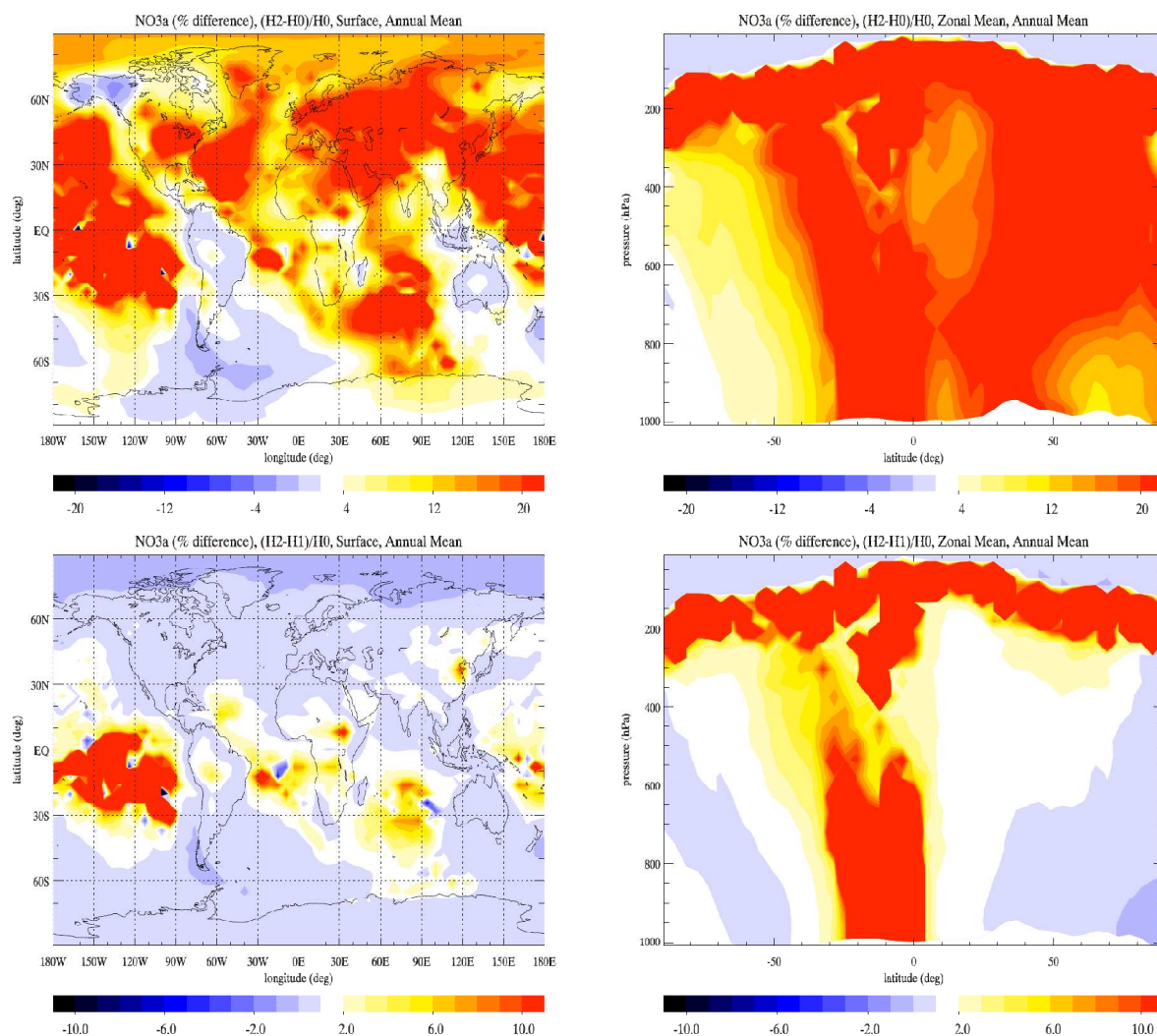
Εικόνα 4.7: Μέση ετήσια ποσοστιαία διαφορά της επιφανειακής (αριστερά) και της μέσης συγκέντρωσης του HNO_3 ως προς το γεωγραφικό μήκος (δεξιά) που υπολογίζει το TM4, λόγω επίδρασης ετερογενών αντιδράσεων (επάνω) και λόγω επίδρασης ετερογενών αντιδράσεων μόνο με τη συμμετοχή OA και BC (κάτω)

Πριν περάσουμε στην συζήτηση των αποτελεσμάτων του μοντέλου, πρέπει να υπενθυμιστεί ότι στα πάνω επίπεδα του TM4, οι συγκεντρώσεις του HNO_3 έχουν οριστεί βάσει δορυφορικών παρατηρήσεων, οπότε η παρακάτω ανάλυση περιορίζεται στα επίπεδα

κάτω των ~200 hPa. Από την εικόνα 4.7 παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις του HNO_3 σε άλλες περιοχές αυξάνονται και σε άλλες μειώνονται όταν λαμβάνονται υπόψη οι ετερογενείς αντιδράσεις στο μοντέλο. Η διαφορετική αυτή συμπεριφορά εξηγείται από δύο διαφορετικές επιδράσεις των ετερογενών αντιδράσεων στο ισοζύγιο του HNO_3 . Η υδρόλυση του N_2O_5 πάνω στα αερολύματα, αυξάνει τις συγκεντρώσεις HNO_3 ενώ οι αντιδράσεις των ριζών NO_3 , του NO_2 και των ριζών HO_2 στις επιφάνειες των αιωρούμενων σωματιδίων μειώνουν αντίστοιχα τις συγκεντρώσεις HNO_3 . Γενικότερα, παρατηρείται αύξηση των συγκεντρώσεων σε περιοχές με υψηλές συγκεντρώσεις αερολυμάτων τόσο στο βόρειο ημισφαίριο, που οφείλεται σε σωματίδια ανθρωπογενούς προέλευσης, όσο και στο νότιο ημισφαίριο, που οφείλεται σε βιογενούς προέλευσης σωματίδια. Οι ετερογενείς λοιπόν αντιδράσεις μπορούν είτε να αυξήσουν είτε να μειώσουν τις συγκεντρώσεις HNO_3 ανάλογα της σχετικής συνεισφοράς της υδρόλυσης του N_2O_5 και της καταστροφής των NO_3 , NO_2 και HO_2 στις επιφάνειες των αερολυμάτων.

4.1.6 Επίδραση των ετερογενών αντιδράσεων στα NO_3^-

Οι συγκεντρώσεις των NO_3^- στη σωματιδιακή φάση, υπολογίζονται από το μοντέλο EQSAM το οποίο θεωρεί ότι προέρχονται από την κατανομή του HNO_3 μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης. Οι διαφορές των συγκεντρώσεων των νιτρικών αερολυμάτων που οφείλονται στην επίδραση των ετερογενών αντιδράσεων τόσο στο σύνολο των αερολυμάτων όσο και στα οργανικά αερολύματα, παρουσιάζονται στην εικόνα 4.8.



Εικόνα 4.8: Μέση ετήσια ποσοστιαία διαφορά της επιφανειακής (αριστερά) και της μέσης ως προς το γεωγραφικό μήκος (δεξιά) συγκέντρωσης των NO_3^- αερολυμάτων που υπολογίζει το TM4, λόγω επίδρασης ετερογενών αντιδράσεων (επάνω) και λόγω επίδρασης ετερογενών αντιδράσεων μόνο με τη συμμετοχή των OA και BC (κάτω)

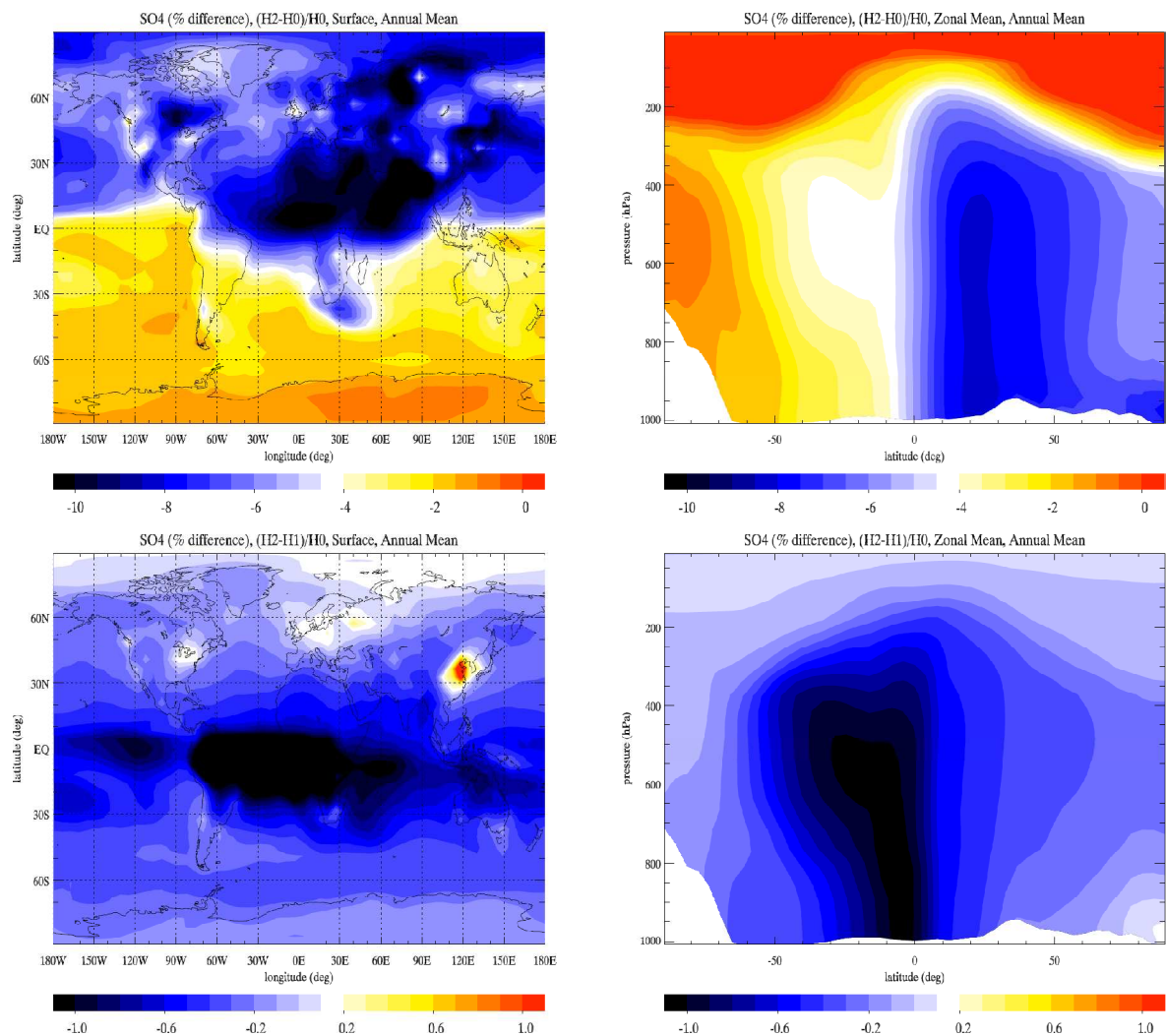
Παρόλο που η υδρόλυση του N_2O_5 αυξάνει τα επίπεδα HNO_3 στην ατμόσφαιρα, η καταστροφή των HO_2 , NO_2 και NO_3 στις επιφάνειες των αερολυμάτων μειώνουν τις συγκεντρώσεις HNO_3 στην ατμόσφαιρα. Σύμφωνα με τους υπολογισμούς του μοντέλου, ενώ οι ετερογενείς αντιδράσεις μπορούν είτε να μειώσουν είτε να αυξήσουν τις συγκεντρώσεις HNO_3 , τα νιτρικά αερολύματα αυξάνεται κατά περίπου 20% όταν λαμβάνονται υπόψη οι

ετερογενείς αντιδράσεις των HO_2 , NO_2 , NO_3 και N_2O_5 . Η συμπεριφορά αυτή εξηγείται εν μέρει με την μείωση των SO_4^- που έχει ως αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη διαθεσιμότητα $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ για την εξουδετέρωση του HNO_3 .

Όσον αφορά την διαφορά των συγκεντρώσεων των νιτρικών σωματιδίων με το ύψος, υπολογίζεται αύξηση σε όλη την ελεύθερη τροπόσφαιρα της τάξης του 20%, με τις μέγιστες διαφορές να σημειώνονται στις τροπικές περιοχές και στο βόρειο ημισφαίριο. Όπως και για τις υπόλοιπες ενώσεις που μελετήθηκαν, η επίδραση των OA και του BC παρατηρείται ότι μεγιστοποιείται πάνω από τις τροπικές περιοχές.

4.1.7 Επίδραση των ετερογενών αντιδράσεων στα SO_4^-

Τα θεικά αερολύματα, εκτός του μικρού ποσοστού τους (~2.5%) που εκπέμπονται απευθείας στην ατμόσφαιρα (κυρίως από ενεργά ηφαίστεια), παράγεται μέσω της οξείδωσης του SO_2 από ρίζες OH στην αέρια φάση και μέσω χημείας συννέφων κατά την οξείδωση του SO_2 από O_3 και H_2O_2 . Η επίδραση των ετερογενών αντιδράσεων που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία στα SO_4^- αερολύματα, λαμβάνει χώρα λόγω των αλλαγών που περιγράφηκαν στις συγκεντρώσεις των οξειδωτικών της ατμόσφαιρας. Η ποσοστιαία διαφορά των συγκεντρώσεων των SO_4^- λόγω της επίδρασης των ετερογενών αντιδράσεων στις επιφάνειες των σωματιδίων παρουσιάζεται στην εικόνα 4.9.



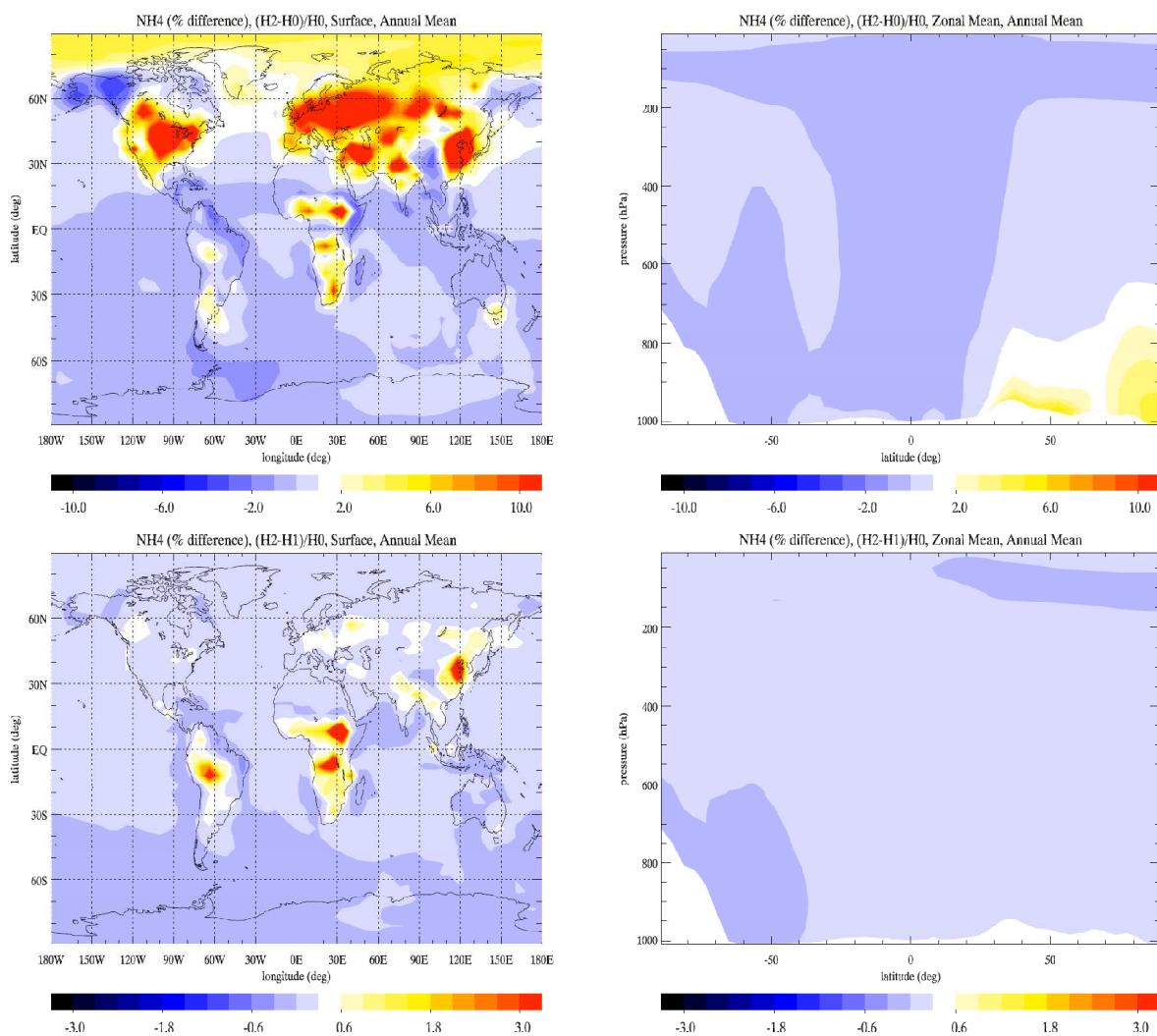
Εικόνα 4.9: Μέση ετήσια ποσοστιαία διαφορά της επιφανειακής (αριστερά) και της μέσης ως προς το γεωγραφικό μήκος (δεξιά) συγκέντρωσης του SO_4^- που υπολογίζει το TM4, λόγω επίδρασης ετερογενών αντιδράσεων (επάνω) και λόγω επίδρασης ετερογενών αντιδράσεων μόνο με τη συμμετοχή OA και BC (κάτω)

Όταν το μοντέλο λαμβάνει υπόψη τις επιδράσεις των ετερογενών αντιδράσεων υπολογίζεται μείωση των συγκεντρώσεων των SO_4^- αερολυμάτων. Η ποσοστιαία μείωση των SO_4^- (μέγιστη μείωση στην επιφάνεια 10%) είναι άμεσα συγκρίσιμη με την μείωση του O_3 λόγω των ετερογενών διαδικασιών παρουσιάζοντας σχεδόν την ίδια γεωγραφική κατανομή στην επιφάνεια (εικόνα 4.5). Αυτό οφείλεται στην άμεση παραγωγή των SO_4^- από την αντίδραση του SO_2 με το O_3 στην υγρή φάση των συννέφων. Έτσι, η μεγαλύτερη μείωση σημειώνεται πράγματι στο βόρειο ημισφαίριο όπου παρατηρείται και η αντίστοιχη μείωση του O_3 . Η ίδια συσχέτιση μεταξύ συγκεντρώσεων SO_4^- και O_3 παρουσιάζεται και στις μέσες συγκεντρώσεις κατά το γεωγραφικό μήκος συναρτήσει του ύψους. Παρουσιάζεται λοιπόν, μεγαλύτερη μείωση στο βόρειο ημισφαίριο ενώ σε μεγάλο ύψος οι διαφορές τείνουν στο μηδέν, αφού στα υψηλότερα κουτιά του μοντέλου, η συγκέντρωση του όζοντος εισάγεται από δορυφορικά δεδομένα.

Η επίδραση των ετερογενών αντιδράσεων στις επιφάνειες των OA και του BC στις συγκεντρώσεις των SO_4^- εντοπίζεται κυρίως στους τροπικούς όπου αντίστοιχα παρουσιάζεται και μείωση των συγκεντρώσεων του όζοντος από τις εν λόγω αντιδράσεις. Η ίδια τάση παρουσιάζεται και κατά τη μέση κατανομή της μείωσης των SO_4^- κατά το γεωγραφικό μήκος, όπου τα SOA που φθάνουν σε μεγάλο ύψος μειώνουν τις συγκεντρώσεις του O_3 και συνεπώς τις συγκεντρώσεις των SO_4^- .

4.1.8 Επίδραση των ετερογενών αντιδράσεων στα NH_4^+

Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 3, τα αμμωνιακά αερολύματα, προέρχονται κυρίως από την εξουδετέρωση της αέριας αμμωνίας προς παραγωγή NH_4^+ . Επίσης, αξίζει να υπενθυμιστεί, ότι η εξουδετέρωση της NH_3 προσομοιώνεται στο μοντέλο μέσω θερμοδυναμικών υπολογισμών του EQSAM (Metzger et al., 2002) όπως περιγράφηκε στο κεφάλαιο 2. Η ποσοστιαία διαφορά των συγκεντρώσεων των NH_4^+ λόγω της επίδρασης των ετερογενών αντιδράσεων στις επιφάνειες των σωματιδίων παρουσιάζεται στην εικόνα 4.10.



Εικόνα 4.10: Μέση ετήσια ποσοστιαία διαφορά της επιφανειακής (αριστερά) και της μέσης συγκέντρωσης του NH_4^+ ως προς το γεωγραφικό μήκος (δεξιά) που υπολογίζει το TM4, λόγω επίδρασης ετερογενών αντιδράσεων (επάνω) και λόγω επίδρασης ετερογενών αντιδράσεων μόνο με τη συμμετοχή OA και BC (κάτω)

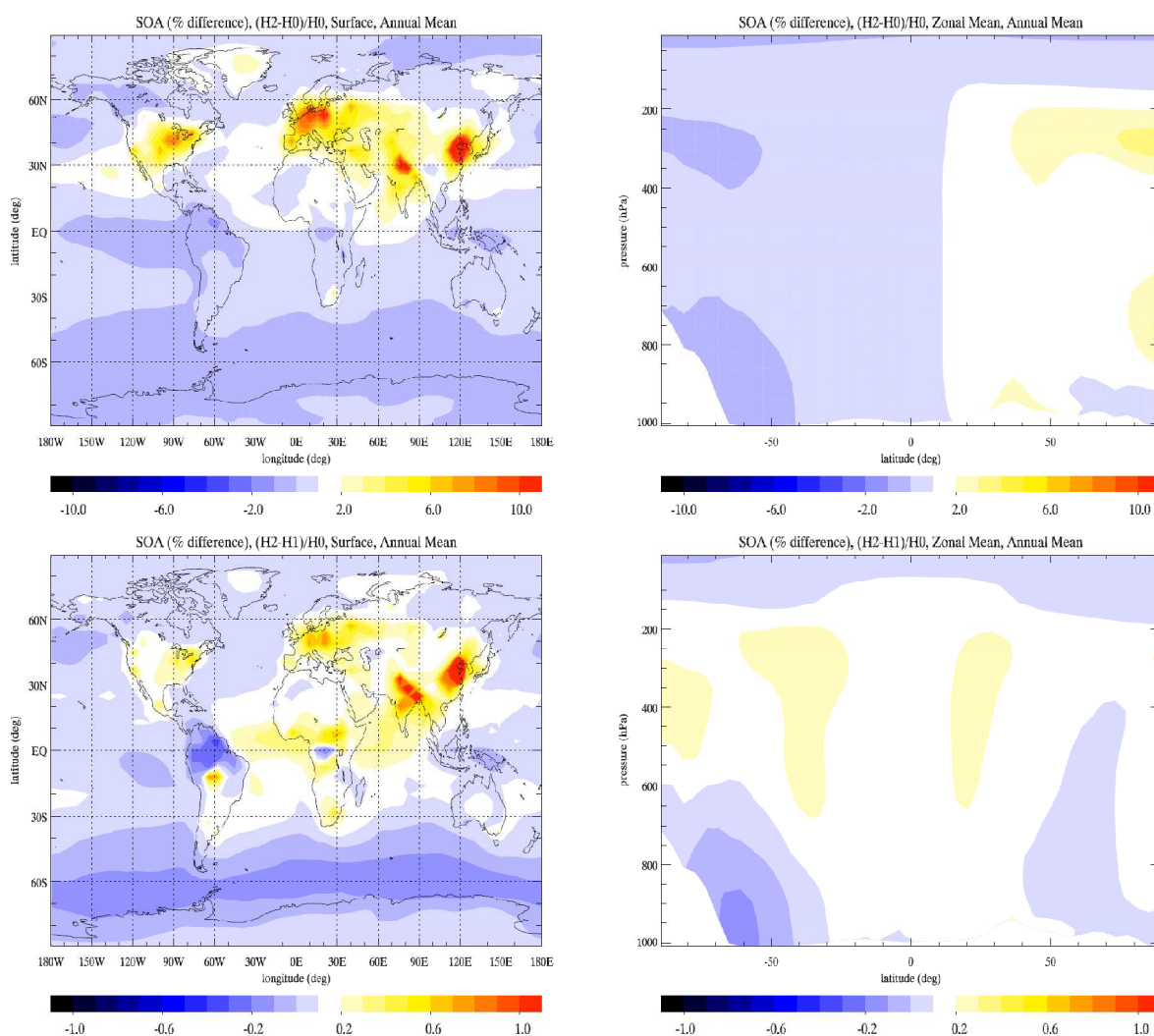
Σύμφωνα με αυτούς τους υπολογισμούς, οι μελετηθείσες ετερογενείς αντιδράσεις μπορούν είτε να αυξήσουν είτε να μειώσουν τις συγκεντρώσεις των NH_4^+ . Γενικότερα, παρατηρείται αύξηση των συγκεντρώσεων NH_4^+ σε περιοχές που κυριαρχεί η ανθρώπινη δραστηριότητα αλλά και σε περιοχές με αυξημένες συγκεντρώσεις οργανικών αερολυμάτων βιογενούς προέλευσης. Αυτό οφείλεται κυρίως στην αύξηση των συγκεντρώσεων του HNO_3 που όπως προαναφέρθηκε είναι σημαντική στις περιοχές αυτές, λόγω της παραγωγής HNO_3 κατά την ετερογενή ενυδάτωση του N_2O_5 . Στις μέσες ως προς το γεωγραφικό μήκος κατανομές των ποσοστιαίων διαφορών παρατηρούνται επίσης οι αυξημένες συγκεντρώσεις NH_4^+ λόγω της εξουδετέρωσης της αμμωνίας από το HNO_3 .

Όσον αφορά τη συμμετοχή των οργανικών αερολυμάτων σε αυτές τις μεταβολές, παρατηρούμε ότι αυτή είναι εμφανής στις περιοχές που μεγιστοποιούν τις συγκεντρώσεις

τους όπου αυξάνουν την οξύτητα της ατμόσφαιρας μέσω μεγαλύτερης παραγωγής HNO_3 και οδηγούν σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις NH_4^+ . Έτσι, σημειώνεται αύξηση των συγκεντρώσεων NH_4^+ ως και 3% στον Αμαζόνιο και στην κεντρική Αφρική, όπου μεγιστοποιούνται αντίστοιχα οι συγκεντρώσεις των ΟΑ.

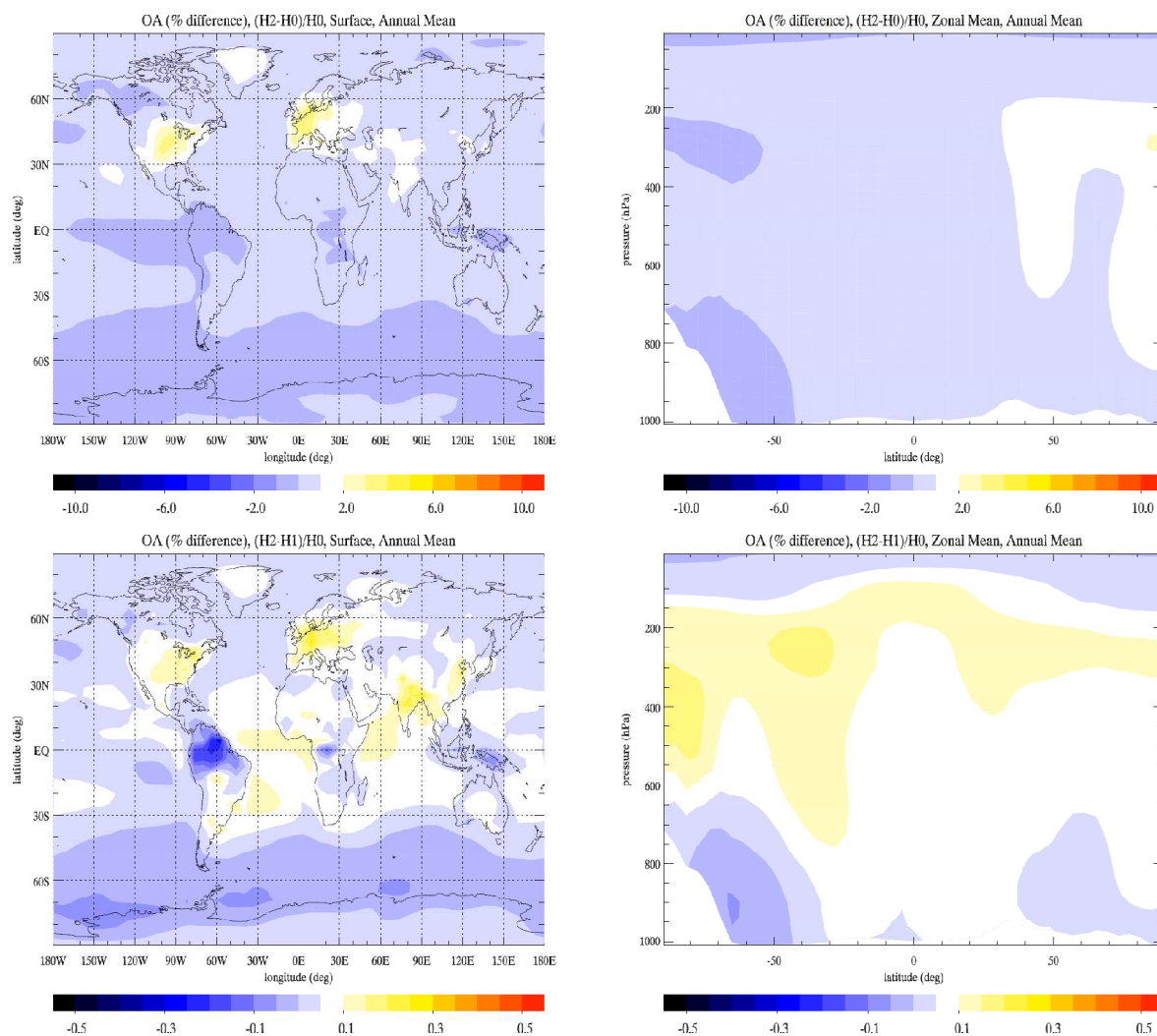
4.1.9 Επίδραση των ετερογενών αντιδράσεων στα ΟΑ

Σημαντικό μέρος των συγκεντρώσεων των οργανικών αερολυμάτων και του BC εξαρτάται από τις απευθείας εκπομπές τους από πρωτογενείς πηγές, ενώ το υπόλοιπο παράγεται χημικά στην ατμόσφαιρα από την οξείδωση VOC από το O_3 και τις ρίζες OH. Επομένως, οι μελετώμενες ετερογενείς αντιδράσεις αναμένεται να επηρεάσουν το O_3 , τις ρίζες OH και τις συγκεντρώσεις των SOA και επομένως των ΟΑ στην ατμόσφαιρα.



Εικόνα 4.11: Μέση ετήσια ποσοστιαία διαφορά της επιφανειακής (αριστερά) και της μέσης ως προς το γεωγραφικό μήκος (δεξιά) συγκέντρωσης των SOA που υπολογίζει το TM4, λόγω επίδρασης ετερογενών αντιδράσεων (επάνω) και λόγω επίδρασης ετερογενών αντιδράσεων μόνο με τη συμμετοχή ΟΑ και BC (κάτω)

Σύμφωνα με το TM4, οι υπολογιζόμενες συγκεντρώσεις των SOA μεταβάλλονται όταν λαμβάνονται υπόψη οι ετερογενείς αντιδράσεις. Η παραγωγή των SOA εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις των οξειδωτικών της ατμόσφαιρας (O_3 , OH και NO_3) τα οποία υπολογίζονται να μειώνονται υπό την επίδραση των ετερογενών αντιδράσεων. Παρόλα αυτά φαίνεται ότι στις περιοχές με μεγάλη παραγωγή SOA δεν παρατηρούνται αξιοσημείωτες διαφορές στις συγκεντρώσεις τους λόγω ετερογενών αντιδράσεων.



Εικόνα 4.12: Μέση ετήσια ποσοστιαία διαφορά της επιφανειακής (αριστερά) και της μέσης ως προς το γεωγραφικό μήκος (δεξιά) συγκέντρωσης των OA που υπολογίζει το TM4, λόγω επίδρασης ετερογενών αντιδράσεων (επάνω) και λόγω επίδρασης ετερογενών αντιδράσεων μόνο με τη συμμετοχή OA και BC (κάτω)

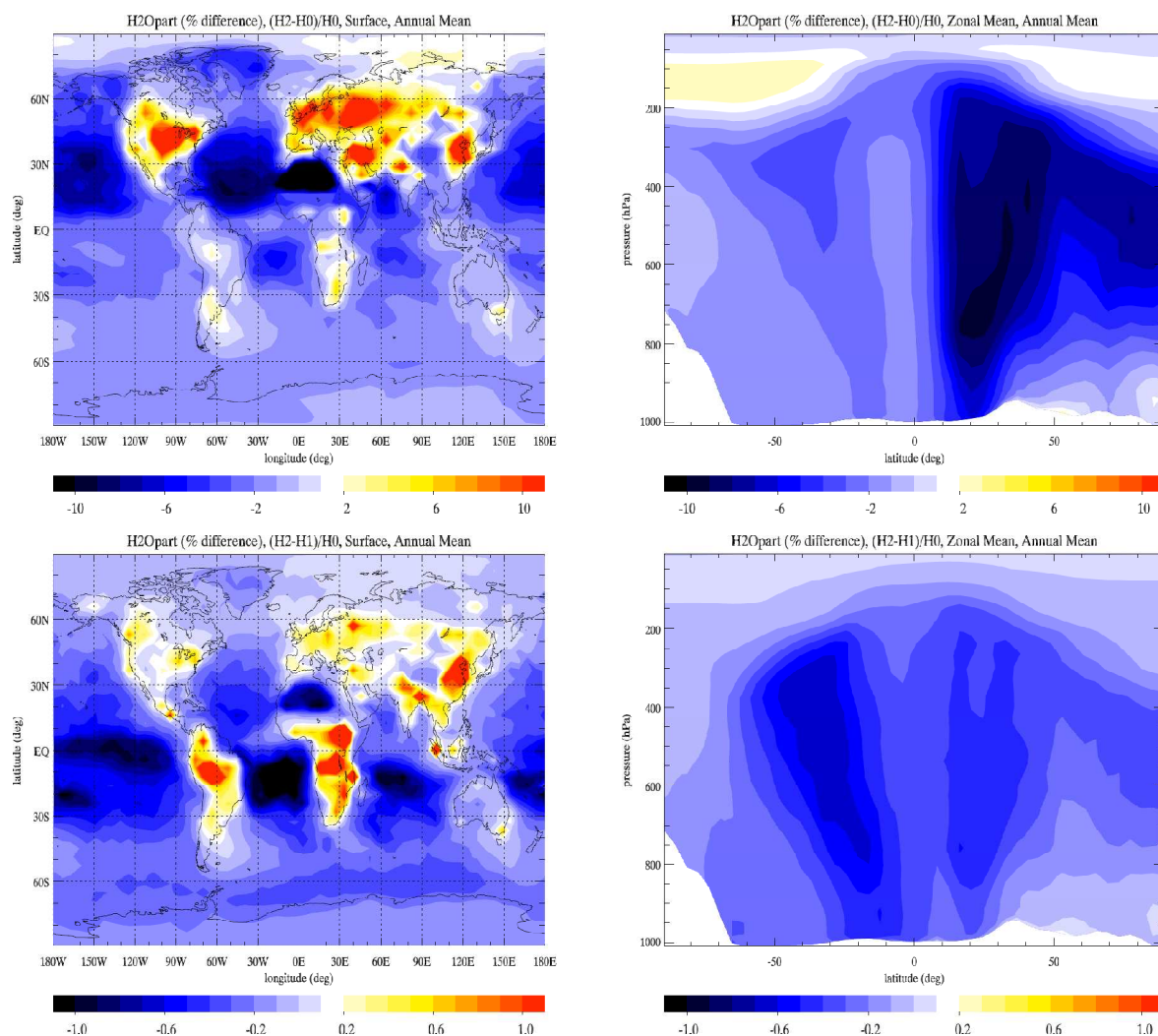
Η διαπίστωση αυτή συμφωνεί με την μελέτη των Liao and Seinfeld (2005) αφού το μονοτερπένια και το ισοπρένιο οξειδώνονται πλήρως και άρα η παραγωγή SOA εξαρτάται κυρίως από τις συγκεντρώσεις των αερολυμάτων που είναι διαθέσιμα για κατανομή των ημιπτητικών ενώσεων. Η εξήγηση αυτή ισχύει και για τις ελαφρώς αυξημένες συγκεντρώσεις των SOA σε περιοχές με έντονη ανθρωπογενή επίδραση, όπου τα αμμωνιακά και νιτρικά

αερολύματα τείνουν να αυξάνουν τις συγκεντρώσεις τους υπό την επίδραση των ετερογενών αντιδράσεων. Όσον αφορά τις μέσες ως προς το γεωγραφικό μήκος ποσοστιαίες διαφορές, παρατηρούμε πάλι ότι τα SOA τείνουν να αυξάνουν σε μικρό βαθμό (0.1-0.3%) τις συγκεντρώσεις τους κυρίως στο βόρειο ημισφαίριο. Αυτό και πάλι οφείλεται στην απορρόφηση των ημιπτητικών οργανικών ενώσεων στα αμμωνιακά και νιτρικά αερολύματα.

4.1.10 Επίδραση των ετερογενών αντιδράσεων στο σωματιδιακό νερό

Το νερό είναι ένα από τα κύρια συστατικά των αερολυμάτων, ιδιαίτερος στα χαμηλά στρώματα της ατμόσφαιρας, που η σχετική υγρασία είναι υψηλή. Η ποσότητα του νερού στα σωματίδια καθορίζει επίσης τον βαθμό αραίωσης των συστατικών τους, και επιδρά στην οξύτητα των σωματιδίων ή των σταγόνων συννέφων. Η χρήση του θερμοδυναμικού μοντέλου EQSAM μας επιτρέπει τον υπολογισμό του σωματιδιακού νερού στην ατμόσφαιρα. Το θερμοδυναμικό μοντέλο που χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία, δεν προσομοιώνει την ενεργοποίηση των σωματιδίων ως CCN, δηλαδή τη λήψη νερού και τη δημιουργία συννέφων. Το μοντέλο TM4 δεν υπολογίζει τον κύκλο του νερού στην ατμόσφαιρα (εξάτμιση, υγροποίηση, σχηματισμό συννέφων, βροχόπτωση) αλλά χρησιμοποιεί τα δεδομένα του ECMWF για την περιγραφή του. Για τον ίδιο λόγο, στο TM4 το σωματιδιακό νερό θεωρείται ότι δεν μεταφέρεται, αλλά υπολογίζεται σε κάθε χρονικό βήμα από την συγκέντρωση των ανόργανων σωματιδίων και του νερού στην αέρια φάση, με αποτέλεσμα η μεταφορά των σωματιδίων να μην επιδρά στον υδρολογικό κύκλο της ατμόσφαιρας. Πρέπει να σημειωθεί ότι αυτή η προσέγγιση χρειάζεται να βελτιωθεί σε μελλοντικές εργασίες.

Καθόσον οι ετερογενείς αντιδράσεις επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τις συγκεντρώσεις των ανόργανων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα αναμένεται να αλλάξουν και την ποσότητα του νερού που προσλαμβάνουν. Η ποσοστιαία διαφορά των συγκεντρώσεων του σωματιδιακού νερού λόγω της επίδρασης των ετερογενών αντιδράσεων στις επιφάνειες των σωματιδίων φαίνεται στην εικόνα 4.13.



Εικόνα 4.13: Μέση ετήσια ποσοστιαία διαφορά της επιφανειακής (αριστερά) και της μέσης συγκέντρωσης ως προς το γεωγραφικό μήκος (δεξιά) του σωματιδιακού H₂O που υπολογίζει το TM4, λόγω επίδρασης ετερογενών αντιδράσεων (επάνω) και λόγω επίδρασης ετερογενών αντιδράσεων μόνο με τη συμμετοχή OA και BC (κάτω)

Το TM4 υπολογίζει αύξηση του σωματιδιακού H₂O που περικλείουν τα ανόργανα αερολύματα λόγω των ετερογενών αντιδράσεων. Όπως έχει περιγραφεί στις προηγούμενες παραγράφους, τόσο τα NO₃⁻ όσο και τα NH₄⁺ τείνουν να αυξάνουν τις συγκεντρώσεις τους πάνω από βιομηχανοποιημένες περιοχές, αν και τα SO₄⁼ τείνουν να μειώνουν τις συγκεντρώσεις τους. Η συνολική επίδραση όμως των ετερογενών αντιδράσεων, όπως διαπιστώνεται και από άλλες μελέτες (Liao and Seinfeld, 2005), είναι η αύξηση των επιφανειακών συγκεντρώσεων του σωματιδιακού νερού πάνω από τις ΗΠΑ, την Ευρώπη και την ανατολική Κίνα σε ποσοστό άνω του 10%. Οι συγκεντρώσεις του σωματιδιακού νερού δεν παρουσιάζει αντίστοιχη αύξηση με το ύψος. Γενικότερα, η σχετική συνεισφορά του νερού στην σωματιδιακή μάζα μειώνεται σημαντικά με το ύψος, καθώς η σχετική υγρασία είναι υψηλότερη κοντά στην επιφάνεια απ' ότι στην μέση και ανώτερη τροπόσφαιρα όπου τα σωματίδια είναι πολύ πιο ξηρά. Επίσης, παρατηρώντας τις μέσες ως προς το γεωγραφικό

μήκος ποσοστιαίες διαφορές μεταξύ των προσομοιώσεων τόσο των SO_4^- όσο και των NH_4^+ δεν διαφαίνεται αύξηση των συγκεντρώσεων ως προς το ύψος, γεγονός που αντικατοπτρίζεται και στο σωματιδιακό H_2O .

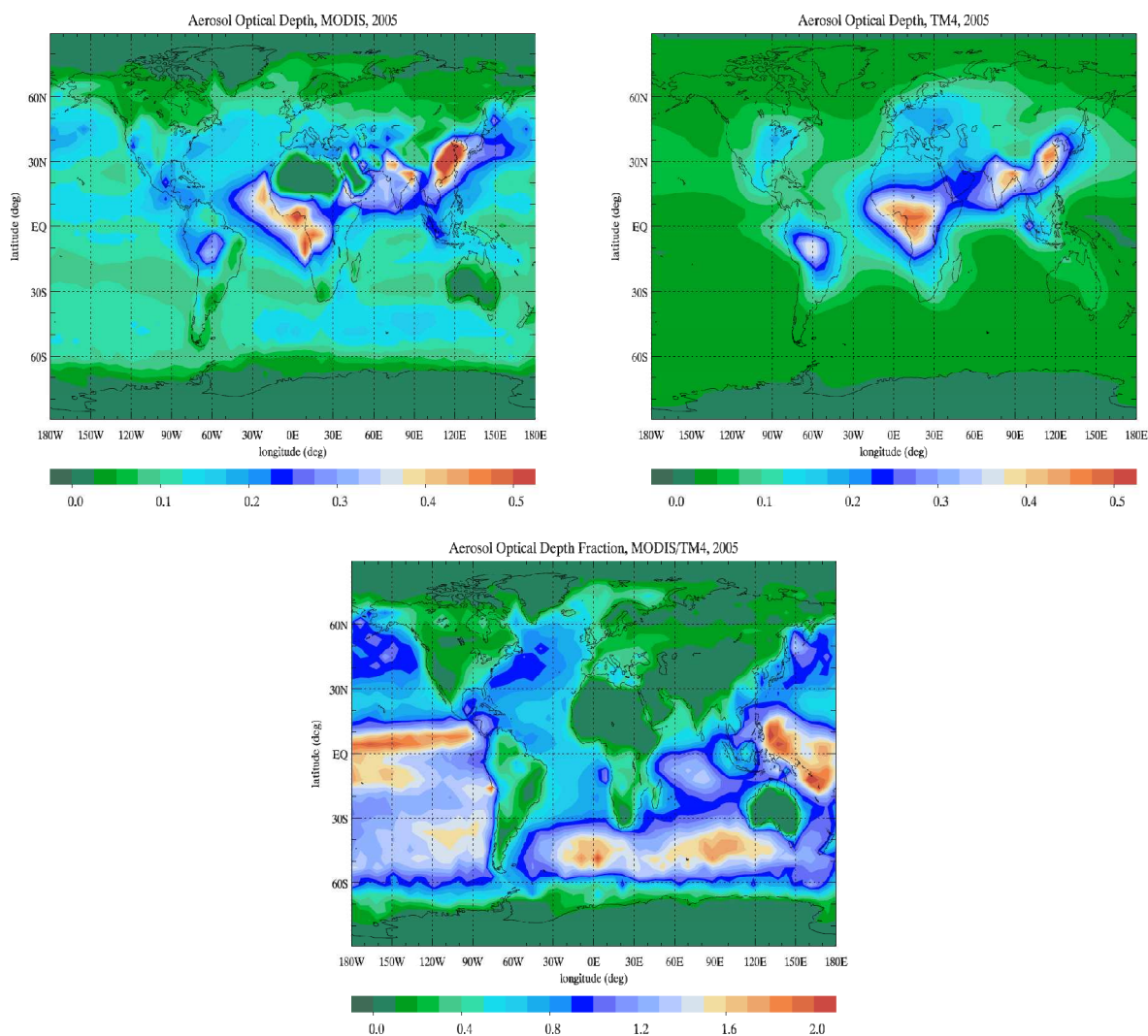
Όσον αφορά την συνεισφορά των ετερογενών αντιδράσεων στις επιφάνειες των ΟΑ, παρατηρούμε ότι είναι πολύ μικρότερη σε σύγκριση με αυτήν των ανόργανων αερολυμάτων. Η μεγαλύτερη συνεισφορά (~1%) σημειώνεται πάνω από την Νότια Αμερική την κεντρική Αφρική καθώς και την ανατολική Κίνα. Στην Ευρώπη και στις ΗΠΑ η συνεισφορά των ΟΑ είναι ακόμα μικρότερη. Η αύξηση των συγκεντρώσεων του σωματιδιακού H_2O σε συνδυασμό με την αύξηση της μάζας των νιτρικών και αμμωνιακών αερολυμάτων έχει σημαντική επίπτωση στην ανθρωπογενή ενεργειακή διαταραχή της ατμόσφαιρας όπως θα εξετασθεί στην επόμενη παράγραφο.

4.2 Επίδραση των ετερογενών αντιδράσεων στο ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας

Το ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας επηρεάζεται από τις συγκεντρώσεις των σωματιδίων καθώς έχουν την ικανότητα να σκεδάζουν ή να απορροφούν την ηλιακή ακτινοβολία. Η επίδραση των αερολυμάτων σχετίζεται κυρίως με τα μικρά μήκη κύματος λόγω του συγκρίσιμου μεγέθους τους. Για το λόγο αυτό στην παρούσα παράγραφο γίνεται και αναφορά στην μεταβολή του οπτικού βάθους (AOD) όταν το μοντέλο λαμβάνει υπόψη του τις ετερογενείς αντιδράσεις στις επιφάνειες των αερολυμάτων. Επίσης, για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων του μοντέλου θα πραγματοποιείται σύγκριση με τα δεδομένα του δορυφορικού αισθητήρα MODIS. Ο δορυφορικός αισθητήρας MODIS (Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer) παράγει ένα μεγάλο αριθμό αποτελεσμάτων σε ημερήσια βάση, συμπεριλαμβανομένων των δεδομένων του οπτικού πάχους της ατμόσφαιρας μετρούμενο στα 550nm και το κλάσμα της συμμετοχής των λεπτών σωματιδίων ($<1\mu\text{m}$) στο συνολικό οπτικό πάχος. Πρέπει να σημειωθεί ότι ο υπολογισμός του AOD των λεπτών αερολυμάτων για τα 550 nm, ισχύει για $\text{AOD} > 0.1$, αφού το MODIS είναι λιγότερο ευαίσθητο για τις ιδιότητες των αερολυμάτων σε πολύ μικρές τιμές AOD λόγω των σφαλμάτων κατά την βαθμονόμηση του οργάνου άλλα και των παραδοχών που έχουν γίνει κατά τον υπολογισμό της ανάκλασης του φωτός από το έδαφος.

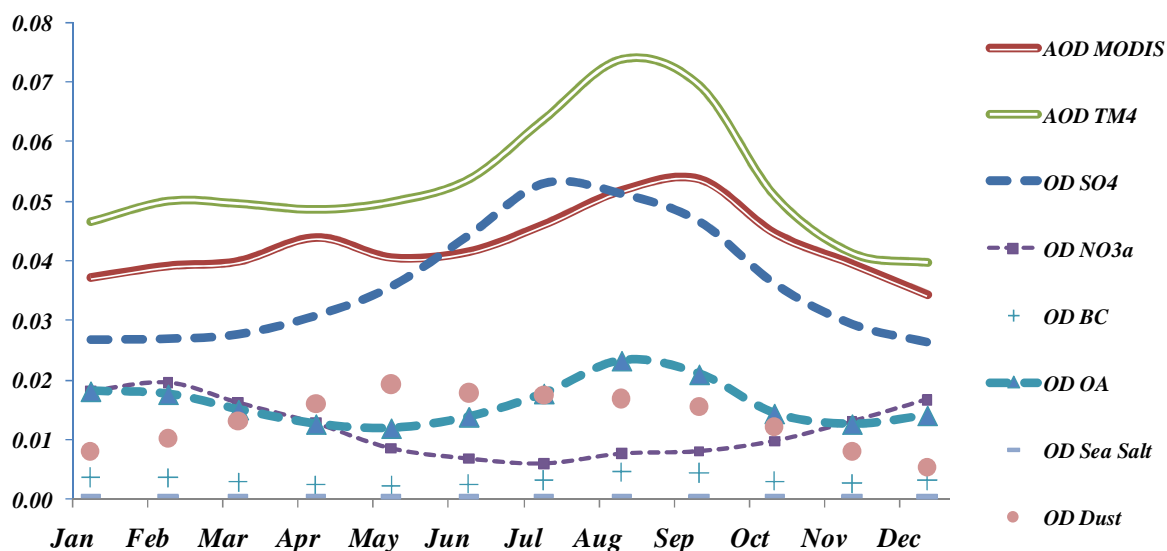
4.2.1 Το οπτικό πάχος

Στην προηγούμενη παράγραφο υπολογίσαμε ότι οι ετερογενείς αντιδράσεις πάνω στις επιφάνειες των αερολυμάτων επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις των ανόργανων κυρίως αερολυμάτων πάνω από περιοχές με έντονη ανθρωπογενή επίδραση (πχ κεντρική Ευρώπη, ΗΠΑ) καθώς και σε περιοχές με έντονη βλάστηση και καύση βιομάζας (πχ. Αμαζόνιος, κεντρική Αφρική). Στην εικόνα 4.14 παρουσιάζονται το AOD από το δορυφορικό όργανο MODIS και το AOD που υπολογίζει το TM4 για τα ξηρά σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης, καθώς και ο λόγος τους.



Εικόνα 4.14: Μέση ετήσια τιμή του οπτικού πάχους για το έτος 2005 για ξηρά σωματίδια από τον αισθητήρα MODIS (αριστερά), οπτικό πάχος που υπολογίζει το TM4 (δεξιά) και ο λόγος του οπτικού πάχους MODIS/TM4 (κάτω)

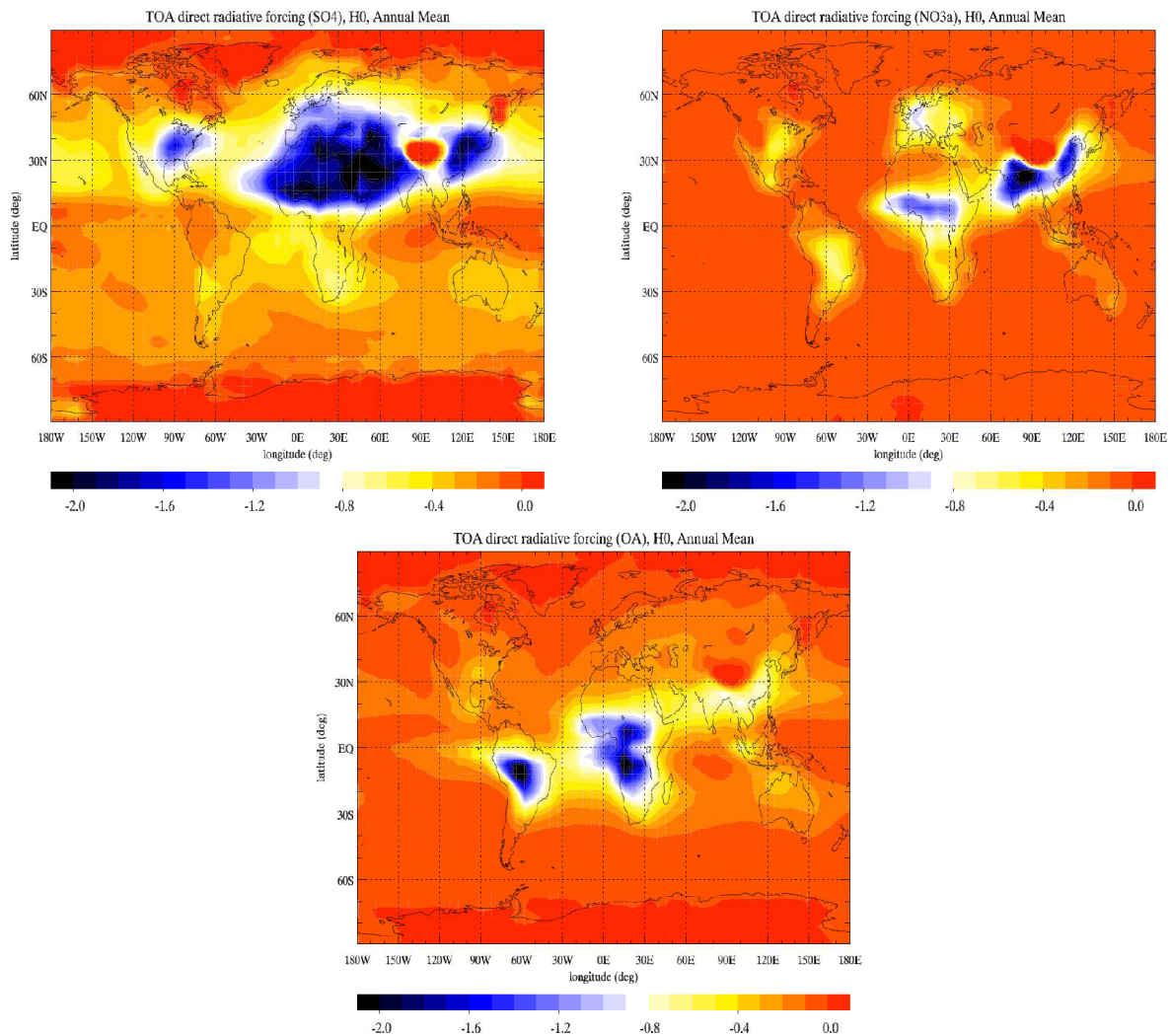
Σύμφωνα με την εικόνα 4.14, παρατηρούμε ότι τα αποτελέσματα του TM4 βρίσκονται σε συμφωνία με τις μετρήσεις AOD του δορυφορικού οργάνου MODIS κυρίως πάνω από χερσαίες περιοχές. Το μοντέλο υπερεκτιμά ελαφρώς τις τιμές AOD πάνω από περιοχές με έντονη καύση βιομάζας (Αμαζόνιος, κεντρική Αφρική). Οι μεγαλύτερες διαφορές εντοπίζονται πάνω από τους ωκεανούς, όπου το μοντέλο υποεκτιμά ως και δύο φορές τις μετρήσεις του δορυφόρου. Σε αυτές τις περιοχές, η κύρια συνεισφορά στο οπτικό πάχος της ατμόσφαιρας για σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης, μπορεί να προέρθει από το θαλάσσιο άλας. Σε μικρότερο βαθμό συνεισφορά στο οπτικό πάχος της ατμόσφαιρας έχουν και οι εκπομπές POA από θαλάσσιες πηγές, οι οποίες όπως προαναφέρθηκε θεωρούνται εσωτερικά αναμεμιγμένα με το θαλάσσιο άλας. Στην εικόνα 4.15 παρουσιάζεται η μέση παγκόσμια μηνιαία τιμή του AOD των συστατικών που συνιστούν τη σωματιδιακή φάση στο TM4 στην περιοχή συσσώρευσης, καθώς και του δορυφορικού οργάνου MODIS.



Εικόνα 4.15: Συμμετοχή των συστατικών των αερολυμάτων στο συνολικό οπτικό πάχος και των επιμέρους συστατικών του συνόλου των αερολυμάτων (SO_4^- , NO_3^- , BC, OA, θαλάσσιο άλας και ορυκτή σκόνη) που υπολογίζει το TM4 σε σύγκριση με το οπτικό πάχος από τον δορυφορικό αισθητήρα MODIS σε μηνιαία βάση.

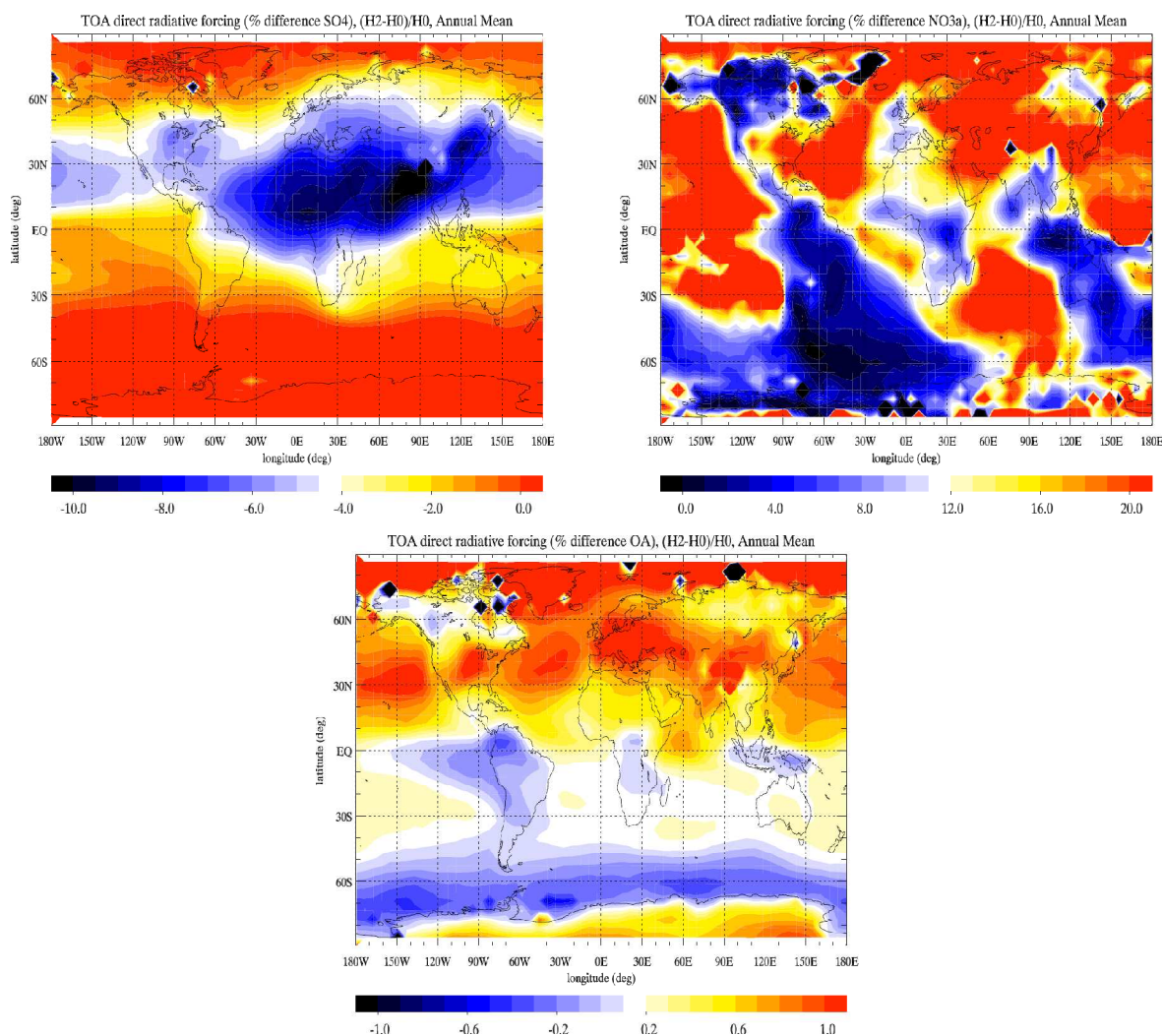
4.2.2 Διαταραχή του ενεργειακού ισοζυγίου

Η μεταβολή του ενεργειακού σωματιδίου στο ανώτερο μέρος της ατμόσφαιρας που υπολογίζει το μοντέλο για τα συστατικά που αποτελούν τα αερολύματα (ανόργανα, οργανικά και μαύρου άνθρακα) παρουσιάζονται στην εικόνα 4.16.



Εικόνα 4.16: Μέση ετήσια μεταβολή στο ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας για το έτος 2005 που υπολογίζει το TM4 σε ($W m^{-2}$), για τα θεικά αερολύματα, τα νιτρικά αερολύματα και τα οργανικά αερολύματα.

Όπως φάνηκε και από την προηγούμενη παράγραφο, οι ετερογενείς αντιδράσεις επηρεάζοντας τις συγκεντρώσεις των αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα, θα επηρεάζουν και τη διαταραχή του ενεργειακού ισοζυγίου. Στην εικόνα 4.17 παρουσιάζεται η ποσοστιαία διαφορά στον υπολογισμό της ενεργειακής διαταραχής, όταν το μοντέλο λαμβάνει υπόψη του την επίδραση των ετερογενών αντιδράσεων.



Εικόνα 4.17: Μέση ετήσια ποσοστιαία μεταβολή στο ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας που υπολογίζει το TM4 λόγω της επίδρασης ετερογενών αντιδράσεων, για τα θειικά αερολύματα, τα νιτρικά αερολύματα και τα οργανικά αερολύματα.

Από τα αποτελέσματα του μοντέλου παρατηρούμε ότι οι ετερογενείς αντιδράσεις επηρεάζουν την ενεργειακή διαταραχή της ατμόσφαιρας. Στην περίπτωση των SO_4^- αερολυμάτων, παρατηρείται μείωση της συμμετοχής τους στην ενεργειακή διαταραχή της ατμόσφαιρας. Αυτό οφείλεται στην μείωση των συγκεντρώσεων των SO_4^- λόγω κυρίως μείωσης του όζοντος. Όσον αφορά τα νιτρικά αερολύματα, η συνεισφορά τους στην ενεργειακή διαταραχή της ατμόσφαιρας αυξάνεται όταν το μοντέλο λαμβάνει υπόψη του ετερογενείς αντιδράσεις. Όπως αναφέρθηκε, η αύξηση της παραγωγής HNO_3 λόγω ετερογενών διαδικασιών έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των NO_3^- αερολυμάτων.

Η αυξητική τάση των συγκεντρώσεων των SOA κυρίως στο βόρειο ημισφαίριο όσο και η μείωση του όζοντος που μειώνει με τη σειρά του τη μετατροπή των πρωτογενών οργανικών σωματιδίων από υδρόφοβα σε υδρόφιλα, έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή στη συνεισφορά των OA στο ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας. Όπως φαίνεται από τους

υπολογισμούς του μοντέλου, τα ΟΑ αυξάνουν τη συμμετοχή τους στο βόρειο ημισφαίριο πάνω από έντονα αστικοποιημένες περιοχές ενώ στο νότιο ημισφαίριο, διακρίνεται αμελητέα μείωση της συμμετοχής τους στην διαταραχή του ενεργειακού ισοζυγίου.

Παρατηρούμε ότι οι ετερογενείς αντιδράσεις επηρεάζουν διαφορετικά τα συστατικά των αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα. Η επίδραση των θειικών, των νιτρικών και των οργανικών αερολυμάτων για τις προσομοιώσεις H0 και H2 στο ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας καθώς και η αλλαγή της λόγω των ετερογενών αντιδράσεων παρουσιάζονται στον πίνακα 4.1.

<i>Ένωση</i>	<i>H0 (W m⁻²)</i>	<i>H2 (W m⁻²)</i>	<i>%Επίδραση ετερογενών αντιδράσεων</i>
SO ₄ ⁼	-0.34	-0.32	-5.0
NO ₃ ⁻	-0.10	-0.11	+13.4
POA	-0.08	-0.08	0.0
SOA	-0.06	-0.06	+0.7

Πίνακας 4.1 Επίδραση των SO₄⁼, NO₃⁻, POA, SOA στο ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας λόγω σκέδασης ακτινοβολίας σε W m⁻², για την προσομοίωση χωρίς την επίδραση (H0) και με την επίδραση (H2) των ετερογενών αντιδράσεων και η ποσοστιαία επίδραση των ετερογενών αντιδράσεων στην διαταραχή του ενεργειακού ισοζυγίου της ατμόσφαιρας.

Σύμφωνα με τους υπολογισμούς του μοντέλου, τα θειικά σωματίδια είναι το κύριο συστατικό στο οποίο οφείλεται η διαταραχή του ενεργειακού ισοζυγίου της ατμόσφαιρας. Έτσι λοιπόν, τα SO₄⁼ συνεισφέρουν από -0.34 W m⁻² όταν στο μοντέλο δεν λαμβάνεται υπόψη η επίδραση των ετερογενών αντιδράσεων ενώ μειώνεται κατά 5% όταν λαμβάνονται υπόψη ετερογενείς αντιδράσεις. Αντίστοιχα, τα NO₃⁻ συνεισφέρουν -0.10 W m⁻² για την προσομοίωση H0 ενώ όταν λαμβάνονται υπόψη οι ετερογενείς αντιδράσεις στο μοντέλο η ενεργειακή διαταραχή αυξάνεται κατά 13%. Το μοντέλο υπολογίζει για την ενεργειακή διαταραχή που οφείλεται στα ΟΑ στα -0.15 W m⁻² (για την περίπτωση του BC στο +0.03 W m⁻²). Ειδικότερα, οι ετερογενείς αντιδράσεις επηρεάζοντας τις συγκεντρώσεις των SOA, αυξάνουν την συμμετοχή τους στην διαταραχή του ενεργειακού ισοζυγίου της ατμόσφαιρας κατά 0.7%.

4.3 Σύνοψη

Στο παρόν κεφάλαιο πραγματοποιήθηκε μελέτη των επιπτώσεων των ετερογενών αντιδράσεων στις επιφάνειες των ανόργανων και οργανικών σωματιδίων. Οι μελετηθείσες ετερογενείς αντιδράσεις πάνω στα αιωρούμενα σωματίδια έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση των NO_x του O_3 και των ριζών OH με παράλληλη μείωση των SO_4^- αερολυμάτων, ενώ τα NH_4^+ , NO_3^- και OA εμφανίζουν κυρίως αύξηση των συγκεντρώσεών τους. Στον πίνακα 4.2 παρουσιάζονται το μέσο παγκόσμιο ετήσιο τροποσφαιρικό φορτίο του όζοντος και των αερολυμάτων της τάξης συσσώρευσης (εκτός του θαλάσσιου άλατος και της ορυκτής σκόνης) που λαμβάνει υπόψη το μοντέλο, καθώς και η μέση ετήσια παγκόσμια ποσοστιαία διαφορά των συγκεντρώσεών τους στην ατμόσφαιρα.

<i>Ένωση</i>	<i>H0 (Tg)</i>	<i>H2 (Tg)</i>	<i>%Συνεισφορά ετερογενών αντιδράσεων</i>
O_3 (<i>tropospheric</i>)	301.3	288.3	-4.3
SO_4^-	3.7	3.6	-4.6
NO_3^-	0.8	0.9	+12.8
NH_4^+	0.9	0.9	+0.6
POA	1.2	1.2	
SOA	0.9	1.0	+1.0

Πίνακας 4.2: Μέσο ετήσιο παγκόσμιο ατμοσφαιρικό φορτίο του τροποσφαιρικού O_3 , των SO_4^- , των NO_3^- , των POA και των SOA που υπολογίζει το TM4 για τις προσομοιώσεις H0 και H2, καθώς και η ποσοστιαία συνεισφορά των ετερογενών αντιδράσεων σε αυτό.

Όταν το μοντέλο λαμβάνει υπόψη του την επίδραση των ετερογενών αντιδράσεων στις επιφάνειες των αερολυμάτων παρατηρείται μείωση στην συνεισφορά των SO_4^- κατά 5% στην ενεργειακή διαταραχή της ατμόσφαιρας. Αντιθέτως, το μοντέλο υπολογίζει αύξηση της συνεισφοράς για τα NO_3^- σωματίδια και τα SOA κατά 13% και 1% αντίστοιχα.

5 Συμπεράσματα και προοπτικές

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η παγκόσμια κατανομή των οργανικών αερολυμάτων πάνω από χερσαίες και ωκεάνιες περιοχές του πλανήτη. Μελετήθηκε η επίδραση των ετερογενών αντιδράσεων στα κύρια οξειδωτικά της ατμόσφαιρας καθώς και στα ατμοσφαιρικά αερολύματα. Τέλος, πραγματοποιήθηκε μελέτη της επίδρασης των ετερογενών αντιδράσεων στην ενεργειακή διαταραχή της ατμόσφαιρας.

Το τρισδιάστατο ατμοσφαιρικό μοντέλο χημείας και μεταφοράς παγκόσμιας κλίμακας TM4 επεκτάθηκε ώστε να προσομοιώνει την χωρική και χρονική κατανομή της αέριας και της σωματιδιακής φάσης της ατμόσφαιρας. Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής, αντικαταστάθηκε το χημικό σχήμα της περιγραφής των αερίων ενώσεων βάσει της δομικής συσσώρευσης που προϋπήρχε στο μοντέλο με ένα αναλυτικό χημικό κώδικα που βασίζεται στη μοριακή συσσώρευση. Ο αναλυτικός χημικός κώδικας που αναπτύχθηκε και παρουσιάστηκε στην παρούσα διατριβή παρέχει τη δυνατότητα περιγραφής της αέριας φάσης οξυγονωμένων οργανικών ενώσεων συζεύχθηκε με ένα κώδικα παραγωγής δευτερογενών σωματιδίων. Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στην παγκόσμια κατανομή της γλυοξάλης. Με τον τρόπο αυτό έγινε δυνατή μια λεπτομερέστερη μελέτη της παραγωγής αλλά και της επίδρασης

των SOA στην χημεία της αέριας φάσης. Έμφαση, δόθηκε επίσης στην παραγωγή SOA μέσω της οξειδωσης ελαφρών αλδεϋδών στο υγρό νερό των συννέφων. Το TM4 έχει τη δυνατότητα να προσομοιώνει και τα υπόλοιπα δευτερογενή αερολύματα τόσο ανόργανα (θειούχα, αμμωνιακά και νιτρικά) όσο και οργανικά (χημική παραγωγή SOA λόγω οξειδωσης βιογενών και ανθρωπογενών VOC) βάση του βελτιωμένου αναλυτικού χημικού μηχανισμού αλλά και υποπρογραμμάτων που συζεύχθηκαν με το μοντέλο αέριας φάσης στα πλαίσια της παρούσας εργασίας.

Η CHOCHO είναι ένωση που μπορεί να παρέχει πληροφορίες για την οξείδωση των VOC και του σχηματισμού SOA στην τροπόσφαιρα. Λόγω της μεγάλης σημασίας της CHOCHO ως χημικού δείκτης, αλλά και της εμπλοκής της στην παραγωγή SOA μέσω της χημείας συννέφων, στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, πραγματοποιήθηκε εκτενής μελέτη της αέριας φάσης της. Η δευτερογενής ανθρωπογενής συνεισφορά των VOC στις συγκεντρώσεις της CHOCHO υπολογίστηκε στα 20-70% σε βιομηχανοποιημένες περιοχές του βορείου ημισφαιρίου και 3-20% στους τροπικούς. Η χημική παραγωγή της CHOCHO υπολογίστηκε στα 56 Tg yr^{-1} , με 70% να προέρχεται από βιογενείς υδρογονάνθρακες, 17% από την οξείδωση του ακετυλενίου, 11% από την οξείδωση αρωματικών υδρογονανθράκων και 2% από την οξείδωση του αιθενίου και του προπενίου. Η CHOCHO απομακρύνεται από την ατμόσφαιρα κυρίως μέσω φωτοδιάσπασης (63%) και μέσω οξείδωσης από ρίζες OH αλλά και λόγω υγρής (8%) και ξηρής (6%) απομάκρυνσης. Η μέση ετήσια συγκέντρωση της CHOCHO υπολογίζεται στα 0.02 Tg και ο χρόνος ζωής στις 3h. Τα αποτελέσματα του μοντέλου συγκρίθηκαν με τις μετρήσεις του δορυφορικού αισθητήρα SCIAMACHY υποδεικνύοντας ότι το μοντέλο υποεκτιμά τις συγκεντρώσεις CHOCHO περίπου κατά 20 Tg yr^{-1} κυρίως πάνω από ωκεάνιες περιοχές. Αντιθέτως, στην περίπτωση που το μοντέλο λαμβάνει υπόψη του πρωτογενείς εκπομπές CHOCHO, λόγω καύσης βιομάζας και καύσης ανθρωπογενούς προέλευσης της τάξης των 7 Tg yr^{-1} , το μοντέλο υπερεκτιμά τις μετρήσεις των ατμοσφαιρικών κολώνων του SCIAMACHY.

Επίσης, στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν και τα OA της περιοχής συσσώρευσης θαλάσσιας προέλευσης. Τα POA θαλάσσιας προέλευσης θεωρούνται εσωτερικά αναμεμιγμένα με το θαλάσσιο άλας και η περιεκτικότητά του σε αυτό, υπολογίζεται βάσει της επιφανειακής συγκέντρωσης της Chl-a στο νερό. Οι μέσες ετήσιες εκπομπές POA από την επιφάνεια της θάλασσας υπολογίζονται από το μοντέλο στα $7 - 8 \text{ Tg yr}^{-1}$ αναλόγως της προέλευσης των δορυφορικών δεδομένων της κατανομής της Chl-a που λαμβάνεται υπόψη από το μοντέλο (MODIS ή SeaWiFS αντίστοιχα). Η παραγωγή SOA προέρχεται από την

οξειδωση των θαλασσιών VOC όπως το DMS, το ισοπρένιο, τα μονοτερπένια και των μεγάλης αβεβαιότητας βιογενών θαλάσσιων αλάτων των αμινών. Η παραμετροποίηση εκπομπών των θαλασσιών VOC πραγματοποιείται μέσω δορυφορικών δεδομένων Chl-a, καθώς και της εισερχόμενης ηλιακής ακτινοβολίας, της ταχύτητας του ανέμου και της θερμοκρασίας. Σύμφωνα με τους υπολογισμούς του μοντέλου, τα SOA θαλάσσιας προέλευσης υπολογίζονται στα 5.4 Tg yr^{-1} , όπου το 75% προέρχεται από την οξειδωση του DMS και το 24% από την οξειδωση των αμινών θαλάσσιας προέλευσης. Τα SOA που παράγονται από την οξειδωση του ισοπρενίου και των μονοτερπενίων θαλάσσιας προέλευσης υπολογίζονται σε 0.1 Tg yr^{-1} .

Στην παρούσα εργασία έγινε και μια πρώτη προσπάθεια να υπολογιστεί η χημική παραγωγή των SOA μέσω της χημείας συννέφων. Η γλυοξάλη, η γλυκολαλδεύδη και η μεθυλογλυοξάλη κατανέμονται στην υγρή φάση των συννέφων μέσω του νόμου του Henry και οξειδώνονται παράγοντας οξαλικό οξύ. Το παραγόμενο οξαλικό οξύ μετά την εξάτμιση των συννέφων παραμένει στη σωματιδιακή φάση αυξάνοντας την ποσότητα της μάζας των SOA στην ατμόσφαιρα. Το μοντέλο υπολογίζει την παραγωγή SOA ως οξαλικά ιόντα μέσω της χημείας συννέφων στα 32 Tg yr^{-1} , με μέση ετήσια παγκόσμια συγκέντρωση στα 0.5 Tg με μέσο χρόνο ζωής 5 ημέρες.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε μελέτη των επιπτώσεων των ετερογενών διεργασιών στις επιφάνειες των ανόργανων και οργανικών σωματιδίων στις συγκεντρώσεις των σημαντικότερων ενώσεων στην ατμόσφαιρα (αέρια και σωματιδιακή φάση) καθώς και στη διαταραχή του ενεργειακού ισοζυγίου. Όταν το μοντέλο λαμβάνει υπόψη την επίδραση των ετερογενών αντιδράσεων στις επιφάνειες των αερολυμάτων παρατηρείται μείωση στις μέσες συγκεντρώσεις του O_3 κατά 4.3% ενώ σε έντονα αστικοποιημένες περιοχές η μείωση φθάνει τοπικά μέχρι το 10%. Αντίστοιχα, υπολογίζεται μείωση στις μέσες συγκεντρώσεις των SO_4^- της τάξης του 4.5%. Αντιθέτως, το μοντέλο υπολογίζει αύξηση της συνεισφοράς για τα NO_3^- , NH_4^+ αερολύματα και τα SOA κατά 13%, 0.6% και 1% αντίστοιχα. Η ίδια τάση παρατηρείται και κατά τη μελέτη του ενεργειακού ισοζυγίου. Έτσι, όταν λαμβάνεται υπόψη η επίδραση των ετερογενών αντιδράσεων στην ατμόσφαιρα, υπολογίζεται μείωση κατά 5% στην συνεισφορά των SO_4^- , ενώ τα NO_3^- και τα SOA αυξάνουν τη συνεισφορά τους κατά 13% και 0.7% αντίστοιχα.

Τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής διανοίγουν νέες προοπτικές για τη βελτίωση των προσομοιώσεων όσον αφορά την εκτίμηση, τόσο του ατμοσφαιρικού φορτίου

των οργανικών αερολυμάτων όσο και των ετερογενών διαδικασιών στην ατμόσφαιρα. Συνέχεια της παρούσας εργασίας μπορεί να αποτελέσει η βελτίωση των προσομοιώσεων:

1. στη μελέτη σωματιδίων συναρτήσει του μεγέθους τους
2. ταξινόμηση των SOA ανάλογα της πτητικότητάς τους
3. χρήση νέων πειραματικών δεδομένων των ταχυτήτων αντιδράσεων της υγρής φάσης ώστε να λαμβάνεται υπόψη η εξάρτηση από τη θερμοκρασία
4. βελτίωση της παραμετροποίησης των ετερογενών διαδικασιών στις επιφάνειες των σωματιδίων η οποία δεν θα στηρίζεται μόνο στην κατανομή με το μέγεθος των επιφανειών των θεικών αερολυμάτων
5. χρήση νέων πειραματικών δεδομένων υγροσκοπικότητας των σωματιδίων και της ικανότητας τους να δρουν ως CCN με στόχο τη μελέτη της έμμεσης επίδρασης των σωματιδίων στο κλίμα.
6. Αντικατάσταση του θερμοδυναμικού μοντέλου EQSAM με το πιο σύγχρονο και αξιόπιστο μοντέλο ISOROPIA II
7. Βελτίωση της περιγραφής της γήρανσης των OA βάση των νέων πειραματικών μετρήσεων

6 Βιβλιογραφία

- Arnold, S.R., Spracklen, D.V., Williams, J., Yassaa, N., Sciare, J., Bonsang, B., Gros, V., Peeken, I., Lewis, A.C, Alvain, S., Moulin, C.: Evaluation of the global oceanic isoprene source and its impacts on marine organic carbon aerosol, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 8, 16445–16471, 2008
- Atkinson, R., Aschmann, S., and Winer, A.: Alkyl nitrate formation from the reaction of a series of branched RO₂ radicals with NO as a function of temperature and pressure, *J. Atmos. Chem.*, 5, 91–102, 1987
- Atkins, P.W., *Physical Chemistry*, 4, Oxford University Press, Oxford, 143, 1990
- Atkinson, R.: Kinetics and mechanisms of the gas phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds, *J. Phys. Chem., Ref. Data, Monograph 1*, 1–246, 1989
- Atkinson, R.: Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds, *J. Phys. Chem. Ref. Data Monogr.*, 2, 1-216, 1994
- Atkinson, R.: Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds: 1. Alkanes and alkenes, *J. Phys. Chem., Ref. Data*, 26, 215-290, 1997
- Atkinson, R.: Atmospheric Chemistry of VOCs and NO_x, *Atmos. Envir.*, 34, 2063–2101, 2000

- Ayers, G.P., and Gras J.L.: Seasonal relationship between cloud condensation nuclei and aerosol methanesulphonate in marine air, *Nature*, 353, 834-835, 1991
- Barth, M.C., Sillman, S., Hudman, R., Jacobson, M.Z., Kim, C.H., Monod, A., and Liang, J.: Summary of the cloud chemistry modeling intercomparison: Photochemical box model simulation, *J. Geophys. Res.*, 108(D7), 4214, doi:10.1029/2002JD002673, 2003
- Barnes, I., Horth J., Mihalopoulos N.: Dimethyl Sulfide and Dimethyl Sulfoxide and Their Oxidation in the Atmosphere, *Chem. Rev.*, 106, 940-975, 2006
- Bauer, S.E., Balkanski, Y., Schulz, M., Hauglustaine, D.A., Dentener, F.: Global modeling of heterogeneous chemistry on mineral aerosol surfaces: Influence on tropospheric ozone chemistry and comparison to observations, *J. Geophys. Res.*, 109, doi:10.1029/2003JD003868, 2004
- Bergmann, E.L.: Upper Atmosphere Research Satellite (UARS), <http://umpgal.gsfc.nasa.gov/>, 1997
- Bonsang, B., Kanakidou, M., Lambert, G., Monfray, P.: The marine source of C2-C6 aliphatic hydrocarbons, *J. Atmos. Chem.*, 6, 3-20, 1988
- Bonsang, B., Polle, C., Lambert, G.: Evidence for marine production of isoprene, *Geophys. Res. Lett.*, 1129–1132, 1992.
- Bouwman, A.F., Lee, D.S., Asman, W.A.H., Dentener, F.J., Van Der Hoek, K.W., Olivier, J.G.J.: A Global High-Resolution Emission Inventory for Ammonia, *Glob. Biogeochem. Cycl.*, 11, 561-587, 1997
- Broadgate, W.J., Malin, G., Küpper, F.C., Thompson, A., Liss, P.S.: Isoprene and other non-methane hydrocarbons from seaweeds: a source of reactive hydrocarbons to the atmosphere, *Marine Chem.*, 88, 61–73, 2004
- Buxton, G.V., Malone, T.N., Salmon, G.A.: Oxidation of glyoxal initiated by OH in oxygenated aqueous solution, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 93(16), 2889–2891, 1997
- Carlton, A.G., Turpin, B., J., Altieri, K.E., Seitzinger, S., Reff, A., Lim, H., J., Ervens, B.: Atmospheric oxalic acid and SOA production from glyoxal: Results of aqueous photooxidation experiments, *Atmos. Environ.*, 41, 7588–7602, 2007
- Ceburnis, D., O’Dowd, C.D., Jennings, G.S., Facchini, M.C., Emblico, L., Decesari, S., Fuzzi, S., and Sakalys, J.: Marine aerosol chemistry gradients: Elucidating primary and secondary processes and fluxes, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L07804, doi:10.1029/2008GL033462, 2008
- Charlson, R.J., Lovelock, J.E., Andreae, M.O., and Warren, S.G.: Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate, *Nature*, 326, 655-661, 1987
- Claeys, M., Graham, B., Gyorgy, V., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., Cafmeyer, J., Guyon, P., Andreae, M.O., Artaxo, P., Maenhaut, W.: Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene, *Science*, 303, 1173–1176, doi: 10.1126/science.1092805, 2004

- Daniel, J.S., and Solomon, S.: On the climate forcing of carbon monoxide, *Journal of Geophysical Research*, 103, 13.249-13.260, 1999
- De Santis F.: New directions: will a new European vegetation ozone standard be fair to all European Countries?, *Atmos. Environ.*, 33, 3873-3874, 1999
- Duce, R.A., Liss, P.S., Merrill, J.T., Atlas, E.L., Buat-Menard, P., Hicks, B.B., Miller, J.M., Prospero, J.M., Arimoto, R., Church, T.M., Ellis, W., Galloway, J.N., Hansen, L., Knap, A.H., Reinhardt, K.H., Schneider, B., Soudine, A., Tokos, J.J., Tsunogai, S., Wollast, R., Zhou, M.: The atmospheric input of trace species to the world ocean, *Glob. Biogeochem. Cycl.*, 5, 193-259, 1991
- Decesari, S., Facchini, M.C., Matta, E., Mircea, M., Fuzzi, S., Chughtai, A.R., Smith, D.M.: Water soluble organic compounds formed by oxidation of soot, *Atmos. Environ*, 36, 1827-1832, doi: 10.1016/S1352-2310(02)00141-3, 2002
- Dentener, F.J.: Heterogeneous chemistry in the troposphere, PhD Thesis, University of Utrecht, The Netherlands, 1993
- Dentener, F.J., and Crutzen, P.J.: Reaction of N₂O₅ on tropospheric aerosols: Impact on the global distributions of NO_x, O₃, and OH, *J. Geophys. Res.*, 98, 7149–7163, 1993
- Dentener, F.J., Carmichael, G.R., Zhang, Lelieveld, Y.J., Crutzen, P.J.: Role of mineral aerosol as a reactive surface in the global troposphere, *J. Geophys. Res.*, 101, 22,869–22,889, 1996
- Dentener, F.J., Van Weele, M., Krol, M., Houweling, S., and Van Velthoven, P.: Trends and interannual variability of methane emissions derived from 1979-1993 global CTM calculations, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 73-88, 2003
- Dentener, F., Kinne, S., Bond, T., Boucher, O., Cofala, J., Generoso, S., Ginoux, P., Gong, S., Hoelzemann, J.J., Ito, A., Marelli, L., Penner, J.E., Putaud, J.P., Textor, C., Schulz, M., van der Werf, G.R., and Wilson, J.: Emissions of primary aerosol and precursor gases in the years 2000 and 1750 prescribed data-sets for AeroCom, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 4321-4344, 2006
- Donahue, N.M., Robinson, L.A., Pandis, S.N: Atmospheric organic particulate matter: From smoke to secondary organic aerosol *Atmos. Environ.*, 43, 94–106, 2009.
- Ervens, B., Carlton, A.G., Turpin, B.J., Altieri, K.E., Kreidenweis, S.M., and Feingold, G.: Secondary organic aerosol yields from cloud-processing of isoprene oxidation products, *Geophys. Res. Letters*, 35, L02816, doi:10.1029/ 2007GL031828, 2008
- Fountoukis, C., and Nenes, A.: ISORROPIA II: A computationally efficient thermodynamic equilibrium model for K⁺ - Ca²⁺ - Mg²⁺ - NH₄⁺ - Na⁺ - SO₄⁻² - NO₃⁻ - Cl⁻ - H₂O aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 4639-4659, 2007
- Gantt, B., Meskhidze, N., and Kamykowski, D: A new physically based quantification of isoprene and primary organic aerosol emissions from the world's oceans, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 9, 2933-2965, 2009
- Gong, S.L., Barrie, L.A., and Blanchet, J.P.: Modeling sea-salt aerosols in the atmosphere 1, Model development, *J. Geophys. Res.*, 102, 3805–3818, 1997

- Gregg, J.W., Jones, C.G., and Dawson, T.E.: Urbanization, air pollution and tree growth in the vicinity of New York City, *Nature*, 424, 183-187, 2003
- Facchini, M.C., Decesari, S., Rinaldi, M., Carbone, C., Finessi, E., Mircea, M., Fuzzi, S., Moretti, F., Tagliavini, E., Ceburnis, D., and O'Dowd C D.: Important Source of Marine Secondary Organic Aerosol from Biogenic Amines, *Environ. Sci. Technol.*, 42 (24), 9116-9121, doi: 10.1021/es8018385, 2008
- Finlayson-Pitts, B.J., and Pitts, J.N.Jr.: *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments and Applications*, Academic Press, 2000
- Fry, J.L., Kiendler-Scharr, A., Rollins, A.W., Wooldridge, P.J., Brown, S.S., Fuchs., H., Dube, W., Mensah, A., dal Maso, M., Tillmann, R., Dorn, H.-P., Brauers, T., and Cohen, R.C.: Organic nitrate and secondary organic aerosol yield from NO₃ oxidation of α -pinene evaluated using a gas-phase kinetics/aerosol partitioning model, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1431–1449, 2009
- Folberth, G.A., Hauglustaine, D.A., Lathiere, J., and Brocheton, F.: Impact of biogenic hydrocarbons on tropospheric chemistry: results from a global chemistry-climate model, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 10517–10612, 2005
- Forstner, H.J.L., Flagan, R.C., and Seinfeld, J.H.: Secondary organic aerosol from the photooxidation of aromatic hydrocarbons: molecular composition, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 1345-1358, 1997
- Fu, T.-M., Jacob, D.J., Wittrock, F., Burrows, J.P., Vrekoussis, M., and Henze, D.: Global budgets of atmospheric glyoxal and methylglyoxal and implications for formation of secondary organic aerosols, *J. Geophys. Res.*, 113, D15303, doi:10.1029/2007JD009505, 2008
- Fuzzi, S., Andreae, M.O., Huebert, B.J., Kulmala, M., Bond, T.C., Boy, M., Doherty, S.J., Guenther, A., Kanakidou, M., Kawamura, K., Kerminen, V.M., Lohmann, U., Russell, L.M., and Pöschl, U.: Critical assessment of the current state of scientific knowledge, terminology, and research needs concerning the role of organic aerosols in the atmosphere, climate, and global change, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 2017–2038, 2006
- Ganzeveld, L., and Lelieveld, J.: Dry deposition parameterization in a chemistry general circulation model and its influence on the distribution of reactive trace gases, *J. Geophys. Res.*, 100, 20999-21012, 1995
- García-Alonso, S., Pérez-Pastor, R., and Sevillano-Castaño, M.L.: Determination of glyoxal and methylglyoxal in atmospheric particulate matter by 2,4-dinitrophenylhydrazine derivatisation, *Toxic. Environ. Chem.*, 88:3, 445 – 452, doi: 10.1080/02772240600796837, 2006
- Graedel, T.E., and Crutzen, P.J.: *Atmospheric change: An Earth system perspective*, W.H. Freeman and Company (eds), New York, 1993
- Gibson, R., Kallberg, P., and Uppala, S.: The ECMWF re-analysis (ERA) project, *ECMWF newsletter*, 73, 7-17, 1997.
- Granier, C., Guenther, A., Lamarque, J.F., Mieville, A., Muller, J.F., Olivier, J., Orlando, J., Peters, J., Petron, G., Tyndall, G., and Wallens, S.: POET, a database of surface

- emissions of ozone precursors, available on the internet at: <http://www.aero.jussieu.fr/project/ACCENT/POET.php>, 2005
- Griffin, R.J., Cocker, D.R., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H.: Organic aerosol formation from oxidation of biogenic hydrocarbons, *J. Geophys. Res.*, 104, 3555-3567, 1999a
- Griffin, R.J., Cocker, D.R., Seinfeld, J.H., Dabdub, D.: Estimate of global atmospheric organic aerosol from oxidation of biogenic hydrocarbons, *Geophys. Res. Lett.*, 26, 2721-2724, 1999b
- Guenther, A., Hewitt, C.N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W.A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., and Zimmerman, P.: A global model of natural volatile organic compound emissions, *J. Geophys. Res.*, 100, 8873-8892, 1995
- Granier, C., Guenther, A., Lamarque, J.F., Mieville, A., Muller, J.F., Olivier, J., Orlando, J., Peters, J., Petron, G., Tyndall, G., and Wallens, S.: POET, a database of surface emissions of ozone precursors, <http://www.aero.jussieu.fr/project/ACCENT/POET.php>, 2005
- Guenther, A., Karl, T., Harley, P., Wiedinmyer, C., Palmer, P.I., and Geron, C.: Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature), *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3181-3210, 2006
- Hauglustaine, D.A., Hourdin, F., Walters, S., Jourdain, L., Filiberti, M.A., Lamarque, J.F., and Holland, E.A.: Interactive chemistry in the Laboratoire de Météorologie Dynamique general circulation model : description and background tropospheric chemistry evaluation, *J. Geophys. Res.*, 109, D04314, doi:10.1029/2003JD003957, 2004.
- Henze, D.K., and Seinfeld, J.H.: Global secondary organic aerosol from isoprene oxidation, *Geophys. Res. Lett.* 33, L09812, doi:10.1029/2006GL025976, 2006
- Heald, C.L., Jacob, D.J., Park, R.J., Russell, L.M., Huebert, B.J., Seinfeld, J.H., Liao, H., Weber, R.J.: A large organic aerosol source in the free troposphere missing from current models, *J. Geophys. Res.* 32, L18809, doi:10.1029/2005GL023831, 2005
- Hertel, O., Berkowicz, R., Christensen, J., Hov, O.: Test of two numerical schemes for use in atmospheric transport-chemistry models, *Atmos. Environ.*, 27A, 2591-2611, 1993
- Heimann, M.: The global atmospheric tracer model TM2, Technical Report 10, ISSN 0940-9327 Deutsches Klimarechenzentrum, Hamburg, Germany, 1993
- Henze, D.K., and Seinfeld, J.H.: Global secondary aerosol from isoprene, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L09812, doi:10.1029/2006GL025976, 2006
- Helas, G., Bingemer, H., and Andreae, M.O.: Organic Acids Over Equatorial Africa: Results from DECAFE 88, *J. Geophys. Res.*, 97(D6), 6187-6193, 1992
- Herrmann, H.: Kinetics of Aqueous Phase Reactions Relevant for Atmospheric Chemistry, *Chem. Rev.*, 103, 4691-4716, 2003

- Herrmann, H., Ervens, B., Jacobi, H.W., Wolke, R., Nowacki, P., and Zellner, R.: CAPRAM2.3. A Chemical Aqueous Phase Radical Mechanism for Tropospheric Chemistry, *J. Atmos. Chem.*, 36, 231–284, 2000
- Hoffmann, E.J., and Duce, R.A.: Organic carbon in marine atmospheric particulate matter: Concentration and particle size distribution, *Geophys. Res. Lett.* 4, 449–452, 1977.
- Houweling, S., Dentener, F., and Lelieveld, J.: The impact of nonmethane hydrocarbon compounds on tropospheric chemistry, *J. Geophys. Res.*, 103, 10,673–10,696, 1998
- Ho, S.S.H., and Yu, J.Z.: Feasibility of collection and analysis of airborne carbonyls by on-sorbent derivatization and thermal desorption, *Analytical Chemistry*, 74 1232–1240, 2002
- Hopkins, J.R., Jones, I.D., Lewis, A.C., McQuaid, J.B., Seakins, P.W.: Non-methane hydrocarbons in the Arctic boundary layer, *Atmos. Environ.*, 36, 3217–3229, 2002
- Ito, A., Penner, J.E.: Historical emissions of carbonaceous aerosols from biomass and fossil fuel burning for the period 1870–2000, *Glob. Biogeochem. Cycl.*, 19, GB2028, 2005
- IPCC (Intergovernmental Panel for Climate Change) 2007, Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K.B., Tignor, M., and Miller, H.L.: Summary for policymakers in: *Climate change 2007: The physical science basis. Contribution of working group I to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, <http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/wg1/ar4-wg1-spm.pdf>, 2007
- Jacob, D.J.: Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone, *Atmos. Environ.*, 34, 2131–2159, 2000
- Jacob, D.J., Sillman, S., Logan, J.A., and Wofsy, S.C.: Least independent variables method for simulation of tropospheric ozone, *J. Geophys. Res.*, 94, 8497–8510, 1989
- Jang, M., Czoschke, N.M., Lee, S., and Kamens, R.M.: Heterogeneous atmospheric aerosol production by acid-catalyzed particle-phase reactions, *Science*, 298, 814–817, 2002
- Kanakidou, M., Bonsang, B., Le Roulley, J.C., Lambert, G., Martin, D., and Sennequier, G.: Marine source of atmospheric acetylene, *Nature*, 333, 51–52, 1988
- Kanakidou, M., Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., Barnes, I., Dentener, F.J., Facchini, M. C., van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C.J., Swietlicki, E., Putaud, J.P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G.K., Winterhalter, R., Myhre, C.E.L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E.G., and Wilson, J.: Organic aerosols and global climate modeling: a review, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 1053–1123, 2005
- Kettle, A.J., Andreae, M.O., Amouroux, D., Andreae, T.W., Bates, T.S., Berresheim, H., Bingemer, H., Boniforti, R., Curran, M.A.J., DiTullio, G.R., Helas, G., Jones, G.B., Keller, M.D., Kiene, R.P., Leck, C., Levasseur, M., Malin, G., Maspero, M., Matrai, P., McTaggart, A.R., Mihalopoulos, N., Nguyen, B.C., Novo, A., Putaud, J.P., Rapsomanikis, S., Roberts, G., Schebeske, G., Sharma, S., Simó, R., Staubes, R., Turner, S., and Uher, G.: A global database of sea surface dimethyl sulfide (DMS) measurements and a procedure to predict sea surface DMS as a function of latitude, longitude, and month, *Glob. Biogeochem. Cycl.*, 13, 399–444, 1999

- Kurtén, T., Loukonen, V., Vehkamäki, H., and Kulmala, M.: Amines are likely to enhance neutral and ion-induced sulfuric acid-water nucleation in the atmosphere more effectively than ammonia, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 4095-4103, 2008
- Kasting, J.F., and Singh, H.B.: Nonmethane hydrocarbons in the troposphere: Impact on odd hydrogen and odd nitrogen chemistry *J. Geophys. Res.*, 91, 13239–13256, 1986
- Kawamura, K., Kasukabe, H., and Barrie, L.A.: Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in arctic aerosols: One year of observations, *Atmos. Environ.*, 30, 1709-1722, 1996
- Kawamura, K., Steinberg S., and Kaplan I.R.: Homologous series of C1 - C10 monocarboxylic acids and C1 - C6 carbonyls in Los Angeles air and motor vehicle exhausts, *Atmos. Environ.*, 34, 4175-4191, 2000
- Kean, A.J., Grosjean, E., Grosjean, D., and Harley, R.A.: On-Road Measurement of Carbonyls in California Light-Duty Vehicle Emissions, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 4198-4204, 2001
- Krol, M., Houweling, S., Bregman, B., van den Broek, M., Segers, A., van Velthoven, P., Peters, W., Dentener, F., and Bergamaschi, P.: The two-way nested global chemistry-transport zoom model TM5: algorithm and applications, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 417-432, 2005
- Kiehl, J.T., and Briegleb, B.P.: The relative roles of sulfate aerosols and greenhouse gases in climate forcing, *Science*, 260, 311-314, 1993
- Kroll, J.H., Ng, N.L., Murphy, S.M., Varutbangkul, V., Flagan, R.C., and Seinfeld, J.H.: Chamber studies of secondary organic aerosol growth by reactive uptake of simple carbonyl compounds, *J. Geophys. Res.*, 110, D23207, doi:10.1029/2005JD006004, 2005
- Kroll, J.H., Chan, A.W.H., Ng, N.L., Flagan, R.C., and Seinfeld, J.H.: Reactions of Semivolatile Organics and Their Effects on Secondary Organic Aerosol Formation, *Environ. Sci. Technol.*, 41 (10), 3545-3550, doi: 10.1021/es062059x, 2007
- Lelieveld, J., and Crutzen P.J.: The role of clouds in tropospheric photochemistry, *J. Atmos. Chem.*, 12, 2290267, 1991
- Langmann, B., Scannell, C., O'Dowd, C.: New Directions: Organic matter contribution to marine aerosols and cloud condensation nuclei, *Atmos. Environ.*, 42, 7821–7822, 2008
- Liao, H., Adams, P.J., Chung, S.H., Seinfeld, J.H., Mickley, L.J., and Jacob, D.J.: Interactions between tropospheric chemistry and aerosols in a unified general circulation model, *J. Geophys. Res.*, 108 (D1), 4001, doi:10.1029/2001JD001260, 2003
- Liao, H., Seinfeld J.H., Adams, P.J., and Mickley, L.J.: Global radiative forcing of coupled tropospheric ozone and aerosols in a unified general circulation model, *J. Geophys. Res.*, 109, D16207, doi:10.10292003JD004456, 2004
- Liao, H., and Seinfeld, J.H.: Global impacts of gas-phase chemistry-aerosol interactions on direct radiative forcing by anthropogenic aerosols and ozone, *J. Geophys. Res.*, 110, D18208, doi:10.1029/2005JD005907, 2005

- Liggio, J., and McLaren, R.: An optimized method for the determination of volatile and semi-volatile aldehydes and ketones in ambient particulate matter, *Inter. J. Environ. Analyt. Chem.*, 83, 819-835, 2003
- Liggio, J., Li, S. M., and McLaren, R.: Heterogeneous reactions of glyoxal on particulate matter identification of acetals and sulfate esters, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 1532-1541, 2005a
- Liggio, J., Li, S.M., and McLaren, R.: Reactive uptake of glyoxal by particulate matter, *J. Geophys. Res.*, 110, D10304, doi:10.1029/2004JD005113, 2005b
- Lim, H.J., Carlton A.G., and Turpin, B.J.: Isoprene forms secondary organic aerosol through cloud processing: Model simulations, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 4441–4446, 2005
- Lee, Y.N., Zhou, X.L., and Hallock, K.: Atmospheric carbonyl compounds at a rural southeastern United States site, *J. Geophys. Res.*, 100, 25933-25944, 1995
- Lewis, A.C., Watson, N., Evans, M.J., Methven, J., Lee, J., Hopkins, J., Purvis, R., Arnold, S.R., McQuaid, J.B., Whalley, L.K., Heard, D.E., Pilling, M.J., Monks, P.S., Parker, A., Reeves, C.E., Oram, D., Mills, G., Stewart, D., Bandy, B., Coe, H., Williams, P., and Crosier, J.: Chemical composition observed over the mid-Atlantic and the detection of pollution signatures far from source regions, *J. Geophys. Res.*, 112, D10S39, doi:10.1029/2006JD007584, 2007
- Liakakou, E., Vrekoussis, M., Bonsang, B., Donousis, Ch., Kanakidou, M., and Mihalopoulos, N.: Isoprene above the Eastern Mediterranean: Seasonal variation and contribution to the oxidation capacity of the atmosphere, *Atmos. Environ.*, 41, 1002-1010, 2007
- Lim, H.J., Carlton, A.G., and Turpin, B.J.: Isoprene forms secondary organic aerosol through cloud processing: Model simulations, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 4441–4446, 2005
- Liss, P., and Merlivat, L.: *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling*, edited by P. Buat-Menard, D. Reidel, Norwell, Mass., 113-127, 1986
- Matsunaga, S., Mochida, M., Saito, T., and Kawamura, K.: In situ measurement of isoprene in the marine air and surface seawater from the western North Pacific, *Atmos. Environ.*, 36, 6051, 2002
- Matsunaga, S., Mochida, M., and Kawamura, K.: Growth of organic aerosols by biogenic semi-volatile carbonyls in the forestal atmosphere, *Atmos. Environ.*, 37, 2045–2050, 2003
- Meskhidze, N., and Nenes, A.: Phytoplankton and cloudiness in the Southern Ocean, *Science*, 5804, 1419–1423, doi: 10.1126/science.1131779, 2006
- Metzger, S., Dentener, F., Krol, M., Jeuken, A., and Lelieveld, J.: Gas/aerosol partitioning: 2. Global modeling results, *J. Geophys. Res.*, 107, doi:10.1029/2001JD001103, 2002a
- Metzger, S., Dentener, F., Pandis, S., and Lelieveld, J.: Gas/aerosol partitioning: 1. A computationally efficient model, *J. Geophys. Res.*, 107, doi:10.1029/2001JD001102, 2002b

- Munger, J.W., Jacob, D.J., Daube, B.C., Horowitz, L.W., Keene, W.C., and Heikes B.G.: Formaldehyde, glyoxal, and methylglyoxal in air and cloudwater at a rural mountain site in central Virginia, *J. Geophys. Res.*, 100, 9325–9334, 1995
- Murphy, S.M., Sorooshian, A., Kroll, J.H., Ng, N.L., Chhabra, P.C., Tong, J.D., Surratt, E., Knipping, Flagan, R.C., and Seinfeld, J.H.: Secondary aerosol formation from atmospheric reactions of aliphatic amines, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 2313–2337, 2007
- Myriokefalitakis, S., Tsigaridis, K., Kanakidou, M.: On the importance of isoprene as a secondary organic aerosol precursor. In: Monks, P., Burrows, J., Cox, T., Fowler, D., Granier, C., Isaksen, I., O’Dowd, C., Borrell, P. (Eds.), *The ACCENT-Report on ‘‘Volatile Organic Compounds in the Polluted Atmosphere, The Third Barnsdale Expert Meeting, 2007*
- Myriokefalitakis, S., Vrekoussis, M., Tsigaridis, K., Wittrock, F., Richter, A., Brühl, C., Volkamer, R., Burrows, J.P., and Kanakidou, M.: The influence of natural and anthropogenic secondary sources on the glyoxal global distribution, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 4965–4981, 2008
- Myriokefalitakis, S., Vignati, E., Tsigaridis, K., Papadimas, C., Sciare, J., Mihalopoulos, N., Facchini, M.C., Dentener, F.J., Hatzianastasiou, N., van Weele, M., Kanakidou, M.: Global modelling of the oceanic source of organic aerosols, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, to be submitted, 2009
- Ng, N.L., Kwan, A.J., Surratt, J.D., Chan, A.W.H., Chhabra, P.S., Sorooshian, A., Pye, H.O.T., Crouse, J.D., Wennberg, P.O., Flagan, R.C., and Seinfeld, J.H.: Secondary organic aerosol (SOA) formation from reaction of isoprene with nitrate radicals (NO_3), *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 4117–4140, 2008
- O’Dowd, C.D., Facchini M.C., Cavalli, F., Ceburnis, D., Mircea, M., Decesari, S., Fuzzi, S., Yoon Y.J., and Putaud, J.-P.: Biogenically driven organic contribution to marine aerosol, *Nature*, 431 676–680, 2004
- O’Dowd, C.D., B., Langmann, S., Varghese, C., Scannell, D., Ceburnis, and M.C., Facchini,: A combined organic-inorganic sea-spray sourcefunction, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L01801, doi:10.1029/2007GL030331, 2008
- Odum, J.R., Jungkamp, T.P.W., Griffin, R.J., Flagan, R.C., and Seinfeld, J.H.: The atmospheric aerosol-forming potential of whole gasoline vapor, *Science*, 276, 96–99, 1997
- Olivier, J., Peters, J., Granier, C., Petron, G., Muller, J.F., and Wallens, S.: Present and Future surface emissions of anthropogenic compounds, POET report #2, EU project EVK2-1999-00011, 2003
- Palmer, P.I., and Shaw S.L.: Quantifying global marine isoprene fluxes using MODIS chlorophyll observations, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L09805, doi:10.1029/2005GL022592, 2005
- PHOENICS, Synthesis and Integration Report, Kanakidou M., and Dentener, F.J.(eds), 2005
- Poisson, N., Kanakidou, M., and Crutzen, P.J.: Impact of non-methane hydrocarbons on tropospheric chemistry and the oxidizing power of the global troposphere: 3-dimensional modeling results, *J. Atmos. Chem*, 36, 157–230, 2000

- Pöschl, U.: Atmospheric aerosols: composition, transformation, climate and health effects, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 7520–7540, 2005
- Presto, A.A., Huff-Hartz, K.E., Donahue, N.M.: Secondary organic aerosol production from terpene ozonolysis. 2. Effect of NO_x concentration, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 7046–7054, 2005
- Putaud, J.P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M.C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglind, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Queroli, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tørseth, K., Wiedensohler, A.: A European aerosol phenomenology - 2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, *Atmos. Environ.*, 38, 2579–2595, 2004
- Roelofs, G., J.: A GCM study of organic matter in marine aerosol and its potential contribution to cloud drop activation, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 709–719, 2008
- Roberts, J.M.: Reactive odd-nitrogen in the atmosphere, in H.B. Singh (ed.), *Composition, Chemistry, and Climate of the Atmosphere*, Van Nostrand Reinold Publ., New York, 176–215, 1995
- Robinson, A.L., Donahue, N.M., Shrivastava, M.K., Weitkamp, E.A., Sage, A.M., Grieshop, A.P., Lane, T.E., Pierce, J.R., Pandis S.N.: Rethinking Organic Aerosols: Semivolatile Emissions and Photochemical Aging, *Science*, 315, 1259 DOI: 10.1126/science.1133061, 2007.
- Ramanathan, V., and Crutzen, P.J.: New directions: Atmospheric brown "Clouds", *Atmos. Environ.*, 37, 4033-4035, 2003
- Ramanathan, V., Crutzen, P.J., Kiehl, J.T., and Rosenfeld, D.: Aerosols, Climate, and The Hydrological Cycle, *Science*, 294, 2119-2124, 2001
- Ravishankara, A.R.: Heterogeneous and Multiphase Chemistry in the Troposphere, *Science*, 276, 1058-1065, 1997
- Rudich, Y.: Laboratory perspectives on the chemical transformations of organic matter in atmospheric particles, *Chem. Rev.*, 103, 5097-5124, 2003
- Rudich, Y., Donahue, N.M., and Mentel, F.T.: Aging of Organic Aerosol: Bridging the Gap Between Laboratory and Field Studies, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 58, 321–52, 2007
- Sander, R.Q.: Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry, Version 3, April 8, <http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry.html>, 1999
- Saunders, S.M., Jenkin, M.E., Derwent, R.G., and Pilling, M.J.: Protocol for the development of the master chemical mechanism MCMv3 (Part A): Tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 161-180, 2003
- Schwartz, S.E.: Mass- transport considerations pertinent to aqueous phase reactions of gases in liquid water clouds in *Chemistry of multiphase atmospheric systems*, NATO ASI Ser., edited by W. Jaeschke, Springer, Berlin, 1986

- Seinfeld, J.H., and Pandis, S.N.: Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1998
- Seinfeld, J.H., and Pankow, J.F.: Organic atmospheric particulate material, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 54, 121-140, 2003
- Shindell, D.T., Faluvegi, G., Stevenson, D.S., Emmons, L.K., Lamarque, J.F., Petron, G., Dentener, F.J., Ellingsen, K., Eskes, H., van Noije, T.P.C.: Multi-model simulations of carbon monoxide: Comparison with observations and projected near-future changes, *J. Geophys. Res.*, 111, D19306, doi:10.1029/2006JD007100, 2006
- Sillanpää, M., Hillamo, R., Saarikoski, S., Frey A., Pennanen, A., Makkonen, U., Spolnik, Z., Van Grieken, R., Braniš, M., Brunekreef, B., Chalbot, M.C., Kuhlbusch, T., Sunyer, J., Kerminen, V.M., Kulmala, M., and Salonen, R.O.: Chemical composition and mass closure of particulate matter in six urban sites in Europe, *Atmos. Environ.*, 40, 212-223, 2006
- Singh, H., and Zimmerman, P.: Atmospheric distribution and sources of nonmethane hydrocarbons, 177-235, 1992
- Sinreich, R.: MAX-DOAS detection of glyoxal during ICARTT 2004, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 1293–1303, 2007
- Song, C., Na, K., Cocker Jr.D.R.: Impact of hydrocarbon to NO_x ratio on secondary organic aerosol formation, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 3143–3149, 2005
- Song, C.H., and Carmichael, G.R.: A three-dimensional modeling investigation of the evolution processes of dust and sea-salt particles in east Asia, *J. Geophys. Res.*, 106, 18,131–18,154, 2001
- Spittler, M., Barnes, I., Bejan, I., Brockmann, K.J., Benter, T., Wirtz, K.: Reactions of NO₃ radicals with limonene and α -pinene: Product and SOA formation, *Atmos. Environ.*, 40, 116–127, 2006
- Spracklen, D.V., Arnold, S.R., Carslaw, K.S., Sciare, J., and Pio, C.: Globally significant oceanic source of organic carbon aerosol, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L12811, doi:10.1029/2008GL033359, 2008
- Stevenson, D.S., Dentener, F.J., Schultz, M.G., Ellingsen, K., van Noije., T.P.C.: Multimodel ensemble simulations of present-day and near-future tropospheric ozone, *J. Geophys. Res.*, 111, D08301, doi:10.1029/2005JD006338, 2006
- Tegen, I., Hollrig, P., Chin, M., Fung, I., Jacob, D., and Penner, J.: Contribution of different aerosol species to the global aerosol extinction optical thickness: Estimates from model results, *J. Geophys. Res.* 102, 23895-23915, 1997
- Textor, C., Schulz, M., Guibert, S., Kinne, S., Balkanski, Y., Bauer, S., Berntsen, T., Berglen, T., Boucher, O., Chin, M., Dentener, F., Diehl, T., Feichter, J., Fillmore, D., Ginoux, P., Gong, S., Grini, A., Hendricks, J., Horowitz, L., Huang, P., Isaksen, I.S.A., Iversen, T., Kloster, S., Koch, D., Kirkevag, A., Kristjansson, J.E., Krol, M., Lauer, A., Lamarque, J.F., Liu, X., Montanaro, V., Myhre, G., Penner, J.E., Pitari, G., Reddy, M.S., Seland, Stier, P., Takemura, T., and Tie, X.: The effect of harmonized emissions on aerosol properties in global models – an AeroCom experiment, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 4489-4501, 2007

- Tsigaridis, K., and Kanakidou, M.: Global modelling of secondary organic aerosol in the troposphere: a sensitivity analysis, *Atmos. Chem. Phys.* 3, 1849-1869, 2003
- Tsigaridis, K., and Kanakidou, M.: Secondary organic aerosol importance in the future atmosphere, *Atmos. Environ.*, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.03.045, 2007
- Tsigaridis, K., Krol, M., Dentener, F.J., Balkanski, Y., Lathi`ere, J., Metzger, S., Hauglustaine, D.A., and Kanakidou, M.: Change in aerosol composition since preindustrial time, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 5143–5162, 2006
- Van Noije, T.P.C., van Eskes, H.J., van Weele, M., and van Velthoven, P.F.J.: Implications of the enhanced Brewer-Dobson circulation in European Centre for Medium-Range Weather Forecasts reanalysis ERA-40 for the stratosphere-troposphere exchange of ozone in global chemistry transport models, *J. Geophys. Res.*, 109, doi:10.1029/2004JD004586, 2004
- Van Noije, T.P.C., van Eskes, H.J., Dentener, F.J., Stevenson, D.S., Ellingsen, K., Schultz, M.G., Wild, O.: Multi-model ensemble simulations of tropospheric NO₂ compared with GOME retrievals for the year 2000, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 2943-2979, 2006
- Vaughn, T.L., Strader, C., Davis, S., and Daling, J.R.: Formaldehyde and cancers of the pharynx, sinus and nasal cavity, I. Occupational exposures, *Int. J. Cancer*, 38, 677–683, 1986
- Veefkind, P.: Aerosol satellite remote sensing, PhD Thesis, Utrecht University, The Netherlands, 1999
- Vignati, E., Fachini, M.C., Rinaldi, M.C., Scannell, C., Ceburnis, D., Sciare, J., Kanakidou, M., Myriokefalitakis, S., Dentener, F., O'Dowd, C.D.: Global scale emission and distribution of sea spray aerosol: sea-salt and organic enrichment, 2009, to be submitted
- Volkamer, R., Barnes, I., Paltt, U., Molina, L.T., and Molina, M.J.: Remote sensing of glyoxal by differential optical absorption spectroscopy (DOAS): Advancements in simulation chamber and field experiments, paper presented at Advanced Research Workshop on Environmental Simulation Chambers: Application to Atmospheric Chemical Processes, NATO, Zakopane, Poland, 2005a
- Volkamer, R., Molina, L.T., and Molina, M.J.: DOAS measurements of glyoxal as an indicator for fast VOC chemistry in urban areas, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L08806, doi:10.1029/2005GL022616, 2005b
- Volkamer, R., Jimenez, J.L., Martini, F.S., Dzepina, K., Zhang, Q., Salcedo, D., Molina, L.T., Worsnop, D.R., Molina, M.J.: Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: Rapid and higher than expected, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L17811, doi:10.1029/2006GL026899, 2006
- Warneck, P.: Multi-phase chemistry of C₂ and C₃ organic compounds in the marine atmosphere, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 51, 119-159, 2005
- Warneck, P.: In-cloud chemistry opens pathway to the formation of oxalic acid in the marine atmosphere, *Atmos. Environ.*, 37, 2423-2427, 2003

- Wesely, M.L.: Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional scale numerical models, *Atmos. Environ.*, 23, 1293-1304, 1989
- Whitby, K.T.: The physical characteristics of sulphur aerosols, *Atmos. Environ.*, 12, 135-159, 1978
- Wittrock, F., Richter, A., Oetjen, H., Burrows, J.P., Kanakidou, M., Myriokefalitakis, S., Volkamer, R., Beirle, S., Platt, U., Wagner, T.: Simultaneous global observations of glyoxal and formaldehyde from space, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L16804, doi:10.1029/2006GL026310, 2006
- Yassaa, N., Peeken, I., Zöllner, E., Bluhm, K., Arnold, S., Spracklen, D., and Williams, J.: *Environ. Chem.*, 5, 391–401, doi:10.1071/EN08047, 2008
- Yokouchi, Y., Li, H.J., Machida, T., Aoki, S., and Akimoto, H.: Isoprene in the marine boundary layer (Southeast Asian Sea, eastern Indian Ocean, and Southern Ocean): Comparison with dimethyl sulfide and bromoform, *J. Geophys. Res.*, 104, 8067–8076, doi:10.1029/1998JD100013, 1999
- Yoon, Y.J., Ceburnis D., Cavalli, F., Jourdan, O., Putaud J.P., Facchini, M.C., Decesari, S., Fuzzi, S., Sellegri, K., Jennings S.G., and O’Dowd, C.D.: Seasonal characteristics of the physicochemical properties of North Atlantic marine atmospheric aerosols, *J. Geophys. Res.*, 112, D04206, doi:10.1029/2005JD007044, 2007
- Yu, S.: Role of organic acids formic, acetic, pyruvic and oxalic in the formation of cloud condensation nuclei CCN : a review, *Atmos. Res.*, 53, 185–217, 2000
- Zhang, Y., and Carmichael, G.R.: The role of mineral aerosol in tropospheric chemistry in East Asia—A model study, *J. Appl. Meteorol.*, 38, 353– 366, 1999

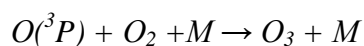
7 Παράρτημα

7.1 Χημεία αέριας φάσης

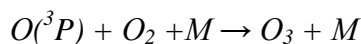
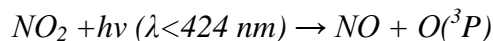
Η κυριότερη αντίδραση για τη χημεία υποβάθρου της ατμόσφαιρας είναι η φωτοδιάσπαση του όζοντος, το οποίο παράγει ένα άτομο οξυγόνου στην βασική ($O(^3P)$) και ένα στην ηλεκτρονικά διεγερμένη κατάσταση ($O(^1D)$).



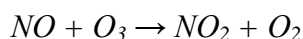
Το άτομο οξυγόνου στην βασική κατάσταση αντιδρά ταχύτατα με ένα μόριο οξυγόνου και παράγει ένα μόριο όζοντος. Για το λόγο αυτό το άτομο οξυγόνου στην βασική κατάσταση δεν περιγράφεται στο χημικό σχήμα αφού θεωρείται ότι η παραγωγή του δίνει απευθείας όζον.



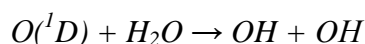
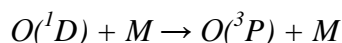
Η παραγωγή του O_3 στην τροπόσφαιρα ξεκινά με τη φωτόλυση του NO_2 σε NO και σε $O(^3P)$, μέσω των παρακάτω αντιδράσεων:



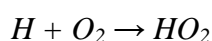
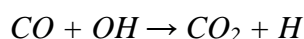
Όμως σε ρυπασμένες περιοχές, το NO αντιδρά άμεσα με το όζον δίνοντας ξανά NO_2 :



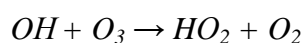
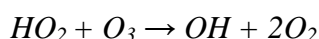
Λόγω της αλληλεξάρτησης των ενώσεων NO , NO_2 και O_3 , όπως αυτή απορρέει από τις παραπάνω αντιδράσεις, οι ενώσεις αυτές αποτελούν μια ξεχωριστή ομάδα. Η οξειδωτική ικανότητα της αέριας φάσης στην τροπόσφαιρα ρυθμίζεται κυρίως από την παρουσία ελευθέρων ριζών υδροξυλίου (OH), οι οποίες αντιδρούν άμεσα με τα περισσότερα συστατικά της ατμόσφαιρας. Οι OH παράγονται κυρίως από την φωτόλυση του όζοντος σε μικρά μήκη κύματος όπου το παραγόμενο $O(^1D)$ αντιδρά ταχύτατα με την υπάρχουσα υγρασία.



Από το συνολικό $O(^1D)$ που παράγεται, το μεγαλύτερο μέρος του (~90%) συγκρούεται με αδρανή μόρια αερίων, κυρίως οξυγόνου ή αζώτου που βρίσκονται σε μεγάλη αφθονία στην ατμόσφαιρα ($M = O_2, N_2$), και αποδιεγείρεται, ενώ μόνο το 10% αντιδρά με υδρατμούς και παράγει τελικά τις ρίζες υδροξυλίου. Η αντίδραση του $O(^1D)$ με τους υδρατμούς είναι ταχύτερη ($k=2.2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, IUPAC 2005) και για το λόγο αυτό στο μοντέλο θεωρείται ότι όσο $O(^1D)$ παραμένει στην τροπόσφαιρα μετά από απενεργοποίηση λόγω κρούσεων, παράγει OH . Η κυριότερη πορεία καταστροφής των ριζών υδροξυλίου, είναι η αντίδραση με μονοξείδιο του άνθρακα (CO) όπου παράγεται η υδροπερόξυ ρίζα (HO_2):



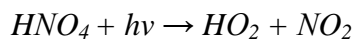
Επίσης οι ρίζες HO_2 και OH μετατρέπονται η μία στην άλλη παρουσίας όζοντος.



Ο χρόνος ζωής των ριζών OH και HO_2 είναι ιδιαίτερα μικρός (περίπου 1s και 150s αντίστοιχα), ενώ η αλληλομετατροπή τους είναι ταχύτερη. Η χημεία τους είναι άμεσα

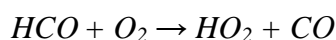
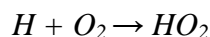
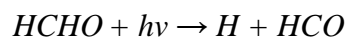
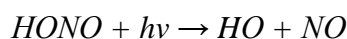
συνδεδεμένη με τις αντιδράσεις που περιγράφηκαν παραπάνω, και μπορεί να θεωρηθεί ότι οι δύο αυτές ρίζες βρίσκονται σε φωτοχημική ισορροπία.

Απευθείας παραγωγή HO_2 έχουμε επίσης και από τη καταστροφή του υπερνιτρικού οξέος (HNO_4) τόσο μέσω φωτοδιάσπασης όσο και μέσω θερμικής διάσπασης :



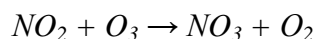
Η ισχυρή αλληλεξάρτηση των HO , HO_2 και HNO_4 έχει ως αποτέλεσμα την ταξινόμηση των παραπάνω ενώσεων σε μία ξεχωριστή ομάδα ενώσεων, την οποία ο επιλυτής (EBI) διαχειρίζεται χωριστά, όπως και την ομάδα ενώσεων $NO/NO_2/O_3$.

Άλλες σημαντικές οδοί παραγωγής ριζών HO_x ($= HO_2 + HO$) στην ατμόσφαιρα είναι η φωτόλυση του νιτρώδους οξέος ($HONO$) και η φωτόλυση της φορμαλδεΐδης ($HCHO$),

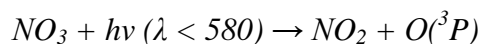


διεργασίες οι οποίες δίνουν περιορισμένες ποσότητες ριζών OH σε σχέση με το μηχανισμό παραγωγής τους από το όζον. Για το λόγο αυτό το $HONO$ δεν περιγράφεται στο χημικό σχήμα του μοντέλου.

Η τρίτη ομάδα ενώσεων η οποία στο υποπρόγραμμα της χημείας έχουν ιδιαίτερη μεταχείριση είναι οι νιτρικές ρίζες (NO_3) και το πεντοξείδιο του αζώτου (N_2O_5). Το O_3 εκτός από την παραγωγή OH ευθύνεται και για την παραγωγή NO_3 ενός ακόμα κύριου οξειδωτικού της ατμόσφαιρας. Οι NO_3 αντιδρούν με ένα σημαντικό αριθμό ατμοσφαιρικών ενώσεων κυρίως μέσω αντιδράσεων προσθήκης. Η αντίδραση παραγωγής NO_3 είναι:



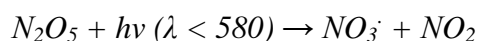
Η παρουσία των NO_3 περιορίζεται κατά τη διάρκεια της νύχτας, αφού την ημέρα φωτοδιασπώνται.



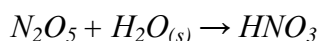
Η παραγωγή του N_2O_5 λαμβάνει χώρα παρουσία NO_3 και NO_2 με χαρακτηριστικό χρόνο ισορροπίας περίπου το 1 min. Το N_2O_5 είναι θερμικά ασταθές και η ισορροπία ευνοεί την παραγωγή του σε χαμηλές θερμοκρασίες, όπως κατά τη διάρκεια της νύχτας του χειμώνα, ή στην ελεύθερη και υψηλή τροπόσφαιρα



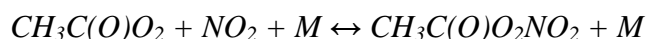
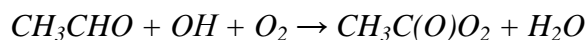
Το N_2O_5 παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας φωτοδιασπάται στις ενώσεις από τις οποίες προήλθε:



Η ισορροπία του N_2O_5 είναι η πλέον σημαντική για τη χημεία της NO_3 . Παρόλα αυτά στο χημικό σχήμα του μοντέλου η NO_3 παράγεται και από HNO_3 , ενώ καταστρέφεται από ένα μεγάλο αριθμό αντιδράσεων (βλ. πίνακα 7.1 και 7.2). Αντίστοιχα το N_2O_5 εκτός της καταστροφής του με ταυτόχρονη παραγωγή NO_3 καταστρέφεται μέσω ετερογενών αντιδράσεων που πραγματοποιούνται σε επιφάνειες αερολυμάτων και σταγόνων σύννεφων παράγοντας νιτρικά (NO_3^-):



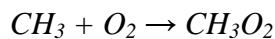
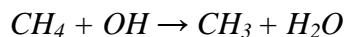
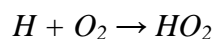
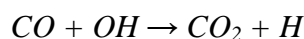
Η τελευταία ομάδα ενώσεων που χειρίζεται ξεχωριστά το μοντέλο είναι ο νιτρικός εστέρας του υπεροξικού οξέος ($PAN = CH_3C(O)O_2NO_2$) και η περόξυ ρίζα του υπεροξικού οξέος ($PA = CH_3C(O)O_2$). Ο νιτρικός εστέρας του υπεροξικού οξέος είναι ο απλούστερος της σειράς των άκυλο νιτρικών εστέρων (PANs) και συνήθως αναφέρεται ως PAN. Το PAN παράγεται κατά την αμφίδρομη αντίδραση της PA με NO_2 . Η κύρια αντίδραση παραγωγής PA είναι η οξείδωση της ακεταλδεύδης, αν και η συγκεκριμένη ρίζα παράγεται κατά την αποικοδόμηση πολλών πτητικών ενώσεων μεταξύ των οποίων και της ακετόνης:



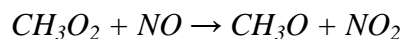
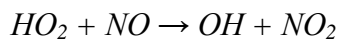
Τα PAN και PA ομαδοποιούνται σε μία χημική οικογένεια κατά την επίλυση της χημείας, λόγω της άμεσης συσχέτισής τους. Έτσι πέραν της αλληλεξάρτησης των δύο παραπάνω ενώσεων, υπάρχει επίσης και ένας αρκετά μεγάλος αριθμός αντιδράσεων που εμπλέκεται στην παραγωγή του PAN. Πρέπει να σημειωθεί ότι το PAN είναι ο σημαντικότερος και ο αφθονότερος στην ατμόσφαιρα εκ των άκυλο νιτρικών εστέρων (PANs) και για το λόγο αυτό έχει επιλεχθεί να αναπαριστά όλους τους άκυλο νιτρικούς εστέρες στο μοντέλο. Το PAN είναι μία πολύ σημαντική ένωση για την ατμόσφαιρα λόγω της

ικανότητάς του να 'παγιδεύει' τα οξειδία του αζώτου και να τα μεταφέρει μέσω της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας σε άλλες περιοχές της Γης. Το PAN αντιδρά με ρίζες OH, φωτοδιασπάται, εναποτίθεται και απομακρύνεται λόγω διάλυσής του στην υγρή φάση. Η σημαντικότερη οδός απομάκρυνσης του PAN από την ατμόσφαιρα είναι η θερμική του διάσπαση, που παρουσιάζει έντονη εξάρτηση από τη θερμοκρασία. Συγκριμένα, ο χρόνος ζωής του PAN λόγω θερμικής διάσπασης μεταβάλλεται από 30 min στους 298K (25°C) σε 8 h στους 273K (0°C) (Seinfeld and Pandis, 1998). Έτσι η συγκεκριμένη ένωση έχει τη δυνατότητα να παραμένει σταθερή στην υψηλή τροπόσφαιρα (χαμηλές θερμοκρασίες), να μεταφερθεί σε σημαντικές αποστάσεις από τον τόπο σχηματισμού της και να ανοικοδομηθεί στη χαμηλή τροπόσφαιρα (υψηλές θερμοκρασίες), ελευθερώνοντας έτσι NO₂. Το PAN, λοιπόν μεταφέρει και ελευθερώνει οξειδία του αζώτου, των οποίων η διαθεσιμότητα ρυθμίζει την φωτοχημική παραγωγή του όζοντος στις περισσότερες περιοχές του πλανήτη μας.

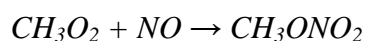
Οι δύο κυριότερες πορείες καταστροφής των OH, είναι οι αντιδράσεις με μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και με μεθάνιο (CH₄):



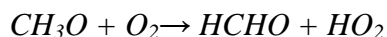
Οι HO₂ καθώς και οι μεθυλοπερόξυ ρίζες (CH₃O₂) είναι οι δύο μικρότερες ρίζες της οικογένειας των περόξυ ριζών (RO₂, με R υδρογόνο ή οργανική ρίζα όπως άλκυλο, άκυλο ή άρυλο ομάδα). Παρουσία οξειδίων του αζώτου (NO_x = NO + NO₂) οι περόξυ ρίζες μετατρέπουν το NO σε NO₂ και ταυτόχρονα παράγουν την CH₃O:



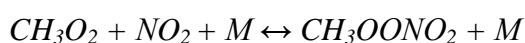
Κατά ένα μικρό ποσοστό η αντίδραση των περόξυ ριζών με το NO λαμβάνει χώρα μέσω προσθήκης και παράγει νιτρικά αλκύλια. Το ποσοστό αυτό κυμαίνεται από σχεδόν 0% για το CH₃O₂, μέχρι περίπου 30% για μεγαλύτερα μόρια, αφού εξαρτάται από τον αριθμό των ατόμων άνθρακα της αλκυλομάδας, αλλά και τον βαθμό υποκατάστασης του άνθρακα που υπάρχει το ριζικό



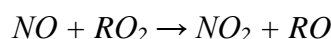
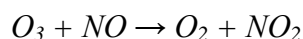
Η αλκόξυ ρίζα που παράγεται από την αντίδραση, διασπάται γρήγορα με αντίδραση με οξυγόνο:



Ανάλογα με το μέγεθος και τη δομή της ανθρακικής αλυσίδας, οι αλκόξυ ρίζες μπορούν να διασπαστούν ή να ισομεριωθούν (Atkinson, 2000). Παρόλα αυτά, στο μοντέλο TM4 μόνο η αντίδραση με το οξυγόνο λαμβάνεται υπόψη. Οι αντιδράσεις αυτές είναι σημαντικές μόνο σε πολύ ρυπασμένες περιοχές και δεν λαμβάνονται υπόψη από το TM4. Οι μέθυλο περόξυ ρίζες αντιδρούν επίσης με NO_2 παράγοντας υπερνιτρικό μεθύλιο (CH_3OONO_2), το οποίο στη συνέχεια διασπάται θερμικά:

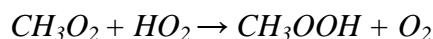
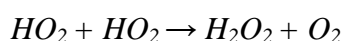


Οι αντιδράσεις αυτές είναι γενικότερες όλων των υδρογονανθράκων. Παρουσία αλκυλοπερόξυ ριζών, το NO μετατρέπεται σε NO_2 χωρίς την καταστροφή O_3 :

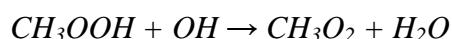
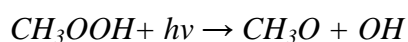
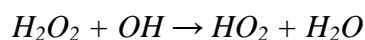
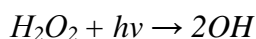


Οι HO_2 και RO_2 είναι τα βασικά προϊόντα των περισσότερων αντιδράσεων οξειδωσης στην ατμόσφαιρα και μπορούν να δώσουν χρήσιμες πληροφορίες για την οξειδωτική ικανότητα της τροπόσφαιρας. Ο σημαντικότερος ρόλος των RO_x , είναι η ικανότητα τους να παράγουν και να καταστρέφουν το O_3 , ανάλογα με την ποσότητα NO στην ατμόσφαιρα.

Στην καθαρή τροπόσφαιρα - χαμηλά επίπεδα NO_x , η κύρια απώλεια των RO_x προέρχεται από τις αντιδράσεις συνδυασμού τους:



Το υπεροξειδίο του υδρογόνου (H_2O_2) και το μέθυλο-υδροπεροξειδίο μπορούν να δράσουν ως αποθήκες ριζών δραστικού υδρογόνου ($HO_x = OH + HO_2$), η φωτόλυσή τους παράγει και πάλι νέες ρίζες. Η αντίδραση τους με ρίζες OH οδηγεί στην παραγωγή περόξυ ριζών και αποβολή νερού:



#	Αντίδραση			
⁶ *	$O_3 + hv$	→	$O(^3P) + O_2$	1
j1	$O_3 + hv$	→	$O(^1D) + O_2$	1
j2	$H_2O_2 + hv$	→	$2OH$	1
j3	$NO_2 + hv$	→	$NO + O$	1
j4	$NO_3 + hv$	→	$NO_2 + O$	1
j5	$NO_3 + hv$	→	$NO + O_2$	1
j6	$HONO_2 + hv$	→	$NO_2 + OH$	1
j7	$HO_2NO_2 + hv$	→	$NO_2 + HO_2$	1
j8	$N_2O_5 + hv$	→	$NO_2 + NO_3$	1
j9	$CH_3OOH + hv + O_2$	→	$HCHO + HO_2 + OH$	1
j10	$CH_3ONO_2 + hv + O_2$	→	$HCHO + HO_2 + NO_2$	1
j11	$HCHO + hv$	→	$CO + H_2$	1
j12	$HCHO + hv + 2O_2$	→	$CO + 2HO_2$	1
j13	$C_2H_5OOH + hv + O_2$	→	$CH_3CHO + HO_2 + OH$	2
j14	$C_2H_5ONO_2 + hv + O_2$	→	$CH_3CHO + HO_2 + NO_2$	1
j15	$CH_3CHO + hv + 2O_2$	→	$CH_3O_2 + CO + HO_2$	1
j16	$CH_3C(O)O_2NO_2 + hv$	→	$CH_3COO_2 + NO_2$	1
j17	$CH_3COO_2H + hv + O_2$	→	$CH_3O_2 + CO_2 + OH$	2
j18	$C_3H_7O_2prim + hv + O_2$	→	$1-C_2H_5CHO + HO_2 + OH$	2
j19	$C_3H_7ONO_2prim + hv$	→	$1-C_2H_5CHO + HO_2 + NO_2$	4
j19	$C_2H_5CHOprim + hv + O_2$	→	$C_2H_5O_2 + CO + HO_2$	7
j20	$C_3H_7O_2sec + hv + O_2$	→	$CH_3COCH_3 + HO_2 + OH$	2
j21	$C_3H_7ONO_2sec + hv$	→	$CH_3COCH_3 + HO_2 + NO_2$	4
j22	$CH_3COCH_3 + hv + 2O_2$	→	$CH_3COO_2 + CH_3O_2$	5
j23	$CH_3COCHO + hv + 2O_2$	→	$0.3*(CH_3O_2 + 2CO + HO_2) + 0.7*(CH_3COO_2 + CO + HO_2)$	1
j24	$CH_3COCH_2OOH + hv + O_2$	→	$CH_3COCHO + OH + HO_2$	2
j25	$HOCH_2CH_2OOH + hv + O_2$	→	$OH + e(2HCHO + HO_2) + f(CH_2OHCHO + HO_2)$	2, 8
j26	$HOCH_2CH_2ONO_2 + hv + O_2$	→	$NO_2 + e(HCHO + HO_2) + f(CH_2OHCHO + HO_2)$	1, 8
j27	$HOCH_2CHO + hv + 2O_2$	→	$HCHO + CO + 2HO_2$	1
j28	$CHOCHO + hv$	→	$2CO + 2HO_2$	1
j29	$C_4H_9ONO_2 + hv + O_2$	→	$NO_2 + 0.67(CH_3CH_2COCH_3 + HO_2) + 0.33(C_2H_5O_2 + CH_3CHO)$	4
j30	$C_4H_9OOH + hv + O_2$	→	$OH + 0.67(CH_3CH_2COCH_3 + HO_2) + 0.33(C_2H_5O_2 + CH_3CHO)$	2
j31	$CH_3CH_2COCH_3 + hv + 2O_2$	→	$CH_3COO_2 + C_2H_5O_2$	5

⁶* υπολογίζεται από τον επιλυτή EBI.

1. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry, Summary of Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry, Web Version February, http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/summary/IUPACsumm_web_Feb2006.pdf, 2006

2. $j = j13$

3. $j = 1.7 \times j22$

4. $j = j10$

5. $j = 3 \times 10^{-4} \times j3$

6. $j = 0.285 \times j3$

7. $j = (2.58 \times 10^{-4} + 1.2 \times 10^{-5}) \times j3$

8. $R1 = 2.7 \times 10^{14} \exp(-6350/T)$

$R2 = 6.3 \times 10^{14} \exp(-550/T)$

$e = R1/(R1 + R2 \times [O_2])$, $f = 1 - e$

j32	$CH_3CHONO_2COCH_3 + hv + O_2$	→	$CH_3CHO + CH_3COO_2 + NO_2$	4
j33	$CH_3CHOHCOCH_3 + hv + O_2$	→	$CH_3CHO + CH_3COO_2 + OH$	2
j34	$CH_3COCOCH_3 + hv + 2O_2$	→	$2CH_3COO_2$	6
j35	$ISOOH + hv + O_2$	→	$HCHO + OH + HO_2 + 0.64MVK + 0.36MACR$	2
j36	$NITRATES + hv + O_2$	→	$HCHO + HO_2 + NO_2 + 0.64MVK + 0.36MACR$	4
j37	$MVKOOH + hv + O_2$	→	$CH_3COO_2 + CH_2OHCHO + OH$	2
j38	$MACROOH + hv + O_2$	→	$CH_3COCH_2OH + CO + OH + HO_2$	2
j39	$CH_2ONO_2CH_2OOH + hv$	→	$OH + NO_2 + 2HCHO$	2
j40	$CH_2ONO_2CH_2OOH + hv$	→	$CH_3CHO + HCHO + NO_2 + OH$	2
j41	$CH_3COCOCH_3 + hv$	→	$CH_3CHO + CO_2$	2
j43	$MACR + hv$	→	$0.67HO_2 + 0.33MACRO_2 + 0.67CH_2O + 0.67CH_3COO_2 + 0.33OH$	1
j44	$MVK + hv$	→	$0.3CH_3CO_3 + 0.7C_3H_6 + 0.7CO + 0.3CH_3O_2$	1

Πίνακας 7.1. Αντιδράσεις φωτοδιάσπασης που λαμβάνονται υπόψη στο TM4.

#	Αντίδραση	Σταθερά Ταχύτητας	
*	$O(^1D) + M \rightarrow O(^3P) + M$	4×10^{-11}	1
*	$O(^3P) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	$6.0 \times 10^{-34} (T/300)^{-2.6} (O_2)$ $5.6 \times 10^{-34} (T/300)^{-2.6} (N_2)$	1
*	$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH$	2.2×10^{-10}	1
k1	$O_3 + OH \rightarrow HO_2 + O_2$	$1.7 \times 10^{-12} \exp(-940/T)$	1
k2	$HO_2 + O_3 \rightarrow OH + O_2$	$2.03 \times 10^{-16} (T/300)^{4.57} \exp(693/T)$	1
k3	$HO_2 + OH \rightarrow H_2O + O_2$	$4.8 \times 10^{-11} \exp(250/T)$	1
k4	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$1.9 \times 10^{-33} [N_2] \exp(980/T)$	1
k5	$H_2O_2 + OH \rightarrow H_2O + HO_2$	$2.9 \times 10^{-12} \exp(-160/T)$	1
k6	$HO_2 + NO \rightarrow NO_2 + HO$	$3.6 \times 10^{-12} \exp(270/T)$	1
k7	$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$	$1.4 \times 10^{-12} \exp(-1310/T)$	1
k8	$NO + NO_3 \rightarrow 2NO_2$	$1.8 \times 10^{-11} \exp(110/T)$	1
k9	$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$	$1.4 \times 10^{-13} \exp(-2470/T)$	1
k10	$NO_2 + OH + M \rightarrow HONO_2 + M$	$3.3 \times 10^{-30} (T/300)^{-3.0} [N_2]$ 4.1×10^{-11} $Fc = 0.4$	1
k11	$NO_2 + NO_3 + M \rightarrow N_2O_5 + M$	$3.6 \times 10^{-30} (T/300)^{-4.1} [N_2]$ $1.9 \times 10^{-12} (T/300)^{0.2}$ $Fc = 0.35$	1
k12	$NO_2 + HO_2 + M \rightarrow HO_2NO_2 + M$	$1.8 \times 10^{-31} (T/300)^{-3.2} [N_2]$ 4.7×10^{-12} $Fc = 0.6$	1
k13	$HO_2 + NO_3 \rightarrow OH + NO_2 + O_2$	4.0×10^{-12}	1
k14	$HONO_2 + OH \rightarrow H_2O + NO_3$	1.5×10^{-13}	1
k15	$HO_2NO_2 + HO \rightarrow H_2O + O_2 + NO_2$	$3.2 \times 10^{-13} \exp(690/T)$	1
k16	$HO_2NO_2 + M \rightarrow HO_2 + NO_2 + M$	$4.1 \times 10^{-5} \exp(-10650/T) [N_2]$ $4.8 \times 10^{13} \exp(-11170/T)$ $Fc = 0.6$	1
k17	$N_2O_5 + M \rightarrow NO_2 + NO_3 + M$	$1.3 \times 10^{-3} (T/300)^{-3.5} \exp(-11000/T) [N_2]$ $9.7 \times 10^{14} (T/300)^{0.1} \exp(-11080/T)$ $Fc = 0.35$	1
k18	$CH_4 + OH \rightarrow H_2O + CH_3O_2$	$1.85 \times 10^{-12} \exp(-1690/T)$	1
k19	$CH_3O_2 + NO \rightarrow HCHO + HO_2 + NO_2$	$2.3 \times 10^{-12} \exp(360/T)$	1
k10	$CH_3O_2 + NO_3 \rightarrow HCHO + HO_2 + NO_2$	1.3×10^{-12}	1
k21	$CH_3O_2 + HO_2 \rightarrow CH_3OOH + O_2$	$3.8 \times 10^{-13} \exp(780/T)$	1
k22	$CH_3O_2 + CH_3O_2 \rightarrow k22a(2HCHO + 2HO_2 + O_2)$	$k22 = 7.4 \times 10^{-13} \exp(-520/T)$	1

* Για τριμοριακές αντιδράσεις: $k = \frac{k_0}{1 + \frac{k_0}{k_\infty}} x Fc \frac{1}{1 + \log\left(\frac{k_0}{k_\infty}\right)^2}$

- Atkinson, R., Baulch, D., L., Cox, R., A., Crowley, J., N., Hampson, R., F., Hynes, R., G., Jenkin, M., E., Rossi, M., J., Troe, J., and IUPAC Subcommittee: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II – gas phase reactions of organic species Atmos. Chem. Phys., 6, 3625-4055, 2006.
- IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry, Summary of Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry, Web Version February, http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/summary/IUPACsumm_web_Feb2006.pdf, 2006.
- Poisson, N., Kanakidou, M., and Crutzen, P. J.: Impact of Non Methane Hydrocarbons on tropospheric chemistry and particular the oxidizing power of the global troposphere: 3-Dimensional Modelling results, J. Atmos. Chem., 36, 157-230, 2000.
- Feierabend, K., Zhu, L., Talukdar, R. K., and Burkholder, J. B.: Rate coefficients for the OH + HC(O)C(O)H (Glyoxal) reaction between 210 and 390 K, J. Phys. Chem. A, accepted, 2007.
- upper limit, I. Barnes personal communication, September 2007
- see references in Tsigaridis, K. and Kanakidou, M.: Global modeling of secondary organic aerosol in the troposphere: a sensitivity analysis, Atmos. Chem. Phys. 3, 1849-1869, 2003.
- Calvert, J. G., Atkinson, R., Becker, K. H., Kamens, R. M., Seinfeld, J. H., Wallington, T. J., and Yarwood, G.: The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of Aromatic Hydrocarbons, Oxford University Press, Oxford, 2002.
- IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry, Summary of Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry, Web Version 2001 <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/>
- Mellouki, W., and Mu, Y.: On the atmospheric degradation of pyruvic acid in the gas phase, J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 157, 295-300, 2003.
- Metzger, S., Dentener, F., Pandis, S., and Lelieveld, J.: Gas/aerosol partitioning: 1. A computationally efficient model, J. Geophysical Research, 107, D16, 10.1029/2001JD001102, 2002.
- Sander, S.P., Ravishankara, A. R., Golden, D. M., Kolb, C. E., Kurylo, M. J., Molina, M. J., Moortgat, G. K., Finlayson-Pitts, B. J., Wine, P. H., Huie, R. E.: Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies Evaluation Number 15, JPL Publication 06-2 (2006). available on the web at <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov/>
- based on Barnes, I., Hjorth, J., and Mihalopoulos N.: Dimethyl Sulfide and Dimethyl Sulfoxide and Their Oxidation in the Atmosphere, Chem. Rev., 106, 940-975, 2006.

Κεφάλαιο 7

			$+(-k22a)(CH_3OH + HCHO + O_2)$	$k22a=5.4exp(0.870/T)$	
k23	$CH_3OOH + OH$	\rightarrow	$CH_3O_2 + H_2O$	1.9×10^{-12}	1
k24	$CH_3OOH + OH$	\rightarrow	$H_2O + HCHO + OH$	3.6×10^{-12}	1
k25	$CH_3ONO_2 + OH$	\rightarrow	$HCHO + NO_2 + H_2O$	$4.0 \times 10^{-13}exp(-845/T)$	1
k26	$HCHO + OH$	\rightarrow	$H_2O + CO + HO_2$	$5.4 \times 10^{-12}exp(135/T)$	1
k27	$CH_3OH + OH$	\rightarrow	$H_2O + HCHO + HO_2$	$2.85 \times 10^{-12}exp(-345/T)$	1
k28	$CO + OH$	\rightarrow	$HO_2 + CO_2$	$1.44 \times 10^{-13}(1 + [N_2]/4 \times 10^{19})$	1
k29	$C_2H_6 + OH + O_2$	\rightarrow	$H_2O + C_2H_5O_2$	$6.9 \times 10^{-12}exp(-1000/T)$	1
				$k30 = 2.6 \times 10^{-12}exp(380/T)$	
k30	$C_2H_5O_2 + NO + O_2$	\rightarrow	$(1 - RTC2) \times [CH_3CHO + HO_2 + NO_2] + RTC2 \times C_2H_5ONO_2$	$RI = 1.94 \times 10^{-22} [AIR]exp(0.972)$ $R2 = 0.826(T/300)^{8.1}$ $A = 1/(1 + \log(R1/R2)^2)$ $RTC2 = 0.4R1/(1+R1/R2)0.411^A$	2
k31	$C_2H_5O_2 + HO_2$	\rightarrow	$C_2H_5OOH + O_2$	$3.8 \times 10^{-13}exp(900/T)$	1
k32	$C_2H_5O_2 + CH_3O_2$	\rightarrow	$(1 - k32a)(CH_3CHO + HCHO + 2HO_2 - O_2) + k32a(CH_3CHO + CH_3OH + O_2)$	$RI=0.45$ $k32a = 0.5((1-k22a)+(1-RI))$	2
k33	$C_2H_5OOH + OH$	\rightarrow	$C_2H_5O_2 + H_2O$	$k33 = 2.6 \times 10^{-12}exp(190/T)$	2
k34	$C_2H_5OOH + OH$	\rightarrow	$CH_3CHO + OH + H_2O$	$k34 = 4.5 \times 10^{-18}T^2exp(1069/T)$	2
k35	$C_2H_5ONO_2 + OH$	\rightarrow	$CH_3CHO + NO_2 + H_2O$	$k35 = 6.7 \times 10^{-13}exp(-395/T)$	1
k36	$CH_3CHO + HO + O_2$	\rightarrow	$CH_3COO_2 + HO_2$	$4.4 \times 10^{-12}exp(365/T)$	1
k37	$CH_3COO_2 + HO_2$	\rightarrow	$CH_3COOOH + O_2$	$5.2 \times 10^{-13}exp(980/T)$	1
k38	$CH_3COO_2 + HO_2$	\rightarrow	$CH_3COOH + O_3$	$1.04 \times 10^{-13}exp(983/T)$	2
k39	$CH_3COO_2 + NO + O_2$	\rightarrow	$CH_3O_2 + CO_2 + NO_2$	$7.5 \times 10^{-12}exp(290/T)$	1
				$2.7 \times 10^{-28}(T/300)^{-7.1}[N_2]$	
k40	$CH_3COO_2 + NO_2 + M$	\rightarrow	$CH_3CO_3NO_2 + M$	$1.2 \times 10^{-11}(T/300)^{-0.9}$ $Fc = 0.3$	1
k41	$CH_3COO_2 + CH_3O_2$	\rightarrow	$HCHO + HO_2 + CH_3O_2 + CO_2$	9.9×10^{-12}	1
k42	$CH_3COO_2 + CH_3O_2$	\rightarrow	$CH_3COOH + HCHO + O_2$	1.1×10^{-12}	1
k43	$CH_3COO_2 + CH_3COO_2 + O_2$	\rightarrow	$2(CH_3O_2 + CO_2)$	$2.9 \times 10^{-12}exp(500/T)$	1
k44	$CH_3COO_2NO_2 + OH$	\rightarrow	$HCHO + CO_2 + NO_2 + H_2O$	3×10^{-14}	1
				$4.9 \times 10^{-3}exp(-12100/T)[N_2]$	
k45	$CH_3COO_2NO_2$	\rightarrow	$CH_3COO_2 + NO_2$	$5.4 \times 10^{16}exp(-13830/T)$ $Fc = 0.3$	1
k46	$CH_3COO_2NO_2$	\rightarrow	$CH_3ONO_2 + CO_2$	$2.1 \times 10^{12}exp(-12525/T)$	2
k47	$CH_3COO_2H + OH$	\rightarrow	$CH_3COO_2 + H_2O$	like k36	2
k48	$CH_3COOH + OH + O_2$	\rightarrow	$CH_3O_2 + CO_2 + H_2O$	$4.2 \times 10^{-14}exp(855/T)$	1
k49	$C_3H_8 + OH + O_2$	\rightarrow	$(0.3)C_3H_7O_2prim + (0.7)C_3H_7O_2sec + H_2O$	$7.6 \times 10^{-12}exp(-585/T)$	1
k50	$C_3H_7O_2prim + NO + O_2$	\rightarrow	$(1 - RTC3P) \times [C_2H_5CHO + HO_2 + NO_2] + RTC3P \times C_2H_5ONO_2prim$	$2.9 \times 10^{-12}exp(350/T)$	1
k51	$C_3H_7O_2sec + NO + O_2$	\rightarrow	$(1 - RTC3S) \times [CH_3COCH_3 + HO_2 + NO_2] + RTC3S \times C_2H_5ONO_2sec$	$2.7 \times 10^{-12}exp(360/T)$	1
k52	$C_3H_7O_2prim + HO_2$	\rightarrow	$C_3H_7OOHprim + O_2$	$k52 = 3.4 \times 10^{-15} * exp(100/T)$	1
k53	$C_3H_7O_2prim + CH_3O_2$	\rightarrow	$(1 - k32a)(C_2H_5CHO + HCHO + 2HO_2 + O_2) + k32a(C_2H_5CHOprim + CH_3OH + O_2)$	$RI=2.5 \times 10^{-13}$ $k56 = 2(RI * k25)^{0.5}$	2
k54	$C_3H_7OOHprim + OH$	\rightarrow	$C_3H_7O_2prim + H_2O$	like k33	
k55	$C_3H_7OOHprim + OH$	\rightarrow	$C_2H_5CHO prim + OH + H_2O$	like k34	
k56	$C_3H_7ONO_2prim + OH$	\rightarrow	$C_2H_5CHO prim + NO_2 + H_2O$	5.8×10^{-13}	1
k57	$C_2H_5CHO + OH$	\rightarrow	$1/2 (3CH_3COO_2 + H_2O + HO_2)$	$k57 = 5.1 \times 10^{-12}exp(405/T)$	1
k58	$C_2H_5CHO + NO_3 + O_2$	\rightarrow	$HNO_3 + CH_3CH_2O_2 + CO$	6.5×10^{-15}	1
k59	$C_3H_7O_2sec + HO_2$	\rightarrow	$C_3H_7OOHsec + O_2$	$6.2 \times 10^{-13}exp(-230/T)$	1
				$RI = 5 \times 10^{-15}$	
k60	$C_3H_7O_2sec + CH_3O_2$	\rightarrow	$(1 - k60a)(CH_3COCH_3 + HCHO + 2HO_2 + O_2) + k60a(CH_3COCH_3 + CH_3OH + O_2)$	$k60a = 0.5((1-k22a) + (1-0.45))$ $k60 = 2((R1k25)^{0.5})$	2
k61	$C_3H_7OOHsec + OH$	\rightarrow	$C_3H_7O_2sec + H_2O$	like k33	2
k62	$C_3H_7OOHsec + OH$	\rightarrow	$CH_3COCH_3 + OH + H_2O$	$2.12 \times 10^{-18} * T^2exp(688/T)$	2
k63	$C_3H_7ONO_2sec + OH$	\rightarrow	$CH_3COCH_3 + NO_2 + H_2O$	$6.2 \times 10^{-13}exp(-230/T)$	1
k64	$CH_3COCH_3 + OH + O_2$	\rightarrow	$CH_3COCH_2O_2 + H_2O$	$\{8.8 \times 10^{-12}exp(-1320/T) + 1.7 \times 10^{-14}exp(420/T)\}$	1
k65	$CH_3COCH_2O_2 + NO + O_2$	\rightarrow	$CH_3COCHO + NO_2 + HO_2$	like k50	2
k66	$CH_3COCH_2O_2 + HO_2$	\rightarrow	$CH_3COCH_2OOH + O_2$	like k52	2
k67	$CH_3COCHO + OH + O_2$	\rightarrow	$CH_3COO_2 + CO + H_2O$	1.5×10^{-11}	1
k68	$CH_3COCH_2OOH +$	\rightarrow	$CH_3COCH_2O_2 + H_2O$	like k33	2

	<i>OH</i>				
k69	$C_2H_4 + OH + O_2 + M$	\rightarrow	$CH_2OHCH_2O_2 + M$	$k_0=8.6 \times 10^{-29}(T/300)^{-3.1}[N_2]$ $k_\infty=9 \times 10^{-12}(T/300)^{-0.85}$ $Fc = 0.48$	1
k70	$C_2H_4 + O_3 + 2O_2$	\rightarrow	$(0.0044)CHOCHO + (1.37)HCHO + (0.43)CO$ $+ (0.26)HO_2 + (0.12)OH + (0.002)H_2O_2$ $+ (0.13)H_2 + (0.31)H_2O + (0.2)CO_2$	$9.1 \times 10^{-15} \exp(-2580/T)$	1
k71	$HOCH_2CH_2O_2 + NO + O_2$	\rightarrow	$(1-RTC2) \times [NO_2 + e(2HCHO + HO_2)]$ $+ f(CH_2OHCHO + HO_2)] + RTC2 \times$ $HOCH_2CH_2ONO_2$	$R1 = 2.7 \times 10^{14} \exp(-6350/T)$ $R2 = 6.3 \times 10^{-14} \exp(-550/T)$ $e = R1/(R1 + R2 \times [O_2]), f = 1 - e$ $k71 = 9 \times 10^{-12}$	1
k72	$HOCH_2CH_2O_2 + HO_2$	\rightarrow	$HOCH_2CH_2OOH + O_2$	1.2×10^{-11}	1
k73	$HOCH_2CH_2O_2 + CH_3O_2$	\rightarrow	$(1 - k32a)(HOCH_2CHO + HCHO + 2HO_2 + O_2)$ $+ k32a(HOCH_2CHO + CH_3OH + O_2)$	like k32	2
k74	$HOCH_2CH_2OOH + OH$	\rightarrow	$HOCH_2CH_2O_2 + H_2O$	like k33	2
k75	$HOCH_2CH_2OOH + OH$	\rightarrow	$HOCH_2CHO + OH + H_2O$	like k34	2
k76	$HOCH_2CH_2ONO_2 + OH$	\rightarrow	$HOCH_2CHO + NO_2 + H_2O$	like k35	2
k77	$HOCH_2CHO + OH$	\rightarrow	$CO_2 + HCHO$	8.8×10^{-12}	1
k79	$HOCH_2CHO + OH + O_2$	\rightarrow	$CHOCHO + HO_2 + H_2O$	2.2×10^{-12}	1
k80	$CHOCHO + OH + O_2$	\rightarrow	$2CO + HO_2 + H_2O$	$2.8 \times 10^{-12} \exp(340/T)$	3
k81	$CHOCHO + NO_3 + O_2$	\rightarrow	$HNO_3 + HO_2 + 2CO$	$1. \times 10^{-15}$	4
k82	$C_3H_6 + OH + O_2$	\rightarrow	$HOC_3H_6O_2$	$8 \times 10^{-27}(T/300)^{-3.5}[N_2]$ $3.0 \times 10^{-11}(T/300)^{-1.0}$ $Fc = 0.5$	1
k83	$C_3H_6 + O_3 + 2O_2$	\rightarrow	$0.5(HCHO + 0.15CH_3COOH$ $+ 0.71CH_3O_2 + 0.68CO$ $+ 0.54OH + 0.17HO_2) +$ $(1 - 0.35RTC3P - 0.65RTC3S)$	$5.5 \times 10^{-15} \exp(-1880/T)$	1
k84	$HOC_3H_6O_2 + NO$	\rightarrow	$x [CH_3CHO + HCHO + HO_2 + NO_2 + O_2] +$ $0.35RTC3P \times C_3H_7ONO_2prim + 0.65RTC3S \times$ $C_3H_7ONO_2sec$	like k30	2
k85	$HOC_3H_6O_2 + HO_2$	\rightarrow	$HOC_3H_6OOH + O_2$	like k52	2
k86	$HOC_3H_6O_2 + CH_3O_2$	\rightarrow	$(1 - k60a)(CH_3CHO + 2HCHO + 2HO_2 + O_2) +$ $k60a(CH_3COCH_2OH + CH_3OH + O_2)$	like k53	2
k87	$HOC_3H_6OOH + OH$	\rightarrow	$HOC_3H_6O_2 + H_2O$	2×10^{-11}	2
k88	$C_4H_{10} + OH + O_2$	\rightarrow	$C_4H_9O_2 + H_2O$	$9.1 \times 10^{-12} \exp(-405/T)$ like k30	2
k89	$C_4H_9O_2 + NO$	\rightarrow	$(1 - RTC4S) \times [NO_2 + 0.67(CH_3CH_2COCH_3 +$ $HO_2) + 0.33(C_2H_5O_2 + CH_3CHO + O_2)]$ $+ RTC4S \times C_4H_9ONO_2$	$R1=1.94 \times 10^{22} [AIR] \exp(0.9740)$ $R2=0.826(T/300)^{-8.1}$ $A=1/(1 + \log(R1/R2)^2)$ $RTC4P=0.4R1/(1+R1/R2)0.411^A$ $RTC4S=0.45*k33*R1/(1+R1/R2)0.411^A$	1
k90	$C_4H_9O_2 + HO_2$	\rightarrow	$C_4H_9OOH + O_2$	like k52	2
k91	$C_4H_9O_2 + CH_3O_2$	\rightarrow	$(1 - k60a)[HCHO + HO_2$ $+ 0.67(CH_3CH_2C(O)CH_3 + HO_2 + O_2) +$ $0.33(CH_3CHO + CH_3CH_2O_2 + O_2)]$ $+ k60a(CH_3CH_2COCH_3 + CH_3OH + O_2)$	like k60	2
k92	$C_4H_9ONO_2sec + OH$	\rightarrow	$CH_3CH_2COCH_3 + NO_2 + H_2O$	1.71×10^{-12}	2
k93	$C_4H_9OOH + OH$	\rightarrow	$C_4H_9O_2 + H_2O$	like k33	2
k94	$C_4H_9OOH + OH$	\rightarrow	$CH_3CH_2COCH_3 + OH + H_2O$	$2.12 \times 10^{-18} * T^2 \exp(1131/T)$	2
k95	$CH_3CH_2COCH_3 + OH + 0.5O_2$	\rightarrow	$CH_3CHO_2COCH_3$	$1.3 \times 10^{-12} \exp(-25/T)$	1
k96	$CH_3CHO_2COCH_3 + NO + O_2$	\rightarrow	$(1 - RTC4S) \times [CH_3CHO + CH_3COO_2 + NO_2]$ $+ RTC4S \times CH_3CHONO_2COCH_3$	like k30	2
k97	$CH_3CHO_2COCH_3 + HO_2$	\rightarrow	$CH_3CHOHCOCH_3 + O_2$	like k52	2
k98	$CH_3CHONO_2COCH_3 + OH$	\rightarrow	$CH_3COCOCH_3 + NO_2 + H_2O$	9.20×10^{-13}	2
k99	$CH_3CHOOHCOCH_3 + OH$	\rightarrow	$CH_3CHO_2COCH_3 + H_2O$	like k33	2
k100	$CH_3CHOOHCOCH_3 + OH$	\rightarrow	$CH_3COCOCH_3 + OH + H_2O$	$2.12 * 10^{-18} * T^2 \exp(983/T)$	2
k101	$ISOPRENE + OH \rightarrow$	\rightarrow	$0.99 ISOPO_2 + 0.03 CHOCHO$	$2.7 \times 10^{-11} \exp(390/T)$	1
k102	$ISOPO_2 + NO + O_2 \rightarrow$	\rightarrow	$(1 - RTC5S) \times [HCHO + HO_2 + NO_2 + 0.64$ $MVK + 0.36 MACR] + RTC5S \times NITRATES$	$k102 = 0.45 * k30$ $R1=1.94 \times 10^{22} [AIR] \exp(0.95*5)$	2

			$R2=0.826(T/300)^{-8.1}$ $A=1/(1 + \log(R1/R2)^2)$ $RTC5P=0.4R1/(1+R1/R2)0.411^A$ $RTC5S=0.45*k30*R1/(1+R1/R2)0.411^A$		
k103	$ISOPO_2 + HO_2$	\rightarrow	$ISOOH + O_2$	like k52	2
k104	$ISOPO_2 + CH_3O_2 + O_2$	\rightarrow	$(1 - k60a)(2(HCHO + HO_2) + 0.64 MVK + 0.36 MACR) + k60a(0.64 MVK + 0.36 MACR + 2O_2 + HCHO + CH_3OH)$	like k60	2
k105	$ISOOH + OH$	\rightarrow	$RO_2 + H_2O$	like k85	2
k106	$ISOOH + OH + 2O_2$	\rightarrow	$ISOPO_2 + H_2O$	2×10^{-11}	2
k107	$RO_2 + NO$	\rightarrow	$CH_2OHCHO + CH_3COCHO + HO_2 + NO_2$	like k30	2
k108	$RO_2 + HO_2$	\rightarrow	$CH_3COCHO + CH_2OHCHO + H_2O$	like k52	2
k109	$NITRATES + OH + O_2$	\rightarrow	$CH_3COCHO + CH_2OHCHO + H_2O + NO_2$	$R1 = 1.9 \times 10^{-11} \exp(450/T)$ $R2 = 9.5 \times 10^{-12} \exp(504/T)$ $k = 0.49k80 + 0.28R2 + 0.23R1$	2
k110	$MVK + O_3$	\rightarrow	$0.38 CH_3COCHO + 0.2088 CH_3COO_2 + 0.26 CH_3COCOHO + 0.26 CO + 0.0432 CH_3COOH + 0.108 CH_3CHO + 0.62 HCHO + 0.48 CO_2 + 0.54 HO_2 + 0.1008 OH + 0.048 H_2 + 0.116 H_2O$	$8.5 \times 10^{-16} \exp(-1520/T)$	2
k111	$MVK + OH$	\rightarrow	$MVKO_2$	$2.6 \times 10^{-12} \exp(610/T)$	1
k112	$MVKO_2 + NO + O_2$	\rightarrow	$CH_3COO_2 + CH_2OHCHO + NO_2$	like k30	1
k113	$MVKO_2 + HO_2$	\rightarrow	$MVKOOH + O_2$	like k52	2
k114	$MVKOOH + OH$	\rightarrow	$MVKO_2 + H_2O$	like k106	2
k115	$MVKOOH + OH + 3O_2$	\rightarrow	$CH_3COO_2 + 2CO + OH + 2HO_2 + H_2O$	$R1 = 2.12 \times 10^{-18} T^2 \exp(1045/T)$ $R2 = 4.5 \times 10^{-18} T^2 \exp(1032/T)$ $k115 = R1 + R2$	2
k116	$MACR + O_3 + 1.476O_2$	\rightarrow	$0.2 CH_3COCHO + 1.6 HCHO + 1.658 CO + 0.142 CO_2 + 1.116 HO_2 + 0.72 OH + 0.058 H_2O + 0.024 H_2$	$1.4 \times 10^{-15} \exp(-2100/T)$	1
k117	$MACR + OH$	\rightarrow	$MACRO_2$	$8.0 \times 10^{-12} \exp(380/T)$	1
k118	$MACRO_2 + NO + O_2$	\rightarrow	$CH_3COCH_2OH + CO + NO_2 + HO_2$	like k30	2
k119	$MACRO_2 + HO_2$	\rightarrow	$MACROOH + O_2$	like k52	2
k120	$MACROOH + OH$	\rightarrow	$MACRO_2$	like k33	2
k121	$MACROOH + OH + O_2$	\rightarrow	$CH_3COCHO + CO + 2 HO_2 + OH + H_2O$	$4.5 \times 10^{-18} * T^2 \exp(1032/T)$	2
k122	$MACROOH + OH$	\rightarrow	$CH_3COCH_2OH + CO + OH + H_2O$	like k57	2
k123	$CH_3COCH_2OH + OH$	\rightarrow	$CH_3COCHO + HO_2 + H_2O$	3.0×10^{-12}	1
k124	$ISOPRENE + O_3$	\rightarrow	$0.425 MACR + 0.18 MVK + 0.12 CH_2CCH_3COOH + 0.12 CH_3COCOHO + 0.84 HCHO + 0.3 CO + 0.24 CO_2 + 0.24 HCOOH + 0.04C_3H_6 + 0.34OH + 0.025H_2 + 0.19H_2O$	$1.03 \times 10^{-14} \exp(-1995/T)$	1
k125	$HCOOH + OH + O_2$	\rightarrow	$CO_2 + HO_2 + H_2O$	4.5×10^{-13}	2
k126	$C_4H_{10} + NO_3 + O_2$	\rightarrow	$C_4H_9O_2 + HNO_3$	$2.8 \times 10^{-12} \exp(-3280/T)$	1
k127	$HCHO + NO_3 + O_2$	\rightarrow	$HNO_3 + HO_2 + CO$	5.6×10^{-16}	1
k128	$CH_3CHO + NO_3 + O_2$	\rightarrow	$HNO_3 + CH_3O_2 + CO$	$1.4 \times 10^{-12} \exp(-1860/T)$	1
k129	$CH_3OH + NO_3 + O_2$	\rightarrow	$HNO_3 + HCHO + HO_2$	$9.4 \times 10^{-13} \exp(-2650/T)$	1
k130	$C_2H_4 + NO_3$	\rightarrow	CH_2ONOC_2OO	$3.3 \times 10^{-12} \exp(-2880/T)$	1
k131	$CH_2ONO_2CH_2OO + NO$	\rightarrow	$2NO_2 + 2HCHO$	like k30	1
k132	$CH_2ONO_2CH_2OO + NO$	\rightarrow	$2NO_2 + CH_3CHO + HCHO$	like k30	
k133	$CH_2ONO_2CH_2OO + HO_2$	\rightarrow	$CH_2ONO_2CH_2O_2H + O_2$	$0.4 * 3.5 \times 10^{-15} \exp(1000/T)$	
k134	$CH_2ONO_2CH_2OO + HO_2$	\rightarrow	$CH_2ONO_2CH_2O_2H + O_2$	$0.6 * 3.5 \times 10^{-15} \exp(1000/T)$	
k135	$CH_2ONO_2CH_2O_2H + OH$	\rightarrow	$NO_2 + HCHO + CO + 2HO_2 + OH$	like k34	
k136	$CH_2ONO_2CH_2O_2H + OH$	\rightarrow	$CH_2ONO_2CH_2OO + H_2O$	like k33	
K137	$C_3H_6 + NO_3$	\rightarrow	$CH_3CHONO_2CH_2OO$	$4.6 \times 10^{-13} \exp(-1155/T)$	1
k138	$ISOPRENE + NO_3$	\rightarrow	$NITRATES$	$3.15 \times 10^{-12} \exp(-450/T)$	1
k139	$MACR + NO_3$	\rightarrow	$HNO_3 + MACRO_2$	3.4×10^{-15}	1
k140	$CH_3O_2 + HO_2$	\rightarrow	$0.5CH_2O + 0.5CH_3O_2H$	$3.8 \times 10^{-13} \exp(780/T)$	1
k141	$CH_3COCOHO + OH$	\rightarrow	$CH_3C(O)OO + CO_2 + H_2O$	$4.9 \times 10^{-14} \exp(276/T)$	7
k142	$DMS + OH$	\rightarrow	$0.995CH_3O_2 + HCHO + 0.995SO_2 + 0.005MSAg$	$1.13 \times 10^{-11} \exp(-253/T)$	1
k144	$DMS + OH$	\rightarrow	$DMSO$	$1.0 \times 10^{-39} [O_2] \exp(5820/T) /$ $\{1 + 5.0 \times 10^{-30} [O_2] \exp(6280/T)\}$	1

k144	$DMS + NO_3$	\rightarrow	$CH_3O_2 + HNO_3 + HCHO + SO_2$	$1.9 \times 10^{-13} \exp(520/T)$	1
k145	$DMSO + OH$	\rightarrow	$MSIA$	8.7×10^{-11}	11
k146	$MSIA + OH$	\rightarrow	$CH_3O_2 + SO_2$	$1. \times 10^{-10}$	11
k147	$DMSO$	\rightarrow	$MSAp$	$1. \times 10^{-10}$	11
k148	$MSIA$	\rightarrow	$MSAp$	$1. \times 10^{-10}$	11
k149	$MSAg$	\rightarrow	$MSAp$	4.5×10^{-5}	11
k150	$SO_2 + OH$	\rightarrow	$HO_2 + SO_4 + 2ACID$	$4.5 \times 10^{-31} (T/300)^{-3.9} [N_2]$ $1.3 \times 10^{-12} (T/300)^{-0.7}$ $Fc = 0.525$	1
k151	$ACID + NH_3$	\rightarrow	NH_4		9
k152	$NH_3 + OH$	\rightarrow	NH_2	$3.5 \times 10^{-12} \exp(-925/T)$	1
k153	$NH_2 + NO$	\rightarrow	Products	$1.6 \times 10^{-11} (T/298)^{-1.4}$	1
k154	$NH_2 + NO_2$	\rightarrow	Products	$2.0 \times 10^{-11} (T/298)^{-1.3}$	1
k155	$NH_2 + HO_2$	\rightarrow	Products	3.4×10^{-11}	10
k156	$NH_2 + O_2$	\rightarrow	Products	6×10^{-21}	1
k157	$NH_2 + O_3$	\rightarrow	Products	$4.3 \times 10^{-12} \exp(-930/T)$	10
k158	$a\text{-PINENE} + O_3$	\rightarrow	$TERO_2$	$6.3 \times 10^{-16} \exp(-580/T)$	1
k159	$a\text{-PINENE} + OH$	\rightarrow	$TERO_2$	$1.2 \times 10^{-11} \exp(440/T)$	1
k160	$a\text{-PINENE} + NO_3$	\rightarrow	$TERO_2 + HNO_3$	$1.2 \times 10^{-12} \exp(490/T)$	1
k161	$b\text{-PINENE} + O_3$	\rightarrow	$TERO_2 + b1 * HCHO + b2 * HCHO$	1.5×10^{-17}	5
k162	$b\text{-PINENE} + OH$	\rightarrow	$TERO_2$	$2.38 \times 10^{-11} \exp(357/T)$	5
k163	$b\text{-PINENE} + NO_3$	\rightarrow	$TERO_2 + HNO_3$	$1.6 \times 10^{-10} \exp(-1248/T)$	5
k164	$BENZENE + OH$	\rightarrow	$0.64 * (6/8) AROO_2 + 0.36 CHOCHO$		6
k165	$TOLUENE + O_3$	\rightarrow	$(7/8) * AROO_2 + c2 * MGLY$	$2.47 \times 10^{-12} \exp(-207/T)$ $2.34 \times 10^{-12} \exp(-6694/T)$	5
k166	$TOLUENE + OH$	\rightarrow	$0.65 * (7/8) AROO_2 + 0.36 CHOCHO + c2 * MGLY$	5.69×10^{-12}	5
k167	$TOLUENE + NO_3$	\rightarrow	$(7/8) * AROO_2 + HNO_3$	6.8×10^{-17}	5
k168	$XYLENE + O_3$	\rightarrow	$ARO_2 + d2 (MGLY + 1/4 C_4H_9O_2)$	$(2.4 \times 10^{-13} \exp(-5586/T) + 5.37 \times 10^{-13} \exp(-6039/T) + 1.91 \times 10^{-13} \exp(-5586/T)) / 3$	5
k169	$XYLENE + OH$	\rightarrow	$0.68 ARO_2 + 0.32 CHOCHO + d2 (MGLY + 1/4 C_4H_9O_2)$	1.72×10^{-11}	5
k170	$XYLENE + NO_3$	\rightarrow	$ARO_2 + HNO_3$	3.54×10^{-16}	5
k171	$TERO_2 + NO + O_2$	\rightarrow	$[(X-a1-a2) + (X-b1-b2)] * [(1 - RTC5S) * (HCHO + HO_2 + NO_2 + 0.64 MVK + 0.36 MACR)] + RTC5S * NITRATES]$	like k30	
k172	$TERO_2 + HO_2$	\rightarrow	$[(X-a1-a2) + (X-b1-b2)] * [ISOOH + O_2]$	like k31	
k173	$TERO_2 + CH_3O_2 + O_2$	\rightarrow	$[(X-a1-a2) + (X-b1-b2)] * [(1 - k60a) (2(HCHO + HO_2) +$	like k60	
k174	$TERO_2 + TERO_2$	\rightarrow	Products	like k53	
k175	$ARO_2 + NO$	\rightarrow	$[(X-c1-c2) + (X-d1-d2)] * [(1 - RTC4S) * [NO_2 + 0.67(CH_3CH_2COCH_3 + HO_2) + 0.33(C_2H_5O_2 + CH_3CHO + O_2)] + RTC4S * C_4H_9ONO_2]$	like 30	
k176	$ARO_2 + HO_2$	\rightarrow	$[(X-c1-c2) + (X-d1-d2)] * [C_4H_9OOH + O_2]$	like 52	
k177	$ARO_2 + CH_3O_2$	\rightarrow	$[(X-c1-c2) + (X-d1-d2)] * [(1 - k60a) [HCHO + HO_2 + 0.67(CH_3CH_2C(O)CH_3 + HO_2 + O_2)]$	like 60	
k178	$ARO_2 + ARO_2$	\rightarrow	Products	like 53	
k179	$C_2H_2 + OH$	\rightarrow	$0.635(CHOCHO + OH) + 0.365(HCOOH + CO + HO_2)$	$5 \times 10^{-30} (T/300)^{-1.5} [N_2]$	1
k180	$CH_3COO_2 + CH_3COCH_2O_2$	\rightarrow	$CH_3COOH + CH_3COCHO + O_2$	2.5×10^{-12}	1
k181	$CH_3COO_2 + CH_3COCH_2O_2$	\rightarrow	$CH_3O_2 + CH_3COCH_2OH + CO_2$	2.5×10^{-12}	1
k182	$C_2H_5O_2 + CH_3COO_2$	\rightarrow	$C_2H_5O(CH_3CHO + HO_2) + CH_3O_2 + CO_2$	$0.5 * 4.4 \times 10^{-13} \exp(1070/T)$	1
k183	$C_2H_5O_2 + CH_3COO_2$	\rightarrow	$CH_3CHO + CH_3COOH + O_2$	$0.5 * 4.4 \times 10^{-13} \exp(1070/T)$	1
k184	$ISOPO_2 + NO_3$	\rightarrow	$HO_2 + NO_2 + HCHO + 0.36 MACR + 0.64 MVK$	2.3×10^{-12}	7
k185	$RO_2 + NO_3$	\rightarrow	$HO_2 + HOCH_2CHO + CH_3COCHO + NO_2$	2.3×10^{-12}	7
k186	$TERO_2 + NO_3$	\rightarrow	$HO_2 + NO_2 + 2(HCHO + 0.36 MACR + 0.64 MVK)$	2.3×10^{-12}	7

* υπολογίζεται από τον επιλυτή EBI

Πίνακας 7.2. Θερμικές αντιδράσεις που λαμβάνονται υπόψη στο TM4.

Ένωση	Tg yr ⁻¹	Πηγή*
NO _x	53	POET 2000
NH ₃	52	EDGAR v2.0
SO ₂	90	EDGAR v2.0
SO ₄	2	EDGAR v2.0
DMS	19	Spiro. et al. (1992)
CO	1111	POET 2000
HCHO	4	POET 2000
CH ₃ OH	243	POET 2000
HCOOH	34	EDGAR v2.0
C ₂ H ₆	12	POET 2000
C ₂ H ₄	17	POET 2000
C ₂ H ₂	7	EDGAR v2.0
CH ₃ COOH	18	POET 2000
CH ₃ CHO	8	POET 2000
C ₃ H ₈	12	POET 2000
CH ₃ C(O)CH ₃	27	POET 2000
C ₃ H ₆	7	POET 2000
C ₄ H ₁₀ (*)	75	POET 2000
CH ₃ C(O)CH ₂ CH ₃	14	POET 2000
Isoprene	506	POET 2000
Benzene	7	POET 2000
Toluene	14	POET 2000
Xylene	12	POET 2000
Monoterpenes (as 50% <i>a</i> -Pinene + 50% <i>b</i> - Pinene)	238	POET 2000
Primary Organic Carbon	44.4	Ito and Penner (2005)
Black Carbon	7.5	Ito and Penner (2005)

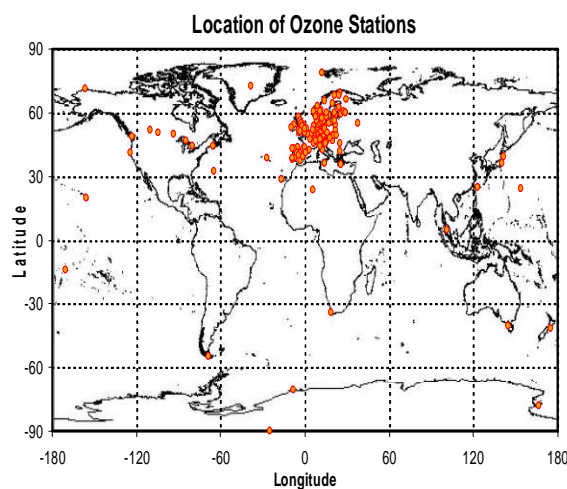
(*) including higher alkanes

Πίνακας 7.3. Εκπομπές που λαμβάνονται υπόψη στο TM4. Οι μονάδες αντιστοιχούν σε Tg(ένωσης) yr⁻¹. Τα NO_x και η NH₃ αντιστοιχούν σε Tg(N) yr⁻¹. Το DMS, το SO₂ και το SO₄ αντιστοιχούν σε Tg(S) yr⁻¹. Τα πρωτογενή οργανικά σωματίδια εκπέμπονται ως 50% υδρόφοβα ενώ ο μαύρος άνθρακας ως 80% υδρόφοβος.

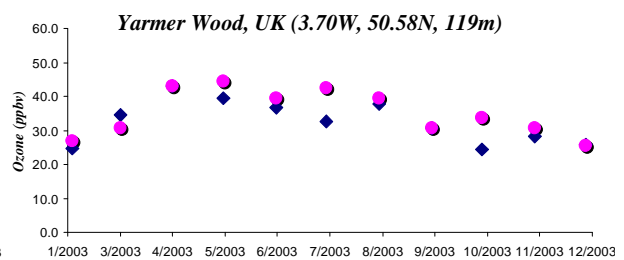
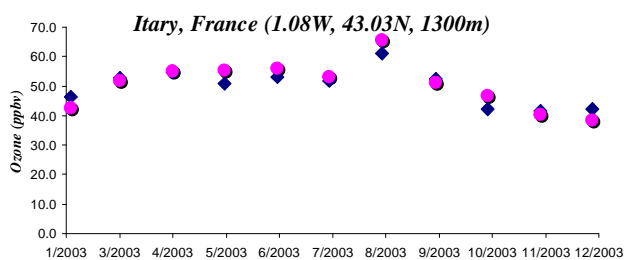
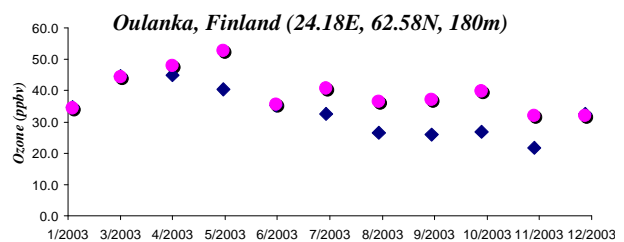
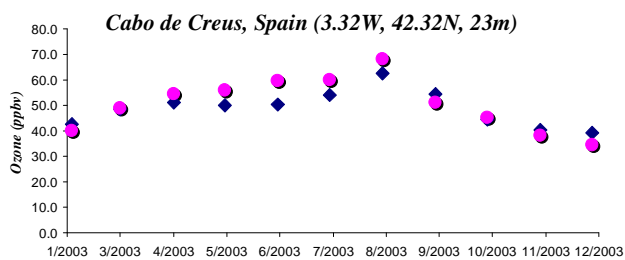
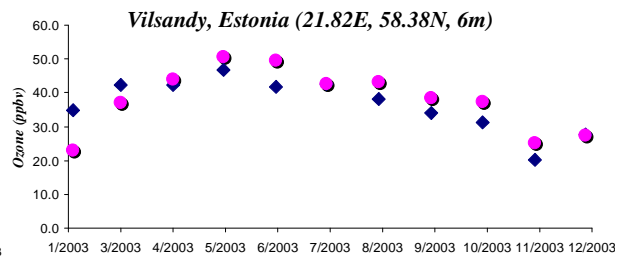
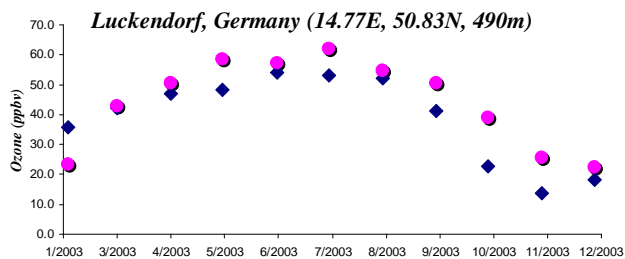
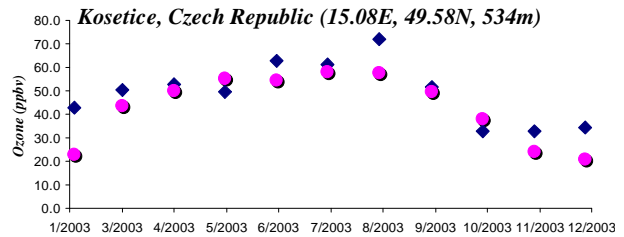
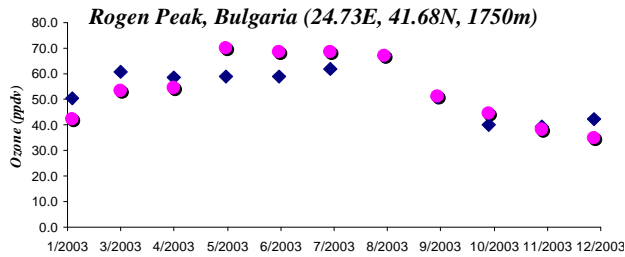
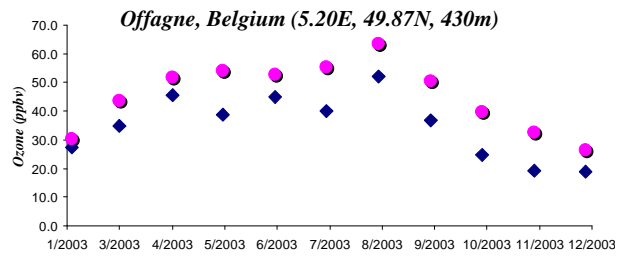
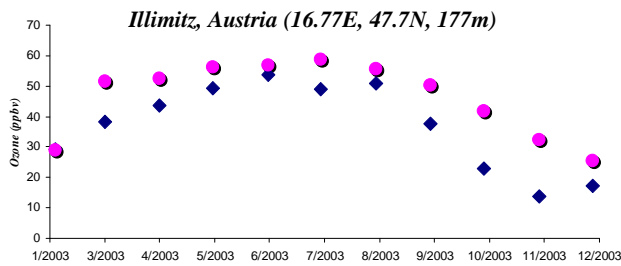
1. Cooke, W. F., Liousse, C., Cachier, H., and Feichter, J.: Construction of a 1° × 1° fossil fuel emission data set for carbonaceous aerosol and implementation and radiative impact in the ECHAM4 model, *J. Geophys. Res.* 104, 22 137–22 162, 1999.
2. EDGAR v2.0: Olivier, J. G. J., Bouwman, A. F., Van der Maas, C.W. M., Berdowski, J. J. M., Veldt, C., Bloos, J. P. J., Visschedijk, A. J. H., Zandveld, P. Y. J., and Haverlag, J. L.: Description of EDGAR Version 2.0: a set of emission inventories of greenhouse gases and ozone depleting substances for all anthropogenic and most natural sources on a per country basis and on 1_×1_grid, RIVM Report no. 771060002 and TNO-MEP Report no. R96/119, 1996.
3. Spiro, P., Jacob, D., and Logan, J.: Global inventory of sulfur emissions with 1° × 1° resolution. *J. Geophys. Res.*, 97:6023-6036, 1992.
4. POET 2000: Granier C., Guenther, A., Lamarque, J.F., Mieville, A., Muller, J. F., Olivier, J., Orlando, J., Peters, J., Petron, G., Tyndall, G., and Wallens, S., POET, a database of surface emissions of ozone precursors, available on the internet at: <http://www.aero.jussieu.fr/project/ACCENT/POET.php>, 2005. Olivier, J., Peters, J., Granier, C., Petron, G., Muller, J.F., and Wallens, S.: Present and Future surface emissions of anthropogenic compounds, POET report #2, EU project EVK2-1999-00011, 2003.
5. Ito, A. and Penner, J. E.: Historical emissions of carbonaceous aerosols from biomass and fossil fuel burning for the period 1870–2000, *Global Biogeochem. Cycles*, 19, GB2028, doi:10.1029/2004GB002374, 2005.

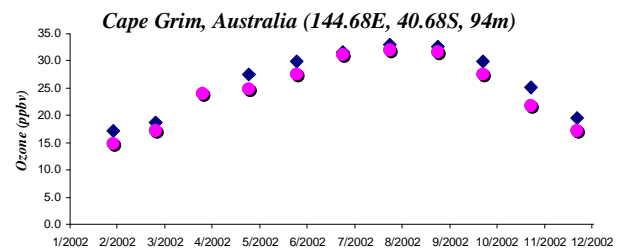
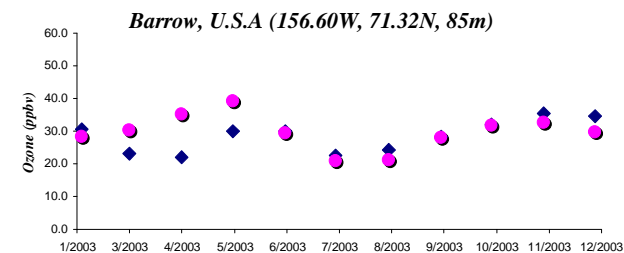
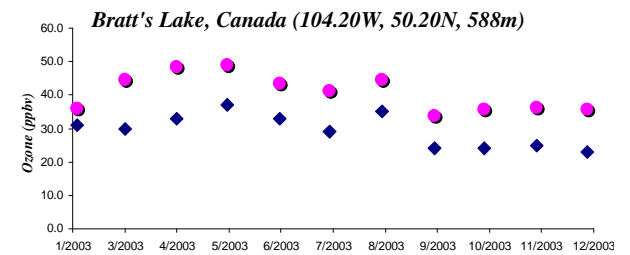
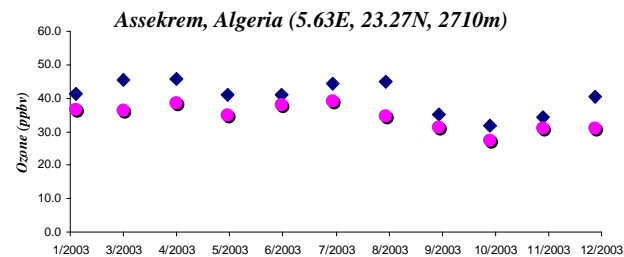
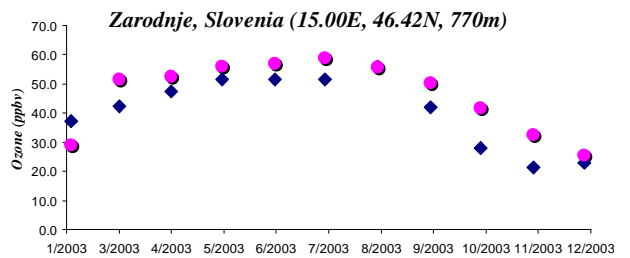
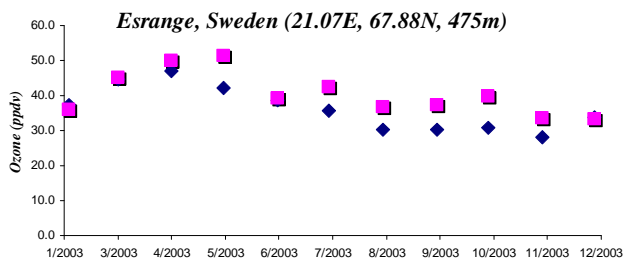
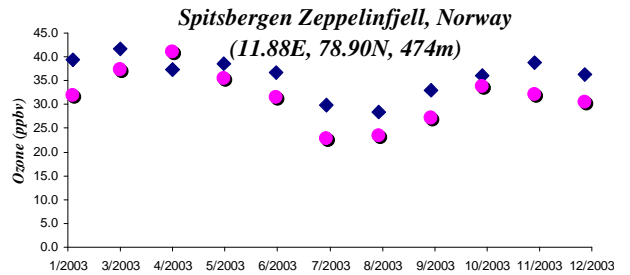
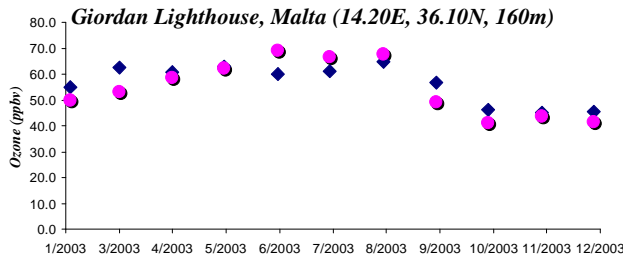
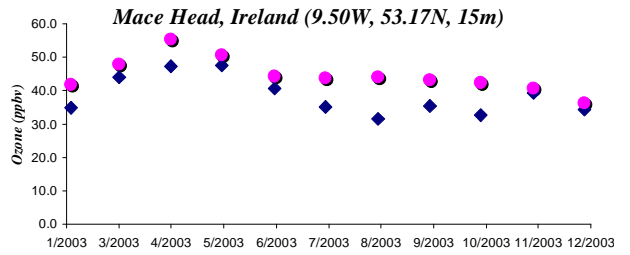
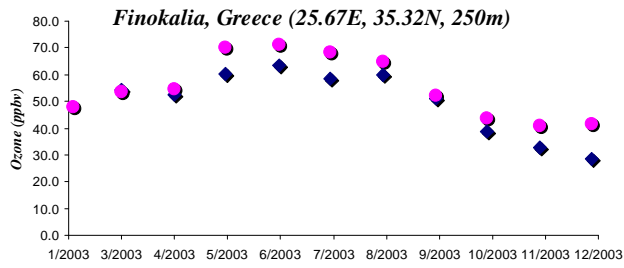
7.2 Συγκρίσεις O₃ με μετρήσεις πεδίου

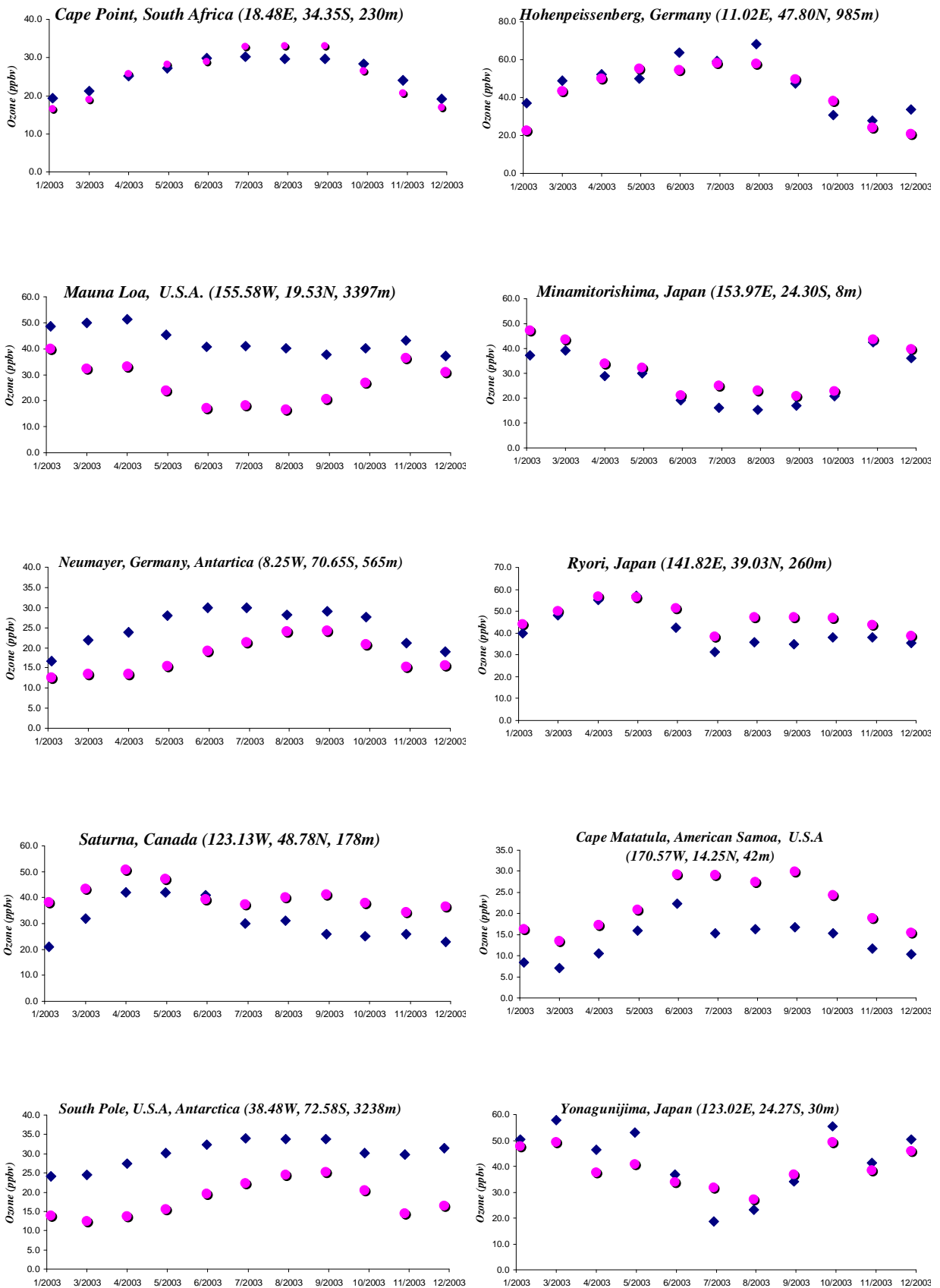
Για να εξακριβωθεί η αξιοπιστία του μοντέλου στην προσομοίωση του όζοντος έγινε σύγκριση των αποτελεσμάτων του με μετρήσεις από επίγειους σταθμούς μέτρησης. Οι σταθμοί προέρχονται από το πρόγραμμα EMEP (Co-operative Program for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air pollutants in Europe) και από τη βάση δεδομένων του WDGCC (World Data Centre for Greenhouse Gases). Το πρόγραμμα EMEP παρέχει τη δυνατότητα σύγκρισης με 134 σταθμούς στην ευρύτερη περιοχή της Ευρώπης ενώ το WDGCC προσθέτει 41 σταθμούς επιπλέον σε παγκόσμια επίπεδο. Οι συγκρίσεις με το μοντέλο έγιναν για το 2003 αφού για εκείνη τη χρονιά υπήρχαν οι περισσότερες και πληρέστερες μετρήσεις διαθέσιμες στις δύο βάσεις δεδομένων. Το μοντέλο υπολόγισε τις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων τόσο για το έτος 2002 όσο και για το έτος 2003 με βάση τα εξομοιωμένα μετεωρολογικά δεδομένα των αντίστοιχων ετών από το ECMWF. Μια συγκεντρωτική απεικόνιση της σύγκρισης των συγκεντρώσεων που υπολογίζει το TM4 με αυτές που μετρήθηκαν στους 175 επίγειους σταθμούς φαίνεται στην εικόνα 7.1.



Εικόνα 7.1: Σταθμοί μέτρησης όζοντος σε παγκόσμια κλίμακα (WDCGG, EMEP).





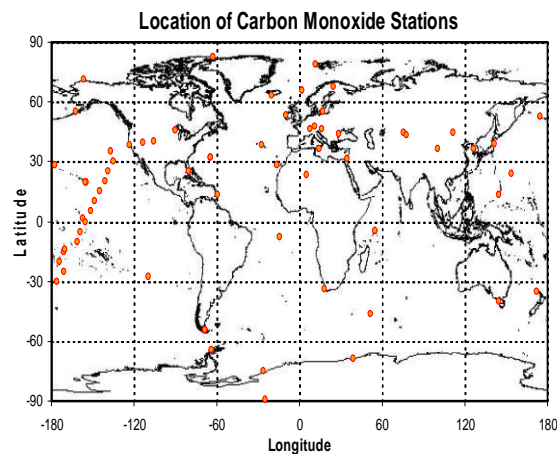


Εικόνα 7.2 : Σύγκριση μετρήσεων όζοντος (◇) με τα αποτελέσματα του μοντέλου (●) σε επίγειους σταθμούς μέτρησης

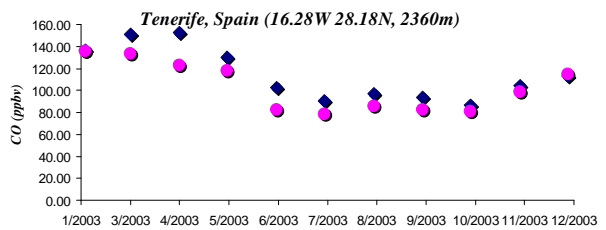
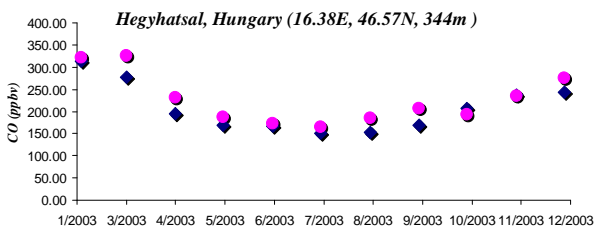
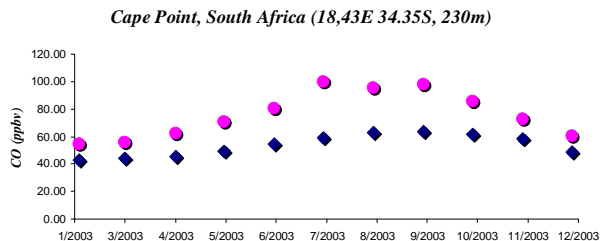
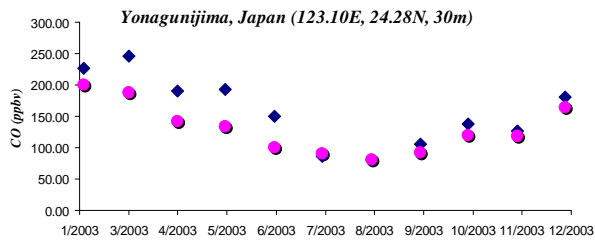
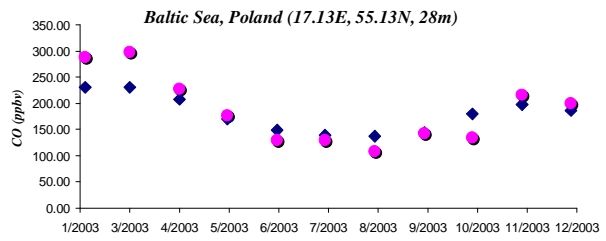
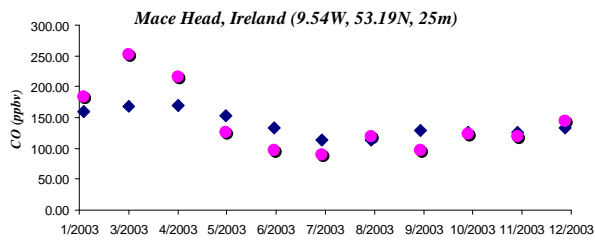
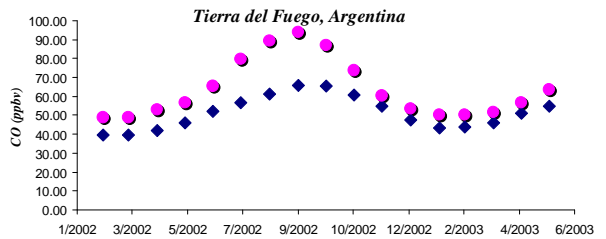
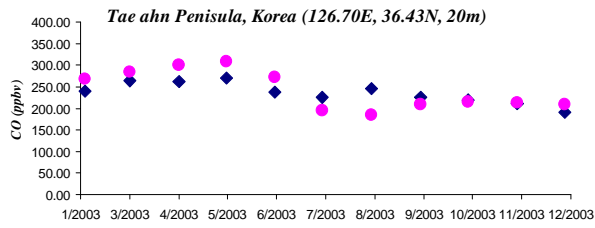
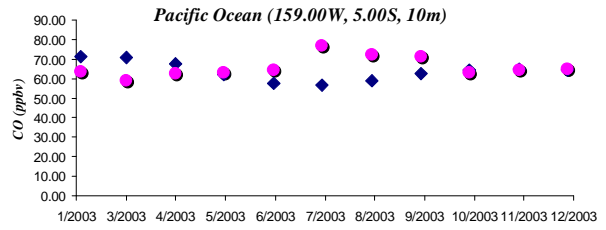
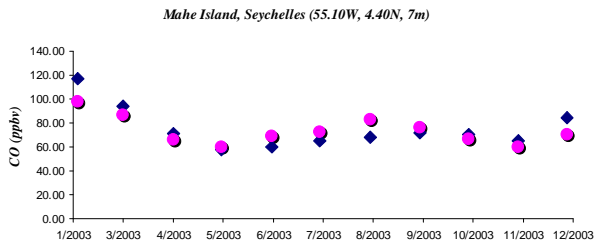
Παρατηρούμε ότι το μοντέλο αναπαράγει ικανοποιητικά τις συγκεντρώσεις του όζοντος για τους περισσότερους σταθμούς τόσο σε παγκόσμιο όσο και σε ευρωπαϊκό επίπεδο. Πρέπει να σημειωθεί ότι για τα παραπάνω γραφήματα δεν λήφθηκε υπόψη η τυπική απόκλιση, και τα σφάλματα μετρήσεων και απόκλισης του μοντέλου. Το μοντέλο αναπαράγει τις συγκεντρώσεις του όζοντος με σφάλμα μικρότερο των είκοσι ποσοστιαίων μονάδων σε παγκόσμιο επίπεδο.

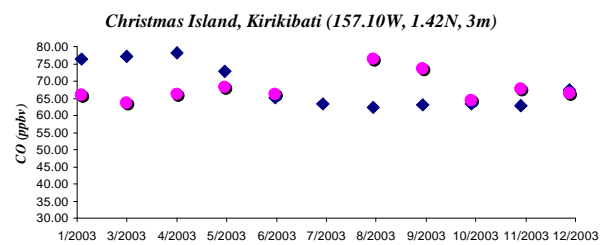
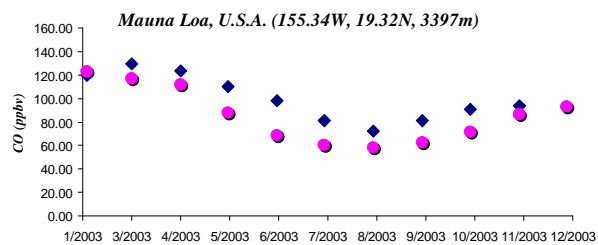
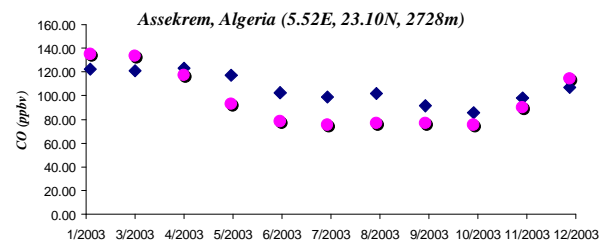
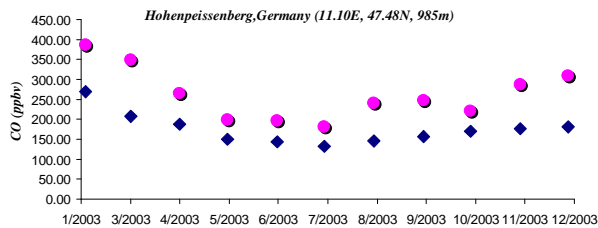
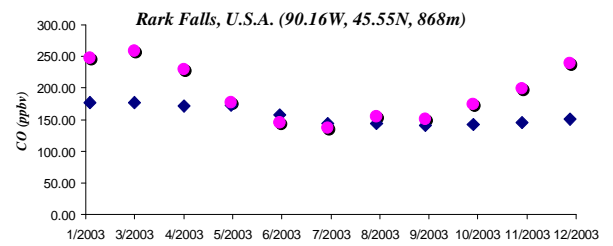
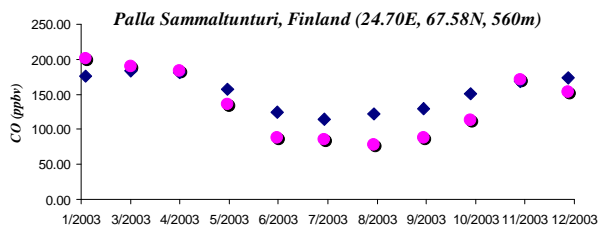
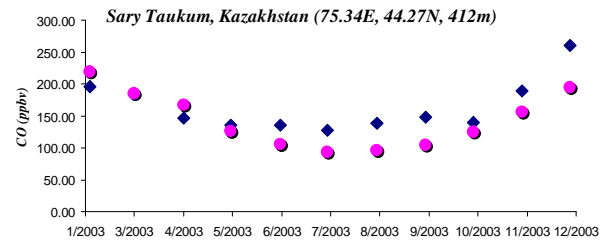
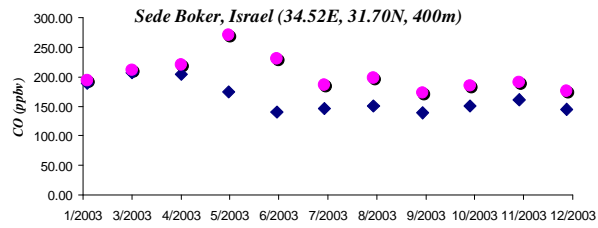
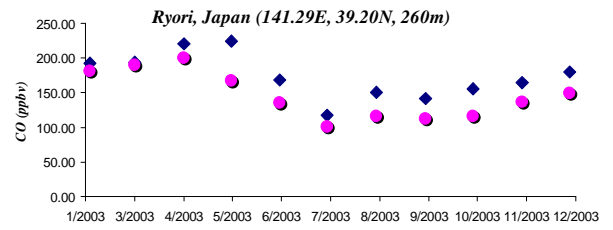
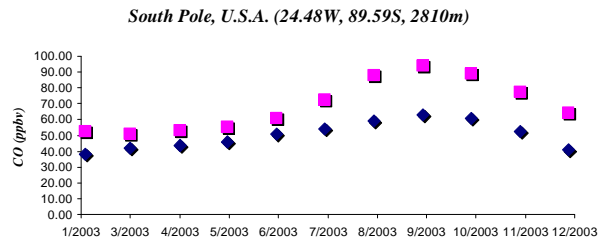
7.3 Συγκρίσεις CO με μετρήσεις πεδίου

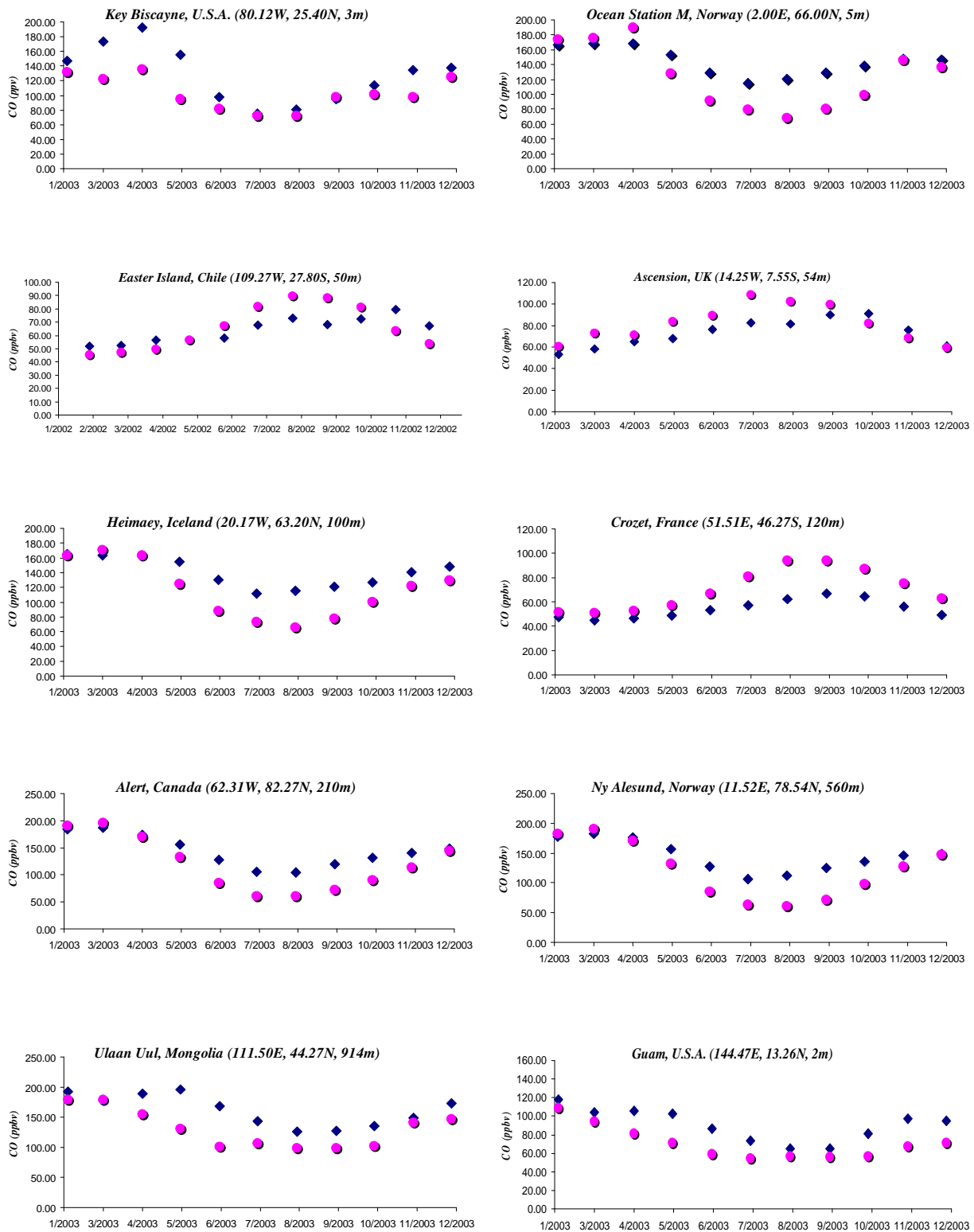
Για να εξακριβωθεί η αξιοπιστία του μοντέλου στην προσομοίωση του μονοξειδίου του άνθρακα έγινε σύγκριση των αποτελεσμάτων του με μετρήσεις από επίγειους σταθμούς μέτρησης, όπως και στην περίπτωση του όζοντος. Οι σταθμοί προέρχονται από τη βάση δεδομένων του WDGCC (World Data Centre for Greenhouse Gases) και περιλαμβάνει 68 επίγειους σταθμούς μέτρησης σε παγκόσμια κλίμακα (εικόνα 7.3). Οι συγκρίσεις με το μοντέλο έγιναν για το 2003 αφού για εκείνη τη χρονιά υπήρχαν τα περισσότερα και πληρέστερα δεδομένα από το WDGCC.



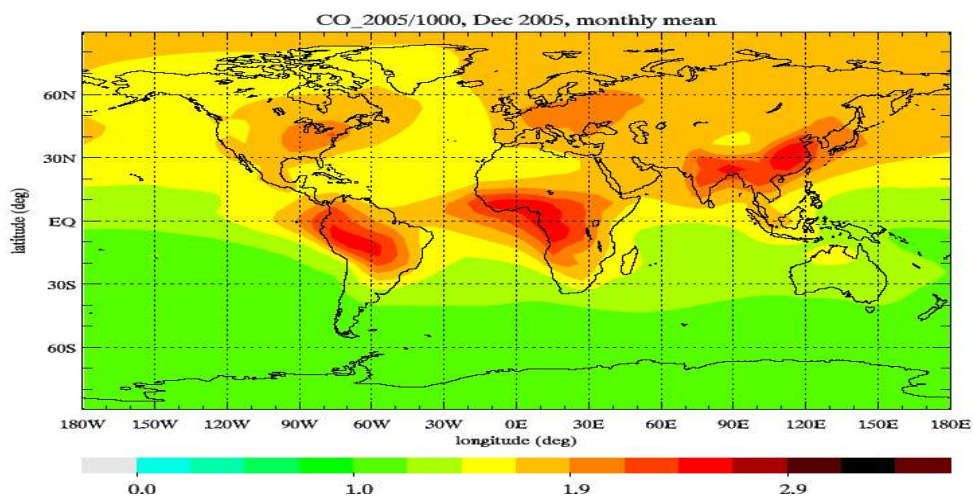
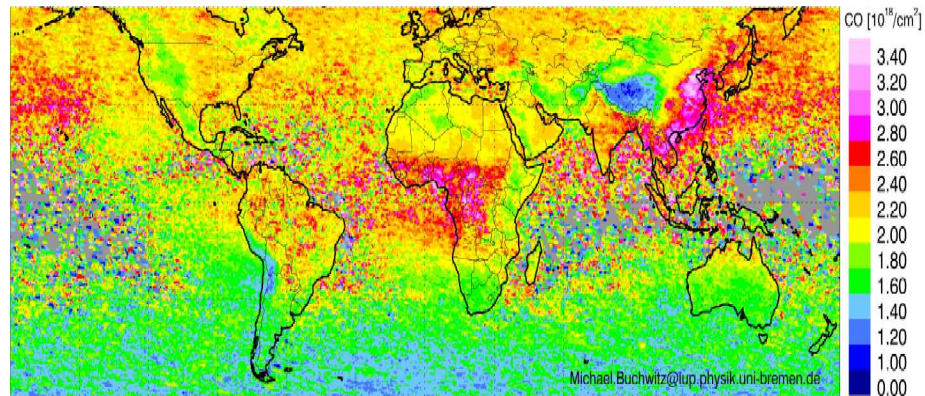
Εικόνα 7.3 Σταθμοί μέτρησης μονοξειδίου του άνθρακα σε παγκόσμια κλίμακα (WDCGG).







Εικόνα 7.4: Σύγκριση μετρήσεων μονοξειδίου του άνθρακα (◇) με τα αποτελέσματα του μοντέλου (●)



Εικόνα 7.5: Μέση ετήσια συγκέντρωση μονοξειδίου του άνθρακα σε παγκόσμια κλίμακα από παρατηρήσεις του δορυφόρου SCIAMACHY (επάνω) και από υπολογισμούς του μοντέλου TM4 (κάτω) σε παγκόσμια κλίμακα σε molecules*10¹⁸ cm⁻²

Παρατηρούμε ότι το μοντέλο αναπαράγει ικανοποιητικά τόσο τις συγκεντρώσεις του μονοξειδίου του άνθρακα όσο και τον ετήσιο κύκλο των συγκεντρώσεων για τους περισσότερους σταθμούς τόσο σε παγκόσμιο όσο και σε ευρωπαϊκό επίπεδο. Πρέπει να σημειωθεί ότι για τα παραπάνω γραφήματα δεν λήφθηκε υπόψη η τυπική απόκλιση και τα σφάλματα μετρήσεων και απόκλισης του μοντέλου. Το μοντέλο αναπαράγει τις συγκεντρώσεις του μονοξειδίου του άνθρακα με σφάλμα μικρότερο των είκοσι ποσοστιαίων μονάδων σε παγκόσμιο επίπεδο.

