

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**  
**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**  
**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

***ΔΙΣΔΙΑΣΤΑΤΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΕΚΠΟΜΠΩΝ ΙΣΟΠΡΕΝΙΟΥ ΑΠΟ  
ΤΗ ΒΛΑΣΤΗΣΗ ΣΤΗΝ ΚΡΗΤΗ***

**ΒΡΕΝΤΖΟΥ ΚΑΛΛΙΟΠΗ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: ΚΑΝΑΚΙΔΟΥ ΜΑΡΙΑ**

**ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2012**

**UNIVERSITY OF CRETE**  
**DEPARTMENT OF CHEMISTRY**  
**GRADUATION PROGRAM IN**  
**ENVIRONMENTAL PROTECTION TECHNOLOGIES**

**M.Sc. THESIS**

**TWO-DIMENSIONAL CALCULATIONS OF ISOPRENE  
EMISSIONS FROM VEGETATION OF CRETE**

**VRENTZOU KALLIOPE**

**SUPERVISOR: Prof. KANAKIDOY MARIA**

**HERAKLION 2012**

## **Εξεταστική Επιτροπή**

**Κανακίδου Μαρία**

Καθηγήτρια Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης (Επιβλέπουσα)

**Στεφάνου Ευριπίδης**

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

**Μιχαλόπουλος Νικόλαος**

Καθηγητής τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε για το Τμήμα Χημείας της Σχολής Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Κρήτης στα πλαίσια ολοκλήρωσης του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Τεχνολογίες Προστασίας Περιβάλλοντος».

Η πραγματοποίηση της εργασίας ολοκληρώθηκε στο εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών (Αριθμητικών Προσομοιώσεων Περιβαλλοντικής Χημείας και Κλίματος) του τομέα Περιβάλλοντος και Αναλυτικής Χημείας του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης και από τούτη εδώ τη θέση, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την καθηγήτρια του τμήματος Δρ. Κανακίδου Μαρία για τη βιβλιογραφική και εργαστηριακή υποστήριξη, καθώς και για τις καίριες και απαραίτητες παρατηρήσεις και διορθώσεις που πραγματοποίησε καθ' όλη την διάρκεια την εκπόνησης της παρούσας εργασίας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον μεταδιδακτορικό ερευνητή του εργαστηρίου Δρ. Ulas Im η βοήθεια του οποίου υπήρξε σημαντική καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας μου με επιστημονικές παρατηρήσεις και συμβουλές. Επίσης ευχαριστώ όλους του μεταπτυχιακούς και διδακτορικούς φοιτητές του εργαστηρίου για την βοήθεια τους κατά την παραμονή μου στο εργαστήριο.

Τέλος ένα μεγάλο ευχαριστώ στο Νίκο Κόρδαρη για την στήριξη και την υπομονή του και στην οικογένεια μου που χωρίς την βοήθεια της η πραγματοποίηση των σπουδών μου θα ήταν αδύνατη.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η έκλυση βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων (BVOCs) αποτελεί αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας καθώς η αλληλεπίδραση τους με ανθρωπογενείς ρύπους, κυρίως με οξείδια του αζώτου, οδηγεί μέσω μίας πλούσιας τροποσφαιρικής χημείας στην αύξηση του τροποσφαιρικού όζοντος (δευτερογενής ρύπος). Το φαινόμενο αυτό γνωστό ως φωτοχημικό νέφος εμφανίζεται κυρίως σε μεγαλουπόλεις με την αύξηση της χρήσης μηχανών καύσης (εργαστάσια, αυτοκίνητα κτλ.). Στην παρούσα εργασία μελετάται η έκλυση των BVOCs που απελευθερώνονται από τη βλάστηση. Οι κύριοι βιογενείς πτητικοί υδρογονάνθρακες είναι το ισοπρένιο και τα μονοτερπένια όπου εμφανίζουν (κυρίως το ισοπρένιο) βαθμιαία αύξηση εκπομπής με την αύξηση της θερμοκρασίας και της ηλιακής ακτινοβολίας. Η εκτίμηση των εκπομπών γίνεται με τη χρήση του υπολογιστικού μοντέλου MEGANv.204 για τις περιοχές της Μεσογείου, της Ελλάδας και της Κρήτης. Η Μεσόγειος με πλούσια βλάστηση, αρκετή ηλιοφάνεια και σχετικά υψηλές θερμοκρασίες εμφανίζει υψηλή εκπομπή ισοπρενίου καθώς και μονοτερπενίων. Οι προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν τόσο για θερινή όσο και για χειμερινή περίοδο συνδυάζοντας μετεωρολογικά δεδομένα (θερμοκρασία, ηλιακή ακτινοβολία) και δεδομένα κάλυψης γης (τύποι βλάστησης). Η χωρική ανάλυση περιορίστηκε στα 30x30km λόγω των διαθέσιμων μετεωρολογικών δεδομένων, ανάλυση ικανοποιητική για την περιοχή της Μεσογείου ενώ για την περιοχή της Ελλάδας και της Κρήτης λόγω της περιορισμένης έκτασής τους απαιτούνται προσομοιώσεις μεγαλύτερης χωρικής διακριτικής κανότητας. Τα αποτελέσματα αναλύθηκαν ανά περιοχή ενώ πραγματοποιήθηκαν συγκριτικές μελέτες μεταβάλλοντας τις περιβαλλοντικές παραμέτρους ώστε να γίνει εμφανής η εξάρτηση της έκλυσης του ισοπρενίου από αυτές.

## **ABSTRACT**

The emission of Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOCs) is very important and can lead in tropospheric ozone formation when these compounds are combined with anthropogenic pollutants. The photochemical smog (increase of tropospheric ozone) is a serious problem of large cities and was first described in 1950s derived from vehicular emissions from internal combustion engines and industrial fumes that react in the atmosphere with sunlight to form secondary pollutants. This research studies the BVOCs emissions from vegetation using a computational mathematical model MEGANv2.04. The most important biogenic VOCs are isoprene and monoterpenes that both (especially isoprene) have a light dependent emission character. Calculations were held for Mediterranean region, for Greece and for Crete. The region over Mediterranean has vegetation with warm climate and sunlight so the isoprene emissions were expected to be high. Both summer and winter seasons were examined using meteorological data (temperature and solar radiation) and landcover data (vegetation cover and plant functional types). The spatial resolution is 30x30Km and the results were compared with several environmental parameters in order to clarify the impact of those parameters on isoprene emission.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κεφ. 1 : Εισαγωγή.....	1
1.1 Ατμόσφαιρα- στρώματα- πρωτογενείς κ δευτερογενείς ρύποι.....	1
1.2 Πτητικές Οργανικές Ενώσεις (VCOs) – Χημεία της τροπόσφαιρας.....	3
1.3 Εκπομπή Βιογενών Πτητικών Οργανικών ενώσεων (BVOCs).....	7
1.4 Σκοπός της εργασίας .....	17
Κεφ. 2 : Περιγραφή μοντέλου MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature).....	20
2.1 Περιγραφή Αλγορίθμων.....	20
2.2 Λήψη – Εγκατάσταση μοντέλου – Δεδομένα που απαιτούνται.....	30
2.3 Προεπεξεργασία Δεδομένων.....	32
2.4 Μορφή Αλγορίθμων.....	37
Κεφ.3 : Αποτελέσματα Εκπομπής Ισοπρενίου.....	40
3.1 Ωριαία Χρονική Διακύμανση.....	40
3.2 Ημερήσιες διακυμάνσεις για χειμερινή και θερινή ημέρα.....	65
3.2.1 Περιοχή 1 : Ευρώπη.....	65
3.2.2 Περιοχή 2: Ελλάδα .....	69
3.2.3 Περιοχή 3: Κρήτη.....	70
3.3 Διακύμανση εκπομπών Ισοπρενίου – Μονοτερπενίων – Μεθανόλης.....	73
3.4 Λόγος εκπομπής θερινής προς χειμερινής περιόδου.....	76
3.5 Συνολικές εκπομπές Ανατολικής και Δυτικής Μεσογείου.....	78

3.6 Απόκριση της εκπομπής ισοπρενίου στην Ευρώπη με αύξηση της θερμοκρασίας.....	79
<b>Κεφ.4 : Συμπεράσματα – Προοπτικές.....</b>	<b>81</b>
4.1 Εκπομπές – Διακύμανση.....	81
4.2 Προοπτικές.....	83
<b>Βιβλιογραφία.....</b>	<b>84</b>



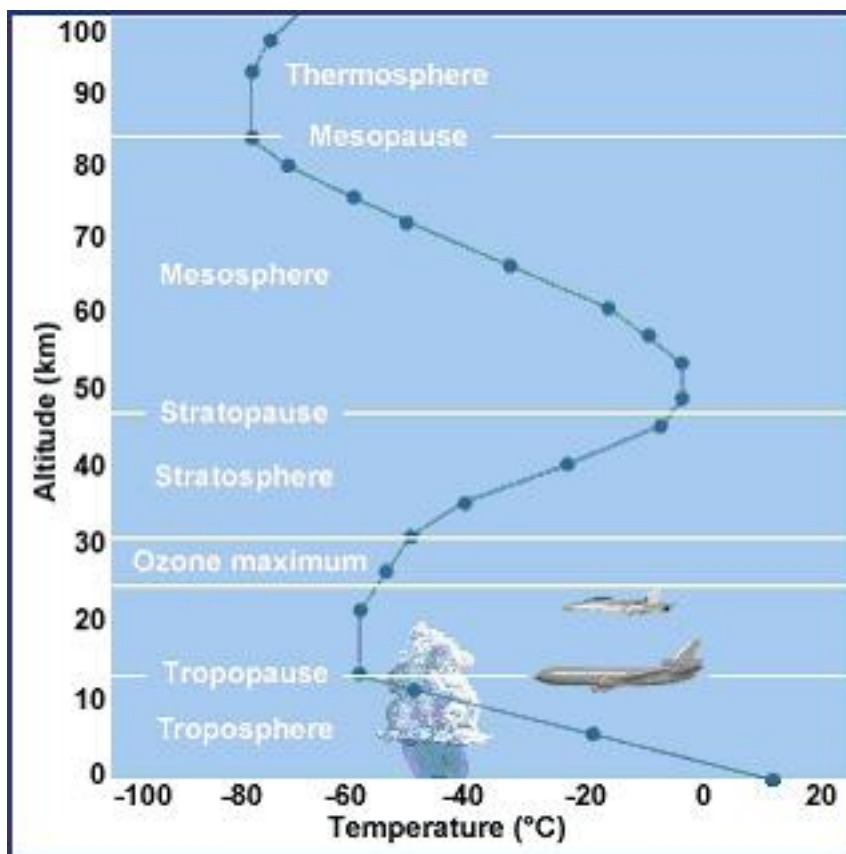
## **Κεφ. 1 Εισαγωγή**

### **1.1 Ατμόσφαιρα – στρώματα – πρωτογενείς και δευτερογενείς ρύποι**

Ως ατμόσφαιρα ορίζεται η περιοχή ύψους περίπου 150 χλμ ή περίπου 500 δισεκατομμυρίων τόνων αέρα που περιβάλλουν τη Γη. Στα πρώτα 80-100 χλμ της ατμόσφαιρας, ανάλογα της μεταβολής της θερμοκρασίας διακρίνονται σε αυτή τα ακόλουθα στρώματα (σχήμα 1): τροπόσφαιρα, στρατόσφαιρα, μεσόσφαιρα, θερμόσφαιρα και εξώσφαιρα. Με την αύξηση της απόστασης από την επιφάνεια της γης παρατηρείται μείωση της πυκνότητας του αέρα και της ατμοσφαιρικής πίεσης.

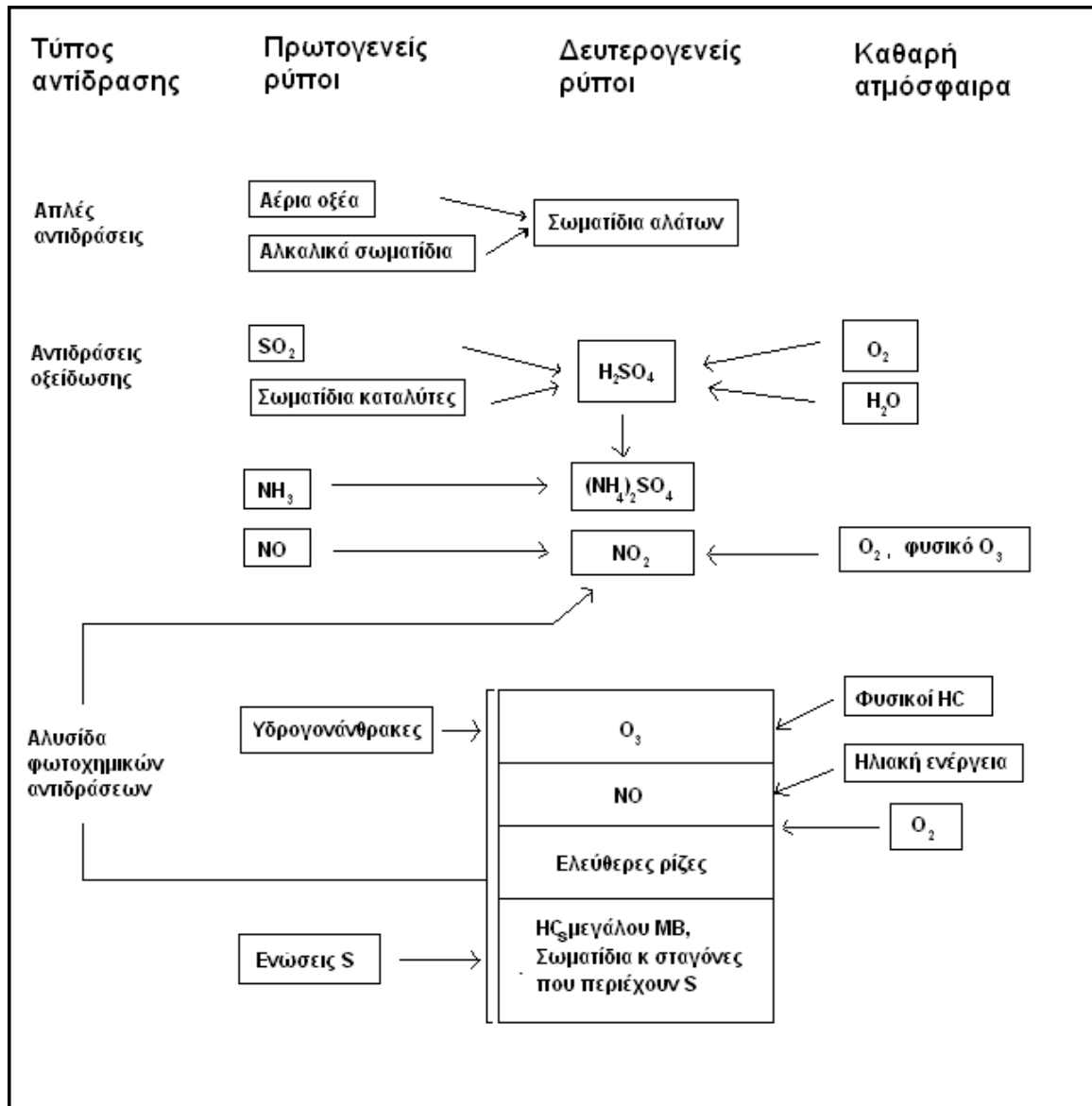
*Τροπόσφαιρα:* Είναι το χαμηλότερο τμήμα της ατμόσφαιρας που βρίσκεται σε επαφή με την επιφάνεια της Γης και εκτείνεται μέχρι το ύψος των 10 με 15 km. Χαρακτηρίζεται από μείωση της θερμοκρασίας με το ύψος και έντονες τάσεις κάθετης ανάμιξης των αέριων μαζών. Η ελάτωση της ατμοσφαιρικής πίεσης με το ύψος έχει ως αποτέλεσμα την ψύξη των αέριων μαζών που βρίσκονται υψηλότερα καθώς σε τέτοιες συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης, τα μόρια της αέριας μάζας εκτονώνονται καταλαμβάνοντας μεγαλύτερο όγκο. Η εκτόνωση αυτή συμβαίνει καταναλώνοντας μέρος της εσωτερικής κινητικής ενέργειας των μορίων της αέριας μάζας και επομένως ελάτωση της θερμοκρασίας αυτής (Φλόκας, 1997)

*Στρατόσφαιρα:* Είναι το στρώμα πάνω από την τροπόσφαιρα που εκτείνεται μέχρι το ύψος των 45-55km. Στη στρατόσφαιρα, η θερμοκρασία κατόπιν μίας αρχικής αμεταβλητότητας στα κατώτερα στρώματα, αυξάνεται με το ύψος, δημιουργώντας μία κατάσταση σταθερής ατμόσφαιρας. Η αύξηση της θερμοκρασίας οφείλεται στις υψηλές συγκεντρώσεις όζοντος που παρατηρούνται σε αυτά τα ύψη (στρατοσφαιρικό όζον) το οποίο απορροφά το μεγαλύτερο μέρος της υπεριώδους ακτινοβολίας ( $0.2\mu\text{m} < \lambda < 0.3\mu\text{m}$ ) και αυξάνει την κινητική ενέργεια των μορίων των αέριων μαζών (Φλόκας Απ., 1997)



**Σχήμα 1:** Διαχωρισμός της ατμόσφαιρας σε στρώματα και κατακόρυφη μεταβολή θερμοκρασίας με το ύψος (πηγή: [http://www.ucar.edu/learn/1\\_1\\_1.htm](http://www.ucar.edu/learn/1_1_1.htm)).

Η ατμόσφαιρα είναι ένας τεράστιος αντιδραστήρας μέσα στον οποίο λαμβάνουν χώρα διάφορες χημικές μεταβολές στα μόρια των ρύπων, δια μέσω φωτοχημικών, ομογενών αλλά και ετερογενών (κατόπιν συμμετοχής και της υγρής ή στερεής φάσης της) αντιδράσεων. Έτσι, εκτός από τους πρωτογενείς ρύπους που λαμβάνουν χώρα στην ατμόσφαιρα (ουσίες που εκπέμπονται απ' ευθείας από την πηγή), μέσω των αντιδράσεων παράγονται και δευτερογενείς. Στο διάγραμμα 1 απεικονίζονται πρωτογενείς και δευτερογενείς ατμοσφαιρικοί ρύποι και ποιοτικά αντιδράσεις από τις οποίες προκύπτουν οι δευτερογενείς ρύποι.



Διάγραμμα 1: Πρωτογενείς και δευτερογενείς ατμοσφαιρικοί ρύποι

## 1.2 Πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) – Χημεία της τροπόσφαιρας

Ενώ ο όρος υδρογονάνθρακας (HCs) στη χημεία, περιλαμβάνει όλες τις ενώσεις που αποτελούνται αποκλειστικά από υδρογόνο και άνθρακα, στην ατμοσφαιρική χημεία αυτός ο όρος χρησιμοποιείται με πιο ευρεία έννοια. Δεδομένου ότι το μεθάνιο έχει μεγαλύτερο χρόνο ζωής και η συμμετοχή του στον φωτοχημικό σχηματισμό όζοντος θεωρείται ασήμαντη, έχει καθιερωθεί ένας διαχωρισμός των υδρογονανθράκων της ατμόσφαιρας σε δύο κατηγορίες: (i) το μεθάνιο και (ii) όλους τους υπόλοιπους

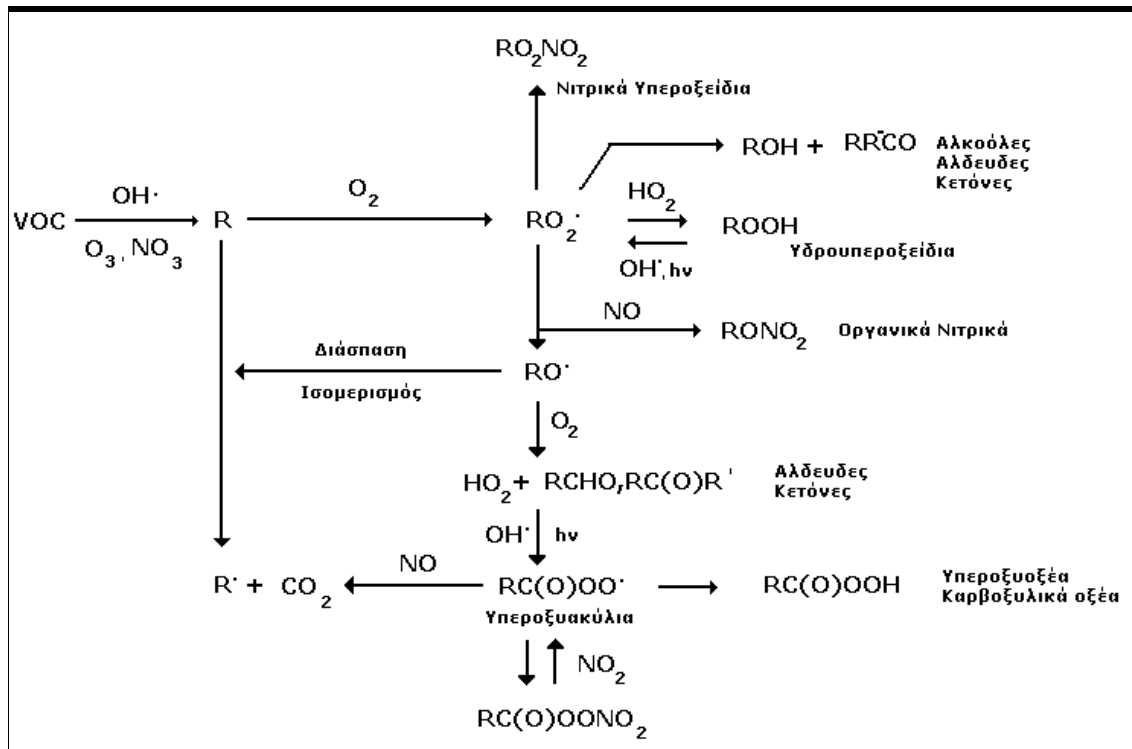
υδρογονάνθρακες, που ονομάζονται *πτητικές οργανικές ενώσεις* (Volatile Organic Compounds, VOCs). Ο ορισμός που δίνεται από τον Οργανισμό Περιβαλλοντικής Προστασίας της Αμερικής (Environmental Protection Agency, EPA) χαρακτηρίζει ως VOC κάθε πτητική οργανική ένωση η οποία όταν εισέλθει στην ατμόσφαιρα μπορεί να παραμείνει σε αυτή τόσο χρονικό διάστημα όσο απαιτείται για να λάβει μέρος σε φωτοχημικές αντιδράσεις. Οι ενώσεις που ανήκουν στην κατηγορία των VOCs πρέπει να είναι πτητικές στη συνήθη θερμοκρασία. Να εμφανίζουν δηλαδή μία τάση ατμών εν γένει μεγαλύτερη από 0,1mmHg στις κανονικές ατμοσφαιρικές συνθήκες (20° C και πίεση 760 mmHg) (Γεντεκάκης, 1999). Οι ενώσεις αυτές είναι πολλές σε αριθμό και δεν έχουν όλες ταυτοποιηθεί ενώ οι περισσότερες από αυτές εμπλέκονται στην φωτοχημική παραγωγή του όζοντος. Οι πηγές των οργανικών ενώσεων είναι κυρίως βιογενείς, με την ανθρώπινη συνεισφορά να είναι μικρότερη του 10% (Guenther et al., 1995). Παρ' όλα αυτά η πορεία χημικής αποικοδόμησης των ενώσεων αυτών εξαρτάται από την διαθεσιμότητα των οξειδίων του αζώτου, τα οποία είναι κυρίως ανθρωπογενούς προέλευσης.

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 το έδαφος, τα φυτά από τα αυτοκίνητα και από τη θάλασσα) ή σε ένα 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.

Οι φωτοχημικά παραγόμενες ρίζες υδροξυλίου, παρά την μικρή τους συγκέντρωση (περίπου το 1 προς  $10^{13}$  του όγκου της ατμόσφαιρας στην επιφάνεια της Γης) αποτελούν την ένωση κλειδί για τη χημεία της ατμόσφαιρας καθώς είναι ο κύριος παράγοντας οξειδωσης των περισσότερων δραστικών ενώσεων στην τροπόσφαιρα. Δευτερεύοντες οξειδωτικοί παράγοντες είναι το όζον και οι νιτρικές ρίζες, οι οποίες είναι σημαντικές κυρίως κατά τις νυχτερινές ώρες. Η οξειδωση οργανικών πτητικών

ενώσεων όπως οι υδρογονάνθρακες επιδρά στο ισοζύγιο του όζοντος, αλλά και στην παραγωγή δευτερογενών σωματιδίων.

Έτσι στην τροπόσφαιρα λαμβάνει χώρα η οξειδωση οργανικών μορίων από τα κύρια οξειδωτικά της ατμόσφαιρας το όζον ( $O_3$ ), τις ρίζες υδροξυλίου ( $OH^\circ$ ) και τις νιτρικές ρίζες ( $NO_3^\circ$ ), 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 οξειδωσης παράγονται οργανικές περόξυ ρίζες ( $RO_2^\cdot$ ) με πιο απλές τις άλκυλο 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. Σχηματικά οι φωτοχημικές αντιδράσεις οξειδωσης των VOCs απεικονίζονται στο διάγραμμα 2.



**Διάγραμμα 2:** αλληλεπίδραση ενός υδρογονάνθρακα με οξείδια του αζώτου στην ατμόσφαιρα, υπό την παρουσία οξυγόνου και ηλιακής ακτινοβολίας με αποτέλεσμα την παραγωγή φωτοχημικών οξειδωτικών.

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 φωτοξείδωση των πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs) οδηγεί στην παραγωγή δευτερογενών αέριων ενώσεων και σωματιδίων, όπως το  $O_3$  και τα SOA (Secondary Organic Aerosols) 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).

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 (Gregory et al., 2003) και στο κλίμα (Ramanathan et al., 2001).


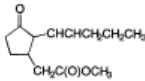










### 1.3 Εκπομπή βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων (BVOCs)

Οι πτητικές ενώσεις που εκλύονται από την βιόσφαιρα προς την ατμόσφαιρα, διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην τροποσφαιρική χημεία όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη ενότητα. Αυτά τα βιογενή αέρια αποτελούνται κυρίως από πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs).

Αν και έχουν ανακαλυφθεί εκατομμύρια οργανικά στοιχεία (υδρογονάνθρακες), δύο εξ' αυτών κυριαρχούν στην ετήσια παγκόσμια έκλυση προς την ατμόσφαιρα: το μεθάνιο και το ισοπρένιο. Οι εκπομπές βιογενούς μεθανίου αρχικά συνδέθηκαν με μικροβιακές πηγές αλλά αργότερα αποδείχτηκε ότι η κύρια πηγή βιογενούς μεθανίου στην ατμόσφαιρα είναι το φύλλωμα των φυτών και των δέντρων (Keppler et al. 2006). Επίσης πάνω από 90% του ισοπρενίου ελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα από γήινο φύλλωμα και σε μικρότερο ποσοστό προέρχεται από μικρόβια, ζώα, ανθρώπους και υδρόβιους οργανισμούς (Wagner et al., 1999).













Σε περιοχές όπως ανατολική-βόρεια Αμερική, η βιογενής έκλυση υδρογονανθράκων εκτιμάται να ξεπερνά το ρυθμό έκλυσης από ανθρωπογενείς πηγές (Guenther et al 1994). Σε παγκόσμιο επίπεδο εκτιμάται ότι η βλάστηση ελευθερώνει  $1,2 \times 10^{25}$  gC/year ποσό ισοδύναμο με την παγκόσμια εκπομπή μεθανίου (Guenther et al., 1995). Όπως φαίνεται στον πίνακα 1 τα φυτά παράγουν ποικιλία υδρογονανθράκων (Isidorov 1994, Winer et al., 1992, Arey et al., 1991, Guenther et al., 1994).

**Πίνακας 1:** μη μεθανικές οργανικές ουσίες που εκλύονται από τη βλάστηση. Παρουσιάζονται το μοριακό βάρος, το σημείο βρασμού και ο χημικός τύπος. (Fuentes J. et al., 2000)

Compound name	Chemical formula	Molecular weight (g mol <sup>-1</sup> )	Boiling point (K)	Chemical structure
Linalool	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154.25	469	
Methyl jasmonate		224.30	383	
Terpinolene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.24	459	
γ-Terpinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.24	455	
α-Terpinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.24	447	
β-Phellandrene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.24	446	
α-Phellandrene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.24	447	
p-Cymene		134.22	450	
c-β-Ocimene		136.24	373	
t-β-Ocimene		136.24	373	
α-Copaene		204.36	397	
α-Cedrene		204.36	534	



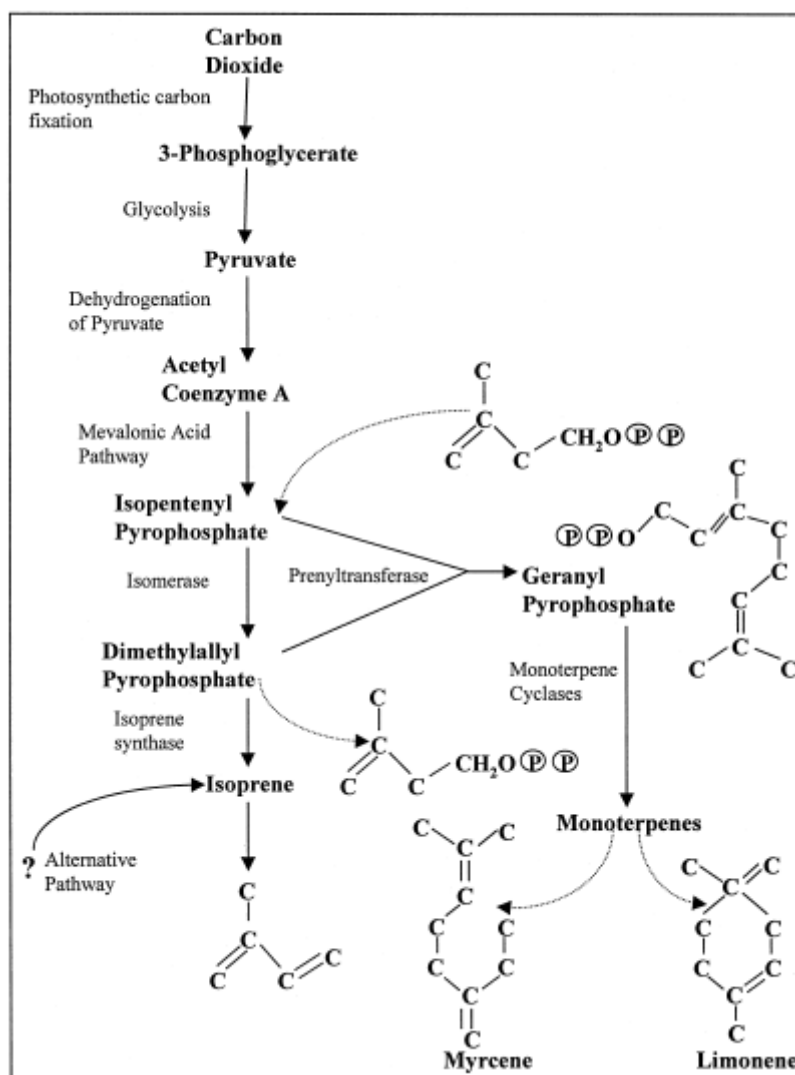
**Πίνακας 1 (συνέχεια):** μη μεθανικές οργανικές ουσίες που εκλύονται από τη βλάστηση. Παρουσιάζονται το μοριακό βάρος, το σημείο βρασμού και ο χημικός τύπος. (Fuentes J. et al., 2000)

Compound name	Chemical formula	Molecular weight (g mol <sup>-1</sup> )	Boiling point (K)	Chemical structure
Isoprene	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	68.12	307	
Camphene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.24	320	
3-Carene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.24	441	
α-Pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.24	428	
β-Pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.24	436	
Limonene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.24	448	
Myrcene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.24	440	
Terpinolene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.24	459	
Sabinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.24	437	
β-Caryophyllene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204.35	396	
α-Humulene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204.35	396	
Methyl chavicol		148.20	489	

Οι μηχανισμοί εκπομπής των υδρογονανθράκων από τη βιόσφαιρα έχουν μελετηθεί και θα περιγραφούν αμέσως παρακάτω. Η βιοσύνθεση των πιο κοινών βιογενών υδρογονανθράκων, του ισοπρενίου και των μονοτερπενίων, ξεκινάει από μία κοινή πρόδρομη ένωση, το διμέθυλο πυροφωσφορικό (DMAPP, εικόνα 1). Αυτή η ένωση και οι ισομερείς της (ισοπέντυλο πυροφωσφορικό) αποτελούν επίσης πρόδρομες ενώσεις για την παραγωγή σημαντικών βιολογικών μορίων όπως τα καροτινοειδή και οι χοληστερόλες (Sharkey et al. 1991). Το τελευταίο βήμα για τη σύνθεση του ισοπρενίου (2 μέθυλ- 1,3 βουταδιένιο) καταλύεται με το ένζυμο συνθετάση (isoprene synthase)

(εικόνα 1). Εκτιμάται ότι είναι ένζυμο το οποίο περικλείεται με μεμβράνη και ενεργοποιείται με την παρουσία φωτός και καταλύει την αντίδραση στην οποία το διμεθύλο πυροφωσφορικό χάνει το πυροφωσφορικό (Silver and Fall 1991, Wildermuth and Fall 1996). Είναι προφανές ότι ο ρυθμός εκπομπής του ισοπρενίου επηρεάζεται από την διαθεσιμότητα των πρόδρομων ενώσεων. Το ισοπρένιο δεν εκλύεται από όλα τα φυτά και έχει βρεθεί ότι εκλύεται κυρίως από τα λιγότερο ανεπτυγμένα. Σε μία πρόσφατη έρευνα 15 από 16 είδη βρύων που εξετάστηκαν, απελευθέρωσαν ισοπρένιο (Hanson et al. 1999). Τα βρύα *Sphagnum* εκλύουν ισοπρένιο σε ίδιους ρυθμούς με τις βελανιδιές συγκριτικά με την αντίστοιχη φωτοσυνθετική τους δράση. Επίσης κάποια είδη φτέρης απελευθερώνουν ισοπρένιο (Tingey et al. 1987). Είναι γνωστό ότι τα πλατύφυλλα δέντρα όπως οι βελανιδιές θερμαίνονται και αυξάνουν θερμοκρασία σε έκθεση τους στην ηλιακή ακτινοβολία οπότε ευνοείται και η παραγωγή ισοπρενίου ενώ τα σπαρτά που χρησιμοποιούν πολύ νερό για να διατηρούν το φύλλωμα τους δροσερό δεν εκλύουν ισοπρένιο. Επίσης μηδενική έκλυση παρατηρείται από κάκτους αν και οι κάκτοι υπόκεινται σε υψηλές θερμοκρασίες. Γενικά είδη φυτών που αναπτύσσονται υπό σκιά δεν εκλύουν ισοπρένιο. Όσον αφορά τα μονοτερπένια είναι υδρογονάνθρακες αποτελούμενοι από 10 άτομα άνθρακα και παράγονται από το πυροφωσφορικό διμεθυλαλίλιο (DMAPP) και το ισομερές του πυροφωσφορικού ισοπεντυλίου (IPP, εικόνα 1). Η βιοσύνθεση των μονοτερπενίων κι άλλων στοιχείων, στηρίζεται στην επιτυχή σύνδεση δύο διακλαδισμένων αλυσίδων αποτελούμενων από 5 άτομα άνθρακα η κάθε μία (McMurry, 1999) . Τα μονοτερπένια μπορούν να συνθεθούν από τη συμπύκνωση του DMAPP και του IPP προς σχηματισμό του πυροφωσφορικού γερανυλίου (geranyl) (Ruzika., 1953). Μερικά είδη όπως τα Pinaceae (π.χ. έλατο, πεύκο) ή τα Limiaceae (π.χ. μέντα, βασιλικός) εμφανίζουν υψηλά επίπεδα εκπομπής μονοτερπενίων εκτός μερικών εξαιρέσεων. Σε αντίθεση με την εκπομπή ισοπρενίου η οποία εξαρτάται κυρίως από την ύπαρξη ηλιακής ακτινοβολίας, οι εκπομπές μονοτερπενίων δεν επηρεάζονται από αυτή. Μερικά είδη βελανιδιάς δεν απελευθερώνουν ισοπρένιο αλλά μονοτερπένια και μάλιστα αυτή η έκλυση εξαρτάται από την ύπαρξη ηλιακής ακτινοβολίας. Μικρής ηλικίας κωνοφόρα δέντρα μπορεί να εμφανίζουν έκλυση μονοτερπενίων ανεξάρτητα της θερμοκρασίας αλλά εξαρτώμενη από την παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας (Seufert et al., 1995). Πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι οι συγκεντρώσεις των μονοτερπενίων μέσα στα μέρη του φυτού, επηρεάζουν το ρυθμό εκπομπής τους σύμφωνα με το νόμο του Henry όπου οι εκπομπές ισοπρενίου αυξάνουν γραμμικά με τις συγκεντρώσεις (Lerdau et al., 1994a, 1995). Στις

βελανιδιές της Μεσογείου (*Quercus* section *Scherophyllodris*), τα μονοτερπένια εκλύονται απ' ευθείας στην ατμόσφαιρα χωρίς να αποθηκεύονται μέσα στο φυτό (Loreto et al., 1996). Παραγωγή μονοτερπενίων τέλος βρέθηκε σε 46 οικογένειες φυτών και σε όλα τα είδη κωνοφόρων (Lerdau 1991). Ο ρόλος των μονοτερπενίων είναι διπλός. Δρουν ως προστατευτικές ενώσεις ενάντια στα ζιζάνια και στα μικρόβια ενώ ο ρόλος τους στην ατμόσφαιρα είναι εξίσου σημαντικός αφού είναι φωτοχημικά ενεργές ενώσεις και επιδρούν στις συγκεντρώσεις του όζοντος και του μονοξειδίου του άνθρακα. (Lerdau et al., 1996)

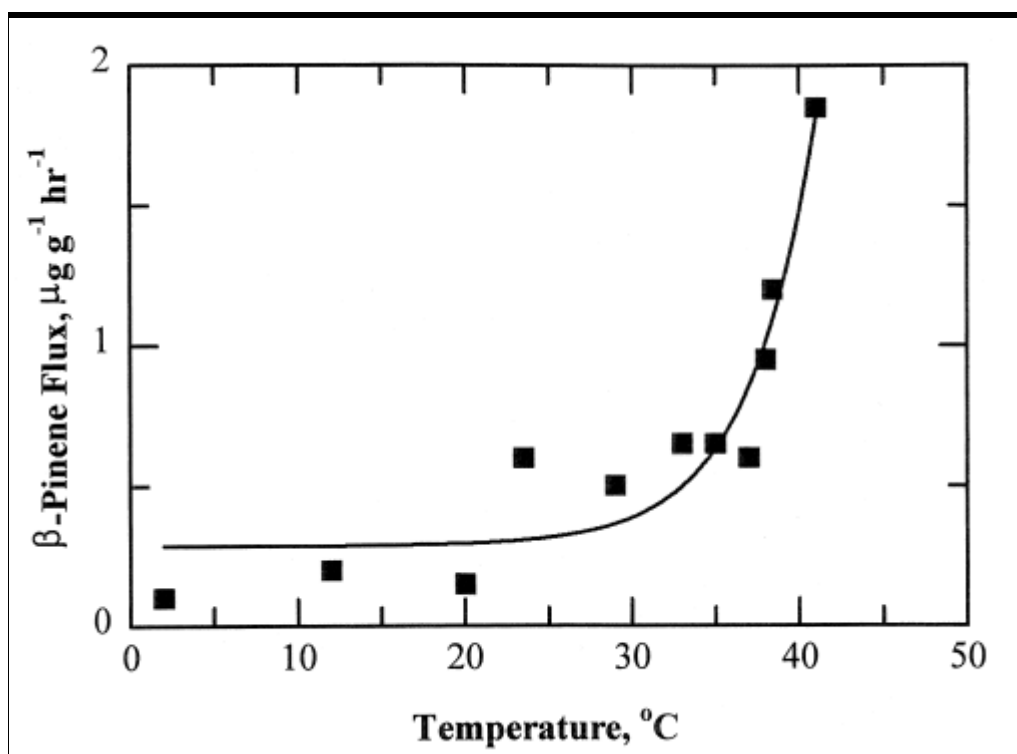


**Εικόνα 1:** Παραγωγή ισοπρενίου και μονοτερπενίων από φυτά (Fuentes et al., 2000)

Εκτός από το ισοπρένιο και τα μονοτερπένια, υπάρχουν και άλλα πτητικά οργανικά στοιχεία που εκλύονται από τα φυτά. Έτσι, όλα τα φυτά εκλύουν μεθανόλη όταν

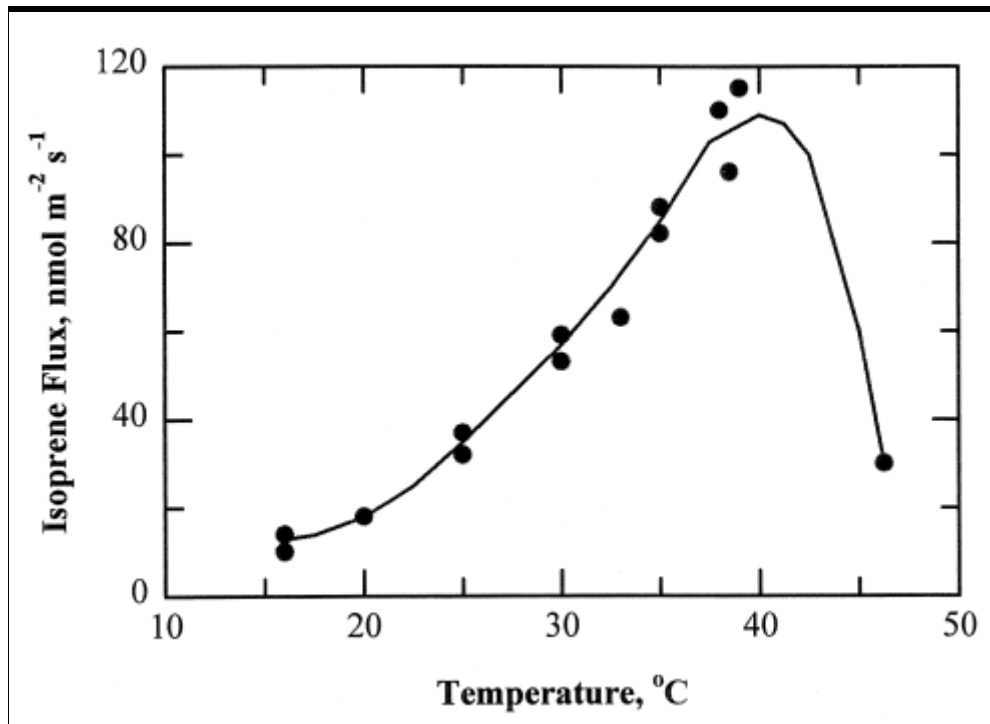
αναπτύσσεται το φύλλωμα τους. (Nemecek – Marshall M. R., et al., 1995). Ο μηχανισμός γι' αυτή την εκπομπή δεν είναι γνωστός αλλά οι McDonald και Fall (1993a) υπέδειξαν ότι η μεθανόλη παράγεται με μία διαδικασία όπου η πηκτίνη (pectin) διμεθυλοποιείται. Τέλος πολλά κωνοφόρα εκλύουν τεράστιες ποσότητες ακετόνης (McDonald and Fall 1993b).

Στη συνέχεια αναφέρονται οι κύριοι περιβαλλοντικοί παράμετροι που υπαγορεύουν την εκπομπή υδρογονανθράκων (αναφορά σε ένα φύλλο). Η πιο γνωστή περιβαλλοντική παράμετρος για την βιογενή εκπομπή υδρογονανθράκων είναι η θερμοκρασία. Στην εικόνα 2 φαίνεται πως με αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται αύξηση του ρυθμού εκπομπής μονοτερπενίων.



**Εικόνα 2:** μεταβολή εκπομπών μονοτερπενίων σε σχέση με την θερμοκρασία. Οι μονάδες του ρυθμού εκπομπής εκφράζονται ανά μονάδα ξηρού βάρους βιομάζας. (Fuentes et al., 2000)

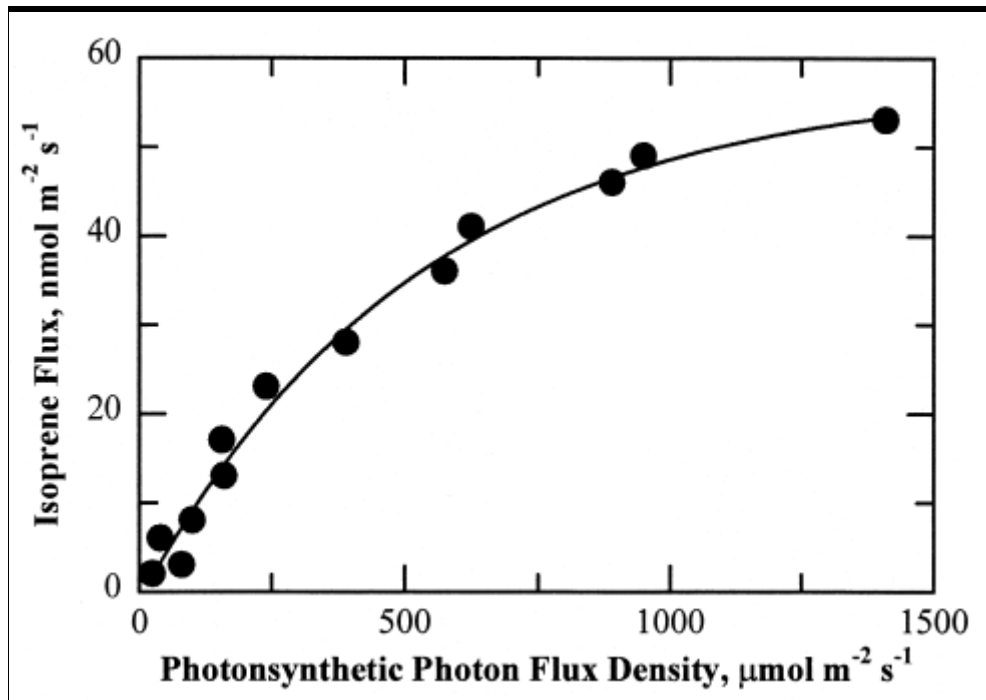
Επίσης στην εικόνα 3 εμφανίζεται η διακύμανση του ρυθμού εκπομπής ισοπρενίου σε σχέση με τη θερμοκρασία του φύλλου.



**Εικόνα 3:** Μεταβολή εκπομπής ισοπρενίου σε σχέση με τη θερμοκρασία του φύλλου white oak (*Quercus alba*). Οι μονάδες εκφράζονται ανά μονάδα επιφάνειας φύλλου. (Fuentes et al., 2000)

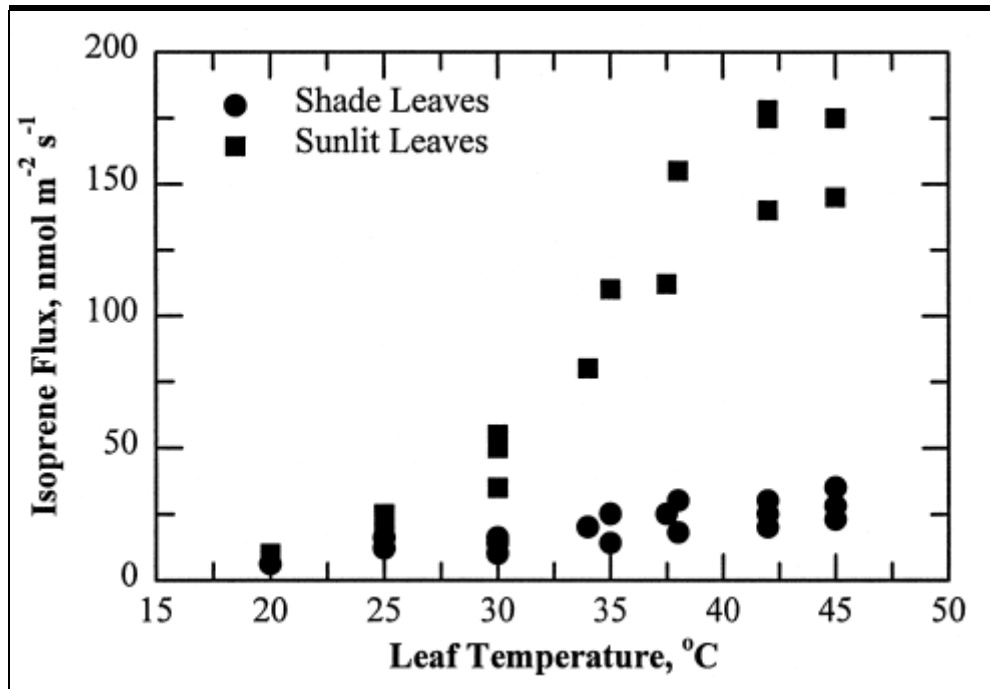
Αυτή η μέτρηση εξαρτάται από την ηλικία των φύλλων οπότε μπορεί να ποικίλλει ο ρυθμός εκπομπής του ισοπρενίου. Η παρατηρούμενη πτώση περί τη θερμοκρασία 40 °C θεωρείται ότι οφείλεται στην μετουσίωση του ενζύμου συνθετάση (isoprene synthase). (Guenther et al., 1993, Fall 1999). Αυτή η πτώση μπορεί να είναι υψηλότερη εξαρτώμενη από την ανάπτυξη της βλάστησης και από το περιβάλλον στο οποίο βρίσκεται.

Μία άλλη περιβαλλοντική παράμετρος επιρροής των εκπομπών υδρογονανθράκων από τη βλάστηση είναι το φως, η ηλιακή ακτινοβολία. Η εξάρτηση από το φως είναι παρόμοια με αυτή της φωτοσύνθεσης αν και μελέτες έδειξαν ότι η εκπομπή του ισοπρενίου μπορεί να συνεχίσει να συμβαίνει και μετά τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης (εικόνα 4).



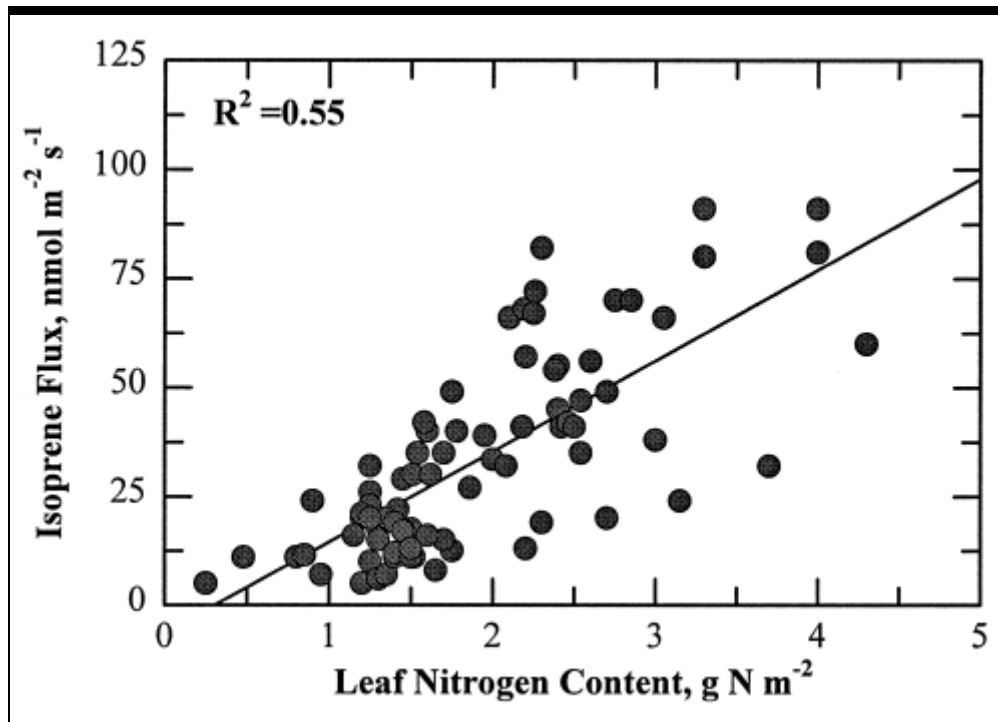
**Εικόνα 4:** Εκπομπές ισοπρενίου από το φύλλωμα white oak (*Quercus alba*) και sweet gum (*Liquidambar styraciflua*) σε σχέση με την PPF. Οι εκπομπές εκφράζονται σε μονάδες ανά επιφάνεια φύλλου. (Harley et al., 1996b)

Ισοπρένιο εκλύεται τις ζεστές και φωτεινές ημέρες και η επίδραση του στην ατμοσφαιρική χημεία και στα επεισόδια μόλυνσης με όζον  $\text{O}_3$  είναι αρκετά σημαντική. Το φωτεινό περιβάλλον επηρεάζει την εκπομπή επιδρώντας στη βιοχημεία του φύλλου και στο ειδικό βάρος του ( $\text{gr/m}^2$ ). Φύλλα που αναπτύσσονται σε φωτεινό περιβάλλον όπως τα φύλλα που βρίσκονται στην κορυφή των δέντρων παράγουν περισσότερο ισοπρένιο από φύλλα που αναπτύσσονται υπό σκιά (εικόνα 5).



**Εικόνα 5:** Εκπομπές ισοπρενίου από το φύλλωμα sweet gum (*Liquidambar styraciflua*) που αναπτύσσεται στην κορυφή της βλάστησης 22-m (ηλιόλουστα φύλλα, τετράγωνα) και μέσα στην φυτοκάλυψη (φύλλα υπό σκιά, κύκλοι). Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων τα φύλλα υπόκεινται σε ηλιακό φως περίπου  $1000 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$  (Harley et al., 1996b). Οι ροές εκφράζονται ανά μονάδα επιφάνειας φύλλου (Fuentes et al., 2000).

Το νερό και το άζωτο επηρεάζουν την ενζυμική δράση των φύλλων. Οι εκπομπές ισοπρενίου και μονοτερπενίων σχετίζονται σημαντικά με την διαθεσιμότητα των φύλλων σε άζωτο (εικόνα 6) και υπάρχει μία γραμμική σχέση μεταξύ τους.

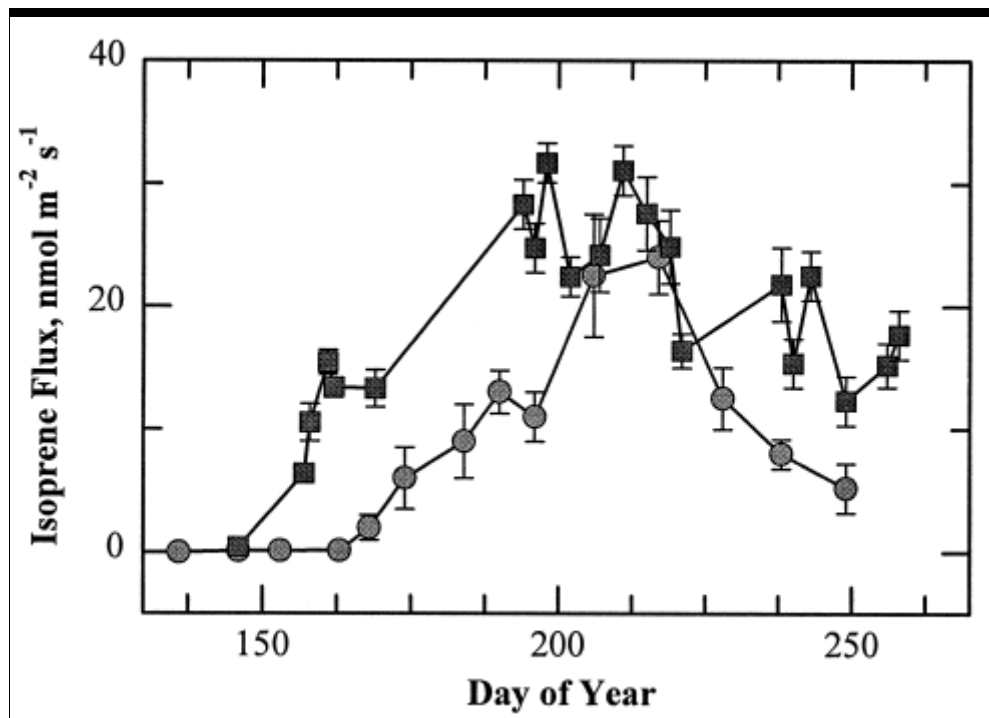


**Εικόνα 6:** μετρήσεις εκπομπών ισοπρενίου από φύλλωμα πλούσιο σε άζωτο (Litvak et al., 1996). Οι εκπομπές εκφράζονται ανά μονάδα επιφάνειας φύλλου. Η ευθεία αναπαριστά την γραμμική συσχέτιση μεταξύ εκπομπών ισοπρενίου και περιεκτικότητας αζώτου σε φύλλωμα. (Fuentes et al., 2000)

Η επίδραση της διαθεσιμότητας σε νερό είναι πιο περίπλοκη αν και γενικά η εκπομπή ισοπρενίου μειώνεται με την παρουσία νερού (Lerdau and Keller 1997, Fang et al., 1996) αλλά ταυτόχρονα μειώνεται η εφίδρωση (transpiration) ακόμη γρηγορότερα και έτσι αυξάνεται η θερμοκρασία του φύλλου που έχει θετική ανάδραση στην εκπομπή των υδρογονανθράκων. Συνολικά παρουσία νερού λαμβάνει χώρα αύξηση των εκπομπών λόγω αύξησης της θερμοκρασίας του φύλλου.

Άλλος παράγοντας επιρροής στις εκπομπές είναι η ηλικία του φύλλου. Νεαρά φύλλα δεν εκλύουν ισοπρένιο καθώς δεν περιέχουν συνθετάση (isoprene synthase) (Kuzma and Fall 1993). Πλήρως ανεπτυγμένα φύλλα (μεγαλύτερα από 2-4 εβδομάδες) είναι ικανά να εκλύουν ισοπρένιο για όσο διάστημα διήρκεσε και η περίοδος λήψης και έκθεσης τους σε ηλιακή ακτινοβολία ώστε να παραχθεί συνθετάση (εικόνα 7).





**Εικόνα 7:** Εποχιακές εκπομπές ισοπρενίου από φύλλα aspen [Monson et al., 1994, κύκλοι, Fuentes et al., 1999, τετράγωνα]. Οι ροές εκφράζονται ανά μονάδα επιφάνειας φύλλου. (τα δεδομένα που αναπαριστώνται με τετράγωνα έχουν υποστεί αλλαγή κλίμακας από επίπεδο φυτοκάλυψης σε επίπεδο φύλλου). (Fuentes et al., 2000)

Αντίθετα εκπομπή μονοτερπενίων συμβαίνει κυρίως από νεότερα φύλλα (Lerdau , 1993). Τα νεότερα φύλλα έχουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε αμυντικά στοιχεία όπως τα μονοτερπένια γιατί τα νέα φύλλα είναι πιο επιρρεπή σε μικρόβια και ζιζάνια (Lerdau et al., 1994b).

Η επίδραση της μεταβολής (αύξησης) της UV-B ακτινοβολίας στην εκπομπή ισοπρενίου είναι αμελητέα (Harley et al., 1996a)

#### 1.4 | Σκοπός της εργασίας

Όπως περιγράφηκε και στις προηγούμενες ενότητες η έκλυση βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων (BVOCs) είναι κατά πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με την έκλυση των πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs) από ανθρωπογενείς πηγές. Καθώς οι VOCs επιδρούν σημαντικά στην τροποσφαιρική χημεία και στον παγκόσμιο κύκλο του άνθρακα (Fehsenfeld et al., 1992) η μελέτη τους αποτέλεσε αντικείμενο ενδιαφέροντος

για την επιστημονική κοινότητα από πολύ νωρίς. Έχουν αναπτυχθεί τοπικά μοντέλα ποιότητας αέρα τα οποία περιλαμβάνουν εκπομπές πτητικών οργανικών ενώσεων (Pierce et al., 1998). Στα μέσα της δεκαετίας του '80 οι εκπομπές βιογενών στοιχείων συμπεριλαμβανόταν σε τοπικά φωτοχημικά μοντέλα και αργότερα σε μοντέλα μεταφοράς και χημείας. Η χρήση επίγειων μετρήσεων, δορυφορικών παρατηρήσεων και αργότερα η χρήση μοντέλων εκπομπών έδωσε τις πρώτες εκτιμήσεις ισοπρενίου και άλλων BVOC αρχικά σε τοπικό επίπεδο και αργότερα και σε παγκόσμιο (Guenther et al., 2006). Καθώς ο χρόνος ζωής του ισοπρενίου κυμαίνεται από λεπτά έως μερικές ώρες και οι ατμοσφαιρικές του συγκεντρώσεις ποικίλλουν σε τιμή και έχουν χωρική διακύμανση λίγων χιλιομέτρων, η εκτίμηση του είναι σχετικά δύσκολη. Η περιοχή της Μεσογείου με σημαντική βλάστηση, μεγάλη ηλιοφάνεια και σχετικά υψηλές θερμοκρασίες αναμένεται να επηρεάζεται σημαντικά από τοπικές βιογενείς εκπομπές. Σκοπός της παρούσας μελέτης είναι η εκτίμηση αυτών των εκπομπών με τη χρήση υπολογιστικού μοντέλου.

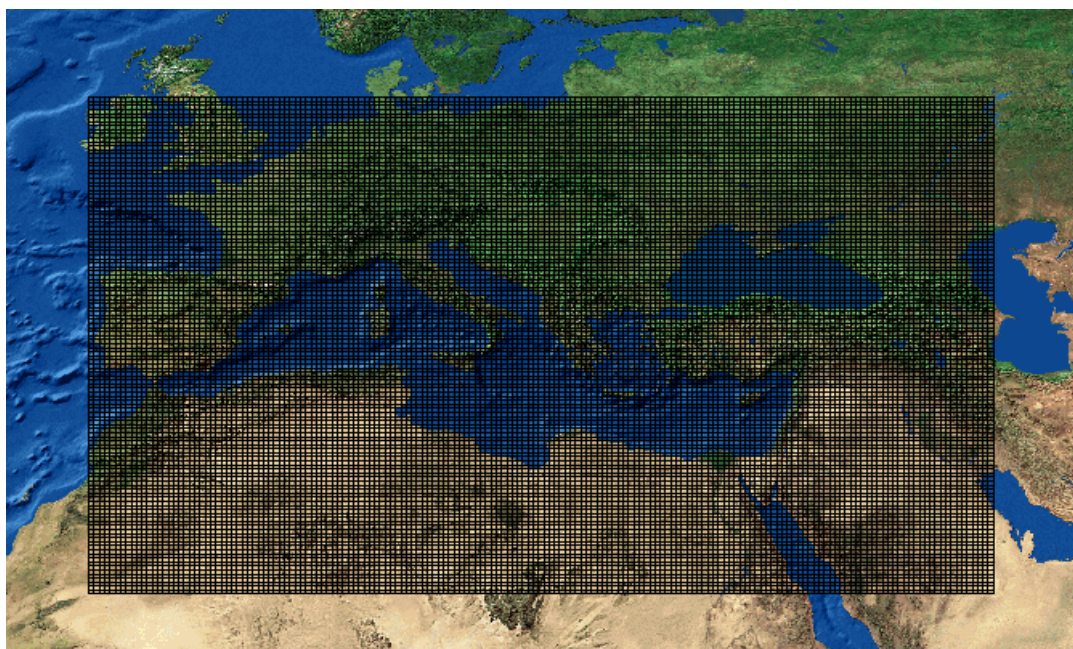
Τα αρχικά μοντέλα για την εκτίμηση των εκπομπών ισοπρενίου αναφέρονται παρακάτω:

1. Μοντέλο παγκόσμιας εκτίμησης ωριαίων εκπομπών - Global emission model- (Guenther et al., 1995) που αναπτύχθηκε στα πλαίσια του διεθνούς προγράμματος IGAC – GEIA (International Global Atmospheric Chemistry – Global Emissions Inventory Activity) και έχει χωρική ανάλυση  $1^{\circ} \times 1^{\circ}$ .
2. Περιφερειακό μοντέλο εκτίμησης ωριαίων βιογενών εκπομπών - BEIS (Biogenic Emissions Inventory System) – Pierce and Waldruff, 1991. BEIS2 – (Pierce et al., 1998), χωρικής ανάλυσης  $1 \times 1 \text{ km} (30 \times 30 \text{ s})$ .

Το μοντέλο που χρησιμοποιείται στην παρούσα μελέτη είναι το MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature) – (Guenther et al., 2006). Το MEGAN αποτελεί την συνέχεια των παραπάνω μοντέλων που χρησιμοποιήθηκαν σε τοπική / περιφερειακή κλίμακα και επιτρέπει εκτίμηση εκπομπών ισοπρενίου και μονοτερπενίων σε παγκόσμια αλλά και μέση κλίμακα και σε υψηλή χωρική ανάλυση.

Το MEGAN είναι ένα μοντέλο παγκόσμιας κάλυψης με βέλτιστη χωρική διακριτική ικανότητα περίπου  $1 \text{ km}^2$  (30s γεωγραφικό πλάτος επί 30s γεωγραφικό μήκος) καθιστώντας δυνατή την εκτίμηση αέριων εκπομπών με προσομοίωση τόσο σε τοπική όσο και σε παγκόσμια κλίμακα.

Οι αλγόριθμοι που χρησιμοποιούνται από το MEGAN παρουσιάζονται στο επόμενο κεφάλαιο μαζί με τα δεδομένα εισόδου σχετικά με την υπάρχουσα βλάστηση και την ικανότητα της να εκπέμπει VOCs. Για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας γίνεται εκτίμηση των εκπομπών βιογενών υδρογονανθράκων στην περιοχή της Μεσογείου (εικόνα 8) κάνοντας χρήση μετεωρολογικών δεδομένων (θερμοκρασία, ηλιακή ακτινοβολία) καθώς και δεδομένων χρήσεων γης. Η χωρική διακριτική ικανότητα καθορίζεται από τα μετεωρολογικά δεδομένα τα οποία χρησιμοποιούνται ως δεδομένα εισόδου στο μοντέλο MEGAN και είναι ίση με 30km. Τα αποτελέσματα λαμβάνονται για συγκεκριμένες χρονικές περιόδους του έτους 2008 ώστε να μπορεί να ακολουθήσει σύγκριση των αποτελεσμάτων ανά χειμερινή – καλοκαιρινή περίοδο. Μετά την εξαγωγή των αποτελεσμάτων δίδεται έμφαση τόσο στην περιοχή του ελλαδικού χώρου όσο και στην περιοχή της Κρήτης παρουσιάζοντας δισδιάστατους υπολογισμούς εκπομπών ισοπρενίου για τις συγκεκριμένες θέσεις.



**Εικόνα 8:** Περιοχή μελέτης (Central Lat=38.565 degrees, Central Lon=19.498 degrees χωρική διακριτική ικανότητα 30km)

## Κεφ. 2 Περιγραφή μοντέλου MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature)

### 2.1 Περιγραφή Αλγορίθμων

Το μοντέλο που χρησιμοποιείται στην παρούσα μελέτη εκτιμά τον καθαρό ρυθμό εκπομπής ( $\text{mg ένωσης} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ) ισοπρενίου και άλλων αερίων και αεροζόλ που ελευθερώνονται προς την ατμόσφαιρα από γήινα οικοσυστήματα ως :

$$\text{Εκπομπή} = [EF]/[\gamma]/[\rho] \quad (1)$$

όπου : EF ( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ) παράγοντας εκπομπής (συγκεκριμένης ένωσης σε συγκεκριμένες συνθήκες)

$\gamma$  (λόγος κανονικοποίησης): διορθώνει τις εκτιμήσεις εκπομπών για τις αποκλίσεις από τις κανονικές συνθήκες

$\rho$  (λόγος κανονικοποίησης): κανονικοποιεί βάσει το ισοζύγιο παραγωγής και κατανάλωσης μέσα στη φυτοκάλυψη.

Ως κανονικές συνθήκες λαμβάνονται οι παρακάτω:

-Δείκτης φυλλώματος LAI (Leaf Area Index) =5 . (LAI : επιφάνεια φυλλώματος ανά  $\text{m}^2$  εδάφους)

-Φυτοκάλυψη με 80% ωρίμανση, 10% ανάπτυξη, 10% ηλικία φυλλώματος

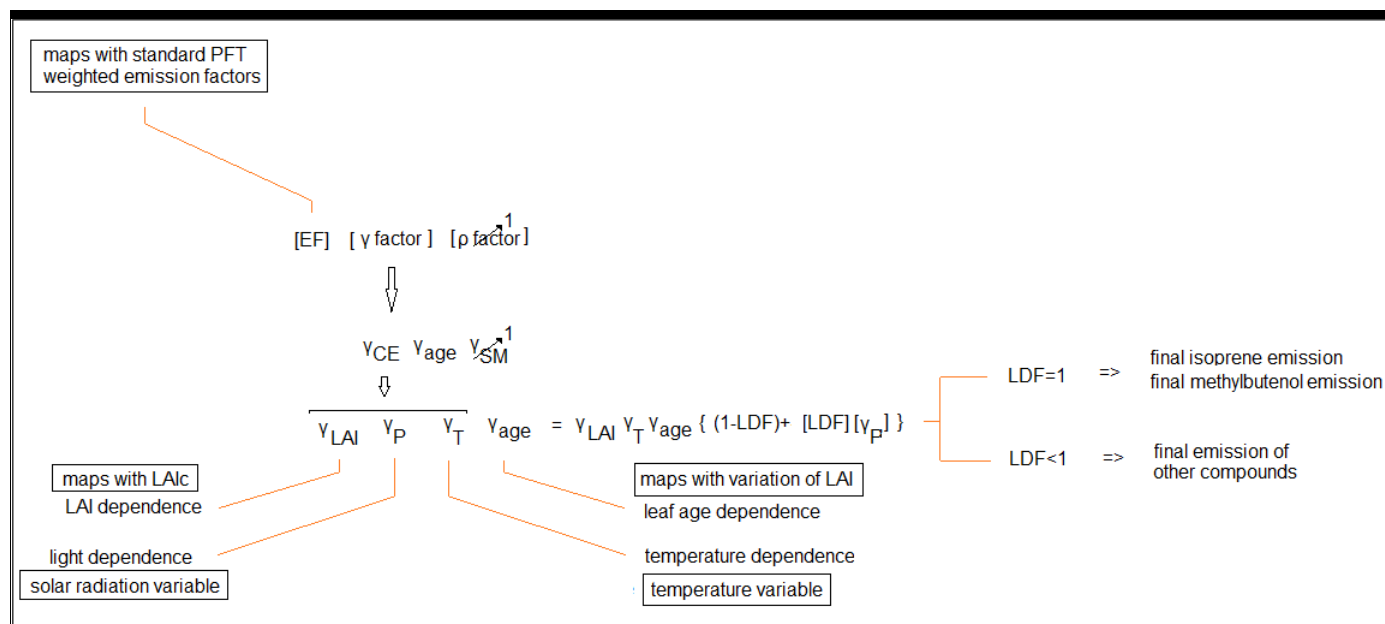
-Ηλιακή γωνία 60degrees από ορίζοντα

-Λόγος  $\text{PPFD}_{\text{top}}/\text{PPFD}_{\text{bottom}} = 0,6$   $\text{PPFD} = \text{photosynthetic proton flux density}$  (ροή φωτονίων)

-Θερμοκρασία αέρα 303K, Υγρασία 14g/kg, ταχύτητα ανέμου =3m/sec

-Υγρασία εδάφους  $0,3 \text{m}^3/\text{m}^3$

Σχηματικά στο διάγραμμα 3 εμφανίζονται οι αλγόριθμοι και τα δεδομένα που χρησιμοποιούνται για το υπολογισμό της εκπομπής του ισοπρενίου.



**Διάγραμμα 3:** Σχηματική παρουσίαση αλγορίθμων και δεδομένων που χρησιμοποιούνται

❖ **Ρυθμός εκπομπής EF:**

Το ισοπρένιο εκλύεται από βακτήρια του εδάφους, από άγλη καθώς και από την αναπνοή των ζώων και των φυτών (Wagner et al., 1999). Μόνο οι εκπομπές από τη βλάστηση δείχνουν ότι επηρεάζουν σε σημαντικό βαθμό την ατμοσφαιρική σύσταση. Οι ρυθμοί εκπομπής ισοπρενίου για τα διάφορα είδη φυτών ποικίλλουν από <0,1 έως >100μg·gr<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>. Φυτά με πολύ υψηλή ή με πολύ χαμηλή εκπομπή ισοπρενίου ταξινομούνται σε ευρύτερες κατηγορίες τα μέλη των οποίων συμπεριφέρονται παρόμοια σε σχέση με τις εκπομπές των VOCs π.χ. Quercus (βελανιδιές), Picea (έλατο), Abies, Acacia. Έτσι χρησιμοποιείται μία κατηγοριοποίηση των ειδών της βλάστησης ώστε να γίνει ευκολότερη και ακριβέστερη η εκτίμηση των εκπομπών. Το MEGAN κατανέμει την επιφάνεια κάθε κελιού στους διάφορους τύπους φυτών (Plant Functional Type - PFT) και τις περιοχές που δεν έχουν καθόλου φυτοκάλυψη. Για κάθε PFT μπορούν να αλλάξουν οι συνθήκες φωτός και θερμοκρασίας έτσι ώστε να επιτευχθούν διαφορετικές προσομοιώσεις. Επίσης η κάθε ομάδα βλάστησης μπορεί να έχει διαφορετικό δείκτη φυλλώματος (Leaf Area Index – LAI : ποσοστό κάλυψης κελιού με φύλλωμα ανά m<sup>2</sup> εδάφους) και ηλικίες φύλλων (αιιθαλή και φυλλοβόλα). Η κατηγοριοποίηση της

βλάστησης που χρησιμοποιείται από το MEGAN περιλαμβάνει 6 ομάδες : 1) αιθαλή/φυλλοβόλα πλατύφυλλα 2) αιθαλή δέντρα με βελόνες 3) φυλλοβόλα δέντρα με βελόνες 4) θάμνοι 5) καλλιέργειες 6) γρασίδι-πράσινο και βρύα.

Στον πίνακα 2 εμφανίζονται οι παράγοντες εκπομπής  $\epsilon$  για κάθε PFT. Οι διακυμάνσεις του EF ακόμη και μέσα στο ίδιο PFT είναι μεγάλες. Συγκεκριμένα για τα πλατύφυλλα ο παράγοντας EF κυμαίνεται από 0,01-30  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ .

**Πίνακας 2 :** μέση παγκόσμια εκπομπή EF ( $\text{mg}$  ισοπρενίου  $\text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ), επιφάνεια γης που καλύπτεται από κάθε φυτικό οικοσύστημα ( $10^6 \text{ km}^2$ ), ποσοστό συνεισφοράς κάθε PFT στην ετήσια παγκόσμια εκπομπή ισοπρενίου αλλά και ανά κλιματική ζώνη (Guenther et al., 2006)

		αιθαλή/ φυλλοβόλα πλατύφυλλα	αιθαλή δέντρα με βελόνες	φυλλοβόλα δέντρα με βελόνες	θάμνοι	καλλιέργειες	γρασσίδι- πράσινο και βρύα
παγκόσμιας : κάλυψης EF :	μέση τιμή	12.6	2.0	0.7	10.7	0.09	0.5
	εύρος	0.1 to 30	0.01-13	0.01-2	0.1 to 30	0.01 to 1	0.004 to 1.2
	παγκόσμια κάλυψη σε γη	13.4 to 38.5	8.6 to 20.0	1.3 to 3.9	15.6 to 24.4	8 to 36.5	17.2 to 38.6
εκπομπή ισοπρενίου	τροπική	45%	<0.01%	<0.01%	28%	0.3%	0.6%
	εύκρατη	4.8%	0.3%	<0.01%	4.5%	<0.01%	0.3%
	μεσογειακή	0.2%	0.1%	<0.01%	1.5%	<0.01%	<0.01%
	τούνδρα	0.3%	0.4%	<0.01%	1.0%	<0.01%	0.2%
	ανύδρες περιοχές	0.3%	0.1%	<0.01%	11%	<0.01%	0.2%
	παγκόσμια κάλυψη	51%	1.1%	<0.01%	46%	0.3%	1.4%

Από τη μέση τιμή του ρυθμού εκπομπής EF ανά οικοσύστημα, παρατηρείται επίσης ότι τα πλατύφυλλα και οι θάμνοι εμφανίζουν υψηλότερες τιμές από όλα τα υπόλοιπα είδη. Ο ρυθμός εκπομπής από τα δέντρα με βελόνες είναι 6 τάξεις μικρότερος από αυτόν των πλατύφυλλων.

Για τον υπολογισμό των EFs σε κάθε PFT γίνεται χρήση βάσεων δεδομένων κάλυψης γης καθώς επίσης και δεδομένα δορυφορικών παρατηρήσεων.

Οι βάσεις δεδομένων που χρησιμοποιούνται είναι οι εξής:

- Wiedimyer et al., 2004. (<http://bvoc.acd.ucar.edu>) μετρήσεις εκπομπών ισοπρενίου και άλλων BVOC εκατοντάδων ειδών φυτών από περίπου 140 μελέτες.
- Rasmussen and Went (1965). Τοπικές παρατηρήσεις βιογενών υδρογονανθράκων που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία βάσης δεδομένων σε παγκόσμιο επίπεδο με τη μέθοδο της παρεμβολής λαμβάνοντας υπόψη το κλάσμα του χρόνου ανάπτυξης της βλάστησης. Η παγκόσμια ετήσια εκπομπή

(ισοπρενίου και των άλλων μη-μεθανικών BVOC) εκτιμήθηκε ίση με 438Tg ( $10^{12}$ g). Ο μέγιστος ρυθμός εκπομπής από ένα φύλλο είναι περίπου ίσος με  $150\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ . Αν όλα τα φύλλα απελευθέρωναν ισοπρένιο με αυτό το ρυθμό, τότε η παγκόσμια εκπομπή θα ήταν τεράστια, ίση με 25Gt ( $10^{15}$ g). Εντούτοις, η ετήσια παγκόσμια εκπομπή είναι περίπου 50 φορές λιγότερη καθώς δεν εκπέμπουν όλα τα είδη φυτών με τον ίδιο ρυθμό ενώ η εκπομπή εξαρτάται από τις περιβαλλοντικές συνθήκες που επικρατούν.

- Guenther et al., (1995). Εκτιμήσεις εκπομπών ισοπρενίου και μονοτερπενίων για τους διάφορους οικοσυστημικούς τύπους που έχουν οριστεί από τον Olson (1992). Πίνακας 3 (Guenther 1995).

**Πίνακας 3:** Εκτιμήσεις εκπομπών ε ισοπρενίου και μονοτερπενίων ανά οικοσυστημικό τύπο Olson. (Guenther 1995)

Olson Code	Description	$(\mu\text{g C g}^{-1} \text{h}^{-1})$		$(\text{Tg C yr}^{-1})$			Area
		Iso.	Mon.	Iso.	Mon.	ORVOC	
0	ocean	0	0	0	0	2.4	362.69
20	snow/rain conifers	8	2.4	0.1	0.2	0.2	0.16
21	boreal conifers	8	2.4	2.3	4.6	2.9	5.24
22	snowy conifer	8	2.4	1.8	4.6	2.9	2.83
23	snowy mixed	8	1.2	0.8	0.7	0.9	1.53
24	temperate mixed	24	0.8	8.4	1.8	3.4	1.95
25	snowy deciduous	45	0.8	1.1	0.2	0.4	0.74
26	temperate deciduous	45	0.8	2.9	0.3	0.5	0.71
27	warm conifer	16	2.4	1.4	1.4	0.9	0.38
28	tropical montane	16	0.8	8.1	3.2	6.1	1.17
29	tropical seasonal forest	16	0.8	65.2	22.3	42.0	6.06
30	farm/city -cool	5	0.2	1.5	0.4	2.7	2.91
31	farm/city -warm	5	0.2	15.2	3.7	28.0	8.94
32	drought deciduous	45	1.2	60.5	6.5	8.1	4.60
33	tropical rain forest	24	0.4	84.4	10.5	39.3	4.33
36	paddy rice	5	0.2	5.7	1.6	12.1	1.98
37	irrigation crop-warm	5	0.2	1.3	0.3	2.2	1.28
40	grass/shrub-cool	16	0.8	4.2	1.0	1.8	3.84
41	grass/shrub-hot	24	1.2	87.5	21.7	27.2	17.24
43	savanna	16	0.8	48.3	13.0	24.3	6.68
44	hog	8	0.8	0.4	0.3	0.4	1.04
45	marsh/swamp	8	0.4	8.5	2.1	7.9	1.67
46	mediterranean	16	1.2	1.5	0.6	0.7	0.91
47	dry highland	16	2.4	3.1	2.4	1.5	2.51
48	dry evergreen	45	2.4	7.6	1.6	1	0.90
50	sand desert	16	0.8	4.0	0.5	1.0	5.26
51	semidesert	16	0.8	4.8	0.7	1.3	7.59
52	shrub/steppe	16	0.8	1.0	0.2	0.4	1.86
53	tundra	16	0.8	1.2	0.4	0.7	8.77

Πρέπει να σημειωθεί ότι αλλαγές στο κλίμα και στις χρήσεις γης μπορεί να επηρεάσουν σημαντικά την έκθεση των ειδών της βλάστησης και επομένως τις PFTs και τις τιμές  $\epsilon$  του ρυθμού εκπομπής. Αλλαγές μέχρι και 10% στην έκλυση ισοπρενίου μπορεί να συμβούν από αλλαγές του κλίματος σε χρονοκλίμακα 25 ετών (Martin and Guenther 1995), από υπερβολική βοσκή σε χρονοκλίμακα 10 έτη (Guenther et al., 1999β), από ερημοποίηση σε χρονοκλίμακα 2 ετών (Schaab et al., 2000) και από αποψίλωση δασών σε χρονοκλίμακα εβδομάδων. Από αυτές τις μελέτες προκύπτει ότι για προσομοίωση των παγκόσμιων αλλαγών του γήινου συστήματος απαιτούνται βάσεις δεδομένων PFT και EF σε χρονοκλίμακα 25 ετών.

Για την παρούσα μελέτη παρέχονται δεδομένα με παράγοντες εκπομπής (standard emission factors) για το ισοπρένιο και για άλλες 10 ενώσεις και αυτοί οι παράγοντες είναι βασισμένοι σε 4 ομογενοποιημένους τύπους βλάστησης : 1) πλατύφυλλα δέντρα



2) δέντρα με βελόνες 3) θάμνοι – γρασίδι 4) καλλιέργειες. Για παράδειγμα για το ισοπρένιο, οι παράγοντες εκπομπής που παρέχονται έχουν προκύψει ως εξής:

$$EF(\text{isoprene}) = \alpha + \beta + \gamma + \delta + \epsilon + \zeta + \eta + \theta$$

όπου  $\alpha$ : EF ισοπρενίου για πλατύφυλλα δέντρα

$\beta$ : κλάσμα PFT πλατύφυλλων σε δεδομένο κελί

$\gamma$ : EF ισοπρενίου για δέντρα με βελόνες

$\delta$ : κλάσμα PFT δέντρων με βελόνες σε δεδομένο κελί

$\epsilon$ : EF ισοπρενίου για θάμνους-γρασίδι

$\zeta$ : κλάσμα PFT θάμνων-γρασιδίου σε δεδομένο κελί

$\eta$ : EF ισοπρενίου για καλλιέργειες

$\theta$ : κλάσμα PFT καλλιεργειών σε δεδομένο κελί

#### ❖ *Παράγοντας κανονικοποίησης $\gamma$* :

Ο παράγοντας  $\gamma$  υπολογίζει το σύνολο των μεταβλητών που έχουν μοντελοποιηθεί και έχει εκτιμηθεί ότι επηρεάζουν την έκλυση ισοπρενίου από τα φυτά. Ύστερα από μέletes προκύπτει ότι η εκπομπή ισοπρενίου επηρεάζεται από τις μεταβλητές :

1. PPF (Photosynthetic Photon Flux Density) – φως (πυκνότητα φωτοσυνθετικής ροής φωτονίων)
2. Θερμοκρασία
3. Ηλικία φύλλου
4. Δείκτης φυλλώματος (LAI – Leaf Area Index) – ανάπτυξη βλάστησης

Αλλαγές στην ατμοσφαιρική σύνθεση (π.χ. αύξηση του CO<sub>2</sub>) και απότομες αυξήσεις στη συγκέντρωση του όζοντος επιδρούν στην έκλυση VOC. Η συσχέτιση αυτών των ατμοσφαιρικών αλλαγών με την έκλυση δεν έχει μοντελοποιηθεί με αλγορίθμους στο μοντέλο MEGAN λόγω έλλειψης πειραματικών δεδομένων.

$$\text{Ισχύει : } \gamma = \gamma_{CE} \gamma_{age} \gamma_{SM} \quad (2)$$

όπου το  $\gamma_{CE}$  (Canopy Environment) περιγράφει διακυμάνσεις που οφείλονται στις αλλαγές του δείκτη φυλλώματος LAI, του φωτός και της θερμοκρασίας.

$\gamma_{age}$  περιγράφει διακυμάνσεις που οφείλονται σε αλλαγές στην ηλικία των φύλλων

$\gamma_{SM}$  (Soil Moisture-υγρασία εδάφους) υπολογίζει αλλαγές στον παράγοντα  $\gamma$  λόγω διακύμανσης της υγρασίας του εδάφους. Στη συγκεκριμένη μελέτη ισούται με 1 και δεν λαμβάνεται υπόψη από το μοντέλο.

Συγκεκριμένα :

### Παράγοντας $\gamma_{CE}$ -Canopy Environment

Οι εκπομπές ισοπρενίου είναι άμεσα εξαρτώμενες από την θερμοκρασία του φύλλου και από το φως το οποίο κινεί τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης (PPFD) (Guenther et al., 1993). Ο παράγοντας PPFD και η θερμοκρασία του φύλλου μπορεί να διαφέρουν σημαντικά μέσα στη φυτοκάλυψη αλλά μπορούν να υπολογιστούν για ηλιόλουστα και σκιασμένα φύλλα με περιβαλλοντικά μοντέλα φυτοκάλυψης. Έτσι ο όρος  $\gamma_{CE}$  εκτιμάται ως εξής:

$$\gamma_{CE} = \gamma_P \gamma_T \gamma_{LAI} \quad (3)$$

$\gamma_P$  συντελεστής ο οποίος υπολογίζει τις διακυμάνσεις λόγω αλλαγών στο φως (αλλαγές στην PPFD).

$\gamma_T$  συντελεστής ο οποίος υπολογίζει τις διακυμάνσεις λόγω αλλαγών στη θερμοκρασία.

$\gamma_{LAI}$  : Συντελεστής ο οποίος υπολογίζει αλλαγές στον LAI (Leaf Area Index) : δείκτης φυλλώματος.

Για τον υπολογισμό του όρου  $\gamma_P$  – Διακύμανση Φωτός:

Διακρίνονται 2 περιπτώσεις

A.  $\gamma_P=0$  αν  $\alpha < 0, \alpha > 180$  ( $\alpha$ : γωνία ζενίθ ήλιου)

B.  $\gamma_P = \sin(\alpha)[2.46(1+0.0005*(P_{daily}-400))\varphi*0.9\varphi^2]$  αν  $0 < \alpha < 180$

όπου  $P_{daily}$  : μέση ημερήσια ροή φωτός PPFD\* ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ ) επάνω από τη φυτοκάλυψη

$\varphi = P_{ac}/(\sin(\alpha)P_{toa})$  μεταφορά PPFD

$P_{ac} = \text{SRAD} * 4.766 \text{mmolm}^{-2}\text{s}^{-1} * 0.5$  PPFD επάνω από την φυτοκάλυψη

$P_{toa}$ : PPFD στο πάνω μέρος της ατμόσφαιρας (πριν διασχίσει το «απορροφητικό μέσο») η οποία μπορεί να προσεγγιστεί ως:

$P_{toa} = 3000 + 99 * \cos(2 * 3.14 * (\text{DOY} - 10) / 365)$

όπου DOY: day of the year

όπου SRAD: ηλιακή ακτινοβολία

\* $D_{PPFD} = D_{SRAD} * 0.5 * 4.766$  (θεωρείται  $4.766 \mu\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}$  ανά  $\text{W}/\text{m}^2$ )

Για τον υπολογισμό του όρου  $\gamma_T$  – διακύμανση θερμοκρασίας:

$$\gamma_T = E_{opt} C_{T2} * \exp(C_{T1} * x) / (C_{T2} - C_{T1} (1 - \exp(C_{T2} * x)))$$

$$x = [(1/T_{opt}) - (1 - Thr)] / 0.00831$$

R=0.00831 (σταθερά αερίων)

$$E_{opt} = 1.75 * \exp(0.08(T_{daily} - 297))$$

μέση ροή εκπομπή

Thr: μέση ωριαία θερμοκρασία αέρα (K)

Tdaily: μέση ημερήσια θερμοκρασία αέρα (K)

$$T_{opt} = 313 + (0.6(T_{daily} - 297))$$

θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα η Eopt

μέση εκπομπή

$$C_{T1}: (=80) \quad C_{T2}: (=200)$$

εμπειρικοί παράγοντες που εκφράζουν την

ενέργεια ενεργοποίησης και απενεργοποίησης αντίστοιχα.

Για τον υπολογισμό του όρου  $\gamma_{LAI}$ :

$$\gamma_{LAI} = 0.49 LAI_c / [1 + 0.2 LAI_c^2]^{0.5}$$

LAI<sub>c</sub>: το LAI στις συγκεκριμένες συνθήκες

Παράγοντας  $\gamma_{age}$  – Ηλικία φυλλώματος:

Ο παράγοντας που λαμβάνει υπόψη τις μεταβολές της ηλικίας του φυλλώματος υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\gamma_{age} = F_{new} A_{new} + F_{gro} A_{gro} + F_{mat} A_{mat} + F_{old} A_{old}$$

όπου τα F δίνουν τα κλάσματα φυλλώματος διαφόρων ηλικιών:

F<sub>new</sub>= κλάσμα νέου φυλλώματος

F<sub>gro</sub>= κλάσμα ανεπτυσσόμενου φυλλώματος

F<sub>mat</sub>= κλάσμα ώριμου φυλλώματος

F<sub>old</sub>=κλάσμα γερασμένου φυλλώματος

Τα A είναι οι παράγοντες εκπομπής για διαφορετικής ηλικίας φυλλώματα:

A<sub>new</sub>= σχετικός παράγοντας εκπομπής για νέο φύλλωμα

A<sub>gro</sub>= σχετικός παράγοντας εκπομπής για ανεπτυσσόμενο φύλλωμα

A<sub>mat</sub>= σχετικός παράγοντας εκπομπής για ώριμο φύλλωμα

A<sub>old</sub>= σχετικός παράγοντας εκπομπής για γερασμένο φύλλωμα

Η φυτοκάλυψη κατηγοριοποιείται ανάλογα τις αλλαγές στον LAI σε LAIc (στις τρέχουσες συνθήκες) από LAIp (πριν ένα μήνα)

Διακρίνονται οι παρακάτω 3 περιπτώσεις

1<sup>η</sup> περίπτωση : LAIc=LAIp

Fnew=0.0, Fgro=0.1, Fmat=0.8, Fold=0.1

2<sup>η</sup> περίπτωση : LAIp>LAIc

Fnew=0.0, Fgro=0.0, Fmat=1-Fold, Fold=(LAIp-LAIc)/LAIp

3<sup>η</sup> περίπτωση : LAIp<LAIc

Fnew=1-(LAIp/LAIc) για  $t \leq t_i$

Fnew=( $t_i/t$ )\*(1-(LAIp/LAIc)) για  $t > t_i$  ,

Fmat=LAIp/LAIc για  $t \leq t_m$

Fmat=(LAIp/LAIc)+(( $t-t_m$ )/ $t$ )\*(1-(LAIp/LAIc)) για  $t > t_m$

Fgro=1-Fnew-Fmat , Fold=0.0

όπου:  $t_i=5+(0.7*(300 - T_t))$  εαν  $T_t \leq 303$  είτε  $t_i=2.9$  εαν  $T_t > 303$  ,  $t_m=2.3*t_i$

$t$ = συγκεκριμένος χρόνος προσομοίωσης για τον οποίο γίνονται οι υπολογισμοί

$t_i$ =αριθμός ημερών μεταξύ έκλυσης ισοπρενίου και σημείου μαρασμού

$t_m$ =αριθμός ημερών μεταξύ έναρξης μέγιστων ρυθμών εκπομπής

και σημείου μαρασμού

$T_t$ =μέση θερμοκρασία (K) στην κορυφή της φυτοκάλυψης (μέση ημερήσια θερμοκρασία σε αυτή την περίπτωση).

Για το ισοπρένιο οι συντελεστές A είναι:

Anew= 0.05

Agro= 0.6

Amat= 1.125

Aold= 1

Οι τιμές αυτές ελήφθησαν από τις μελέτες και παρατηρήσεις των : Petron et al., (2001), Goldstein et al., (1998), Monson et al., (1994), Guenther et al., (1991) and Karl et al., (2003).

### Παράγοντας $\gamma_{SM}$ :

Η έκλυση ισοπρενίου από τα φυτά μπορεί να μειωθεί όταν μειώνεται η υγρασία του εδάφους και μπορεί να γίνει αμελητέα σε περιπτώσεις ξηρασίας (Pegoraro et al 2004). Στην παρούσα μελέτη ο παράγοντας  $\gamma_{SM}$  θεωρείται ίσος με 1 στο μοντέλο.

### ❖ **Παράγοντας κανονικοποίησης $\rho$ (απώλειες μέσα στη βλάστηση):**

Οι χημικές ενώσεις που απελευθερώνονται μέσα στη φυτοκάλυψη δεν ξεφεύγουν πάντα προς την ατμόσφαιρα (πάνω από την βλάστηση). Μερικά μόρια καταναλώνονται από βιολογικές, χημικές και φυσικές διεργασίες του εδάφους και της βλάστησης ενώ άλλα αντιδρούν μέσα στην ατμόσφαιρα της φυτοκάλυψης. Ο παράγοντας  $\rho$  ο οποίος υπολογίζει απώλειες και μετασχηματισμούς μέσα στο περιβάλλον της φυτοκάλυψης θεωρείται ίσος με 1 στο μοντέλο.

### **Συγκεντρωτικά:**

Ο παράγοντας  $\gamma_P$  ο οποίος σχετίζεται με τις διακυμάνσεις του φωτός χρησιμοποιείται στο ακέραιο όταν πρόκειται για το ισοπρένιο λόγω του ότι η συγκεκριμένη ένωση είναι άμεσα εξαρτώμενη από την ύπαρξη φωτός. Οι υπόλοιπες ενώσεις που εκτιμώνται δεν έχουν όλες την ίδια εξάρτηση από την παρουσία φωτός οπότε για αυτές ο παράγοντας  $\gamma_P$  πολλαπλασιάζεται με έναν συντελεστή LDF όπως φαίνεται στην παρακάτω συνολική εξίσωση:

$$\text{Εκπομπή} = [EF][\gamma_{LAI}][\gamma_T][\gamma_{age}] * \{[1-LDF] + [LDF][\gamma_P]\}$$

LDF =1 για το ισοπρένιο, το οποίο αποτελεί την ένωση αναφοράς για την ημερήσια διακύμανση των εκπομπών

Για ενώσεις με συγκεκριμένο κλάσμα εξάρτησης φωτός (LDF) χρησιμοποιείται το παρακάτω αρχείο. Για παράδειγμα στον υπολογισμό εκπομπής του μονοξειδίου του αζώτου ο παράγοντας  $\gamma_P$  δεν υπολογίζεται αφού το στοιχείο αυτό έχει μηδενική εξάρτηση από το φως.

LDF αρχείο μέσα στον κώδικα του μοντέλου :

Myrcene : 0.05

Sabinene: 0.1

Liminene: 0.05

3-carene: 0.05

Ocimene: 0.8

B-pinene: 0.1

A-pinene: 0.1	Farnecene:0.5
B-caryophellene: 0.5	Methanol: 0.75
Acetone: 0.25	Methane: 0.75
Nitric oxide: 0	Acetaldehyde: 0.5
Formaldehyde: 0.5	Carbon monoxide: 0.5

## 2.2 Λήψη – Εγκατάσταση μοντέλου – Δεδομένα που απαιτούνται

Το μοντέλο MEGAN έχει αναπτυχθεί στο εργαστήριο: UCAR/NCAR/ACD/BAI (Biosphere-Atmosphere Interactions Groups, Atmospheric Chemistry Division, National Center for Atmospheric Research, University Corporation for Atmospheric Research).

Βασίζεται στη γλώσσα προγραμματισμού Fortran 90 και η πιο εκκαιοποιημένη έκδοση του είναι η MEGAN 2.04v (29 Οκτωβρίου 2007).

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την εγκατάσταση του μοντέλου περιγράφεται παρακάτω:

1. Ο κώδικας του μοντέλου (code) παρέχεται ελεύθερα στο διαδίκτυο: [http://cdp.ucar.edu/browse/browse.htm?uri=http%3a%2f%2fdataportal.ucar.edu%2fmetadata%2facd%2fsoftware%2fmegan%2fMEGAN\\_V2\\_0%2fMEGAN\\_V2\\_0.thredds.xml](http://cdp.ucar.edu/browse/browse.htm?uri=http%3a%2f%2fdataportal.ucar.edu%2fmetadata%2facd%2fsoftware%2fmegan%2fMEGAN_V2_0%2fMEGAN_V2_0.thredds.xml)
2. Το μοντέλο απαιτεί 2 αρχεία ως δεδομένα εισόδου (Input Files): τα Δεδομένα κάλυψης γης (Landcover Data) τα οποία πρέπει να δημιουργηθούν από το χρήστη (βλέπε προεπεξεργασία δεδομένων ενότητα 2.3) χρησιμοποιώντας τα δεδομένα που παρέχονται ελεύθερα από το διαδίκτυο ( ESRI\_GRID\_30sec (~1km, γεωαναφερμένο raster αρχείο με παγκόσμια κάλυψη σε format ESRI ARCGis GRID): [http://cdp.ucar.edu/browse/browse.htm?uri=http%3a%2f%2fdataportal.ucar.edu%2fmetadata%2facd%2fsoftware%2fmegan%2fMEGAN\\_V2\\_0%2fInput%2fESRI\\_GRID\\_30sec%2fESRI\\_GRID\\_30sec.thredds.xml](http://cdp.ucar.edu/browse/browse.htm?uri=http%3a%2f%2fdataportal.ucar.edu%2fmetadata%2facd%2fsoftware%2fmegan%2fMEGAN_V2_0%2fInput%2fESRI_GRID_30sec%2fESRI_GRID_30sec.thredds.xml). και τα Μετεωρολογικά Δεδομένα (Weather Data) τα οποία δεν παρέχονται από το διαδίκτυο αλλά θα πρέπει να παραχθούν από το χρήστη.

**I . Δεδομένα κάλυψης γης (Landcover Data) χωρικής ανάλυσης 1x1km με :**

- ✓ Τιμές μέσου μηνιαίου δείκτη φυλλώματος LAI για τους 12 μήνες του 2001.

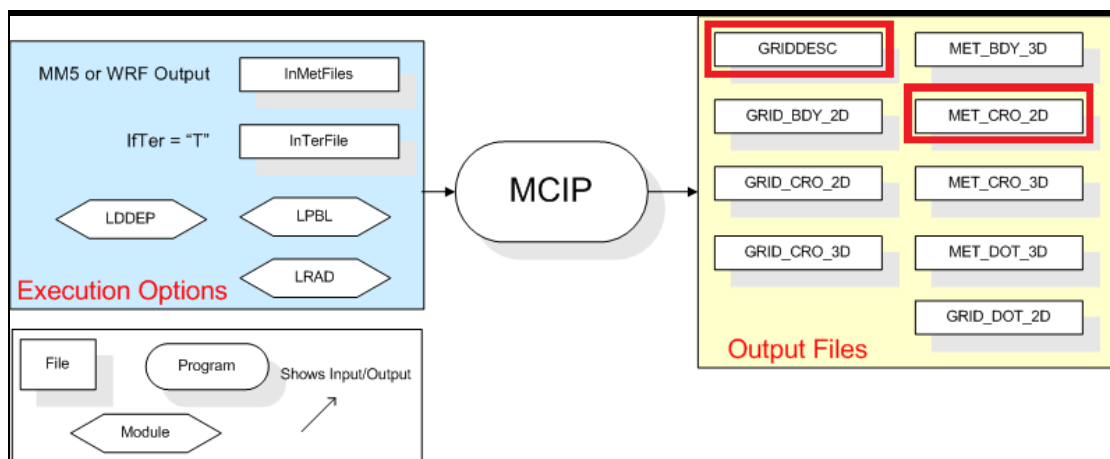
- ✓ Κατηγοριοποίηση σε 4 PFTs
- ✓ Μέσος όρος των τιμών 11 παραγόντων εκπομπής (Emission Factors) ανά κελί.

## II . Μετεωρολογικά Δεδομένα (Weather Data) χωρικής ανάλυσης 30x30km

με :

- ✓ Θερμοκρασία
- ✓ Ηλιακή ακτινοβολία

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα μετεωρολογικά δεδομένα πρέπει να είναι αποτελέσματα (outputs) από τον επεξεργαστή MCIP - Meteorology Chemistry Interface Processor τα οποία προκύπτουν από κλιματικά μοντέλα WRF ή MM5. Στην παρούσα μελέτη τα μετεωρολογικά δεδομένα για την περιοχή μελέτης προέκυψαν από αποτελέσματα του κλιματικού μοντέλου WRF. Από τα αρχεία MCIP που ελήφθησαν, για το MEGAN είναι απαραίτητα τα στοιχεία GRIDDESC (οριοθέτηση της περιοχής μελέτης) και MET\_CRO2D (δεδομένα θερμοκρασίας και ηλιακής ακτινοβολίας ) (Εικόνα 9).

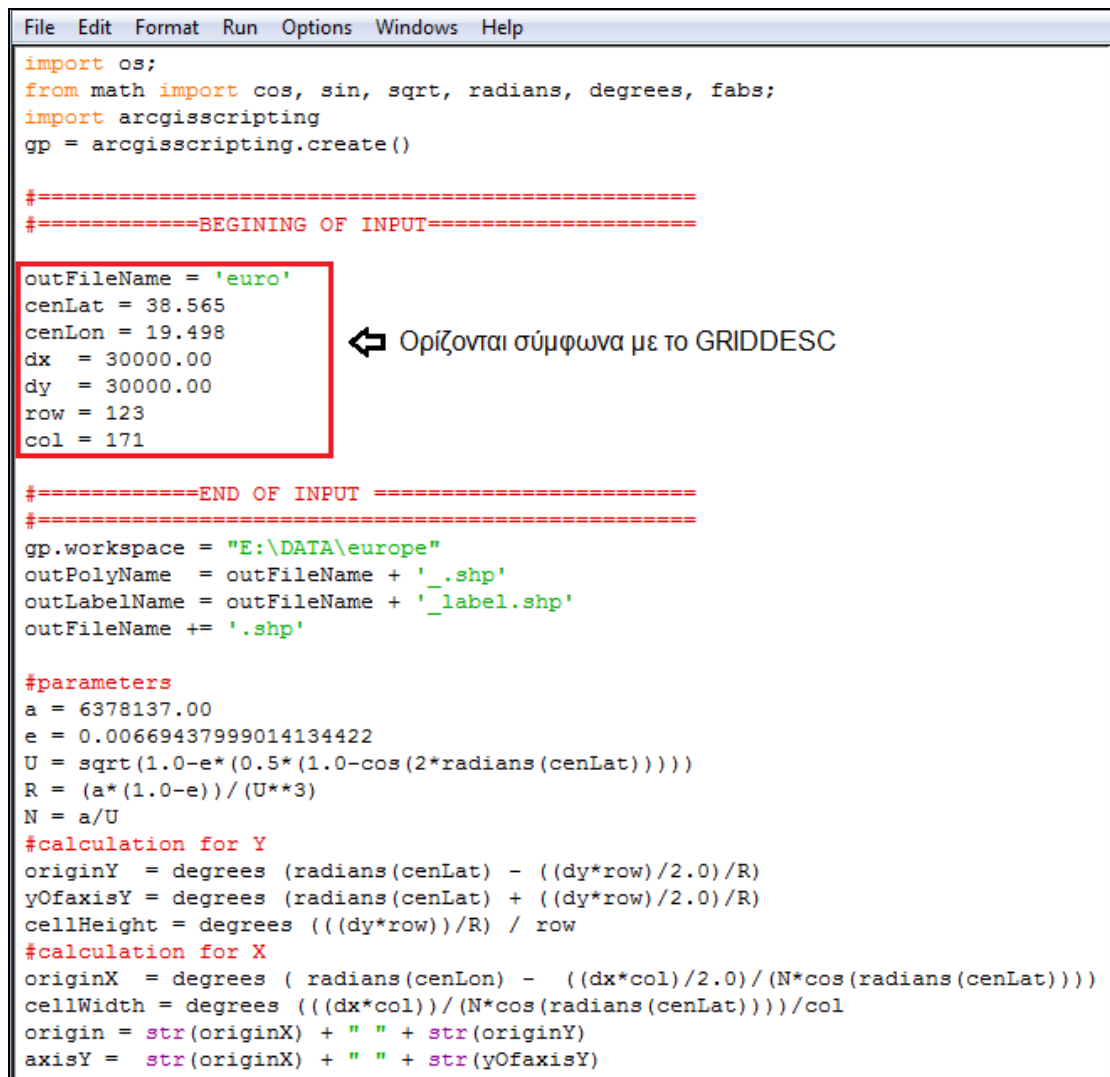


**Εικόνα 9 :** Διάγραμμα λειτουργίας του MCIP που δείχνει τα δεδομένα εισόδου που προέρχονται από το MM5 ή το WRF και τα αρχεία αποτελεσμάτων. Σε διπλό πλαίσιο τα αρχεία που χρησιμοποιούνται από το MEGAN

## 2.3 Προεπεξεργασία Δεδομένων

Τα Δεδομένα κάλυψης γης (Landcover Data) τα οποία παρέχονται σε GIS (geographical information system) μορφή πρέπει να επεξεργαστούν κατάλληλα και να δημιουργηθούν 2 αρχεία (.csv format). Τα στάδια αυτής της επεξεργασίας εμφανίζονται παρακάτω:

- ✓ Δημιουργία αρχείου χωρικού πλέγματος σύμφωνα με την περιοχή μελέτης. Η περιοχή μελέτης που επιλέχθηκε για την παρούσα εργασία έχει σωρική ανάλυση 30x30km και οι συντεταγμένες του κεντρικού κελιού είναι γεωγρ. πλάτος lat: 38.565° γεωγρ. μήκος lon: 19.498° στο παγκόσμιο σύστημα προβολής (Datum) WGS '84. Γίνεται χρήση του λογισμικού python v.2.5.1 και με το παρακάτω πρόγραμμα (εικόνα 10) λαμβάνεται το επιθυμητό αρχείο.



```
File Edit Format Run Options Windows Help
import os;
from math import cos, sin, sqrt, radians, degrees, fabs;
import arcgisscripting
gp = arcgisscripting.create()

#=====BEGINNING OF INPUT=====
outFileName = 'euro'
cenLat = 38.565
cenLon = 19.498
dx = 30000.00
dy = 30000.00
row = 123
col = 171

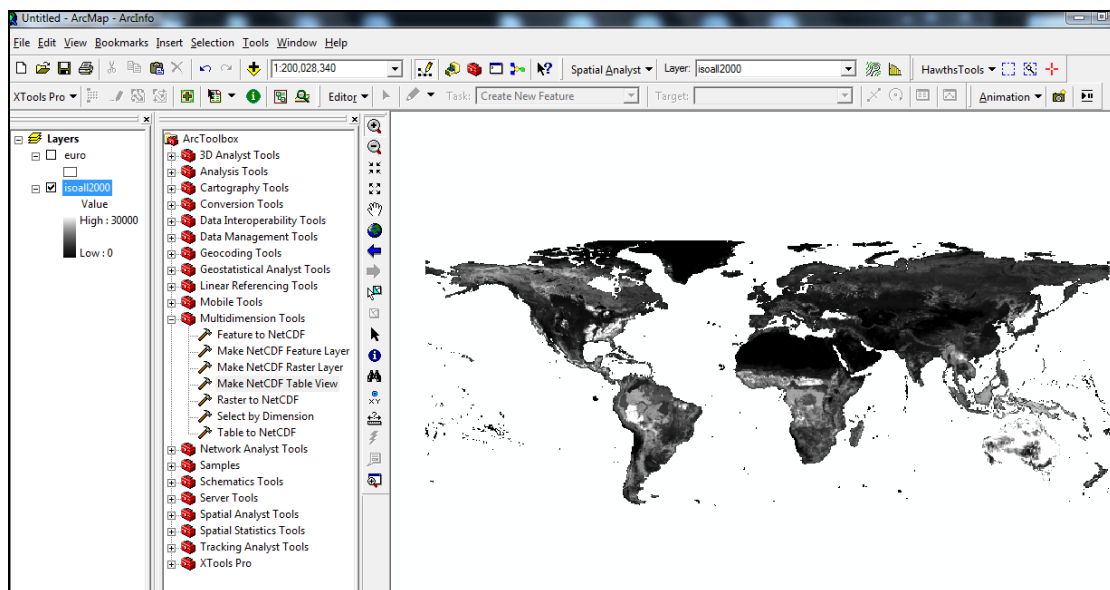
#=====END OF INPUT =====
gp.workspace = "E:\DATA\europa"
outPolyName = outFileName + '_shp'
outLabelName = outFileName + '_label.shp'
outFileName += '.shp'

#parameters
a = 6378137.00
e = 0.00669437999014134422
U = sqrt(1.0-e*(0.5*(1.0-cos(2*radians(cenLat))))))
R = (a*(1.0-e))/(U**3)
N = a/U
#calculation for Y
originY = degrees (radians(cenLat) - ((dy*row)/2.0)/R)
yOfaxisY = degrees (radians(cenLat) + ((dy*row)/2.0)/R)
cellHeight = degrees (((dy*row))/R) / row
#calculation for X
originX = degrees ( radians(cenLon) - ((dx*col)/2.0)/(N*cos(radians(cenLat))))
cellWidth = degrees (((dx*col))/(N*cos(radians(cenLat))))/col
origin = str(originX) + " " + str(originY)
axisY = str(originX) + " " + str(yOfaxisY)
```

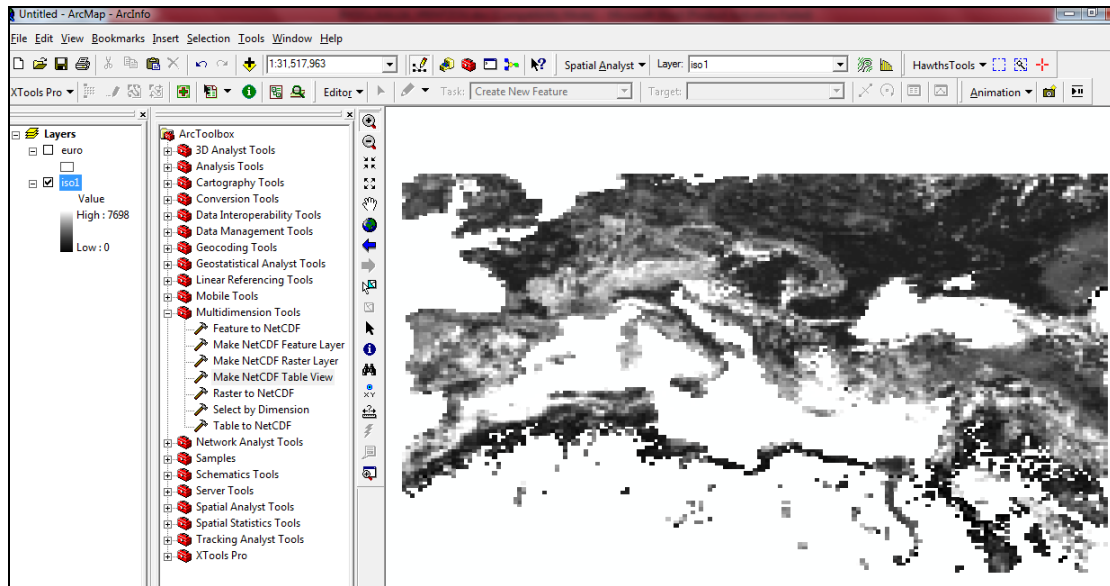
**Εικόνα 10 :** πρόγραμμα (script) σε python για δημιουργία αρχείου χωρικού πλέγματος της περιοχής μελέτης.



- ✓ Επιλογή – «κόψιμο» αρχείων των παραγόντων εκπομπής και κάλυψης γης, που αντιστοιχούν στη περιοχή μελέτης από τα αρχεία τα οποία έχουν παγκόσμια κάλυψη και βρίσκονται σε ArcGis format. Η επεξεργασία πραγματοποιήθηκε στο λογισμικό ArcGis v.9.2 . Στην εικόνα 11 παρατίθεται το αρχικό αρχείο που δίδεται με παγκόσμια κάλυψη (χωρική ανάλυση 1x1km) και στη συνέχεια (εικόνα 12) το ίδιο αρχείο έχει «κοπεί» στα όρια της περιοχής μελέτης ενώ με τη διαδικασία regrid και “zonal statistics” έχει βρεθεί η μέση τιμή του παράγοντα εκπομπής για κάθε κελί (30 km).



**Εικόνα 11:** Παρουσίαση αρχείου πλέγματος με παράγοντες εκπομπής ισοπρενίου που δίδεται σε μορφή ArcGis με παγκόσμια κάλυψη.



*Εικόνα 12:* Αρχείο πλέγματος με παράγοντες εκπομπής ισοπρενίου το οποίο έχει επεξεργαστεί με «κόψιμο» στα όρια της περιοχής μελέτης και έχει υπολογιστεί η μέση τιμή για κάθε κελί με τη διαδικασία zonal statistics.

Με τον ίδιο τρόπο επεξεργάστηκαν 27 αρχεία (ISOP, MBO, MYRC, SABI, LIMO, 3CAR, OCIM, BPIN, APIN, MEOH, NO, LAI1, LAI2, LAI3, LAI4, LAI5, LAI6, LAI7, LAI8, LAI9, LAI10, LAI11, LAI12, PFTF\_BT, PFTF\_NT, PFTF\_SB, PFTF\_HB) ώστε να δημιουργηθούν τα αρχεία EFMAP\_LAI.csv και PFTF.csv.

- ✓ Δημιουργία αρχείων EFMAP\_LAI.csv, το οποίο περιέχει δεδομένα παραγόντων εκπομπής για 23 ενώσεις και PFTF.csv το οποίο περιέχει δεδομένα για 4 τύπους βλάστησης. Σε κάθε αρχείο που φτιάχτηκε με την διαδικασία του «κοψίματος», αντιστοιχεί ένας πίνακας δεδομένων με στοιχεία για κάθε κελί (171x123 κελιά). Συγκεκριμένα τα δεδομένα είναι : CELL\_ID (αριθμός χαρακτηριστικός για κάθε κελί), I (αρίθμηση κελιού στον άξονα X), J (αρίθμηση κελιού στον άξονα Y), LAT (Γεωγραφικό πλάτος του κέντρου κάθε κελιού), LONG (Γεωγραφικό μήκος του κέντρου του κάθε κελιού), MEAN (τιμή του παράγοντα εκπομπής για κάθε κελί). Αυτοί οι πίνακες δεδομένων (attribute tables) (εικόνα 13) εξήχθησαν από το πρόγραμμα ArcGis 9.2 σε .dbf μορφή και επεξεργάστηκαν (ενωποιήθηκαν) σε αρχείο excel. Τα δύο αρχεία .xls μετατράπηκαν σε .csv μορφή και εισήχθησαν σε περιβάλλον unix ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν από το μοντέλο.

Attributes of euro_label					
CELL ID	LAT	LON	I	J	MEAN
1	22.079599	-9.76045	1	1	5115.5
2	22.079599	-9.41623	2	1	3467
3	22.079599	-9.07201	3	1	4711.25
4	22.079599	-8.7278	4	1	4666.3301
5	22.079599	-8.38358	5	1	4915
6	22.079599	-8.03936	6	1	4714
7	22.079599	-7.69515	7	1	5011.5
8	22.079599	-7.35093	8	1	5246.5
9	22.079599	-7.00671	9	1	4866.75
10	22.079599	-6.66249	10	1	5018.5
11	22.079599	-6.31828	11	1	4310.75
12	22.079599	-5.97406	12	1	4674
13	22.079599	-5.62984	13	1	4383.5
14	22.079599	-5.28563	14	1	4714
15	22.079599	-4.94141	15	1	4853.5
16	22.079599	-4.59719	16	1	4869.75
17	22.079599	-4.25298	17	1	4086.75
18	22.079599	-3.90876	18	1	5347.1699
19	22.079599	-3.56454	19	1	5061
20	22.079599	-3.22032	20	1	5227.8301
21	22.079599	-2.87611	21	1	5347.75
22	22.079599	-2.53189	22	1	5352
23	22.079599	-2.18767	23	1	5347.8301
24	22.079599	-1.84346	24	1	4908.5
25	22.079599	-1.49924	25	1	5304.3301
26	22.079599	-1.15502	26	1	4844.5
27	22.079599	-0.810805	27	1	4688.75
28	22.079599	-0.466588	28	1	4563.3301
29	22.079599	-0.122371	29	1	4854.5
30	22.079599	0.221846	30	1	4575
31	22.079599	0.566063	31	1	3357.3301
32	22.079599	0.91028	32	1	4011.8301
33	22.079599	1.2545	33	1	4925
34	22.079599	1.59871	34	1	5194.8901

Εικόνα 13: Πίνακας δεδομένων για από τα 27 αρχεία που επεξεργάστηκαν.

✓ Τελική μορφή αρχείων EFMAP\_LAI.csv και PFTF.csv

Στις εικόνες 14 και 15 εμφανίζονται οι τελικές μορφές των αρχείων.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S
1	CELL ID	I	J	LAT	LONG	TZONE	D_SRAD	D_TEMP	ISOP	MBO	MYRC	SABI	LIMO	3CAR	OCIM	BPIN	APIN	FARN	BCAR
2	135	135	1	22.0794	36.3642	0	1	1	821.214	0	1	2.92857	4.28571	2.35714	7.35714	6.5	15.2857	1	1
3	143	143	1	22.0794	39.1179	0	1	1	782.75	0	1.25	2.5	4	2.25	7	6.25	14.25	1	1
4	144	144	1	22.0794	39.4621	0	1	1	912.035	0.011765	1.31765	3.08235	4.64706	2.58824	7.92941	7.22353	16.7529	1	1
5	145	145	1	22.0794	39.8063	0	1	1	1507.26	0.212308	2.26923	5.59385	8.24308	4.58	14.0231	12.8969	30.2431	1	1
6	146	146	1	22.0794	40.1506	0	1	1	2524.39	0.764761	4.03843	9.43486	14.7629	8.32615	22.4958	22.6682	54.2071	1	1
7	147	147	1	22.0794	40.4948	0	1	1	1552.25	0.138037	2.13804	5.12577	7.77301	4.37423	12.546	12.0337	28.5613	1	1
8	165	165	1	22.0794	46.6907	0	1	1	2580.8	0.2	3.45	8.85	13	7.3	22.6	20.45	47.8	1	1
9	166	166	1	22.0794	47.0349	0	1	1	2901.67	0.666667	5	12	18	10.1667	29.1667	28.3333	67.1667	1	1
10	284	113	2	22.3496	28.7914	0	1	1	2534.78	0.111111	3.55556	9.14815	13.1111	7.18518	23.7778	20.7037	47.8889	1	1
11	306	135	2	22.3496	36.3642	0	1	1	711.81	0	1.09524	2.52381	3.71429	1.85714	6.52381	5.66667	13	1	1
12	307	136	2	22.3496	36.7084	0	1	1	467.789	0	0.684211	1.57895	2.42105	1.47368	4.26316	3.73684	8.57895	1	1
13	314	143	2	22.3496	39.1179	0	1	1	606	0	0.5	2.5	3	2	5.5	5	11.5	1	1
14	315	144	2	22.3496	39.4621	0	1	1	1127.09	0.055215	1.6319	4.01227	5.96933	3.26994	10.1411	9.25153	21.6012	1	1
15	316	145	2	22.3496	39.8063	0	1	1	1787.74	0.283784	2.66953	6.49509	9.70885	5.40172	16.1425	15.1314	35.6007	1	1
16	317	146	2	22.3496	40.1506	0	1	1	2635.45	0.838311	4.207	9.69825	15.2276	8.6035	23.2338	23.4006	55.9763	1	1
17	318	147	2	22.3496	40.4948	0	1	1	1731.14	0.211538	2.46875	5.81971	8.88461	4.99279	14.137	13.7043	32.5962	1	1
18	319	148	2	22.3496	40.839	0	1	1	429.25	0	0.5	1.5	2.5	1.25	4	3.25	8	1	1
19	335	164	2	22.3496	46.3464	0	1	1	1642	0	2	5	8	4	12	12	28	1	1
20	336	165	2	22.3496	46.6907	0	1	1	2961.6	0.357143	4.28571	10.5238	15.381	8.54762	26.4524	24.2381	56.4762	1	1
21	453	111	3	22.6199	28.103	0	1	1	3992.67	1	6.33333	15.6667	23.3333	13.3333	38.6667	37	87.3333	1	1
22	454	112	3	22.6199	28.4472	0	1	1	2994	0.230769	4.38462	11.0769	15.6923	8.76923	28.6923	25.1538	58.2308	1	1
23	455	113	3	22.6199	28.7914	0	1	1	3064.76	0.238095	4.42857	11	15.619	8.66667	28.1905	25	57.6667	1	1
24	463	121	3	22.6199	31.5452	0	1	1	375.2	0.2	0.6	1.6	2.8	1.4	3.8	3.8	9.6	1	1
25	464	122	3	22.6199	31.8894	0	1	1	606	0	0.5	2.5	3	2	5.5	5	11.5	1	1
26	485	143	3	22.6199	39.1179	0	1	1	1212	0	1.71429	4.28571	6.28571	3.28571	10.8571	9.57143	22.2857	1	1
27	486	144	3	22.6199	39.4621	0	1	1	1939.05	0.200508	2.71066	6.60152	9.89086	5.53553	16.6091	15.4264	36.203	1	1

Εικόνα 14: Αρχείο EFMAP\_LAI.xls το οποίο περιέχει δεδομένα για τους παράγοντες εκπομπής 23 μέσα στα όρια της περιοχής μελέτης.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	CELL ID	J		LAT	LONG	PFTF_BT	PFTF_NT	PFTF_SB	PFTF_HB
2	135	135	1	22.0794	36.3642	0	0	8.07143	9
3	143	143	1	22.0794	39.1179	0	0	7.75	7.75
4	144	144	1	22.0794	39.4621	0.03529	0.03529	9.38824	7.60204
5	145	145	1	22.0794	39.8063	0.15231	0.39539	15.1415	13.3799
6	146	146	1	22.0794	40.1506	0.12465	1.34396	27.4096	15.225
7	147	147	1	22.0794	40.4948	0.09202	0.17178	17.365	8.21622
8	165	165	1	22.0794	46.6907	0.1	0.15	26.5	23.087
9	166	166	1	22.0794	47.0349	0.16667	2	28.3333	28.3333
10	284	113	2	22.3496	28.7914	0.14815	0.14815	24.2593	25.6897
11	306	135	2	22.3496	36.3642	0	0	7.04762	4.78571
12	307	136	2	22.3496	36.7084	0	0	4.63158	4.66667
13	314	143	2	22.3496	39.1179	0	0	6	6
14	315	144	2	22.3496	39.4621	0.11043	0.17178	11.5583	9.24667
15	316	145	2	22.3496	39.8063	0.15848	0.48034	18.543	13.5347
16	317	146	2	22.3496	40.1506	0.09166	1.31926	28.7219	16.0154
17	318	147	2	22.3496	40.4948	0.08413	0.29808	19.3341	8.80685
18	319	148	2	22.3496	40.839	0	0	4.25	4.25
19	335	164	2	22.3496	46.3464	0	0	20	3
20	336	165	2	22.3496	46.6907	0.07143	0.38095	30.0714	25.8462
21	453	111	3	22.6199	28.103	0	2	39.3333	39.3333
22	454	112	3	22.6199	28.4472	0.23077	0.38462	28.3077	33.4615
23	455	113	3	22.6199	28.7914	0.19048	0.19048	30	31.1905
24	463	121	3	22.6199	31.5452	0	0.4	3.8	3.2
25	464	122	3	22.6199	31.8894	0	0	6	6
26	485	143	3	22.6199	39.1179	0	0	12	11.25
27	486	144	3	22.6199	39.4621	0.10914	0.21574	20.6269	13.5414

*Εικόνα 15:* Αρχείο PFTF.xls το οποίο περιέχει δεδομένα για 4 τύπους βλάστησης μέσα στα όρια της περιοχής μελέτης.

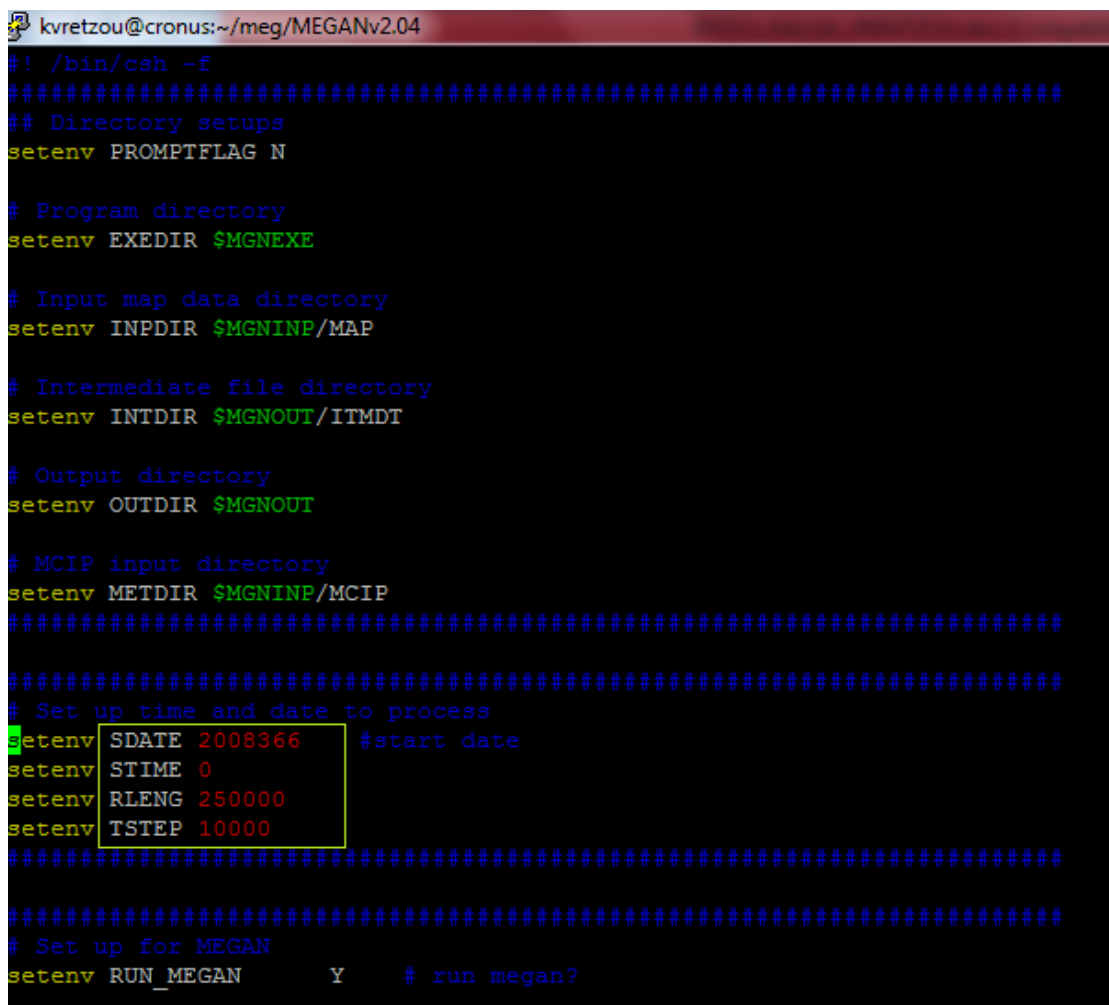
Στο περιβάλλον Linux τα αρχεία αυτά είναι .csv μορφής και οι στήλες χωρίζονται με κόμμα.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι για κάποια στοιχεία δεν υπήρχαν δεδομένα (χάρτες στο διαδίκτυο) με παράγοντες εκπομπής οπότε στο αρχείο ECMAP.csv οι στήλες των στοιχείων αυτών συμπληρώθηκαν με την τιμή ένα και κατά τον υπολογισμό τους από το μοντέλο χρησιμοποιείται ένα αρχείο που υπάρχει εσωτερικά (internal the code). Το αρχείο αυτό περιέχει τιμές παραγόντων εκπομπής οι οποίες όμως δεν είναι σταθμισμένες βάσει τον λειτουργικό τύπο της βλάστησης οπότε πολλαπλασιάζεται με



❖ 2<sup>ο</sup> υποπρόγραμμα (script) : **run.megan.csh**

Το δεύτερο υποπρόγραμμα, μέρος του οποίου εμφανίζεται στην εικόνα 17, αποτελεί το βασικότερο μέρος καθώς υπολογίζονται οι τιμές των  $\gamma$  παραγόντων (βλέπε ενότητα 2.1 – περιγραφή αλγορίθμων). Καθορίζονται : η ημερομηνία έναρξης (π.χ. 2008366 όπου αντιστοιχεί στις 31/12/2008) , ο συνολικός χρόνος και το βήμα (π.χ. μία ημέρα ανά 24 ώρες). Το υποπρόγραμμα αυτό χρησιμοποιεί ως δεδομένα εισόδου τα αρχεία .ncf που παρήχθησαν από τον πρώτο υποπρόγραμμα καθώς και τα μετεωρολογικά δεδομένα: θερμοκρασία στα 2 μέτρα από το έδαφος και ηλιακή ακτινοβολία , μεταβλητές οι οποίες λαμβάνονται από το αρχείο METCRO2D.



```
kvretzou@cronus:~/meg/MEGANv2.04
#!/bin/csh -f
#####
## Directory setups
setenv PROMPTFLAG N

# Program directory
setenv EXEDIR $MGNEXE

# Input map data directory
setenv INPDIR $MGNINP/MAP

# Intermediate file directory
setenv INTDIR $MGNOUT/ITMDT

# Output directory
setenv OUTDIR $MGNOUT

# MCIP input directory
setenv METDIR $MGNINP/MCIP
#####
#####
# Set up time and date to process
setenv SDATE 2008366 #start date
setenv STIME 0
setenv RLENG 250000
setenv TSTEP 10000
#####
#####
# Set up for MEGAN
setenv RUN_MEGAN Y # run megan?
```

*Εικόνα 17:* Μέρος του δεύτερου υποπρογράμματος όπου υπολογίζονται οι  $\gamma$  παράμετροι λαμβάνοντας υπόψη την μετεωρολογία.

❖ 3<sup>ο</sup> υποπρόγραμμα (script) : **run.mg2mech.csh**

Το τελευταίο υποπρόγραμμα, μέρος του οποίου εμφανίζεται στην εικόνα 18, υπολογίζει τις τελικές τιμές ρυθμού εκπομπής ισοπρενίου ενώ μπορεί μέσω χημικών μηχανισμών να εξάγει αποτελέσματα και για άλλα χημικά είδη. Καθορίζονται : η ημερομηνία έναρξης (π.χ. 2008366 όπου αντιστοιχεί στις 31/12/2008) , ο συνολικός χρόνος και το βήμα (π.χ. μία ημέρα ανά 24 ώρες) , ενώ χρησιμοποιούνται ως δεδομένα εισόδου τα αρχεία που εξήχθησαν από το δεύτερο script και το αρχείο PFTF.ncf.

```
kvretzou@cronus:~/meg/MEGANv2.04
# Output directory
setenv OUTDIR $MGNOUT

# MCIP input directory
setenv METDIR $MGNINP/MCIP
#####

#####

# Set up time and date to process
setenv SDATE 2008366 #start date
setenv STIME 0
setenv RLENG 250000
setenv TSTEP 10000
#####

#####

# Set up for MECHCONV
setenv RUN_SPECIATE Y # run speciation to 138
# units are g/s

setenv RUN_CONVERSION Y # run conversions?
# run conversions MEGAN to model mechanism
# units are mole/s

setenv SPCTONHR Y # speciation output unit in tonnes per hour

# This will convert 134 species to tonne per
# hour or mechasnim species to tonne per hour.

# If RUN_CONVERSION is set to "Y", one of mechanisms has to be selected.
setenv MECHANISM SAPRCII
setenv MECHANISM SAPRC99
setenv MECHANISM RADM2
setenv MECHANISM RACM
setenv MECHANISM CBMZ

# MEGAN ER filename
setenv MGERFILE /home/kvretzou/meg/MEGANv2.04/Output/ITMDT/ER_MEGAN_2008366.ncf
# PFT fraction filename
setenv PFTFFILE /home/kvretzou/meg/MEGANv2.04/Input/MAP/PFTF.csv
# Output filename
setenv OUTPFILE /home/kvretzou/meg/MEGANv2.04/Output/spec2_WOCONV_366.ncf
#####
# Run speciation and mechanism conversion
```

*Εικόνα 18:* Μέρος του τρίτου υποπρογράμματος όπου υπολογίζονται οι τελικές τιμές του ρυθμού έκλυσης ισοπρενίου και άλλων χημικών στοιχείων λαμβάνοντας υπόψη και το κλάσμα – είδος βλάστησης που υπάρχει στο κάθε κελί.

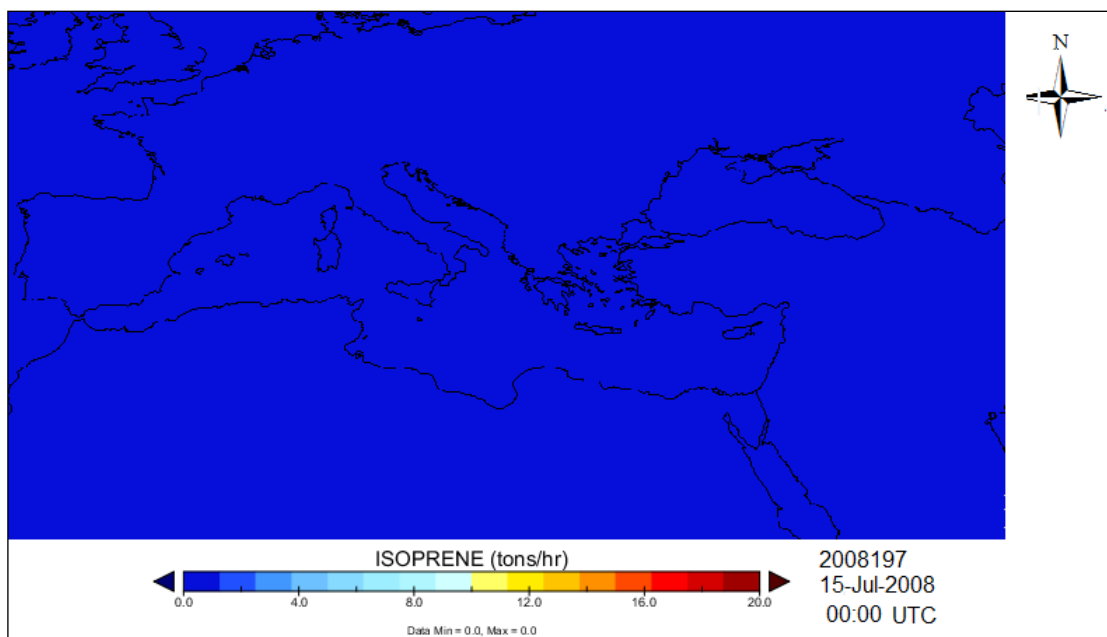
## Κεφ. 3 Αποτελέσματα εκπομπής ισοπρενίου

### 3.1 Ωριαία χρονική διακύμανση

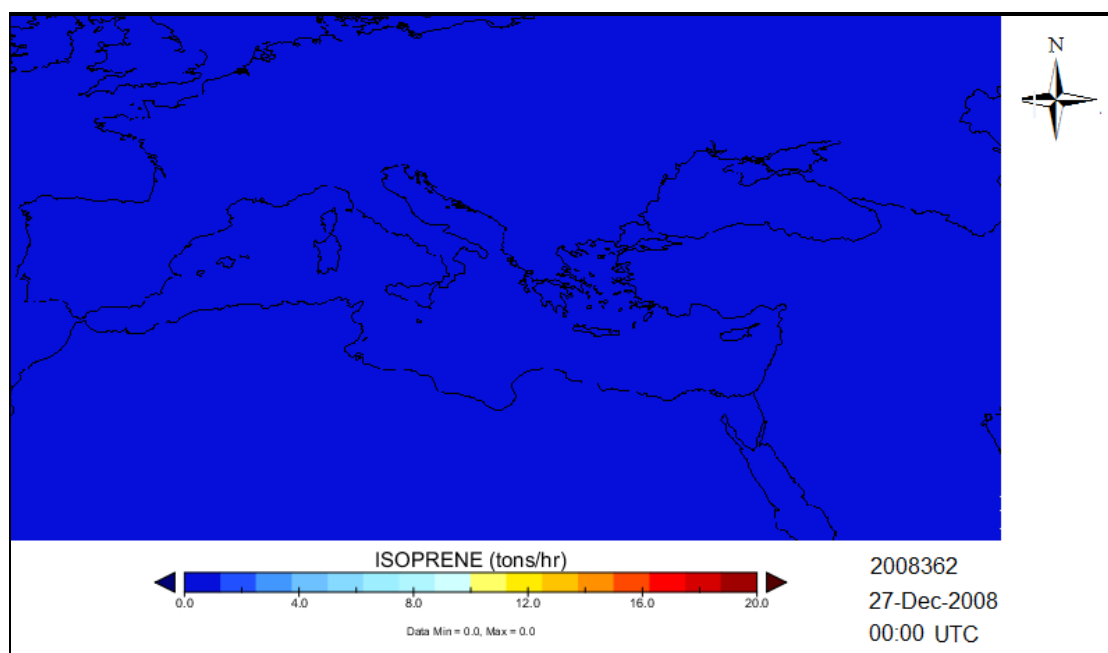
Τα αποτελέσματα λήφθηκαν με χρονικό βήμα μία ώρα επομένως είναι δυνατή η ωριαία οπτικοποίηση της εκπομπής ισοπρενίου για μία ολόκληρη ημέρα. Η σύγκριση γίνεται ανάμεσα σε μία **θερινή** ημέρα - 15<sup>η</sup> Ιουλίου 2008 (εικόνα 19 έως εικόνα 65 - μονές) και σε μία **χειμερινή** ημέρα - 27<sup>η</sup> Δεκεμβρίου 2008 : (εικόνα 20 έως εικόνα 66 - ζυγές). Η απεικόνιση γίνεται σε αντιπαραβολή δηλαδή για κάθε χρονική στιγμή (για κάθε ώρα του εικοσιτετραώρου) απεικονίζεται τόσο η θερινή όσο και η χειμερινή περίοδος. Παρατηρείται ότι τόσο κατά την θερινή όσο και κατά την χειμερινή ημέρα η διακύμανση των εκπομπών ισοπρενίου ξεκινάει κατά την πρώτες πρωινές ώρες. Συγκεκριμένα, κατά τη θερινή ημέρα πρώτες εκπομπές ισοπρενίου ανιχνεύονται στις 04:00 UTC στα ανατολικά και με το πέρας των ωρών ανιχνεύονται συγκεντρώσεις σε όλη την περιοχή μελέτης έως τις 18:00 UTC όπου και παρατηρούνται οι τελευταίες εκπομπές στα δυτικά. Όπως αναμενόταν, οι εκπομπές κατά τις υπόλοιπες ώρες είναι μηδενικές καθώς απουσιάζει η ηλιακή ακτινοβολία και η θερμοκρασία των φυλλωμάτων είναι χαμηλή. Παρατηρώντας την διακύμανση των εκπομπών στη χειμερινή ημέρα, οι πρώτες τιμές ανιχνεύονται λίγο αργότερα από ότι στη θερινή δηλαδή στις 06:00 αντί στις 04:00 και σχεδόν εξαφανίζονται στις 16:00 (18:00 σε θερινή ημέρα) πάλι προς τα δυτικά. Κατά τις υπόλοιπες ώρες παρατηρούνται μηδενικές τιμές σε όλη την περιοχή μελέτης. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι τιμές εκπομπών σε μία θερινή ημέρα είναι αρκετά υψηλότερες από ότι σε μία χειμερινή. Περαιτέρω σύγκριση του λόγου των τιμών ακολουθεί στην ενότητα 3.4. Στην εικόνα 45 όπου παρουσιάζεται η διακύμανση εκπομπών κατά την 12<sup>η</sup> ώρα UTC της θερινής ημέρας, ολόκληρη η περιοχή μελέτης δίνει τιμές εκπομπής ισοπρενίου και παρατηρούμε ότι οι περιοχές με την περισσότερη εκπομπή είναι οι εξής: Ιράκ - Συρία, Δυτικά παράλια Τουρκίας, Δυτική Ελλάδα - Πελοπόννησος, Δυτικά παράλια Ιταλίας, Βόρεια - Δυτική Ισπανία - Πορτογαλία, βόρειο Μαρόκο - Γιβραλτάρ και βόρεια Τυνησία. Στα βόρεια οι εκπομπές είναι πολύ χαμηλότερες και εστιάζονται κυρίως στην περιοχή της Ουκρανίας, Ρουμανίας, Κροατίας, Γερμανίας και Γαλλίας. Στην εικόνα 46 παρουσιάζεται η διακύμανση εκπομπών κατά την 12<sup>η</sup> ώρα UTC της χειμερινής ημέρας. Οι περιοχές με την περισσότερη εκπομπή είναι οι εξής: Ιράκ - Συρία, Δυτικά παράλια Τουρκίας, Δυτική Ελλάδα - Πελοπόννησος, Δυτικά παράλια Ιταλίας, Νότια Γαλλία, Ισπανία -



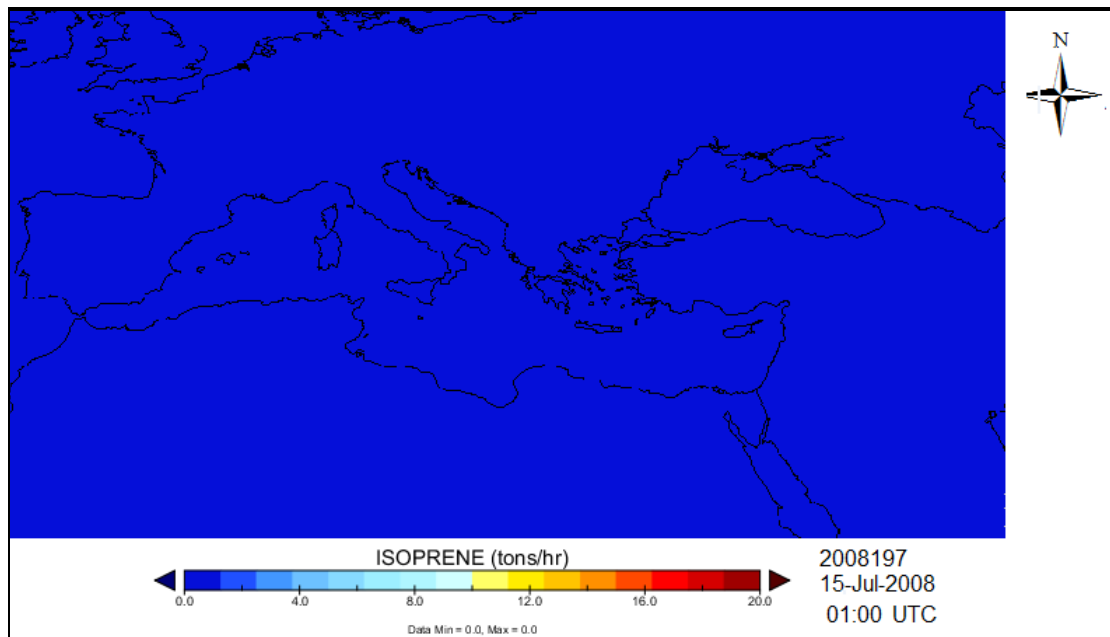
Πορτογαλία, βόρειο Μαρόκο – Γιβραλτάρ και βόρεια Τυνησία. Στα βόρεια οι εκπομπές είναι πολύ χαμηλές σχεδόν μηδενικές.



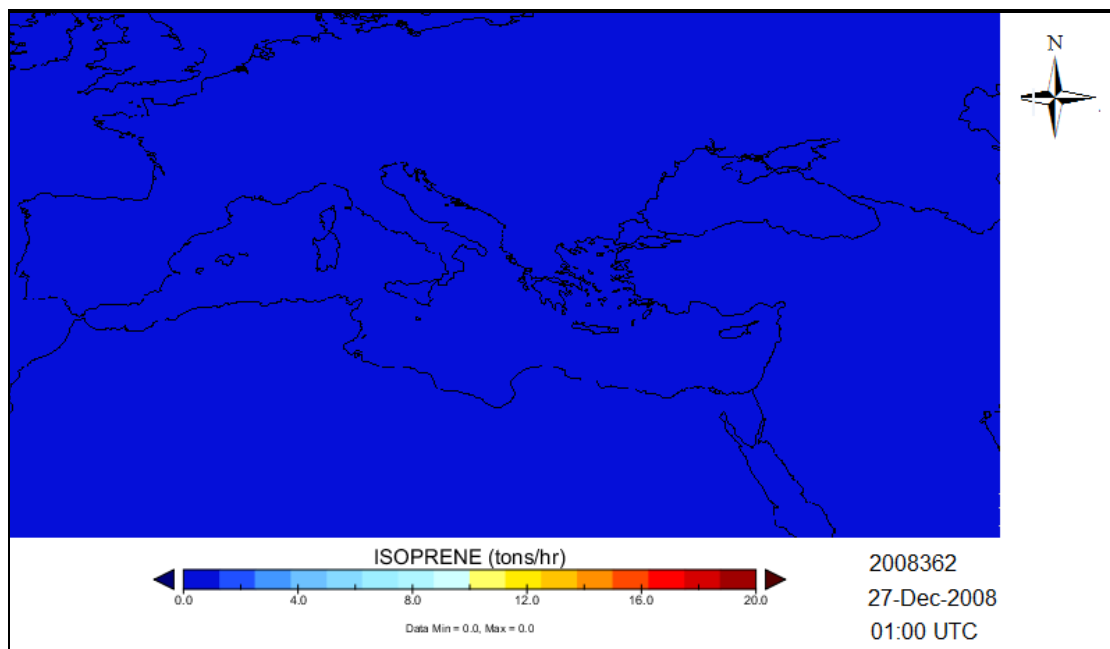
**Εικόνα 19:** Εκπομπές ισοπρενίου για τη 15<sup>η</sup> Ιουλίου 2008 τη χρονική στιγμή 00:00



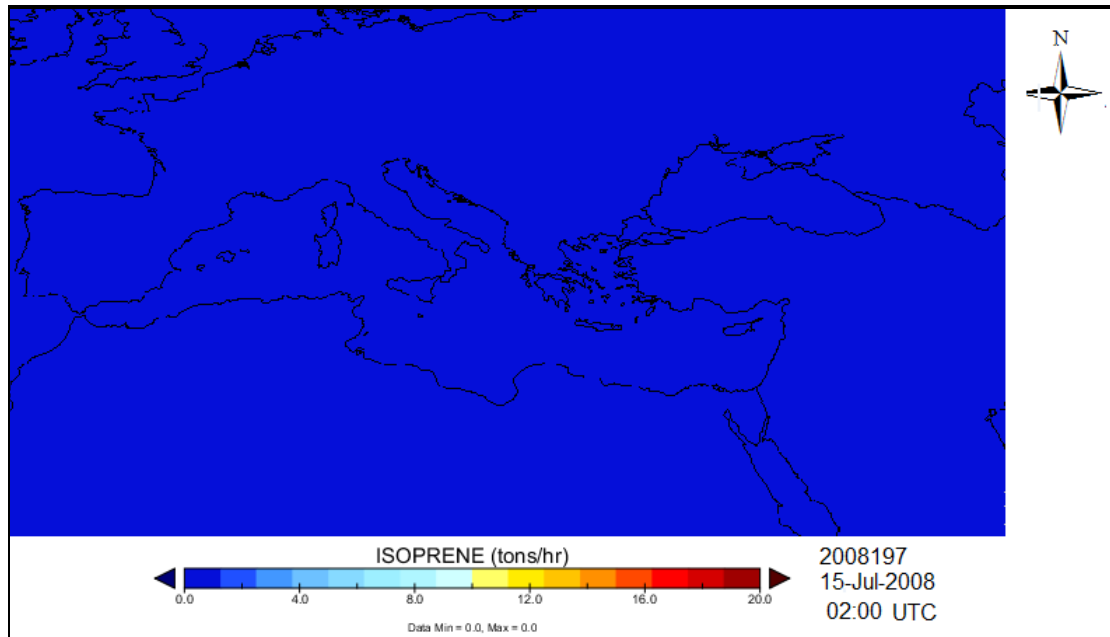
**Εικόνα 20:** Εκπομπές ισοπρενίου για τη 27<sup>η</sup> Δεκεμβρίου 2008 τη χρονική στιγμή 00:00



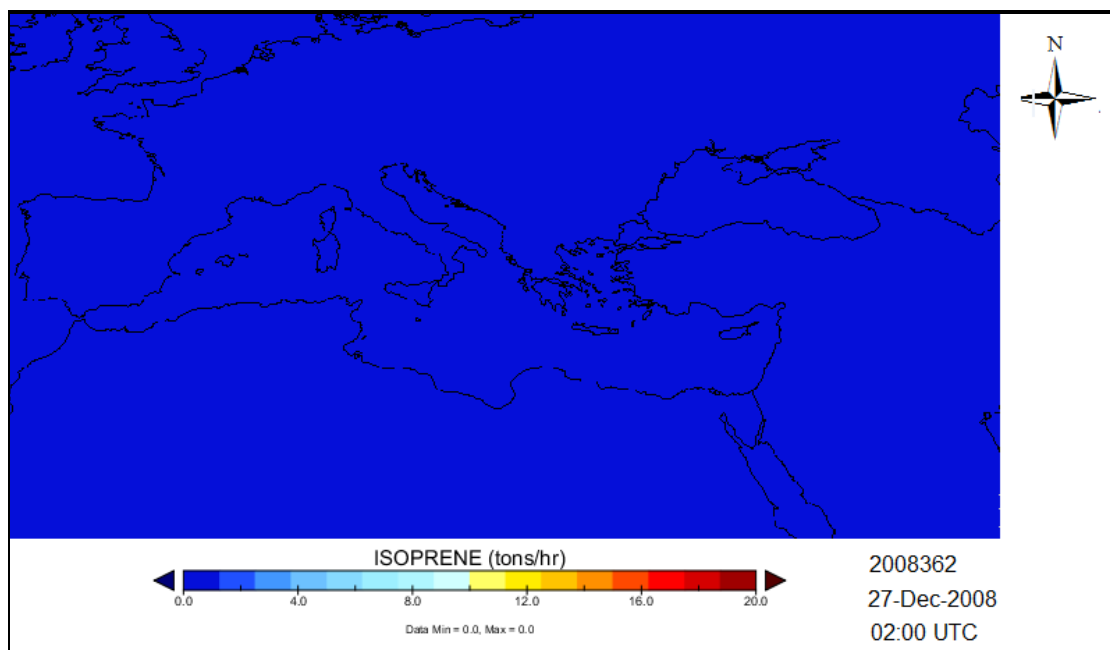
*Εικόνα 21:* Εκπομπές ισοπρενίου για τη 15<sup>η</sup> Ιουλίου 2008 τη χρονική στιγμή 01:00



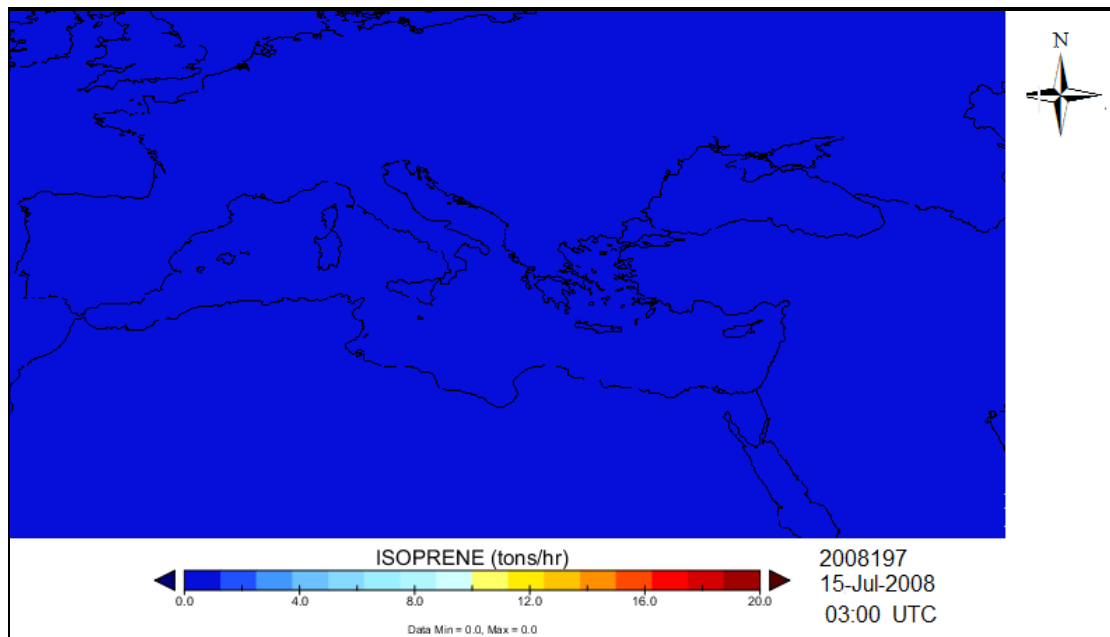
*Εικόνα 22:* Εκπομπές ισοπρενίου για τη 27<sup>η</sup> Δεκεμβρίου 2008 τη χρονική στιγμή 01:00



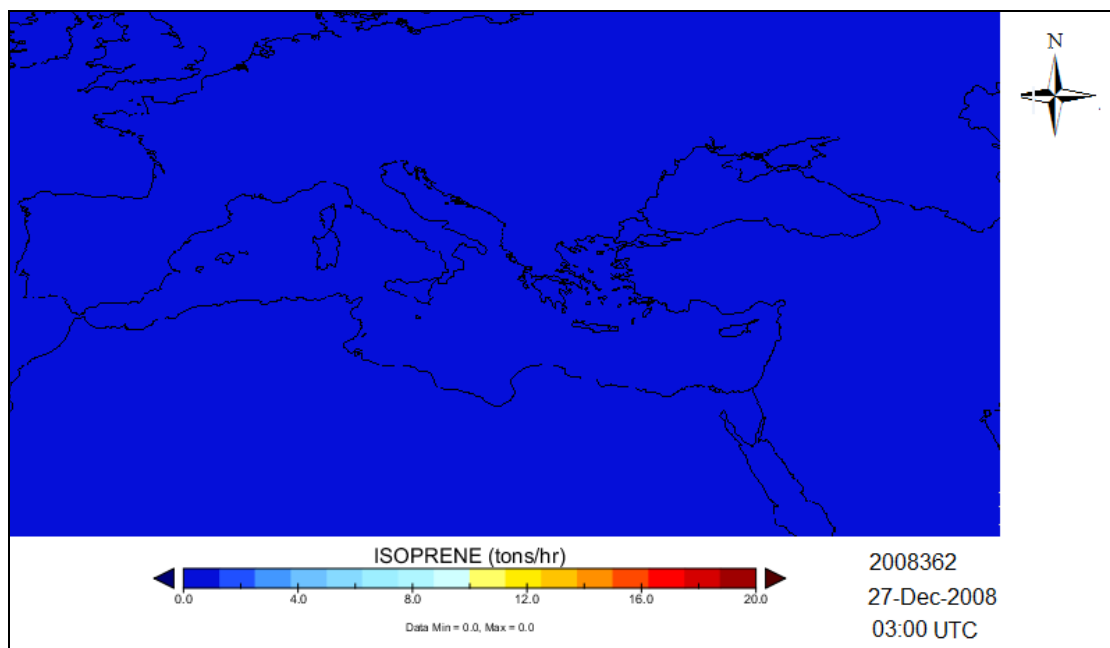
**Εικόνα 23:** Εκπομπές ισοπρενίου για τη 15<sup>η</sup> Ιουλίου 2008 τη χρονική στιγμή 02:00



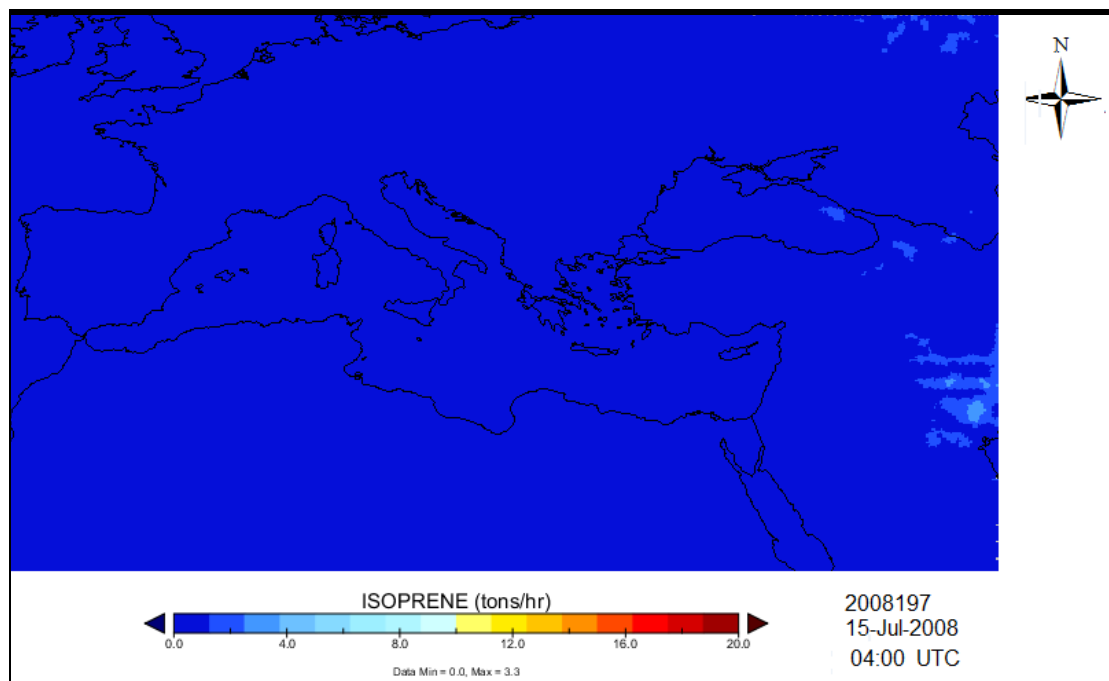
**Εικόνα 24:** Εκπομπές ισοπρενίου για τη 27<sup>η</sup> Δεκεμβρίου 2008 τη χρονική στιγμή 02:00



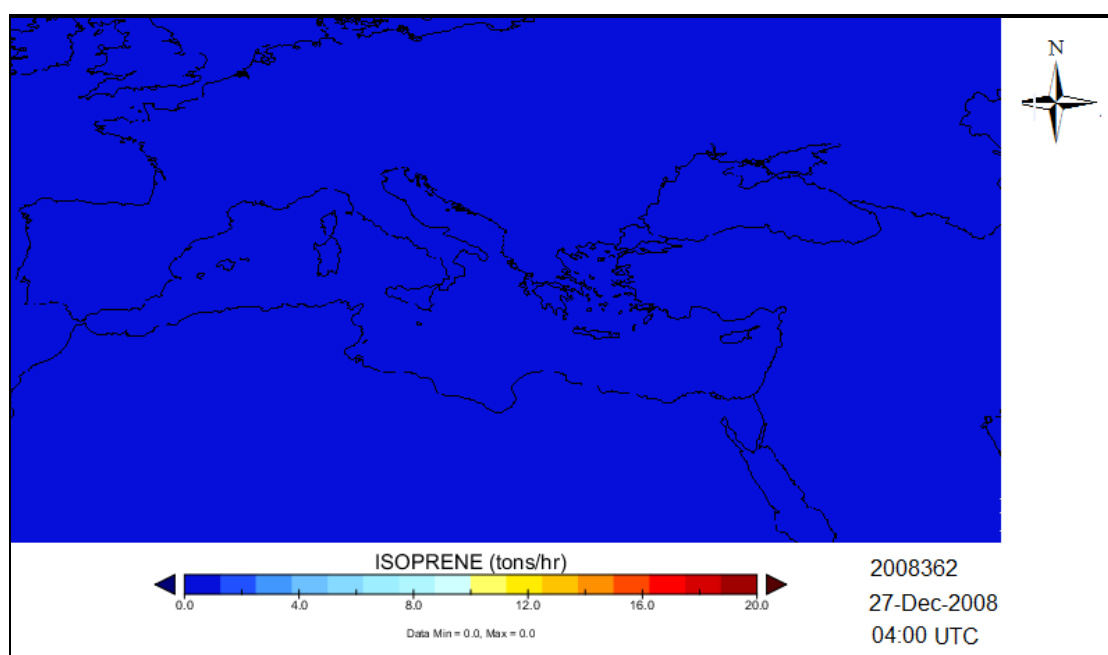
*Εικόνα 25:* Εκπομπές ισοπρενίου για τη 15<sup>η</sup> Ιουλίου 2008 τη χρονική στιγμή 03:00



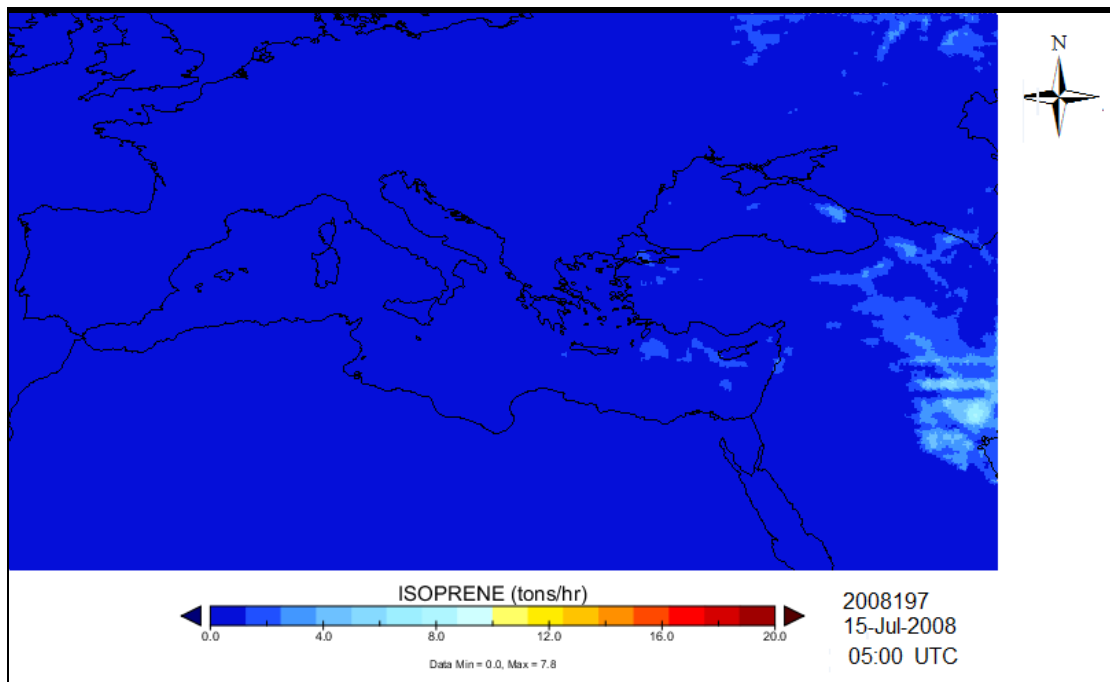
*Εικόνα 26:* Εκπομπές ισοπρενίου για τη 27<sup>η</sup> Δεκεμβρίου 2008 τη χρονική στιγμή 03:00



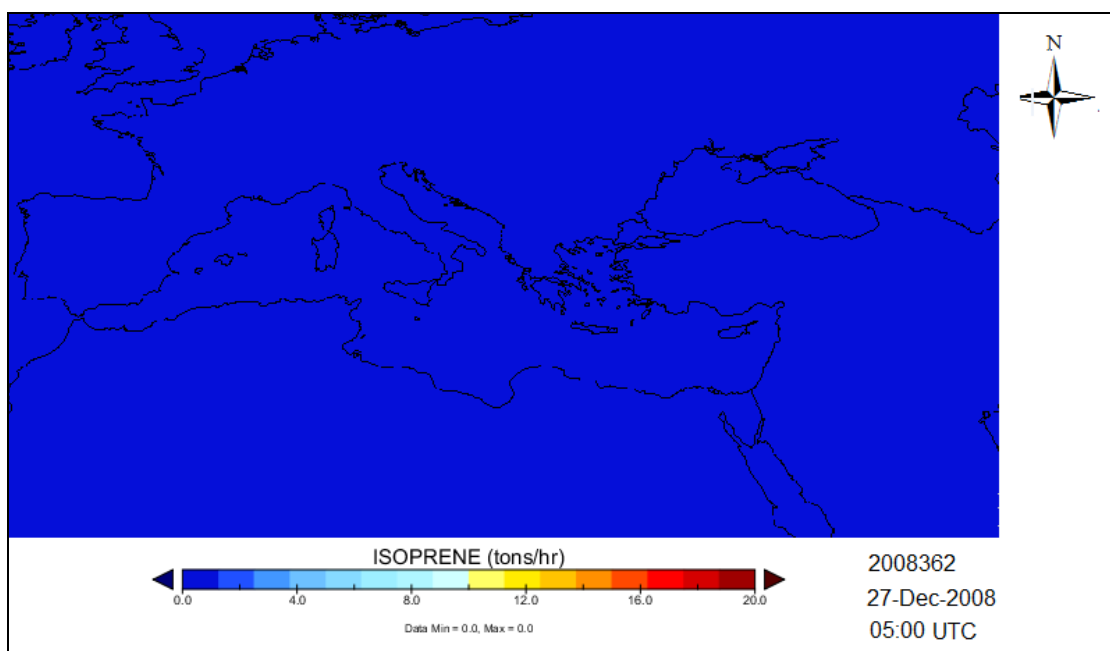
*Εικόνα 27:* Εκπομπές ισοπρενίου για τη 15<sup>η</sup> Ιουλίου 2008 τη χρονική στιγμή 04:00



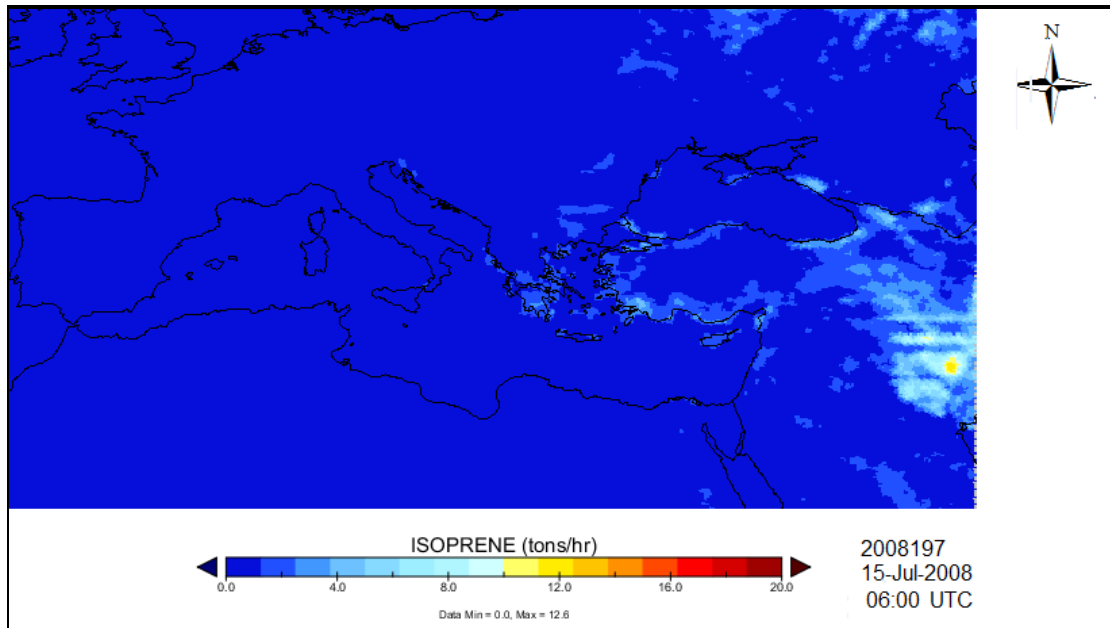
*Εικόνα 28:* Εκπομπές ισοπρενίου για τη 27<sup>η</sup> Δεκεμβρίου 2008 τη χρονική στιγμή 04:00



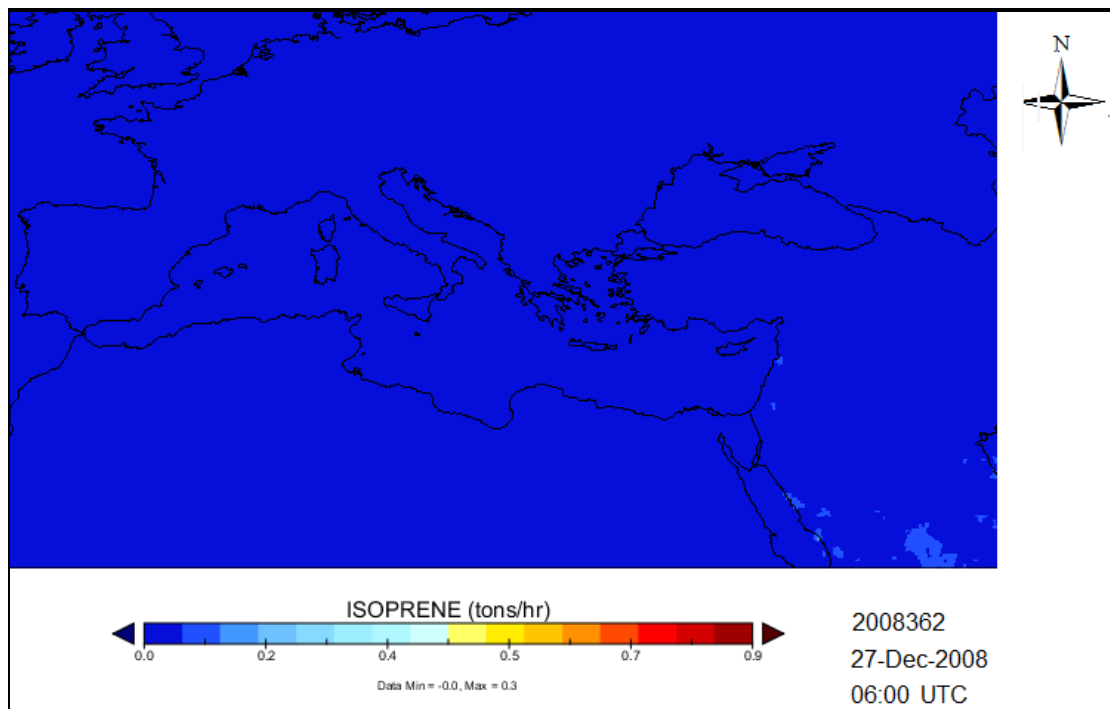
*Εικόνα 29:* Εκπομπές ισοπρενίου για τη 15<sup>η</sup> Ιουλίου 2008 τη χρονική στιγμή 05:00



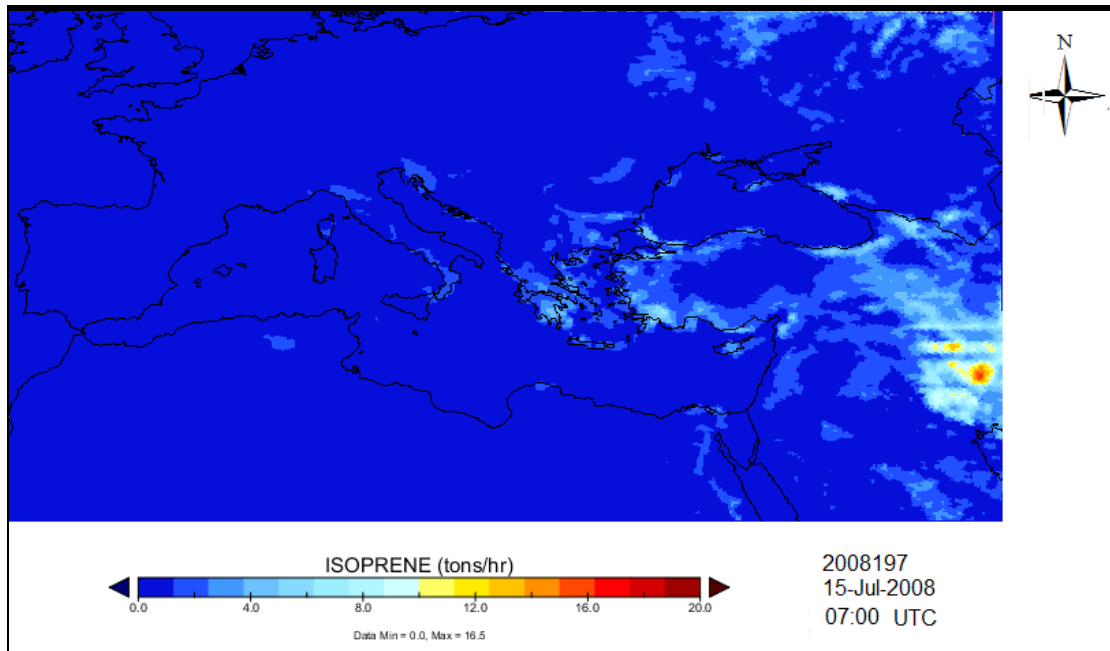
*Εικόνα 30:* Εκπομπές ισοπρενίου για τη 27<sup>η</sup> Δεκεμβρίου 2008 τη χρονική στιγμή 05:00



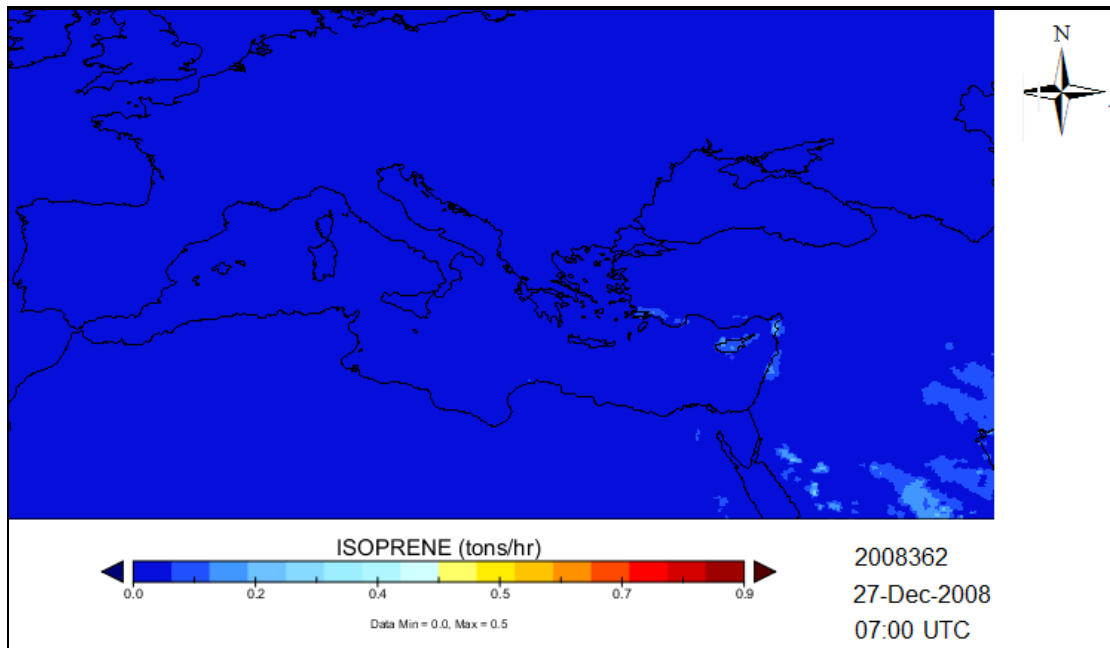
**Εικόνα 31:** Εκπομπές ισοπρενίου για τη 15<sup>η</sup> Ιουλίου 2008 τη χρονική στιγμή 06:00



**Εικόνα 32:** Εκπομπές ισοπρενίου για τη 27<sup>η</sup> Δεκεμβρίου 2008 τη χρονική στιγμή 06:00

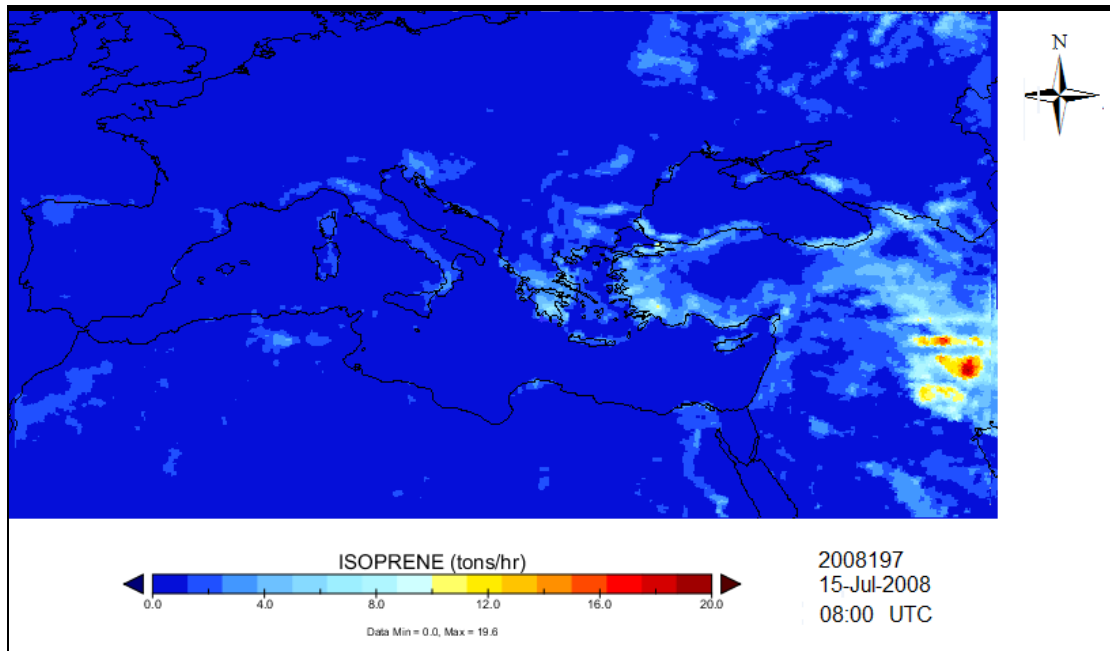


*Εικόνα 33:* Εκπομπές ισοπρενίου για τη 15<sup>η</sup> Ιουλίου 2008 τη χρονική στιγμή 07:00

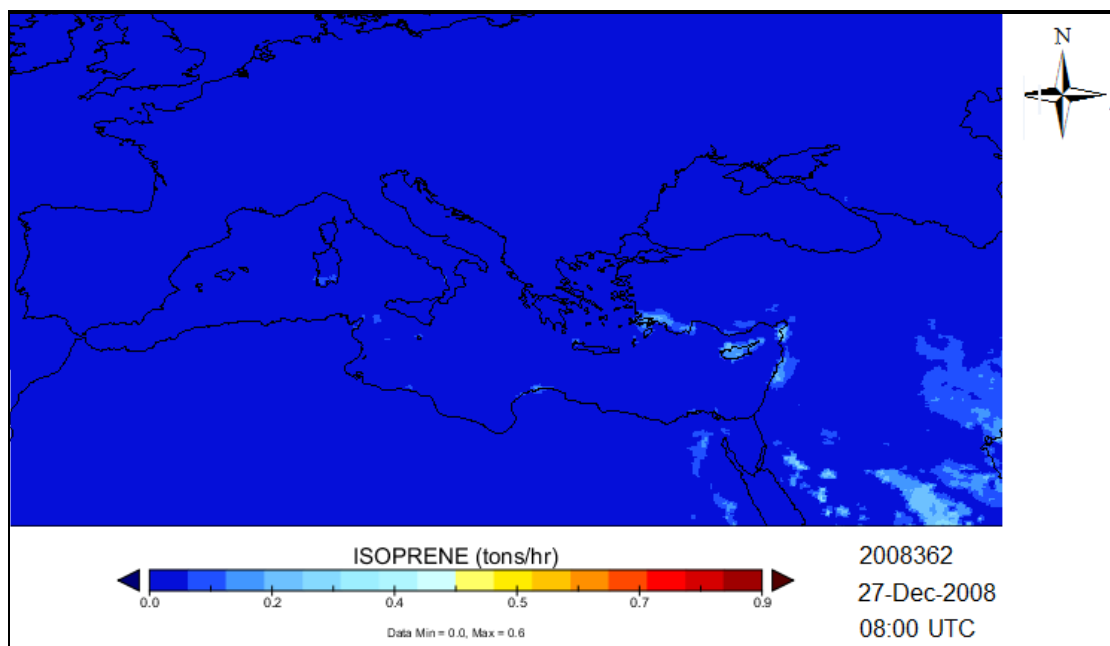


*Εικόνα 34:* Εκπομπές ισοπρενίου για τη 27<sup>η</sup> Δεκεμβρίου 2008 τη χρονική στιγμή 07:00

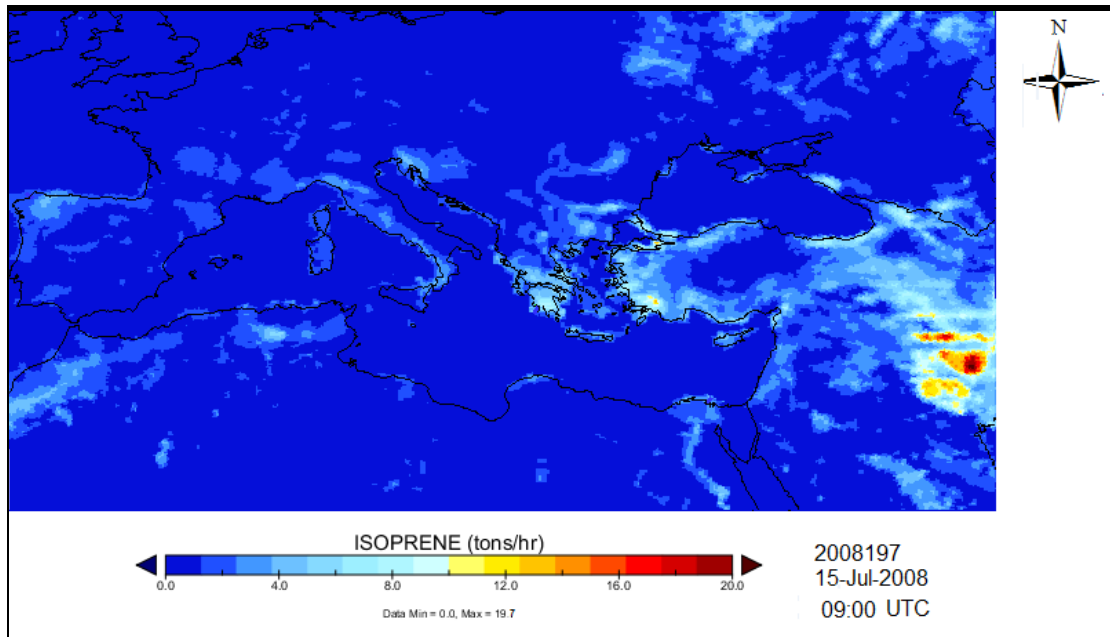




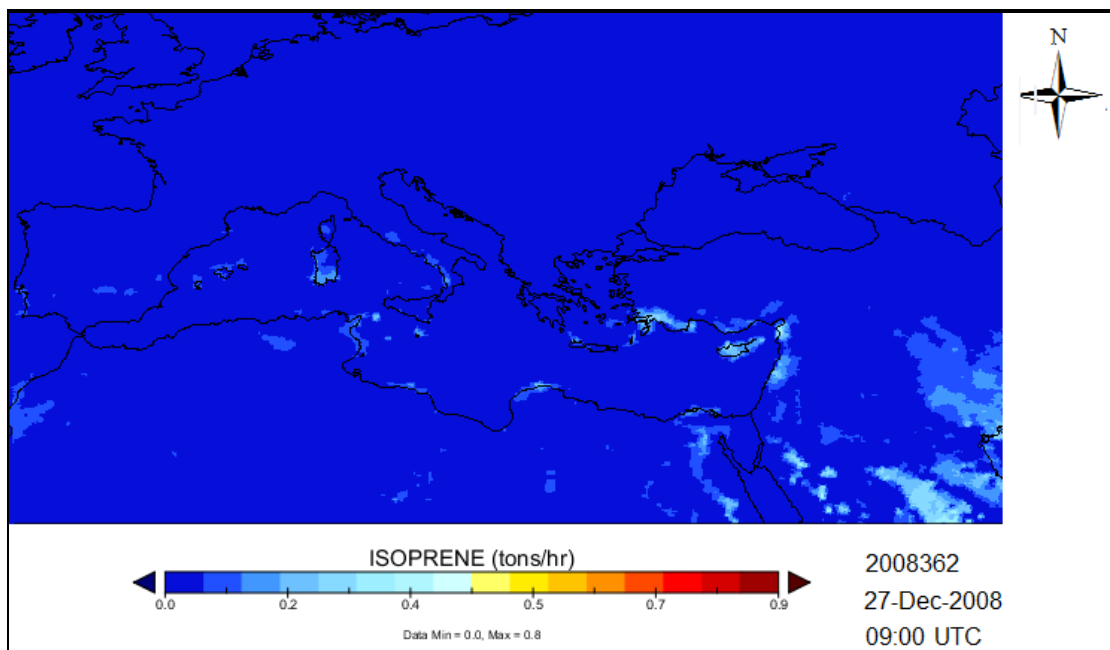
**Εικόνα 35:** Εκπομπές ισοπρενίου για τη 15<sup>η</sup> Ιουλίου 2008 τη χρονική στιγμή 08:00



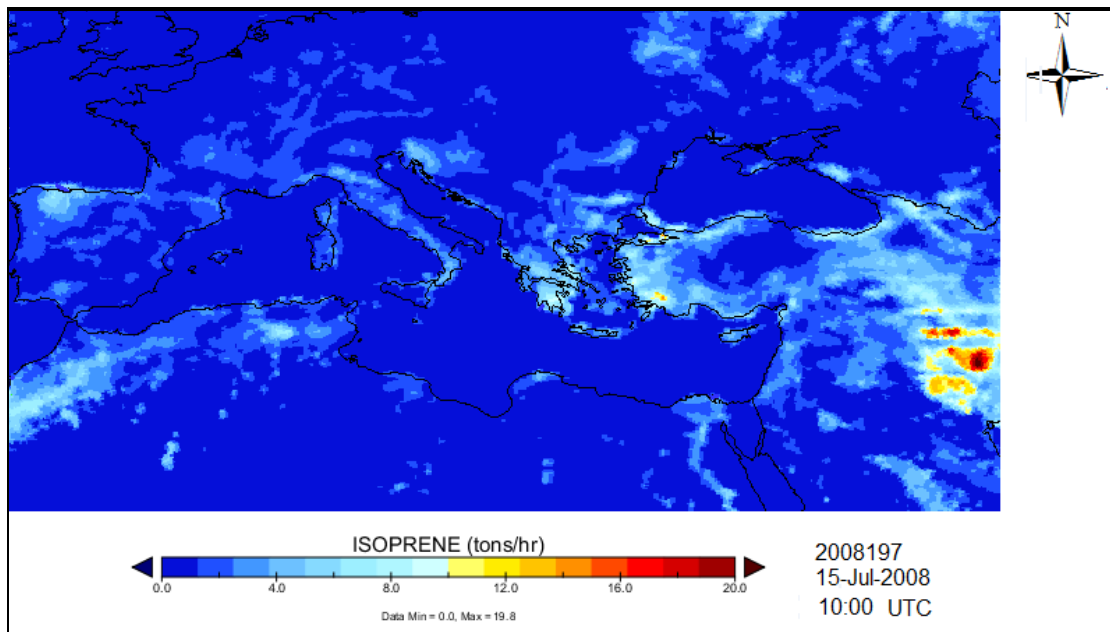
**Εικόνα 36:** Εκπομπές ισοπρενίου για τη 27<sup>η</sup> Δεκεμβρίου 2008 τη χρονική στιγμή 08:00



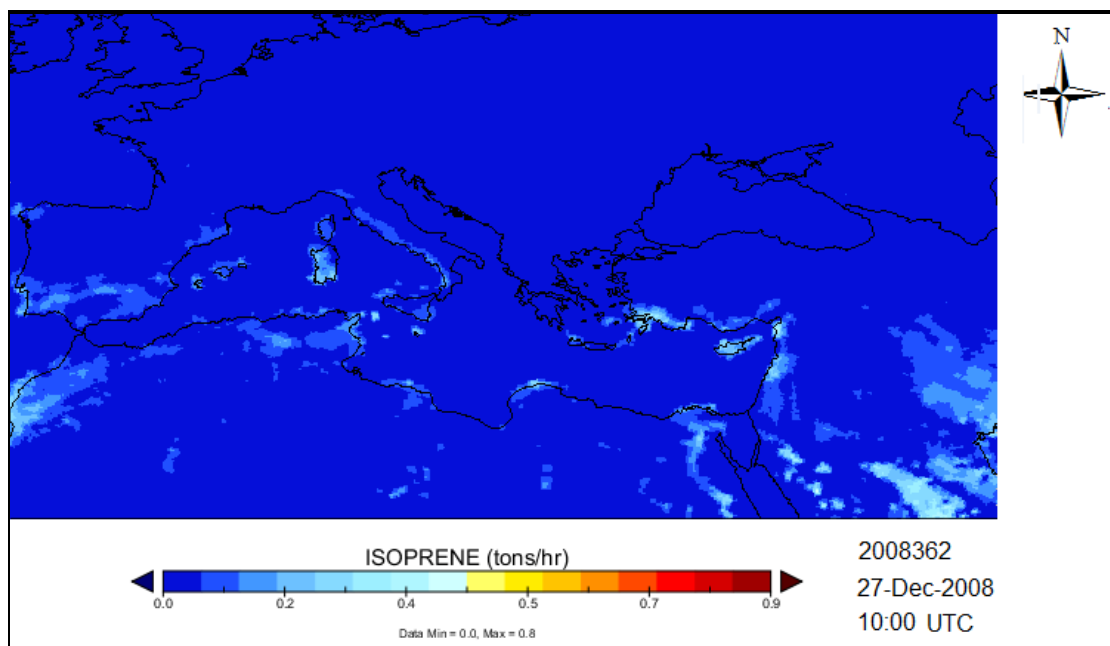
*Εικόνα 37:* Εκπομπές ισοπρενίου για τη 15<sup>η</sup> Ιουλίου 2008 τη χρονική στιγμή 09:00



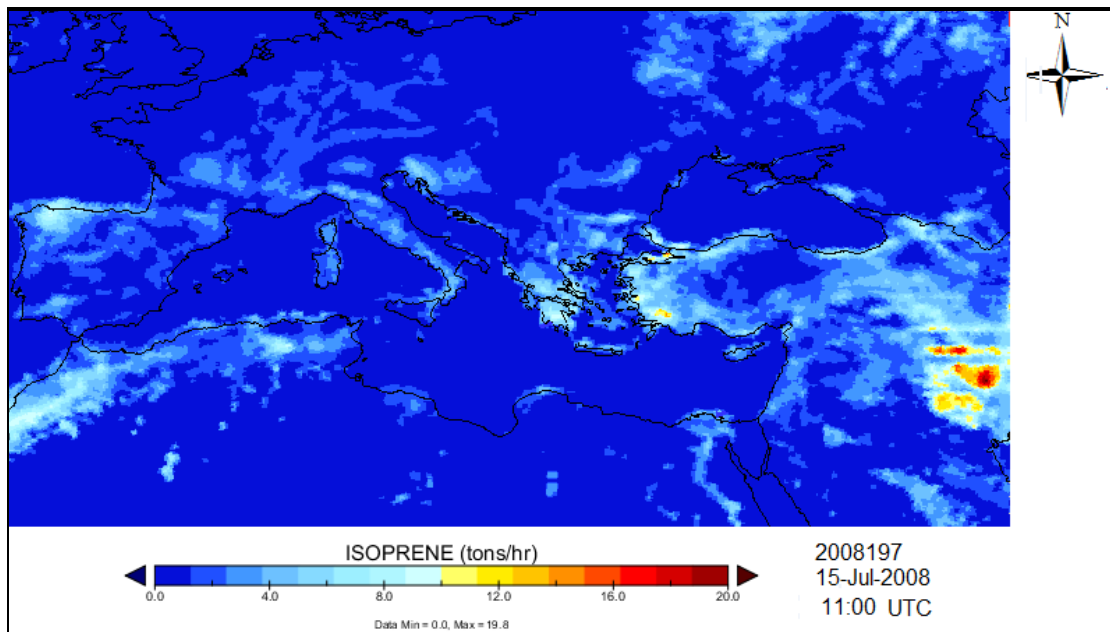
*Εικόνα 38:* Εκπομπές ισοπρενίου για τη 27<sup>η</sup> Δεκεμβρίου 2008 τη χρονική στιγμή 09:00



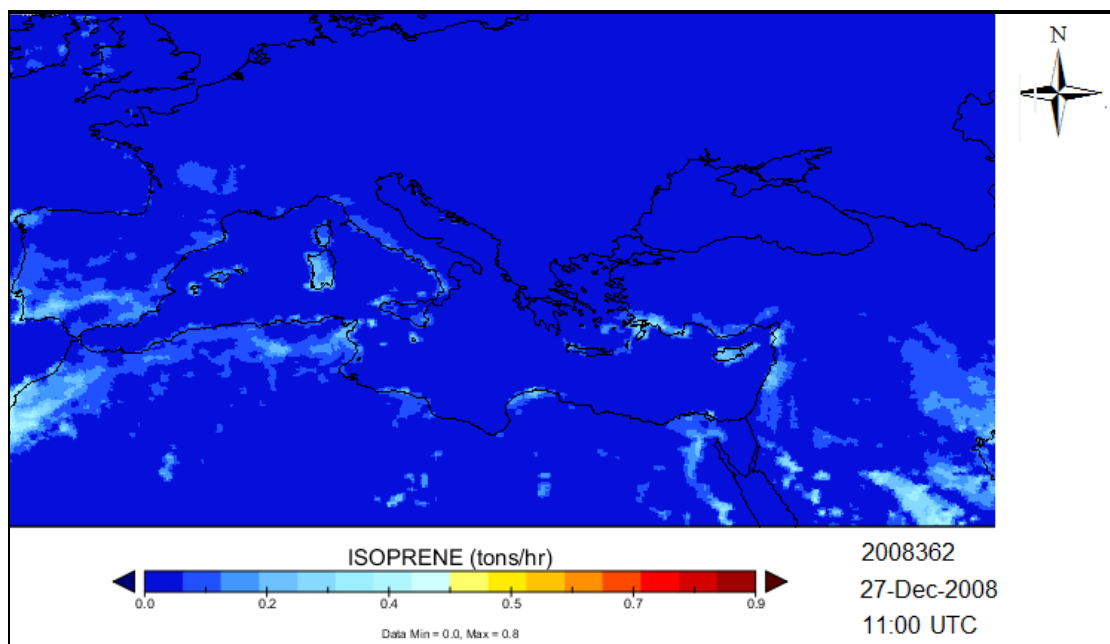
**Εικόνα 39:** Εκπομπές ισοπρενίου για τη 15<sup>η</sup> Ιουλίου 2008 τη χρονική στιγμή 10:00



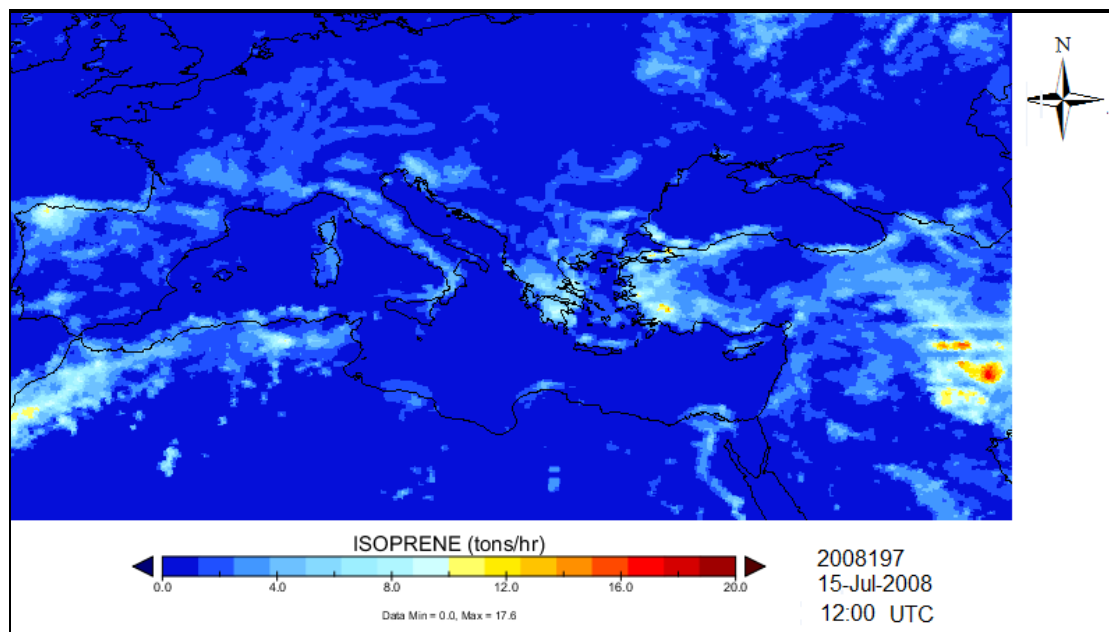
**Εικόνα 40:** Εκπομπές ισοπρενίου για τη 27<sup>η</sup> Δεκεμβρίου 2008 τη χρονική στιγμή 10:00



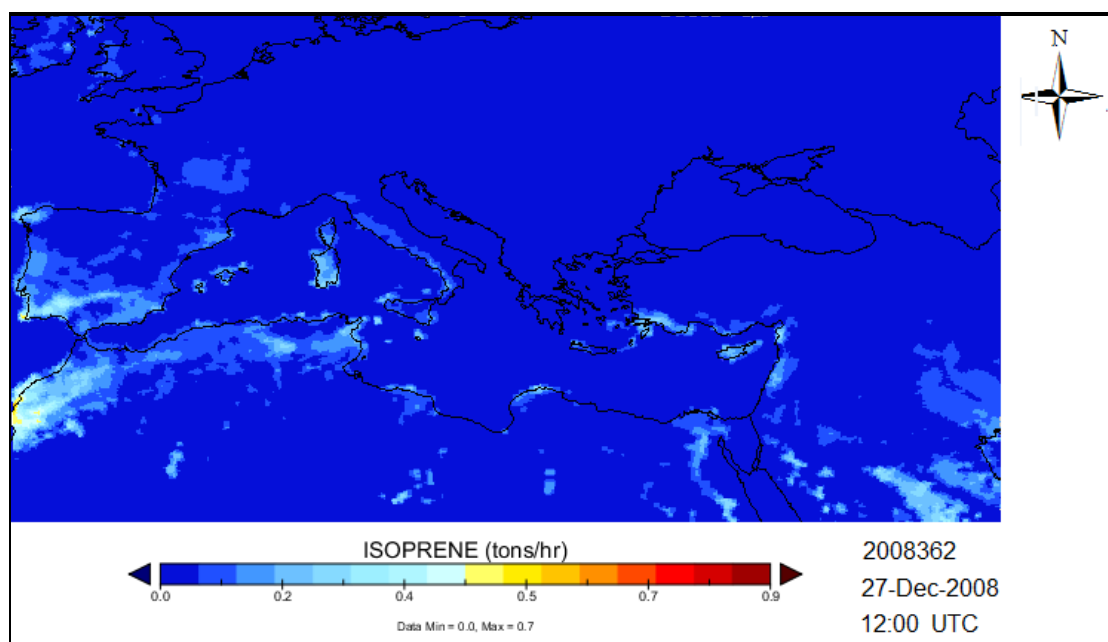
**Εικόνα 41:** Εκπομπές ισοπρενίου για τη 15<sup>η</sup> Ιουλίου 2008 τη χρονική στιγμή 11:00



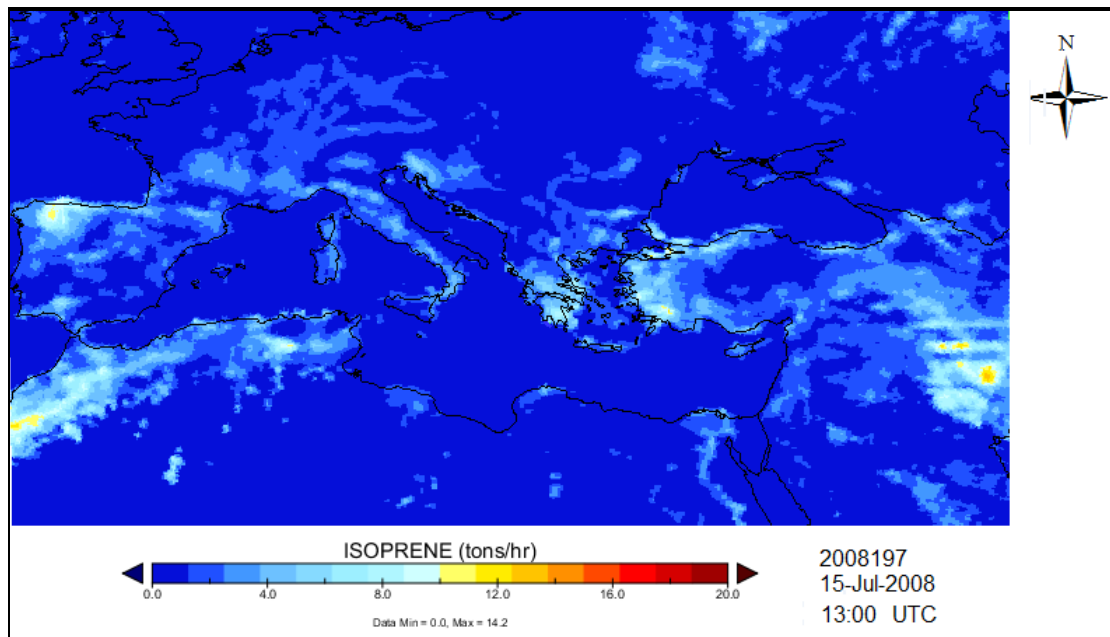
**Εικόνα 42:** Εκπομπές ισοπρενίου για τη 27<sup>η</sup> Δεκεμβρίου 2008 τη χρονική στιγμή 11:00



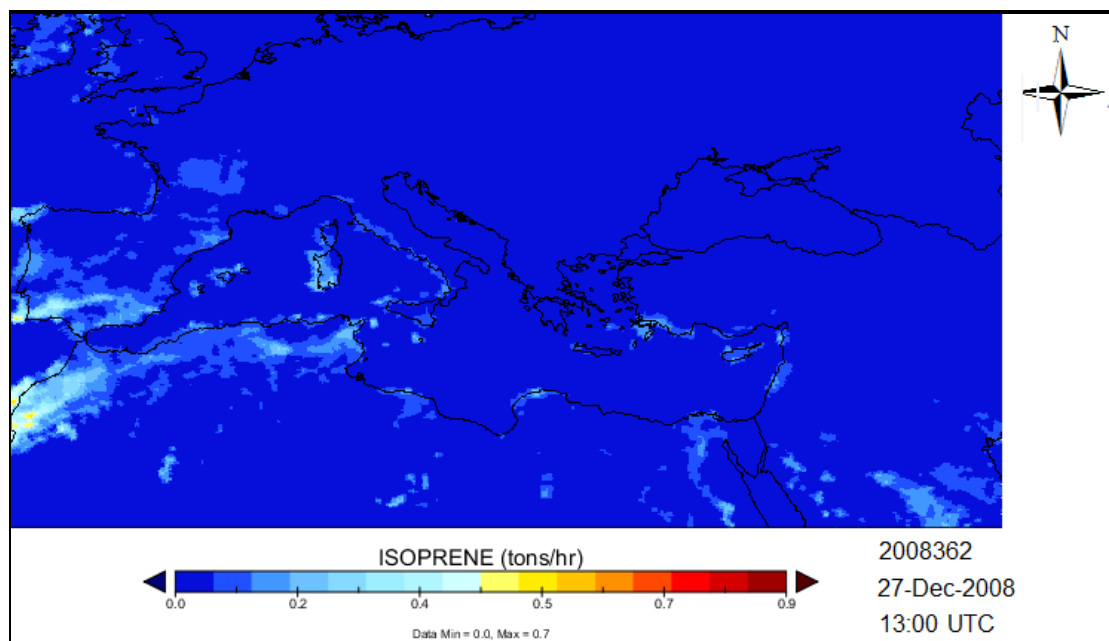
*Εικόνα 43:* Εκπομπές ισοπρενίου για τη 15<sup>η</sup> Ιουλίου 2008 τη χρονική στιγμή 12:00



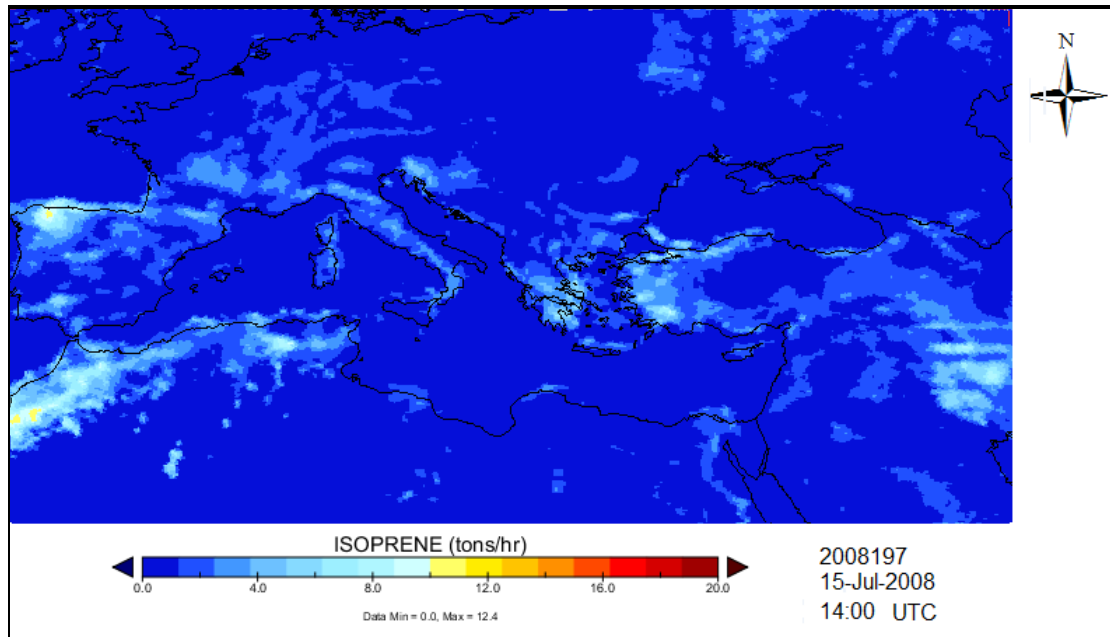
*Εικόνα 44:* Εκπομπές ισοπρενίου για τη 27<sup>η</sup> Δεκεμβρίου 2008 τη χρονική στιγμή 12:00



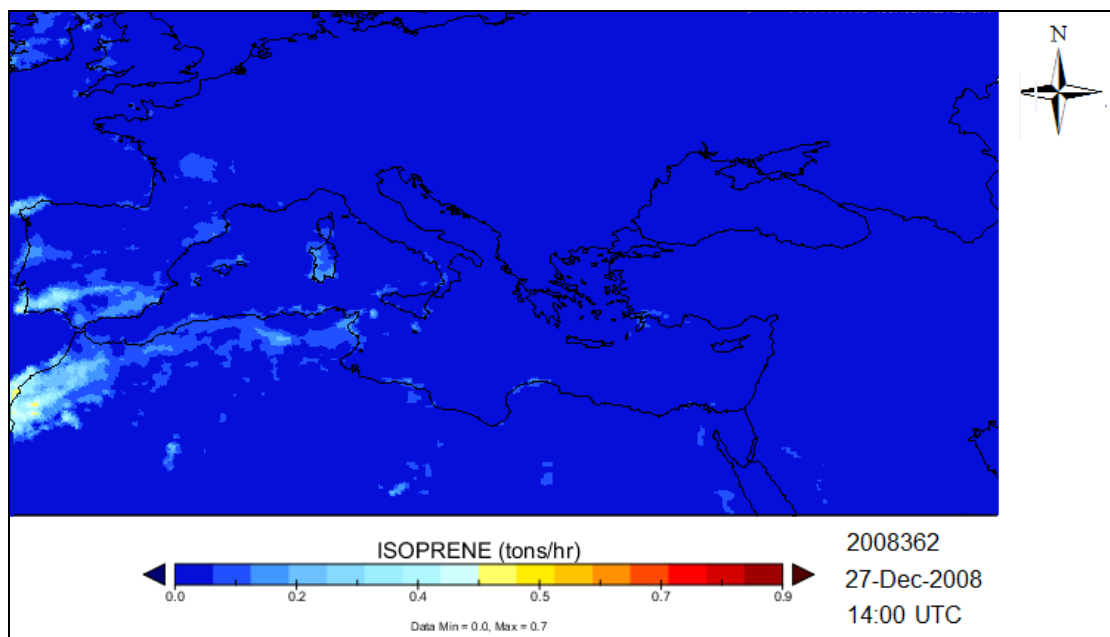
*Εικόνα 45:* Εκπομπές ισοπρενίου για τη 15<sup>η</sup> Ιουλίου 2008 τη χρονική στιγμή 13:00



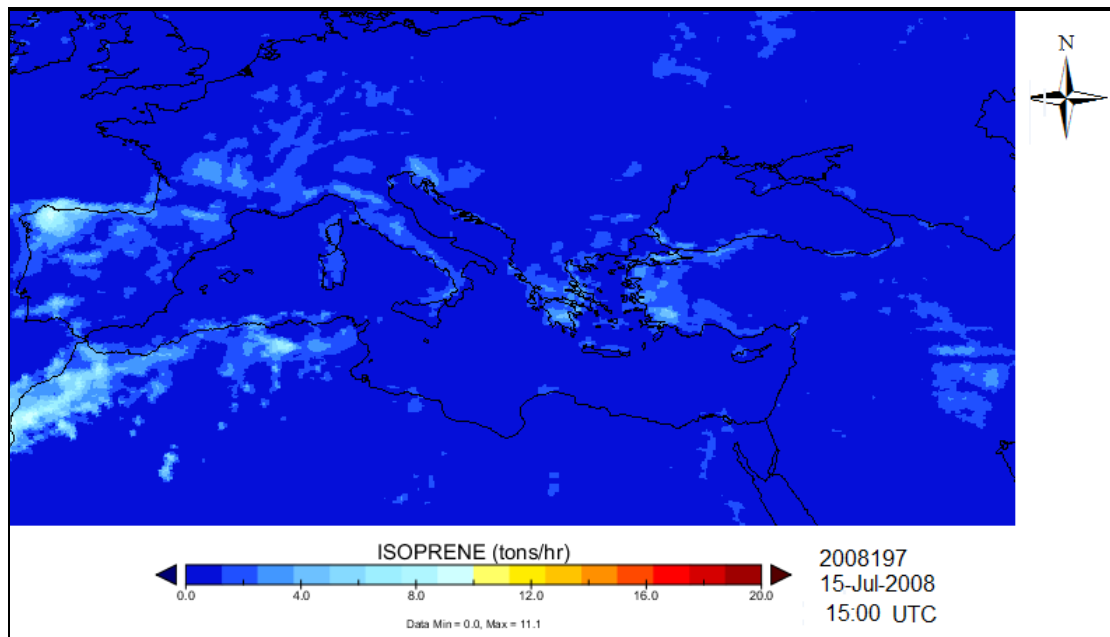
*Εικόνα 46:* Εκπομπές ισοπρενίου για τη 27<sup>η</sup> Δεκεμβρίου 2008 τη χρονική στιγμή 13:00



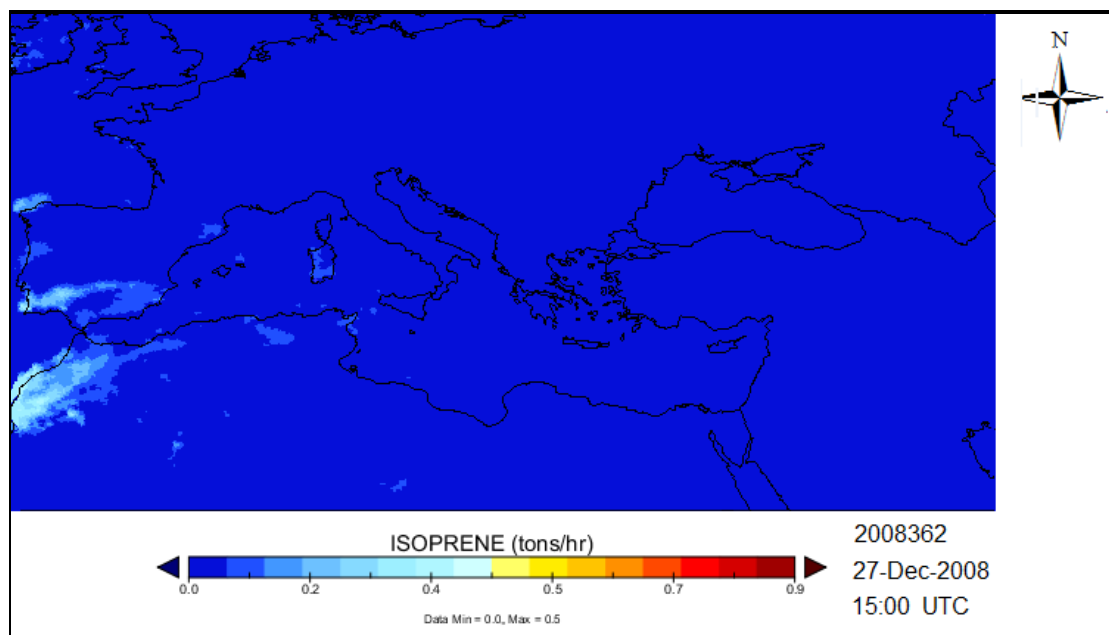
*Εικόνα 47:* Εκπομπές ισοπρενίου για τη 15<sup>η</sup> Ιουλίου 2008 τη χρονική στιγμή 14:00



*Εικόνα 48:* Εκπομπές ισοπρενίου για τη 27<sup>η</sup> Δεκεμβρίου 2008 τη χρονική στιγμή 14:00

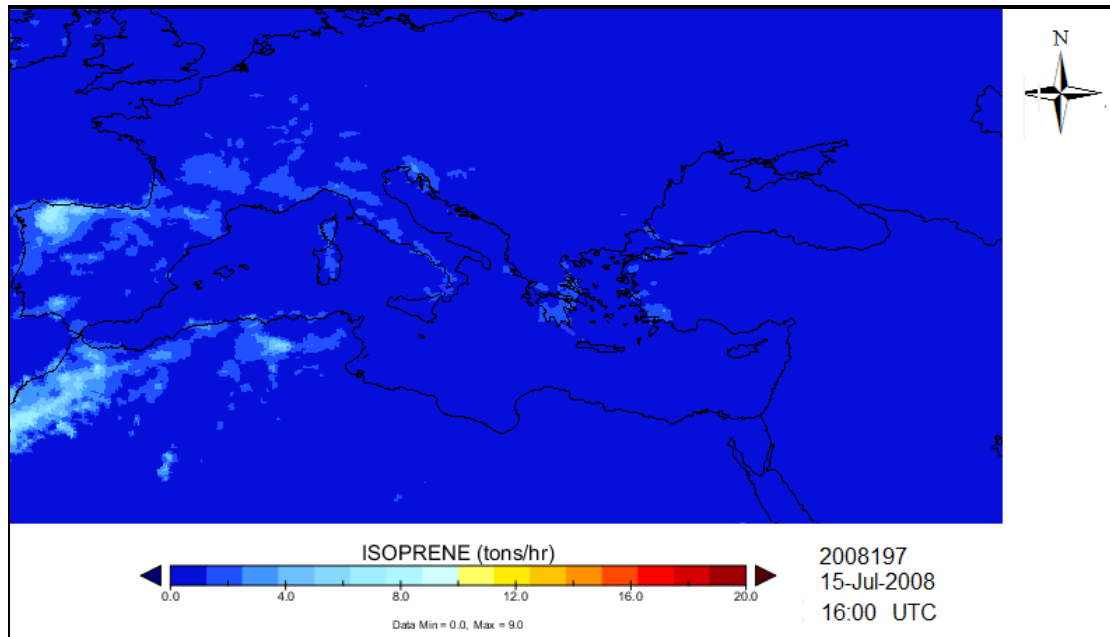


*Εικόνα 49:* Εκπομπές ισοπρενίου για τη 15<sup>η</sup> Ιουλίου 2008 τη χρονική στιγμή 15:00

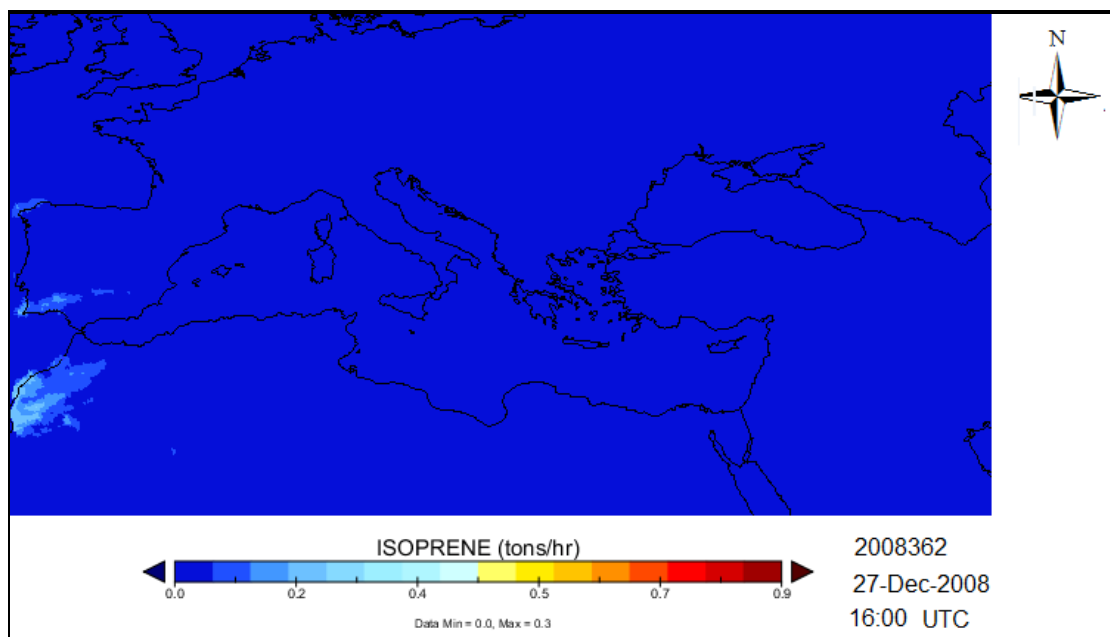


*Εικόνα 50:* Εκπομπές ισοπρενίου για τη 27<sup>η</sup> Δεκεμβρίου 2008 τη χρονική στιγμή 15:00

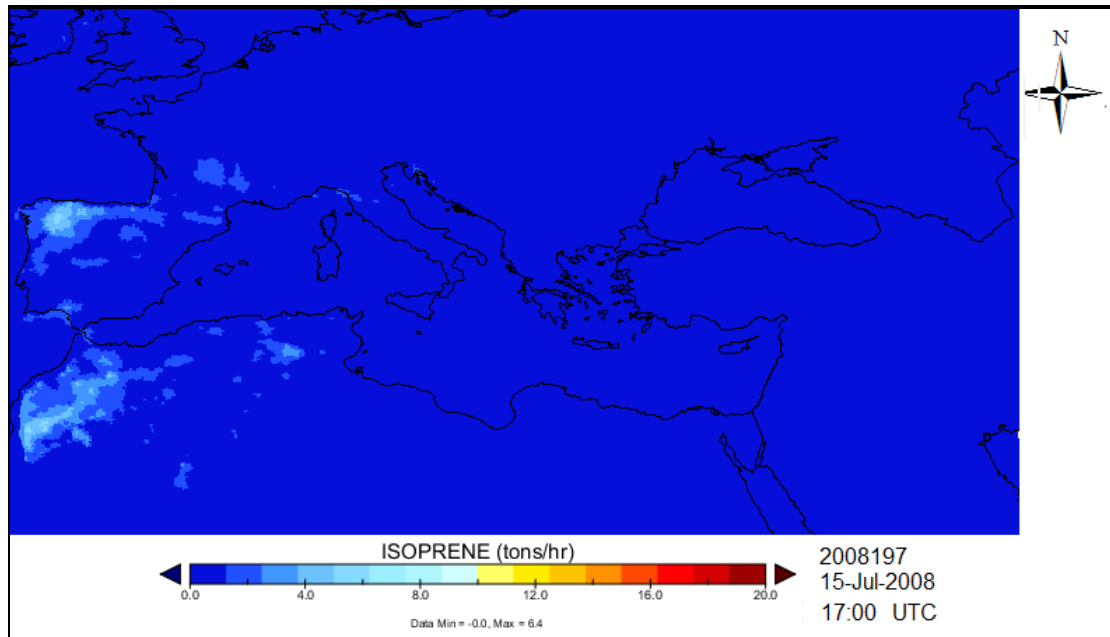




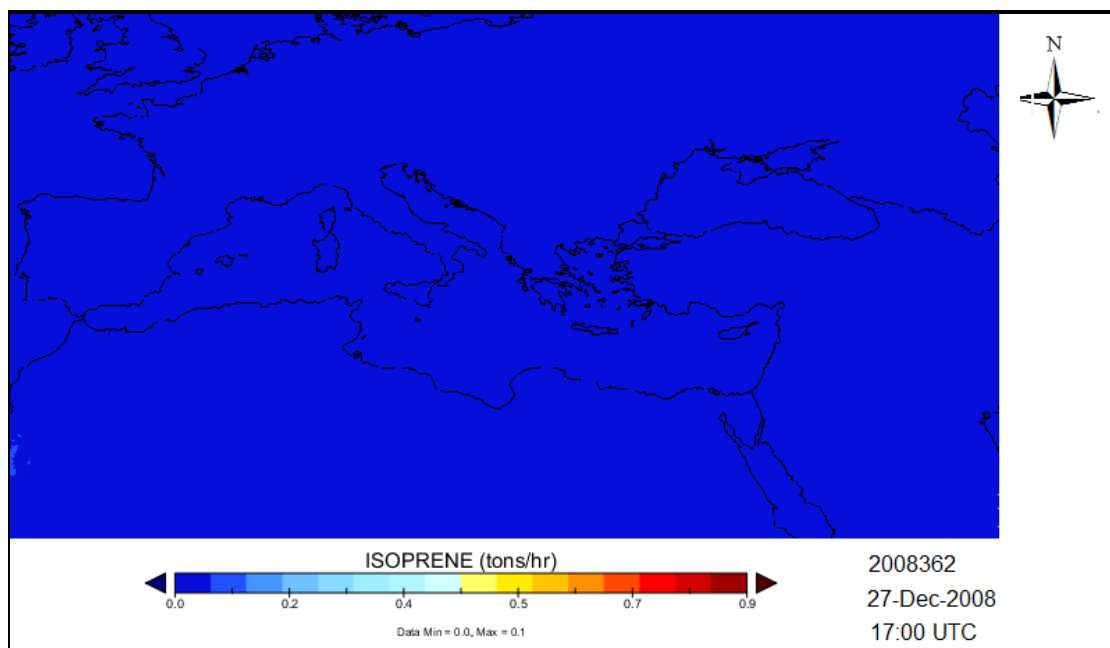
**Εικόνα 51:** Εκπομπές ισοπρενίου για τη 15<sup>η</sup> Ιουλίου 2008 τη χρονική στιγμή 16:00



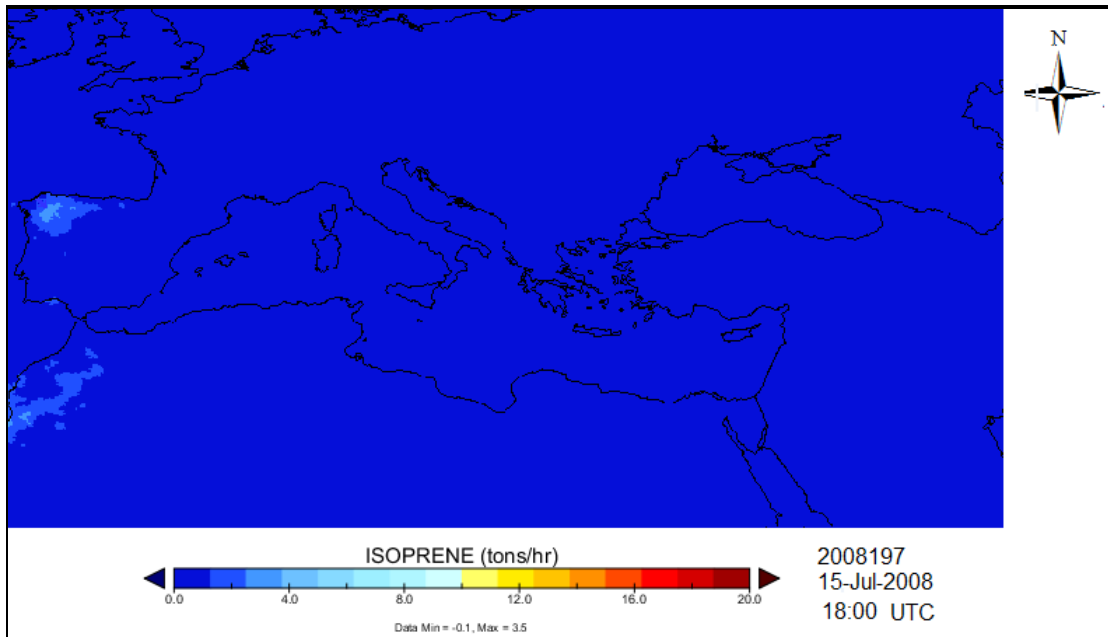
**Εικόνα 52:** Εκπομπές ισοπρενίου για τη 27<sup>η</sup> Δεκεμβρίου 2008 τη χρονική στιγμή 16:00



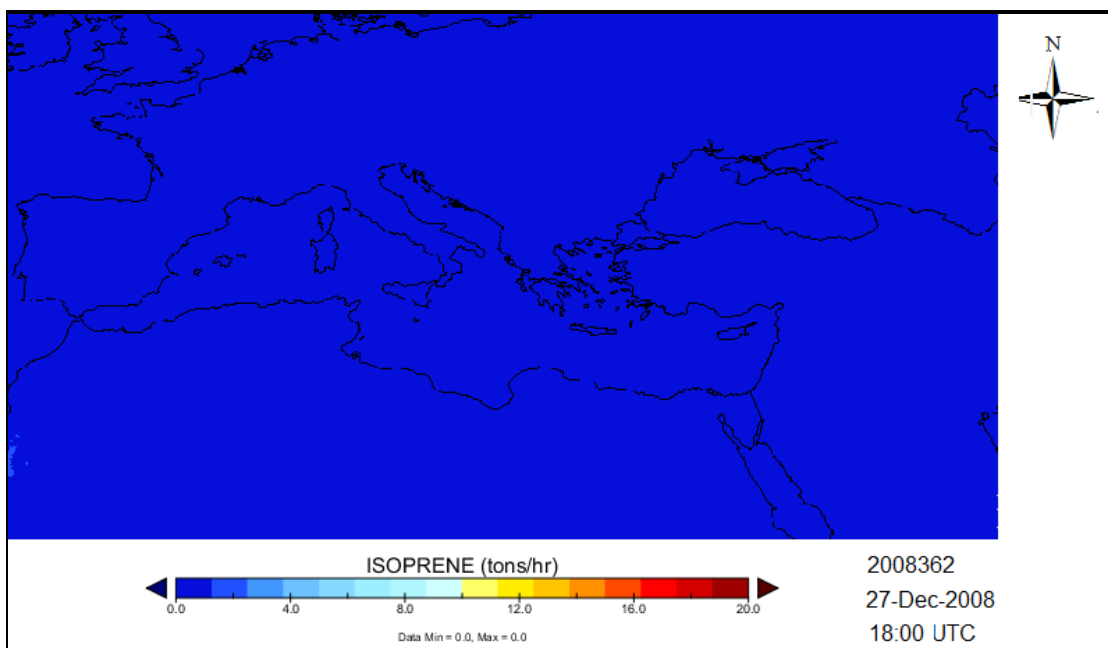
*Εικόνα 53:* Εκπομπές ισοπρενίου για τη 15<sup>η</sup> Ιουλίου 2008 τη χρονική στιγμή 17:00



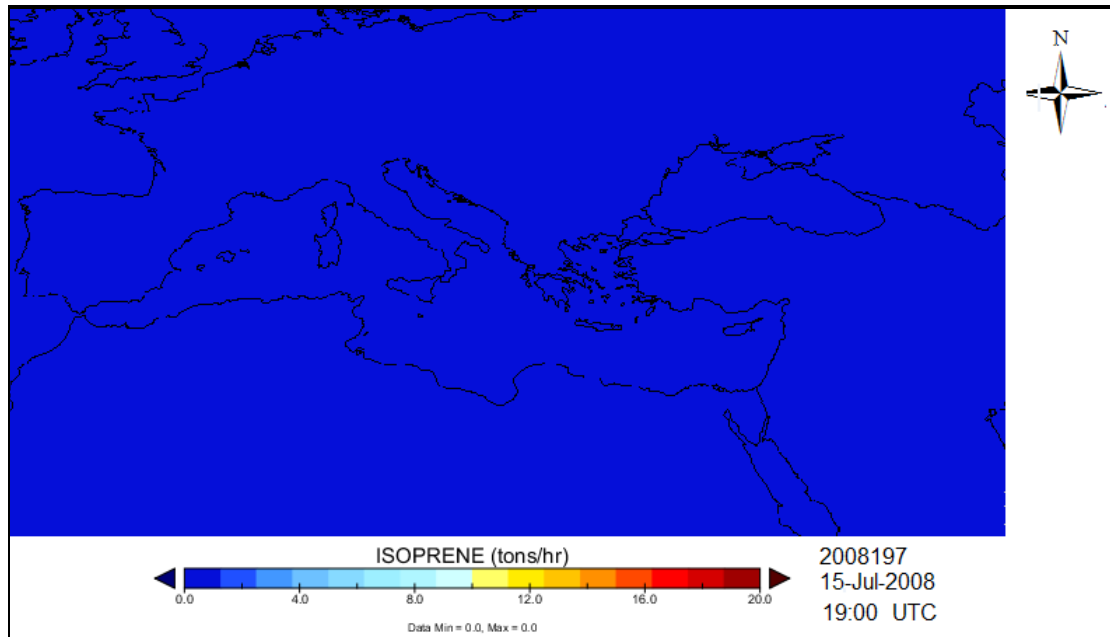
*Εικόνα 54:* Εκπομπές ισοπρενίου για τη 27<sup>η</sup> Δεκεμβρίου 2008 τη χρονική στιγμή 17:00



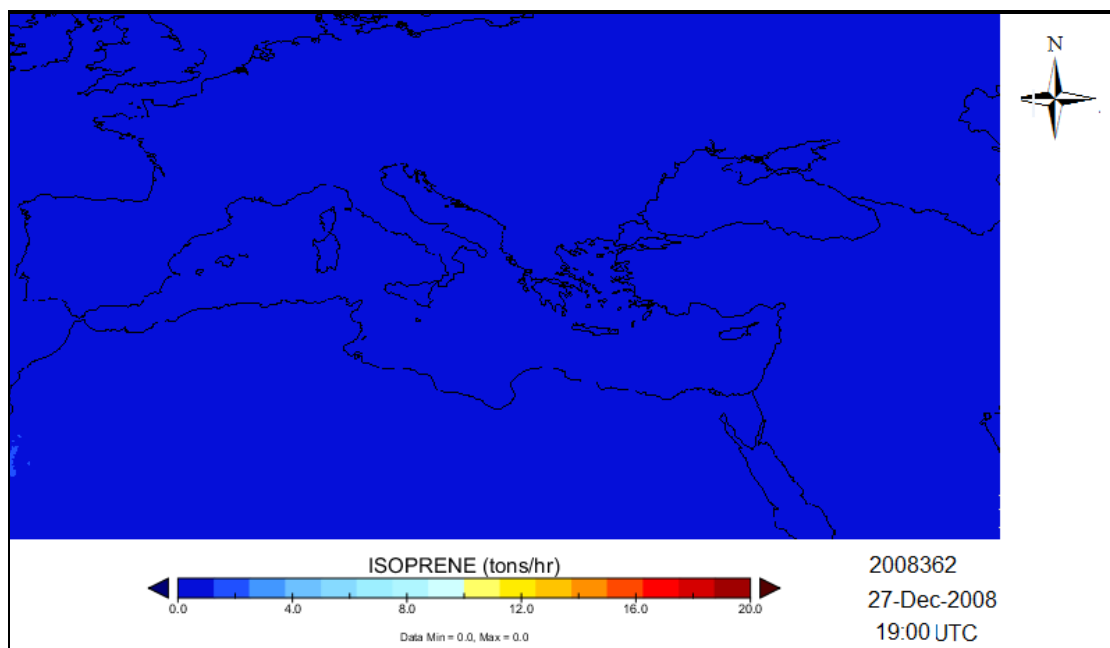
*Εικόνα 55:* Εκπομπές ισοπρενίου για τη 15<sup>η</sup> Ιουλίου 2008 τη χρονική στιγμή 18:00



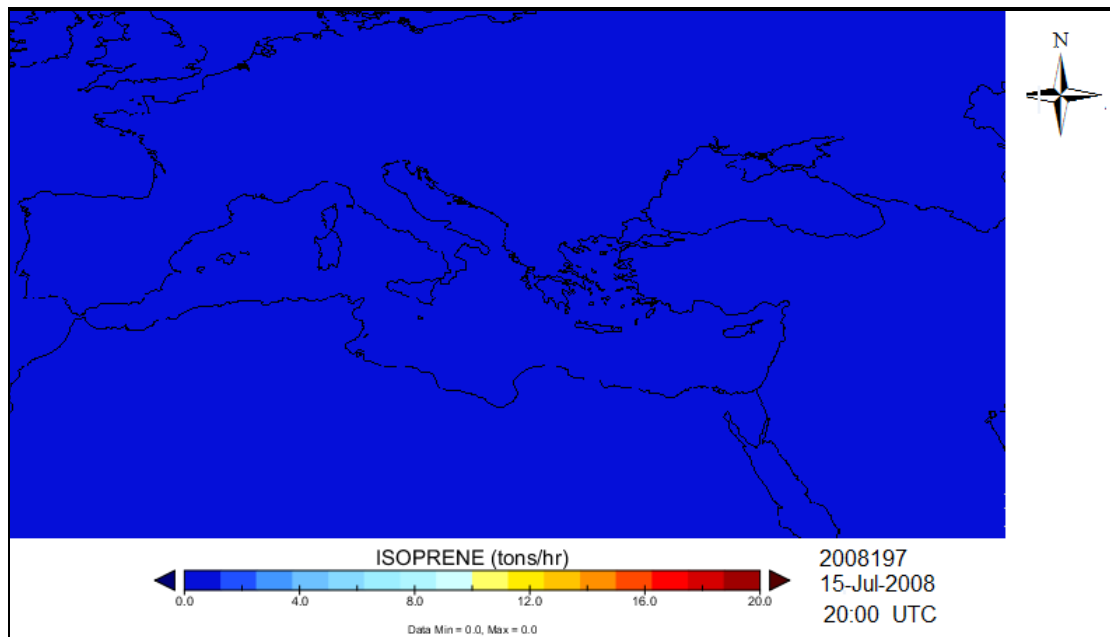
*Εικόνα 56:* Εκπομπές ισοπρενίου για τη 27<sup>η</sup> Δεκεμβρίου 2008 τη χρονική στιγμή 18:00



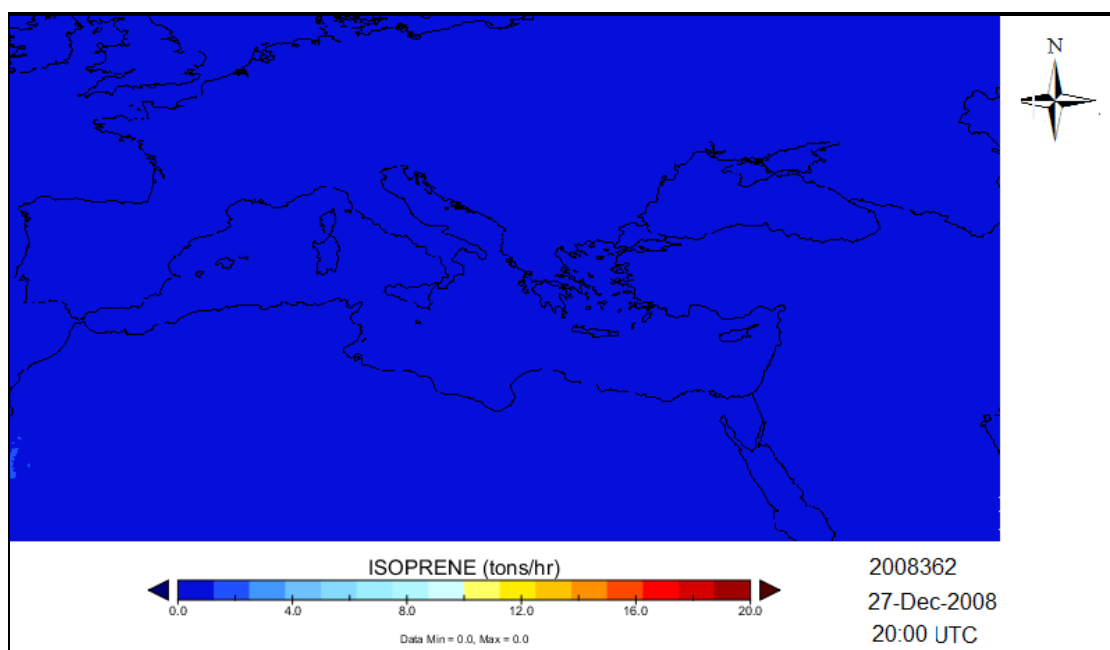
*Εικόνα 57:* Εκπομπές ισοπρενίου για τη 15<sup>η</sup> Ιουλίου 2008 τη χρονική στιγμή 19:00



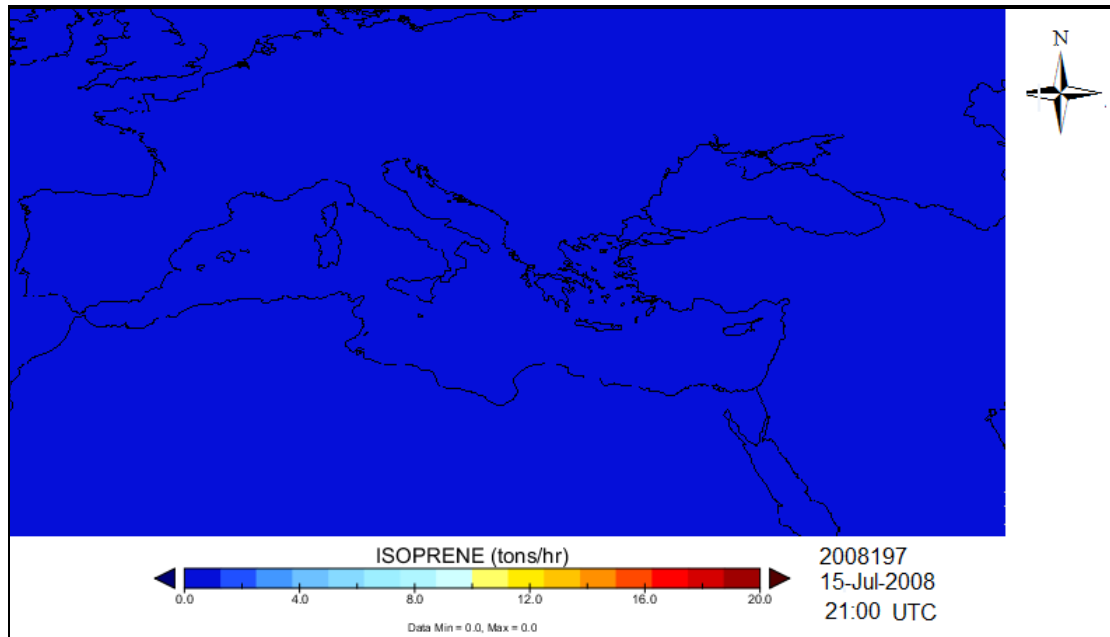
*Εικόνα 58:* Εκπομπές ισοπρενίου για τη 27<sup>η</sup> Δεκεμβρίου 2008 τη χρονική στιγμή 19:00



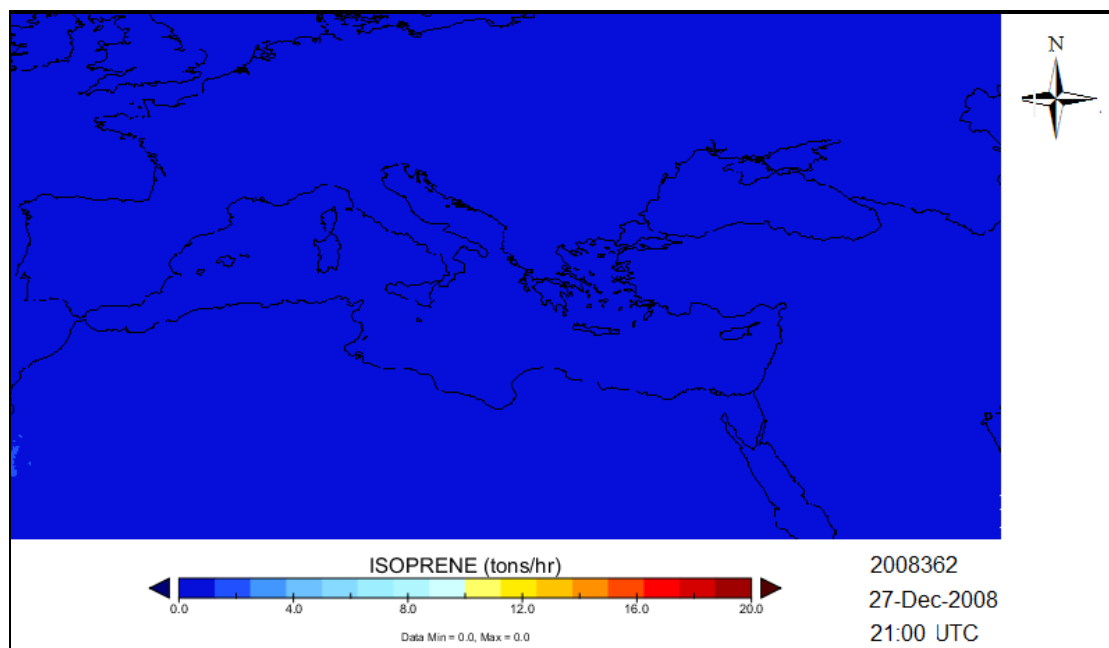
**Εικόνα 59:** Εκπομπές ισοπρενίου για τη 15<sup>η</sup> Ιουλίου 2008 τη χρονική στιγμή 20:00



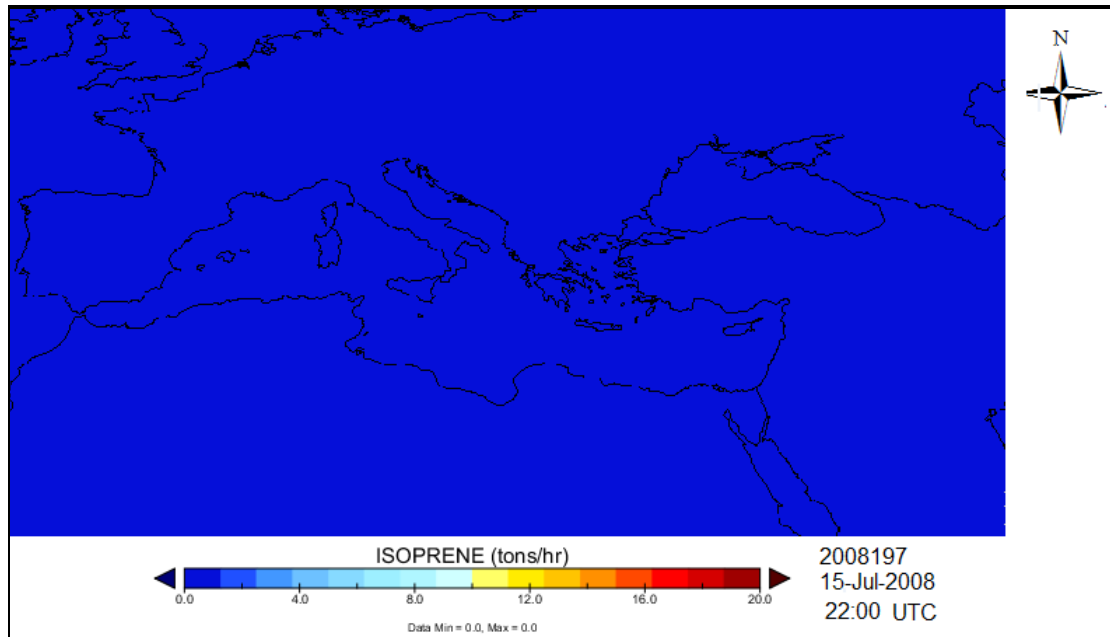
**Εικόνα 60:** Εκπομπές ισοπρενίου για τη 27<sup>η</sup> Δεκεμβρίου 2008 τη χρονική στιγμή 20:00



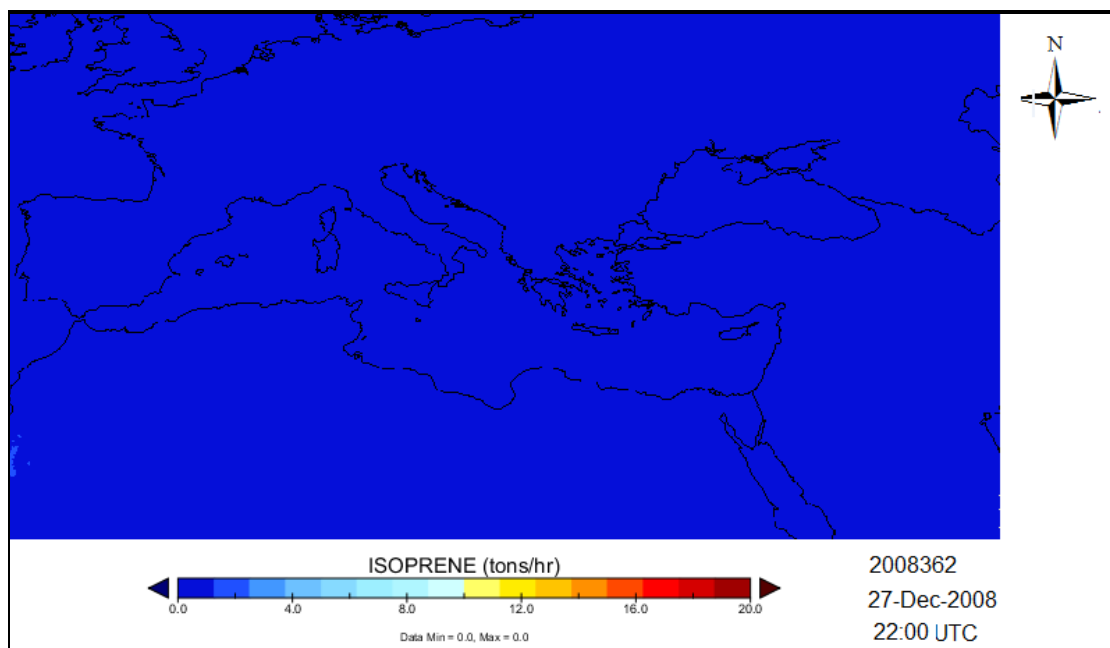
**Εικόνα 61:** Εκπομπές ισοπρενίου για τη 15<sup>η</sup> Ιουλίου 2008 τη χρονική στιγμή 21:00



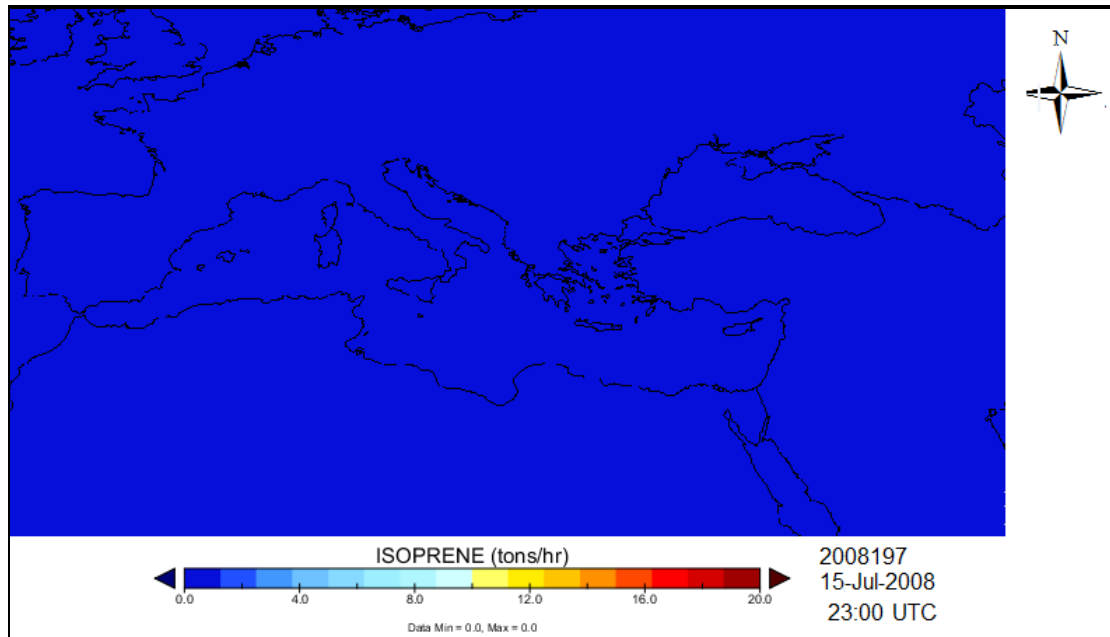
**Εικόνα 62:** Εκπομπές ισοπρενίου για τη 27<sup>η</sup> Δεκεμβρίου 2008 τη χρονική στιγμή 21:00



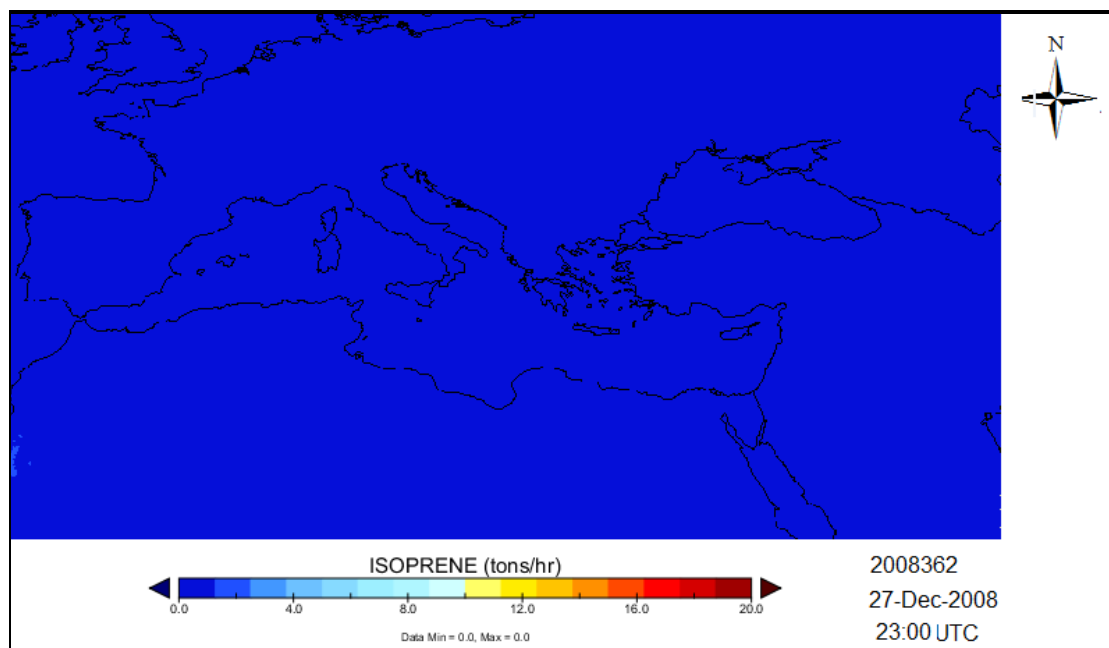
**Εικόνα 63:** Εκπομπές ισοπρενίου για τη 15<sup>η</sup> Ιουλίου 2008 τη χρονική στιγμή 22:00



**Εικόνα 64:** Εκπομπές ισοπρενίου για τη 27<sup>η</sup> Δεκεμβρίου 2008 τη χρονική στιγμή 22:00



**Εικόνα 65:** Εκπομπές ισοπρενίου για τη 15<sup>η</sup> Ιουλίου 2008 τη χρονική στιγμή 23:00



**Εικόνα 66:** Εκπομπές ισοπρενίου για τη 27<sup>η</sup> Δεκεμβρίου 2008 τη χρονική στιγμή 23:00

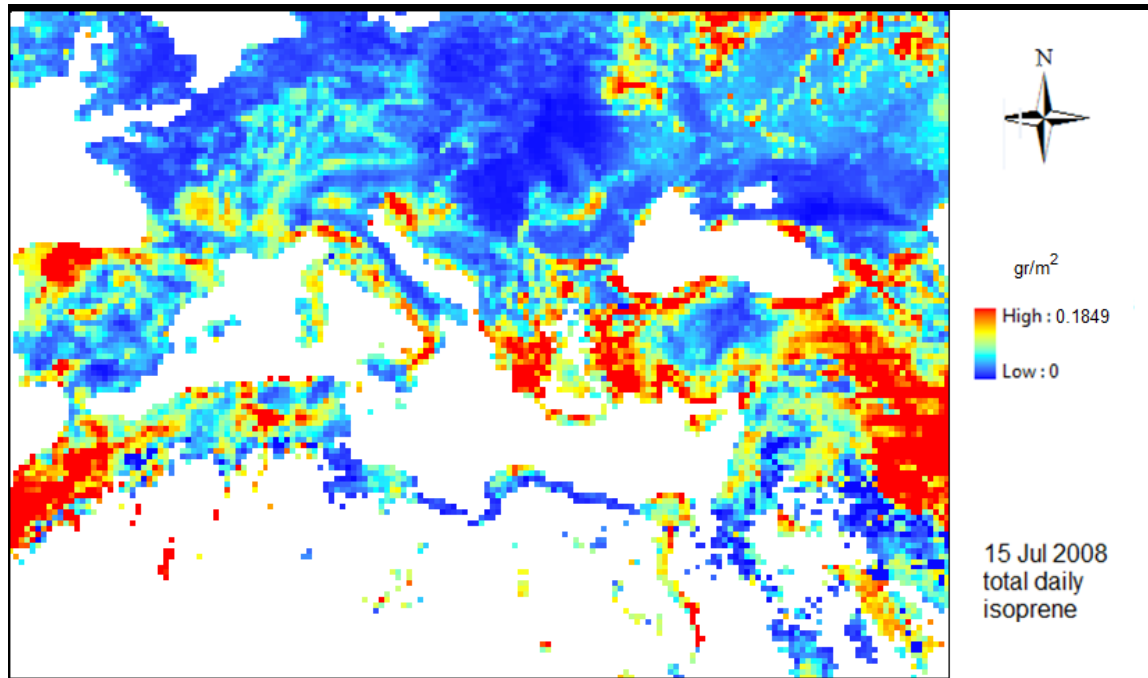


### **3.2 Ημερήσιες διακυμάνσεις για χειμερινή και θερινή ημέρα ανά περιοχή (Ευρώπη – Ελλάδα - Κρήτη)**

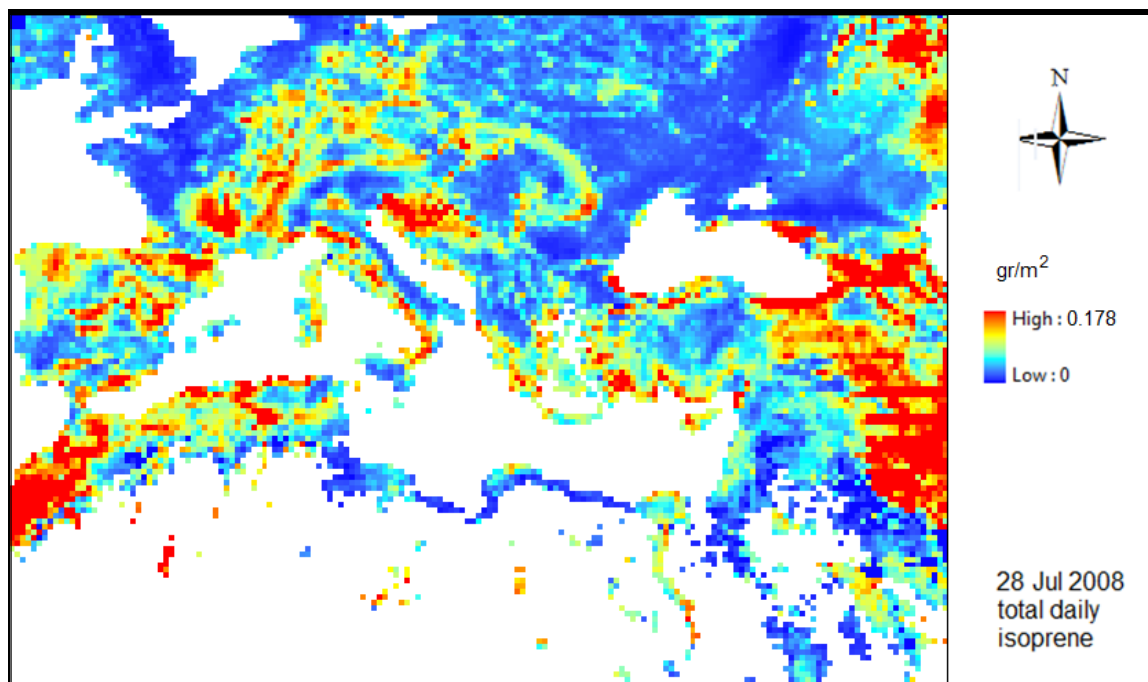
Παρατίθενται οι ολικές ημερήσιες διακυμάνσεις όπως υπολογίστηκαν ύστερα από επεξεργασία των πρωτογενών αποτελεσμάτων με σκοπό την διεξοδικότερη σύγκριση και εξαγωγή συμπερασμάτων. Οι ημερήσιες διακυμάνσεις εκπομπής υπολογίστηκαν για τρεις περιοχές μελέτης (Μεσόγειος – Ελλάδα – Κρήτη ) και για θερινή και για χειμερινή ημέρα ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα ανά περιοχή και ανά περίοδο.

#### **3.2.1 Περιοχή 1: Ευρώπη (UL -9,9328 , 55.1853dd, DR 48.928, 21.9442dd WGS '84)**

Στις εικόνες 67 και 68 εμφανίζονται οι ημερήσιες εκπομπές ισοπρενίου για τη θερινή περίοδο, συγκεκριμένα για την 15<sup>η</sup> Ιουλίου και για την 28<sup>η</sup> Ιουλίου 2008. Υψηλότερες εκπομπές παρατηρούνται στα ανατολικά στην περιοχή του Ιράκ και του Ιράν, στα δυτικά παράλια της Τουρκίας, στην Ελλάδα και ιδιαίτερα στην περιοχή της Πελοποννήσου και στην Κρήτη, στα δυτικά παράλια της Ιταλίας, στη βόρεια Ισπανία και Πορτογαλία, στο βόρειο Μαρόκο – Γιβραλτάρ, ενώ λιγότερες εκπομπές παρατηρούνται στην βόρεια Αφρική και στην βόρεια Ευρώπη με εξαίρεση την περιοχή της Ουκρανίας και νότιας Ρωσίας, ενώ χαμηλές εκπομπές παρατηρούνται στη Γερμανία και στην Κροατία. Το εύρος των διακυμάνσεων και για τις δύο ημέρες είναι περίπου το ίδιο (0-0.1849gr/m<sup>2</sup> και 0-0.178gr/m<sup>2</sup> αντίστοιχα) ενώ μηδενικές εκπομπές έχουμε στην περιοχή της ερήμου καθώς απουσιάζει η βλάστηση.



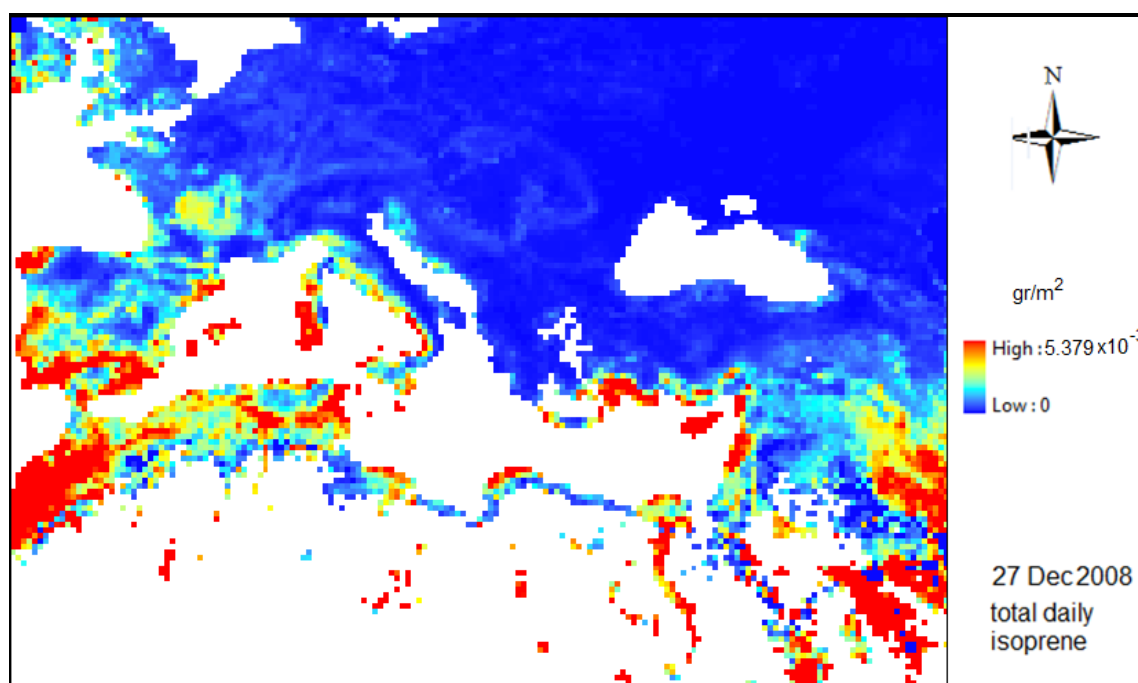
**Εικόνα 67:** Ημερήσια εκπομπή ισοπρενίου για τη 15<sup>η</sup> Ιουλίου 2008



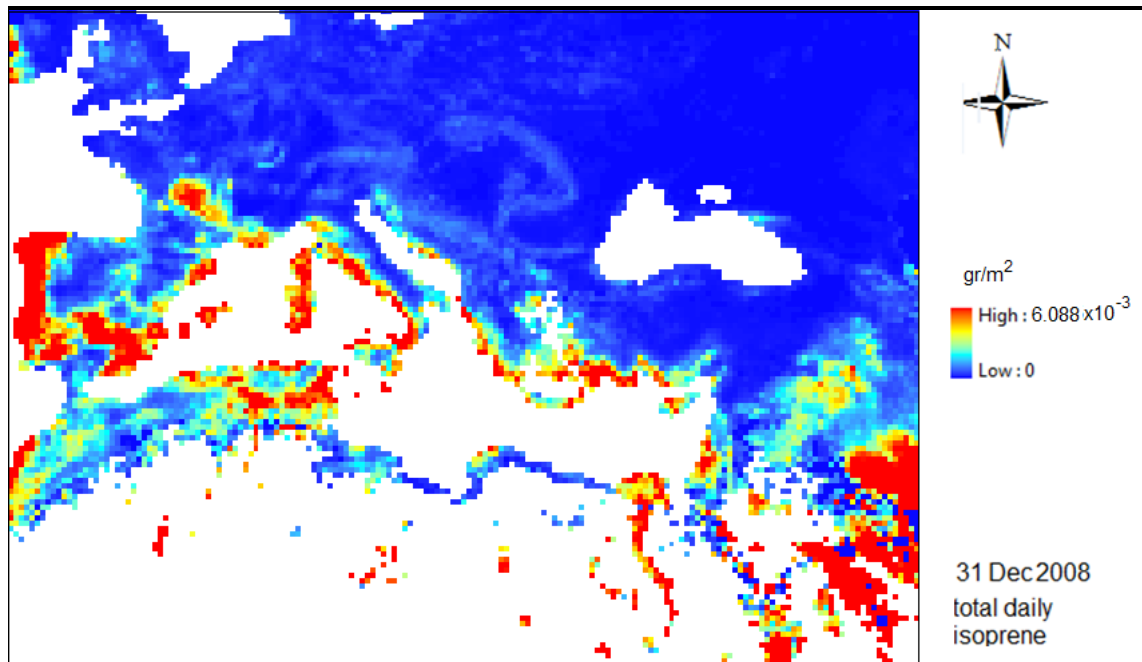
**Εικόνα 68:** Ημερήσια εκπομπή ισοπρενίου για τη 28<sup>η</sup> Ιουλίου 2008

Στις εικόνες 69 και 70 εμφανίζονται οι ημερήσιες εκπομπές ισοπρενίου για τη χειμερινή περίοδο, συγκεκριμένα για την 27<sup>η</sup> Δεκεμβρίου και για την 31<sup>η</sup> Δεκεμβρίου 2008. Υψηλότερες εκπομπές παρατηρούνται στα ανατολικά στην περιοχή του Ιράκ και του Ιράν, στα νότια παράλια της Τουρκίας, στην Κύπρο, στην νότια Ελλάδα –

Πελοπόννησος - Κρήτη, στα δυτικά παράλια της Ιταλίας, στη Μάλτα, στην Ισπανία και Πορτογαλία, στο βόρειο Μαρόκο – Γιβραλτάρ, ενώ πολύ λιγότερες εκπομπές παρατηρούνται στην βόρεια Αφρική και στην βόρεια Ευρώπη με εξαίρεση την περιοχή της νότιας Γαλλίας. Επίσης εκπομπές που παρατηρούνται κατά τη θερινή περίοδο στην περιοχή της βόρειας Ευρώπης (Ουκρανία – Νότια Ρωσία – Νότια Γερμανία) απουσιάζουν παντελώς κατά την χειμερινή περίοδο. Το εύρος των διακυμάνσεων και για τις δύο ημέρες είναι περίπου το ίδιο ( $0-5.379 \times 10^{-3} \text{ gr/m}^2$  και  $0-6.088 \times 10^{-3} \text{ gr/m}^2$  αντίστοιχα) ενώ διαφέρει αισθητά από την καλοκαιρινή περίοδο (ακολουθεί σύγκριση στην ενότητα 3.4).



**Εικόνα 69:** Ημερήσια εκπομπή ισοπρενίου για τη 27<sup>η</sup> Δεκεμβρίου 2008



**Εικόνα 70:** Ημερήσια εκπομπή ισοπρενίου για τη 31<sup>η</sup> Δεκεμβρίου 2008

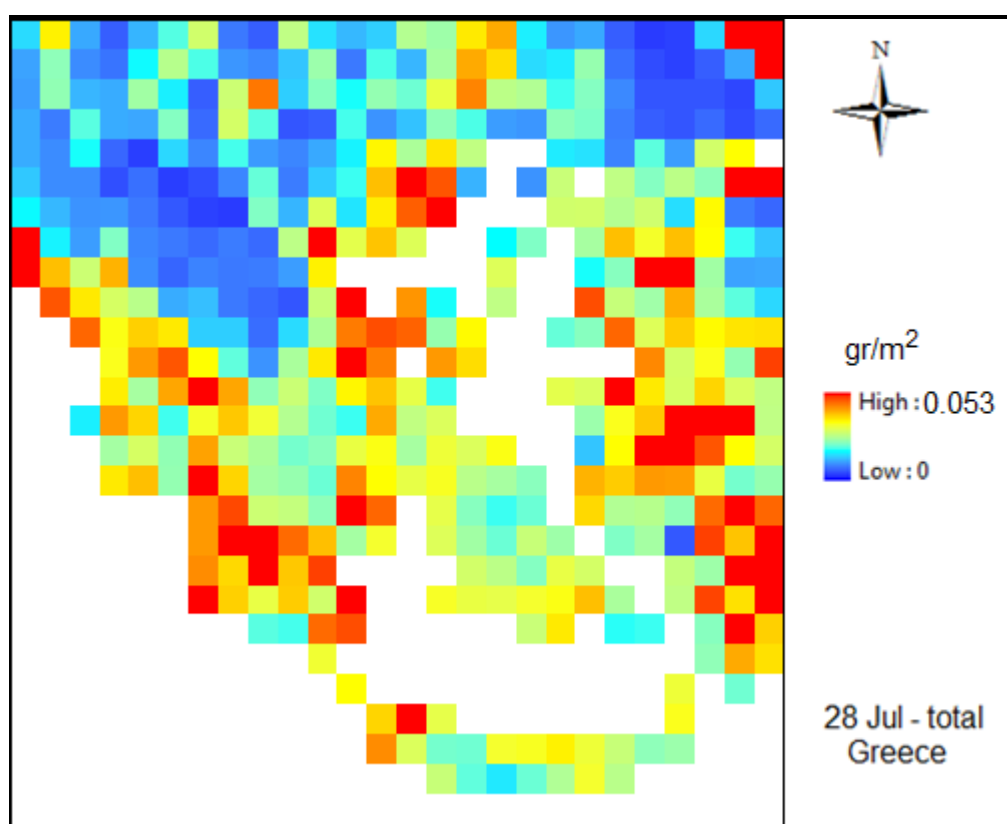
Ύστερα από υπολογισμούς της συνολικής εκπομπής ισοπρενίου για όλη την περιοχή (Μεσόγειος) λαμβάνεται ο παρακάτω πίνακας.

**Πίνακας 4:** Συνολικές εκπομπές και εύρος τιμών εκπομπής ισοπρενίου για τη Μεσόγειο

	Χειμερινή περίοδος		Καλοκαιρινή περίοδος	
	27 Δεκεμβρίου 2008	31 Δεκεμβρίου 2008	15 Ιουλίου 2008	28 Ιουλίου 2008
Ισοπρένιο εύρος (gr/m <sup>2</sup> )	0 - 5.38x10 <sup>-3</sup>	0 - 6.088x10 <sup>-3</sup>	0 - 0.185	0 - 0.178
Ισοπρένιο συνολικά (ton)	2342,87	2120,25	182686,00	182115,30

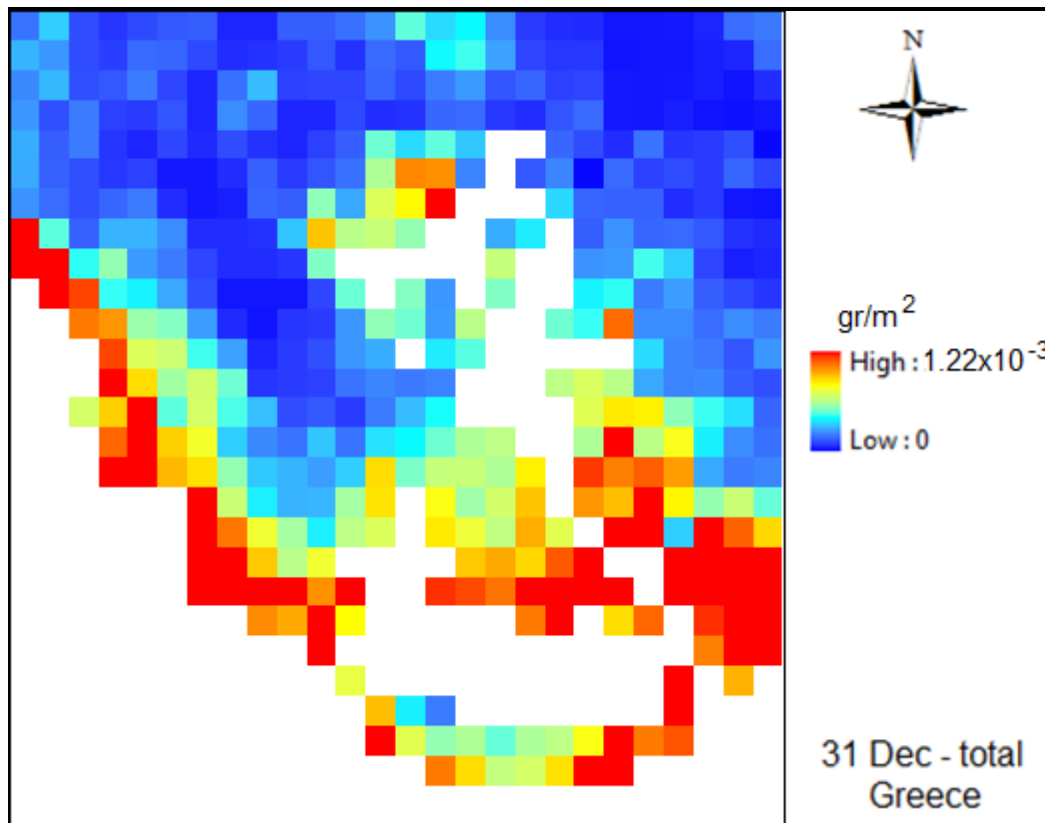
### 3.2.2 Περιοχή 2: Ελλάδα (UL 18.648 , 42.076dd, DR 28.282, 34.613dd WGS '84)

Στην εικόνα 71, οπτικοποιούνται οι ημερήσιες διακυμάνσεις εκπομπής ισοπρενίου για την περιοχή της Ελλάδας για την θερινή περίοδο (28<sup>η</sup> Ιουλίου 2008). Παρατηρείται ότι οι εκπομπές εμφανίζονται στην περιοχή της Δυτικής Ελλάδας, στην Πελοπόννησο και στην Δυτική Κρήτη. Επίσης μέγιστες τιμές παρατηρούνται στα δυτικά παράλια της Τουρκίας. Το εύρος των τιμών εκπομπής κυμαίνεται από 0 – 0,053 gr/m<sup>2</sup>.



*Εικόνα 71:* Ημερήσια εκπομπή ισοπρενίου για τη 28<sup>η</sup> Ιουλίου 2008

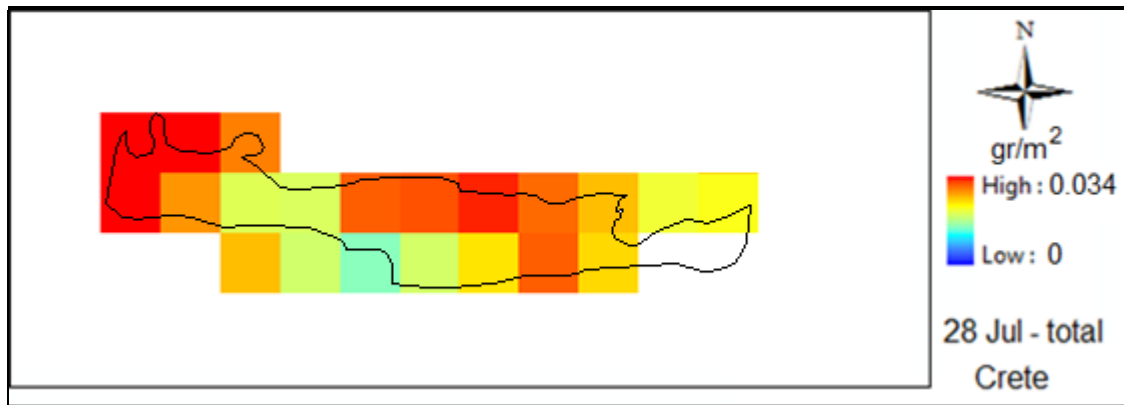
Στην εικόνα 72 οπτικοποιούνται οι ημερήσιες διακυμάνσεις εκπομπής ισοπρενίου για την περιοχή της Ελλάδας για την χειμερινή περίοδο (31<sup>η</sup> Δεκεμβρίου 2008). Παρατηρείται ότι οι εκπομπές εμφανίζονται στην περιοχή της Δυτικής Ελλάδας, στην Πελοπόννησο και στην Κρήτη ενώ υψηλές τιμές παρατηρούνται στα νότια και δυτικά της παράλια της Τουρκίας. Το εύρος των τιμών εκπομπής κυμαίνεται από 0 – 1.22x10<sup>-3</sup> gr/m<sup>2</sup>.



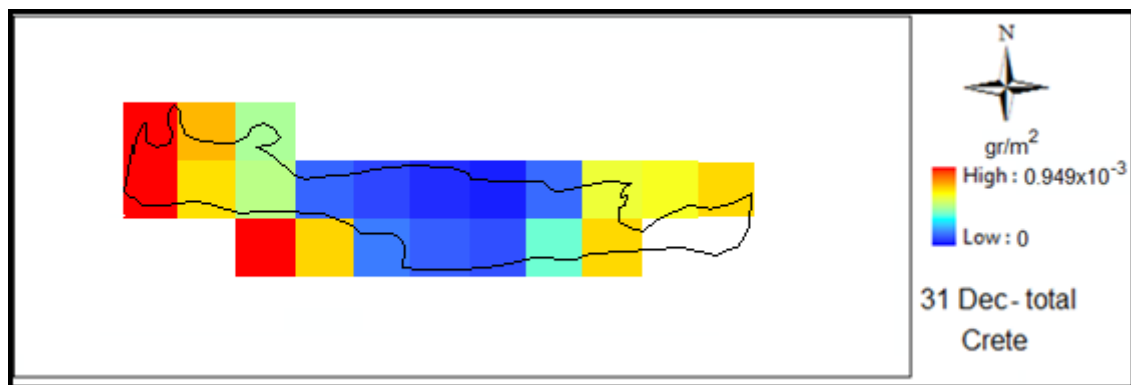
*Εικόνα 72:* Ημερήσια εκπομπή ισοπρενίου για τη 31<sup>η</sup> Δεκεμβρίου 2008

### 3.2.3 Περιοχή 3: Κρήτη (UL 22.971 , 34.486dd, DR 27.207, 34.701dd WGS '84)

Στην εικόνα 73, οπτικοποιούνται οι ημερήσιες διακυμάνσεις εκπομπής ισοπρενίου για την περιοχή της Κρήτης για την θερινή περίοδο (28<sup>η</sup> Ιουλίου 2008). Παρατηρείται ότι υψηλότερες εκπομπές εμφανίζονται στα Δυτικά και Βόρεια – κεντρικά της περιοχής. Ενώ στην εικόνα 74, οπτικοποιούνται οι ημερήσιες διακυμάνσεις εκπομπών για την ίδια περιοχή αλλά για την χειμερινή περίοδο (31<sup>η</sup> Δεκεμβρίου 2008). Οι υψηλότερες τιμές παρατηρούνται στα Δυτικά της περιοχής και λιγότερο προς τα ανατολικά. Τα εύρη των τιμών εκπομπής είναι  $0 - 0.034 \text{ gr/m}^2$  και  $0 - 0.95 \times 10^{-3} \text{ gr/m}^2$  αντίστοιχα.



**Εικόνα 73:** Ημερήσια εκπομπή ισοπρενίου για τη 28<sup>η</sup> Ιουλίου 2008



**Εικόνα 74:** Ημερήσια εκπομπή ισοπρενίου για τη 31<sup>η</sup> Δεκεμβρίου 2008

Στον πίνακα 5 εμφανίζονται συγκεντρωτικά αποτελέσματα Μεσογείου, Ελλάδας και Κρήτης.

**Πίνακας 5:** Συγκεντρωτικά αποτελέσματα εκπομπών στις περιοχές Μεσόγειος, Ελλάδα και Κρήτη.

	Εκπομπές ισοπρενίου συνολικά (ton)		Εκπομπές ισοπρενίου (%)	
	28 Ιουλίου 2008	31 Δεκεμβρίου 2008	28 Ιουλίου 2008	31 Δεκεμβρίου 2008
Μεσόγειος	182115.31	2120.25	-	-
Ελλάδα	7375.70	103.05	4.05	4.86
Κρήτη	356.91	8.03	0.19	0.37



### 3.3 Διακύμανση εκπομπών ισοπρενίου – μονοτερπενίων - μεθανόλης κατά τη διάρκεια ενός 24 ώρου.

Με την χρήση του μοντέλου μπορεί να γίνει προσομοίωση όχι μόνο των εκπομπών ισοπρενίου αλλά και άλλων χημικών ενώσεων και συγκεκριμένα των μονοτερπενίων (σχολιάστηκαν στην ενότητα 1.3) και της μεθανόλης. Για την καλύτερη παρουσίαση της σχέσης των ενώσεων αυτών με την πάροδο του χρόνου δηλαδή με την αύξηση της θερμοκρασίας και την ύπαρξη της ηλιακής ακτινοβολίας, επιλέγονται 3 σημεία της περιοχής μελέτης (εικόνα 75). Λαμβάνονται οι τιμές των ενώσεων για κάθε σημείο και για κάθε ώρα και παρατίθενται τα διαγράμματα που ακολουθούν.

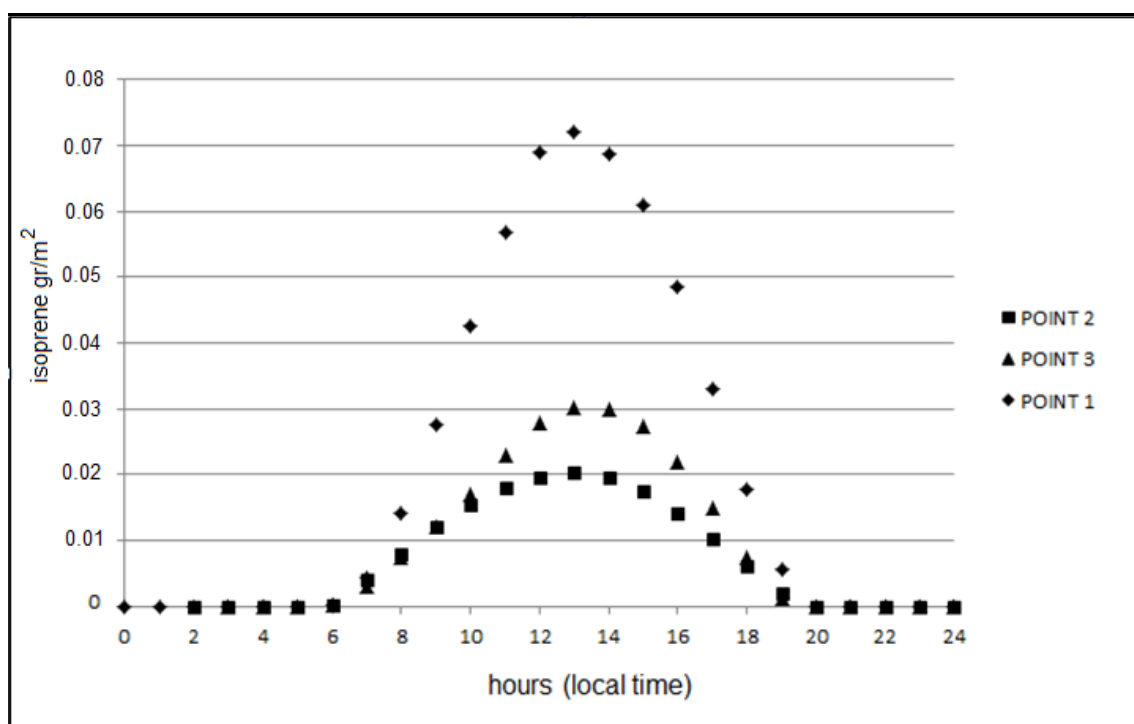


*Εικόνα 75:* Επιλογή τριών σημείων στην περιοχή μελέτης

**Για σημείο 1 (-6.89 , 41.956dd (WGS '84)) - σημείο 2 ((21.794 ,36.871dd (WGS '84))-  
σημείο 3 ((38.931 ,34.57dd (WGS '84))):**

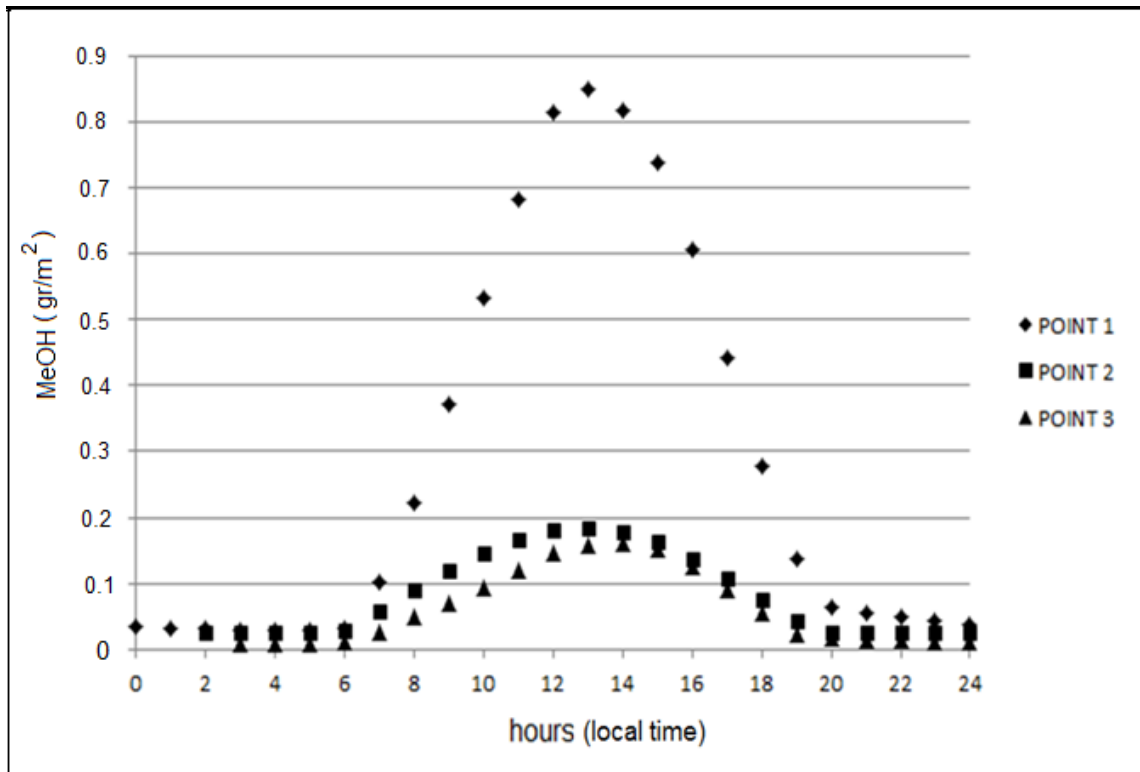
Στα διαγράμματα 4,5 και 6 εμφανίζεται η διακύμανση του ισοπρενίου της μεθανόλης και των μονοτερπενίων αντίστοιχα σε συνάρτηση του χρόνου. Ο χρόνος αναφέρεται σε τοπική ώρα και οσον αφορά τα μονοτερπένια αποτελούν το άθροισμα επιμέρους ενώσεων και συγκεκριμένα των (a-pinen, b-pinen, limocene, myrcene, sabine, 3-carine

and ocimene). Όλες οι ενώσεις παρουσιάζουν μέγιστο τις μεσημεριανές ώρες όπου η ηλιακή ακτινοβολία και η θερμοκρασία είναι μέγιστη. Αυτή η διακύμανση είναι αναμενόμενη καθώς έχει υπολογιστεί και από τους αλγορίθμους του μοντέλου ότι τα στοιχεία έχουν εξάρτηση από το φως και την ηλιακή ακτινοβολία. Στο διάγραμμα 4 που εμφανίζονται οι εκπομπές ισοπρενίου στο σημείο 1 (περιοχή Ισπανίας ) οι εκπομπές είναι μεγαλύτερες, ακολουθούν οι εκπομπές του σημείου 3 (περιοχή Συρίας) και ακόμη χαμηλότερες του σημείου 2 (περιοχή Ελλάδα) ωστόσο και στα 3 σημεία η διακύμανση είναι η ίδια.



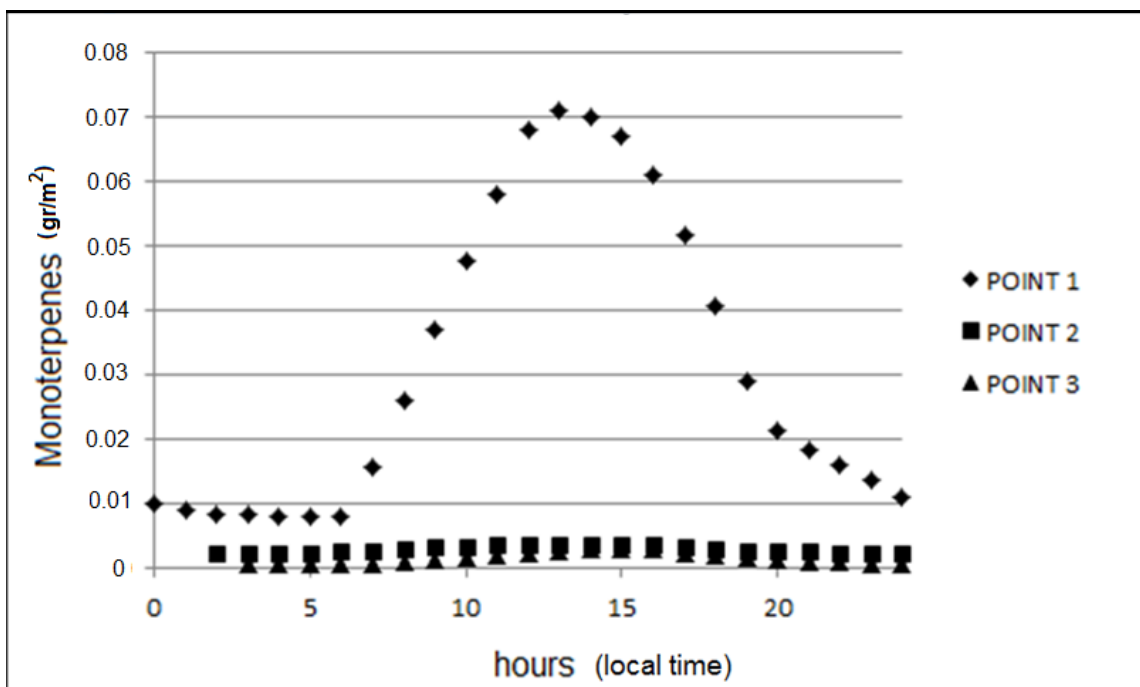
**Διάγραμμα 4:** Μεταβολή τιμής εκπομπής ισοπρενίου σε σχέση με τον χρόνο

Στο διάγραμμα 5 εμφανίζονται οι εκπομπές της μεθανόλης όπου είναι υψηλότερες για το σημείο 1 (περιοχή Ισπανίας) ενώ χαμηλότερες και σχεδόν στα ίδια επίπεδα εμφανίζονται για τα άλλα 2 σημεία (περιοχή Συρίας και Ελλάδα). Η διακύμανση ακολουθεί το ίδιο μοτίβο με μέγιστο στις 13:00 τοπική ώρα.



**Διάγραμμα 5:** Μεταβολή τιμής εκπομπής μεθανόλης σε σχέση με τον χρόνο

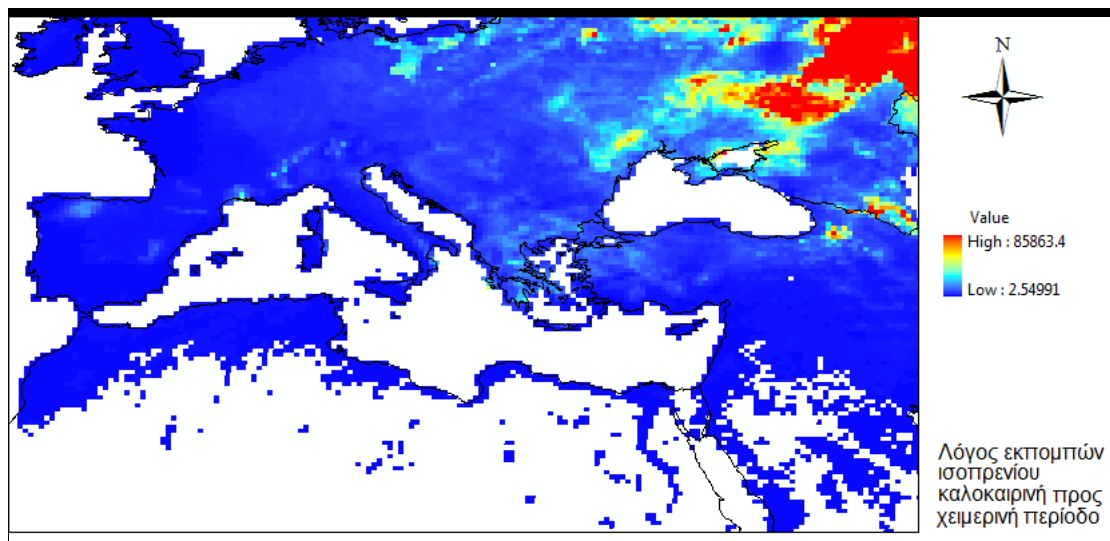
Τέλος στο διάγραμμα 6 εμφανίζονται οι εκπομπές του αθροίσματος των στοιχείων που αποτελούν τα λεγόμενα μονοτερπένια. Οι τιμές των εκπομπών είναι πολύ υψηλότερες για το σημείο 1 (περιοχή Ισπανίας) ενώ αισθητά χαμηλές και χωρίς ιδιαίτερη διακύμανση εμφανίζονται για τα σημεία 2 και 3.



**Διάγραμμα 6:** Μεταβολή τιμής εκπομπής μονοτερπενίων σε σχέση με τον χρόνο

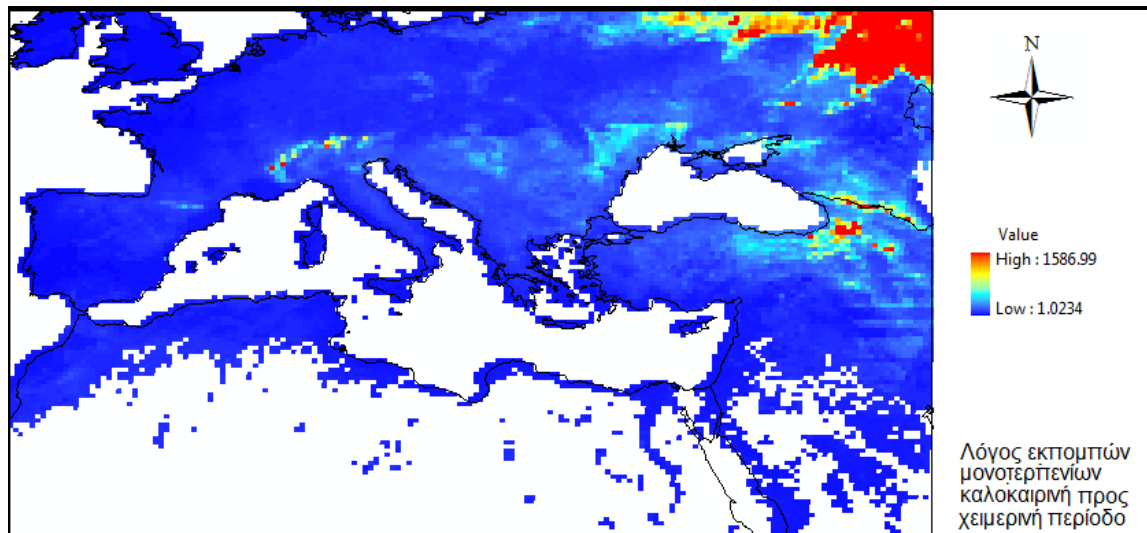
### 3.4 Λόγος εκπομπών καλοκαιρινής προς χειμερινής περιόδου

Στην εικόνα 76 παρουσιάζεται ο λόγος των εκπομπών ισοπρενίου καλοκαιρινής προς χειμερινής περιόδου. Παρατηρείται ότι οι μεγαλύτερες διαφορές στις τιμές των εκπομπών εμφανίζονται στην βόρεια ανατολική Ευρώπη. Πράγματι κατά την χειμερινή περίοδο οι εκπομπές είναι σχεδόν μηδενικές ενώ υπάρχει πάρα πολύ μεγάλη αύξησή τους (4 τάξεις μεγέθους) κατά την καλοκαιρινή περίοδο. Σε όλη την υπόλοιπη περιοχή μελέτης οι εκπομπές το καλοκαίρι είναι διπλάσιες οι τριπλάσιες από τις εκπομπές του χειμώνα (μισή τάξη μεγέθους).



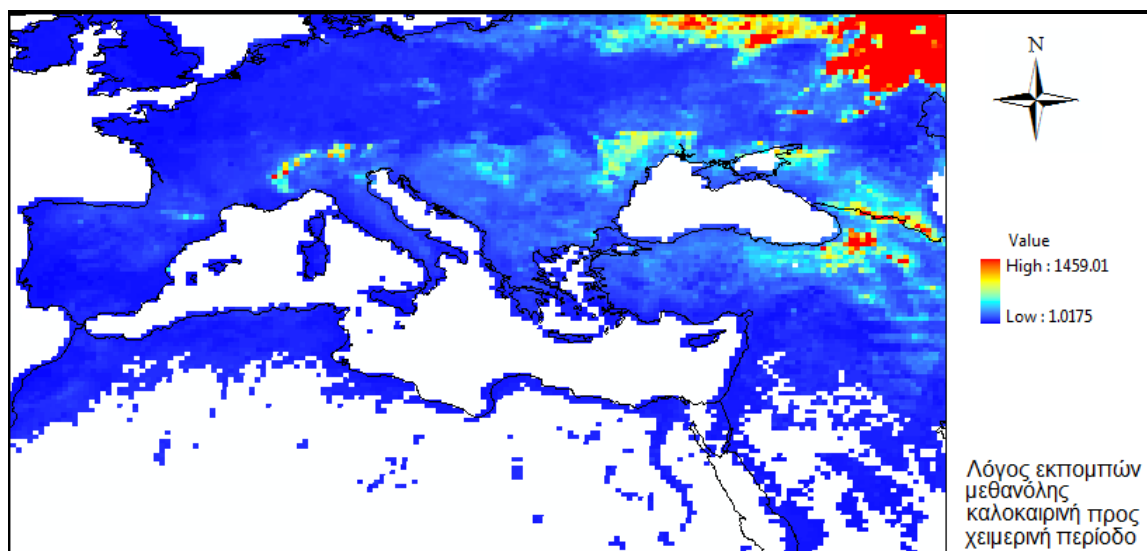
**Εικόνα 76:** Χάρτης λόγου εκπομπών ισοπρενίου καλοκαιρινής προς χειμερινής περιόδου

Στην εικόνα 77 παρουσιάζεται ο λόγος των εκπομπών τερπενίων καλοκαιρινής προς χειμερινής περιόδου. Στο μεγαλύτερο μέρος της περιοχής μελέτης οι τιμές των δύο περιόδων δεν έχουν σημαντικές διαφορές (διαφορές χειμώνα καλοκαίρι μικρότερες από μισή τάξη μεγέθους) ενώ στην βορειοανατολική Ευρώπη οι διαφορές είναι πολύ μεγαλύτερες (3 τάξεις μεγέθους) ανάμεσα στις δύο περιόδους.



**Εικόνα 77:** Χάρτης λόγου εκπομπών μονοτερπενίων καλοκαιρινής προς χειμερινής περιόδου

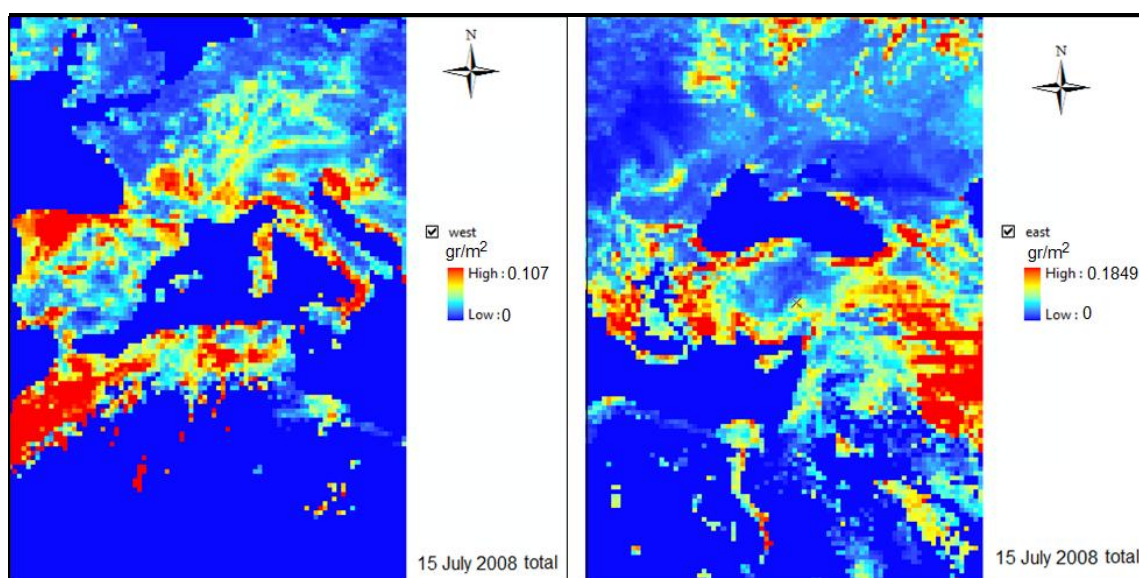
Στην εικόνα 78 παρουσιάζεται ο λόγος των εκπομπών μεθανόλης καλοκαιρινής προς χειμερινής περιόδου. Παρουσιάζεται παρόμοια διακύμανση και με το λόγο των τερπενίων όπου στο μεγαλύτερο μέρος της περιοχής οι εκπομπές είναι παρόμοιες τόσο για την θερινή όσο και για την χειμερινή περίοδο (διαφορές μικρότερες από μισή τάξη μεγέθους). Οι διαφορές αυξάνονται κατά πολύ στην βόρεια ανατολική Ευρώπη (3 τάξεις μεγέθους).



**Εικόνα 78:** Χάρτης λόγου εκπομπών μεθανόλης καλοκαιρινής προς χειμερινής περιόδου

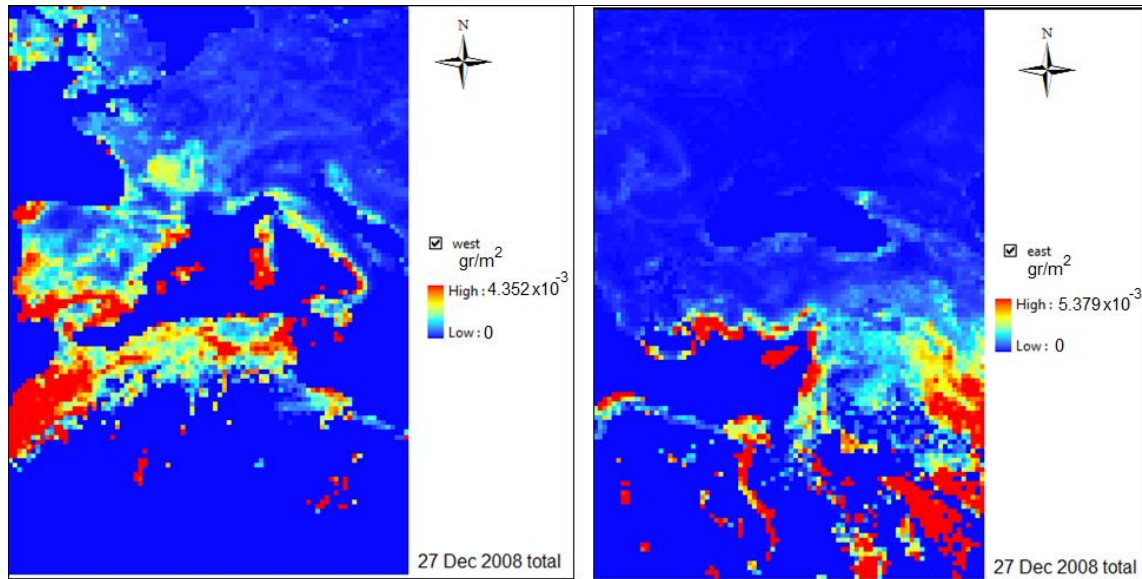
### 3.5 Συνολικές εκπομπές Ανατολικής και Δυτικής Μεσογείου

Στην εικόνα 79 απεικονίζονται οι τιμές εκπομπής ισοπρενίου ξεχωριστά για την ανατολική και τη δυτική Μεσόγειο για την θερινή ημέρα 15<sup>η</sup> Ιουλίου 2008. Παρατηρείται ότι μεγαλύτερη διακύμανση τιμών εμφανίζεται στην ανατολική Μεσόγειο σε σχέση με την Δυτική. Η συνολική ποσότητα εκπομπής ισοπρενίου για την ανατολική Μεσόγειο ανέρχεται στους 114157.0 ton/day ενώ για την Δυτική στους 65662.5 ton/day.



**Εικόνα 79:** Χάρτες απεικόνισης Ανατολικής και Δυτικής Μεσογείου – θερινή περίοδος

Στην εικόνα 80 απεικονίζονται οι τιμές εκπομπής ισοπρενίου ξεχωριστά για την ανατολική και τη δυτική Μεσόγειο για την χειμερινή ημέρα 27<sup>η</sup> Δεκεμβρίου 2008. Όπως και κατά την θερινή περίοδο έτσι και στην χειμερινή, μεγαλύτερη διακύμανση τιμών εμφανίζεται στην ανατολική Μεσόγειο σε σχέση με την Δυτική. Η συνολική ποσότητα εκπομπής ισοπρενίου για την ανατολική Μεσόγειο ανέρχεται στους 1280.1 ton/day ενώ για την Δυτική στους 1022.99 ton/day.



**Εικόνα 80:** Χάρτες απεικόνισης Ανατολικής και Δυτικής Μεσογείου – χειμερινή ερίοδος

### 3.6 Απόκριση της εκπομπής ισοπρενίου στην Ευρώπη με αύξηση της θερμοκρασίας

Καθώς η θερμοκρασία είναι βασικός περιβαλλοντικός παράγοντας της εκπομπής του ισοπρενίου, πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις για την περιοχή της Ευρώπης τόσο για θερινή όσο και για χειμερινή ημέρα με μετεωρολογικά δεδομένα αυξημένα κατά 1° C. Όπως αναμενόταν, η αυξημένη θερμοκρασία οδήγησε σε αυξημένες εκπομπές κατά περίπου 5% κατά τη θερινή περίοδο σε σχέση με τις εκπομπές της κανονικής θερμοκρασίας, ενώ η επίδραση είναι σαφώς μικρότερη (περίπου 1.5% αυξημένη εκπομπή ισοπρενίου σε σχέση με την κανονική θερμοκρασία) κατά τη χειμερινή περίοδο. (Πίνακας 6)

**Πίνακας 6 :** Εκπομπές ισοπρενίου σε κανονική και σε αυξημένη κατά 1°C θερμοκρασία.

	<b>Θερμοκρασία</b>		<b>Θερμοκρασία (+1° C)</b>	
	Θερινή Περίοδος (15 Ιουλίου 2008)	Χειμερινή Περίοδος (27 Δεκεμβρίου 2008)	Θερινή περίοδος (15 Ιουλίου 2008)	Χειμερινή Περίοδος (27 Δεκεμβρίου 2008)
Εκπομπές Ισοπρενίου συνολικά (ton/day)	182686	2342.87	192615.4	2375.22
Εκπομπές Ισοπρενίου (έυρος gr/m <sup>2</sup> )	0-0.1849	0-5.37x10 <sup>-3</sup>	0-0.204	0-6.07x10 <sup>-3</sup>
Εκπομπές ισοπρενίου (%)	-	-	+5.157	+1.361



## Κεφ. 4 Συμπεράσματα - Προοπτικές

### 4.1 Εκπομπές – Διακύμανση

Τα συμπεράσματα που μπορούν να εξαχθούν από την παρούσα μελέτη συνοψίζονται ως εξής:

- ❖ Οι διακυμάνσεις εκπομπών ισοπρενίου έχουν άμεση εξάρτηση με την ύπαρξη ηλιακής ακτινοβολίας και επομένως υψηλής θερμοκρασίας στο φύλλωμα της βλάστησης. Μεγαλύτερες τιμές εκπομπής ( $0.178 \text{ gr} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ ) κατά την θερινή περίοδο εμφανίζονται τις πρώτες πρωινές ώρες (04:00 UTC) από τα ανατολικά και ελλατώνονται κατά τις βραδινές (18:00 UTC). Κατά τη χειμερινή περίοδο οι εκπομπές (μέγιστη τιμή  $6.08 \times 10^{-3} \text{ gr} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ ) ξεκινούν στις 06:00 UTC από τα ανατολικά και ελαχιστοποιούνται (σχεδόν μηδενίζονται) στις 16:00 UTC. Όλες τις υπόλοιπες ώρες, τόσο κατά τη θερινή όσο και κατά τη χειμερινή περίοδο οι εκπομπές ισοπρενίου είναι μηδενικές καθώς απουσιάζει η ηλιακή ακτινοβολία.
- ❖ Κατά την διάρκεια εκπομπής σε θερινή περίοδο οι περιοχές που εμφανίζουν τιμές είναι από τα ανατολικά προς τα δυτικά: Ιράκ – Συρία, Δυτικά παράλια Τουρκίας, Δυτική Ελλάδα – Πελοπόννησος, Δυτικά παράλια Ιταλίας, Βόρεια - Δυτική Ισπανία – Πορτογαλία, βόρειο Μαρόκο – Γιβραλτάρ και βόρεια Τυνησία. Στα βόρεια οι εκπομπές είναι πολύ χαμηλότερες και εστιάζονται κυρίως στην περιοχή της Ουκρανίας, Ρουμανίας, Κροατίας, Γερμανίας και Γαλλίας. Κατά την διάρκεια εκπομπής σε χειμερινή περίοδο οι περιοχές που εμφανίζουν τιμές είναι από τα ανατολικά προς τα δυτικά: Ιράκ – Συρία, Δυτικά παράλια Τουρκίας, Δυτική Ελλάδα – Πελοπόννησος, Δυτικά παράλια Ιταλίας, Νότια Γαλλία, Ισπανία – Πορτογαλία, βόρειο Μαρόκο – Γιβραλτάρ και βόρεια Τυνησία. Στα βόρεια οι εκπομπές είναι πολύ χαμηλές σχεδόν μηδενικές.
- ❖ Στην περιοχή της Ελλάδας και της Κρήτης κατά τη θερινή περίοδο, οι περιοχές με την μεγαλύτερη έκλυση ισοπρενίου ( $0.053 \text{ gr} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$  και  $0.034 \text{ gr} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$  αντίστοιχα) εστιάζονται στην Δυτική Ελλάδα, στην Πελοπόννησο και στην Δυτική Κρήτη. Μεγάλες τιμές εμφανίζονται στην Τουρκία και συγκεκριμένα στα Δυτικά παράλια της. Πρόκειται για περιοχές στις οποίες υπάρχουν δέντρα δρυός, είδος βλάστησης που εκπέμπει σημαντικές ποσότητες ισοπρενίου.
- ❖ Από τη σημειακή μελέτη εκπομπής ισοπρενίου, μονοτερπενίων και μεθανόλης εξάγεται το συμπέρασμα ότι το ισοπρένιο απουσιάζει εντελώς (μηδενικές τιμές)

χωρίς την ύπαρξη ηλιακής ακτινοβολίας ενώ τα μονοτερπένια και η μεθανόλη εκλύονται και απουσία αυτής ενώ εντείνεται η έκλυση τους με την ύπαρξη της.

- ❖ Οι διαφορές τιμών καλοκαιρινής και χειμερινής περιόδου είναι σχεδόν 4 τάξεις μεγέθους επάνω για το ισοπρένιο στη βορειο ανατολική Ευρώπη ενώ είναι περίπου μισή τάξη μεγέθους για την υπόλοιπη περιοχή. Για τα τερπένια και τη μεθανόλη οι διαφορές είναι 3 τάξεις μεγέθους στην βορειοανατολική Ευρώπη ενώ για την υπόλοιπη περιοχή είναι κάτω από μισή τάξη μεγέθους. Στη βορειοανατολική Ευρώπη κατά τη χειμερινή περίοδο οι εκπομπές είναι μηδενικές καθώς επικρατεί φυλλοβόλος βλάστηση ενώ κατά τη θερινή περίοδο λόγω αυξημένης θερμοκρασία οι εκπομπές μεγιστοποιούνται.
- ❖ Το εύρος εκπομπών ισοπρενίου κατά τη θερινή περίοδο στην ανατολική Μεσόγειο είναι μεγαλύτερο ( $0-0.107\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ ) σε σχέση με την δυτική ( $0-0.188\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ ). Ίδια τάση εμφανίζεται στις εκπομπές ισοπρενίου και για την χειμερινή περίοδο. Οι συνολικές εκπομπές στην ανατολική Ευρώπη ανέρχονται στην τιμή των 114157ton/day τη θερινή περίοδο ενώ στη δυτική Μεσόγειο είναι 65662.5ton/day. Κατά τη χειμερινή περίοδο, οι εκπομπές στην ανατολική Μεσόγειο πάλι είναι υψηλότερες (1280.1ton/day) από τις εκπομπές στην δυτική (1022.99ton/day)
- ❖ Με αύξηση της θερμοκρασίας κατά  $1^{\circ}\text{C}$  οι εκπομπές ισοπρενίου αυξήθηκαν στην περιοχή της Μεσογείου κατά 5.15% τη θερινή περίοδο και κατά 1.36% τη χειμερινή.
- ❖ Η συνεισφορά της Ελλάδος στις συνολικές εκπομπές ισοπρενίου στη Μεσόγειο ανέρχεται στο 4.05% τη θερινή περίοδο και στο 4.86% τη χειμερινή. Η συνεισφορά της Κρήτης στις συνολικές εκπομπές ισοπρενίου στη Μεσόγειο ανέρχεται στο 0.26% κατά τη θερινή περίοδο και στο 0.56% κατά τη χειμερινή.

## 4.2 Προοπτικές

Οι εκπομπές βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων από τη βιόσφαιρα διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην ατμόσφαιρα και η μελέτη τους αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι της παγκόσμιας έρευνας. Σε συνδυασμό με μελέτες εκπομπών μη βιογενών ρύπων και μετεωρολογίας, μπορεί να δώσει μία ολοκληρωμένη εικόνα της τροποφαιρικής χημείας εξάγοντας πολύ σημαντικά συμπεράσματα για τους μηχανισμούς και τις διεργασίες που πραγματοποιούνται ώστε να είναι εφικτή η εύρεση μεθόδων για την δέσμευση των βλαβερών ουσιών και την εξυγίανση της ατμόσφαιρας. Αποτελώντας μέρος του συνόλου μίας σειράς μελετών που πρέπει να διεξαχθούν για μία πιο ολοκληρωμένη εικόνα, η μελέτη μπορεί να εφαρμοστεί για οποιαδήποτε περιοχή μιας και υπάρχουν δεδομένα παγκόσμιας κάλυψης. Η διακριτική ικανότητα μπορεί να είναι μεγαλύτερη και έτσι τα συμπεράσματα να είναι πιο ακριβή τόσο ως προς τις τιμές όσο και ως προς τις χωρικές αναλύσεις. Επίσης για πιο ασφαλή συμπεράσματα η χρονική περίοδος μελέτης θα πρέπει να επεκταθεί και να γίνει μία μακροχρόνια σύγκριση. Με τη λήψη μακροχρόνιων αποτελεσμάτων είναι εφικτή η εξαγωγή συμπερασμάτων για την περιοδικότητα του φαινομένου ενώ μπορεί να πραγματοποιηθεί και στατιστική επεξεργασία. Πολύ σημαντική είναι και χρήση τοπικών παραγόντων εκπομπής για την περιοχή μελέτης αντί παραγόντων παγκόσμιας κάλυψης καθώς τα αποτελέσματα μπορεί να είναι τελείως διαφορετικά. Τέλος η εξαγωγή συμπερασμάτων με χρήση υπολογιστικών μοντέλων αποτελεί μία προσομοίωση όπου με την χρήση κατάλληλων και λεπτομερών αλγορίθμων μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα, ωστόσο κρίνεται απαραίτητη η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων με επίγειες μετρήσεις τιμών.

## Βιβλιογραφία

### *Διεθνής:*

Atkinson R., 2000: Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>, *Atmospheric Environment*, *Atmos. Environ.*,34,2063-2101.

Arey, J., A. M. Winter, R. Atkinson, S. M. Aschmann, W. D. Long, and C. L. Morrison, 1991: The emission of (Z)-3-hexen-1-ol, (Z)-3-hexenylacetate and other oxygenated hydrocarbons from agricultural plant species. *Atmos. Environ.*, 25, 1063–1075.

Fall, R., 1999: Biogenic emissions of volatile compounds from higher plants. *Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere*, C. N. Hewitt, Ed., Academic Press, 41–94.

Fang, C., R. K. Monson, and E. B. Cowling, 1996: Isoprene emission, photosynthesis, and growth in sweetgum (*Liquidambar styraciflua*) seedlings exposed to short- and long-term drying cycles. *Tree Physiol.*, 16, 441–446

Fehsenfeld, F., Calvert J., Fall R., Goldan P., Guenther A., Hewitt N., Lamb B., Liu S., Trainer M., Westberg H. and Zimmerman P., 1992: Emissions of volatile organic compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry, *Global Biogeochem. Cycles*, 6, 389–430

Finlayson-Pitts, B.J, & Pitts, J.N., Jr., 2000: *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. Academic Press.

Fuentes, J. D., M. Lerdau, R. Atkinson, D. Baldocchi, J. W. Bottenheim, P. Ciccioli, B. Lamb, C. Geron, L. Gu, A. Guenther, T. D. Sharkey, and W. Stockwellk., 2000: Biogenic Hydrocarbons in the atmospheric boundary layer ..

Fuentes, J. D., and D. Wang, 1999: On the seasonality of isoprene emissions from a mixed temperate forest. *Ecol. Appl.*, 9, 1118–1131.

Goldstein, A., Goulden, M., Munger, J. W., Wofsy, S., and Geron, C.,1998: Seasonal course of isoprene emissions from a midlatitude forest, *J. Geophys. Res.*, 103, 31 045–31 056.

Gregory, P.J., J.S.I. Ingram, R. Andersson, R.A. Betts, V. Brovkin., 2002: Environmental consequences of alternative practices for intensifying crop production. *Agriculture Ecosystems & Environment*, 88(3), 279–290.

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.,1995: Global-Model of Natural Volatile Organic-Compound Emissions, *J. Geophys. Res.- Atmos.*, 100(D5), 8873–8892

Guenther, A., Karl, T., Harley, P., Wiedinmyer, C., Palmer, P. I, and Geron, C.,2006.: Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature), *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3181–3210

Guenther, A. B., Monson, R. K., and Fall, R.,1991: Isoprene and monoterpene emission rate variability: Observations with eucalyptus and Emission Rate Algorithm Development, *J. Geophys. Res.*, 96, 10 799–10 808

Guenther, A. B., Zimmerman, P. R., Harley, P. C., Monson, R. K., and Fall, R.,1993: Isoprene and Monoterpene Emission Rate Variability – Model Evaluations and Sensitivity Analyses, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 98(D7), 12 609–12 617

Guenther, A. B., Zimmerman P. R., and M. Wildermuth, 1994: Natural volatile organic compound emission rate emissions for U.S. woodland landscapes. *Atmos. Environ.*, 28, 1197–1210.

Guenther, A., Archer, S., Greenberg, J., Harley, P., Helmig, D., Klinger, L., Vierling, L., Wildermuth, M., Zimmerman, P., and Zitzer, S.,1999b: Biogenic hydrocarbon emissions and landcover/ climate change in a subtropical savanna, *Phys. Chem.Earth Part B – Hydrology Oceans and Atmosphere*, 24(6), 659– 667

Hanson, D. T., S. Swanson, L. E. Graham, and T. D. Sharkey, 1999: Evolutionary significance of isoprene emission from mosses. *Amer. J. Bot.*, 86, 634–639.

Harley, P. C., A. Guenther, and P. Zimmerman, 1996b: Effects of light, temperature and canopy position on net photosynthesis and isoprene emission from sweetgum (*Liquidambar styraciflua*) leaves. *Tree Physiol.*, 16, 25–32.

Harley, P. C., G. Deem, S. Flint, and M. Caldwell, 1996a: Effects of growth under elevated UV-B on photosynthesis and isoprene emission in *Quercus gambelii* and *Mucuna pruriens*. *Global Change Biol.*, 2, 101–106.

Isidorov, V., 1994: *Volatile Emissions of Plants: Composition, Emission Rate, and Ecological Significance*. Alga, St. Petersburg University Press, 178 pp.

Kanakidou M., J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, I. Barnes, F. J. Dentener.,2005: Organic aerosol and global climate modelling: A review, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 1-70.

Karl, T., Guenther, A., Spirig, C., Hansel, A., and Fall, R.,2003: Seasonal variation of biogenic VOC emissions above a mixed hardwood forest in northern Michigan, *Geophys. Res. Lett.*, 30(23), 2186

Keppler, F., Hamilton, J. T. G., Brass, M., and Roeckmann, T.,2006: Methane emissions from terrestrial plants under aerobic conditions, *Nature*, 439, 187–191

Kuzma, J., and R. Fall, 1993: Leaf isoprene emission rate is dependent on leaf development and the level of isoprene synthase. *Plant Physiol.*, 101, 435–440.

Lerdau, M., M. Litvak, and R. Monson, 1994a: Plant chemical defense: Monoterpenes and the growth-differentiation balance hypothesis. *Trends Ecol. Evol.*, 9, 58–61.

Lerdau, M., P. Matson, R. Fall, and R. Monson, 1995: Ecological controls over monoterpene emission from douglas fir. *Ecology*, 76, 2640–2647.

Lerdau, M., 1991: Plant function and biogenic terpene emissions. Trace Gas Emissions from Plants, T. Sharkey, E. Holland, and H. Mooney, Eds., Academic Press, 121–134.

Lerdau, M., 1993: Ecological controls over monoterpene emissions from conifers. Ph.D. thesis, Stanford University, 108 pp. [Available from University Microfilms Dissertation Services, [http:// www.umi.com/hp/Support/DServices/.](http://www.umi.com/hp/Support/DServices/)]

Lerdau, M., S. Dilts, H. Westberg, B. Lamb, and G. Allwine, 1994b: Monoterpene emission from ponderosa pine. *J. Geophys. Res.*, 99, 16 609–16 615.

Lerdau, M., M. Litvak, P. Palmer, and R. Monson 1996: Controls over monoterpene emissions from boreal forest conifers. *Tree physiology* 17, 563-569.

Lerdau, M., and M. Keller, 1997: Controls on isoprene emission from trees in a subtropical dry forest. *Plant, Cell Environ.*, 20, 569– 578.

Litvak, M., F. Loreto, P. C. Harley, T. D. Sharkey, and R. K. Monson, 1996: The response of isoprene emission rate and photosynthetic rate to photon flux and nitrogen supply in aspen and white oak trees. *Plant, Cell Environ.*, 19, 549–559

Loreto, F., P. Ciccioli, A. Cecinato, E. Brancaleoni, M. Frattoni, C. Fabozzi, and D. Tricoli, 1996: Evidence of the photosynthetic origin of monoterpenes emitted by *Quercus ilex* L leaves by <sup>13</sup>C labeling. *Plant Physiol.*, 110, 1317–1322.

MacDonald, R. C., and R. Fall, 1993b: Acetone emission from conifer buds. *Phytochemistry*, 34, 991–994.

MacDonald, R. C., and R. Fall, 1993a: Detection of substantial emissions of methanol from plants to the atmosphere. *Atmos. Environ.*, 27, 1709–1713

Martin, P. H. and Guenther, A. B., 1995: Insights into the dynamics of forest succession and non-methane hydrocarbon trace gas emissions, *J. Biogeography*, 22, 493–499

Molina, M. J., and L. T. Molina (Eds.) ,2002: Air Quality in the Mexico Megacity: An Integrated Assessment, Springer, New York.

Monson, R. K., P. C. Harley, M. E. Litvak, M. Wildermuth, A. B. Guenther, P. R. Zimmerman, and R. Fall, 1994: Environmental and developmental controls over the seasonal pattern of isoprene emission from aspen leaves. *Oecologia*, 99, 260–270.

Nemecek-Marshall, M., R. C. MacDonald, J. J. Franzen, C. L. Wojciechowski, and R. Fall, 1995: Methanol emission from leaves. Enzymatic detection of gas-phase methanol and relation of methanol fluxes to stomatal conductance and leaf development. *Plant Physiol.*, 108, 1359–1368

Pegoraro, E., Rey, A., Bobich, E., Barron-Gafford, G., Grieve, A., Malhi, Y., and Murthy, R.,2004: Effect of CO<sub>2</sub> concentration and vapour pressure deficit on isoprene emission from leaves of *Populus deltoides* during drought, *Functional Plant Biology*, 31(12), 1137–1147

Petron, G., Harley, P., Greenberg, J., and Guenther, A.,2001: Seasonal temperature variations influence isoprene emission, *Geophys. Res. Lett.*, 28 (9), 1707–1710

Pierce, T.; Geron, C.; Bender, L.; Dennis, R.; Tonnesen, G.; Guenther, A.,1998: Influence of increased isoprene emissions on regional ozone modeling. *J. Geophys. Res.* 103, (D19), 25,611–25,629.

Poisson N., Kanakidou M., and P. J. Crutzen,2000: 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

Ramanathan, V., Crutzen, P. J., Kiehl, J. T.&Rosenfeld, D., 2001: Aerosols, Climate, and the Hydrological Cycle , *Science* 294, 2119–2124.

Ruzika, L., 1953: Isoprene rule and the biogenesis of terpenic compounds. *Experientia*, 9, 357–367.



Schaab, G., Steinbrecher, R., Lacaze, B., and Lenz, R.,2000: Assessment of long-term vegetation changes on potential isoprenoid emission for a Mediterranean-type ecosystem in France, *J. Geophys. Res.- Atmos.*, 105(D23), 28 863–28 873

Seinfeld J. H. and Pandis S. N.,1998: *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, J. Wiley, New York.

Seufert, G., D. Kotzias, C. Spartá, and B. Versino, 1995: Volatile organics in Mediterranean shrubs and their potential role in a changing environment. *Global Change and Mediterraneantype Ecosystems*, J. Moreno and W. Oechel, Eds., Springer- Verlag, 343–370

Sharkey, T. D., F. Loreto, and C. F. Delwiche, 1991: The biochemistry of isoprene emission from leaves during photosynthesis. *Trace Gas Emissions from Plants*, T. Sharkey, E. Holland, and H. Mooney, Eds., Academic Press, 153–184.

Silver, G. M., and R. Fall, 1991: Enzymatic synthesis of isoprene from dimethylallyl diphosphate in aspen leaf extracts. *Plant Physiol.*, 97, 1588–1591.

Singh, H. B., and P. Zimmerman, 1992: Atmospheric distribution and sources of nonmethane hydrocarbons. *Gaseous Pollutants: Characterization and Cycling*, J. O. Nriagu, Ed., John Wiley and Sons, 235 pp.

Tingey, D. T., R. C. Evans, E. H. Bates, and M. L. Gumpertz, 1987: Isoprene emissions and photosynthesis in three ferns—The influence of light and temperature. *Physiol. Plant.*, 69, 609–616.

Wagner, W., Nemecek-Marshall M., and Fall, R.,1999: Three Distinct Phases of Isoprene Formation during Growth and Sporulation of *Bacillus subtilis*, *J. Bacteriology*, 181(15), 4700–4703.

Wagner D., Pfeiffer E.M., Bock E., 1999: Methane production in aerated marshland and model soils: effects of microflora and soil texture. *Soil Biology and Biochemistry* 31, 999-1006.

Wildermuth, M. C., and R. Fall, 1996: Light-dependent isoprene emission— Characterization of a thylakoid-bound isoprene synthase in *Salix discolor* chloroplasts. *Plant Physiol.*, 112, 171–182.

Winer, A., J. Arey, R. Atkinson, S. Ascman, W. Long, L. Morrison, and D. Olszyk, 1992: Emission rates of organics from vegetation in California's central valley. *Atmos. Environ.*, 26, 2647– 2659.

***Ελληνική:***

McMurry J., μετάφραση: Βάρβογλης Α., Ορφανόπουλος Μ., Σμόνου Ι., Στρατάκης Μ., *Οργανική Χημεία, Τόμος ΙΙ, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο 1999*

Γεντεκάκης Ιωάννης Β., *Ατμοσφαιρική Ρύπανση, Επιπτώσεις, Έλεγχος και Εναλλακτικές τεχνολογίες, , Εκδόσεις Τζιολα, Θεσσαλονίκη, 1999.*

Φλόκας Απ., *Μαθήματα Μετεωρολογίας και Κλιματολογίας, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, 1997.*