

Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης

Εκτίμηση φυσικών εκπομπών ιχνοενώσεων στην
ατμόσφαιρα:
Βιογενείς πτητικές οργανικές
ενώσεις

ΑΜΑΝΑΤΙΔΗΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ - ΓΕΩΡΓΙΟΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ ΜΑΡΤΙΟΣ 2013

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Master Thesis

Simulations of natural emissions of trace gases into
the atmosphere:
Biogenic volatile organic
compounds

AMANATIDIS DIMITRIOS - GEORGIOS

HERAKLION MARCH 2013

ENVIRONMENTAL CHEMICAL PROCESSES LABORATORY
DEPARTMENT OF CHEMISTRY, UNIVERSITY OF CRETE

στη μητέρα μου

Εξεταστική Επιτροπή

Κανακίδου Μαρία, Καθηγήτρια Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης (**Επιβλέπουσα**)

Στεφάνου Ευριπίδης, Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Μιχαλόπουλος Νικόλαος, Καθηγητής Τμήματος Χημείας, Πανεπιστημίου Κρήτης

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια ολοκλήρωσης του μεταπτυχιακού προγράμματος μεταπτυχιακών σπουδών «Τεχνολογίες Προστασίας Περιβάλλοντος» του τμήματος Χημείας της Σχολής Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Κρήτης.

Η πραγματοποίηση της εργασίας έγινε στο εργαστήριο Περιβαλλοντικών και Χημικών Διεργασιών (Ε.ΠΕ.ΧΗ.ΔΙ.). Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα καθηγήτρια μου κ. Κανακίδου Μαρία για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντάς μου την εργασία αυτή και βοηθώντας με όπου χρειάστηκε, καθώς επίσης και όλη την ερευνητική ομάδα του εργαστηρίου, Δρ. Στέλιο Μυριοκεφαλιτάκη, Dr Ulas Im, Δρ Σύλβια Χριστοδουλάκη, Δρ. Γιώργο Κουβαράκη, για την φιλοξενία και την βοήθεια της στην εκτέλεση της συγκεκριμένης εργασίας. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της επιτροπής μου, τον καθηγητή Ευριπίδη Στεφάνου και τον καθηγητή Νικόλαο Μιχαλόπουλο.

Πολλά ευχαριστώ στον Dr Maarten Krol καθηγητή του Wageningen Πανεπιστημίου της Ολλανδίας και στον υποψήφιο διδάκτορα Νίκο Δασκαλάκη που με μεγάλη υπομονή αφιέρωσαν αρκετό από τον πολύτιμο τους χρόνο για την κατανόηση πολλών θεμάτων γύρω από την υλοποίηση και χρήση των μοντέλων.

Επίσης πρέπει να επισημάνουμε ότι ο κώδικας όπου το μοντέλο Megan έτρεχε παράλληλα με το μοντέλο ατμοσφαιρικής ρύπανσης TM5 μας δόθηκε από το πανεπιστήμιο της Ουτρέχτης και συγκεκριμένα από τον Dr Maarten Krol και την Marly Van Geel, ο οποίος και δοκιμάστηκε και αναπτύχθηκε περαιτέρω για να υπολογιστούν οι εκπομπές όλων των παραπάνω ενώσεων και όχι μόνο του ισοπρενίου που είχε αρχικά υλοποιηθεί.

Τέλος ευχαριστώ τον αδελφό μου, την αδελφή μου και ειδικά τον πατέρα μου για την υπομονή τους όλα αυτά τα χρόνια των σπουδών μου, για την συναισθηματική αλλά και οικονομική στήριξη. Επίσης ευχαριστώ την Μαρία Μανδαλάκη που βρισκόταν πάντα δίπλα μου και μου έδινε κουράγιο.

Περίληψη

Οι πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) αποδεδειγμένα διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην τροποσφαιρική χημεία. Η ακριβής τάξη μεγέθους των εκπομπών τους δεν είναι γνωστή, ενώ η μεθοδολογία υπολογισμού τους χαρακτηρίζεται από σημαντικές πηγές αβεβαιότητας. Στα πλαίσια μιας προσπάθειας επανεκτίμησης του μεγέθους των εκπομπών των Βιογενών VOC (BVOCs), εντάσσεται και η παρούσα διπλωματική εργασία. Αντικείμενο της αποτελεί η χρησιμοποίηση ενός μοντέλου ανοιχτού κώδικα για τον υπολογισμό των επιπέδων των βιογενών εκπομπών.

Ο σκοπός της συγκεκριμένης εργασίας είναι να προσομοιώσει τις εκπομπές BVOCs σε παγκόσμια κλίμακα χρησιμοποιώντας το μοντέλο MEGAN v2.04, συζευγμένο με το παγκόσμιας κλίμακας μοντέλο μεταφοράς και χημείας TM5. Οι ιχνοποσότητες των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων μαζί με τους ανθρωπογενείς ρύπους και κύρια τα οξείδια του αζώτου οδηγούν σε μία πλούσια χημεία της τροπόσφαιρας που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του τροποσφαιρικού όζοντος και των αιωρούμενων σωματιδίων καθώς επίσης και την κλιματική αλλαγή λόγω του φαινομένου του θερμοκηπίου.

Οι προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν για την χειμερινή περίοδο και για την θερινή περίοδο 2006 συνδυάζοντας μετεωρολογικά δεδομένα θερμοκρασίας επιφανείας και ηλιακής ακτινοβολίας. Οι ενώσεις που μελετήθηκαν ήταν αυτές για τις οποίες το ερευνητικό κέντρο NCAR (National Center for Atmospheric Research) μας παρείχε συντελεστές εκπομπής σε παγκόσμια κλίμακα καθώς επίσης και τύπους βλάστησης και αποτελούνται από το ισοπρένιο, τη μεθανόλη, τη 2μέθυλο3βουτενόλη (MBO), το μονοξείδιο του αζώτου και τα τερπένια – μονοτερπένια όπως το α-πινένιο και β-πινένιο, το μυρκένιο, το λεμονένιο, το σαμπινένιο, το οκιμένιο και το 3-καρένιο.

Λέξεις κλειδιά: MEGAN, TM5, VOC, BVOC, εκτίμηση, ισοπρένιο, α πινένιο, β πινένιο, μονοτερπένια.

Abstract

The volatile organic compounds (VOCs) have an important role in tropospheric chemistry. The exact magnitude of these emissions is not yet known, and the calculation methodology is characterized by significant sources of uncertainty. The present work aims to recalculate the amount of the biogenic emissions VOC (BVOC) using an open-source model.

The purpose of this thesis is to simulate BVOC emissions into a global scale using the model MEGAN v2.04, coupled with the global chemistry and transport model TM5. The trace amounts of biogenic volatile organic compounds along with their main anthropogenic pollutants and nitrogen oxides lead to a rich chemistry of the troposphere resulting in the increase of the tropospheric ozone and the particulate matter, as well as climate change due to global warming.

The simulations were performed for a 2006 winter and summer month combining meteorological data of the surface temperature and the solar radiation. The compounds studied were those for which the research center NCAR (National Center for Atmospheric Research) provided us with emission factors on a global scale as well as vegetation types and consist of isoprene, methanol, the methylvutenol (MBO), nitric nitrogen and terpenes - monoterpenes such as a-pinene and b-pinene, myrcene, limonene, sabinene, ocimene and 3-carene.

Keywords: MEGAN, TM5, VOC, BVOC, simulation, isoprene, apinene, bpinene, monoterpenes.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	i
Περίληψη.....	ii
Κεφάλαιο 1	
Εισαγωγή.....	1
1.1 Χημική σύσταση και δομή της ατμόσφαιρας.....	1
1.2 Η σημασία της ατμόσφαιρας – Επίδραση οργανικών πτητικών ενώσεων στην χημεία.....	4
1.3 Επίδραση στο κλίμα.....	7
1.4 Επίδραση στην υγεία.....	9
Σκοπός.....	10
Κεφάλαιο 2	
Περιγραφή μοντέλου Megan.....	12
2.1 Περιγραφή Αλγορίθμων.....	12
Περιγραφή του μοντέλου TM5.....	23
Κεφάλαιο 3	
Αποτελέσματα.....	27
3.1 Δεδομένα εισόδου.....	28
3.1.1 Συντελεστές εκπομπής.....	28
3.1.2 Δείκτες επιφάνειας φυλλωσιάς.....	29
3.1.3 Θερμοκρασία επιφανείας στα 2m και ηλιακή ακτινοβολία επιφανείας.....	30
3.2 Αποτελέσματα.....	31
3.2.1 Βιογενείς εκπομπές.....	31
3.2.2 Διακύμανση εκπομπών ισοπρενίου – α - πινενίου – μεθανόλης μηνιαίας διάρκειας.....	35

3.2.3 Μάζες και μάζες C Ισοπρενίου – Μονοτερπενίων	40
3.2.4 Δραστικότητα ενώσεων με τα κύρια οξειδωτικά της ατμόσφαιρας	43
3.3 Σύγκριση - αξιολόγηση αποτελεσμάτων	46
3.4 Αβεβαιότητα αποτελεσμάτων.....	50
Κεφάλαιο 4	
Συμπεράσματα.....	52
Προοπτικές	53
Βιβλιογραφία	54
Παράρτημα	59

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

Η ατμόσφαιρα της γης είναι ένα λεπτό αεριώδες περίβλημα το οποίο αποτελείται κυρίως από μοριακό άζωτο και οξυγόνο. Οι επιστήμονες υπολογίζουν την ηλικία της γήινης ατμόσφαιρας σε περίπου 4.6 δισεκατομμύρια χρόνια. Η αρχική σύσταση της ατμόσφαιρας διέφερε πολύ από την σημερινή και πιθανότατα θα ήταν τοξική για τα περισσότερα σημερινά έμβια όντα. Αυτή η αφιλόξενη πρώτη ατμόσφαιρα υπέστη μεγάλες αλλαγές από την δράση πολλών χημικών, γεωλογικών και βιολογικών μηχανισμών. Μέσα από μια πολύπλοκη εξελικτική πορεία διαμορφώθηκε πριν περίπου από 0.5 δισεκατομμύριο χρόνια μια ατμόσφαιρα της οποίας η σύσταση δεν διέφερε πολύ από την σημερινή. Η ατμόσφαιρα αποτελεί το προστατευτικό στρώμα το οποίο συντηρεί τη ζωή στη γη. Σε αυτήν οφείλονται η απορρόφηση μεγάλου τμήματος της υπεριώδους ακτινοβολίας και η μείωση της διαφοράς των ακραίων θερμοκρασιών. Η ατμόσφαιρα περιβάλλει τον πλανήτη σαν ένα λεπτό στρώμα από αέρια και αιωρούμενα σωματίδια. Σημαντικές διαφοροποιήσεις στην σύσταση έχουν παρουσιασθεί, κυρίως μετά την βιομηχανική επανάσταση, στις συγκεντρώσεις κάποιων αερίων τα οποία υπάρχουν στην ατμόσφαιρα. Όλες αυτές οι αλλαγές στην χημική σύσταση της ατμόσφαιρας έχουν διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στο κλίμα της γης, όπως η απορρόφηση ή σκέδαση της ακτινοβολίας, επηρεάζοντας τις ιδιότητες των σύννεφων και προκαλώντας συνέπειες στην ανθρώπινη υγεία

1.1 Χημική σύσταση και δομή της ατμόσφαιρας

Η ατμόσφαιρα είναι ένα δυναμικό σύστημα που διαρκώς μεταβάλλεται λόγω των φυσικών και χημικών μετασχηματισμών που λαμβάνουν χώρα. Η φυσική κίνηση των αερίων μαζών λόγω των διαφορετικών συνθηκών της θερμοκρασίας, της πίεσης και υγρασίας δημιουργεί τον καιρό σε κάθε περιοχή του πλανήτη και κατά συνέπεια το κλίμα της περιοχής αυτής.

Η σύσταση της ατμόσφαιρας μεταβάλλεται:

- από τόπο, σε τόπο,
- σε διαφορετικά υψόμετρα,
- με την πάροδο του χρόνου.

Οι φυσικοί παράγοντες που επηρεάζουν τη σύσταση της ατμόσφαιρας είναι:

- Οι ηφαιστειακές εκρήξεις,
- Οι πυρκαγιές στα δάση,
- Τα θαλάσσια ρεύματα,
- Η κίνηση των αερίων μαζών
- Η ηλιακή ακτινοβολία.
- Οι εκπομπές αερίων, σωματιδίων από τη βιόσφαιρα και την επιφάνεια της γης ή της θάλασσας.

Τα αφθονότερα αέρια που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα παρουσιάζονται στον πίνακα 1.1.

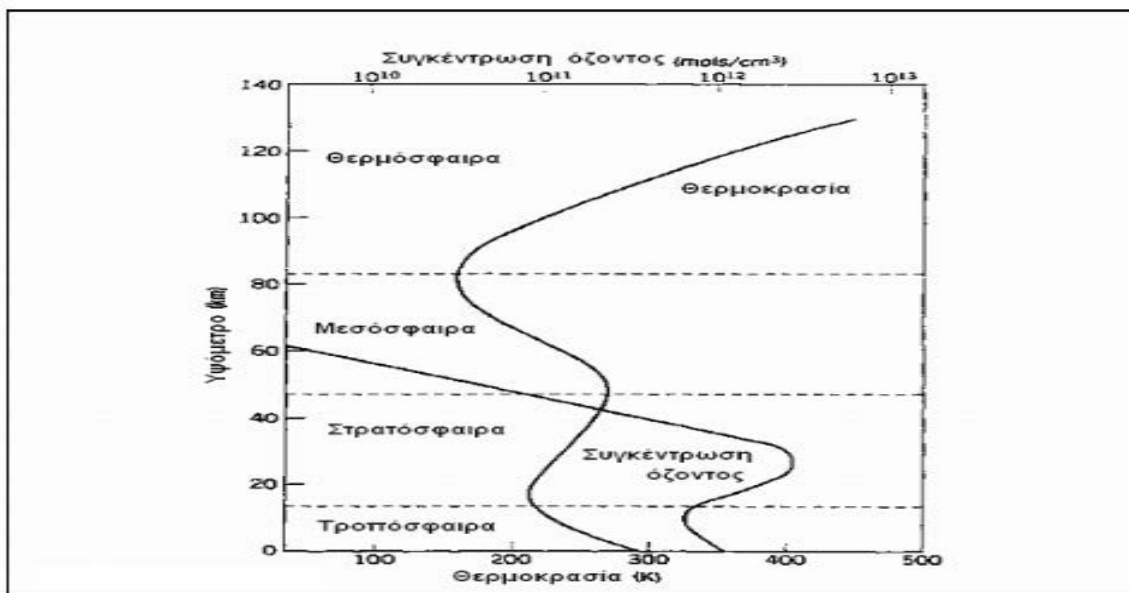
Πίνακας 1.1: Τα αφθονότερα αέρια της ατμόσφαιρας , πέραν των υδρατμών.

Αέριο	% σύσταση κατ' όγκο (ξηρή βάση)
Άζωτο	78
Οξυγόνο	21
Αργό	0.9
Διοξείδιο του άνθρακα	0.03
Άλλα αέρια	0.01

Η ατμόσφαιρα επίσης περιέχει υδρατμούς σε ποσοστό που κυμαίνεται από 0-5% κ.ο. Η συγκέντρωση των υδρατμών μειώνεται καθώς αυξάνεται το υψόμετρο. Η δομή της ατμόσφαιρας η οποία απεικονίζεται στην εικόνα 1.1, ουσιαστικά ορίζει μία περιοχή ύψους 150 Km και διακρίνεται στα ακόλουθα στρώματα: Τροπόσφαιρα, Στρατόσφαιρα, Μεσόσφαιρα και Θερμόσφαιρα. Παρατηρούμε ότι στην τροπόσφαιρα που εκτείνεται στα χαμηλότερα 7-16Km, η θερμοκρασία μειώνεται με το ύψος λόγω απομάκρυνσης από την επιφάνεια της γης, η οποία θερμαίνεται μέσω ακτινοβολίας IR και μεταγωγή θερμότητας. Στην στρατόσφαιρα η

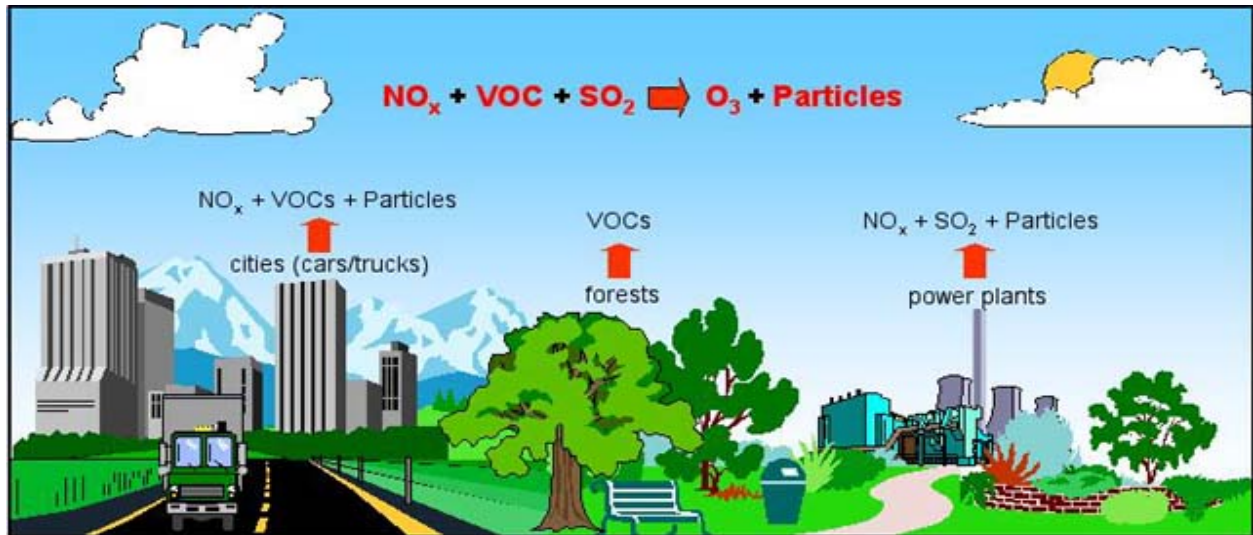
θερμοκρασία αρχίζει να αυξάνεται λόγω της απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας από το όζον. Σχετικά με την συγκέντρωση του όζοντος η κατακόρυφη κατανομή του είναι σχεδόν σταθερή και σε μικρές συγκεντρώσεις, μέχρι το τέλος της τροπόσφαιρας. Στην στρατόσφαιρα αυξάνει απότομα παρουσιάζοντας μέγιστο της συγκέντρωσης του περίπου στα 20 – 25Km.

Η ατμόσφαιρα είναι πολύ σημαντική για τη διατήρηση της ζωής πάνω στη Γη καθώς προσφέρει το μέσο για την ανακύκλωση της **ενέργειας**, των **θρεπτικών συστατικών** και του **νερού** στον πλανήτη. Η σύσταση της ατμόσφαιρας επηρεάζεται άμεσα λόγω αλληλεπίδρασης της με την ηλιακή ακτινοβολία, τα σύννεφα, τους ανέμους, τους ωκεανούς και οτιδήποτε υπάρχει και συμβαίνει στην επιφάνεια της γης. Στην αρχή του 20^{ου} αιώνα οι επιστήμονες άρχισαν να μελετούν ενώσεις οι οποίες βρίσκονταν σε ιχνοποσότητες μικρότερες από 1ppmv (10^{-6} v/v) στην ατμόσφαιρα και ήταν υπεύθυνες για πάρα πολλές χημικές διεργασίες που πραγματοποιούνταν στην ατμόσφαιρα. Λόγω αυτών των χημικών διεργασιών πλέον το μεγάλο ενδιαφέρον έχει επικεντρωθεί στην ατμοσφαιρική ρύπανση λόγω αύξησης των συγκεντρώσεων του όζοντος και των αιωρούμενων σωματιδίων αλλά και στις κλιματικές αλλαγές που έχουν επέλθει λόγω του φαινομένου του θερμοκηπίου που επαυξήθηκε λόγω των υψηλών συγκεντρώσεων του CO₂, του O₃ και του μεθανίου από ανθρωπογενείς δραστηριότητες.



Εικόνα 1.1: Στρώματα της ατμόσφαιρας μεταβολή θερμοκρασίας και συγκέντρωση του όζοντος ως συνάρτηση του υψόμετρου. (Μαγουλάς και Αμπελιώτης, 2008)

1.2 Η σημασία της ατμόσφαιρας – Επίδραση οργανικών πτητικών ενώσεων στη Χημεία



Εικόνα 1.2: Οξειδία του αζώτου (NO_x), Οργανικές πτητικές ενώσεις (VOCs) και διοξείδιο του θείου (SO_2) ανάμειξη από διαφορετικές πηγές και αντίδραση τους στην ατμόσφαιρα (NEAQS 2002 from NOAA 's research, Earth System Research Laboratory <http://www.esrl.noaa.gov/csd/projects/neaqs/scienceintro.html>)

Η μελέτη των χημικών και φυσικών διεργασιών που συμβαίνουν στην ατμόσφαιρα θα μας δώσει την δυνατότητα να κατανοήσουμε τον λόγο των παραπάνω αλλαγών. Η ηλιακή ακτινοβολία η οποία διαπερνάει τα διάφορα στρώματα της ατμόσφαιρας και θερμαίνει τον πλανήτη μας παίζει ένα πάρα πολύ σημαντικό ρόλο στην ατμοσφαιρική χημεία αφού μπορεί να διασπάσει αρκετές από τις ενώσεις που υπάρχουν, παράγοντας ελεύθερες ρίζες που μπορούν να αποτελέσουν την αρχή για σειρές φωτοχημικών αντιδράσεων. Οι οξειδωτικοί παράγοντες που είναι πολύ σημαντικοί, κυρίως κατά τις νυχτερινές ώρες, είναι το όζον και οι νιτρικές ρίζες, ο παράγοντας όμως που είναι καταλυτικός, παρ' όλη την μικρή του συγκέντρωση (περίπου 1 προς 10^{13} του όγκου της ατμόσφαιρας στην επιφάνεια της Γης) είναι η φωτοχημικά παραγόμενη ρίζα υδροξυλίου (OH) που αποτελεί την ένωση κλειδί για την χημεία της ατμόσφαιρας προκαλώντας την οξείδωση των περισσότερων δραστικών ενώσεων στην τροπόσφαιρα.

Στην εικόνα 1.2 μπορούμε να δούμε τους πιο συνηθισμένους ρύπους NO_x , VOCs, SO_2 που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα είτε λόγω ανθρωπογενών, είτε φυσικών αιτιών.

Νιτρικά οξείδια NO_x :

Ο όρος NO_x συνήθως χρησιμοποιείται για να περιγράψουμε 2 ρύπους:

- Το νιτρικό διοξείδιο NO_2 , το οποίο είναι ένα κόκκινο – καφέ αέριο με ισχυρά οξειδωτικό χαρακτήρα.
- Το νιτρικό οξείδιο NO , το οποίο είναι ένα άχρωμο, άοσμο αέριο και αντιπροσωπεύει το 90 – 95% των ολικών NO_x .

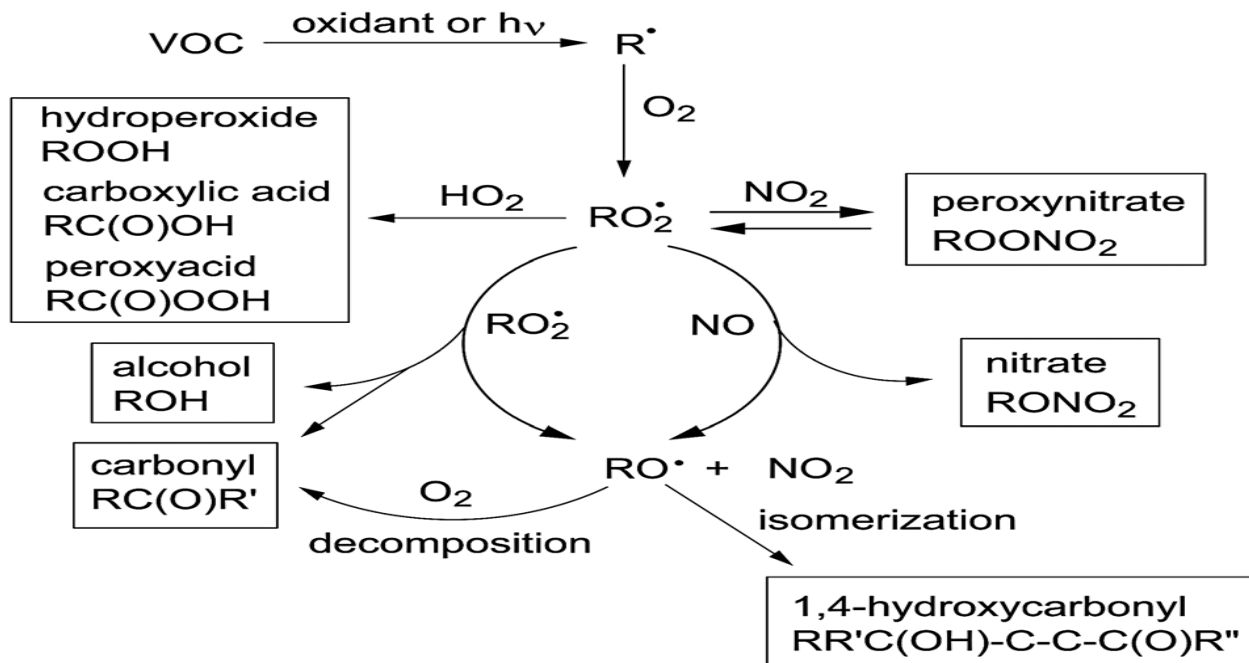
Το νιτρικό οξείδιο αντιδρά με το οξυγόνο ή το όζον στην ατμόσφαιρα για να παράξει το νιτρικό διοξείδιο. Εισπνοή αυτών των δύο ουσιών στη μορφή καθαρών αερίων επιφέρει ακαριαίο θάνατο. Στην κατηγορία των νιτρικών οξειδίων περιλαμβάνονται και τα: NO_3 (νιτρική ρίζα), N_2O (νιτρώδες οξείδιο ή υποξείδιο του αζώτου), N_2O_4 (τετροξείδιο του αζώτου) και N_2O_5 (πεντοξείδιο του αζώτου), N_2O_3 (τριοξείδιο του αζώτου). Το νιτρώδες οξείδιο είναι ένα ισχυρό θερμοκηπικό αέριο και επιπλέον καταστρέφει το στρώμα του όζοντος.

Πτητικές Οργανικές ενώσεις VOC (υδρογονάνθρακες)

Ο όρος VOC χρησιμοποιείται για να περιγράψει τις οργανικές ενώσεις με υψηλή τάση ατμών, οι οποίες οφείλονται στις ασθενείς ενδομοριακές δυνάμεις, μεταξύ των μη πολικών μορίων με αποτέλεσμα να εξατμίζονται σε θερμοκρασία δωματίου περνώντας σε πτητική κατάσταση. Τα VOCs μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με την μοριακή δομή τους, σε υδρογονάνθρακες (αλκάνια, αλκένια, αρωματικές ενώσεις κ.α.), οξειδωμένους υδρογονάνθρακες και αλογονωμένους υδρογονάνθρακες. Η κύρια φυσική πηγή των VOCs είναι η χλωρίδα και κυρίως τα δέντρα ενώ μόνο το 15% των εκπομπών προέρχονται από ανθρώπινες δραστηριότητες όπως αέρια απόβλητα βιομηχανικών μονάδων. Παρόλο όμως που οι συγκεντρώσεις των VOCs που παράγονται από τον άνθρωπο είναι μικρές (10 – 10000ppm), η δραστηριότητα τους, τους μετατρέπει σε μία σημαντική πηγή ατμοσφαιρική ρύπανσης, άμεσα λόγω της τοξικότητας και της δυσσομίας τους και έμμεσα λόγω της συνεισφοράς τους στην δημιουργία του όζοντος στην τροπόσφαιρα. Η κύρια διεργασία φυσικής απομάκρυνσης των VOCs στην ατμόσφαιρα είναι η φωτοχημική οξείδωση και ακολουθεί η εναπόθεση.

Διοξείδιο του θείου SO₂

Είναι ένα αέριο άχρωμο, άοσμο σε χαμηλές συγκεντρώσεις αλλά με έντονη ερεθιστική μυρωδιά σε πολύ ψηλές συγκεντρώσεις. Στην ατμόσφαιρα το SO₂ αντιδρά για να σχηματίσει SO₃ που εμφανίζει έντονη δραστηριότητα με υδρατμούς σχηματίζοντας ομίχλη θεικού οξέος φαινόμενο που απαντάται στο πρόβλημα ρύπανσης από όξινη βροχή. Άλλες σημαντικές ενώσεις του θείου στην ατμόσφαιρα είναι το καρβονυλοσουλφίδιο (OCS), ο διθειάνθρακας (CS₂), το διμεθυλοσουλφίδιο (CH₃)₂S, το υδρόθειο (H₂S) και τα θειικά άλατα. Φυσικές πηγές των θειούχων ενώσεων είναι οι κοιλότητες συγκέντρωσης βιολογικής ύλης, η αναερόβια σήψη, η διάχυση σταγονιδίων από τη θάλασσα, οι ηφαιστειακές εκρήξεις, και οι θερμές πηγές. Οι κυριότερες ανθρωπογενείς πηγές προέλευσης του διοξειδίου του θείου είναι οι ηλεκτροπαραγωγοί σταθμοί, οι χημικές βιομηχανίες, τα διυλιστήρια πετρελαίου, οι κεντρικές θερμάνσεις και τα πετρελαιοκίνητα αυτοκίνητα που χρησιμοποιούν καύσιμο με υψηλή περιεκτικότητα σε θείο. Οι ανθρωπογενείς εκπομπές του SO₂ εκτιμάται ότι αντιπροσωπεύουν ένα σημαντικό ποσοστό της ροής του θείου στην ατμόσφαιρα



Εικόνα 1.3: Αντιδράσεις αποικοδόμησης των οργανικών πτητικών ενώσεων (VOC) με οξειδωτικούς παράγοντες στην τροπόσφαιρα. (Ziemann and Atkinson, 2012)

Όπως παρατηρούμε στην εικόνα 1.3 σχηματικά οι υδρογονάνθρακες στην τροπόσφαιρα οξειδώνονται σε οργανικές περόξυ ρίζες ($\text{RO}_2\cdot$) με τελικό στάδιο αποικοδόμησής τους καρβονυλικές ενώσεις – αλδεύδες ή κετόνες ($\text{RC(O)R}'$), υπεροξυοξέα (RC(O)OOH), καρβοξυλικά οξέα, αλκοόλες (ROH) και υδροπεροξειδία (ROOH). Επίσης οι οργανικές περόξυ ρίζες συνεχίζουν και οξειδώνουν το μονοξειδίο του αζώτου (NO) σε διοξειδίο (NO_2). Από την φωτοδιάσπαση του διοξειδίου του αζώτου οδηγούμαστε στην παραγωγή ατομικού οξυγόνου τριπλής κατάστασης $\text{O}(^3\text{P})$ που θα ενωθεί με το μοριακό οξυγόνο δίνοντας μας όζον (O_3). Τέλος οι περόξυ ρίζες παρουσία οξειδίων του αζώτου αντιδρούν με αυτά, παράγοντας οργανονιτρικές ενώσεις (RONO_2 , ROONO_2) που είναι ικανές να μεταφέρουν τα οξείδια του αζώτου σε μεγάλες αποστάσεις όπου τα ελευθερώνουν κατά την αποικοδόμησή τους. Η οξείδωση λοιπόν των οργανικών πτητικών ενώσεων, όπως οι υδρογονάνθρακες, επιδρά στο ισοζύγιο του όζοντος, αλλά και στην παραγωγή δευτερογενών σωματιδίων. Αυτό που πρέπει να επισημάνουμε είναι ότι οι πηγές των οργανικών ενώσεων είναι κυρίως βιογενείς με μόνο το 10% να είναι ανθρωπογενής συνεισφορά (Guenther et al., 1995). Αυτό το 90% που είναι βιογενείς VOCs (BVOCs) μεταφράζεται σε 1150TgC από τα οποία το 44% είναι ισοπρένιο, το 11% μονοτερπένια, 22.5% άλλα δραστικά VOCs και 22.5% άλλα VOCs (Tanaka et al., 2012). Οι φυσικές αυτές εκπομπές BVOC αναμιγνύονται και αντιδρούν με ανθρωπογενείς ρύπους στην ατμόσφαιρα και παράγουν ενώσεις που επηρεάζουν την υγεία των οικοσυστημάτων και το ίδιο το κλίμα.

1.3 Επίδραση στο κλίμα

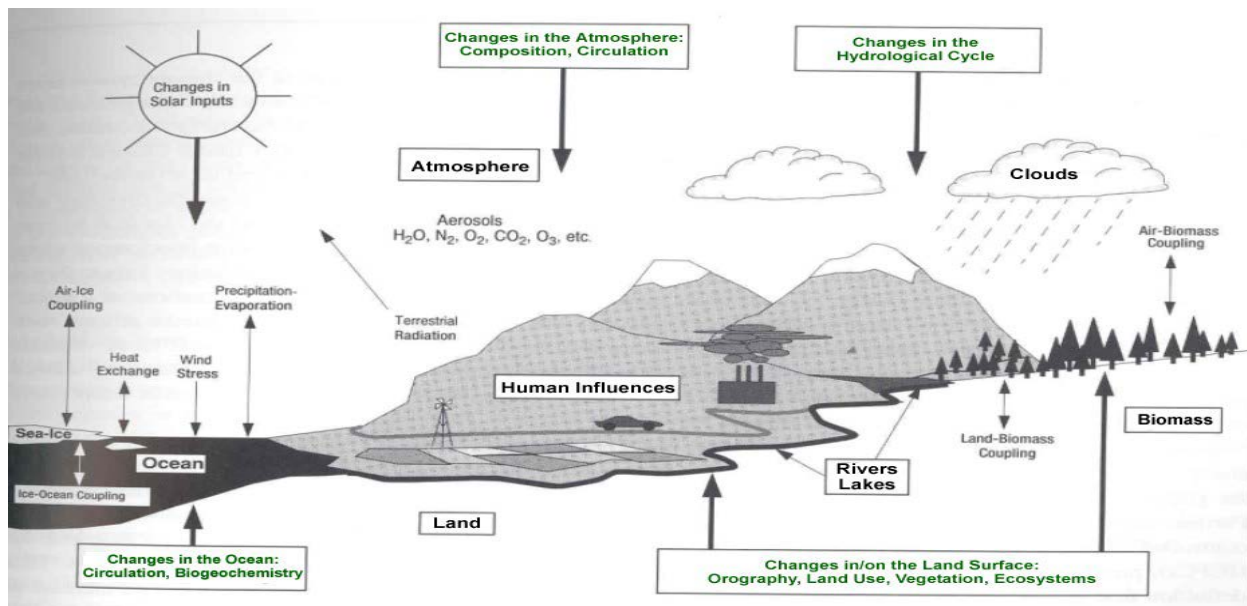
Η αλλαγή της σύστασης της ατμόσφαιρας και η διατάραξη των φυσικών διεργασιών του παγκόσμιου κλίματος (Εικόνα 1.4), είχε ως κύριο αποτέλεσμα το φαινόμενο του θερμοκηπίου με τις παρακάτω επιπτώσεις στο περιβάλλον:

- *Αλλαγή στη θερμοκρασία και στην συχνότητα - ποσότητα των βροχοπτώσεων* μετακινώντας τις ζώνες βροχοπτώσεως από τον ισημερινό προς τον βορρά και ερημοποιώντας το κάτω τμήμα της εύκρατης ζώνης. Αυτό συνεπάγεται αλλαγές στους διάφορους τύπους βλάστησης τόσο στις γεωργικές όσο και δασικές εκτάσεις.

- Άνοδος της στάθμης των ωκεανών, λόγω τήξης των παγετώνων και της θερμικής διαστολής της υδρόσφαιρας, οπότε αναμένεται να πληγούν παράκτιες πόλεις (πχ. Βενετία, Αλεξάνδρεια, Βοστώνη, κλπ.) και νησιά. Ήδη μεγάλοι παγετώνες στους πόλους και τις Άλπεις έχουν αρχίσει να λειώνουν σε ανησυχητικό βαθμό. Σύμφωνα με τα τελευταία επιστημονικά δεδομένα, κατά τα τέλη του 21ου αιώνα, αναμένεται η άνοδος της μέσης στάθμης της θάλασσας να ξεπεράσει τα 0.25m (Meier et al., 2007).

- Πρόκληση ακραίων φαινομένων (πχ. έντονοι άνεμοι, έντονες βροχοπτώσεις μεγάλης διάρκειας, έντονη ξηρασία, πολύ υψηλές θερμοκρασίες, έντονη χαλαζόπτωση, κλπ.). Τέτοια ακραία καιρικά φαινόμενα αναμένεται να προκαλέσουν και δευτερογενή φαινόμενα (ξηρασία, λειψυδρία, λιμούς, επιδημίες, κλπ.), στα οικοσυστήματα.

- Αλλαγές στα οικοσυστήματα και κίνδυνοι για την βιοποικιλότητα, όπως, αλλοίωση ή εξαφάνιση ειδών πανίδας και χλωρίδας, είτε λόγω έντονης ξηρασίας ή έντονων βροχοπτώσεων (περιβαλλοντικό στρες), συρρίκνωση δασικών εκτάσεων, λειψυδρία στην Ν. Ευρώπη, στη Ν. Αμερική και την Αφρική, μείωση της αγροτικής παραγωγής, αλλαγή της πορείας των θαλάσσιων ρευμάτων με αποτέλεσμα τη μετανάστευση (ή ακόμα και εξαφάνιση) ορισμένων ειδών ψαριών σε άλλες περιοχές.



Εικόνα 1.4: Παγκόσμιο σύστημα κλίματος – απεικόνιση φυσικών διεργασιών και αλλαγών που συμβαίνουν (Houghton, 2007).

1.4 Επίδραση στην υγεία

Σημαντικές επιπτώσεις από την αλλαγή της σύστασης της ατμόσφαιρας έχουμε και στην υγεία:

- *Απελευθέρωση καρκινογόνων ενώσεων στο περιβάλλον όπως πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες, διοξίνες κλπ.*
- *Ανάπτυξη παθογόνων μικροοργανισμών σε γεωγραφικές περιοχές που δεν έπρεπε να υπάρχουν λόγω μεταβολών θερμοκρασίας και αύξησης της υγρασίας.*
- *Έξαρση αλλεργικών, καρδιακών και αναπνευστικών νοσημάτων ειδικά τις τελευταίες δεκαετίες στον βιομηχανοποιημένο κόσμο.*
- *Εξασθένηση ανοσοποιητικού συστήματος, αύξηση περιπτώσεων καρκίνου του δέρματος και ασθενειών στα μάτια (υψηλά ποσοστά καταρράκτη) που οφείλονται στην αλλαγή της έντασης εισερχόμενης ακτινοβολίας λόγω μείωσης του στρατοσφαιρικού όζοντος.*

(Filippidou and Koukouliata, 2011)

Σκοπός

Η έκλυση VOC οφείλεται στο μεγαλύτερο της ποσοστό σε βιογενείς παράγοντες όπως είδαμε παραπάνω, ακόμα και σε βιομηχανικές χώρες όπως είναι οι Ηνωμένες Πολιτείες (Liao et al. 2007). Οι VOCs μπορούν να επηρεάσουν την χημική σύνθεση της ατμόσφαιρας ελέγχοντας την οξειδωτική ικανότητα της τροπόσφαιρας (Chameides et al. 1988). Σε περιοχές με επαρκή επίπεδα οξειδίων του αζώτου και ηλιακή ακτινοβολία έχουμε φωτοχημική παραγωγή όζοντος και περοξειδίων. Αυτό όμως που έχει παρατηρηθεί είναι ότι υψηλής δραστηριότητας BVOCs ακόμα και αν είναι σε μικρή συγκέντρωση στην ατμόσφαιρα σε σχέση με τα ανθρωπογενή παίζουν πολύ σημαντικότερο ρόλο στην φωτοχημεία λόγω της μεγάλης χημικής δραστηριότητας (Chameides et al, 1992). Από πολύ νωρίς αναπτύχθηκαν διάφορα μοντέλα υπολογισμού BVOCs που βοήθησαν στον αρχικό υπολογισμό των εκπομπών του ισοπρενίου και στην συνέχεια και άλλων ιχνοενώσεων.

Isoprene Emission Rate Models

Model	Description	Driving Variables*	Reference
G91	Emissions vary with temperature and light. Model coefficients were determined by best fit to laboratory emission rate measurements of eucalyptus trees.	<i>T, L</i>	<i>Guenther et al. [1991]</i>
G93	Emissions vary with temperature and light. Model coefficients were determined by best fit to laboratory emission rate measurements of four plant species.	<i>T, L</i>	<i>Guenther et al. [1993]</i>
T400	Emission are zero at night and increase sigmoidally with temperature during the day. Coefficients were determined by best fit to laboratory emission rate measurements of live oak trees under PAR flux of 400 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$.	<i>T, H</i>	<i>Tingey et al. [1981]</i>
T800	Emissions are zero at night and increase sigmoidally with temperature during the day. Coefficients were determined by best fit to laboratory emission rate measurements of live oak trees under PAR flux of 800 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$.	<i>T, H</i>	<i>Tingey et al. [1981]</i>
BEIS	Influences of temperature and light are estimated by interpolating between estimates from four Tingey curves, which include models T400 and T800 and curves for 100 and 200 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Emissions are zero at night.	<i>T, L</i>	<i>Pierce and Waldruff [1991]</i>
EES	Emissions vary with temperature and light. Model coefficients were determined by best fit to laboratory emission rate measurements of Engelmann spruce trees.	<i>T, L</i>	<i>Evans et al. [1985]</i>
ESS	Emissions vary with temperature and light. Model coefficients were determined by best fit to laboratory emission rate measurements of Sitka spruce trees.	<i>T, L</i>	<i>Evans et al. [1985]</i>
L87	Emissions are zero at night and increase exponentially with temperature during the day. Coefficient was determined by best fit to emission rate data from a variety of plant species, field sites, and seasons.	<i>T, H</i>	<i>Lamb et al. [1987]</i>
HR	Emissions are zero at night and constant at midday and increase (decrease) linearly with time in the morning (afternoon).	<i>H</i>	<i>Chameides et al. [1988]</i>

**T*, temperature; *L*, PAR; *H*, hour of day.

Πίνακας 1.2: Τύποι υπολογιστικών μοντέλων εκπομπών ισοπρενίου. (Guenther et al., 1993)

Αρχικά είχαμε την χρήση επίγειων μετρήσεων, λόγω όμως του μεγάλου ενδιαφέροντος για τις εκπομπές των BVOCs και για να καταφέρουμε να περάσουμε από τις μετρήσεις που αφορούσαν ένα φύλλο ή ένα δέντρο, σε ένα οικοσύστημα, σε μία περιοχή και τελικά ολόκληρο τον κόσμο, αναπτύχθηκαν τα πρώτα μοντέλα αρχικά σε τοπικό και αργότερα σε παγκόσμιο επίπεδο των οποίων τα αποτελέσματα συνδυάστηκαν με δορυφορικές παρατηρήσεις .

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 μοντέλων του πίνακα 1.2 που χρησιμοποιήθηκαν σε τοπική /περιφερειακή κλίμακα και επιτρέπει την εκτίμηση εκπομπών ισοπρενίου και μονοτερπενίων σε παγκόσμια αλλά και μέση κλίμακα και σε υψηλή χωρική ανάλυση. Το συγκεκριμένο μοντέλο βρίσκεται σε σύνδεση (coupling) με το μοντέλο ατμοσφαιρικής χημείας και μεταφοράς TM5 (tracer model) το οποίο μπορεί να χρησιμοποιήσει on-line τις βιογενείς εκπομπές του Ισοπρενίου και άλλων μονοτερπενίων. Λεπτομέρειες για τις μαθηματικές εξισώσεις καθώς επίσης και για τα δεδομένα εισόδου που χρησιμοποιούνται στο μοντέλο αναφέρονται στο επόμενο κεφάλαιο

Σκοπός της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας είναι να υπολογιστούν οι ετήσιες εκπομπές του Ισοπρενίου όπως επίσης και της μεθανόλης, του μονοξειδίου του αζώτου, του α-πινενίου, β-πινενίου, λιμονενίου, τρικαρενίου, οκιμενίου, μυρκενίου, σαμπινενίου, μεθυλοβουτενόλης και να υπολογιστεί η συμμετοχή της κάθε ένωσης στην κατανάλωση των κύριων οξειδωτικών της τροπόσφαιρας O_3 , NO_3 και OH . Η περιοχή των υπολογισμών γίνεται σε παγκόσμιο επίπεδο και με συγκεκριμένα είδη φυτών, χαρακτηριστικά των κύριων χερσαίων οικοσυστημάτων του πλανήτη μας.

Κεφάλαιο 2

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφουμε τους αλγόριθμους που χρησιμοποιεί το μοντέλο MEGAN αναλύοντας τις φυσικές διεργασίες που λαμβάνει υπόψη. Ακόμα περιγράφουμε συνοπτικά το παγκόσμιας κλίμακας μοντέλο μεταφοράς και χημείας TM5 με το οποίο είναι συνδεδεμένο το MEGAN για τη παρούσα εργασία.

Περιγραφή του μοντέλου MEGAN

Το MEGAN είναι ένα μοντέλο το οποίο χρησιμοποιείται για την ποσοτικοποίηση της επίγειας εκπομπής ισοπρενίου, άλλων αερίων και αερολυμάτων που ελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα από γήινα οικοσυστήματα με χωρική ανάλυση $1^\circ \times 1^\circ$ ή και καλύτερη. Έχει σχεδιαστεί για παγκόσμια αλλά και για περιφερειακή κάλυψη. Η υλοποίηση του μοντέλου έχει γίνει σε γλώσσα προγραμματισμού FORTRAN και ο κώδικας βρίσκεται προς κατέβασμα και χρήση στην σελίδα της NCAR (<http://acd.ucar.edu/~guenther/MEGAN/MEGAN.htm>). Οι υπολογισμοί των βιογενών εκπομπών εξαρτώνται από βιολογικούς, φυσικούς αλλά και χημικούς συντελεστές. Ο καθαρός ρυθμός των ενώσεων υπολογίζεται σε $\mu\text{g} \text{ ένωσης}/\text{m}^2/\text{h}$ και οι ενώσεις οι οποίες υπολογίζονται είναι οι παρακάτω: Ισοπρένιο, μεθανόλη, μονοξείδιο του αζώτου, α-πινένιο, β-πινένιο, λιμονένιο, τρικαρένιο, οκιμένιο, μυρκένιο, σαμπινένιο, μεθυλοβουτενόλη.

2.1 Περιγραφή Αλγορίθμων

Με βάση το MEGAN οι εκπομπές υπολογίζονται ως το γινόμενο του συντελεστή εκπομπής κάθε ένωσης, ενός συντελεστή (γ) που λαμβάνει υπόψη τις μετεωρολογικές συνθήκες που επικρατούν στην εκάστοτε περιοχή και περίοδο καθώς επίσης και την ηλικία των φυτών και τέλος ενός συντελεστή (ρ) που χαρακτηρίζει την μορφολογία της βλάστησης (ύψος δέντρων κτλ).

$$\text{Εκπομπή ένωσης} = [EF] * [\gamma] * [\rho]$$

EF : συντελεστής εκπομπής ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$) ένωσης

γ : λόγος κανονικοποίησης για την διόρθωση των εκτιμήσεων εκπομπών λόγω της απόκλισης από τις κανονικές συνθήκες (μετεωρολογία, ηλικία φυτών και φως).

ρ : λόγος κανονικοποίησης παραγωγής και απώλειας της ένωσης μέσα στον θόλο της βλάστησης

Έτσι για το (γ) λαμβάνονται ως κανονικές συνθήκες:

- Φυτοκάλυψη 80% ώριμο φύλλωμα, 10% αναπτυσσόμενο φύλλωμα, 10% παλαιό φύλλωμα.
- Γωνία ηλιακής ακτινοβολίας 60° από τον ορίζοντα στον ήλιο.
- Λόγος $\text{PPDF}_{\text{top canopy}} / \text{PPDF}_{\text{top atmosphere}} = 0.6$ (Photosynthetic photon flux density)
- Θερμοκρασία αέρα = 303K
- Υγρασία αέρα = 14 g/Kg
- Ταχύτητα αέρα = 3 m/s
- Υγρασία εδάφους = $0.3 \text{ m}^3/\text{m}^3$
- Θερμοκρασία φυλλώματος = 297K με $\text{PPFD} = 200 \mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ (sun leaves) και $\text{PPFD} = 50 \mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ (shade leaves).

Στο παρακάτω διάγραμμα 2.1 φαίνονται οι βασικοί υπολογισμοί που εκτελεί το MEGAN και στο διάγραμμα 2.2 που ακολουθεί παρατίθενται τα δεδομένα εισόδου που χρησιμοποιεί το μοντέλο. Έτσι έχουμε τις παρακάτω μεταβλητές:

LAI : Leaf Area Index (Επιφάνεια φυλλώματος προς επιφάνεια εδάφους m^2 / m^2)

LDF : Light dependent factor

D : ύψος βλάστησης θόλου λαμβάνεται ως 15m

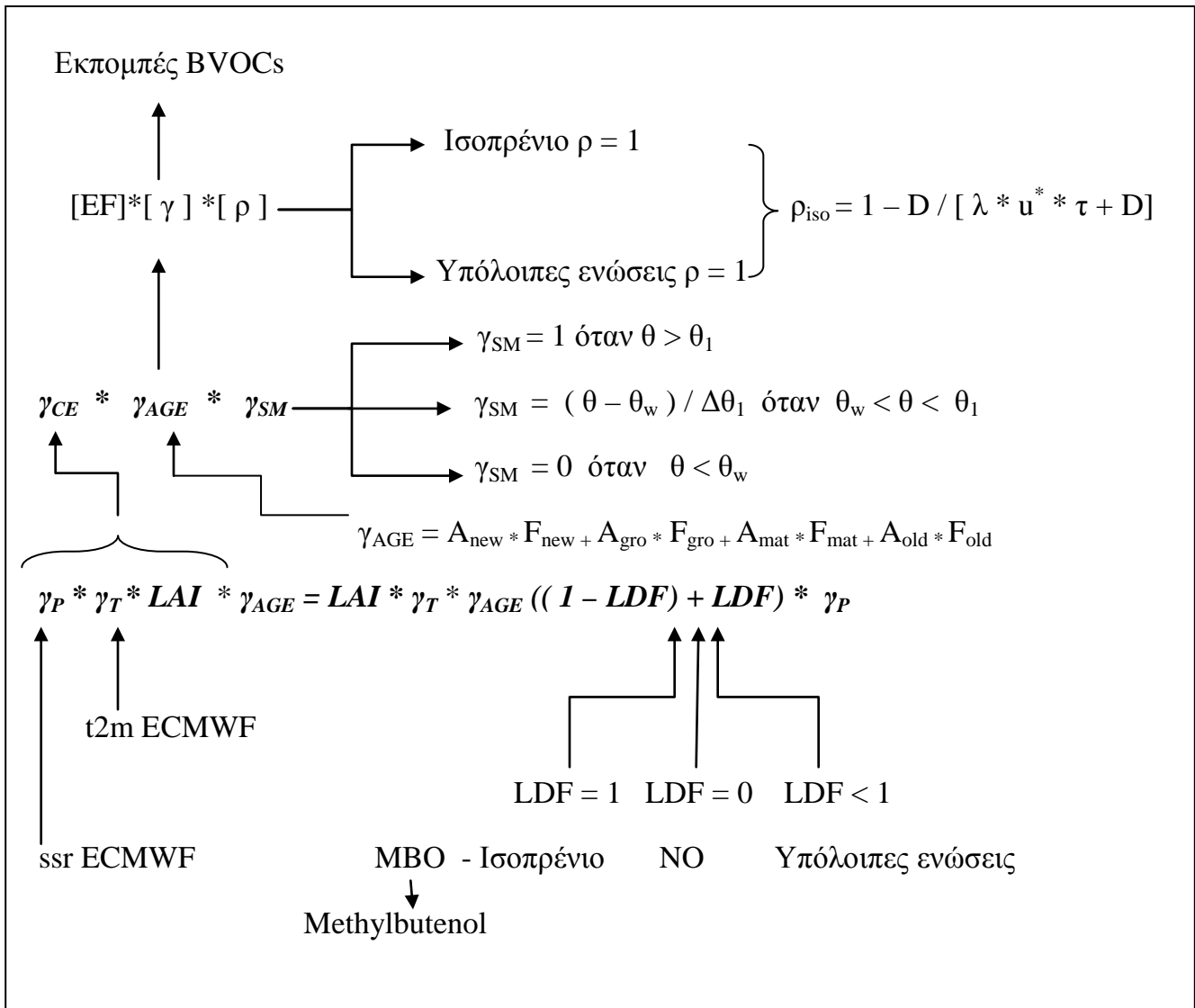
λ : εμπειρική σταθερά εξαρτώμενη από PFT (plant functional types) λαμβάνεται ως 0.3

u^* : ταχύτητα ανέμου στα 10m (m/s)

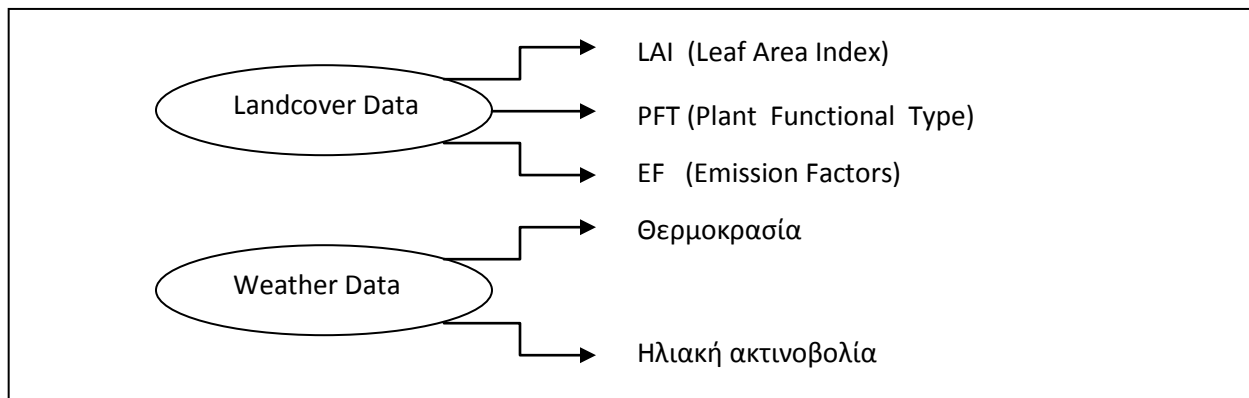
τ : χρόνος ζωής ένωσης πάνω από την βλάστηση (s)

θ : υγρασία εδάφους σε m^3/m^3

θ_w : σημείο μαρασμού σε m^3/m^3



Διάγραμμα 2.1: Διάγραμμα ροής αλγορίθμων του MEGAN v2.04



Διάγραμμα 2.2: Δεδομένα εισόδου που χρησιμοποιεί το MEGAN v2.04

➤ **Συντελεστής εκπομπής EF:**

Ο συντελεστής εκπομπής είναι ένας ρυθμός εκπομπής κάθε ένωσης σε μια θερμοκρασία αέρα 30°C και έντασης φωτός 1000 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$. Το ισοπρένιο παράγεται από βακτήρια εδάφους, άλγη καθώς και από την αναπνοή των ζώων (συμπεριλαμβανομένων και των ανθρώπων) και των φυτών. Μόνο οι εκπομπές από την γήινη βλάστηση είναι αρκετά υψηλές ώστε να επηρεάσουν σε σημαντικό βαθμό την ατμοσφαιρική σύσταση. Ενδεικτικές τιμές ρυθμών εκπομπής ισοπρενίου για διάφορα είδη φυτών κυμαίνονται από <0.1 έως 100 $\mu\text{g}/\text{g}/\text{h}$ (Πίνακας 2.1).

Surface type	EF	Isoprene mg isoprene $\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$	Monoterpenes $\times 10^{-3}\text{mg monoterpenem}^{-2}\text{h}^{-1}$							Total	
			myrcene	sabinene	limonene	3-carene	ocimene	β -pinene	α -pinene		other monoterpenes
Continental ice (Ice)		0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Broadleaf evergreen forest (BEF)		12.6	22.1	14.3	40.7	5	134.4	40.6	36.1	155.9	449.1
Broadleaf deciduous forest and woodland (BDFW)		12.6	22.1	14.3	40.7	5	134.4	40.6	36.1	155.9	449.1
Mixed coniferous and broadleaf deciduous forest and woodland (MCBDF)		7.3	53.9	28.1	69.8	24.2	69.1	66.1	131	218.5	660.7
Coniferous forest and woodland (CFW)		2	85.8	41.9	98.9	43.5	3.9	91.7	225.9	281.2	872.8
High latitude deciduous forest and woodland (HLDFW)		0.7	85.8	41.9	98.9	43.5	3.9	91.7	225.9	281.2	872.8
Wooded C4 grassland (WC4G)		0.5	5.6	8	41.5	17.2	14.3	21.9	57.2	158.1	323.8
Shrubs and bare ground (SBG)		10.7	20.9	17.3	173.9	6.1	103	45	51.2	318.3	735.7
Tundra		0.5	5.6	8	41.5	17.2	14.3	21.9	57.2	158.1	323.8
C3 grassland (C3G)		0.5	5.6	8	41.5	17.2	14.3	21.9	57.2	158.1	323.8
Cropland		0.09	5.6	8	41.5	17.2	14.3	21.9	57.2	158.1	323.8
LDF value		0.9999	0.05	0.1	0.05	0.05	0.8	0.1	0.1	0.1	-

Πίνακας 2.1: Συντελεστές εκπομπής ϵ και συντελεστές φωτός ισοπρενίου και μονοτερπενίων. (Tanaka et al., 2012)

Πρέπει να επισημάνουμε ότι οι αλλαγές στο κλίμα όπως επίσης και στην χρήση γης επηρεάζουν σημαντικά την ύπαρξη των ειδών της βλάστησης (Πίνακας 2.2) και επομένως τις γενικές κατηγορίες τους PFTs που λαμβάνονται υπόψη στο MEGAN και που έχουν διαφορετικούς συντελεστές εκπομπής ϵ .

Olson Code	Description	$(\mu\text{g C g}^{-1} \text{h}^{-1})$		(Tg C yr^{-1})			m2 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

Πίνακας 2.2: Εκτιμήσεις εκπομπών ισοπρενίου (Iso) και μονοτερπενίων (Mon) και άλλων δραστικών VOC (ORVOC) ανά τύπο οικοσυστήματος Olson. (Guenther et al., 1995)

Για την συγκεκριμένη μελέτη χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα με σταθερούς συντελεστές εκπομπής που προσέφερε το NCAR για το ισοπρένιο και για άλλες 10 ενώσεις χαρακτηριστικούς για κάθε ένα από τους 4 τύπους βλάστησης PFT που λαμβάνονται υπόψη στο MEGAN:

- 1) Πλατύφυλλα δέντρα
- 2) Βελονοειδή δέντρα
- 3) Θάμνοι – γρασίδι
- 4) Καλλιέργειες

➤ **Λόγος κανονικοποίησης γ :**

Το γ χρησιμοποιείται για να ληφθεί υπόψη ένας αριθμός φυσικών και βιολογικών διεργασιών που τροποποιούν την ικανότητα ενός φύλλου να εκπέμπει VOCs. Η ικανότητα ενός φύλλου να εκπέμπει ισοπρένιο εξαρτάται από την κατάσταση του. Τα νέα σε ηλικία φύλλα δεν εκπέμπουν καθόλου ισοπρένιο ενώ τα ώριμα φύλλα εκπέμπουν την μέγιστη ποσότητα η οποία όμως μειώνεται καθώς τα φύλλα μαραίνονται. Επίσης παρόλο που έχει αναφερθεί ότι η εκπομπή ισοπρενίου είναι λιγότερο ευαίσθητη από την φωτοσύνθεση στη μείωση της υγρασίας του εδάφους (Pegoraro et al., 2004), η μεγάλη σε διάρκεια ξηρασία επιδρά απευθείας στην εκπομπή ισοπρενίου. Ο συνολικός παράγοντας γ υπολογίζεται ως το γινόμενο άλλων επιμέρους αδιάστατων παραγόντων που επηρεάζουν το ρυθμό εκπομπής του ισοπρενίου και αντιστοιχούν στις ίδιες κανονικές:

$$\gamma = \gamma_{CE} * \gamma_{AGE} * \gamma_{SM}$$

γ_{CE} : (Canopy Environment) περιγράφει τις διακυμάνσεις που οφείλονται στις αλλαγές του δείκτη φυλλώματος LAI, του φωτός, της θερμοκρασίας, της υγρασίας και της ταχύτητας του αέρα σε κάθε περιοχή, δηλαδή στην περίπτωση μας σε κάθε κουτί του μοντέλου.

γ_{AGE} : περιγράφει διακυμάνσεις εκπομπών λόγω αλλαγών στην ηλικία των φύλλων.

γ_{SM} : (Soil Moisture) περιγράφει την επίδραση στις εκπομπές των αλλαγών στην υγρασία εδάφους.

Οι υπολογισμοί που συμβαίνουν στο κάθε κουτί εξαρτώνται από την θερμοκρασία του φυλλώματος και από την PPFD (Photosynthetic Photon Flux Density) φωτοσυνθετική δραστηριότητα στην φυλλωσιά όπως περιγράφεται με την εξίσωση:

$$\gamma_{CE} = C_{CE} * \gamma_{PT} * LAI$$

C_{CE} : συντελεστής που καθορίζει η δραστηριότητα των εκπομπών να ακολουθεί τις κανονικές συνθήκες και είναι ίσος με 0.57.

γ_{PT} : είναι ο σταθμισμένος μέσος όρος, για όλα τα φύλλα, ενός συντελεστή δραστηριότητας που εξαρτάται από την θερμοκρασία γ_T και ενός συντελεστή δραστηριότητας φωτοσύνθεσης γ_P ο οποίος εξαρτάται από τις αλλαγές του φωτός.

- ❖ Αυτό που πρέπει να παρατηρήσουμε είναι ότι το γ_P μειώνεται με την αύξηση του LAI. Επίσης το PPFD είναι πολύ χαμηλό σε σκιασμένα φύλλα ενώ σε φύλλα που τα βλέπει ο ήλιος εξαρτάται από την γωνία του ήλιου με το φύλλο.

Για να υπολογίσουμε τα γ_P και γ_T χρησιμοποιούμε τις εξισώσεις που εισήχθησαν από το Guenther et al (1993) και τροποποιήθηκαν στο Guenther et al (1999a).

$$\gamma_P = C_p * [(a * PPFD) / ((1 + a^2 * PPFD^2)^{0.5})]$$

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

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

όπου PPFD είναι η τιμή της φωτοσυνθετικής πυκνότητας ροής φωτονίων στα φύλλα σε $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$

όπου T: θερμοκρασία φύλλου (K), $C_{T1} = 95$, $C_{T2} = 230$

C_p , a , E_{opt} και T_{opt} είναι εμπειρικές σταθερές που υπολογίζονται από τις παρακάτω σχέσεις:

$$C_p = 0.0468 * \exp(0.0005 * [P_{24} - P_o]) * [P_{240}]^{0.6}$$

$$a = 0.004 - 0.0005 \ln(P_{240})$$

$$T_{opt} = 313 + (0.6 * (T_{240} - 297))$$

$$E_{opt} = 2.034 * \exp(0.05 * (T_{24} - 297)) * \exp(0.05 * (T_{240} - 297))$$

όπου P_{24} και P_{240} το μέσο επίπεδο PPFD για διάρκεια 24h και 240h και $P_o = 200 \mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ (για φύλλα με ήλιο), $P_o = 50 \mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ (σκιασμένα φύλλα)

και T_{24} και T_{240} το μέσο επίπεδο θερμοκρασίας αέρα για διάρκεια 24h και 240h

Οι συντελεστές οι οποίοι χρησιμοποιούνται στις παραπάνω εξισώσεις βασίζονται σε παρατηρήσεις από Petron et al., (2001), Monson et al., (1994), Sharkey et al., (2000), Geron et al., (2000) και Hanson & Sharkey (1999).

- ❖ Τα φύλλα ξεκινούν να φωτοσυνθέτουν αμέσως μετά την άνθιση τους αλλά το ισοπρένιο και τα μονοτερπένια εκπέμπονται σε σημαντικές ποσότητες αρκετές μέρες μετά την έναρξη της φωτοσύνθεσης. Γι αυτό οι εκπομπές εξαρτώνται από την ηλικία των φύλλων και παρακάτω υπάρχουν οι εξισώσεις στις οποίες αυτή λαμβάνεται υπόψη .

Για τους υπολογισμούς μας για τα αειθαλή δέντρα το $\gamma_{age} = 1$ ενώ για τα φυλλοβόλα λαμβάνουμε υπόψη 4 περιπτώσεις: α) το νέο φύλλωμα (F_{new}) εκπέμπει αμελητέες ποσότητες VOCs, β) φύλλωμα (F_{gro}) που αναπτύσσεται εκπέμπει ποσότητες μικρότερες της μέγιστης τιμής, γ) ώριμο φύλλωμα (F_{mat}) εκπέμπει σε μέγιστες τιμές δ) το φύλλωμα όσο μαραίνεται (F_{old}) εκπέμπει σε μειωμένες τιμές.

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

Πίνακας 2.3: Τιμές συντελεστών A_{new} , A_{gro} , A_{mat} , A_{old}

Ένωση	A_{new}	A_{gro}	A_{mat}	A_{old}
Ισοπρένιο	0.05	0.6	1.125	1
Μονοτερπένια	2	1.8	0.95	1
Σεσκουιτερπένια	0.4	0.6	1.075	1
Μεθανόλη	3	2.6	0.85	1

Οι τιμές αυτών των συντελεστών εκπομπής βασίζονται σε παρατηρήσεις των Petron et al. (2001), Goldstein et al. (1998), Monson et al. (1994), Guenther et al. (1991) και Karl et al. (2003). Το κάθε κουτί είναι διαιρεμένο σε κλάσματα ηλικίας της φυλλωσιάς τα οποία βασίζονται στην αλλαγή του LAI στο τρέχον χρονικό βήμα (LAI_c) και σε προηγούμενο προγενέστερο χρονικό βήμα (LAI_p), έτσι θα έχουμε τις περιπτώσεις:

$$\rightarrow \text{LAI}_c = \text{LAI}_p$$

$$F_{\text{mat}} = 0.8, F_{\text{new}} = 0, F_{\text{gro}} = 0.1, F_{\text{old}} = 0.1$$

$$\rightarrow \text{LAI}_p > \text{LAI}_c$$

$$F_{\text{new}} = 0$$

$$F_{\text{gro}} = 0$$

$$F_{\text{old}} = [(\text{LAI}_p - \text{LAI}_c) / \text{LAI}_p]$$

$$F_{\text{mat}} = 1 - F_{\text{old}}$$

$$\rightarrow \text{LAI}_p < \text{LAI}_c$$

$$F_{\text{old}} = 0$$

$$F_{\text{new}} = 1 - (\text{LAI}_p / \text{LAI}_c) \text{ για } t \leq t_i$$

$$F_{\text{new}} = [t_i / t][1 - (\text{LAI}_p / \text{LAI}_c)] \text{ για } t > t_i$$

$$F_{\text{mat}} = (\text{LAI}_p / \text{LAI}_c) \text{ για } t \leq t_m$$

$$F_{\text{mat}} = (\text{LAI}_p / \text{LAI}_c) + [(t - t_m) / t][1 - (\text{LAI}_p / \text{LAI}_c)] \text{ για } t > t_m$$

$$F_{\text{gro}} = 1 - F_{\text{new}} - F_{\text{mat}}$$

όπου t : είναι το χρονικό βήμα σε μέρες μεταξύ LAI_c και LAI_p .

t_i : είναι οι μέρες μεταξύ άνθισης και του ξεκινήματος εκπομπής του ισοπρενίου

t_m : είναι οι μέρες μεταξύ της άνθισης και της μέγιστης εκπομπής του ισοπρενίου

$$t_i = 5 + (0.7 * (300 - T_i)) \text{ για } t_i \leq 303$$

$$t_i = 2.9 \text{ για } t_i > 303$$

$$t_m = 2.3 * t_i$$

όπου T_1 είναι η μέση θερμοκρασία του περιβάλλοντος αέρα στο προηγούμενο χρονικό βήμα.

➤ **Συντελεστής υγρασίας εδάφους γ_{SM} :**

Τα φυτά χρειάζονται CO_2 αλλά και νερό για την ανάπτυξη τους. Το CO_2 παραλαμβάνεται από τους πόρους των φύλλων, ενώ το νερό συνήθως από το έδαφος. Ωστόσο μεγάλες ποσότητες νερού χάνονται από τους πόρους των φύλλων, με αποτέλεσμα να δημιουργείται μία μεγάλη ανάγκη για ύπαρξη κατάλληλης υγρασίας στο έδαφος έτσι ώστε να συνεχίζεται η απορρόφηση διοξειδίου του άνθρακα. Έχει παρατηρηθεί ότι φυτά τα οποία δεν έχουν την απαραίτητη υγρασία στο έδαφος τους, έχουν μειωμένη λειτουργία φωτοσύνθεσης σε σχέση με αυτά που ποτίζονται τακτικά, παρολαυτά και στις 2 καταστάσεις έχουμε ίδια ποσότητα εκπομπής ισοπρενίου στην ατμόσφαιρα (Guenther et al., 1999b). Η εκπομπή ισοπρενίου μειώνεται μόνο όταν το ποσοστό υγρασίας στο έδαφος πέσει κάτω από ένα συγκεκριμένο επίπεδο ή επέλθει μία απότομη ξηρασία.

$$\begin{aligned} \gamma_{SM} &= 1 \quad \text{όταν } \theta > \theta_1 \\ \gamma_{SM} &= (\theta - \theta_w) / \Delta\theta_1 \quad \text{όταν } \theta_w < \theta < \theta_1 \\ \gamma_{SM} &= 0 \quad \text{όταν } \theta < \theta_w \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \gamma_{SM} &= 1 \\ \gamma_{SM} &= (\theta - \theta_w) / \Delta\theta_1 \\ \gamma_{SM} &= 0 \end{aligned}} \right\} \theta_1 = \theta_w + \Delta\theta_1$$

όπου θ είναι η υγρασία εδάφους σε m^3/m^3 , θ_w είναι το σημείο μαρασμού σε m^3/m^3 στο οποίο τα φυτά δεν μπορούν να απορροφήσουν νερό από το έδαφος και $\Delta\theta_1$ είναι μία εμπειρική παράμετρος ίση με 0.06 βασισμένη σε παρατηρήσεις (Pegoraro et al. 2004).

➤ **Λόγος κανονικοποίησης ρ :**

Ο λόγος κανονικοποίησης παραγωγής και απώλειας της ένωσης μέσα στον θόλο λαμβάνεται ίσο με 1 για όλες τις ενώσεις. Ενδεικτικά αναφέρεται ο τύπος υπολογισμού του ρ για το ισοπρένιο το οποίο υπολογίζει $\rho_{iso} = 0.96$, έτσι θα έχουμε ότι:

$$\rho_{iso} = 1 - D / [\lambda * u^* * \tau + D]$$

όπου

$$D (\text{ύψος θόλου βλάστησης}) = 15 \text{ m,}$$

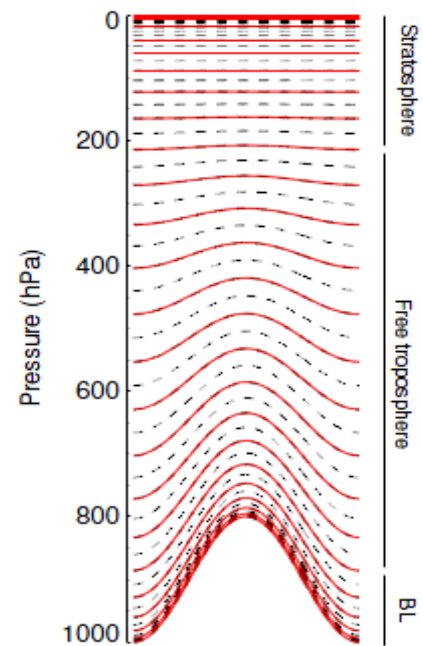
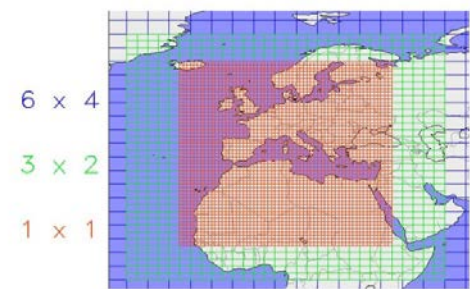
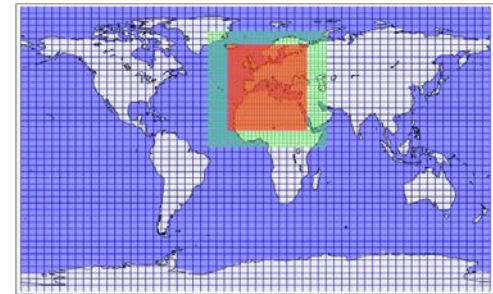
τ : χρόνος ζωής ισοπρενίου πάνω από την βλάστηση,

u^* = ταχύτητα ανέμου στα 10m (m/s)

λ = εμπειρική σταθερά που λαμβάνεται από παρατηρήσεις ίσο με 0.3.

Περιγραφή του μοντέλου TM5

Το TM5 είναι ένα παγκόσμιας εμβέλειας τρισδιάστατο μοντέλο Χημείας και Μεταφοράς, το οποίο επιτρέπει το αμφίδρομο ένθετο ζουμ με δυνατότητα υψηλότερης ευκρίνειας σε οποιοδήποτε περιοχή ενδιαφέροντος (Εικόνα 2.1). Οι προσομοιώσεις μπορούν να φτάσουν σε υψηλή χωρική ανάλυση έως 1° γεωγραφικό μήκος x 1° γεωγραφικό πλάτος σε επιλεγμένες περιοχές, ενώ για παγκόσμια κάλυψη μπορεί να χρησιμοποιηθεί ανάλυση 6° x 4° καθώς επίσης και 3° x 2° με κάθετη διαστρωμάτωση από 25 μέχρι 60 στρώματα μεταξύ επιφάνειας (Εικόνα 2.1) και 0.1hPa από το ECMWF¹. Από το 2006 και μετά η κάθετη διαστρωμάτωση διαμορφώθηκε στα 91 στρώματα και ακολουθεί τα επίπεδα που χρησιμοποιεί και το μετεωρολογικό μοντέλο του Reading, ECMWF. Για επιστημονικές μελέτες στην τροποσφαιρική – στρατοσφαιρική έκδοση του TM5 που βρίσκεται υπό περαιτέρω ανάπτυξη, χρησιμοποιούνται 35 – 45 στρώματα κάθετης ανάλυσης. Όπως όλα τα TM (Tracer Models) μοντέλα, χαρακτηρίζεται ως ένα «offline» μοντέλο μιας και δεν υπολογίζει την μετεωρολογία αλλά την διαβάζει από διαθέσιμα αρχεία του ECMWF (Πίνακας 2.5). Τα συστήματα οριζόντιας και κάθετης μεταφοράς του TM5 είναι παρόμοια με των προκατόχων του, TM2 (Heimann 1988), TM3 (Houweling et al., 1998, Tsigaridis and Kanakidou, 2003) και TM4 (van Noije et al., 2004).



Εικόνα 2.1: Παράδειγμα ζουμ Ευρώπη και Νότια Αφρική. Κατακόρυφη ανάλυση του TM5. 60 επίπεδα πίεσης ECMWF (διακεκομμένες), 25 επίπεδα (συνεχόμενες) για το παραπάνω ζουμ στην Ευρώπη.

¹ European Center for Medium Weather Forecast

Το TM5 είναι γραμμένο σε FORTRAN 90 με βάση ένα συνδυασμό του ²MPI και ³OPENMP. Είναι ιδανικό για υπολογισμούς budget ιχών χημικών αέριων ενώσεων και αεροζόλ που φαίνονται στον πίνακα 2.4. Υπάρχουν προκαθορισμένες περιοχές υψηλότερης γεωγραφικής ευκρίνειας πάνω από την Ευρώπη, Βόρεια Αμερική, την Αφρική και την Ασία. Με τον τρόπο αυτό παγκόσμιου ενδιαφέροντος περιοχές «hot spots» ατμοσφαιρικής χημείας μπορούν να επιλυθούν σε υψηλότερες αναλύσεις χωρίς να υπάρχει σημαντική αύξηση υπολογιστικών αναγκών.

Chemical trace species	(continued)	(continued)
O ₃	ORGNTR ^[5]	OH
NO _x	ISOP	NO ₂
H ₂ O ₂	SO ₂	NO ₃
CH ₄	DMS	N ₂ O ₅
CO	NH ₃	HNO ₄
HNO ₃	NH ₄ ⁺ ^[8]	CH ₃ COCHO
CH ₃ OOH	MSA	C ₂ O ₃
CH ₂ O	SO ₄ ²⁻ ^[6]	ROR ^[9]
PAR ^[11]	NO ₃ ⁻ ^[7]	RXPAR ^[10]
C ₂ H ₄	²²² Rn	XO ₂ ^[11]
OLE ^[2]	²¹⁰ Pb	XO ₂ N ^[12]
ALD ₂ ^[3]	NO	NH ₂
PAN	HO ₂	
ROOH ^[4]	CH ₃ O ₂	

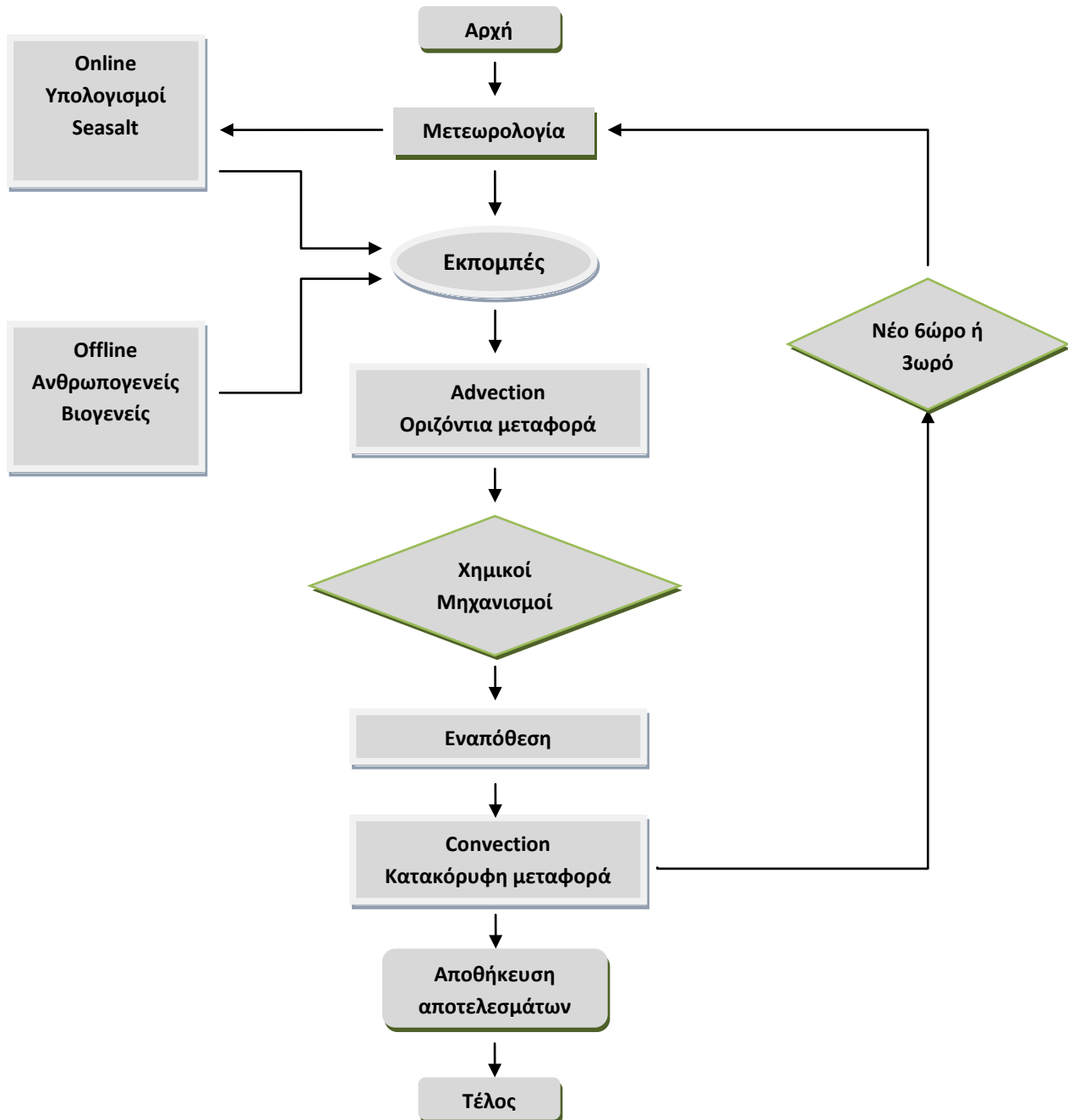
Πίνακας 2.4: Χημικές ενώσεις που περιλαμβάνονται στην τροποσφαιρική χημεία του TM5. Τα χημικά είδη που υπολογίζονται αλλά δεν μεταφέρονται βρίσκονται μέσα σε πίνακες. (Huijnen et al, 2010).

Name	Dimension	Unit	Δt (hour)	description
ps	2-D	Pa	6	surface pressure
pu	3-D	kg s ⁻¹	6	eastwards mass flux
pv	3-D	kg s ⁻¹	6	northward mass flux
t	3-D	K	6	temperature
q	3-D	kg kg ⁻¹	6	specific humidity
lwc	3-D	kg kg ⁻¹	6	cloud liquid water content
iwc	3-D	kg kg ⁻¹	6	cloud ice water content
cc	3-D	0-1	6	fractional cloud cover
eu	3-D	kg m ⁻² s ⁻¹	6	entrainment updraft
du	3-D	kg m ⁻² s ⁻¹	6	detrainment updraft
ed	3-D	kg m ⁻² s ⁻¹	6	entrainment downdraft
dd	3-D	kg m ⁻² s ⁻¹	6	detrainment downdraft
clbas	2-D	—	6	level of cloud base
cltop	2-D	—	6	level of cloud top
cllfs	2-D	—	6	level of free sinking
kz	3-D	m ² s ⁻¹	3	diffusion coefficient
blh	2-D	m	3	boundary layer height
oro	2-D 1°×1°	m ² s ⁻²	constant	surface geopotential (orography)
lsm	2-D 1°×1°	%	constant	land-sea mask
cp	2-D 1°×1°	ms ⁻¹	3	convective precipitation
lsp	2-D 1°×1°	ms ⁻¹	3	stratiform precipitation

Πίνακας 2.5: Αρχεία εισόδου ECMWF για TM5 σε χωρική ανάλυση 1° x 1° (Krol et al, 2005).

² Message Passing Interface είναι μία εφαρμογή που παρέχει πρόσβαση σε υπολογιστές που κάνουν παράλληλους υπολογισμούς.

³ Open Multiprocessing είναι μία πλατφόρμα που υποστηρίζει διαμοιραζόμενη μνήμη και χρησιμοποιεί παραπάνω από έναν επεξεργαστές.



Διάγραμμα 3: Τυπικό διάγραμμα ροής Tracer Model – TM5 (Δασκαλάκης, 2010)

Λόγω της απουσίας υπολογισμού της μετεωρολογίας από το TM5, εξοικονομείται σημαντικός υπολογιστικός χρόνος ο οποίος χρησιμοποιείται για τους υπολογισμούς διεργασιών ατμοσφαιρικής χημείας και μεταφοράς. Στο διάγραμμα 2.3 φαίνονται συνοπτικά οι διεργασίες

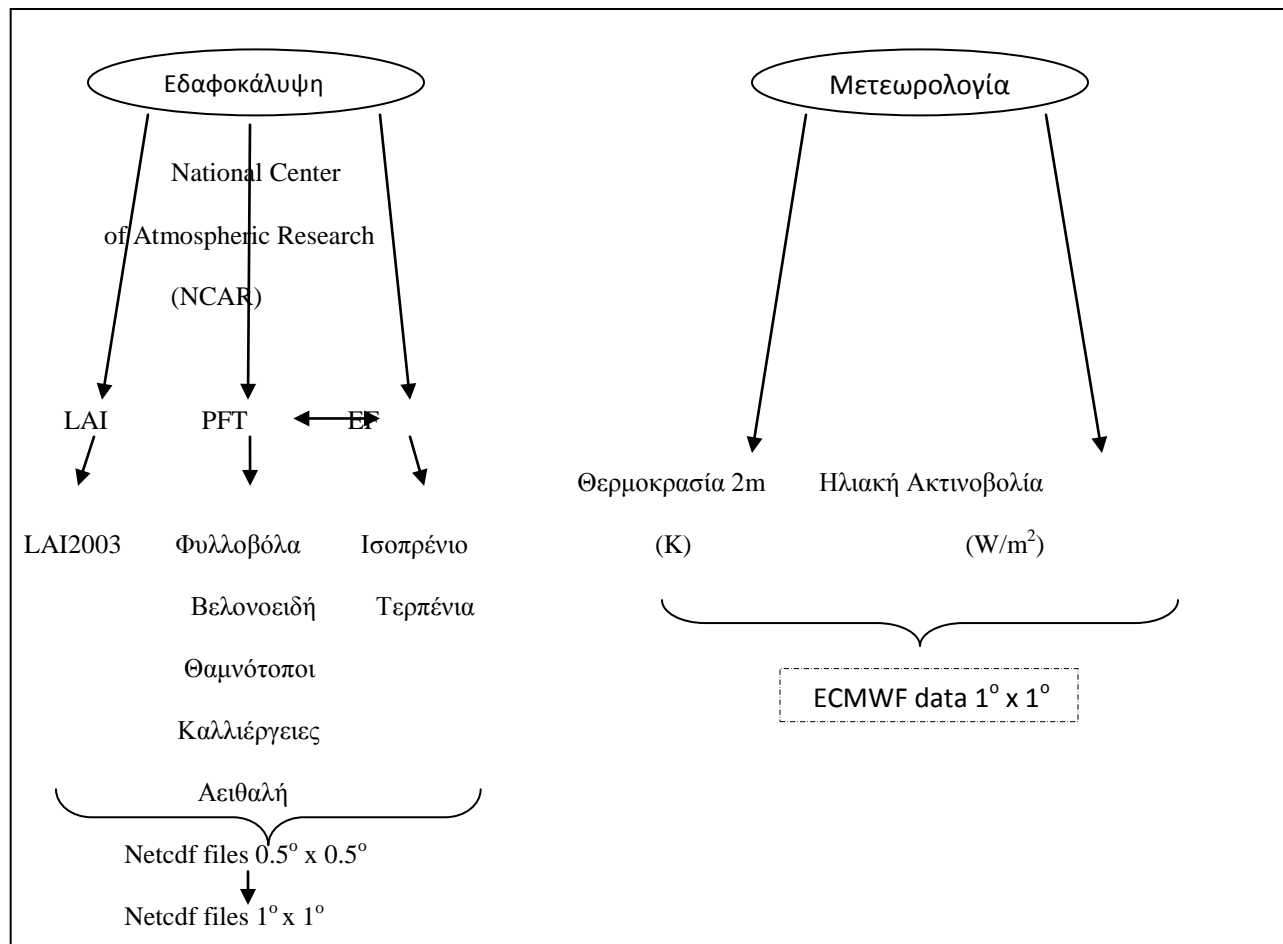
που πραγματοποιούνται στον μοντέλο και η σειρά με την οποία αυτές εκτελούνται. Στην υψηλή ανάλυση ($3^{\circ} \times 2^{\circ}$) το μοντέλο διαιρεί την ατμόσφαιρα σε κουτιά διάστασης 3° στο γεωγραφικό μήκος και 2° στο γεωγραφικό πλάτος με σύνολο κουτιών 334800. Το χρονικό βήμα για τον υπολογισμό της επίδρασης των διεργασιών σε αυτή την ανάλυση είναι 30min. Η χαμηλή ανάλυση του μοντέλου ($6^{\circ} \times 4^{\circ}$) χρησιμοποιεί χρονικό βήμα 60min με σύνολο κουτιών 83700. Το μοντέλο λαμβάνει υπόψη την βασική χημεία υποβάθρου της τροπόσφαιρας για τα $O_3/NO_x/HO_x/CO/CH_4$ (Verwer et al., 1999). Ο χημικός μηχανισμός ο οποίος χρησιμοποιείται είναι ο CBM4 - based chemistry. Στον πίνακα 2.4 αναφέρονται όλες οι χημικές ενώσεις που περιλαμβάνονται στην τροποσφαιρική χημεία του TM5. Οι ανθρωπογενείς εκπομπές προέρχονται από την βάση δεδομένων EDGAR⁴ v4.1 εκτός από τις εκπομπές των αεροσκαφών που προέρχονται από την εργασία των Schmitt και Brunner, (1997) ενώ οι βιογενείς εκπομπές με το coupling που πραγματοποιήθηκε πλέον υπολογίζονται “online” με το MEGAN σε κάθε χρονικό βήμα που εκτελείται.

⁴ Emission Database for Global Atmospheric Research

Κεφάλαιο 3

Αποτελέσματα

Για την διεξαγωγή της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις του μοντέλου Megan v2.04 με χρονικό βήμα 1 ημέρας για όλες τις ημέρες του χειμερινού μήνα Ιανουαρίου 2006 και του θερινού μήνα Ιουλίου 2006 βόρειου ημισφαιρίου. Τα αποτελέσματα λήφθηκαν αφού έγιναν οι απαραίτητες προσαρμογές στα δεδομένα εισόδου οι οποίες απεικονίζονται αναλυτικά στο διάγραμμα 3.1. Όλες οι απεικονίσεις γίνονται σε αντιπαραβολή, δηλαδή για κάθε χρονική στιγμή απεικονίζεται τόσο η χειμερινή όσο και η θερινή περίοδος. Εσκεμμένα επιλέχθηκαν ένας χειμερινός και ένας καλοκαιρινός μήνας έτσι ώστε να μελετηθεί η εποχικότητα των κατανομών οργανικών ενώσεων και να αξιολογηθεί η ικανότητα του μοντέλου.



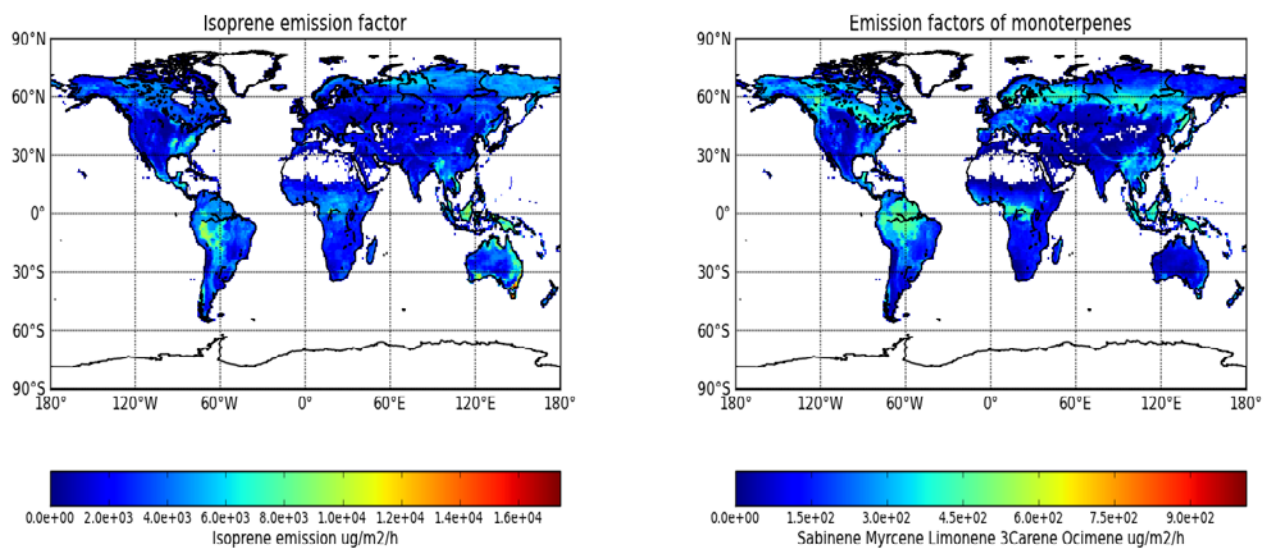
Διάγραμμα 3.1: Μετατροπή δεδομένων εισόδου που χρησιμοποιεί το Megan v2.04.

3.1 Δεδομένα εισόδου

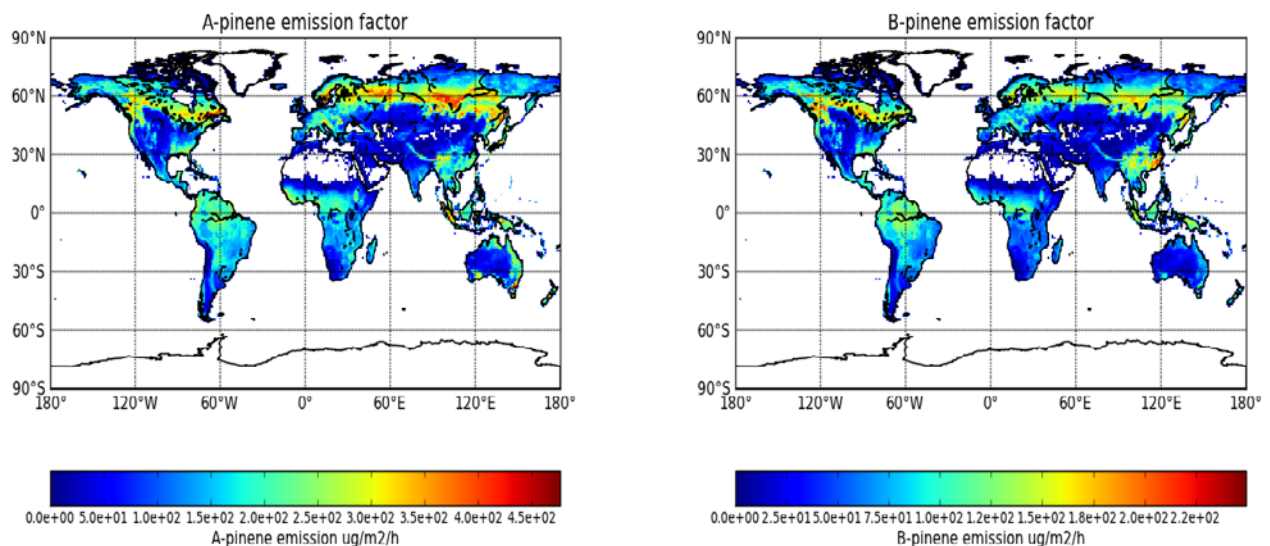
3.1.1 Συντελεστές εκπομπής ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$)

Οι συντελεστές εκπομπής που χρησιμοποιήθηκαν λήφθηκαν από την επίσημη ιστοσελίδα της NCAR σε ανάλυση $0.5^\circ \times 0.5^\circ$ σε παγκόσμιο επίπεδο και ακολούθησε προεπεξεργασία μέσω Fortran – Python έτσι ώστε να πάρουμε την επιθυμητή ανάλυση $1^\circ \times 1^\circ$. Πρέπει να επισημάνουμε ότι στους συντελεστές εκπομπής περιλαμβάνονται και τα PFTs.

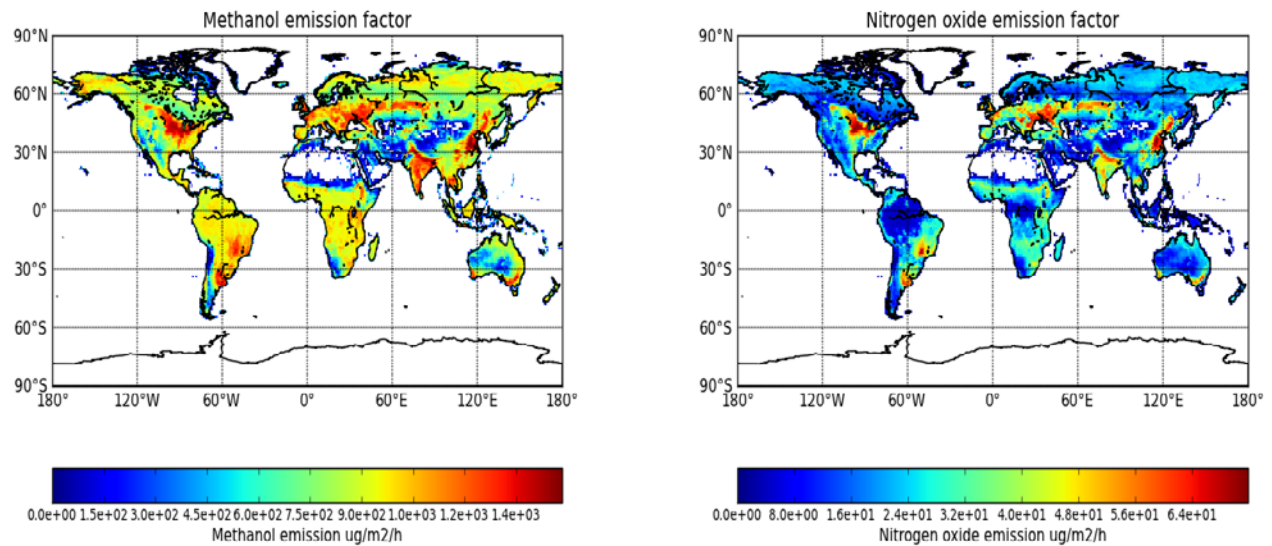
Εικόνα 3.1: Συντελεστές εκπομπής (EF σε κανονικές συνθήκες) Ισοπρενίου και Μονοτερπενίων



Εικόνα 3.2: Συντελεστές εκπομπής (EF σε κανονικές συνθήκες) α-πινενίου και β-πινενίου

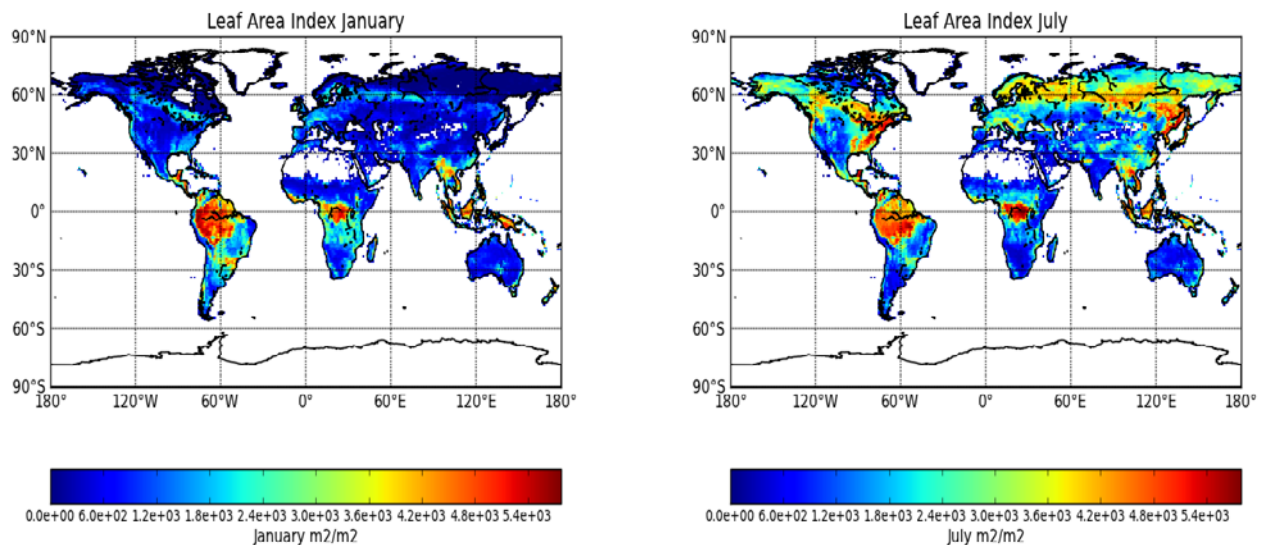


Εικόνα 3.3: Συντελεστές εκπομπής (EF σε κανονικές συνθήκες) Μεθανόλης και Μονοξειδίου του αζώτου (εκπομπή φύλλων).



3.1.2 Δείκτες επιφάνειας φυλλωσιάς (m^2/m^2)

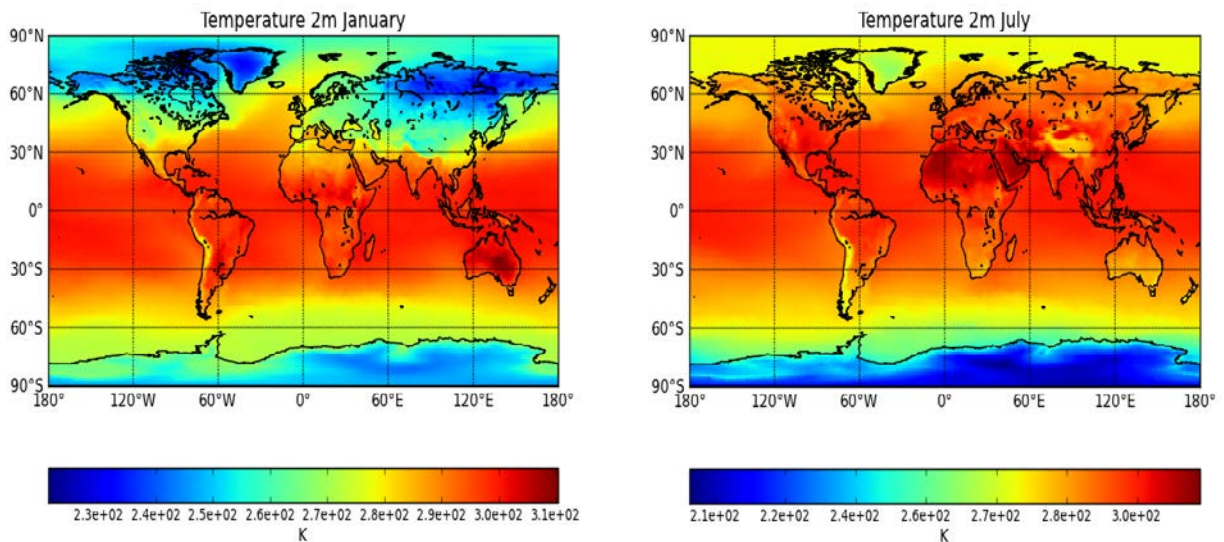
Οι δείκτες επιφανείας φυλλωσιάς (επιφάνειας φυλλώματος / επιφάνεια εδάφους) που χρησιμοποιήθηκαν λήφθηκαν από την επίσημη ιστοσελίδα της NCAR σε μηνιαία κατανομή ανάλυσης $0.5^\circ \times 0.5^\circ$ σε παγκόσμιο επίπεδο και ακολούθησε προεπεξεργασία μέσω Fortran – Python έτσι ώστε να πάρουμε την επιθυμητή ανάλυση $1^\circ \times 1^\circ$.



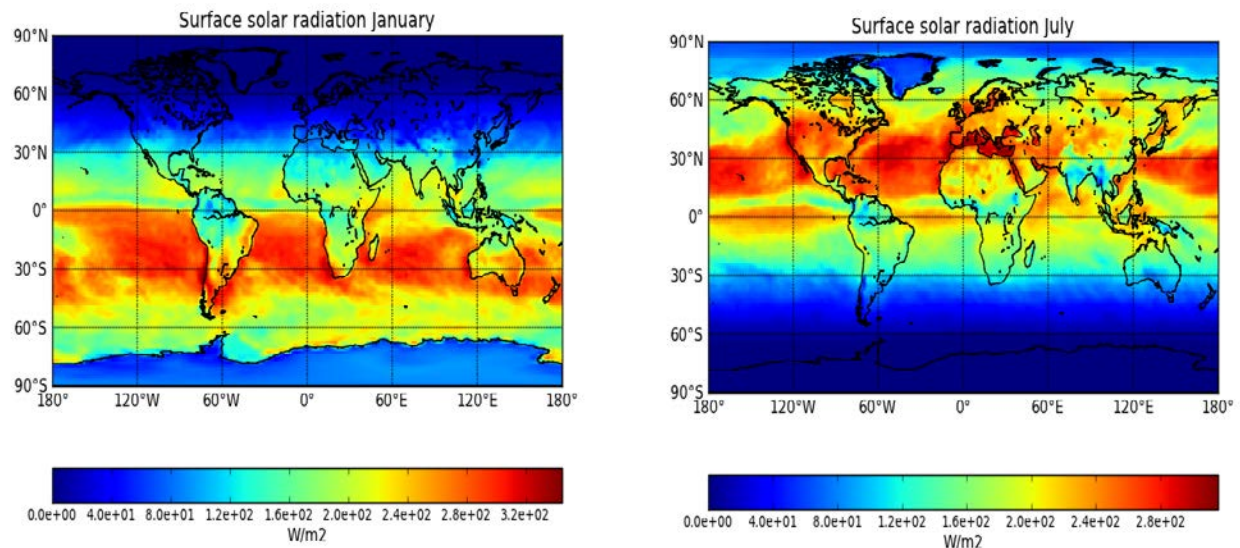
Εικόνα 3.4: Μέσες μηνιαίες κατανομές δεικτών επιφάνειας φυλλωσιάς (σε m^2/m^2) για Ιανουάριο (αριστερά) και Ιούλιο (δεξιά)

3.1.3 Θερμοκρασία επιφανείας στα 2m (K) και ηλιακή ακτινοβολία επιφανείας (W/m²).

Η θερμοκρασία επιφανείας στα 2m και η ηλιακή ακτινοβολία επιφανείας είναι αρχεία τύπου hdf που προέρχονται από ECMWF⁵ ανάλυσης 1° x 1°, τρίωρου χρονικού βήματος για το έτος 2006.



Εικόνα 3.5: Μέσες μηνιαίες κατανομές θερμοκρασίας επιφανείας(σε K) για Ιανουαρίου (αριστερά) και Ιούλιο (δεξιά) του 2006.



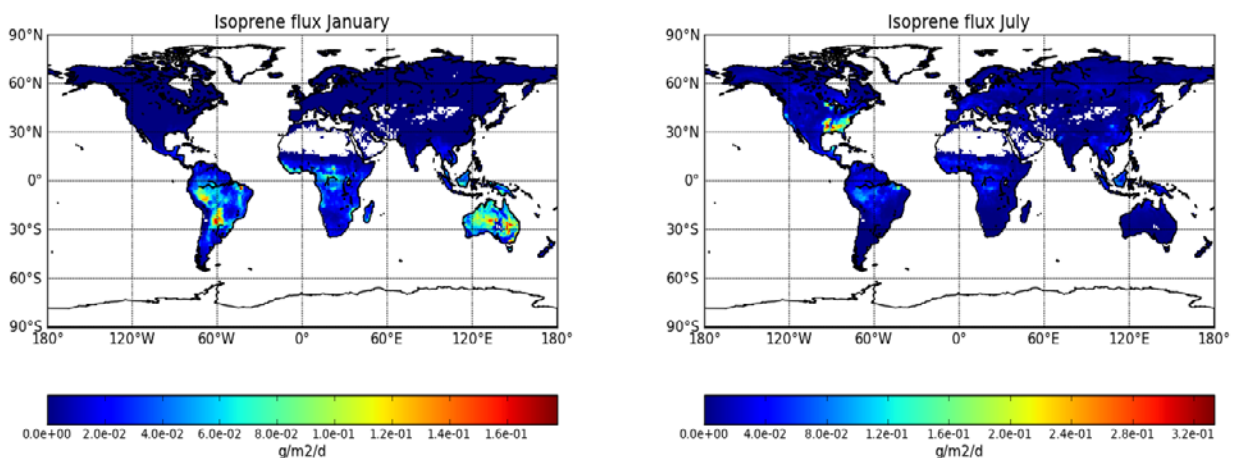
Εικόνα 3.6: Μέσες μηνιαίες κατανομές ηλιακής ακτινοβολίας επιφανείας (σε W/m²) για Ιανουάριο (αριστερά) και Ιούλιο (δεξιά).

⁵ European Centre for Medium Range Weather Forecasts

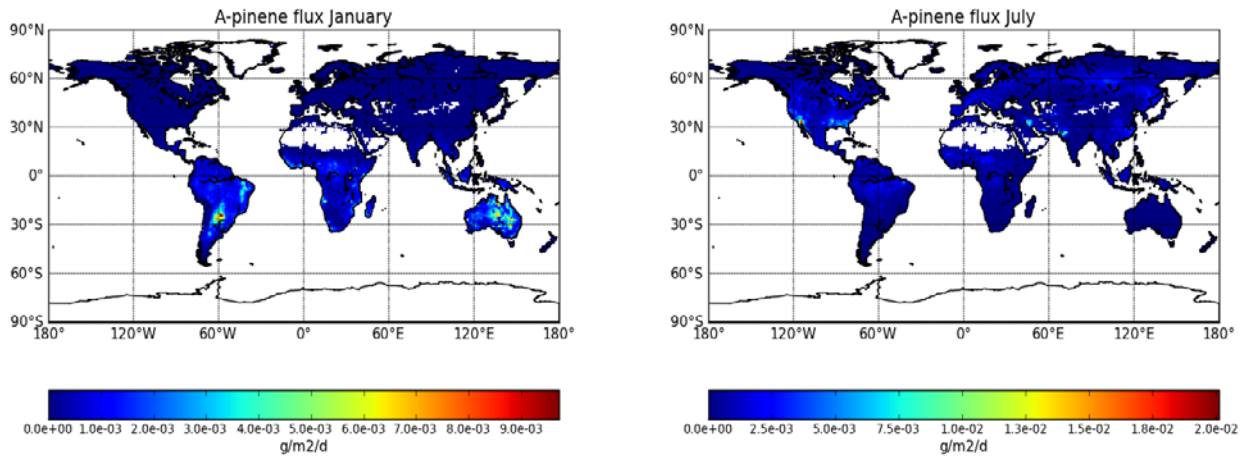
3.2 Αποτελέσματα

3.2.1 Βιογενείς εκπομπές

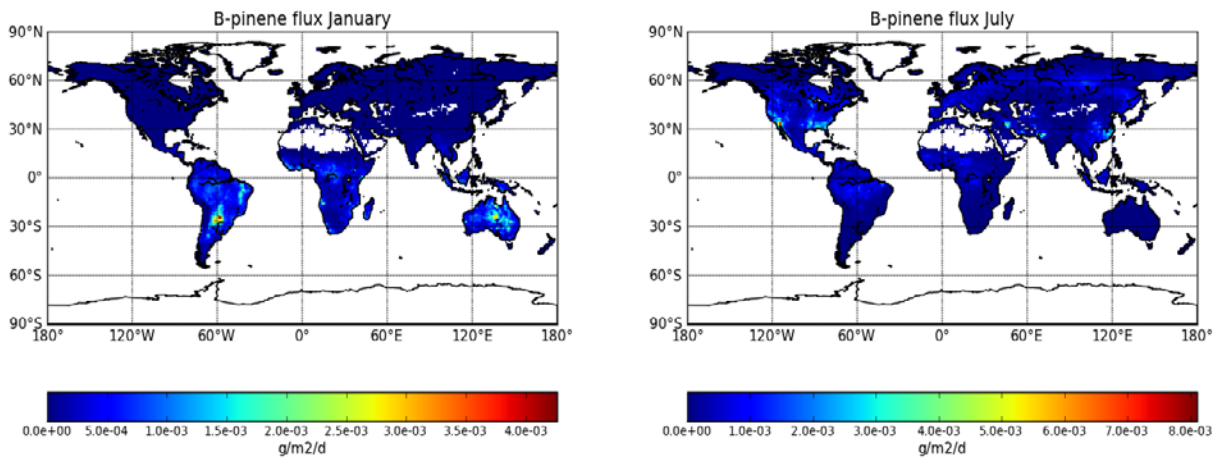
Οι υπολογισμοί των βιογενών εκπομπών πραγματοποιούνται συνολικά για 10 ενώσεις, το ισοπρένιο, την μεθανόλη, το α -πινένιο, β -πινένιο, λιμονένιο, τρικαρένιο, οκιμένιο, μυρσένιο, σαμπινένιο, MBO και το μονοξειδίο του αζώτου λόγω της διαθεσιμότητας των συντελεστών εκπομπής που υπάρχουν στη βάση δεδομένων για το Megan στο NCAR. Οι συντελεστές εκπομπής βρίσκονται σε αρχεία με μορφή netcdf σε ανάλυση $0.5^\circ \times 0.5^\circ$ και κατανέμονται από 82.75° μέχρι -56.75° γεωγραφικό πλάτος σε 179.75° μέχρι -179.75° γεωγραφικό μήκος. Πριν τοποθετηθούν στο μοντέλο οι συντελεστές εκπομπής επεξεργάζονται έτσι ώστε να μετατραπούν σε ανάλυση $1^\circ \times 1^\circ$, επεκτείνοντας ταυτόχρονα την κατανομή τους σε -89.5° έως 89.5° γεωγραφικό πλάτος και -179.75° μέχρι 179.75° γεωγραφικό μήκος έτσι ώστε να πάρουμε αποτελέσματα σε μία πλήρη παγκόσμια κλίμακα. Τα αποτελέσματα των εκπομπών έχουν χωριστεί σε χειμώνα Ιανουάριο 2006 και καλοκαίρι Ιούλιο 2006 βόρειου ημισφαιρίου όπως και τα δεδομένα εισόδου. Τυπώνονται με την βοήθεια της Python σε ανάλυση $1^\circ \times 1^\circ$ και σε παγκόσμια κλίμακα.



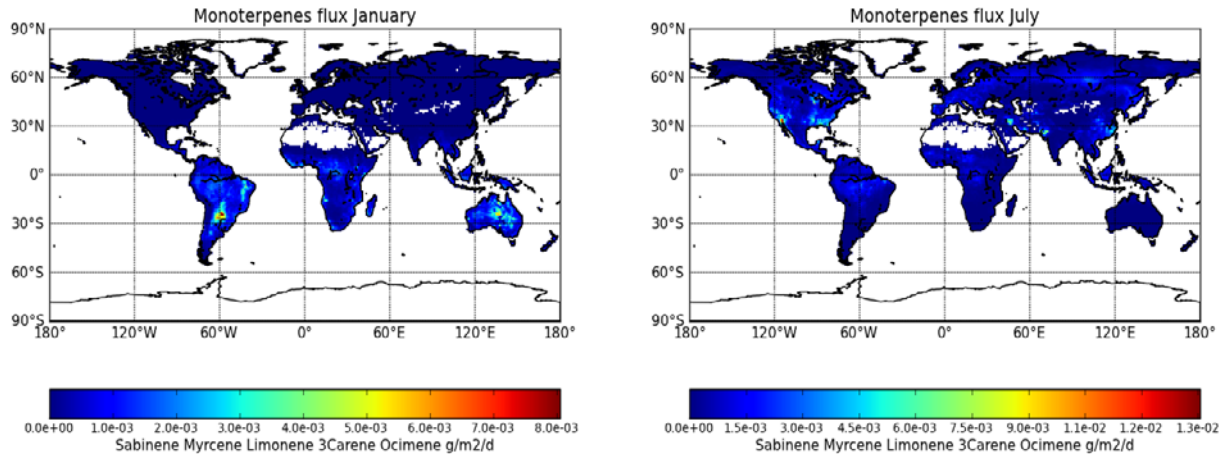
Εικόνα 3.7: Μέσες μηνιαίες κατανομές εκπομπών ισοπρενίου (σε $\text{g/m}^2/\text{d}$) για τον Ιανουάριο (αριστερά) και Ιούλιο (δεξιά) του 2006.



Εικόνα 3.8: Μέσες μηνιαίες κατανομές εκπομπών α-πινενίου (σε $\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$) για τον Ιανουάριο (αριστερά) και Ιούλιο (δεξιά) του 2006.

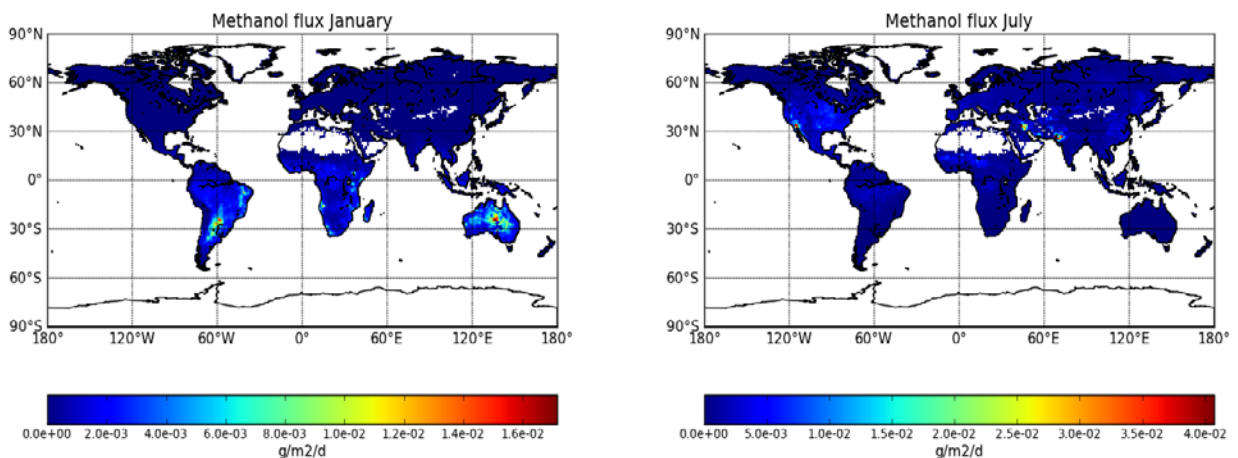


Εικόνα 3.9: Μέσες μηνιαίες κατανομές εκπομπών β-πινενίου (σε $\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$) για τον Ιανουάριο (αριστερά) και Ιούλιο (δεξιά) του 2006.

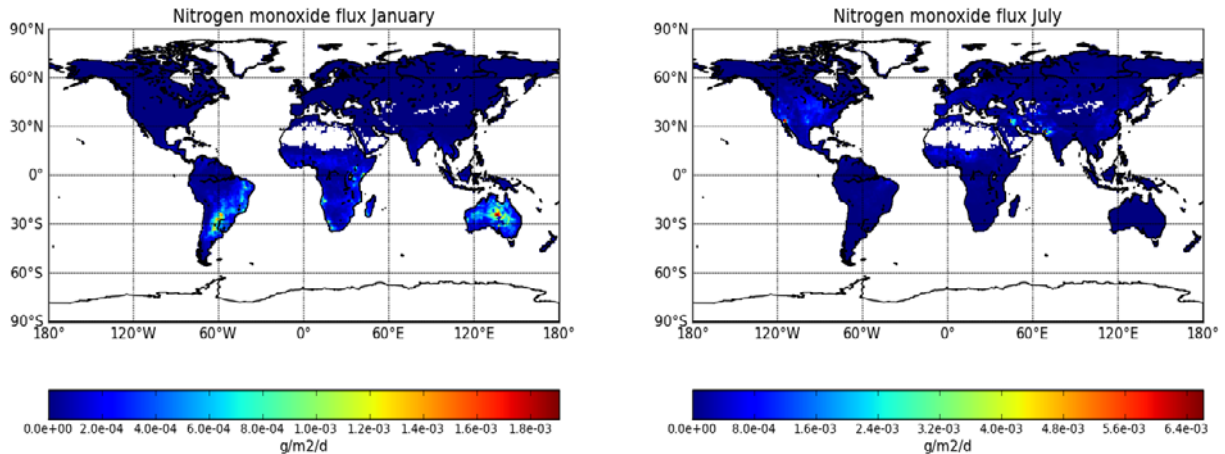


Εικόνα 3.10: Μέσες μηνιαίες κατανομές εκπομπών μονοτερπενίων (σε $\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$) για τον Ιανουάριο (αριστερά) και Ιούλιο (δεξιά) του 2006.

Στα μονοτερπένια (Εικόνα 3.10) περιλαμβάνονται οι ενώσεις: Σαμπινένιο, μυρσένιο, λιμονένιο, 3καρένιο και οκιμένιο. Τα μονοτερπένια είναι ενώσεις με 10 άτομα άνθρακα και προέρχονται από 2 μόρια ισοπρενίου. Οι χημικοί τύποι των παραπάνω ενώσεων παρατίθενται στο παράρτημα Α. Στην χημική ομάδα των μονοτερπενίων περιλαμβάνονται και το α -πινένιο και β -πινένιο (Εικόνες 3.8, 3.9).



Εικόνα 3.11: Μέσες μηνιαίες κατανομές εκπομπών μεθανόλης (σε $\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$) για τον Ιανουάριο (αριστερά) και Ιούλιο (δεξιά) του 2006.



Εικόνα 3.12: Μέσες μηνιαίες κατανομές εκπομπών μονοξειδίου του αζώτου (σε $\text{g/m}^2/\text{d}$) για τον Ιανουάριο (αριστερά) και Ιούλιο (δεξιά) του 2006.

Εκπομπές Ιανουαρίου

Ο Ιανουάριος αντιπροσωπεύει χειμερινές συνθήκες βόρειου ημισφαιρίου με αποτέλεσμα οι βιογενείς εκπομπές να μειώνονται δραστικά λόγω επιμέρους χαμηλότερων φυσικών παραμέτρων κατά τους χειμερινούς μήνες σχετικά με τους θερινούς, όπως η θερμοκρασία, η ηλιακή ακτινοβολία, και το ποσοστό φυλλωσιάς. Αντίθετα στο νότιο ημισφαίριο (καλοκαίρι N. ημισφαιρίου), οι παραπάνω παράγοντες εμφανίζουν μέγιστες τιμές σε περιοχές όπως η Αυστραλία, η κεντρική Αφρική και η Νότια Αμερική ειδικά στο κομμάτι του Αμαζονίου (τροπικές περιοχές με έντονη βλάστηση). Μέγιστες εκπομπές ισοπρενίου εμφανίζονται στην Νότια Αμερική στην περιοχή της ΝΔ Βραζιλίας - σύνορα Περού καθώς και στην κεντρική Βολιβία, στην κεντρική Αφρική και ειδικά στην περιοχή του Κονγκό καθώς επίσης και στην κεντρική και ΝΑ Αυστραλία. Λόγω της ύπαρξης παρθένων δασών στην κεντρική Αφρική παρατηρούμε κάποιες αξιόλογες εκπομπές της τάξεως του $0.16 \text{ g/m}^2/\text{d}$ ισοπρενίου και των μονοτερπενίων. Αντίθετα με την τεράστια βιοποικιλότητα του Αμαζονίου, που σε αυτήν οφείλεται ένα 35% εκπομπών βιοαερίων, στην Αυστραλία συναντάμε πλούσια βλάστηση σε ευκάλυπτους, καζουαρίνες που είναι τύποι κωνοφόρων δέντρων, μελανολεύκες και ακακίες όπως επίσης αρκετά καρποφόρα δέντρα που έχουν εισαχθεί από την Ευρώπη αλλά και μεγάλες εκτάσεις με θαμνώδη βλάστηση.

Εκπομπές Ιουλίου

Ο Ιούλιος αντιπροσωπεύει καλοκαιρινές συνθήκες βόρειου ημισφαιρίου με αποτέλεσμα οι βιογενείς εκπομπές να αυξάνονται δραστικά λόγω επιμέρους αυξήσεων φυσικών παραμέτρων κατά τους καλοκαιρινούς μήνες, όπως η θερμοκρασία, η ηλιακή ακτινοβολία, και το ποσοστό φυλλωσιάς. Υψηλές εκπομπές ισοπρενίου παρατηρούνται στην βόρεια Αμερική στα δάση των υψηλών γεωγραφικών πλατών του Β. ημισφαιρίου και στην πολιτεία της Τζόρτζια λόγω της βιοποικιλότητας της χλωρίδας που αποτελείται από κόκκινο κέδρο, διάφορες ποικιλίες πεύκων, βελανιδιές, σφανδάμια, κυπαρίσσια, καρυδιές και πολύ μεγάλο ποσοστό φοινικόδεντρων. Αντίθετα υψηλές εκπομπές μονοτερπενίων, μεθανόλης και νιτρικού μονοξειδίου εμφανίζονται στις δυτικές παραλιακές ζώνες του Ειρηνικού της Β. Αμερικής όπου υπάρχουν πλούσια δάση κωνοφόρων δέντρων. Επίσης αξιόλογες εκπομπές εμφανίζονται στην κορυφή του Περσικού κόλπου λόγω μεγάλων περιοχών με φοινικόδεντρα, μπαμπού αλλά και αγροτικές περιοχές ρυζιού.

3.2.2 Διακύμανση εκπομπών ισοπρενίου – α πινενίου - μεθανόλης μηνιαίας διάρκειας.

Στο παρόν σημείο της εργασίας μελετάται η διακύμανση εκπομπής τριών ενώσεων από διαφορετικές χημικές ομάδες για μηνιαία διάρκεια. Για την καλύτερη μελέτη της σχέσης των ενώσεων αυτών με την πάροδο του χρόνου, που βάση αυτής μεταβάλλεται η θερμοκρασία και η ηλιακή ακτινοβολία μελετήσαμε τις εκπομπές των ενώσεων σε τρία ενδεικτικά σημεία για τόσο τον χειμερινό και όσο και για το καλοκαιρινό μήνα (Ιανουάριο – Ιούλιο). Τα σημεία περιλαμβάνουν την Ελλάδα και συγκεκριμένα τοποθεσία κοντά στην Βεργίνα με υψηλά ποσοστά βλάστησης, μία τοποθεσία με μέσο γεωγραφικό πλάτος στα σύνορα Γαλλίας – Ελβετίας (Ευρώπη) και μία τρίτη περιοχή στην Ν. Αμερική λαμβάνοντας υπόψη μία τροπική υψηλής εκπομπής βιογενών εκπομπών περιοχή.

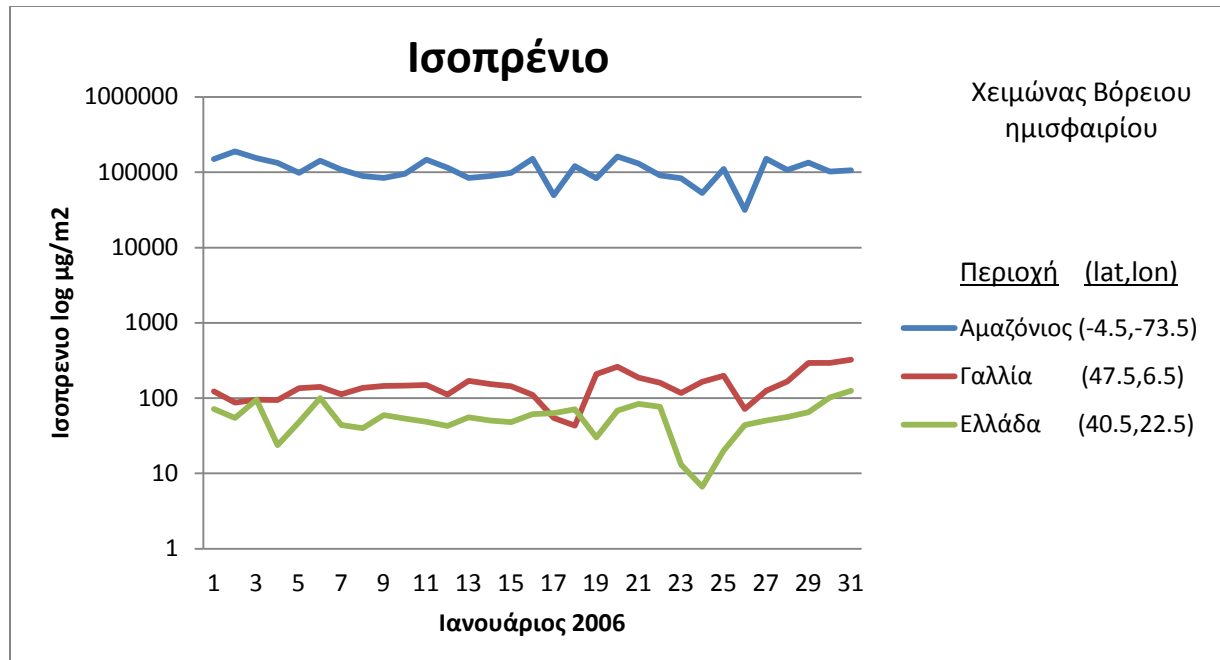


Εικόνα 3.13: Τρία σημεία περιοχής μελέτης

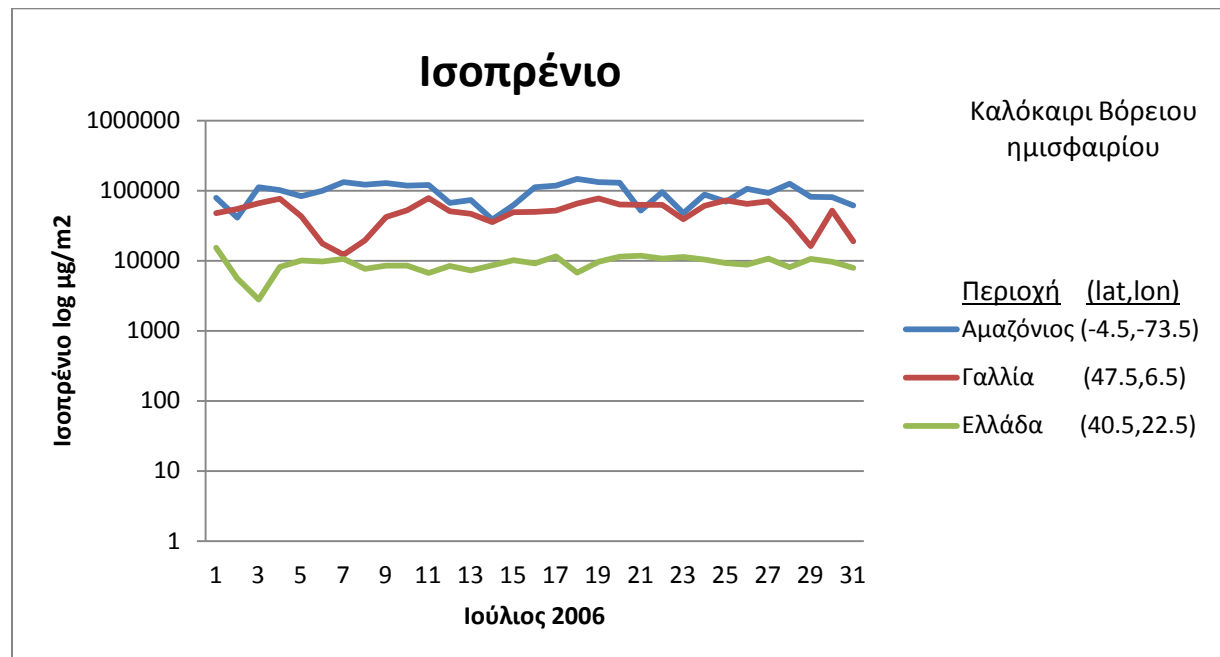
Σημείο 1 (γεωγ. πλάτος: - 4.5°, γεωγ. μήκος: - 73.5°), σημείο 2 (γεωγ. πλάτος: 47.5°, γεωγ. μήκος: 6.5°), σημείο 3 (γεωγ. πλάτος: 40.5°, γεωγ. μήκος: 22.5°)

Τα σημεία επιλέχθηκαν με βάση το ποσοστό βιοποικιλότητας που εμφανίζουν το οποίο είναι υψηλό και τις εκπομπές των εκάστοτε ενώσεων. Επιλέχθηκε ένα σημείο στο Περού δίπλα στον ποταμό Αμαζόνιο όπου τα είδη των φυτών είναι πάνω από 30000, ένα σημείο στα βορειοανατολικά σύνορα της Γαλλία με την Ελβετία με δέντρα όπως έλατα, πεύκα και βελανιδιές και τέλος ένα σημείο στην Βόρεια Ελλάδα κοντά στο δέλτα του Αλιάκμονα και των διάφορων προστατευόμενων περιοχών στον Όλυμπο όπου τα είδη των δέντρων και των φυτών είναι ποικίλα, από πλατάνια και βελανιδιές μέχρι έλατα και πεύκα.

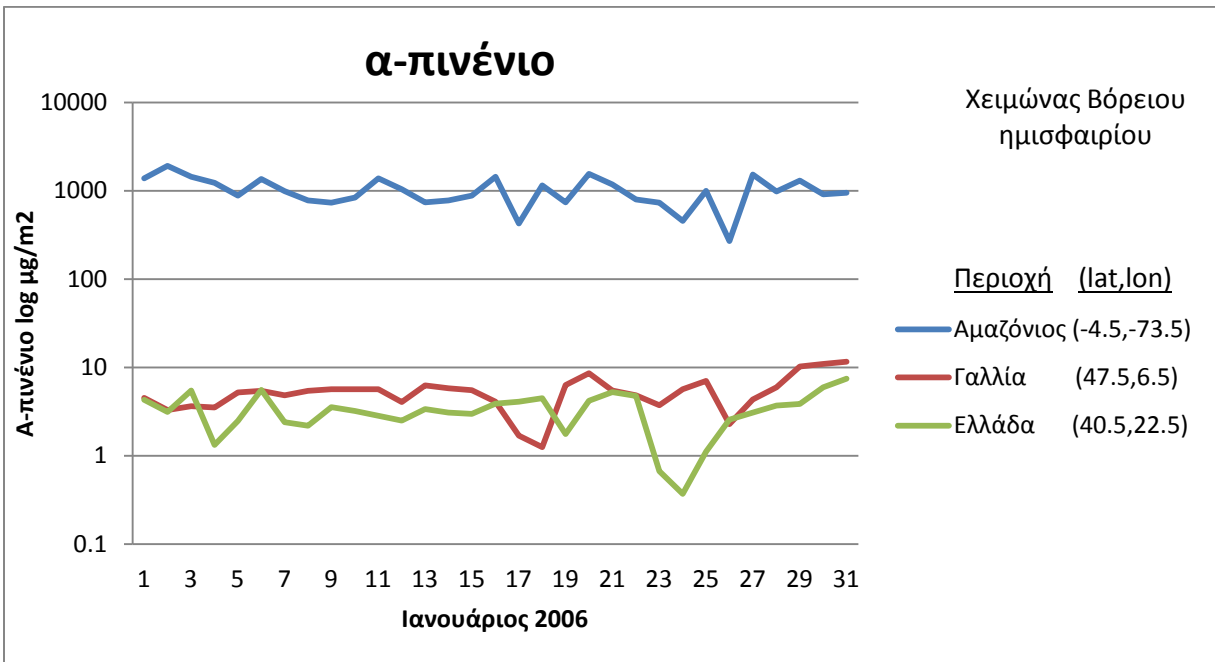
Στα διαγράμματα 3.2, 3.3 και 3.4 που ακολουθούν παρουσιάζεται η διακύμανση του ισοπρενίου, του α-πινενίου και της μεθανόλης αντίστοιχα σε συνάρτηση του χρόνου. Ο χρόνος αναφέρεται στην ημέρα του μήνα χειμερινού ή καλοκαιρινού αντίστοιχα που διανύουμε. Αυτές οι διακυμάνσεις που παρατηρήθηκαν ήταν αναμενόμενες μιας και οι εκπομπές εξαρτώνται από την ηλιακή ακτινοβολία και το φως. Αυτό που μας κάνει να είμαστε σίγουροι για τους υπολογισμούς που έχουν γίνει κατά την προσομοίωση του μοντέλου μας είναι οι υψηλές εκπομπές του ισοπρενίου, α – πινενίου και μεθανόλης κατά την περίοδο του χειμώνα στο σημείο του Αμαζονίου και την σύγκλιση των εκπομπών των σημείων της Γαλλίας και της Ελλάδας με του Αμαζονίου κατά την καλοκαιρινή περίοδο.



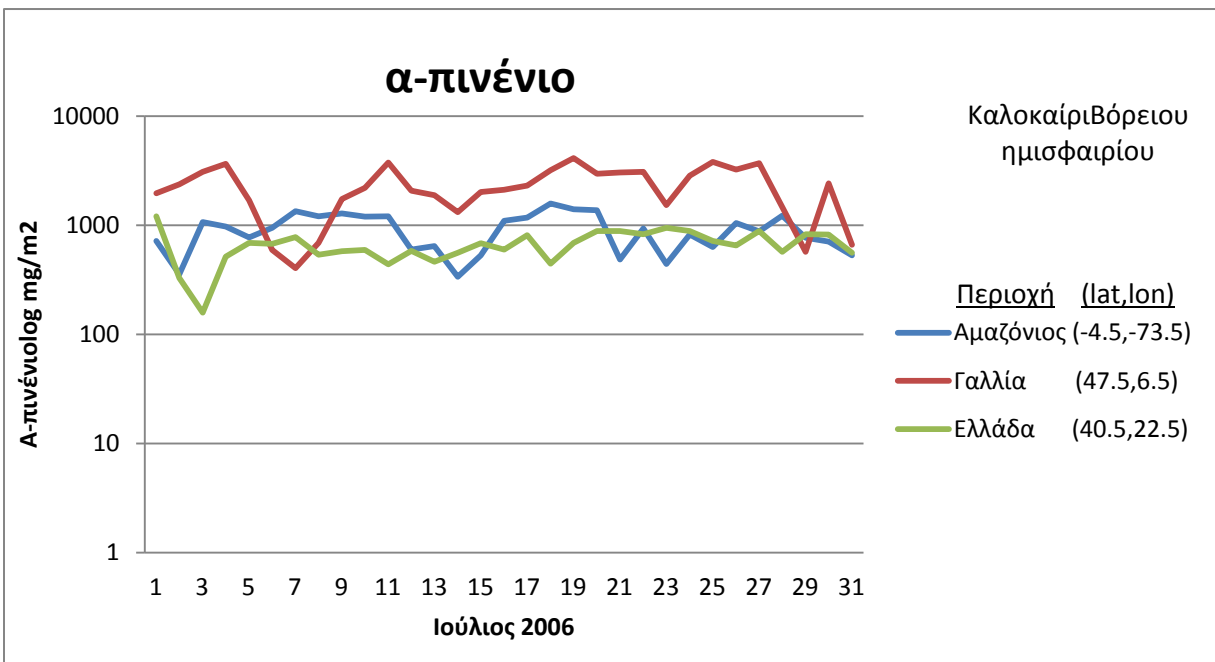
Διάγραμμα 3.2.α: Χρονική μεταβολή τιμής εκπομπής Ισοπρενίου κατά τον Ιανουάριο 2006.



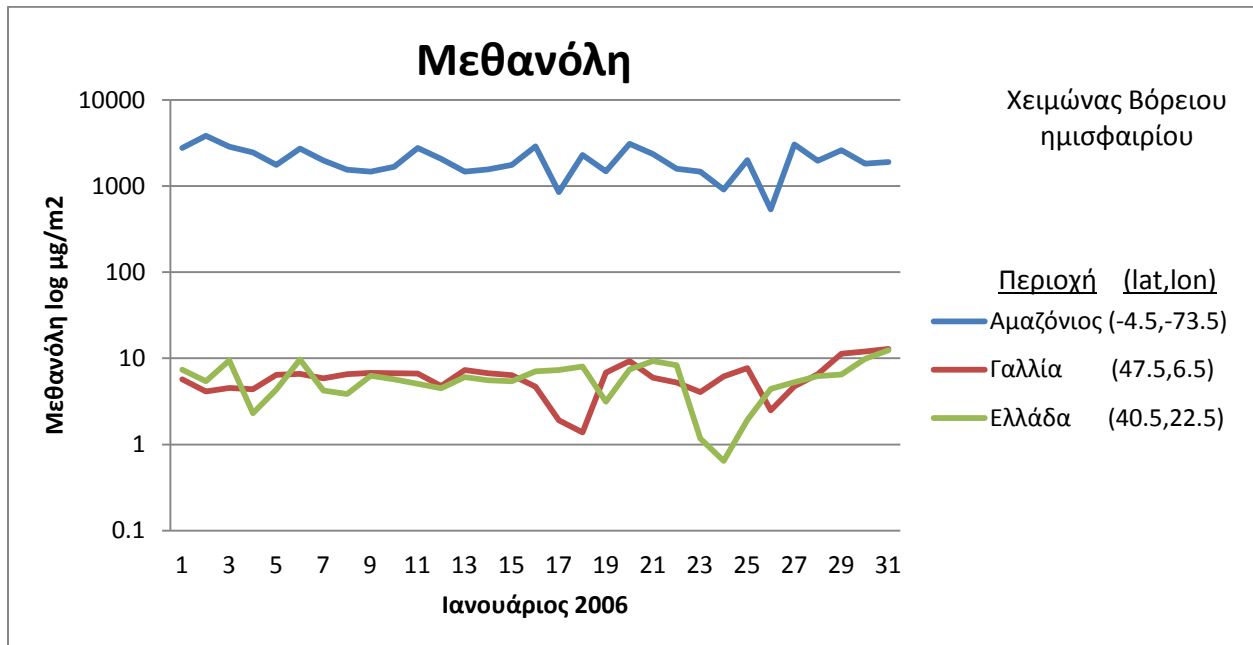
Διάγραμμα 3.2.β: Χρονική μεταβολή τιμής εκπομπής Ισοπρενίου κατά τον Ιούλιο 2006.



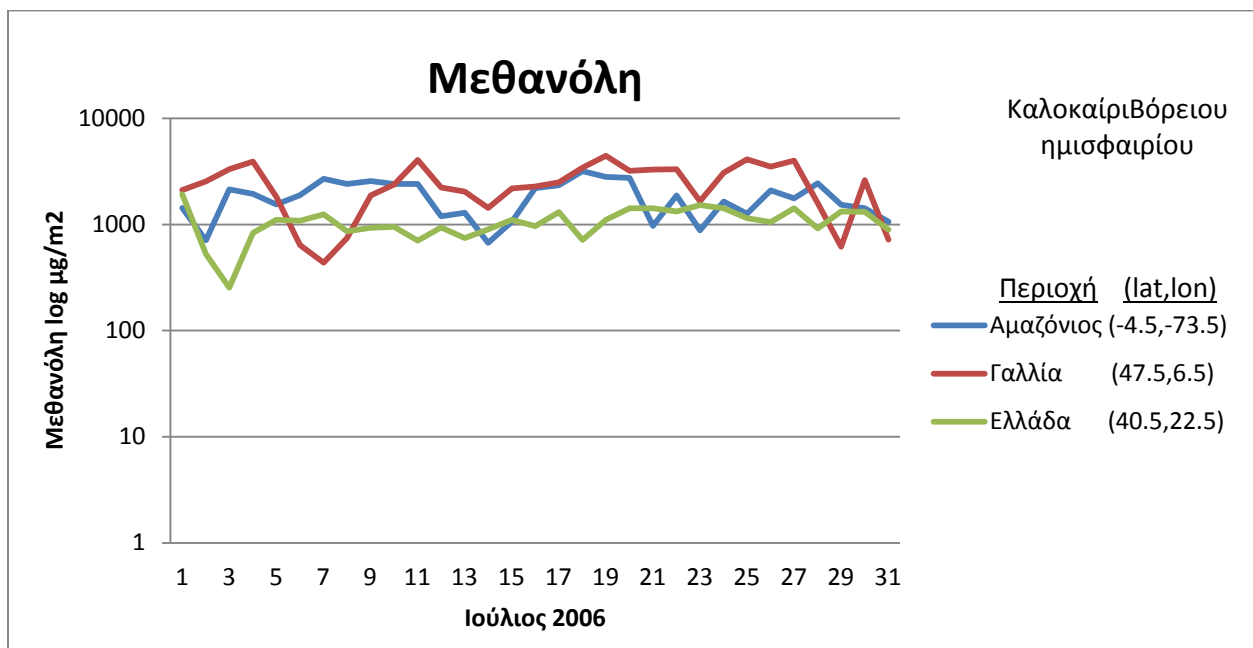
Διάγραμμα 3.3.α: Χρονική μεταβολή τιμής εκπομπής α-πινενίου κατά τον Ιανουάριο 2006.



Διάγραμμα 3.3.β: Χρονική μεταβολή τιμής εκπομπής α-πινενίου κατά τον Ιούλιο 2006.



Διάγραμμα 3.4.α: Χρονική μεταβολή τιμής εκπομπής Μεθανόλης κατά τον Ιανουάριο 2006.



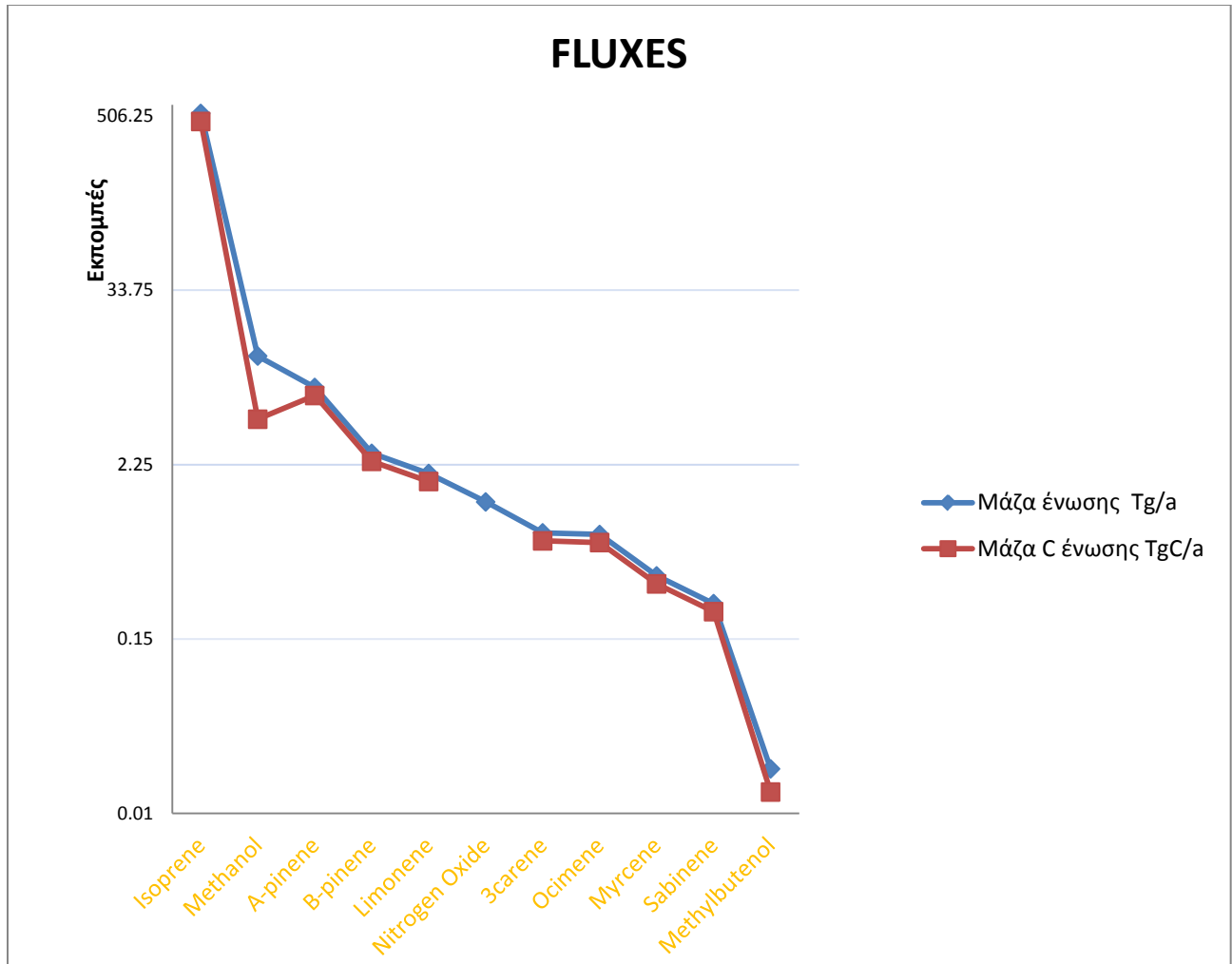
Διάγραμμα 3.4.β: Χρονική μεταβολή τιμής εκπομπής Μεθανόλης κατά τον Ιούλιο 2006.

3.2.3 Εκπομπές σε μάζες ένωσης και μάζες Ισοπρενίου – Μονοτερπενίων

Σε αυτό το στάδιο ανάλυσης των αποτελεσμάτων, υπολογίσαμε τις μάζες των ενώσεων σε ετήσιο και μηνιαίο επίπεδο εξετάζοντας ταυτόχρονα την δραστικότητα της κάθε ένωσης με τις ρίζες υδροξυλίου, τις νιτρικές ρίζες και το όζον. Οι αναμενόμενες παγκόσμιες ετήσιες εκπομπές ισοπρενίου κυμαίνονται από 500 έως 750Tg/a (440TgC/a έως 660TgC/a) υπολογιζόμενες από το μοντέλο Megan (Guenther et al., 2006). Παρακάτω παρατίθεται αναλυτικός πίνακας (πίνακας 3.1) με τις ετήσιες και μηνιαίες εκπομπές του ισοπρενίου και των μονοτερπενίων όπου και παρατηρούμε ότι τα αποτελέσματά μας είναι της τάξεως των 524 Tg/a (462.3 TgC/a) τα οποία είναι αποδεκτά βάση των παραπάνω ορίων που αναφέρθηκαν. Ακόμη υπολογίζονται οι ποσοστιαίες διαβαθμίσεις των εκπομπών των ενώσεων F_i και FC_i (F_i : εκπομπή μάζα ένωσης, FC_i : εκπομπή μάζα άνθρακα ένωσης) οι οποίες δίνονται γραφικά στα διαγράμματα 3.6 και 3.7 όπου παρατηρούμε ότι το 95% των εκπομπών αποτελεί το ισοπρένιο με την σκυτάλη να παίρνουν τα μονοτερπένια με ένα 3% και η μεθανόλη με περίπου 1%.

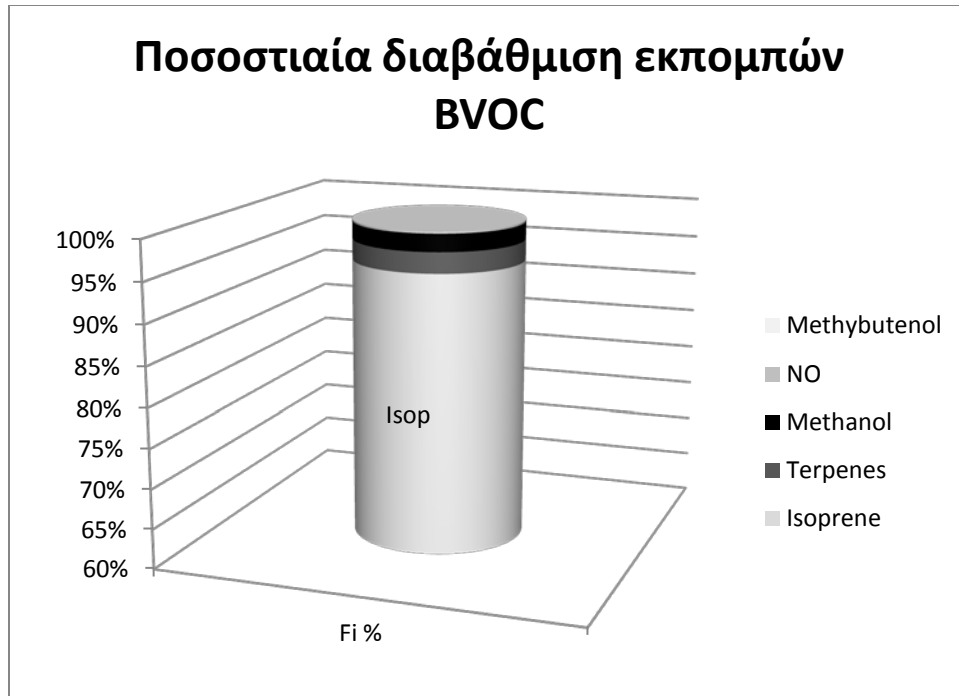
Είδη ενώσεων	Isoprene	Methanol	A-pinene	B-pinene	Limonene	Nitrogen Oxide	3carene	Ocimene	Myrcene	Sabinene	Methylbuten ol
Μοριακός Τύπος Ένωσης	C ₅ H ₈	CH ₃ OH	C ₁₀ H ₁₆	C ₁₀ H ₁₆	C ₁₀ H ₁₆	NO	C ₁₀ H ₁₆	C ₁₀ H ₁₆	C ₁₀ H ₁₆	C ₁₀ H ₁₆	C ₅ H ₉ OH
Μοριακό Βάρος Ένωσης g/mol	68	32	136	136	136	30	136	136	136	136	86
Εκπομπές σε Tg/a	524	12.1	7.45	2.68	1.96	1.26	0.78	0.76	0.4	0.26	0.02
Εκπομπές σε TgC/a	462.3	4.54	6.57	2.36	1.72	0	0.68	0.67	0.35	0.22	0.014
Εκπομπές σε Tg/mo	53.16	1.13	0.58	0.25	0.12	0.101	9.80	6.76	5.55	0.03	
($F_i/\Sigma F_i$)*100	94.97	2.19	1.35	0.48	0.35	0.2283	0.14	0.13	0.07	0.04	0.0036
($FC_i/\Sigma FC_i$)*100	96.41	0.94	1.37	0.49	0.36	0	0.14	0.13	0.07	0.04	0.0029

Πίνακας 3.1: Ετήσιες και μηνιαίες εκπομπές ισοπρενίου – μονοτερπενίων - μεθανόλης

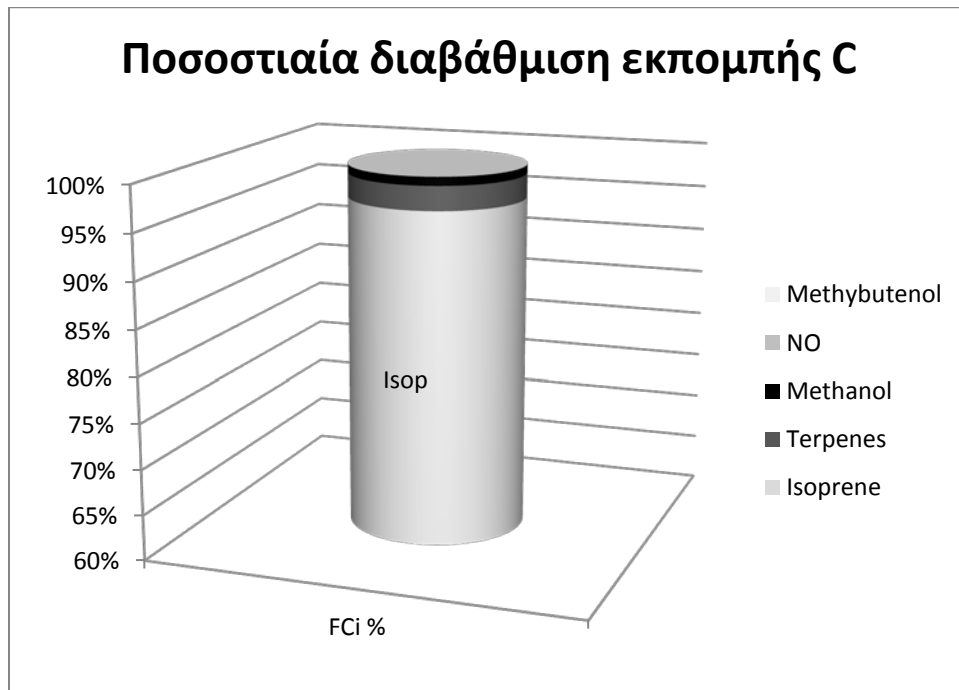


Διάγραμμα 3.5: Ετήσιες εκπομπές ισοπρενίου – μονοτερπενίων – μεθανόλης σε Tg ένωσης/a και σε Tg-C/a

Στο διάγραμμα 3.5 φαίνονται οι ετήσιες μάζες ένωσης και μάζες άνθρακα της κάθε ένωσης που υπολογίζεται. Το ισοπρένιο είναι καθαρά το βιοαέριο με την μεγαλύτερη εκπομπή στην τροπόσφαιρα, με την μεθανόλη και τα μονοτερπένια να ακολουθούν με πολύ μικρότερες πολλαπλάσια εκπομπές. Τις μεγαλύτερες ετήσιες εκπομπές των μονοτερπενίων τις παίρνουμε από το α-πινένιο και το β-πινένιο με τελευταία το μυρσένιο και σαμπινένιο.



Διάγραμμα 3.6: Συμμετοχή των επιμέρους ΒVOC στις συνολικές εκπομπές (με βάση τις εκπομπές μάζας ένωσης)



Διάγραμμα 3.7: Συμμετοχή των επιμέρους ΒVOC στις συνολικές εκπομπές (με βάση τις εκπομπές μάζας C)

3.2.4 Δραστικότητα ενώσεων με τα κύρια οξειδωτικά της ατμόσφαιρας

Η δραστικότητα των ενώσεων καθορίζει κατά ένα μεγάλο ποσοστό τους χρόνους ζωής των ενώσεων. Το Ισοπρένιο (C_5H_8) έχει διάρκεια ζωής 1-2h ενώ τα μονοτερπένια ($C_{10}H_x$) 0.5-3h. Παρακάτω παρατίθενται τα πλέον οξειδωτικά μέσα της ατμόσφαιρας καθώς και τα ποσοστά των συγκεντρώσεων των ενώσεων που αντιδρούν μαζί τους.

Ρίζες υδροξυλίου (OH)

Κατά την διάρκεια της ημέρας ένας από τους πλέον σημαντικότερους οξειδωτικούς παράγοντες της τροπόσφαιρας αποτελούν οι ρίζες υδροξυλίου οι οποίες καθορίζουν τον χρόνο ζωής των VOC. Αντίθετα την νύχτα οι συγκεντρώσεις των OH είναι ιδιαίτερα μικρές αφού παράγονται κυρίως μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων.

Νιτρικές Ρίζες (NO_3)

Αντίθετα με τις ρίζες υδροξυλίου, οι νιτρικές ρίζες αποτελούν το κύριο οξειδωτικό της ατμόσφαιρας κατά την διάρκεια της νύχτας με παρόμοια δράση με αυτή των ριζών υδροξυλίου την ημέρα.

Όζον (O_3)

Το όζον αποτελεί το τρίτο κύριο οξειδωτικό συστατικό της τροπόσφαιρας με δράση καθ' όλη την διάρκεια της ημέρας. Παρόλο που αποτελεί ένα από τα φυσικά συστατικά της ατμόσφαιρας, οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες έχουν συμβάλει σημαντικά στην αύξηση της συγκέντρωσής του στα χαμηλότερα τμήματα της τροπόσφαιρας. Οξείδια του αζώτου αλλά και μεγάλες συγκεντρώσεις πτητικών οργανικών ενώσεων είναι ο λόγος της αύξησής του.

Υπολογισμός δραστικότητας

Χρησιμοποιώντας τις σταθερές των αντιδράσεων που αναφέρονται στη δημοσίευση Atkinson et al, (2006), σε θερμοκρασία $T=298K$ και ύψος αναφοράς $H=1km$ υπολογίζουμε τα ποσοστά δραστικότητας των εκπομπών των BVOC που μελετήσαμε. Για αυτό χρησιμοποιούμε τις παρακάτω σχέσεις:

Υπολογίζουμε το FRi (Εκπομπή δραστηριότητας) εκτελώντας τους εξής υπολογισμούς:

$$FRi^{OX} = Ki^{OX} * FMi$$

όπου i: τύπος ένωσης (species), OX:οξειδωτικό μέσο (OH, NO₃, O₃),

Ki^{OX}: σταθερά αντίδρασης σε cm³/molecule/s στους T=298K ,

FMi: εκπομπή σε molecule/cm³

$$FMi = F * Pconv$$

F: Εκπομπές Ισοπρενίου και Μονοτερπενίων σε g/m²/d

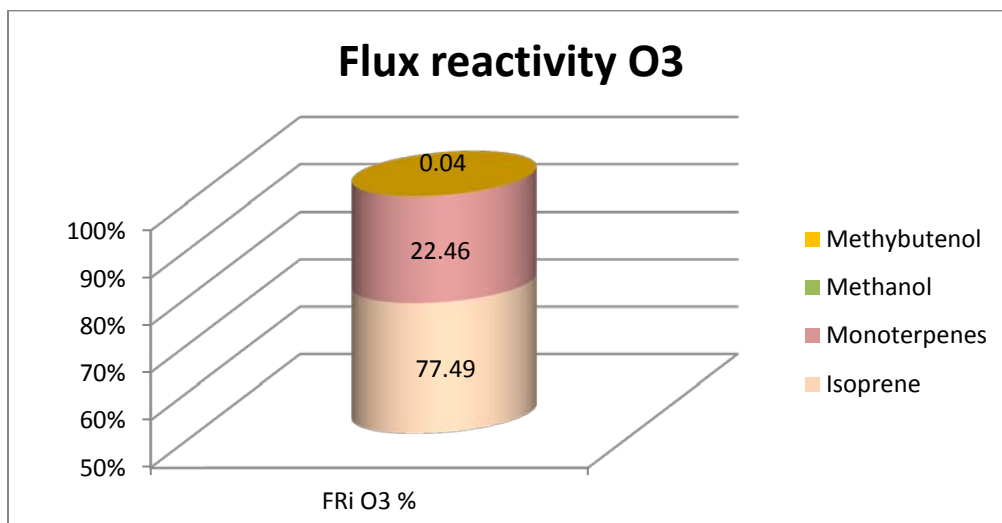
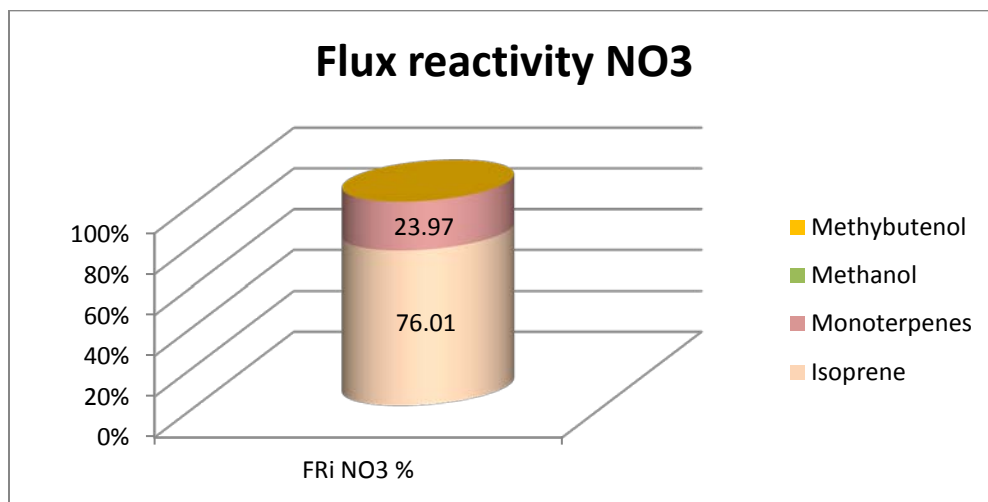
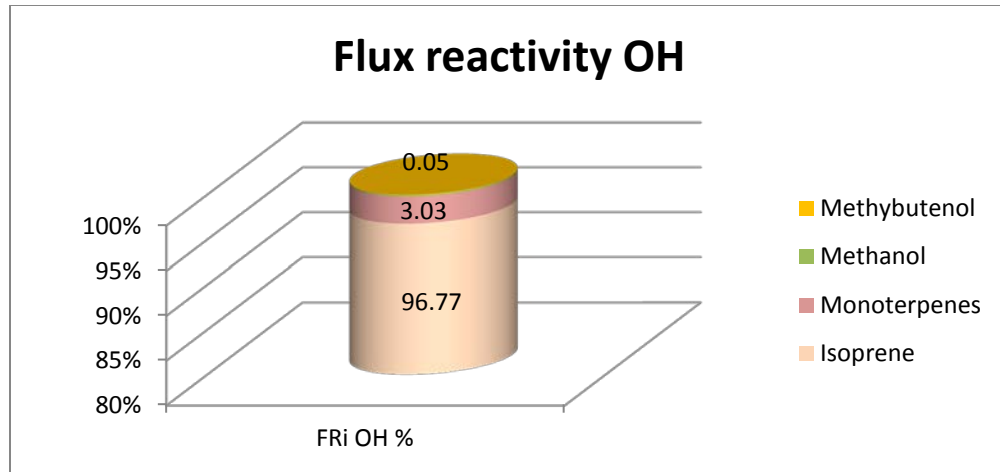
$$Pconv = \frac{g}{m^2} * \frac{AVO}{MW} * \frac{molecules}{g} * \frac{1}{H}$$

↓
↓

cm²
cm

Στο διάγραμμα 3.8 απεικονίζεται το ποσοστό συμμετοχής των διαφόρων εκπομπών των BVOC στην κατανάλωση των 3 οξειδωτικών μέσων από το σύνολο των εκπομπών των μελετούμενων εκπομπών BVOC που υπολογίστηκε με τον παρακάτω τρόπο:

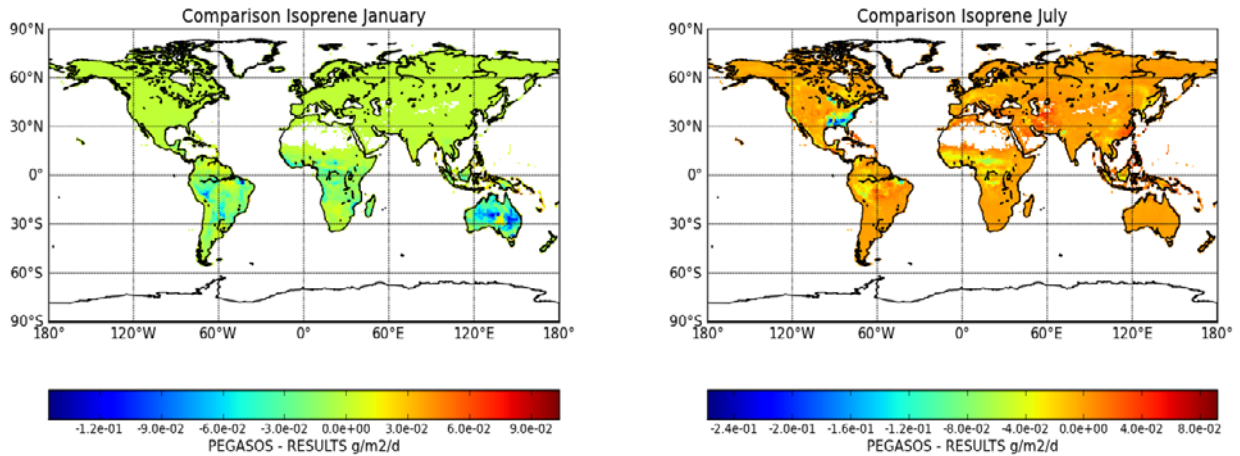
$$\text{Ποσοστό \%} = \frac{FRi_{ox}}{\Sigma FRi_{ox}} * 100$$



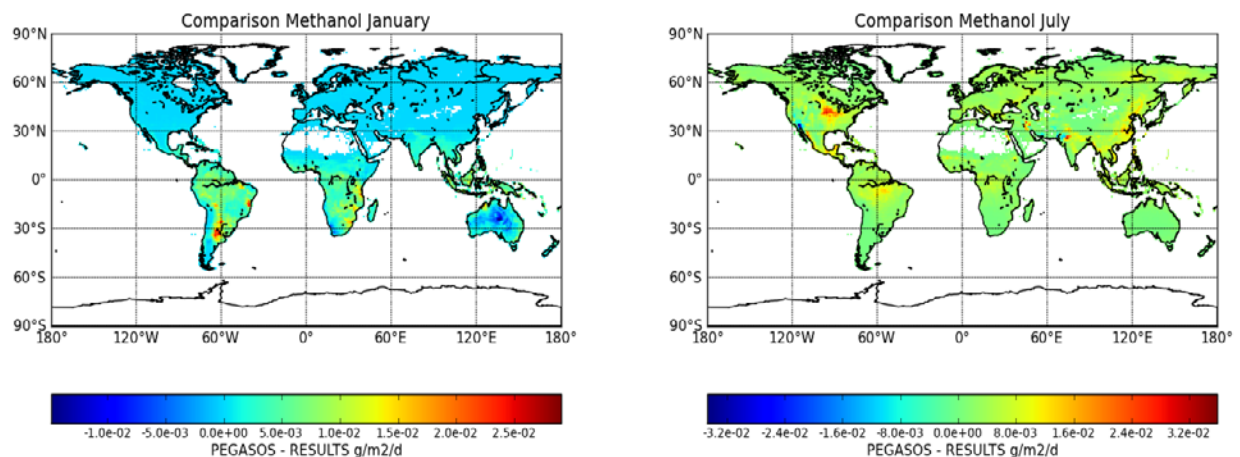
Διάγραμμα 3.8: Συμμετοχή % των εκπομπών διαφόρων BVOC στην κατανάλωση των οξειδωτικών από το σύνολο των εκπομπών των μελετούμενων BVOC κατά τον μήνα Ιανουάριο 2006.

3.3 Σύγκριση - αξιολόγηση αποτελεσμάτων

Στην προσπάθεια μας για αξιολόγηση των αποτελεσμάτων του μοντέλου Megan, συγκρίνουμε τις βιογενείς εκπομπές για το ισοπρένιο και την μεθανόλη για το έτος 2006 από την μελέτη PEGASOS⁶ για το μήνα Ιανουάριο και Ιούλιο.



Εικόνα 3.14: Διαφορές κατανομής ισοπρενίου PEGASOS – MEGAN Ιανουαρίου και Ιουλίου 2006.

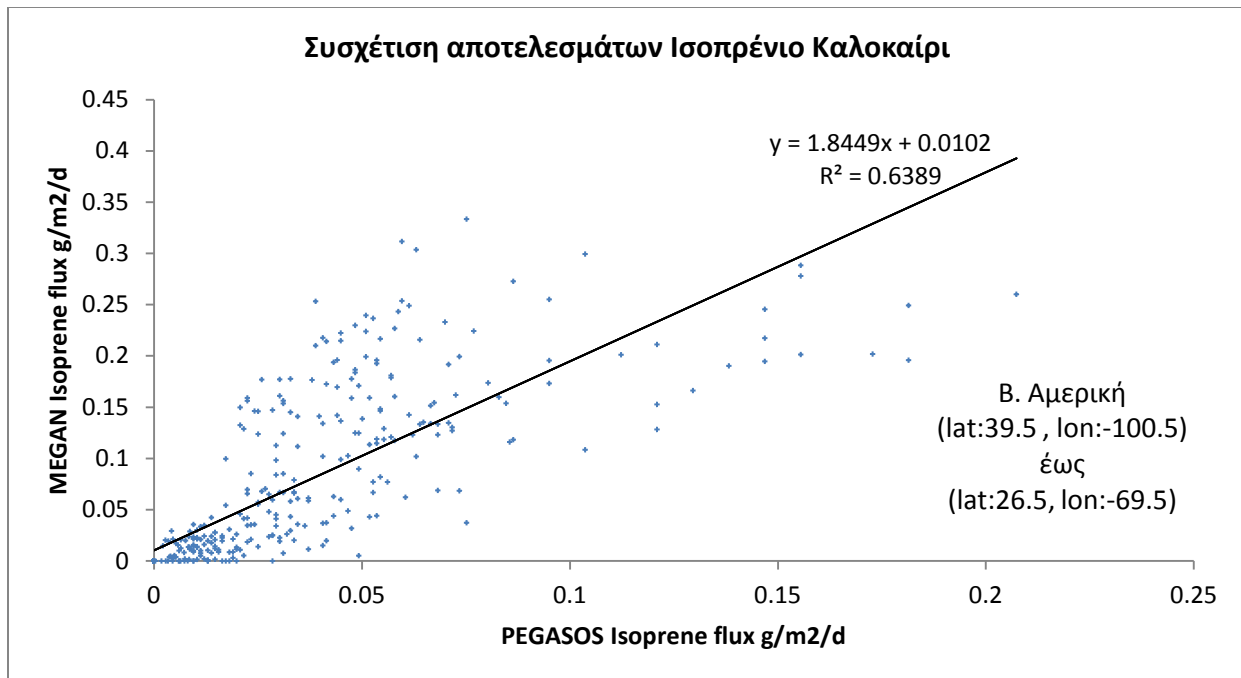


Εικόνα 3.15: Διαφορές κατανομής ισοπρενίου PEGASOS – MEGAN Ιανουαρίου και Ιουλίου 2006.

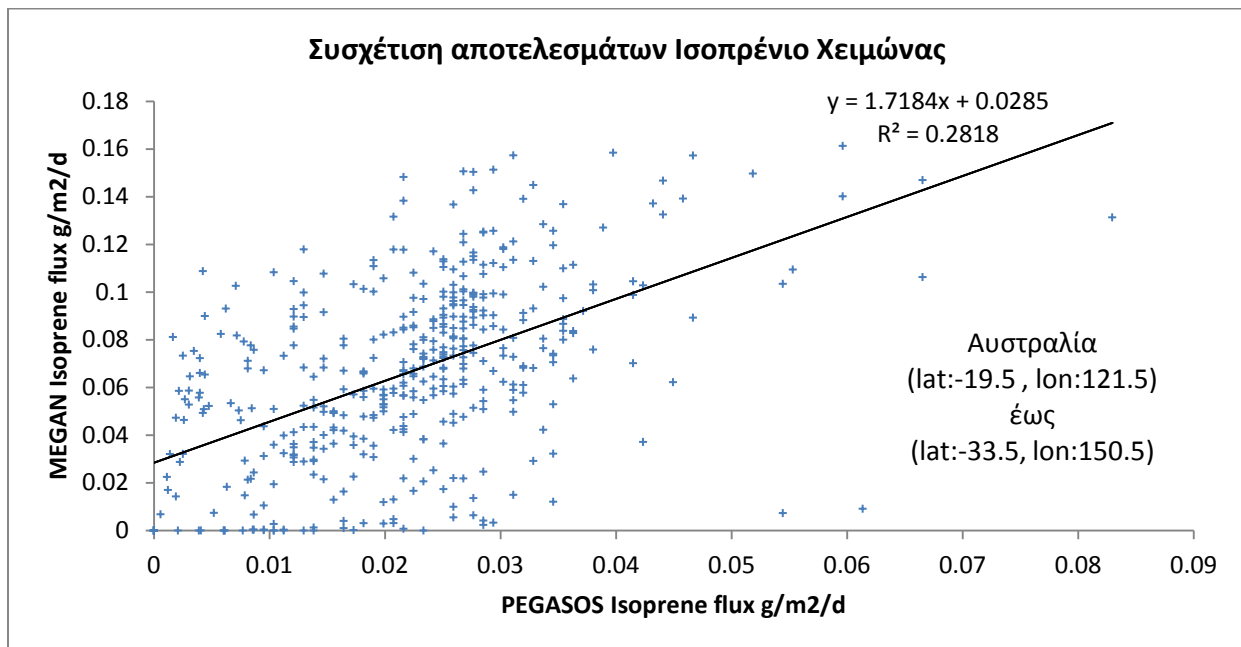
⁶ Pan – European Gas – AeroSols – climate interaction Study

Παρατηρούνται κάποιες μικρές διαφορές της τάξεως $+0.12\text{g/m}^2/\text{d}$ στους υπολογισμούς μας μέσω του MEGAN στις περιοχές της Ν Αμερικής, κεντρικής Αφρικής αλλά και ΝΑ Αυστραλίας για τις εκπομπές του ισοπρενίου της τάξης του $+16\%$ κατά την χειμερινή περίοδο του Ιανουαρίου. Για την μεθανόλη τον Ιανουάριο οι υπολογισμοί μας δίνουν εκπομπές χαμηλότερες κατά $-0.03\text{g/m}^2/\text{d}$ στις περιοχές της ΝΑ Αφρικής και Ν Αμερικής, ειδικότερα στα σύνορα Βραζιλίας – Παραγουάης (-4%) καθώς επίσης και ελαφρώς υψηλότερες εκπομπές κατά $+0.01\text{g/m}^2/\text{d}$ στην κεντρική Αυστραλία ($+1.3\%$). Για τον μήνα Ιούλιο οι εκπομπές του ισοπρενίου που υπολογίστηκαν είναι κατά $+0.2\text{g/m}^2/\text{d}$ ($+27\%$) στην περιοχή της πολιτείας της Τζόρτζια και στην κεντρική Αφρική, ενώ λιγότερες εκπομπές της τάξεως του $-0.08\text{g/m}^2/\text{d}$ (-11%) έχουμε στην χώρα της Ινδονησίας. Στις εκπομπές της μεθανόλης παρατηρούμε υποεκτίμηση στην Β. Αμερική και Β. Ινδία της τάξεως του $0.032\text{g/m}^2/\text{d}$ (-4%) ενώ πολύ καλή προσέγγιση εκπομπών έχουμε στην περιοχή του Αμαζονίου με διαφορά $0.008\text{g/m}^2/\text{d}$ που αντιστοιχεί σε ποσοστό ($+1\%$). Η απόκλιση των αποτελεσμάτων μεταξύ των 2 μελετών υπάρχει ειδικά τον Ιούλιο όπου συνολικές παγκόσμιες εκπομπές ισοπρενίου είναι 53.16Tg/mo , εν τούτοις η διαφορά είναι μικρή της τάξεως του $+27\%$, οπότε μπορούμε να πούμε με μία σχετική ασφάλεια ότι οι εκπομπές που παρήχθησαν είναι αντιπροσωπευτικές και μπορούν να χρησιμοποιηθούν από άλλα ατμοσφαιρικά μοντέλα ως δεδομένα εισόδου για την εξαγωγή περαιτέρω αποτελεσμάτων. Παρακάτω παρατίθενται τα διαγράμματα διασποράς των εκπομπών από τη μελέτη του PEGASOS και του MEGAN αποτυπώνοντας την συσχέτιση των αποτελεσμάτων τους.

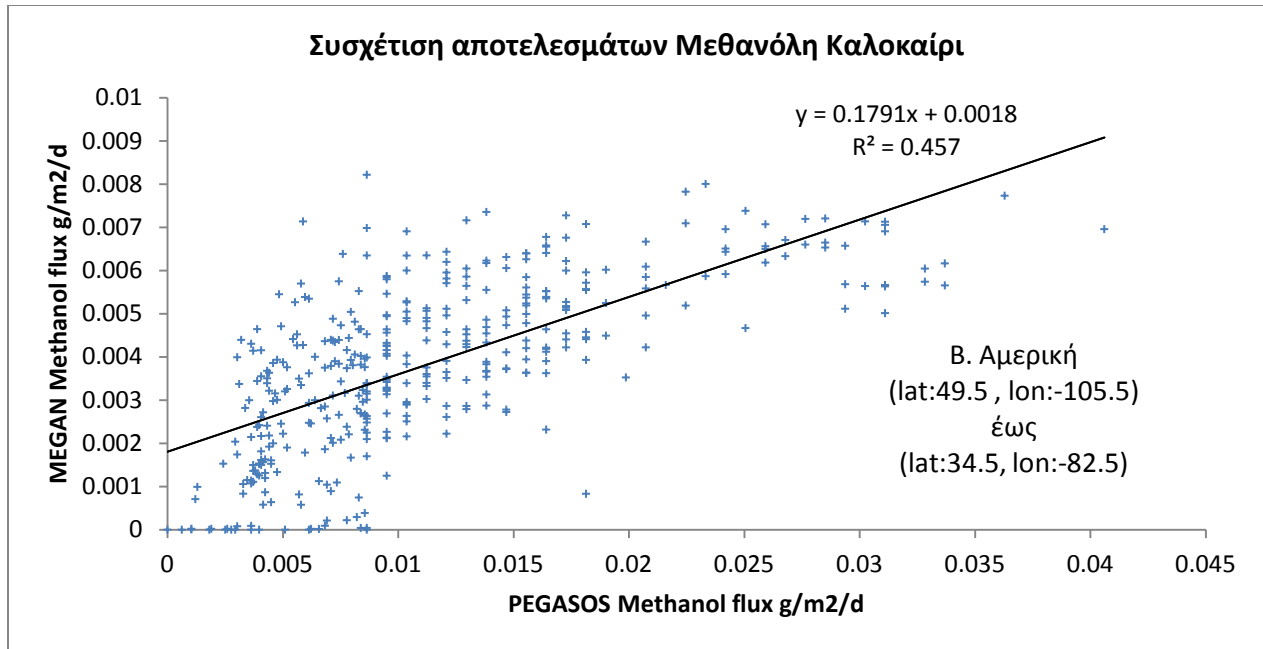
Στα διαγράμματα διασποράς 3.9, 3.10, 3.11, 3.12 παρατίθεται η μαθηματική σχέση των εξαρτημένων μεταβλητών ‘Y’ του MEGAN με τις μεταβλητές ‘X’ του PEGASOS και ο συντελεστής r^2 με τον οποίο απεικονίζεται ο βαθμός εξάρτησης μεταξύ των 2 μεταβλητών σε ποσοστό % της απόκρισης ‘Y’ που σχετίζεται με το ‘X’. Έτσι λαμβάνοντας υπόψη περιοχές όπου υπάρχει μία αισθητή διαφορά στις εκπομπές του MEGAN από τις εκπομπές του PEGASOS όπως η Β. και Ν. Αμερική αλλά και Αυστραλία παρατηρούμε ότι η συσχέτιση στο Ισοπρένιο την θερινή περίοδο φτάνει το 64% στην περιοχή της Β.Αμερικής που είναι μία αρκετά καλή συσχέτιση ενώ αντίθετα στην χειμερινή περίοδο η συσχέτιση φτάνει στο 28% στην περιοχή της Αυστραλίας που είναι μικρή και δικαιολογεί τις διαφορές των εκπομπών μεταξύ των 2 αποτελεσμάτων MEGAN – PEGASOS. Στην μεθανόλη παρατηρούμε μία συσχέτιση του 46% κατά το καλοκαίρι και μία πολύ καλή συσχέτιση της τάξεως του 69% κατά τον χειμώνα.



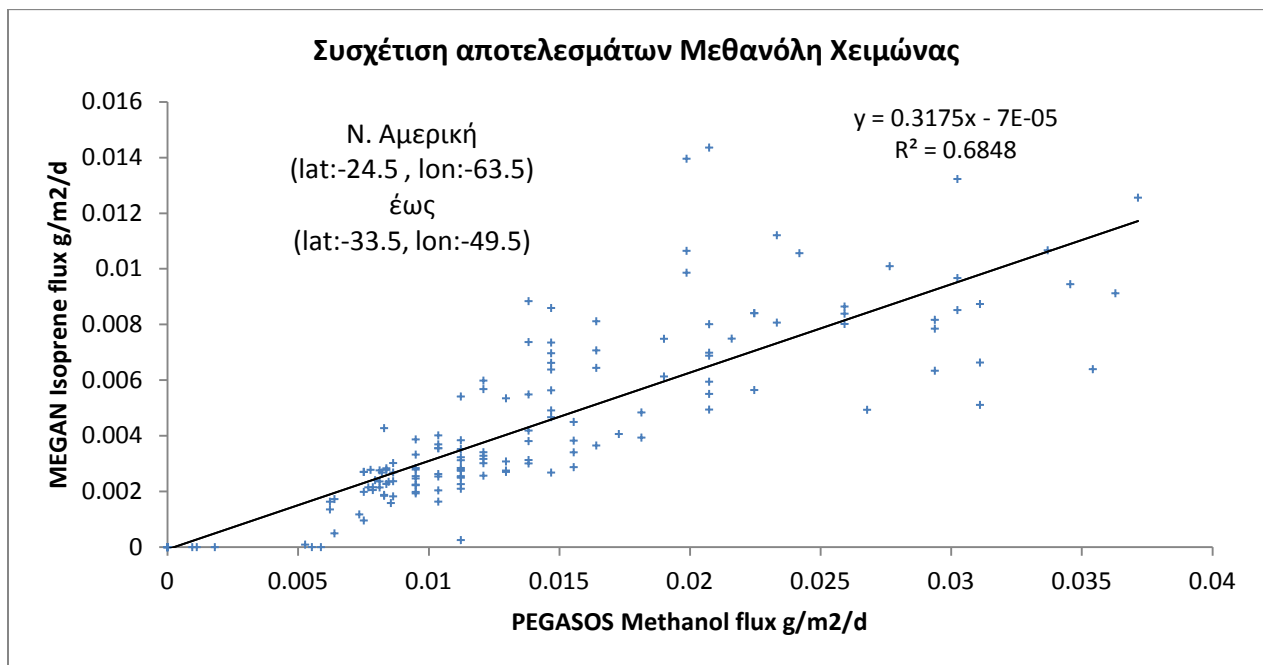
Διάγραμμα 3.9: Διάγραμμα διασποράς Ισοπρενίου PEGASOS – MEGAN στην περιοχή Β. Αμερικής καλοκαίρι.



Διάγραμμα 3.10: Διάγραμμα διασποράς Ισοπρενίου PEGASOS – MEGAN στην περιοχή Αυστραλίας χειμώνας.



Διάγραμμα 3.11: Διάγραμμα διασποράς Μεθανόλης PEGASOS – MEGAN στην περιοχή Β. Αμερικής καλοκαίρι.



Διάγραμμα 3.12: Διάγραμμα διασποράς Μεθανόλης PEGASOS – MEGAN στην περιοχή Ν.Αμερικής χειμώνας.

3.4 Αβεβαιότητα αποτελεσμάτων

Για την πιστοποίηση της ακρίβειας των αποτελεσμάτων του μοντέλου MEGAN έχουν χρησιμοποιηθεί τα δεδομένα κολώνας για την φορμαλδεΐδη (HCHO) από το GOME⁷ (Palmer et al, 2001) τα οποία παρέχουν σημαντικές ενδείξεις είτε σε τοπική, είτε σε παγκόσμια κλίμακα. Λόγω του ότι η HCHO αποτελεί ένα υψηλής απόδοσης προϊόν οξείδωσης των VOCs, έχει θεμελιωθεί μία μεθοδολογία συσχέτισης των συγκεντρώσεων της HCHO με τα VOCs που οξειδώθηκαν, λαμβάνοντας υπόψη τους χρόνους ζωής τους. Τα τερπένια, τα σεσκουιτερπένια και άλλα υψηλής δραστηριότητας VOCs που παράγονται από την βλάστηση, οδηγούν και αυτά στην παραγωγή της HCHO, εντούτοις οι παρατηρήσεις έδειξαν ότι συνεισφέρουν πολύ λίγο σε σχέση με την συνεισφορά του ισοπρενίου, λόγω των σημαντικά χαμηλότερων εκπομπών τους. Έλεγχος διαχρονικής μεταβλητότητας εκπομπών ισοπρενίου που έγιναν στην περιοχή της Β. Αμερικής χρησιμοποιώντας τις δορυφορικές παρατηρήσεις κολώνας φορμαλδεΐδης από το GOME έδειξαν υψηλότερα ποσοστά του GOME από το MEGAN κατά 20 – 30% στα μέσα καλοκαιριού και κάτω από 10% στις υπόλοιπες εποχές (Palmer et al, 2006). Ένα μέρος της παραπάνω διαφοράς μπορεί να δικαιολογηθεί από έναν μεγάλης κλίμακας παράγοντα που επηρεάζει την οξείδωση του ισοπρενίου όπως είναι το όζον και οδηγεί στην παραγωγή HCHO. Η προαναφερθείσα διεργασία δεν λαμβάνεται υπόψη στο μοντέλο του MEGAN δημιουργώντας μία αβεβαιότητα σχετικά με τον χημικό μηχανισμό παραγωγής και κατανάλωσης του ισοπρενίου. Επίσης πρέπει να λάβουμε υπόψη και τις διαφορές που μπορεί να υπάρχουν στις διανομές των PFT, των LAI καθώς και των δεδομένων καιρού που χρησιμοποιούνται σε σχέση με τις πραγματικές συνθήκες αφού και οι εκπομπές ισοπρενίου είναι ένα δυναμικό σύστημα που αντιδρά στις αλλαγές φυσικών, χημικών και βιολογικών παραμέτρων. Το ποσοστό διαφοράς GOME – MEGAN που παρατηρείται κατά την εποχική μεταβλητότητα, οφείλεται επίσης στον διαχωρισμό της θερμοκρασίας του φύλλου και της θερμοκρασίας του αέρα που χρησιμοποιούμε στον αλγόριθμο εκπομπής του MEGAN προσδίνοντας στις εκπομπές του GOME ένα 25% υψηλότερο (χαμηλότερο) ποσοστό στην έναρξη (τέλος) της καλλιεργητικής περιόδου.

Για να υπάρχει μία ακρίβεια στις προσομοιώσεις των παγκόσμιων ατμοσφαιρικών μοντέλων που θα χρησιμοποιήσουν τα παραπάνω δεδομένα ως δεδομένα εισόδου, γίνονται

⁷ Global Ozone Monitoring experiment

αλλαγές στον χημικό τους μηχανισμό που χρησιμοποιείται για την παραγωγή και μεταφορά των ειδών. Συγκεκριμένα για το TM5 που χρησιμοποιήθηκε συζευγμένο με το MEGAN, για να ληφθούν τα παραπάνω αποτελέσματα, παρατηρήθηκε μετά από εξέταση διαφόρων εκπομπών BVOCs σε προκαθορισμένες περιοχές της Β. Αμερικής, Ν. Αμερικής, Ινδονησίας, ότι οι βιογενείς εκπομπές είναι οι κυρίαρχες πηγές για παραγωγή οργανικών ιχνοενώσεων όπως αιθέριο και ακετόνη σε εποχική ή ετήσια βάση. Μέσω περαιτέρω μελετών έχει αποδειχθεί ότι η επίδραση βιογενών που περιέχουν από 1 έως 3 άτομα άνθρακα συνεισφέρει σημαντικά στο παγκόσμιο προϋπολογισμό του τροποσφαιρικού O₃ και CO της τάξεως του 3% έως 11% από το οποίο το 1/3 αντιστοιχεί στην επίδραση του ισοπρενίου και των μονοτερπενίων (Williams et al., 2012). Λόγω αυτής της μεγάλης επίδρασης των BVOCs στην ατμόσφαιρα και για να μειωθεί το ποσοστό αβεβαιότητας που προέρχεται από τις βιογενείς εκπομπές, έγιναν κάποιες αλλαγές στον χημικό μηχανισμό CB05, προσθέτοντας αρχικά αναλυτική χημεία για την CH₃COCH₃ και μειώνοντας τον αριθμό των VOCs που είναι συγκεντρωμένα σε ένα είδος, δημιουργώντας καινούργια (Williams et al., 2012). Η μετατροπή του χημικού μηχανισμού CB05 δημιουργεί 53 συνολικά είδη, από τα οποία 37 μεταφερόμενα, λαμβάνουν χώρα 20 φωτολυτικές αντιδράσεις και 96 γενικές αντιδράσεις. Στην εικόνα 3.16 μπορούμε να δούμε αναλυτικά τα νέα χημικά είδη που προστέθηκαν βελτιώνοντας την ακρίβεια του μοντέλου.

Transported tracers

Inorganic	Nitrogen and Sulphur	Organic C1	Higher Organic	Misc.
O3 O3S H2O2	NO _x HNO3 PAN ORGNTR NH3 NH4 SO2 H2SO4 DMS MSA NO3_A	CO CH4 HCHO CH3OOH CH3OH HCOOH	C2H6 C2H4 C3H8 C3H6 ALD2 OLE ROOH ISOP TERP MGLY ISPD C2H5OH C2H5OOH MCOOH ACETONE PAR	Rn Pb

Modified CBM4

Modified CB05

Εικόνα 3.16: Μεταφερόμενα χημικά είδη του χημικού μηχανισμού CBM4 και του τροποποιημένου CB05.

Κεφάλαιο 4

Συμπεράσματα

Από την παρούσα μελέτη μπορούν να εξαχθούν τα παρακάτω συμπεράσματα:

Τρεις κύριοι παράγοντες που είναι υπεύθυνοι για την ένταση των εκπομπών του ισοπρενίου, των μονοτερπενίων και της μεθανόλης, είναι:

- Ποσοστό ηλιακής ακτινοβολίας (Θερμοκρασία – φως)
- Ποσοστό ηλιακής ακτινοβολίας και ποσοστό φυλλωσιάς
- Ποσοστό φυλλωσιάς και συντελεστές εκπομπής

Οι διακυμάνσεις των εκπομπών των παραπάνω ενώσεων, έχουν άμεση εξάρτηση από την ηλιακή ακτινοβολία, που έχει ως συνέπεια την ύπαρξη υψηλής θερμοκρασίας, η οποία σε συνδυασμό με υψηλό ποσοστό φυλλωσιάς δημιουργεί αυτές τις μεταβολές. Οι υψηλότερες τιμές εκπομπών ισοπρενίου, α πινενίου και μεθανόλης εμφανίζονται κατά τον Ιανουάριο μήνα στον Αμαζόνιο φτάνοντας αντίστοιχα σε $0.19\text{g/m}^2/\text{d}$, $0.0019\text{g/m}^2/\text{d}$ και $0.0038\text{g/m}^2/\text{d}$ και οι χαμηλότερες τιμές εκπομπής στην Ελλάδα με συγκεντρώσεις $44.23\mu\text{g/m}^2/\text{d}$, $2.49\mu\text{g/m}^2/\text{d}$ και $3.85\mu\text{g/m}^2/\text{d}$. Μελετώντας την εποχικότητα μέσω αλλαγής των υπολογισμών για θερινό μήνα (Ιούλιο), παρατηρούμε ότι οι εκπομπές των βιογενών αερίων στα σημεία της Γαλλίας και Ελλάδας συγκλίνουν με τις εκπομπές που έχουμε στο σημείο του Αμαζονίου, γεγονός αποδεκτό και αναμενόμενο. Η μεγάλη συνεισφορά ισοπρενίου και γενικά βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων σε παγκόσμια κλίμακα γίνεται κυρίως από τα δάση του Αμαζονίου και γενικά από την ήπειρο της Ν. Αμερικής.

Προοπτικές

Ο ακριβής υπολογισμός εκπομπών βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων από τη βιόσφαιρα, σε συνδυασμό με την μετεωρολογία που την επηρεάζει, είναι αναγκαίος για τη μελέτη της τροποσφαιρικής χημείας και συγκεκριμένα της επίδρασης των BVOC στο O_3 και τα οργανικά αερολύματα. Οι εκπομπές του ισοπρενίου για το 2003 υπολογιζόμενες από Muller et al. (2008) είναι περίπου 30% χαμηλότερες σε σχέση με τις Guenther et al. (2006) λόγω διαφορών των εκπομπών σε περιόδους ξηρασίας στις περιοχές Αυστραλίας, Υποτροπικής Αφρικής και Δυτικές Ηνωμένες Πολιτείες. Πέρα όμως των αβεβαιοτήτων που δημιουργεί η έλλειψη υπολογισμού της υγρασίας του εδάφους στις εκπομπές του ισοπρενίου, διαφορές οφείλονται και στην αντίσταση που εμφανίζουν τα στόματα των φύλλων. Η αποψίλωση των δασών η οποία επηρεάζει τις εκπομπές BVOCs και γενικότερα την αλλαγή του κλίματος, είναι ένας ακόμα παράγοντας που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη για να έχουμε ακριβέστερα αποτελέσματα, ειδικά για προσομοιώσεις που γίνονται για χρονική περίοδο πάνω του ενός έτους, δίνοντας μας την δυνατότητα μελέτης φαινομένων περιοδικότητας. Είναι προφανές ότι περαιτέρω μετρήσεις και μελέτες χρειάζονται για να εξακριβωθεί η χωροχρονική μεταβλητότητα των βιογενών εκπομπών, ειδικότερα πάνω από τα τροπικά δάση. Η δορυφορική μέτρηση της συγκέντρωσης της HCHO που αποτελεί ένα κύριο προϊόν αποικοδόμησης του ισοπρενίου, ίσως να αποδειχθεί ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για την πιστοποίηση των υπολογισθέντων εκπομπών από τα μοντέλα, δίνοντας την δυνατότητα εξακρίβωσης των λόγων διαφοράς των αποτελεσμάτων με τις δορυφορικές μετρήσεις. Με τον τρόπο αυτό μπορούν να αναπτυχθούν οι χημικοί μηχανισμοί των μοντέλων για πιο ακριβή αποτελέσματα, δίνοντας μας την ευκαιρία μελέτης περισσότερων παραγόντων.

Βιβλιογραφία

- Δασκαλάκης, Νικόλαος. Βελτίωση και αξιολόγηση 3-διάστατων προσομοιώσεων ατμοσφαιρικής μεταφοράς και χημείας των οργανικών αερολυμάτων σε παγκόσμια κλίμακα. Master thesis, Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών, Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Κρήτης, 2010.
- Μαγουλάς Κ., (ΕΜΠ), Αμπελιώτης Κ. (Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο): Κλιματικές Αλλαγές & Ατμόσφαιρα, Υπουργείο Εθνικής Παιδείας, 2008.
- Φιλιππίδου Ε.Χ., Α. Κουκουλιάτα: The effects of climate change on the respiratory system, Archives of Hellenic Medicine, ISSN 11-05-3992, 2011.
- Atkinson R.: Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x, Atmospheric Environment, Atmos. Environ.,34,2063-2101, 2000.
- Atkinson R., Janet Arey: Atmospheric degradation of volatile organic compounds, Chem Rev 103,4605-4638, 2003.
- Atkinson R., Janet Arey: Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review, Atmospheric Environment 37 supplement No.2 S197-S219, 2003.
- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J., and Troe, J.: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I – gas phase reactions of Ox, HO_x, NO_x and SO_x species, Atmos. Chem. Phys., 4, 1461–1738, doi:10.5194/acp-4-1461-2004, 2004.
- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J., Troe, J., and IUPAC Subcommittee: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II – gas phase reactions of organic species, 15 Atmos. Chem. Phys., 6, 3625–4055, doi:10.5194/acp-6-3625-2006, 2006.
- Chameides, W.L., Lindsey, R.W., Richardson, J., Kiang, C.S.. The role of biogenic hydrocarbons in urban photochemical smog: Atlanta as a case study. Science 241, 1473e1475, 1988.
- Chameides, W.L., Fehsenfeld, F., Rodgers, M.O., Cardelino, C., Martinez, J., Parrish, D., Lonneman, W., Lawson, D.R., Rasmussen, R.A., Zimmerman, P., Greenberg, J., Middleton, P. and Wang, T.. Ozone Precursor Relationships in the Ambient Atmosphere. Journal of Geophysical Research 97(D5): doi: 10.1029/91JD03014. issn: 0148-0227, 1992.
- Crutzen, P. and Zimmermann, P. . The changing photochemistry of the troposphere. Tellus series A-Dynamic Meteorology and Oceanography, 43(4):136–151, 1991.

Evans, R., D. Tingey, and M. Gumpertz, Interspecies variation in terpenoid emissions from Engelmann and Sitka spruce seedlings, *For. Sci.*, 31, 132-142, 1985.

Flemming J., Inness A., Flentje H., Huijnen V., Moinat P., Schultz G., Stein O.: Coupling global chemistry transport models to ECMWF's integrated forecast system, *Geoscientific Model Development*, *Geosci. Model Dev.*, 2, 253–265, 2009.

Ziemann P, Atkinson R.: Kinetics, products and mechanisms of secondary organic aerosol formation, *Chem. Soc. Rev.*, 41, 6582-6605, 2012.

Geron, C., Guenther, A., Sharkey, T., and Arnts, R. R.: Temporal variability in basal isoprene emission factor, *Tree Physiology*, 20(12), 799–805, 2000.

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

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

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

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

Guenther, A., Archer, S., Greenberg, J., Harley, P., Helmig, D., Klinger, L., Vierling, L., Wildermuth, M., Zimmerman, P., and Zitzer, S.: Biogenic hydrocarbon emissions and landcover/climate change in a subtropical savanna, *Phys. Chem. Earth Part B – Hydrology Oceans and Atmosphere*, 24(6), 659– 66, 1999b.

Guenther A., Hewitt N., Erickson D., Fall R., Geron C., Gracicl T., Harley P., Klinger L., Lerdan M., McKay A., Pierce T., Scholes B., Steinbrecher R. Tallamaraju R., Taylor J., Zimmerman P.: A global model of natural volatile organic compound emissions, *Journal of Geophysical Research* May 20, 1995.

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

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

Heimann, M., Monfray, P., and Polian, G.: Long-range transport of ²²²Rn – a test for 3D tracer models, *Chem. Geol.*, 70, 98–98, 1988.

Houweling, S., Dentener, F., and Lelieveld, J.: The impact of nonmethane hydrocarbon compounds on tropospheric photochemistry, *J. Geophys. Res.*, 103, 10 637–10 696, 1998.

Huijnen V., Model Documentation of TM5, with focus on GEMS settings, KNMI, 2008.

Huijnen V., Williams J., M. vanWeele, T. van Noije, M. Krol, F. Dentener, A. Segers, S. Houweling, W. Peters, J. de Laat, F. Boersma, P. Bergamaschi, P. van Velthoven, P. Le Sager, H. Eskes, F. Alkemade, R. Scheele, P. Nedelec, and H.-W. Pätz: The global chemistry transport model TM5: description and evaluation of the tropospheric chemistry version 3.0, Geoscientific Model Development, *Geosci. Model Dev.*, 3, 445–473, 2010.

Kanakidou, M., Singh, H., Valentin, K., and Crutzen, P.: A 2-dimensional study of ethane and propane oxidation in the troposphere. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 96(D8):15395–15413, 1991.

Kanakidou, M., Seinfeld, J., Pandis, S., Barnes, I., Dentener, F., Facchini, M., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C., Swietlicki, E., Putaud, J., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G., Winterhalter, R., Myhre, C., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E., and Wilson, J.. Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5:1053–1123, 2005.

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

Krol M, S Houweling, B. Bregman, M. van den Broek, A. Segers, P. van Velthoven, W. Peters, F. Dentener, and P. Bergamaschi: The two-way nested global chemistry-transport zoom model TM5: algorithm and applications, *Atmospheric Chemistry and Physics*, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 417–432, 2005.

Lamb, B., H. Westberg, and G. Allwine, Biogenic hydrocarbon emissions from deciduous and coniferous trees in the United States, *J. Geophys. Res.*, 90, 2380-2390, 1985.

Liao, H.; Henze, D. K.; Seinfeld, J. H.; Wu, S.; Mickley, L. J. Biogenic secondary organic aerosol over the United States: Comparison of climatological simulations with observations. *J. Geophys. Res.* 112, D06201, 2007.

Meier F. Mark, Mark B. Dyurgerov, Ursula K. Rick, Shad O'Neel, W. Tad Pfeffer, Robert S. Anderson, Suzanne P. Anderson: Andrey F. Glazovsky , *Glaciers Dominate Eustatic Sea-Level Rise in the 21st Century*, *Science*: Vol. 317 no. 5841 pp. 1064-1067, 2007.

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

Muller J-F., Stavrou T., Wallens S., Smedt I., De M., Van Roozendael, M.J. Potosnak, J. Rinne, Munger B., A. Goldstein and A. B. Guenther: Global isoprene emissions estimated using MEGAN, ECMWF analyses and a detailed canopy environment. *Atmos. Chem. Phys.* 8, 1329-1341, 2008.

Palmer, P. I., Jacob, D. J., Fiore, A. M., Martin, R. V., Chance, K., and Kurosu, T. P.: Mapping isoprene emissions over North America using formaldehyde column observations from space, *J. Geophys. Res.*, 108(D6), 4180, doi:10.1029/2002JD002153, 2003.

Palmer, P., Abbot, D., Fu, T.-M., Jacob, D., Chance, K., Kurosu, T., Guenther, A., Wiedinmyer, C., Stanton, J., Pilling, M., Pressley, S., Lamb, B., and Sumner, A.: Quantifying the seasonal and interannual variability of North American isoprene emissions using satellite observations of formaldehyde column, *J. Geophys. Res.*, in press, 2006.

Pegoraro, E., Rey, A., Bobich, E., Barron-Gafford, G., Grieve, A., Malhi, Y., and Murthy, R.: Effect of CO₂ concentration and vapour pressure deficit on isoprene emission from leaves of *Populus deltoides* during drought, *Functional Plant Biology*, 31(12), 1137–1147, 2004.

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

Pierce, T., and P. Waldruff, PC-BEIS: A personal computer version of the biogenic emissions inventory system, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 41,937-941, 1991.

Sakulyanontvittaya T., Duhl T., Wiedinmyer C., Helmig D, Matsunaga S., Potosnak M., Milford J. and Guenther A.: Monoterpene and Sesquiterpene emission estimates for the United States, *Environ. Sci. Technol.*, 42, 1623–1629, 2008.

Schmitt A. and Brunner B.: Emission from aviation and their development over time, DLR-Mitt. 9704, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Köln, Germany, pp. 37-52, 1997.

Sharkey, T. D., Singsaas, E. L., Lerdau, M. T., and Geron, C.: Weather effects on isoprene emission capacity and applications in emissions algorithms, *Ecol. Appl.*, 9, 1132–1137, 2000.

Tanaka K, H.-J. Kim, Saito K, H. G. Takahashi, M. Watanabe, T. Yokohata, M. Kimoto, K. Takata, and T. Yasunari: How have both cultivation and warming influenced annual global isoprene and monoterpene emissions since the preindustrial era, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 12, 16515–16555, 2012.

Tingey, D., The effect of environmental factors on the emission of biogenic hydrocarbons from live oak and slash pine, in *Atmospheric Biogenic Hydrocarbons*, edited by J. Bufalini and R. Arnsts, pp. 53-72, Butterworth, Stoneham, Mass., 1981.

Tsigaridis, K. and Kanakidou, M.: Global modelling of secondary organic aerosol in the troposphere: a sensitivity analysis. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3:1849–1869, 2003.

Van Noije, T., Eskes, H., van Weele, M., and van Velthoven, P.: Implications of the enhanced Brewer-Dobson circulation in European Centre for Medium-Range Weather Forecasts reanalysis ERA-40 for the stratosphere-troposphere exchange of ozone in global chemistry transport models. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 109(D19), 2004.

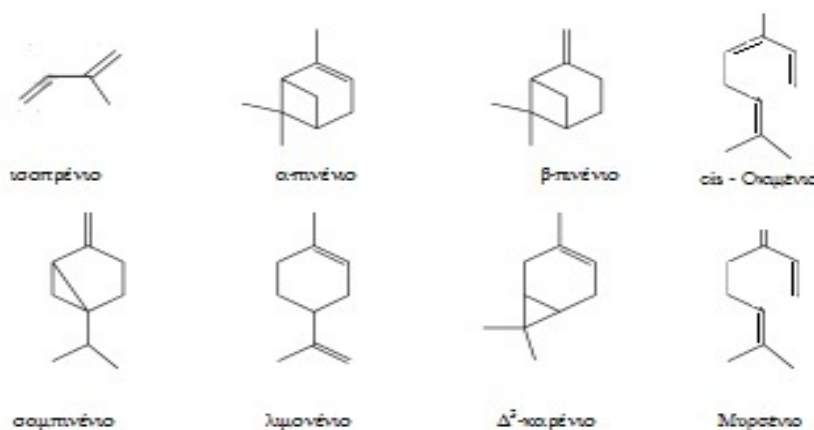
Williams J. E. , P.F.J. van Velthoven, C.A.M Brenninkmeijer: Quantifying the uncertainty in simulating global tropospheric composition due to the variability in global emission estimates of Biogenic Volatile Organic Compounds, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, Atmos. Chem. Phys. Discuss., 12, 28765–28836, 2012.

Παράρτημα

Χημικοί Τύποι

Χημικοί τύποι και χρόνοι ζωής ισοπρενίου και μονοτερπενίων

Τα μονοτερπένια είναι ενώσεις με 10 άτομα C που παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλία στη δομή. Περισσότερες από 1000 διαφορετικές δομές έχουν προσδιοριστεί. Ωστόσο λίγες από αυτές εκπέμπονται από τα φυτά σε ποσότητες που είναι σημαντικές για την Ατμοσφαιρική Χημεία. Γενικά οι κυριότεροι εξωτερικοί παράγοντες που επιδρούν στην εκπομπή αυτών των ενώσεων είναι: η θερμοκρασία, το φως και η ύπαρξη τροφής και νερού (Guenther et al., 1995). Ο διπλός δεσμός στα μονοτερπένια τα καθιστά ιδιαίτερα δραστικά με τα οξειδωτικά στοιχεία της ατμόσφαιρας. Έχουν καθοριστεί οι σταθερές ταχύτητας της αντίδρασης με τις ρίζες OH, τις NO₃ και με το όζον. (Atkinson and Arrey, 2003). Παρακάτω στο σχήμα 1 παρατίθεται η δομή του ισοπρενίου και των κυριότερων μονοτερπενίων και στον πίνακα 1 ο χρόνος ζωής των ενώσεων με βάση την δραστικότητα τους με τα κύρια οξειδωτικά της ατμόσφαιρας.



Σχήμα 1: Δομές ισοπρενίου και των κυριότερων μονοτερπενίων

Πίνακας 1: Χρόνος ζωής ισοπρενίου και των κυριότερων μονοτερπενίων με τα οξειδωτικά στοιχεία της ατμόσφαιρας

Ένωση	Χρόνος ζωής αντιδρώντας με		
	OH [·]	NO ₃ [·]	O ₃
ισοπρένιο	1.4h	1.6h	1.3d
α – πινένιο	2.6h	11min	4.6h
β – πινένιο	1.8h	25min	1.1d
cis /trans οκιμένιο	33min	3min	44min
σαμπινένιο	1.2h	25min	1.1d
λιμονένιο	50min	5min	2h
3 καρένιο	1.6h	7min	11h
μυρσένιο	39min	6min	50min

Σταθερές Δραστικότητας

Είδη ενώσεων	Isoprene	Methanol	a-pinene	b-pinene	Limonene	Nitrogen Oxide	3Carene	Ocimene	Myrcene	Sabinene	MBO
Μοριακός τύπος	C ₅ H ₈	CH ₃ OH	C ₁₀ H ₁₆	C ₁₀ H ₁₆	C ₁₀ H ₁₆	NO	C ₁₀ H ₁₆	C ₁₀ H ₁₆	C ₁₀ H ₁₆	C ₁₀ H ₁₆	C ₅ H ₉ OH
MW ⁸	68	32	136	136	136	30	136	136	136	136	86
K _{OH}	1.01E-10	1.06E-12	5.37E-11	7.89E-11	1.60E-10	3.00E-11	8.80E-11	2.52E-10	2.15E-10	1.17E-10	5.60E-11
K _{NO₃}	7.00E-13	1.30E-16	6.16E-12	2.51E-12	1.22E-11	2.60E-11	9.10E-12	2.20E-11	1.10E-11	1.00E-11	4.60E-14
K _{O₃}	1.27E-17	1.00E-20	8.40E-17	1.50E-17	2.10E-16	1.80E-14	3.70E-17	5.40E-16	4.70E-16	8.30E-17	8.30E-18

⁸ Molecular weight