ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΕΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΔΙΑΛΥΤΩΝ ΣΤΗΝ ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

ΛΑΖΑΡΟΣ ΠΕΡΑΚΗΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ, ΜΑΡΤΙΟΣ 2008

Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών
Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Κρήτης

Εξεταστική επιτροπή

1. Μαρία Κανακίδου

Καθ/τρια Τμήματος Χημείας Παν/μίου Κρήτης (επιβλέπουσα)

2. Νικόλαος Μιχαλόπουλος

Καθ/τής Τμήματος Χημείας Παν/μίου Κρήτης

3. Ευριπίδης Στεφάνου

Καθ/τής Τμήματος Χημείας Παν/μίου Κρήτης

4. Χαράλαμπος Κατερινόπουλος

Καθ/τής Τμήματος Χημείας Παν/μίου Κρήτης

5. Παναγιώτης Παπαγιαννακόπουλος

Καθ/τής Τμήματος Χημείας Παν/μίου Κρήτης

6. Σπυρίδωνας Περγαντής

Επίκουρος Καθ/τής Τμήματος Χημείας Παν/μίου Κρήτης

7. Γεώργιος Φρουδάκης

Επίκουρος Καθ/τής Τμήματος Χημείας Παν/μίου Κρήτης

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Ονοματεπώνυμο: Λάζαρος Περάκης

Ημερομηνία γέννησης: 07/09/1964

Τόπος γέννησης: Ηράκλειο Κρήτης

Οικογενειακή κατάσταση: Έγγαμος με δύο παιδιά

Διεύθυνση: Προφήτη Ηλία 3, 71500 Βασιλειές

Τηλέφωνο: 2810-881906 , 697-3629483

Ηλεκτρονικό Ταχυδρομείο: perakis@chemistry.uoc.gr, lazcbf@yahoo.gr

---

ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

- Διάστημα: Ιούνιος 2002 – Σήμερα
  Εργοδότης: Ν. Α. Ηρακλείου, Δ/νση Ανάδειξης και Προστασίας Περιβάλλοντος,
  Θέση: Μόνιμος Υπάλληλος
  Καθήκοντα: Έλεγχος - έγκριση Μελετών Περιβαλλοντικών Επιπτώσεων,
  Γνωμοδοτήσεις σε Μελέτες Περιβαλλοντικών Επιπτώσεων,
  Έλεγχος καταγγελιών για το περιβάλλον

- Διάστημα: Ιούνιος 2000 – Φεβρουάριος 2002
  Εργοδότης: ΙΔΡΥΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΕΡΕΥΝΑΣ, Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Laser, Εργαστήριο Βιοιατρικής Φασματικής Απεικόνισης
  Θέση: Υπεύθυνος Παραγωγής & Βιομηχανικής Ιδιοκτησίας
  Εμπειρία: Κατοχύρωση Ελληνικών και Διεθνών Διπλωμάτων Ευρεσιτεχνίας, Κατοχύρωση Copyright, Σύνταξη επιχειρηματικού σχεδίου, πωλήσεις. Συμμετοχή σε Ευρωπαϊκό Ερευνητικό πρόγραμμα.

- Διάστημα: Νοέμβριος 1996–Δεκέμβριος 2001
  Εργοδότης: ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΙΔΙΟΚΤΗΣΙΑΣ
  Θέση: Υπεύθυνος Ηλ. Βιβλιοθήκης Διπλωμάτων Ευρεσιτεχνίας Κρήτης
  Εμπειρία: Αναζήτηση σε ηλεκτρονικές βάσεις δεδομένων Διπλ. Ευρεσιτεχνίας, Άριστη γνώση της νομοθεσίας και διαδικασιών κατοχύρωσης Ελληνικών, Ευρωπαϊκών και Διεθνών Διπλωμάτων Ευρεσιτεχνίας. Προώθηση των παρεχόμενων από την Βιβλιοθήκη υπηρεσιών.

- Διάστημα: Σεπτέμβριος 1997–Φεβρουάριος 2002
  Εργοδότης: Τ.Ε.Ι. ΗΡΑΚΛΕΙΟΥ
  Θέση: Ωρομίσθιος εργαστηριακός συνεργάτης
  Διδ. αντικείμενα: Εργαστήριο Ποιοτικού Ελέγχου & Τεχνολογίας Υλικών , Εργαστήριο Χημικής Τεχνολογίας, Θεωρία Τεχνολογίας Δομικών Υλικών

- Διάστημα: Σεπτέμβριος 1998–Δεκέμβριος 1998
  Εργοδότης: ΦΡΟΝΤΙΣΤΗΡΙΟ ΜΕΣΗΣ ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗΣ 'ΦΑΣΜΑ'
  Θέση: Ωρομίσθιος καθηγητής μαθητών Τεχνικών Λυκείων
  Διδ. αντικείμενα: Αντοχή Υλικών, Ηλεκτροτεχνία, Στοιχεία Μηχανών

- Διάστημα: Μάρτιος 1994-Αύγουστος1997
  Εργοδότης: ΡΟΥΣΣΟΣ Α.Ε.
  Θέση: Υπεύθυνος εργαστηρίου Ποιοτικού Ελέγχου ελαιολάδου.
  Εμπειρία: Γενικές αναλύσεις ελαιολάδου, φασματοφωτομετρική ανάλυση, χρωματογραφία (αέρια, λεπτής στοιβάδας, στήλης).

ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΑ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΑ

- Αυτόματη βελτιστοποίηση περιοδικών αντιδραστήρων διαλείποντος έργου για την απομάκρυνση αζώτου από υγρά απόβλητα (Ιαν. 1999 – Αύγ. 2001)
- Evaluation of Scientific & Technological Innovation and Progress in Europe through Patents (Ιαν. 2001- Δεκ. 2001)
- Paper Restoration using Laser technology (Σεπτ. 2001- Φεβρ 2002)
- Multiphase chemistry of Oxygenated Species in the Troposphere (Ιαν. 2001- Ιαν. 2005)

ΣΠΟΥΔΕΣ

- Διάστημα: Οκτώβριος 2001 – σήμερα
  Τίτλος: Διδάκτορική διατριβή
  Πανεπιστήμιο: Κρήτης, Τμήμα Χημείας, Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών
  Θέμα διατριβής: Αριθμητικές προσομοιώσεις της επίδρασης διαλυτών στην τροποσφαιρική χημεία

- Διάστημα: Οκτώβριος 1998 – Οκτώβριος 2001
  Τίτλος: Διαπανεπιστημιακό Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης: Επιστήμες και Μηχανική Περιβάλλοντος
  Πανεπιστήμιο: Κρήτης (Τμήματα Χημείας & Βιολογίας) Πάτρας (Τμήμα Χημ. Μηχανικών
  Θέμα Διατριβής: Παραγωγή αερίων αζωτούχων ενώσεων κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (SBR)

- Διάστημα: 1983-1991
  Πανεπιστήμιο: Ρώμης "La Sapienza", Σχολή Μηχανικών
  Τίτλος: Χημικός Μηχανικός
  Βαθμός Πτυχίου: 107/110, Ελληνική βαθμολογική αντιστοιχία : Άριστα 9,65
  Θέμα Διατριβής: Οι ενδιάμεσες φάσεις ως προστασία από τη διάβρωση των μεταλλικών υλικών

ΣΕΜΙΝΑΡΙΑ

- Διάστημα: Οκτώβριος –Δεκέμβριος 1993, 150 ώρες
  Φορέας: Πανελλήνιος Σύλλογος Χημικών Μηχανικών
  Ενότητες : Μελέτες Περιβαλλοντικών Επιπτώσεων (Νομοθεσία, Σύνταξη), Ειδικά θέματα προστασίας Περιβάλλοντος (Αέρια ρύπανση), Υγιεινή και ασφάλεια στη βιομηχανία Εφαρμογές Η/Υ (Windows, Excel, Ami-Pro, Access)

- Διάστημα: Μάιος 1996, 15 ώρες
  Φορέας: Εμπορικό και Βιομηχανικό Επιμελητήριο Ηρακλείου
  Τίτλος: Επιχειρηματικό σχέδιο και προώθηση των πωλήσεων στις ΜΜΕ
  Διάστημα: Απρίλιος 1997, 15 ώρες
  Φορέας: Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας, Ινστιτούτο Πληροφορικής
  Τίτλος: Internet (www, archie, ftp, news, e-mail, gopher, telnet)

- SOCRATES / ERASMUS PROGRAM (14 – 28 Αυγούστου 1999)
  Διοργάνωση: Universities of Crete, Rostock, Oslo, Stocholm, Uppsala, SLU
  Πόλη / Χώρα: Uppsala / Sweden
  Θέμα : An intensive approach on the Endangered European Environment

- Διάστημα: Θεσσαλονίκη 25-27 Νοεμβρίου 2002
  Φορέας: Εθνικό Κέντρο Δημόσιας Διοίκησης
  Τίτλος: Συνέδριο με θέμα « Περιβάλλον και βιώσιμη ανάπτυξη»

- Διάστημα: Ηράκλειο , 17 Φεβρουαρίου-7 Μαρτίου 2003 (105 ώρες)
  Φορέας: Εθνικό Κέντρο Δημόσιας Διοίκησης
  Τίτλος: Εισαγωγική εκπαίδευση νεοδιορισθέντων υπαλλήλων, Οργανωτικό και λειτουργικό πλαίσιο της σύγχρονης Δημόσιας Διοίκησης, Πληροφορική

- Διάστημα: Ηράκλειο , 17 -28 Μαΐου 2004
  Φορέας: Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας
  Τίτλος: Φυσικοχημικές διεργασίες και εξειδικευμένες περιβαλλοντικές μετρήσεις

- Διάστημα: Ηράκλειο , 18 – 22 Οκτωβρίου 2004
  Φορέας: Εθνικό Κέντρο Δημόσιας Διοίκησης
  Τίτλος: Περιβαλλοντική διαχείρηση αποβλήτων και Χ.Υ.Τ.Α.

- Διάστημα: Ηράκλειο , 24 – 25 Φεβρουαρίου 2005
  Φορέας: Εθνικό Κέντρο Δημόσιας Διοίκησης
  Τίτλος: Μελέτες Περιβαλλοντικών Επιπτώσεων: Άσκηση

- Διάστημα: Ηράκλειο , 6-8 Ιουλίου 2005
  Φορέας: Εθνικό Κέντρο Δημόσιας Διοίκησης
  Τίτλος: Περιβαλλοντική Διαχείρηση Λιμένων

- Διάστημα: Ηράκλειο , 15-19 Οκτωβρίου 2007
  Φορέας: Εθνικό Κέντρο Δημόσιας Διοίκησης & Αυτοδιοίκησης
  Τίτλος: Εφαρμογές διαδικτύου στη Δημόσια Διοίκηση

ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΕΙΣ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

Τίτλος Συνεδρίου: Ozone Quadernium Symposium, Κως 2004
Τίτλος παρουσίασης: The impact of solvent use on ozone budget in the low troposphere
Είδος: Poster presentation
Συγγραφείς: Perakis L, Galanis N., Kouvarakis G, Tsigaridis K, Kanakidou M.

ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ

- Αγγλικά: Certificate of Proficiency in English (Μάρτιος 1998)
  First Certificate in English (Ιανουάριος 1997)
- Ιταλικά: Κάτοχος επάρκειας διδασκαλίας της Ιταλικής Γλώσσας

ΣΤΡΑΤΙΩΤΙΚΗ ΘΗΤΕΙΑ

Μονάδα: Πεδίο Βολής Κρήτης
Βαθμός: Δόκιμος Έφεδρος Αξιωματικός
Θέση: Αναλυτής Προγραμματιστής στη Διεύθυνση Μηχανοργάνωσης
Εμπειρία: Χειρισμός κεντρικής μονάδας δικτύου Η/Υ, προγραμματισμός σε γλώσσα BASIC

ΑΛΛΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ

Πτυχίο αναγνωρισμένο από το ΔΙ.Κ.Α.Τ.Σ.Α (Αρ. Πράξης 27/49/91)
Βεβαίωση βαθμολογικής αντιστοιχίας από το ΔΙ.Κ.Α.Τ.Σ.Α (7302 / 9-6-1998)
Μέλος του Τεχνικού Επιμελητηρίου Ελλάδας (Αρ. Μητρώου 65292)

Περίληψη

Οι ανθρωπογενείς εκπομπές πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC) στην τροπόσφαιρα και στην συνέχεια η διάσπασή τους παρουσία οξειδίων του αζώτου, έχουν σαν αποτέλεσμα την παραγωγή δευτερογενών προϊόντων όπως το όζον, το νιτρικό οξύ και το νιτρικό εστέρα του οξικού οξέος (PAN). Οι παραπάνω ρύποι βλάπτουν τόσο το περιβάλλον όσο και την ανθρώπινη υγεία. Επίσης, κάποιες από αυτές τις ενώσεις, συμμετέχουν στην παραγωγή δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων (SOA) τα οποία είναι επίσης επιβλαβή για την ανθρώπινη υγεία, δρουν σαν υποστρώματα για ετερογενείς αντιδράσεις, επηρεάζουν την τροποσφαιρική χημεία και σκεδάζουν την ηλιακή ακτινοβολία μεταβάλλοντας έτσι το ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας.

Ένα σημαντικό ποσοστό των ανθρωπογενών εκπομπών των VOC, προέρχεται από την χρήση των οργανικών ενώσεων ως διαλύτες, ως ουσίες δηλαδή που έχουν την ικανότητα να διαλύουν, να φέρνουν σε αιώρηση ή να εκχυλίζουν άλλες ενώσεις χωρίς όμως να επιφέρουν χημική αλλαγή στις ενώσεις που επιδρούν. Αυτό το ποσοστό σε ευρωπαϊκή κλίμακα είναι ίσο περίπου με το 25% των συνολικών ανθρωπογενών εκπομπών των μη μεθανικών VOC. Η κατανόηση των περιβαλλοντικών αλλαγών από τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες, υποβοηθείται από τη μελέτη της επίδρασης των εκπομπών διαλυτών στην τροποποσφαιρική χημεία τόσο σε τοπικό, όσο και σε παγκόσμιο επίπεδο. Δεδομένου ότι η ικανότητα παραγωγής όζοντος των πτητικών ενώσεων διαφοροποιείται από ένωση σε ένωση, έχει σκοπιμότητα η εκτίμηση της αλλαγής στις συγκεντρώσεις των ρύπων από την αντικατάσταση εν χρήσει διαλυτών από νέες ενώσεις.

Τέτοιες εκτιμήσεις με χρήση μοντέλου παγκόσμιας κλίμακας παρεμποδίζονται από τον εξαιρετικά μεγάλο αριθμό των χρησιμοποιούμενων ενώσεων ως διαλύτες που εμπλέκουν ακόμη μεγαλύτερο αριθμό προϊόντων διάσπασης τους στην ατμόσφαιρα και που θα πρέπει να ληφθεί υπόψη στο μοντέλο. Η δυσκολία αυτή ξεπερνάται με την επιλογή ενός μικρού αριθμού VOC για να αναπαραστήσουν το σύνολο των χρησιμοποιούμενων σήμερα διαλυτών και με την χρήση ενός μειωμένου χημικού μηχανισμού ατμοσφαιρικής διάσπασης τους, ώστε ο συνολικός αριθμός των χημικών ειδών που θα εισαχθεί στο μοντέλο να διατηρηθεί χαμηλός.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας εκτιμήθηκαν οι επιπτώσεις των χρησιμοποιούμενων διαλυτών και μιας πιθανής αντικατάστασης τους με άλλους

οξυγονωμένους διαλύτες στην οξειδωτική κατάσταση της ατμόσφαιρας και συγκεκριμένα στα επίπεδα του όζοντος, του νιτρικού οξέος, του PAN και των SOA.

Η μελέτη πραγματοποιήθηκε τόσο σε τοπική κλίμακα με χρήση μοντέλου 0 διαστάσεων, όσο και σε παγκόσμια κλίμακα με χρήση 3-διάστατου μοντέλου μεταφοράς και χημείας.

Ένδεκα διαλύτες επιλέχθηκαν για να αντιπροσωπεύσουν το σύνολο των χρησιμοποιούμενων διαλυτών στην παρούσα μελέτη: δεκάνιο, ακετόνη, μεθυλοαιθυλεκετόνη, μεθυλοισοβουτυλοκετόνη, τολουόλιο, ξυλόλιο, βενζόλιο, μεθανόλη, αιθανόλη, αιθυλεστέρας του οξικού οξέος και 2- βουτοξυαιθανόλη.

Ως διαλύτες αντικατάστασης μελετήθηκαν είκοσι οξυγονωμένες ενώσεις: η αλλυλική αλκοόλη (AA), η 1-βουτεν-3-όλη (BA), η κροτιλική αλκοόλη (CA), ο αιθυλοβινυλοαιθέρας (EVE), ο προπυλικός βινυλοαιθέρας (PVE), ο βουτυλοβινυλο-αιθέρας (BVE), ο μεθυλοβινυλο-αιθέρας (MVE), ο Αιθυλενογλυκολοβινυλοαιθέρας (MVE1), ο διαιθυλενογλυκολομονοβινυλοαιθέρας (MVE2), ο ισοβουτυλοβινυλαιθέ-ρας (IBVE), ο τριβουτυλοβινυλο-αιθέρας (TBVE), ο διπροπυλενογλυκολομονο-αιθυλοαιθέρας (DPM), ο αιθυλενο-γλυκολοδιβινυλοαιθέρας (DVE1), ο διαιθυλενο-γλυκολοβινυλοαιθέρας (DVE2), ο τριαιθυλενογλυκολοδιβινυλοαιθέρας (DVE3), ο δωδεκανικός βινυλοαιθέρας (DDVE), ο κυκλοεξανοδιμεθανολοδιβινυλοαιθέρας (CHDVE), ο δεκαοκτανικός βινυλαιθέρας (ODVE), η 2,4 Πεντανοδιόνη (PDIONE) και η 2,5 εξανοδιόνη (HDIONE).

Τα αποτελέσματα της εργασίας δείχνουν ότι η πλήρης εξάλειψη των διαλυτών μπορεί να επιφέρει μείωση στις συγκεντρώσεις όζοντος και PAN μέχρι 5% και 15% αντίστοιχα, και αύξηση στις συγκεντρώσεις νιτρικού οξέος και ριζών υδροξυλίου μέχρι 5%. Επίσης οι διαλύτες ευθύνονται για το 3% της παγκόσμιας και ευρωπαϊκής παραγωγής όζοντος και νιτρικού οξέος και για το 5% και 15% της παγκόσμιας και ευρωπαϊκής παραγωγής PAN αντίστοιχα. Οι επιφερόμενες αλλαγές από την αντικατάσταση των διαλυτών στις συγκεντρώσεις των ρύπων είναι γενικά μικρές, ενώ συχνά η αντικατάσταση οδηγεί σε αυξήσεις αντί στις προσδοκούμενες μειώσεις. Δεν ισχύει όμως το ίδιο και για την παραγωγή των SOA ανθρωπογενούς προέλευσης, όπου η επίδραση των διαλυτών αλλά και της αντικατάστασης τους είναι σημαντική.

Συγκεκριμένα, υπολογίσαμε ότι από τους διαλύτες προέρχεται περίπου το 25% και το 30% των SOA ανθρωπογενούς προέλευσης σε παγκόσμια κλίμακα και σε ευρωπαϊκή κλίμακα αντίστοιχα, ενώ η αντικατάσταση των διαλυτών μπορεί να μειώσει την παγκόσμια και ευρωπαϊκή τροποσφαιρική παραγωγή SOA ανθρωπογενούς προέλευσης μέχρι 21,9% και 24,2% αντίστοιχα.

Abstract

Anthropogenic emissions of volatile organic compounds (VOC) in the troposphere and their consecutive degradation in presence of nitrogen oxides, result in the production of secondary products like ozone, nitric oxide and peroxyacetylnitrate (PAN). These pollutants seriously affect the environment and human health. In addition, certain VOCs contribute to the production of secondary organic aerosols (SOA), which also affect human health, act as substrates for heterogeneous chemical reactions, affect tropospheric chemistry and scatter solar radiation modifying atmospheric radiative forcing.

A considerable percentage of these emissions, are due to the use of organic compounds as solvents i.e. compounds able to dissolve, suspend or extract other materials, without any chemical reactions to occur. This percentage in Europe is about 25% of total anthropogenic emissions of non methane VOC. The understanding of the environmental changes due to the anthropogenic activities is facilitated by the study of the impact of solvent use emissions on tropospheric chemistry, both on local and global scales. In addition, because volatile compounds present different ability to produce pollutants, it is of particular interest to investigate if possible replacements of solvents in use with other new compounds, could lead in reduction of pollutant concentrations.

Such global estimates are prohibited by the large number of species used as solvents today and hence, by the even greater number of chemical species that are involved in their atmospheric chemical degradation. To overpass these limitations for global models, a small number of compounds must be selected to represent in the model all solvents in use today. In addition a reduced degradation scheme has to be used, to maintain a limited number of chemical species suitable for consideration into a global model.

The aim of the present study is the estimate of the impact of solvents in use and of their possible replacement with selected oxygenated compounds, on the oxidizing power of the atmosphere and particularly on ozone, nitric oxide, PAN and SOA levels.

The study is performed on local scale using box models and on global scale using a global 3-dimensional chemistry-transport model of the troposphere.

The eleven VOCs selected to represent all solvents in use in the present study are: decane, acetone, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, benzene, toluene, xylene, methanol, ethanol, ethyl acetate and 2-butoxy ethanol.

As replacement solvents, the following twenty oxygenated VOCs are studied: allyl alcohol (AA), 1-buten-3-ole (BA), crotyl alcohol (CA), 2,4 pentadione (PDIONE), 2,5 hexadione (HDIONE), butyl vinyl ether (BVE), ethyl vinyl ether (EVE), isobutyl vinyl ether (IBVE), methyl vinyl ether (MVE), ethylene glycol vinyl ether (MVE1), diethyleneglycol monovinyl ether (MVE2), propylene vinyl ether (PVE), terbutyl vinyl ether (TBVE), dipropylene glycol monoethylether (DPM), dodecyl vinyl ether (DDVE), octadecyl vinyl ether (ODVE), cyclohexane dimethanol divinyl ether (CHDVE), ethylene glycol divinyl ether (DVE1), diethyleneglycol divinyl ether (DVE2) and triethyleneglycol divinyl ether (DVE3).

This study shows that total solvent abolishment reduces ozone and PAN concentrations by up to 5 and 15% respectively and increases nitric oxide concentrations by less than 5%. No more than 3% of the global and of the European ozone and nitric oxide tropospheric chemical production, are due to solvent use emissions. Changes in pollutants concentrations, as a result of solvent replacements, are generally low and often, instead of reductions, increases of pollutants concentrations are calculated. This is not the case for anthropogenic SOA production, where the impact of the solvents, as well as their replacements, is considerable. In particular, we have calculated that about 25% and 30% of anthropogenic SOA production on global and European scale respectively, are due to solvent use emissions. Solvent replacement could decrease global and European tropospheric production of anthropogenic SOA up to 21,9% and 24,2% respectively.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

		Σελ.
1	**Εισαγωγή**	1
1.1	Οι διαλύτες, οι χρήσεις τους και οι επιπτώσεις τους στο περιβάλλον.....	3
1.2	Εκπομπές διαλυτών.....	7
1.3	Τροποσφαιρική χημεία πτητικών οργανικών ενώσεων.....	9
1.4	Μηχανισμοί χημικών αντιδράσεων οργανικών ενώσεων στην αέρια φάση της ατμόσφαιρας.....	16
1.5	Επίδραση των διαλυτών στην παραγωγή αερολυμάτων.....	20
1.6	Η αντικατάσταση των διαλυτών.....	20
1.7	Σκοπός της εργασίας.....	24
2	**Επιλογή των διαλυτών και προσαρμογή της βάσης δεδομένων εκπομπών από χρήση διαλύτη**	
2.1	Χρησιμοποιούμενοι διαλύτες.....	25
2.2	Επιλογή των διαλυτών και των άλλων χημικών ειδών για τις προσομοιώσεις	35
2.2.1	Αλκάνια και αλκένια.....	36
2.2.2	Αλκοόλες.....	37
2.2.3	Αλδεϋδες.....	37
2.2.4	Κετόνες.....	38
2.2.5	Αρωματικοί υδρογονάνθρακες.....	40
2.2.6	Αιθέρες.....	40
2.2.7	Εστέρες.....	40
2.2.8	Πρωτογενή ανθρακούχα σωματίδια.....	40
2.2.9	Πρόδρομοι υδρογονάνθρακες των SOA.....	41
3	**Επίδραση των διαλυτών στην τροποσφαιρική χημεία σε τοπικό επίπεδο – Προσομοιώσεις 0 διαστάσεων**	
3.1	Το μοντέλο 0 διαστάσεων.....	45
3.1.1	Δομή του μοντέλου. Αρχικές συνθήκες.....	46
3.1.2	Ενώσεις και εκπομπές.....	46
3.1.3	Μειωμένος μηχανισμός χημικής διάσπασης διαλυτών.....	50
3.2	Αποτελέσματα μοντέλου 0 διαστάσεων.....	60
3.2.1	Αξιολόγηση μειωμένου χημικού μηχανισμού.....	60
3.2.2	Ικανότητα των διαλυτών να παράγουν O_3, HNO_3 και PAN.....	64
3.2.3	Τιμές POCPs και PPCPs.....	83
3.2.4	Σενάρια αντικατάστασης διαλυτών.....	89
4	**Περιγραφή του μοντέλου παγκόσμιας κλίμακας**	
4.1	Γενικά στοιχεία του μοντέλου.....	105
4.1.1	Οι χημικές ενώσεις και οι εκπομπές τους.....	107
4.1.2	Χημεία στην αέρια φάση.....	107
4.1.3	Ξηρή εναπόθεση.....	108
4.1.4	Υγρή εναπόθεση.....	109
4.1.5	Παραγωγή σωματιδίων.....	111
4.2	Περιγραφή των προσομοιώσεων.....	119
4.3	Έναρξη των προσομοιώσεων	123

5 Επίδραση των διαλυτών στην τροποσφαιρική χημεία σε παγκόσμιο επίπεδο – Προσομοιώσεις 3 διαστάσεων

5.1 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων βασικών προσομοιώσεων..... 125
5.1.1 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων για το O_3..... 126
5.1.2 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων για το CO..... 131
5.1.3 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων για τους διαλύτες..... 135
5.1.4 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων για το PAN, το νιτρικό οξύ και τις ρίζες OH 143
5.1.5 Τροποσφαιρική παραγωγή ρύπων..... 148
5.2 Προσομοίωση χωρίς εκπομπές διαλυτών..... 149
5.3 Αντικατάσταση διαλυτών. Μοντέλο χαμηλής ανάλυσης..... 153
5.3.1 Αντικατάσταση δεκανίου (με βάση τη μάζα)..... 156
5.3.2 Αντικατάσταση δεκανίου (με βάση τον αριθμό των moles)..... 165
5.3.3 Αντικατάσταση τολουολίου..... 170
5.3.4 Αντικατάσταση ξυλολίου..... 176
5.4 Πολλαπλές αντικαταστάσεις διαλυτών..... 183
5.5 Επίδραση των διαλυτών στην παραγωγή SOA..... 190
5.6 Επίδραση του δεκανίου στην παραγωγή SOA..... 194
5.7 Επίδραση της αντικατάστασης διαλυτών στην παραγωγή SOA 195
5.7.1 Αντικατάσταση τολουολίου..... 196
5.7.2 Αντικατάσταση ξυλολίου..... 197
5.7.3 Σενάριο πολλαπλών αντικαταστάσεων..... 197

6 Συμπεράσματα και προοπτικές

6.1 Συμπεράσματα..... 199
6.1.1 Επίδραση των διαλυτών σε τοπικό επίπεδο..... 199
6.1.2 Επίδραση των διαλυτών σε παγκόσμιο και ευρωπαϊκό επίπεδο..... 201
6.2 Προοπτικές..... 203

7 Βιβλιογραφία 207

8 Παραρτήματα

Παράρτημα I Πίνακας συντομεύσεων
Παράρτημα II Το πρόγραμμα CHEMATA
Παράρτημα III Οι αντιδράσεις του μοντέλου 0 διαστάσεων
Παράρτημα IV Το πρόγραμμα Facsimile
Παράρτημα V Λογικό διάγραμμα του μοντέλου TM3

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

		Σελ
Εικόνα 1.1	Σχηματικές αντιδράσεις μετατροπής NO σε NO_2 και	11
Εικόνα 1.2	Σχηματικές αντιδράσεις μετατροπής NO σε NO_2.....	12
Εικόνα 1.3	Προσομοιωμένες συγκεντρώσεις όζοντος (ισοϋψείς καμπύλες.....	14
Εικόνα 1.4	Συμμετοχή των επιμέρους κατηγοριών εκπομπών στις συνολικές	21
Εικόνα 2.1	Ετήσιες εκπομπές οργανικών ενώσεων από χρήσεις διαλυτών,.....	27
Εικόνα 2.2	Στοιχεία της αγοράς διαλυτών (Δυτική Ευρώπη) για το έτος 1993.	28
Εικόνα 2.3	Παγκόσμιες κατανομές εκπομπών κετονών για τις ομάδες.....	39
Εικόνα 3.1	Μέγιστη συγκέντρωση όζοντος για τρία σενάρια εκπομπής.....	76
Εικόνα 3.2	ΔO3/ΔVOC για τρία σενάρια εκπομπής. Ενώσεις ταξινομημένες..	76
Εικόνα 3.3	ΔHNO_3/ΔVOC για τρία σενάρια εκπομπής.....	77
Εικόνα 3.4	ΔPAN/ΔVOC για τρία σενάρια εκπομπής.....	77
Εικόνα 3.5	Συγκεντρώσεις όζοντος το τελευταίο 24ωρο της προσομοίωσης.....	79
Εικόνα 3.6	Συγκεντρώσεις των ριζών HO_2 το τελευταίο 24ωρο της.....	80
Εικόνα 3.7	Συγκεντρώσεις των ριζών OH το τελευταίο 24ωρο της.....	80
Εικόνα 3.8	Συγκεντρώσεις όζοντος, πτητικής ένωσης και νιτρικού οξέος	84
Εικόνα 3.9	Συγκεντρώσεις PAN, ριζών OH και NOx για τα τρία σενάρια	85
Εικόνα 3.10	Δυναμικό Φωτοχημικής Παραγωγής Όζοντος.....	88
Εικόνα 3.11	Δυναμικό Φωτοχημικής Παραγωγής PAN.....	88
Εικόνα 3.12	Συγκεντρώσεις όζοντος (ppbv) για τρία σενάρια εκπομπών.....	90
Εικόνα 3.13	Συγκεντρώσεις PAN (ppbv) για τρία σενάρια εκπομπών	91
Εικόνα 3.14	Συγκεντρώσεις HNO_3 (ppbv) για τρία σενάρια εκπομπών.....	92
Εικόνα 4.1	Καμπύλη απόδοσης σε σωματιδιακή ύλη για το βενζόλιο.....	113
Εικόνα 4.2	Απόδοση σε σωματιδιακή ύλη (Y) σαν συνάρτηση της μάζας	117
Εικόνα 4.3	Απόδοση σε δευτερογενή οργανικά σωματίδια των n-αλκανίων.....	117
Εικόνα 4.4	Σύγκριση ανάμεσα στις πειραματικές καμπύλες απόδοσης	120
Εικόνα 4.5	Καμπύλες απόδοσης σε σωματίδια για τις ενώσεις.....	121
Εικόνα 5.1	Σταθμοί μέτρησης για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων	127
Εικόνα 5.2	Επιφανειακές συγκεντρώσεις όζοντος (ppbv) για τους μήνες.....	128
Εικόνα 5.3	Επιφανειακή συγκέντρωση όζοντος (ppbv) σε σταθμούς μέτρησης	130
Εικόνα 5.4	Συγκέντρωση όζοντος στην Ευρώπη. Αποτελέσματα μοντέλων.....	32
Εικόνα 5.5	Επιφανειακές συγκεντρώσεις μονοξειδίου του άνθρακα.....	133
Εικόνα 5.6	Επιφανειακή συγκέντρωση μονοξειδίου του άνθρακα (ppbv).....	134
Εικόνα 5.7	Επιφανειακές συγκεντρώσεις μεθανόλης, αιθανόλης και	136
Εικόνα 5.7bis	Μέσες τιμές συγκέντρωσης μεθανόλης, αιθανόλης και ακετόνης..	137
Εικόνα 5.8	Επιφανειακές συγκεντρώσεις, μεθυλοαιθυλοκετόνης	138
Εικόνα 5.9	Επιφανειακές συγκεντρώσεις τολουολίου, ξυλολίου και δεκανίου	139
Εικόνα 5.10	Επιφανειακές συγκεντρώσεις αιθυλεστέρα οξικού οξέος	140
Εικόνα 5.11	Μηνιαία μεταβολή των συνολικών εκπομπών της ακετόνης.....	143
Εικόνα 5.12	Συγκεντρώσεις αρωματικών ενώσεων (βενζολίου, τολουολίου.....	142
Εικόνα 5.13	Επιφανειακές συγκεντρώσεις PAN, νιτρικού οξέος και ριζών OH..	144
Εικόνα5.13bis	Μέσες τιμές συγκέντρωσης PAN (ppbv), νιτρικού οξέος.....	145
Εικόνα 5.14	Επιφανειακές συγκεντρώσεις PAN στην Ευρώπη για τους μήνες..	147
Εικόνα 5.15	Επιφανειακές συγκεντρώσεις PAN (σε ppbv) στον σταθμό.....	147
Εικόνα 5.16	Επιφανειακές συγκεντρώσεις σε ppbv όζοντος (αριστερά) της.....	150

Εικόνα 5.17 Επιφανειακές συγκεντρώσεις όζοντος σε ppbv (αριστερά) της..... 151
Εικόνα 5.18 Μέσες τιμές συγκέντρωσης όζοντος (ppbv) προς το γεωγραφικό... 152
Εικόνα 5.19 Διαφορά στις συγκέντρωσεις όζοντος (ppbv) ανάμεσα στην βασική 157
Εικόνα 5.20 Διαφορά στις συγκέντρωσεις PAN (ppbv) ανάμεσα στην βασική.... 160
Εικόνα 5.21 Διαφορά στις συγκέντρωσεις νιτρικού οξέος (ppbv) ανάμεσα στην. 161
Εικόνα 5.22 Διαφορά στις συγκέντρωσεις ριζών OH (μόρια cm^{-3}) ανάμεσα 162
Εικόνα 5.23 Διαφορά στις συγκέντρωσεις όζοντος (ppbv) ανάμεσα στην βασική 166
Εικόνα 5.24 Διαφορά στις συγκέντρωσεις PAN (ppbv) ανάμεσα στην βασική.... 167
Εικόνα 5.25 Διαφορά στις συγκέντρωσεις νιτρικού οξέος (ppbv) ανάμεσα στην. 168
Εικόνα 5.26 Διαφορά στις συγκέντρωσεις ριζών OH (μόρια/cm^3) ανάμεσα..... 169
Εικόνα 5.27 Διαφορά στις συγκέντρωσεις όζοντος (ppbv) ανάμεσα στην βασική 171
Εικόνα 5.28 Διαφορά στις συγκέντρωσεις PAN (ppbv) ανάμεσα στην βασική.... 172
Εικόνα 5.29 Διαφορά στις συγκέντρωσεις νιτρικού οξέος (ppbv) ανάμεσα στην. 173
Εικόνα 5.30 Διαφορά στις συγκέντρωσεις ριζών OH (μόρια/cm^3) ανάμεσα..... 174
Εικόνα 5.31 Διαφορά στις συγκέντρωσεις όζοντος (ppbv) ανάμεσα στην βασική 177
Εικόνα 5.32 Διαφορά στις συγκέντρωσεις PAN (ppbv) ανάμεσα στην βασική.... 178
Εικόνα 5.33 Διαφορά στις συγκέντρωσεις νιτρικού οξέος (ppbv) ανάμεσα στην. 179
Εικόνα 5.34 Διαφορά στις συγκέντρωσεις ριζών OH (μόρια/cm^3) ανάμεσα 180
Εικόνα 5.35 Διαφορές στις συγκέντρωσεις όζοντος, PAN, νιτρικού οξέος και 187
Εικόνα 5.36 Διαφορές στις επιφανειακές συγκεντρώσεις όζοντος..... 188
Εικόνα 5.37 Εκπομπές διαλυτών στην Ευρώπη για τον μήνα Αύγουστο (Tg).... 188
Εικόνα 5.38 Συγκεντρώσεις (μg/m^3) δευτερογενών οργανικών σωματιδίων..... 191
Εικόνα 5.39 Συγκεντρώσεις (μg/m^3) δευτερογενών οργανικών σωματιδίων..... . 192
Εικόνα 5.40 Συγκεντρώσεις (μg/m^3) δευτερογενών οργανικών σωματιδίων..... 193

Εικόνα 6.1 Διαθέσιμες αναλύσεις του παγκόσμιου μοντέλου χημείας..... 205

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Σελ.

Πίνακας 1.1	Εκπομπές πτητικών οργανικών ενώσεων από την χρήση διαλυτών	21
Πίνακας 2.1	Ποσοστά εκπομπών διαλυτών στην Δυτική Ευρώπη, για το έτος....	28
Πίνακας 2.2	Χρησιμοποιούμενοι διαλύτες ανά κατηγορία χρήσης.....	30
Πίνακας 2.3	Ποσοστά εκπομπής (κατά μάζα) των διαλυτών ή των μιγμάτων.....	34
Πίνακας 2.4	Εκπομπές οργανικών ενώσεων από χρήση διαλύτη, το έτος 2000.	36
Πίνακας 2.5	Ποσοστά εκπομπών κατά μάζα των αλκοολών.....	37
Πίνακας 2.6	Ποσοστά συμμετοχής εκπεμπόμενων κετονών ανά χρήση.....	39
Πίνακας 2.7	Ομάδες εκπομπών ενώσεων διαθέσιμες από την βάση δεδομένων.	42
Πίνακας 3.1	Χημικές δομές των χρησιμοποιούμενων διαλυτών (σε παρένθεση..	47
Πίνακας 3.2	Χημικές δομές των προτεινόμενων διαλυτών αντικατάστασης.....	48
Πίνακας 3.3	Φυσικές ιδιότητες των χρησιμοποιούμενων διαλυτών.....	49
Πίνακας 3.4	Μειωμένος χημικός μηχανισμός για τους χρησιμοποιούμενους...	52
Πίνακας 3.5	Κινητικές σταθερές και χρόνοι ζωής των ενώσεων.....	59
Πίνακας 3.6	Συντελεστές εκπομπής (με βάση τα στοιχεία της εργασίας των.....	63
Πίνακας 3.7	Διαφορά (%) στη μέση συγκέντρωσης όζοντος κατά την διάρκεια..	64
Πίνακας 3.8	Μέγιστη τιμή όζοντος κατά την διάρκεια των πέντε ημερών.....	68
Πίνακας 3.9	Ταξινόμηση οργανικών ουσιών (χρησιμοποιούμενων διαλυτών.....	69
Πίνακας 3.10	Τιμές του $\Delta O_3/\Delta VOC$ κατά την διάρκεια των πέντε ημερών.....	70
Πίνακας 3.11	Ταξινόμηση οργανικών ουσιών (χρησιμοποιούμενων διαλυτών.....	71
Πίνακας 3.12	Τιμές του $\Delta HNO_3/\Delta VOC$ κατά την διάρκεια των πέντε ημερών.....	72
Πίνακας 3.13	Ταξινόμηση οργανικών ουσιών (χρησιμοποιούμενων διαλυτών.....	73
Πίνακας 3.14	Τιμές του $\Delta PAN/\Delta VOC$ κατά την διάρκεια των πέντε ημερών.....	74
Πίνακας 3.15	Ταξινόμηση οργανικών ουσιών (χρησιμοποιούμενων διαλυτών.....	75
Πίνακας 3.16	Δυναμικό Φωτοχημικής Παραγωγής Όζοντος (POCP) και PAN.....	87
Πίνακας 3.17	Επί τοις εκατό διαφορά στις μέγιστες συγκεντρώσεις όζοντος, ...	94
Πίνακας 3.18	Ποσοστά εκπομπών από χρήση διαλύτη των ενώσεων που.....	95
Πίνακας 3.19	Μέγιστες συγκεντρώσεις όζοντος, μετά από αντικατάσταση των.....	97
Πίνακας 3.20	Μέγιστες συγκεντρώσεις όζοντος μετά αντικατάσταση των.....	97
Πίνακας 3.21	Μέγιστες συγκεντρώσεις όζοντος μετά από αντικατάσταση των.....	98
Πίνακας 3.22	Μέγιστες συγκεντρώσεις νιτρικού οξέος μετά από αντικατάσταση..	99
Πίνακας 3.23	Μέγιστες συγκεντρώσεις νιτρικού οξέος μετά από αντικατάσταση..	99
Πίνακας 3.24	Μέγιστες συγκεντρώσεις νιτρικού οξέος μετά από αντικατάσταση..	100
Πίνακας 3.25	Μέγιστες συγκεντρώσεις PAN, μετά από αντικατάσταση των.....	102
Πίνακας 3.26	Μέγιστες συγκεντρώσεις PAN, μετά από αντικατάσταση των.....	102
Πίνακας 3.27	Μέγιστες συγκεντρώσεις PAN μετά από αντικατάσταση των.....	103
Πίνακας 4.1	Χαρακτηριστικά της έκδοσης TM3KNMI του μοντέλου TM3.....	107
Πίνακας 4.2	Εκπομπές ενώσεων που λαμβάνονται υπόψη στο παγκόσμιο.....	108
Πίνακας 4.3	Στοιχειομετρικοί συντελεστές (α_i) και συντελεστές κατανομής.....	120
Πίνακας 4.4	Βασικές προσομοιώσεις με το TM3.....	121
Πίνακας 4.5	Προσομοιώσεις σε ανάλυση CG, για την αντικατάσταση.....	122
Πίνακας 4.6	Προσομοιώσεις αντικατάστασης με βάση την μάζα.....	122
Πίνακας 4.7	Άλλες προσομοιώσεις αντικατάστασης εκπομπών.....	124
Πίνακας 4.8	Τμήμα του χρησιμοποιούμενου από το μοντέλο πίνακα.....	124

Πίνακας 5.1 Σταθμοί μέτρησης που επιλέχθηκαν για την αξιολόγηση..... 127
Πίνακας 5.2 Μέση ετήσια διαφορά ($O_3^{Προσομοίωση}$ - $O_3^{Μετρήση}$) στην συγκέντρωση. 131
Πίνακας 5.3 Μέση ετήσια, ελάχιστη μηνιαία και μέγιστη μηνιαία επί τοις..... 131
Πίνακας 5.4 Μέση ετήσια διαφορά ($CO^{Προσομοίωση}$-$CO^{Μετρήση}$) στη συγκέντρωση.. 133
Πίνακας 5.5 Μέση ετήσια, ελάχιστη μηνιαία και μέγιστη μηνιαία επί τοις..... 135
Πίνακας 5.6 Μέγιστες τιμές συγκεντρώσεων διαλυτών για τους μήνες 140
Πίνακας 5.7 Ετήσια παγκόσμια και ευρωπαϊκή τροποσφαιρική φωτοχημική... 148
Πίνακας 5.8 Διαφορές στις επιφανειακές συγκεντρώσεις όζοντος (σε ppbv)..... 152
Πίνακας 5.9 Παγκόσμια και ευρωπαϊκή τροποσφαιρική φωτοχημική..... 152
Πίνακας 5.10 Παγκόσμια και ευρωπαϊκή τροποσφαιρική φωτοχημική..... 153
Πίνακας 5.11 Χρόνοι ζωής χρησιμοποιούμενων και νέων διαλυτών..... 159
Πίνακας 5.12 Παγκόσμια και Ευρωπαϊκή τροποσφαιρική φωτοχημική παραγωγή όζοντος στα σενάρια αντικατάστασης με βάση την μάζα 164
Πίνακας 5.13 Παγκόσμια και Ευρωπαϊκή τροποσφαιρική φωτοχημική παραγωγή νιτρικού οξέος στα σενάρια αντικατάστασης με βάση... 164
Πίνακας 5.14 Παγκόσμια και Ευρωπαϊκή τροποσφαιρική φωτοχημική παραγωγή PAN στα σενάρια αντικατάστασης με βάση την μάζα.... 165
Πίνακας 5.15 Παγκόσμια και Ευρωπαϊκή τροποσφαιρική φωτοχημική παραγωγή όζοντος στα σενάρια αντικατάστασης με βάση την μάζα 175
Πίνακας 5.16 Παγκόσμια και Ευρωπαϊκή τροποσφαιρική φωτοχημική παραγωγή νιτρικού οξέος στα σενάρια αντικατάστασης με βάση... 175
Πίνακας 5.17 Παγκόσμια και Ευρωπαϊκή τροποσφαιρική φωτοχημική παραγωγή PAN στα σενάρια αντικατάστασης με βάση την μάζα.... 176
Πίνακας 5.18 Παγκόσμια και Ευρωπαϊκή τροποσφαιρική φωτοχημική παραγωγή όζοντος στα σενάρια αντικατάστασης με βάση την μάζα 181
Πίνακας 5.19 Παγκόσμια και Ευρωπαϊκή τροποσφαιρική φωτοχημική παραγωγή νιτρικού οξέος στα σενάρια αντικατάστασης με βάση... 181
Πίνακας 5.20 Παγκόσμια και Ευρωπαϊκή τροποσφαιρική φωτοχημική παραγωγή PAN στα σενάρια αντικατάστασης με βάση την μάζα.... 182
Πίνακας 5.21 Παγκόσμια και ευρωπαϊκή τροποσφαιρική φωτοχημική παραγωγή ρύπων στο σενάριο πολλαπλών αντικαταστάσεων..... 189
Πίνακας 5.22 Παγκόσμια και ευρωπαϊκή τροποσφαιρική φωτοχημική παραγωγή ρύπων στο σενάριο πολλαπλών αντικαταστάσεων..... 189
Πίνακας 5.23 Παγκόσμια και ευρωπαϊκή τροποσφαιρική χημική παραγωγή βιογενών SOA (SOAb) και ανθρωπογενών SOA (SOAa) στο βασικό 195
Πίνακας 5.24 Ετήσια παραγωγή δευτερογενών οργανικών σωματιδίων σε παγκόσμιο και Ευρωπαϊκό επίπεδο, και επί τοις εκατό διαφορά.. 196
Πίνακας 5.25 Ετήσια παραγωγή δευτερογενών οργανικών σωματιδίων σε παγκόσμιο και Ευρωπαϊκό επίπεδο, και επί τοις εκατό διαφορά.. 197
Πίνακας 5.26 Παραγωγή ανθρωπογενών δευτερογενών οργανικών σωματιδίων.... 198
Πίνακας 5.27 Παραγωγή ανθρωπογενών δευτερογενών οργανικών σωματιδίων.... 198

Πρόλογος

Η εργασία αυτή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω το Τμήμα Χημείας που με έκανε δεκτό για την εκπόνηση της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

Ευχαριστώ θερμά την επιβλέπουσα καθηγήτρια κυρία Μαρία Κανακίδου για την εμπιστοσύνη και την βοήθειά της σε όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας.

Ευχαριστώ τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, τον καθ. Νικόλαο Μιχαλόπουλο, τον καθ. Ευριπίδη Στεφάνου, τον καθ. Χαράλαμπο Κατερινόπουλο, τον καθ. Παναγιώτη Παπαγιαννακόπουλο, τον Επίκουρο καθ. Σπυρίδωνα Περγαντή και τον Επίκουρο καθ. Γεώργιο Φρουδάκη, τόσο γιατί δέχτηκαν να είναι μέλη της επιτροπής, όσο και για τα πολύτιμα σχόλιά τους.

Ευχαριστώ όλους όσους πέρασαν από το εργαστήριο της Π105 αρχικά και από το νέο κτίριο των Βουτών στη συνέχεια, για την φιλία τους και το ευχάριστο κλίμα. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Κώστα Τσιγαρίδη για τις πάντα έτοιμες και πολύτιμες συμβουλές του, τον υποψήφιο διδάκτορα Νίκο Γαλάνη για την συνεργασία μας στην αρχική φάση αυτής της εργασίας, όπως επίσης τον Δρ. Γιώργο Κουβαράκη και τον υποψήφιο διδάκτορα Στέλιο Μυριοκεφαλιτάκη για την συνεργασία τους στην αξιολόγηση των αποτελεσμάτων του μοντέλου.

Ευχαριστώ το πρόγραμμα MOST στα πλαίσια του οποίου εκπονήθηκε η παρούσα μελέτη.

Τέλος ένα μεγάλο ευχαριστώ στη σύζυγό μου Μαρία για την ατέλειωτη υπομονή, την στήριξη και την συμπαράσταση της όλα αυτά τα χρόνια, καθώς και στους γιούς μου Γιώργο και Ιάσονα για την συμβολή τους με τον δικό τους αξεπέραστο και αξιολάτευτο τρόπο.

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

Η αύξηση των επιπέδων του όζοντος σε περιοχές με βιομηχανική ανάπτυξη, όπως την Ευρώπη όπου τα επίπεδα όζοντος διπλασιάστηκαν κατά την διάρκεια του προηγούμενου αιώνα (Volz & Kley,1988), προκαλεί ανησυχία δεδομένου ότι το όζον είναι ένας βλαβερός δευτερογενής ρύπος ο οποίος επιδρά στην ανθρώπινη υγεία, στην βλάστηση, και στα υλικά κατασκευών, όπως επίσης και γιατί είναι αέριο με ισχυρή συμμετοχή στο φαινόμενο του θερμοκηπίου (IPCC, 2007). Τα επεισόδια φωτοχημικής ρύπανσης (smog) κατά την διάρκεια των οποίων παρατηρούνται υψηλές συγκεντρώσεις όζοντος, είναι το αποτέλεσμα της ατμοσφαιρικής διάσπασης σύνθετων μιγμάτων πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs)[1] παρουσία οξειδίων του αζώτου (NOx) (Atkinson, 2000). Το φωτοχημικό νέφος είναι ένα διαδεδομένο και χρόνιο πρόβλημα στην Ευρώπη και όχι μόνο.

Μια άλλη ενδιαφέρουσα πλευρά στη μελέτη των VOCs είναι η συμμετοχή κάποιων από αυτών στην παραγωγή δευτερογενών οργανικών σωματιδίων (SOA)[2]. Τα σωματίδια δρουν σαν υποστρώματα για ετερογενείς αντιδράσεις και επηρεάζουν την τροποσφαιρική χημεία (Dentener and Crutzen, 1993). Τα σωματίδια επίσης μπορούν να σκεδάσουν την ηλιακή ακτινοβολία μεταβάλλοντας έτσι το ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας (IPCC, 2007). Τα σωματίδια μαύρου άνθρακα θερμαίνουν την ατμόσφαιρα με την απορρόφηση ηλιακής ακτινοβολίας ενώ άλλα συστατικά των σωματιδίων, όπως τα οργανικά και θειικά σωματίδια την ψύχουν. Εξ' αιτίας του

[1] Volatile Organic Compounds.
[2] Secondary Organic Aerosols.

μεγαλύτερου χρόνου ζωής σε σχέση με τα αδρά σωματίδια, τα λεπτά σωματίδια μεταφέρονται μακριά από την περιοχή που δημιουργούνται και έτσι αναμένεται να έχουν μεγαλύτερη επίδραση στο κλίμα σε σχέση με τα αδρά. Το κλάσμα PM 2,5 των σωματιδίων (δηλαδή τα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των 2,5 μm), έχει επίσης επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία λόγω μεγαλύτερης ικανότητας διείσδυσης στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω του αναπνευστικού συστήματος (Jones, 1999; Harrison and Yin, 2000). Τα υδρόφιλα σωματίδια μπορούν να δράσουν σαν πυρήνες συμπύκνωσης που μεγαλώνοντας μετατρέπονται σε πυρήνες συμπύκνωσης νεφών, με αποτέλεσμα να μεταβάλουν τις ιδιότητες των συννέφων προκαλώντας έμμεσες κλιματικές επιδράσεις (Novakov and Penner, 1993; Novakov and Corrigan, 1996).

Στα πλαίσια της μείωσης της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, διάφορες Ευρωπαϊκές Οδηγίες έχουν εκδοθεί, με στόχο τον έλεγχο των εκπομπών των VOCs και των NOx, όπως επίσης και την ειδοποίηση του κοινού σε περίπτωση υπέρβασης των οριακών συγκεντρώσεων αυτών των ρύπων. Ανάμεσα σε αυτές τις οδηγίες, είναι η Οδηγία 1999/13/ΕΚ[3] για τον περιορισμό των εκπομπών πτητικών οργανικών ενώσεων από την χρήση τους σαν διαλύτες.

Στόχος της παραπάνω οδηγίας, ήταν η μείωση των ετησίων εκπομπών VOCs κατά 1,5 εκατ. τόνους μέχρι το 2007 και το οποίο αντιστοιχεί σε μια μείωση (λαμβάνοντας υπόψη την ανάπτυξη της βιομηχανίας) κατά 60% σε σχέση με τις εκπομπές του 1990.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το κόστος της μείωσης των εκπομπών VOC είναι τεράστιο. Το Πανεπιστήμιο της Karlsruhe με εντολή της Ευρωπαϊκής Επιτροπής εκτίμησε ότι απαιτούνται 70 δις Ευρώ για την εφαρμογή της Οδηγίας για τις εκπομπές διαλυτών.

Η εναρμόνιση της ελληνικής νομοθεσίας με την Οδηγία, έγινε με την Κοινή Υπουργική Απόφαση (ΚΥΑ) 11641/1942/2002 (ΦΕΚ 832/Β/2-7-2002) «Μέτρα και όροι για τον περιορισμό των εκπομπών πτητικών οργανικών ενώσεων (ΠΟΕ) που οφείλονται στην χρήση οργανικών διαλυτών σε ορισμένες δραστηριότητες και εγκαταστάσεις». Με την απόφαση αυτή καθορίζονται οι απαιτήσεις/προϋποθέσεις για την χορήγηση περιβαλλοντικής άδειας σε νέες και υφιστάμενες εγκαταστάσεις, προσδιορίζονται οι όροι και οι προϋποθέσεις για την εξακρίβωση της συμμόρφωσής τους προς τους εγκεκριμένους περιβαλλοντικούς όρους, διατυπώνεται και οριοθετείται η διαδικασία/μεθοδολογία για την παρακολούθηση και τον έλεγχο των ΠΟΕ και επιπρόσθετα, παρατίθενται άλλες ειδικές διατάξεις σχετικά με την

[3] Οι Ευρωπαϊκές Οδηγίες μπορούν να βρεθούν στον δικτυακό τόπο: http//eur-lex.europa.eu/el/index.htm.

λειτουργία και την συμμόρφωση των εγκαταστάσεων ή δραστηριοτήτων που υπάγονται στις διατάξεις της εν λόγω ΚΥΑ.

Σύμφωνα με την προαναφερόμενη ΚΥΑ, για την χορήγηση άδειας λειτουργίας στις εγκαταστάσεις ή δραστηριότητες που εμπίπτουν στο πεδίο εφαρμογής της Οδηγίας 99/13/ΕΚ, απαιτείται η επιβολή και τήρηση πρόσθετων περιβαλλοντικών όρων πέρα των προβλεπόμενων από το πρόσφατα τροποποιημένο νομοθετικό πλαίσιο (Νόμος 3010/2002 και ΚΥΑ 11014/703/Φ104/2003). Σημειώνεται οι δραστηριότητες για τις οποίες η κατανάλωση οργανικών διαλυτών υπερβαίνει τους 200 t/y ή τα 150 kg/h, εντάσσονται επιπλέον στις διατάξεις της Οδηγίας για την ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο της ρύπανσης (IPPC[4], Οδηγία 96/61/ΕΕ) και κατά συνέπεια στην περιβαλλοντική τους άδεια θα πρέπει να καθορίζονται οι Βέλτιστες Διαθέσιμες Τεχνικές[5].

1.1 Οι διαλύτες, οι χρήσεις τους και οι επιπτώσεις τους στο περιβάλλον

Οι διαλύτες είναι ενώσεις στην υγρή κατάσταση, οι οποίες έχουν την ικανότητα να διαλύουν, να φέρνουν σε αιώρηση ή να εκχυλίζουν άλλες ενώσεις χωρίς όμως να επιφέρουν χημική αλλαγή στις ενώσεις που επιδρούν. Οι διαλύτες καθιστούν εφικτή την διαχείριση, την εφαρμογή, τον καθαρισμό ή τον διαχωρισμό άλλων υλικών (δικτυακός τόπος ESIG)[6].

Με εξαίρεση τις αλκοόλες όλοι οι οργανικοί διαλύτες παράγονται από το πετρέλαιο. Η ποσότητα πετρελαίου που χρησιμοποιείται για την παραγωγή διαλυτών είναι σχετικά μικρή. Περίπου το 1-2% της συνολικής παγκόσμιας παραγωγής πετρελαίου χρησιμοποιείται για την παραγωγή τους (δικτυακός τόπος ESIG). Άλλωστε πολλοί διαλύτες ανακυκλώνονται ώστε να είναι δυνατή η επαναχρησιμοποίησή τους.

Σε σχέση με το νερό, οι οργανικοί διαλύτες προσφέρουν γρηγορότερη και πιο ελεγχόμενη εξάτμιση. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση της θερμοκρασίας και του χρόνου εξάτμισης, αυξάνοντας έτσι την παραγωγικότητα των εγκαταστάσεων, που τους χρησιμοποιούν, και μειώνοντας την κατανάλωση ενέργειας. Να σημειωθεί επίσης, ότι το νερό δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως διαλύτης για ελαιώδεις ή λιπαρές ουσίες γιατί δεν διαλύονται σε αυτό.

[4] Integrated Pollution Prevention and Control.
[5] Εθνική Αναφορά 2003 / 2004 για την εφαρμογή της Οδηγίας 1999/13/ΕΚ (http://www.minenv.gr/4/41/000/NationalReport03_04.pdf).
[6] European Solvents Industry Group (http//www.esig.org).

Σε αντίθεση με το νερό, πολλές από τις οργανικές ενώσεις, που σήμερα χρησιμοποιούνται σαν διαλύτες, δείχνουν να έχουν επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία με καρκινογόνες, μεταλλαξιογόνες και τοξικές ιδιότητες.

Πολλές από τις χρησιμοποιούμενες σαν διαλύτες ενώσεις συμμετέχουν στην παραγωγή τόσο του τροποσφαιρικού όζοντος (Mellouki et al., 2003) όσο και των δευτερογενών οργανικών σωματιδίων (Kanakidou et al., 2005).

Έτσι λοιπόν, με διπλό στόχο (την μείωση των οξειδωτικών στην ατμόσφαιρα και την μείωση των προβλημάτων που απορρέουν από την τοξικότητά τους), αποκτά νόημα η διερεύνηση των επιπτώσεων μιας πιθανής αντικατάστασης των χρησιμοποιούμενων διαλυτών με άλλους οξυγονομένους διαλύτες. Οι οξυγονομένοι διαλύτες παρουσιάζουν κάποιο βαθμό διαλυτότητας στο νερό και είναι γενικά λιγότερο πτητικοί από τους διαλύτες που θα μπορούσαν να αντικαταστήσουν. Όμως, οι περισσότεροι από αυτούς είναι επίσης λιποφιλικοί έτσι ώστε να διατηρούν τις ιδιότητές τους σαν οργανικοί διαλύτες.

Η χρήση πτητικών οργανικών ενώσεων σαν διαλύτες καλύπτει πολλές επί μέρους εφαρμογές και συγκεκριμένα:

- Χρώματα: Περιλαμβάνουν τις διεργασίες εφαρμογής υλικών σε ένα συνεχές στρώμα πάνω σε μια επιφάνεια. Η κατασκευή και η επισκευή αυτοκινήτων, οι κατασκευές και τα κτίρια, η οικιακή χρήση, η επίστρωση μεταλλικών φύλλων, η ναυπηγική, η συντήρηση του ξύλου και άλλες βιομηχανικές και μη βιομηχανικές εφαρμογές χρωμάτων, περιλαμβάνονται σε αυτή τη κατηγορία.
- Απολίπανση: Πρόκειται για διαδικασίες καθαρισμού προϊόντων από μη υδατοδιαλυτές ουσίες όπως λίπη, λάδια, κεριά, υπολείμματα άνθρακα, πίσσες κλπ. Ο καθαρισμός για παράδειγμα με διαλύτη των υψηλής ακρίβειας μηχανικών μερών όπως τα ρουλεμάν, αποτελεί απαραίτητη διαδικασία για την καλή λειτουργία τους, δεδομένου ότι η παρουσία ξένων υλών κατά την παραγωγή, θα οδηγούσε σε γρήγορη καταστροφή τους κατά την λειτουργία τους.
- Ξηρό καθάρισμα: Περιλαμβάνονται οι διαδικασίες καθαρισμού γουναρικών, δερμάτων, υφανσίμων προϊόντων και άλλων αντικειμένων που περιέχουν ίνες, με την χρήση οργανικών διαλυτών. Σε αυτές τις διαδικασίες, οι διαλύτες σε συνδυασμό με τασιενεργές ουσίες χρησιμοποιούνται σε κλειστού τύπου πλυστικά μηχανήματα.

- Παραγωγή και επεξεργασία χημικών προϊόντων.
  - Περιλαμβάνει την επεξεργασία του πολυεστέρα, του PVC και του λάστιχου, την παραγωγή φαρμακευτικών προϊόντων, χρωμάτων, μελανιών, συγκολλητικών υλικών, μαγνητικών ταινιών, το φινίρισμα υφανσίμων προϊόντων και την επεξεργασία του δέρματος. Στην φαρμακευτική βιομηχανία αποτελούν το μέσο στο οποίο λαμβάνουν χώρα χημικές αντιδράσεις, χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό προϊόντων από δευτερεύουσες ουσίες, όπως επίσης και για την εφαρμογή επιστρώσεων και εκτυπώσεων πάνω σε χάπια και καψούλες. Στα αγροχημικά προϊόντα οι διαλύτες χρησιμοποιούνται τόσο στην παραγωγή και στην απομόνωση των ενεργών ουσιών, όσο και για να δώσουν συγκεκριμένα χαρακτηριστικά για την καλή εφαρμογή τους. Πιο συγκεκριμένα, η κατάλληλη επιλογή του διαλύτη έχει σαν αποτέλεσμα τον βέλτιστο χρόνο ξήρανσης (αρκετά μεγάλο για την καλύτερη διείσδυση κατά την εφαρμογή αλλά όχι πολύ μεγάλο) και την βέλτιστη απόδοση του ψεκασμού (έτσι ώστε η μέγιστη ποσότητα της ουσίας να φτάνει στο στόχο της).
  - Επίσης αυτή η κατηγορία περιλαμβάνει και την επεξεργασία αφρών πολυουρεθάνης και πολυστυρενίου. Στο πολυστυρένιο, με εφαρμογή εξωτερικής θερμότητας, ο διαλύτης (σε υγρή μορφή με χαμηλό σημείο βρασμού) εξατμίζεται βοηθώντας στην παραγωγή του αφρού. Στην περίπτωση της πολυουρεθάνης, η θερμότητα που απαιτείται για την εξάτμιση του διαλύτη και τον σχηματισμό του αφρού, προέρχεται από την χημική αντίδραση παραγωγής της, μεταξύ του δι-ισοκυανιούχου τολουολίου και μιας πολυαλκοόλης[7].
- Επεξεργασία ασφάλτου: Είναι μια διαδικασία κατά την οποία διοχετεύεται αέρας διαμέσου της μάζας της ασφάλτου, με σκοπό τον πολυμερισμό και την σταθεροποίηση της για την βελτίωση των χαρακτηριστικών αντοχής της στο χρόνο (παραγωγή μονωτικών υλικών).
- Άλλες χρήσεις διαλυτών.
  - Περιλαμβάνουν στάδια της παραγωγής του υαλοβάμβακα και του πετροβάμβακα, την εφαρμογή κολλητικών ουσιών, την οικιακή χρήση φαρμακευτικών προϊόντων, την συντήρηση καρπών κλπ.
  - Οι εκτυπώσεις, που περιλαμβάνουν τις εκτυπώσεις εφημερίδων, βιβλίων, περιοδικών, καταλόγων, διαφημίσεων, και την εκτύπωση υλικών συσκευασίας. Τα μελάνια που χρησιμοποιούνται στις διάφορες τεχνικές

[7] http/www.nzic.org.nz/ChemProcesses/polymers/10G.pdf.

εκτύπωσης, ανάλογα με το είδος τους, περιέχουν διαφορετικά ποσοστά διαλύτη. Συγκεκριμένα υπάρχουν μη υδατοδιαλυτά μελάνια με μεγάλο ποσοστό σε διαλύτη (30 μέχρι 90%), με μικρό ποσοστό (5 μέχρι 30%), ενώ υπάρχουν και υδατοδιαλυτά μελάνια, που όμως περιέχουν και αυτά ένα μικρότερο ποσοστό σε διαλύτες (<5 μέχρι 20%). Στα μελάνια εκτύπωσης οι διαλύτες χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο του ιξώδους και για να επιτρέψουν την ροή του μελανιού χωρίς προβλήματα στους κυλίνδρους εκτύπωσης ή στα συστήματα ψεκασμού. Επίσης βοηθούν στην βέλτιστη ξήρανση στους εκτυπωτές υψηλής ταχύτητας.

- Οι διεργασίες εκχύλισης λίπους και βρωσίμων ή μη βρωσίμων ελαίων από φυσικά προϊόντα. Επίσης οι διαλύτες χρησιμοποιούνται στην παραγωγή άλλων δευτερογενών προϊόντων από αυτά.
- Η συντήρηση του ξύλου από μύκητες και έντομα και η προστασία του από την φθορά του χρόνου.

Στην Ευρώπη μετά το 1990, σύμφωνα με τον Οδηγό[8] του EMEP[9]-CORINAIR[10], η κατά κεφαλή μέση ετήσια κατανάλωση διαλυτών (σε kg/capita/year) είναι 4,5±0,4 για τα χρώματα, 0,85±0,3 για τις βιομηχανικές διαδικασίες απολίπανσης μετάλλων, 0,65±0,25 για τις εκτυπώσεις, 0,6±0,45 για τα υλικά συγκόλλησης και 1,8±0,45 για τα προϊόντα οικιακής κατανάλωσης[11].

Η επιλογή του διαλύτη για μια συγκεκριμένη χρήση είναι σύνθετη διαδικασία στην οποία πρέπει να ληφθούν υπόψη πολλοί παράμετροι. Οι φυσικές ιδιότητες του απαιτούμενου για την χρήση διαλύτη, οι επιπτώσεις του στην ανθρώπινη υγεία (δεδομένου ότι αργά ή γρήγορα ο διαλύτης με την εξάτμισή του θα

[8] EMEP- CORINAIR Report: Solvent and other product use, (http://reports.eea.eu.int/technical_ report_2001_3/en/grou06.pdf).

[9] Το EMEP (http://www.emep.int/index_facts.html) είναι ένα πρόγραμμα στα πλαίσια της Συνθήκης για την διασυνοριακή μεταφορά αερίων ρύπων (LRTAP, Convention on Long-range Transboundary Air Pollution).
Ο στόχος του προγράμματος EMEP (Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air pollutants in Europe), είναι η κανονική ροή επιστημονικών πληροφοριών προς τα κράτη της LRTAP, για την στήριξη, την ανάπτυξη και περεταίρω αξιολόγηση των διεθνών πρωτοκόλλων σχετικά με τις μειώσεις των εκπομπών που αποτελούν θέμα διαπραγμάτευσης στα πλαίσια της Συνθήκης (http://www.unece.org/env/lrtap/welcome.html).

[10] Το CORINAIR (CO-oRdinated INformation on the Environment in the European Community – AIR) αποτελεί μια μεθοδολογία που υιοθετήθηκε το 1986 στα πλαίσια του προγράμματος CORINE με στόχο τον συντονισμό της κατάρτισης των εθνικών δεδομένων ατμοσφαιρικών εκπομπών τριών ρύπων (διοξείδιο του θείου, οξειδίων του αζώτου και πτητικών οργανικών ενώσεων) που εκπέμπονται από οκτώ σημαντικές βιομηχανικές δραστηριότητες. Αργότερα η μεθοδολογία επεκτάθηκε και σε άλλους ρύπους (μή μεθανικούς υδρογονάνθρακες, αμμωνία, μονοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο, PM_{10}, βαρέα μέταλλα,) και σε 260 ομάδες δραστηριοτήτων.

[11] Στην παρούσα εργασία η ακρίβεια μεταφέρεται ακριβώς όπως παρουσιάζεται στην βιβλιογραφία αναφοράς.

καταλήξει στην ατμόσφαιρα), η ασφάλεια των διεργασιών και η επίδραση στο περιβάλλον, είναι μερικοί από αυτούς.

Στην εργασία των Curzons et al. (1999) παρουσιάζεται ένας οδηγός για την επιλογή των διαλυτών.

Να σημειωθεί ότι η έκλυση των διαλυτών στην ατμόσφαιρα λαμβάνει χώρα όχι μόνο στις περιοχές που αυτοί παράγονται και στις περιοχές που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή νέων προϊόντων αλλά και στις περιοχές που τα προϊόντα αυτά τελικά εφαρμόζονται.

Σήμερα ο αριθμός των ενώσεων με χρήση σαν διαλύτες είναι εξαιρετικά μεγάλος με αποτέλεσμα να είναι αδύνατη η εισαγωγή της πλήρους χημείας διάσπασής τους σε μοντέλο παγκόσμιας κλίμακας για την μελέτη των επιπτώσεών τους στο περιβάλλον.

Σύμφωνα με την αναφορά του NAEI[12], περισσότερα από 300 είδη και μίγματα ειδών (με καθόλου ή πολύ λίγες πληροφορίες διαθέσιμες για την σύνθεση αυτών των μιγμάτων) χρησιμοποιούνται σήμερα σαν διαλύτες στο Ηνωμένο Βασίλειο.

1.2 Εκπομπές διαλυτών

Στην Ευρώπη το 1993 παρήχθησαν 4300 Gg διαλυτών (δικτυακός τόπος ESIG).

Οι εκπομπές NMVOC από την χρήση διαλυτών στις 15 χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης το 1990 ήταν 4303 Gg, αποτελώντας περίπου το 25% των συνολικών εκπομπών μη μεθανικών πτητικών οργανικών ενώσεων από όλες τις χρήσεις, που για το ίδιο έτος ήταν 16633 Gg (EEA[13]).

Στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής οι ετήσιες εκπομπές των πτητικών ενώσεων από τις χρήσεις διαλυτών μειώθηκαν σταδιακά από τα 6508 Gg το 1970, σε 4377 Gg το 1999 (EPA[14]). Αυτή η μείωση μπορεί να αιτιολογηθεί από μια άλλη αναφορά της Ένωσης Βιομηχανιών Διαλυτών της Μ. Βρετανίας (δικτυακός τόπος SIA[15]), σύμφωνα με την οποία η βελτιωμένη διαχείριση των διαλυτών και η βελτιωμένη

[12] National Atmospheric Emission Inventory , United Kingdom, report AEAT/ ENV/R/798, 2001 (www.aeat.co.uk/netcen/airqual/naei/annreport/annreport99/index. htm).

[13] European Environment Agency, Technical Report 73, Annual European Community CLRTAP emission inventory 1990-1999 (http/reports.eea.eu.int/technical_report_2002_73/en/Technical%20web.pdf).

[14] Environmental Protection Agency, (www.epa.gov/ttn/chief/trends/trends99/Her3_yrsemis.pdf).

[15] Solvents Industry Association, United Kingdom, (www.sia-uk.org.uk/issues_environment.htm).

διαλυτική ικανότητα τους είχε σαν αποτέλεσμα σήμερα να απαιτείται η μισή ποσότητα διαλυτών για ένα τελειωμένο αντικείμενο σε σχέση με την αντίστοιχη απαιτούμενη ποσότητα το 1980.

Οι εκπομπές οργανικών διαλυτών μπορούν να μειωθούν με ένα από τους παρακάτω τρόπους:

- Μειώνοντας το περιεχόμενο σε διαλύτη ενός προϊόντος.
- Αντικαθιστώντας τον οργανικό διαλύτη με άλλη μη οργανική ουσία (πχ αντικατάσταση μη υδατοδιαλυτών χρωμάτων με υδατοδιαλυτά).
- Αντικαθιστώντας τον διαλύτη με κάποιον άλλο, ισοδύναμο στις ιδιότητες, για τον οποίο όμως απαιτείται μικρότερη ποσότητα.
- Χρησιμοποιώντας τεχνολογίες κατακράτησής τους από τα αέρια απόβλητα των εγκαταστάσεων που τους χρησιμοποιούν. Η επιλογή τέτοιων τεχνολογιών θα πρέπει να λαμβάνει υπόψη το είδος και το μέγεθος της διαδικασίας, το αν πρόκειται για υπάρχουσα ή νέα παραγωγή, τις ιδιότητες και την ποιότητα του προϊόντος, το είδος του διαλύτη ή του μίγματος διαλυτών, την διαθεσιμότητα των κεφαλαίων, τις ικανότητες – διαθεσιμότητα προσωπικού, όπως επίσης και τοπικούς παράγοντες.

Οι παραπάνω πληροφορίες προέρχονται από τον δικτυακό χώρο της Ομάδας Ευρωπαϊκών Βιομηχανιών Διαλυτών (ESIG), από τον δικτυακό χώρο του Συνδέσμου Βιομηχανιών Διαλυτών του Ηνωμένου Βασιλείου (SIA) όπως επίσης και από τον Οδηγό του EMEP - CORINAIR για τα δεδομένα εκπομπών (τα στοιχεία του οποίου, όπως θα δούμε παρακάτω, θα ληφθούν υπόψη για μερικές από τις παραδοχές που θα γίνουν για τις προσομοιώσεις με το μοντέλο παγκόσμιας κλίμακας).

Ο προσδιορισμός των εκπομπών των διαλυτών που σήμερα βρίσκονται σε χρήση αποτελεί μια σύνθετη διαδικασία, ιδιαίτερα όταν θα πρέπει να εκτιμηθούν εκπομπές συγκεκριμένων ενώσεων και όχι γενικότερα ομάδων ενώσεων (π.χ. αλκοόλες). Πιο συγκεκριμένα, η βάση δεδομένων εκπομπών του EDGAR[16], που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μοντέλα παγκόσμιας κλίμακας χημείας μεταφοράς, διαθέτει αρχεία εκπομπών οργανικών ενώσεων από χρήση διαλύτη (solvent use, με γεωγραφική ανάλυση $1^{O}x1^{O}$ grid cells) για τις παρακάτω ενώσεις ή κατηγορίες ενώσεων: αλκοόλες, εξάνια και αλκάνια μεγαλύτερου μοριακού βάρους, κετόνες,

[16] Emission Database for Global Atmospheric Research: Βάση δεδομένων που αποτελεί κοινό έργο των RIVM-MNP, Bilthoven (NL), TNO-MEP, Apeldoorn (NL), JRC-IES, Ispra (IT) και MPIC-AC, Mainz (D), και συλλέγει στοιχεία παγκοσμίων εκπομπών άμεσων και έμμεσων αερίων θερμοκηπίου από ανθρωπογενείς πηγές συμπεριλαμβανομένων των αλογονανθράκων σε εθνική και περιφερειακή βάση (http://www.mnp.nl/edgar/)

τολουόλιο, ξυλόλιο, άλλες αρωματικές ενώσεις, εστέρες, αιθέρες, χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες και άλλες ενώσεις.

Είναι λοιπόν φανερό από τα παραπάνω, ότι υπάρχουν δεδομένα εκπομπών για συγκεκριμένες ενώσεις που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν όπως είναι σε ένα μοντέλο παγκόσμιας κλίμακας για την μελέτη της επίδρασης των διαλυτών (και της αντικατάστασης των διαλυτών) στην οξειδωτική κατάσταση της τροπόσφαιρας, ενώ υπάρχουν άλλα δεδομένα τα οποία αναφέρονται σε ομάδες ενώσεων και για τα οποία θα πρέπει να γίνει, με κατάλληλες υποθέσεις, κατανομή σε επιμέρους ενώσεις. Αυτή η διαδικασία θα πρέπει να γίνει με στόχο την τελική επιλογή μικρού αριθμού ενώσεων κατάλληλων να αναπαραστήσουν το σύνολο των ενώσεων που εκπέμπονται από χρήση διαλύτη. Στο Κεφάλαιο 2 παρουσιάζεται αναλυτικά η μεθοδολογία για τον καταμερισμό των εκπομπών χημικών ομάδων διαλυτών σε επιμέρους ενώσεις.

1.3 Τροποσφαιρική χημεία πτητικών οργανικών ενώσεων.

Στην τροπόσφαιρα οι οργανικές πτητικές ενώσεις απομακρύνονται με τις φυσικές διαδικασίες της υγρής και της ξηρής εναπόθεσης και μετατρέπονται με τις χημικές διαδικασίες της φωτόλυσης και των αντιδράσεων με τις ρίζες υδροξυλίου ($^{\cdot}OH$), με τις νιτρικές ρίζες ($NO_3^{\cdot}$) και με το όζον (O_3).

Η παραγωγή όζοντος σε ρυπασμένη περιοχή εκκινείται από το ίδιο το όζον, το οποίο με επίδραση ακτινοβολίας μήκους κύματος μικρότερης από 315 nm φωτολύεται, παράγοντας ρίζες υδροξυλίου με τις παρακάτω αντιδράσεις:

$$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + {}^{\cdot}O(^1D) \qquad \textit{Αντίδραση 1.1}$$

$$H_2O + {}^{\cdot}O(^1D) \rightarrow 2\,{}^{\cdot}OH \qquad \textit{Αντίδραση 1.2}$$

Η αντίδραση 1.2 αποτελεί την κύρια πηγή παραγωγής των υδροξυλικών ριζών (ιδιαίτερα στην κατώτερη τροπόσφαιρα όπου οι συγκεντρώσεις υδρατμού είναι υψηλές), οι οποίες οξειδώνοντας τις αέριες ενώσεις, ουσιαστικά καθορίζουν, με την συγκέντρωσή τους, τον χρόνο ζωής αυτών των ενώσεων στην ατμόσφαιρα. Οι ρίζες $^{\cdot}OH$ παράγονται μόνο κατά την διάρκεια της ημέρας από την φωτόλυση του όζοντος, όπως επίσης και από την φωτόλυση του νιτρώδους οξέος (HONO) και της φορμαλδεΰδης (HCHO) και άλλων καρβονυλικών ενώσεων αλλά σε μικρότερο βαθμό. Το όζον στην τροπόσφαιρα παράγεται φωτοχημικά από την μετατροπή του μονοξειδίου του αζώτου (NO) σε διοξείδιο (NO_2) με επίδραση ακτινοβολίας μήκους κύματος μικρότερου από 424 nm, μέσω των παρακάτω αντιδράσεων:

$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + {}^{\cdot}O(^3P)$ *Αντίδραση 1.3*

${}^{\cdot}O(^3P) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ (M=air) *Αντίδραση 1.4*

ενώ το παραγόμενο NO αντιδρά άμεσα με το όζον με την αντίδραση:

$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$ *Αντίδραση 1.5*

Το τελικό αποτέλεσμα είναι ένας μηδενικός κύκλος αποτελούμενος από τις αντιδράσεις 1.3, 1.4 και 1.5 ο οποίος δεν καταλήγει σε καθαρή παραγωγή ή κατανάλωση όζοντος (Εικόνα 1.1).

Αν τώρα στον παραπάνω κύκλο η μετατροπή του NO σε NO_2 γίνει με διαφορετικό τρόπο το αποτέλεσμα του συνόλου των αντιδράσεων θα είναι διαφορετικό.

Η παρουσία ενώσεων όπως οι υδρογονάνθρακες και το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) στην ατμόσφαιρα, επεμβαίνοντας στον παραπάνω μηδενικό κύκλο τον τροποποιεί, και μπορεί να οδηγήσει σε καθαρή παραγωγή όζοντος.

Οι υδρογονάνθρακες (RH) αντιδρώντας με τις ρίζες ${}^{\cdot}OH$ παράγουν αλκυλοπερόξυ ρίζες ($RO_2{}^{\cdot}$), όπου R μπορεί να είναι αλκύλιο, ή / και υποκατεστημένο αλκύλιο:

$RH + {}^{\cdot}OH + O_2 \rightarrow RO_2{}^{\cdot} + H_2O$ *Αντίδραση 1.6*

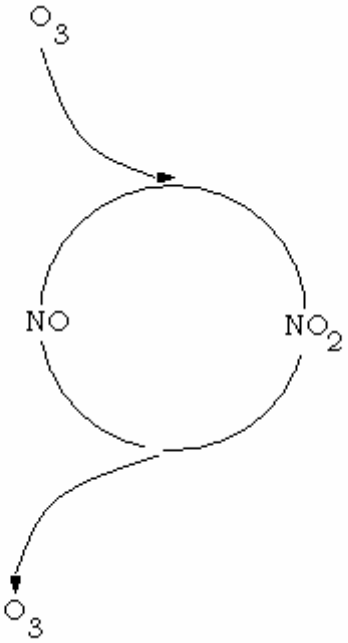
Οι ρίζες $RO_2{}^{\cdot}$ αντιδρούν με το οξείδιο του αζώτου κύρια μέσω απόσπασης οξυγόνου και παράγουν διοξείδιο και αλκόξυ ρίζες ($RO^{\cdot}$):

$RO_2{}^{\cdot} + NO \rightarrow RO^{\cdot} + NO_2$ *Αντίδραση 1.7*

Παρατηρούμε ότι η αντίδραση 1.7 , όπως άλλωστε και η αντίδραση 1.5, μετατρέπει το NO σε NO_2. Όμως η αντίδραση 1.7 κυριαρχεί με αποτέλεσμα την αναστολή της αντίδρασης 1.5 που καταστρέφει το όζον και άρα, το τελικό αποτέλεσμα είναι η παραγωγή όζοντος (Εικόνα 1.2).

Σε ένα μικρό ποσοστό (από μηδέν έως μικρότερο από 30%), ανάλογα με την δομή του R, λαμβάνει χώρα αντίδραση προσθήκης του NO στην ρίζα $RO_2{}^{\cdot}$ με παραγωγή οργανικών αζωτούχων ενώσεων των αλκυλονιτρικών ($RONO_2$).

Το NO_2 που παράγεται από την αντίδραση 1.7 στη συνέχεια φωτολύεται και παράγει όζον με τις αντιδράσεις 1.3 και 1.4.



Εικόνα 1.1: *- Σχηματικές αντιδράσεις μετατροπής NO σε NO_2 και σχηματισμού O_3, απουσία υδρογονανθράκων (Atkinson, 2000).*

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα οξείδια του αζώτου εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα κύρια με μορφή NO και άρα καταλαβαίνουμε εύκολα τον κεντρικό ρόλο που παίζει η αντίδραση 1.7 για την παραγωγή του όζοντος στην τροπόσφαιρα.

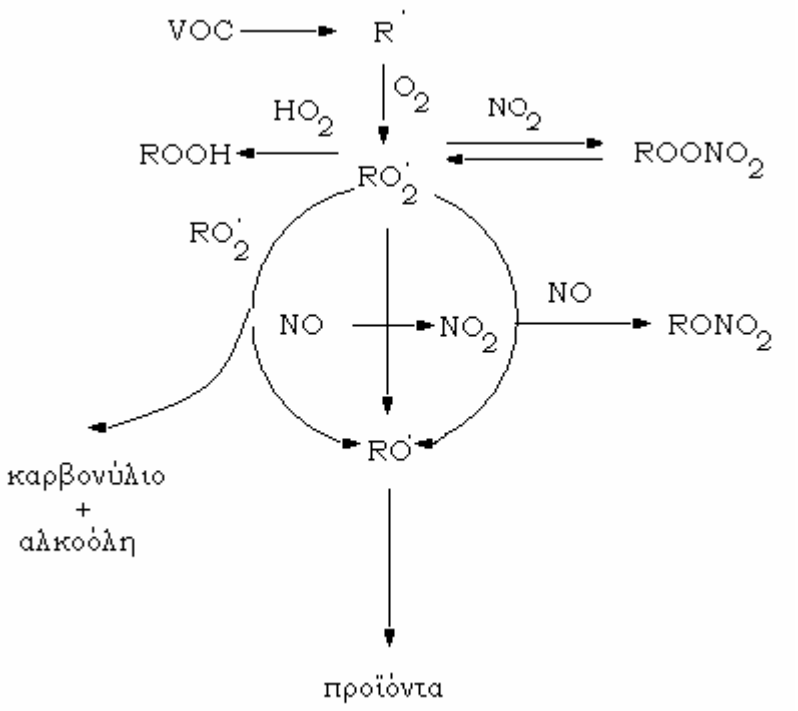
Οι αλκόξυ ρίζες ($RO^{\cdot}$) που παράγονται από την αντίδραση 1.7 μπορούν να αντιδράσουν με το οξυγόνο, να διασπαστούν θερμικά, ή να υποστούν ισομερισμό, με αποτέλεσμα οι χημικές αντιδράσεις που ακολουθούν να είναι εξαιρετικά περίπλοκες και πολυάριθμες. Στην πρώτη περίπτωση (της αντίδρασης με O_2) το γενικό σχήμα μπορεί να περιγραφεί με τις παρακάτω αντιδράσεις:

$RO^{\cdot} + O_2 \rightarrow R'COR'' + HO^{\cdot}_2$ *Αντίδραση 1.8*

$HO^{\cdot}_2 + NO \rightarrow {}^{\cdot}OH + NO_2$ *Αντίδραση 1.9*

Η καρβονυλική ένωση R'COR'' (αλδεΰδη ή κετόνη ανάλογα με τα R' καιR''), μπορεί είτε να φωτολυθεί, παράγωντας $HO^{\cdot}_2$ ή να αντιδράσει με ${}^{\cdot}OH$ συνεχίζοντας την αποικοδόμισή της.

Η πορεία των παραπάνω αντιδράσεων είναι πολύπλοκη και διαφορετική ανάλογα με το αν το περιβάλλον στο οποίο λαμβάνουν χώρα είναι φτωχό ή πλούσιο σε NOx. Χρησιμοποιώντας για παράδειγμα το μεθάνιο, ας δούμε πως διαμορφώνεται η πορεία των παραπάνω αντιδράσεων ανάλογα με την συγκέντρωση των NOx.



Εικόνα 1.2: *- Σχηματικές αντιδράσεις μετατροπής NO σε NO_2 και σχηματισμού O_3, παρουσία υδρογονανθράκων (Atkinson, 2000).*

Α) Περιβάλλον πλούσιο σε NOx

$CH_4 + {}^{\cdot}OH \rightarrow {}^{\cdot}CH_3 + H_2O$ *Αντίδραση 1.10*

${}^{\cdot}CH_3 + O_2 \rightarrow CH_3O_2^{\cdot}$ *Αντίδραση 1.11*

$CH_3O_2^{\cdot} + NO \rightarrow CH_3O^{\cdot} + NO_2$ *Αντίδραση 1.12*

$CH_3O^{\cdot} + O_2 \rightarrow HCHO + HO_2^{\cdot}$ *Αντίδραση 1.13*

$HO_2^{\cdot} + NO \rightarrow {}^{\cdot}OH + NO_2$ *Αντίδραση 1.14*

$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + {}^{\cdot}O(^3P)$ *Αντίδραση 1.3*

${}^{\cdot}O(^3P) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ *Αντίδραση 1.4*

$CH_4 + 4O_2 \rightarrow HCHO + H_2O + 2\,O_3$ *Αντίδραση 1.15*

Β) Περιβάλλον φτωχό σε NOx

$CH_4 + {}^{\cdot}OH \rightarrow {}^{\cdot}CH_3 + H_2O$ *Αντίδραση 1.10*

${}^{\cdot}CH_3 + O_2 \rightarrow CH_3O_2^{\cdot}$ *Αντίδραση 1.11*

$CH_3O_2^{\cdot} + O_3 \rightarrow CH_3O^{\cdot} + 2\,O_2$ *Αντίδραση 1.16*

$CH_3O^{\cdot} + O_2 \rightarrow HCHO + HO_2^{\cdot}$ *Αντίδραση 1.13*

$HO_2^{\cdot} + O_3 \rightarrow {}^{\cdot}OH + 2\,O_2$ *Αντίδραση 1.17*

$CH_4 + 2O_3 \rightarrow HCHO + H_2O$ *Αντίδραση 1.18*

Παρατηρώντας τις παραπάνω αντιδράσεις συνάγεται το συμπέρασμα ότι το επίπεδο των NOx είναι καθοριστικό για την παραγωγή ή όχι του όζοντος. Σε περιβάλλον πλούσιο σε NOx (Συνολική Αντίδραση 1.15), το τελικό αποτέλεσμα είναι η παραγωγή όζοντος, ενώ σε περιβάλλον φτωχό σε NOx (Συνολική Αντίδραση 1.18) έχουμε κατανάλωση όζοντος.

Επικεντρώνοντας το ενδιαφέρον μας στις αντιδράσεις 1.14 και 1.17, δεδομένου ότι η πρώτη είναι 4000 φορές πιο γρήγορη από την δεύτερη, η πρώτη γίνεται σημαντική και όταν οι συγκεντρώσεις των NOx είναι πολύ μικρές. Ταυτόχρονα η αντίδραση 1.14 μετατρέποντας το $HO_2^{\cdot}$ σε $^{\cdot}OH$ το εμποδίζει να καταστρέψει το όζον μέσω της αντίδρασης 1.17. Έτσι λοιπόν και μικρές συγκεντρώσεις NOx είναι αρκετές για να μετατρέψουν το περιβάλλον σε ικανό για την παραγωγή όζοντος.

Εκτός από την συγκέντρωση των NOx, ο δεύτερος βασικός παράγοντας που καθορίζει την παραγωγή ή όχι του όζοντος είναι η συγκέντρωση των VOCs. Αν τα NOx είναι λιγότερα από τα απαιτούμενα, η παραγωγή όζοντος περιορίζεται από τα NOx (NOx limited), ενώ αν τα VOCs είναι λιγότερα, τότε η παραγωγή όζοντος περιορίζεται από τα VOCs (VOC limited). Για να υπάρχει μέγιστη παραγωγή όζοντος η αναλογία VOCs και NOx πρέπει να είναι 8:1, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.3.

Από την Εικόνα 1.3 μπορούμε να εξάγουμε και άλλα σημαντικά συμπεράσματα. Στην περίπτωση περιορισμού από VOCs (υψηλό NOx/VOC), η παραγωγή O_3 αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης των VOCs και μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης των NOx. Στην περίπτωση περιορισμού από NOx, (χαμηλό NOx/VOC), η παραγωγή O_3 αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης των NOx και είναι ανεξάρτητη από την μεταβολή της συγκέντρωσης των VOCs. Σε αυτή τη περίπτωση (NOx limited), ενδεχόμενα μέτρα περιορισμού των εκπομπών των VOCs (σαν αποτέλεσμα για παράδειγμα εφαρμογής της νομοθεσίας) δεν θα έχουν επίδραση στην μείωση της συγκέντρωσης του όζοντος.

Έτσι λοιπόν σχηματικά:

<u>Α. Σε συνθήκες περιορισμού από VOCs</u>

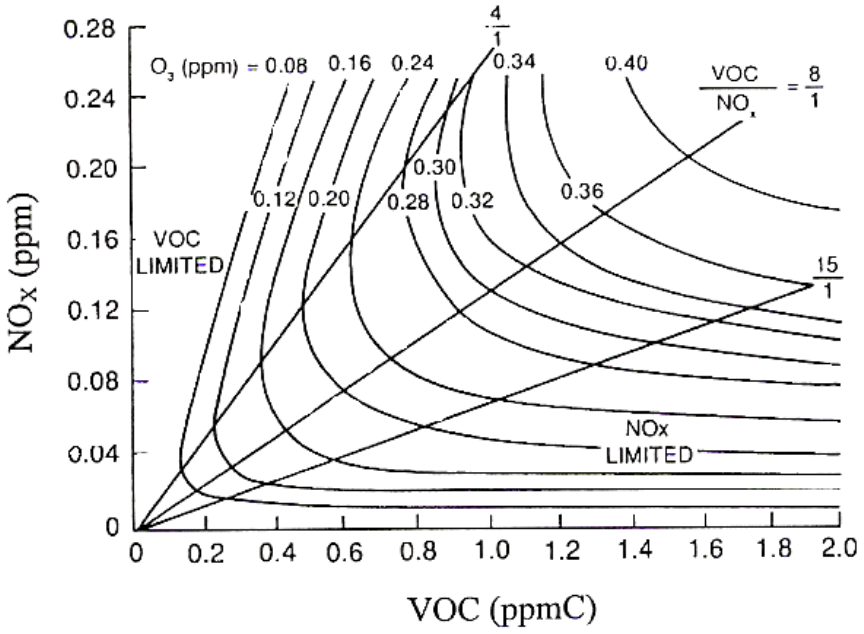
Μείωση εκπομπών NOx → Αύξηση συγκέντρωσης όζοντος

Μείωση εκπομπών VOCs → Μείωση συγκέντρωσης όζοντος

<u>Β. Σε συνθήκες περιορισμού από NOx</u>

Μείωση εκπομπών NOx → Μείωση συγκέντρωσης όζοντος

Μείωση εκπομπών VOCs → Δεν επιδρά στο όζον.



Εικόνα 1.3: *- Προσομοιωμένες συγκεντρώσεις όζοντος (ισοϋψείς καμπύλες, ppm) σε συνάρτηση με τις συγκεντρώσεις των NOx (ppm) και των VOC (ppm). (Jenkin and Clemitshaw, 2000).*

Η επίδραση του περιβάλλοντος στην παραγωγή ή κατανάλωση του όζοντος έγινε παραπάνω χρησιμοποιώντας σαν παράδειγμα την διάσπαση του μεθανίου. Όμως στην πραγματικότητα, στην ρυπασμένη ατμόσφαιρα υπάρχει ένα πλήθος από οργανικές ενώσεις και προϊόντα διάσπασής τους με αποτέλεσμα να λαμβάνουν χώρα πλήθος από αλληλεπιδράσεις στις διαδικασίες οξείδωσής τους.

Κάθε παράγοντας που επιδρά στις συγκεντρώσεις των ριζών OH και στον αριθμό των μορίων NO που μετατρέπονται σε NO_2 επηρεάζει τον ρυθμό παραγωγής όζοντος και την ποσότητα όζοντος που σχηματίζεται. Αυτοί οι παράγοντες περιλαμβάνουν και τις πιθανές πορείες των αντιδράσεων με διαφορετικό αριθμό μετατροπών μορίων NO σε NO_2 στον μηχανισμό διάσπασης μιας πτητικής ένωσης. Φυσικά, οι αβεβαιότητες στον μηχανισμό διάσπασης της πτητικής ένωσης, μεταφράζονται σε αντίστοιχες αβεβαιότητες στην ικανότητα παραγωγής όζοντος της συγκεκριμένης πτητικής ένωσης (Atkinson, 2000).

Ας δούμε όμως με μεγαλύτερη λεπτομέρεια το θέμα της ικανότητας παραγωγής όζοντος (Carter, 1994). Η ικανότητα παραγωγής όζοντος εξαρτάται σημαντικά από τις συνθήκες και ιδιαίτερα από την διαθεσιμότητα των NOx, η οποία μπορεί να εκφραστεί με το κλάσμα NOx/VOC. Γενικά τα VOCs έχουν υψηλότερη ικανότητα παραγωγής όζοντος σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις NOx (υψηλό NOx/VOC) και έχουν αρκετά μικρότερη όταν έχουμε μικρά NOx/VOC. Αυτό γιατί

σε περιβάλλον πλούσιο σε NOx η ποσότητα όζοντος καθορίζεται από τα επίπεδα των ριζών που σχηματίζονται από τις αντιδράσεις των VOCs, ενώ με λιγότερα NOx, είναι η διαθεσιμότητα των NOx (που πρέπει να υπάρχουν για να παραχθεί όζον) που περιορίζει την παραγωγή όζοντος. Επίσης, παράγοντες όπως η δομή των οργανικών ενώσεων που εκπέμπονται στο περιβάλλον, μπορεί να είναι σημαντικοί στον καθορισμό της ικανότητας παραγωγής όζοντος μιας ένωσης.

Τα επίπεδα των ριζών ˙OH έχουν ιδιαίτερα σημαντική επίδραση στο ρυθμό παραγωγής όζοντος παρουσία NOx γιατί η αντίδραση με αυτά είναι η κύρια (και συχνά η μόνη) διαδικασία διάσπασης των VOCs. Έτσι αν ένα VOC αντιδρά με τρόπο που να προάγει τα επίπεδα των ριζών τότε αυτό θα αυξήσει την ικανότητα παραγωγής όζοντος όλων των άλλων VOCs που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα. Αντίθετα αν η αποικοδόμηση ενός VOC έχει μια διαδικασία τερματισμού όταν αντιδρά παρουσία NOx, αυτό θα προκαλέσει την πιο αργή αντίδραση των άλλων VOCs και θα παραχθεί λιγότερο όζον.

Η παραγωγή όζοντος σταματά όταν τα NO_x έχουν καταναλωθεί και βρίσκονται σε χαμηλά επίπεδα και έτσι σε αυτή τη περίπτωση, αυτό που περιορίζει την παραγωγή όζοντος είναι η διαθεσιμότητα τους. Αν όμως οι ατμοσφαιρικές συνθήκες (που ρυθμίζουν τους ρυθμούς της φυσικής και χημικής απομάκρυνσης των NOx) και τα επίπεδα των NO_x είναι τέτοια ώστε τα NOx να παραμένουν σε σημαντικά επίπεδα ως το τέλος της ημέρας, τότε την ικανότητα παραγωγής όζοντος την επιρρεάζει η κινητική των αντιδράσεων των VOCs και τα αποτελέσματα αυτής στις ρίζες ˙OH. Πράγματι τα NOx σε υψηλές συγκεντρώσεις περιορίζουν το όζον, i) γιατί η αντίδραση του NO με O_3 για παραγωγή NO_2 και O_2 (που συμμετέχει σε μηδενικό κύκλο παραγωγής όζοντος), επιβραδύνει την φωτοχημική παραγωγή όζοντος και ii) γιατί η αντίδραση των ˙OH με το NO_2 ($\dot{O}H + NO_2 \rightarrow HNO_3$) είναι σημαντική αντίδραση τερματισμού. Αυτή η αντίδραση αποτελεί βασική πορεία απομάκρυνσης των NOx κατά την διάρκεια της ημέρας και άρα έχει καθοριστικό ρόλο στον έλεγχο της συγκέντρωσής τους.

Αν όμως τα NOx απομακρύνονται γρήγορα πριν το τέλος της ημέρας τότε η φωτοχημική παραγωγή του όζοντος περιορίζεται από τα NOx και αύξηση των επιπέδων NOx επιφέρει αυξημένη παραγωγή όζοντος. Κάτω από αυτές τις συνθήκες αν οι αντιδράσεις των VOC δεσμεύουν τα NOx μέσω παραγωγής αζωτούχων ενώσεων όπως ο νιτρικός εστέρας του οξικού οξέος ($CH_3CO_2ONO_2$ ή PAN) από τις αλδεΰδες και οι νιτροφαινόλες από τα αρωματικά, τότε μειώνουν την ικανότητα παραγωγής όζοντος.

1.4 Μηχανισμοί χημικών αντιδράσεων οργανικών ενώσεων στην αέρια φάση της ατμόσφαιρας.

Οι οργανικές πτητικές ενώσεις, παρουσιάζουν διαφορετικούς μηχανισμούς αποικοδόμισης (στην αέρια φάση) στην τροπόσφαιρα ανάλογα με την χημική δομή τους. Γενικά αντιδρούν με τις ρίζες $^{\cdot}OH$, τις ρίζες $NO_3^{\cdot}$ και το O_3, ενώ το σημείο του μορίου της ένωσης που γίνεται η προσθήκη του οξειδωτικού ή η απόσπαση ατόμου υδρογόνου από ένα δεσμό C-H, εξαρτάται από την χημική ομάδα στην οποία ανήκει η ένωση. Ειδικότερα για τις ομάδες που μελετούνται στα πλαίσια αυτής της εργασίας, παραθέτονται παρακάτω μερικά συνοπτικά στοιχεία σχετικά με τις αρχικές αντιδράσεις αποικοδόμησής τους, καθώς και με τον τρόπο που αυτές λαμβάνουν χώρα. Για περισσότερες πληροφορίες παραπέμπουμε στην εργασία του Atkinson (2000).

Αλκάνια:

Τα αλκάνια δεν φωτολύονται στην τροπόσφαιρα, και δεν αντιδρούν με μετρήσιμους ρυθμούς με το όζον. Αντιδρούν με τις ρίζες $^{\cdot}OH$ και $NO_3^{\cdot}$, όπως επίσης και με τα άτομα Cl. Γενικά έχει υπολογιστεί ότι η αντίδραση με τις ρίζες $^{\cdot}OH$ κυριαρχεί στις τροποσφαιρικές διαδικασίες καταστροφής τους, ενώ οι αντιδράσεις με Cl αποκτούν ενδιαφέρον στην στρατόσφαιρα αλλά και κάτω από κατάλληλες συνθήκες στο θαλάσσιο στρώμα ανάμιξης. Οι παραπάνω αντιδράσεις ξεκινούν με την αφαίρεση ατόμων H από τους δεσμούς C-H:

$$RH + \{OH \text{ ή } NO_3 \text{ ή } Cl\} \rightarrow R^{\cdot} + \{H_2O \text{ ή } HNO_3 \text{ ή } HCl\} \qquad \textit{Αντίδραση 1.19}$$

Σε όλες τις ατμοσφαιρικές συνθήκες, οι παραγόμενες αλκυλικές ρίζες ($R^{\cdot}$) αντιδρούν μόνο με το οξυγόνο για να παράγουν άλκυλ περόξυ ρίζες ($RO_2^{\cdot}$), οι οποίες με την σειρά τους, μπορούν να αντιδράσουν στην τροπόσφαιρα με NO, NO_2, ρίζες $HO_2^{\cdot}$, ρίζες $RO_2^{\cdot}$ και ρίζες $NO_3^{\cdot}$. Η (οι) κυρίαρχη (-ες) αντίδραση (-σεις) καθορίζεται (-ονται) ανάλογα με τις σχετικές συγκεντρώσεις των παραπάνω ενώσεων και ριζών.

Αλκένια:

Τα αλκένια αντιδρούν με τις ρίζες $^{\cdot}OH$, με τις ρίζες $NO_3^{\cdot}$ και με το O_3. Αυτές οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα πλήρως (στην περίπτωση των αντιδράσεων με τις ρίζες $NO_3^{\cdot}$ και το O_3), ή κυρίως (στην περίπτωση της αντίδρασης με τις ρίζες $^{\cdot}OH$), με αρχική προσθήκη στον διπλό ή στους διπλούς δεσμούς >C=C< και σχηματισμό β-

υδρόξυ αλκυλικών ριζών, όπως φαίνεται παρακάτω για το 1-βουτένιο και τις ρίζες OH:

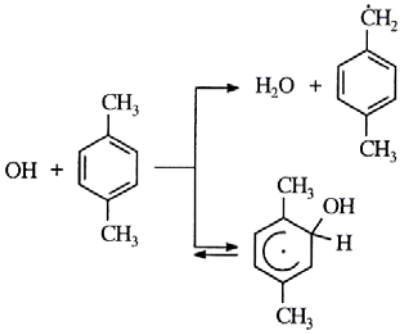
$$OH + CH_3CH_2CH{=}CH_2 \rightarrow \quad CH_3CH_2C^{\cdot}HCH_2OH \quad \text{ή} \quad CH_3CH_2CH(OH)^{\cdot}CH_2$$

Αντίδραση 1.20

Οι β-υδρόξυ αλκυλικές ρίζες αντιδρούν με το O_2 για να παράγουν β-υδρόξυαλκυλπερόξυ ρίζες.

Αρωματικές ενώσεις:

Το βενζόλιο και οι ενώσεις που προκύπτουν από αυτό με αντικατάσταση των υδρογόνων με αλκυλικές ομάδες, όπως το τολουόλιο, το αιθυλοβενζόλιο, τα ξυλόλια και τα τριμεθυλοβενζόλια, αντιδρούν με τις ρίζες $^{\cdot}OH$ και $NO_3^{\cdot}$. Οι αντιδράσεις με $^{\cdot}OH$ κυριαρχούν σαν διαδικασίες τροποσφαιρικής καταστροφής και λαμβάνουν χώρα με απόσπαση ατόμων Η από τους δεσμούς C-H των αλκυλικών ομάδων αντικατάστασης (ή από τους δεσμούς C-H του αρωματικού δακτυλίου στην περίπτωση του βενζολίου) και με προσθήκη της ρίζας OH στον αρωματικό δακτύλιο για να σχηματίσουν μία υδρόξυ-κύκλο-εξανοδιενυλική ρίζα. Για παράδειγμα, το πάρα-ξυλόλιο αντιδρά ως εξής:



Αντίδραση 1.21

Αλδεϋδες και κετόνες:

Οι κύριες διαδικασίες καταστροφής στην τροπόσφαιρα των αλειφατικών αλδεϋδών, και των κετονών είναι η φωτόλυση και οι αντιδράσεις με τις ρίζες $^{\cdot}OH$. Αντιδράσεις με το όζον δεν έχουν παρατηρηθεί, ενώ οι αντιδράσεις με τις ρίζες $HO_2^{\cdot}$ είναι μικρότερης σημασίας στην τροπόσφαιρα. Οι αντιδράσεις με τις ρίζες $NO_3^{\cdot}$ οδηγούν σε παραγωγή νιτρικού οξέος. Οι αντιδράσεις των ριζών $^{\cdot}OH$ με τις κετόνες λαμβάνουν χώρα με απόσπαση ατόμου υδρογόνου από τους διάφορους δεσμούς C-H του μορίου. Οι αντιδράσεις με τις ρίζες $^{\cdot}OH$ των αλδεϋδών γίνονται κυρίως (για

την ακεταλδεΰδη) ή πλήρως (για την HCHO), με απόσπαση ατόμου υδρογόνου από την αλδεϋδοομάδα –CHO. Η αντίδραση στην ομάδα -CH_3 της ακεταλδεΰδης σε κανονική θερμοκρασία, αντιπροσωπεύει μόνο λίγες ποσοστιαίες μονάδες του συνόλου (Mellouki et al., 2003).

Ας δούμε όμως με μεγαλύτερη λεπτομέρεια τις αντιδράσεις των αλδεϋδών με τις ρίζες ˙OH γιατί ένα από τα προϊόντα αυτών των αντιδράσεων θα μελετηθεί εκτεταμένα στα πλαίσια αυτής της εργασίας:

$$RCHO + OH \rightarrow H_2O + RC^{\cdot}O \qquad \textit{Αντίδραση 1.22}$$

Ενώ η ρίζα $HC^{\cdot}O$ (R=H) αντιδρά με το οξυγόνο με αφαίρεση υδρογόνου:

$$HC^{\cdot}O + O_2 \rightarrow HO_2^{\cdot} + CO \qquad \textit{Αντίδραση 1.23}$$

οι αλκυλικές ρίζες (R=αλκύλιο) δίνουν αντίδραση προσθήκης με το οξυγόνο και παράγουν ακυλ-περόξυ ρίζες ($RC(O)OO^{\cdot}$):

$$CH_3C^{\cdot}O + O_2 \rightarrow CH_3C(O)OO^{\cdot} \qquad \textit{Αντίδραση 1.24}$$

οι οποίες στην τροπόσφαιρα μπορούν να αντιδράσουν με NO, NO_2 και με τις ρίζες $HO_2^{\cdot}$ και $NO_3^{\cdot}$. Ιδιαίτερα η αντίδρασή τους με το NO_2 είναι σημαντική γιατί παράγει τον νιτρικό εστέρα του οξικού οξέος (PAN[17], $CH_3C(O)OONO_2$):

$$CH_3C(O)OO^{\cdot} + NO_2 \rightarrow CH_3C(O)OONO_2 \qquad \textit{Αντίδραση 1.25}$$

Ο εστέρας αυτός αφενός αποτελεί ο ίδιος βλαβερό ρύπο με τοξική και καρκινογόνο δράση και αφετέρου, μπορεί να δράσει σαν αποθήκη NOx γιατί μπορεί να μεταφερθεί σε περιοχές όπου διασπάται προς NO_2 και ακετυλοπερόξυ ρίζα και μπορεί έτσι (ανάλογα με τις συνθήκες) να αυξήσει την απόδοση παραγωγής όζοντος.

Αλκοόλες:

Η βασική αντίδραση καταστροφής των αλειφατικών αλκοολών στην τροπόσφαιρα είναι αυτή με τις ρίζες ˙OH. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα με αφαίρεση ατόμου υδρογόνου από τους διάφορους δεσμούς C-H, όπως επίσης και από τον

[17] Peroxyacetylnitrate.

δεσμό O-H. Για παράδειγμα για την μεθανόλη, το κλάσμα των σταθερών $k_a/(k_a+k_b)$, όπου k_a και k_b είναι οι σταθερές των αντιδράσεων 1.26 και 1.27 αντίστοιχα,

$$^{\cdot}OH + CH_3OH \rightarrow H_2O + CH_3O^{\cdot} \qquad \textit{Αντίδραση 1.26}$$

$$^{\cdot}OH + CH_3OH \rightarrow H_2O + {}^{\cdot}CH_2OH \qquad \textit{Αντίδραση 1.27}$$

είναι ίσο με 0,15±0,10 στους 298 K.

Αιθέρες, γλυκόλοαιθέρες και ακετάλες:

Οι αλειφατικοί (R-O-R') και κυκλικοί αιθέρες, οι γλυκόλοαιθέρες (HOR-OR') και οι ακετάλες (R'-CH(-O-R)$_2$) αντιδρούν με τις ρίζες $^{\cdot}OH$ και $NO_3^{\cdot}$, με την αντίδραση με $^{\cdot}OH$ να κυριαρχεί σαν τροποσφαιρική διαδικασία καταστροφής. Η αντίδραση αυτή λαμβάνει χώρα με απόσπαση υδρογόνου κυρίως από τους δεσμούς C-H στα άτομα άνθρακα που βρίσκονται δίπλα στο αιθερικό οξυγόνο (-O-) με τους δευτερογενείς δεσμούς C-H να είναι πιο δραστικοί σε σχέση με τους πρωτογενείς. Παρόμοια κατάσταση αναμένεται για τις αντιδράσεις με $NO_3^{\cdot}$ και γι' αυτό το λόγο, η αντίδραση με αυτή την ρίζα, είναι περισσότερο σημαντική για μερικούς αιθέρες απ' ότι για κάποιους άλλους. Για παράδειγμα ο 1.1 διμεθυλοαιθυλομεθυλοαιθέρας ($(CH_3)_3COCH_3$) παρουσιάζει χρόνο ζωής 72 ημερών σε σχέση με τις ρίζες $NO_3^{\cdot}$ (Atkinson, 2000), υπολογιζόμενος με συγκέντρωση ριζών $NO_3^{\cdot}$ ίση με $5x10^8$ μόρια/cm^3). Αντίθετα ο 1,1-διμεθυλοαιθυλοαιθυλοαιθέρας ($(CH_3)_3COCH_2CH_3$) παρουσιάζει χρόνο ζωής 4.2 ημερών στις ίδιες συνθήκες.

Βινυλαιθέρες:

Σύμφωνα με τους Mellouki et al. (2003), η διάσπαση των βινυλαιθέρων (C=C-O-R) ξεκινάει με προσθήκη των ριζών $^{\cdot}OH$ στον διπλό δεσμό του βινυλίου του αιθέρα. Για την ατμοσφαιρική διάσπαση του πιο απλού μέλους της ομάδας των βινυλαιθέρων, τον μεθυλοβινυλοαιθέρα, γίνεται εκτενής αναφορά στην εργασία των Klotz et al. (2004) και παρουσιάζονται οι πιθανές πορείες των αντιδράσεων διάσπασης με τις ρίζες $^{\cdot}OH$ και NO_3, όπως επίσης και με το όζον.

Εστέρες:

Οι μόνες σημαντικές αντιδράσεις των αλειφατικών εστέρων (RCOOR') είναι αυτές με τις ρίζες $^{\cdot}OH$. Τα κύρια προϊόντα που έχουν αναφερθεί από την (προκαλούμενη από άτομα Cl παρουσία NO_x) αποικοδόμιση του μεθυλεστέρα του οξικού οξέος (CH_3COOCH_3), είναι το φορμικό οξύ και ο οξικός φορμικός ανυδρίτης

(acetic formic anhydride, $CH_3C(O)OC(O)H$) (Mellouki et al., 2003 και οι εκεί αναφορές). Η απόσπαση ατόμου υδρογόνου λαμβάνει χώρα κυρίως στην ομάδα $-OCH_3$, οδηγώντας στην παραγωγή της ρίζας $CH_3C(O)OC^{\cdot}H_2$, η οποία στη συνέχεια αντιδρώντας με το οξυγόνο παράγει την περόξυ ρίζα $CH_3C(O)OCH_2O_2$. Αυτή με την σειρά της, μετατρέποντας το NO σε NO_2 ,παράγει την αλκόξυ ρίζα $CH_3C(O)OCH_2O^{\cdot}$.

1.5 Επίδραση των διαλυτών στην παραγωγή αερολυμάτων

Όπως σημειώθηκε παραπάνω, η μελέτη των διαλυτών σαν πρόδρομες ενώσεις για την παραγωγή δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων έχει ιδιαίτερη σημασία. Αυτό μπορεί να φανεί από τον Πίνακα 1.1 (IIASA,2000)[18].

Ο αρχικός πίνακας αυτής της αναφοράς, περιλαμβάνει στοιχεία από πολλές πηγές εκπομπών (ανάμεσά τους και εκπομπές από την χρήση διαλυτών), και αναφέρεται σε εκπομπές των (τότε) 15 κρατών της Ευρωπαϊκής Ένωσης για το έτος 1990. Στον Πίνακα 1.1 παρουσιάζονται μόνο οι εκπομπές από τις εφαρμογές των διαλυτών. Σύμφωνα με αυτά τα στοιχεία, η φωτοχημική παραγωγή SOA από διαλύτες εκτιμάται σε 26,3 έως 33,7 kt/y και αποτελεί συνολικά το 26 έως 30% της συνολικής ανθρωπογενούς φωτοχημικής παραγωγής SOA. Σε ότι αφορά την συμμετοχή και των άλλων χρήσεων στην παραγωγή SOA, ενδεικτικό είναι το γράφημα της Εικόνας 1.4 (IIASA, 2000). Τα παραπάνω στοιχεία, αν και αποτελούν προϊόντα εκτίμησης με μεγάλο βαθμό αβεβαιότητας, δείχνουν την σημαντική συμμετοχή των διαλυτών στην παραγωγή δευτερογενών οργανικών σωματιδίων ανθρωπογενούς προέλευσης.

Για τους παραπάνω λόγους, στην παρούσα εργασία, με την χρήση του μοντέλου τριών διαστάσεων, θα γίνει εκτίμηση της επίδρασης των διαλυτών και στην παραγωγή δευτερογενών οργανικών σωματιδίων. Αυτή η εκτίμηση θα περιοριστεί στους χρησιμοποιούμενους διαλύτες και στους προτεινόμενους για αντικατάσταση διαλύτες, για τους οποίους υπάρχουν διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα για την ικανότητα παραγωγής SOA.

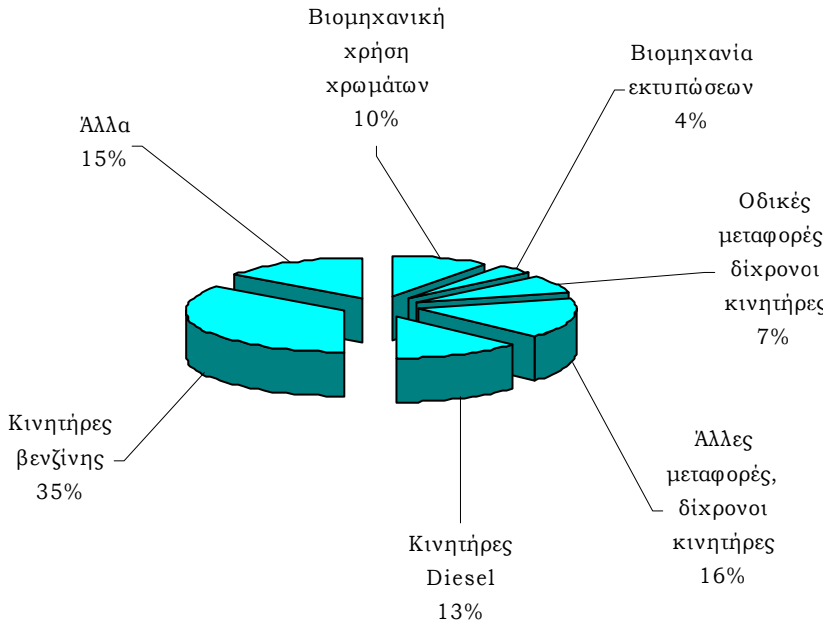
1.6 Η αντικατάσταση των διαλυτών.

Στην αρχή του κεφαλαίου, είδαμε ότι η νομοθεσία στην προσπάθεια μείωσης των επιπέδων του όζοντος στην τροπόσφαιρα, επικεντρώνεται στην μείωση των εκπομπών πτητικών οργανικών ενώσεων με χρήση διαλύτη**.**

[18] International Institute for Applied Systems Analysis (www.iiasa.at).

Πίνακας 1.1*: - Εκπομπές πτητικών οργανικών ενώσεων από την χρήση διαλυτών στην Ευρωπαϊκή Ένωση, παραγωγή δευτερογενών οργανικών σωματιδίων από αυτή τη χρήση και συμμετοχή της κάθε κατηγορίας χρήσης διαλυτών (%) στην συνολική παραγωγή SOA (ΙΙASA,2000).*

Κατηγορία εφαρμογής διαλυτών	**Εκπομπές VOC (kt/y)**	**Εκπομπές SOA (kt/y)**	**Συμμετοχή στην παραγωγή SOA (%)**
Χρώματα αρχιτεκτονικής χρήσης	359	0,7	1
Παραγωγή αυτοκινήτων	144	2-3	2
Οικιακή χρήση διαλυτών	679	0,6-2	1
Οικιακή χρήση χρωμάτων	224	3-4	3-4
Ξηρό καθάρισμα	104	0	0
Άλλες βιομηχανικές χρήσεις χρωμάτων	770	11-15	11-12
Οργανική χημική βιομηχανία, παραγωγή	332	0,03	<1
Εκτυπώσεις	314	5	3-5
Επισκευές (refinishing) οχημάτων	117	2	2
Συντήρηση ξύλου	111	2	2
Συντήρηση ξύλου, Νέες εγκαταστάσεις	1	0,01	0
ΣΥΝΟΛΟ	**3155**	**26,3-33,7**	**26-30**



Εικόνα 1.4: *- Συμμετοχή των επιμέρους κατηγοριών εκπομπών στις συνολικές εκπομπές SOA (ΙΙASA, 2000).*

Πρόσφατη δημοσίευση (Avery, 2006) δείχνει ότι αυτή η μείωση στις εκπομπές μπορεί, κάτω από ορισμένες συνθήκες, να φέρει αντίθετα αποτελέσματα από τα αναμενόμενα.

Εξ' αιτίας των σύνθετων χημικών διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα κατά την διάσπαση των VOCs, δύο πτητικές ενώσεις μπορούν να έχουν μεγάλες διαφορές στην συνεισφορά τους στην παραγωγή όζοντος. Κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες, ένα γραμμάριο από ένα διαλύτη Α, μπορεί να συνεισφέρει λιγότερο από 0,1 gr όζοντος , ενώ ένα γραμμάριο από ένα άλλο διαλύτη Β μπορεί να συνεισφέρει περισσότερο από 10 gr όζοντος δηλαδή 100 φορές περισσότερο. Με άλλα λόγια για να μειώσουμε την ποσότητα όζοντος στον αέρα κατά 1000 κιλά κάτω από τις ίδιες συνθήκες, οι εκπομπές του διαλύτη Α πρέπει να μειωθούν κατά 10.000 kg, ενώ του διαλύτη Β κατά 100 κιλά.

Αυτό δεν σημαίνει ότι προτείνεται η αντικατάσταση του διαλύτη Α από τον Β γιατί μπορεί να έχουν διαφορετικές ιδιότητες που δεν επιτρέπουν την παραπάνω αντικατάσταση. Επίσης δεν προτείνεται η εγκατάλειψη του συνόλου των διαλυτών με μεγάλη ικανότητα παραγωγής όζοντος δεδομένου ότι πολλές τέτοιες ενώσεις είναι ισχυροί διαλύτες χρήσιμοι σε μερικές εφαρμογές στις οποίες οι περισσότεροι άλλοι απλά δεν είναι ικανοποιητικοί.

Αυτό σημαίνει ότι για τον έλεγχο της ποσότητας όζοντος στον αέρα έχει νόημα να εστιάσουμε στον έλεγχο των VOCs που έχουν την μεγαλύτερη ικανότητα παραγωγής όζοντος.

Η ικανότητα παραγωγής όζοντος δεν είναι στατική συνάρτηση της ένωσης, αλλά αλλάζει με τις συνθήκες του περιβάλλοντος. Η θερμοκρασία, η διαθέσιμη ηλιακή ακτινοβολία, και η συγκέντρωση των NOx, όπως επίσης και η συγκέντρωση και το είδος των άλλων πτητικών ουσιών που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα, έχουν μεγάλη επίδραση στην ικανότητα παραγωγής όζοντος, ενώ η μετεωρολογία επιδρά σε όλες τις παραπάνω παραμέτρους.

Τα τελευταία χρόνια που τα νομοθετημένα επιτρεπτά όρια στις εκπομπές έγιναν πιο αυστηρά, η μείωση του ποσοστού σε πτητικές ενώσεις των τελικών προϊόντων (όπως πχ των χρωμάτων) είχε σαν αποτέλεσμα πολλές φορές την αύξηση της ικανότητας παραγωγής όζοντος. Πτητικές ενώσεις που είναι λιγότερο καλές στο να φτάσουν στο επιθυμητό αποτέλεσμα (πχ να διαλύσουν τις ρητίνες των χρωμάτων ή να απομακρύνουν την βρωμιά) θα έπρεπε να αντικατασταθούν (για να μειωθούν οι εκπομπές τους) από ενώσεις που είναι πιο αποτελεσματικές ανεξάρτητα από την ικανότητα παραγωγής όζοντος. Όμως μερικές από τις πτητικές ενώσεις που προσφέρουν την μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα έχουν επίσης μεγάλη ικανότητα παραγωγής όζοντος. Έτσι ενώ η μείωση στις εκπομπές μπορεί σε πολλές περιπτώσεις

να βοηθήσει, είναι πιθανό να γίνει αντικατάσταση μιας μεγάλης μάζας μιας ένωσης με μικρή ικανότητα παραγωγής όζοντος με μια μικρότερη μάζα άλλης ένωσης με μεγαλύτερη ικανότητα παραγωγής όζοντος. Αυτό μπορεί να έχει σαν αποτέλεσμα, μια συνολική μείωση της μάζας του διαλύτη (για την εναρμόνιση με την ισχύουσα νομοθεσία), αλλά ταυτόχρονα μια αύξηση στην ικανότητα παραγωγής όζοντος.

Ένα ερώτημα που εύλογα γεννάται από τα παραπάνω είναι το σε ποιά βάση θα μελετηθεί η αντικατάσταση των διαλυτών στα πλαίσια της παρούσας εργασίας. Η ικανότητα μιας ένωσης να χρησιμοποιηθεί σαν διαλύτης σε μια συγκεκριμένη εφαρμογή είναι συνάρτηση των φυσικών ιδιοτήτων της. Κατά συνέπεια είναι αυτές (οι φυσικές της ιδιότητες), που καθορίζουν την ποσότητα της ένωσης που θα χρησιμοποιηθεί σε μια συγκεκριμένη εφαρμογή ανά μονάδα ετοίμου προϊόντος. Η ποσότητα μιας άλλης ένωσης που πιθανά μπορεί να αντικαταστήσει την πρώτη, εξαρτάται επίσης από τις φυσικές ιδιότητες αυτής της νέας ένωσης.

Έτσι λοιπόν, επιλέγοντας (λόγω περιορισμών σε υπολογιστική δύναμη, όπως θα δούμε στην Παράγραφο 2.1) ένα μικρό αριθμό διαλυτών για να αναπαραστήσουν το σύνολο των χρησιμοποιούμενων διαλυτών, δεν είναι εφικτό να υλοποιήσουμε τις αντικαταστάσεις διαλυτών (δηλαδή να επιλέξουμε την ποσότητα του διαλύτη Β που θα αντικαταστήσει άλλη ποσότητα του διαλύτη Α σε μια συγκεκριμένη εφαρμογή), με βάση τις φυσικές τους ιδιότητες.

Έχοντας υπόψη τα παραπάνω, εξετάστηκαν τρείς πιθανοί τρόποι αντικατάστασης διαλυτών στο μοντέλο παγκόσμιας κλίμακας:

- αντικατάσταση με βάση τον αριθμό των moles (ο αριθμός των moles του διαλύτη Α αντικαθίσταται με τον ίδιο αριθμό moles του διαλύτη Β)
- αντικατάσταση με βάση τον όγκο (ο όγκος του διαλύτη Α αντικαθίσταται με τον ίδιο όγκο του διαλύτη Β)
- αντικατάσταση με βάση τη μάζα (η μάζα του διαλύτη Α αντικαθίσταται με την ίδια μάζα του διαλύτη Β)

Ο πρώτος τρόπος δεν υιοθετήθηκε πλήρως (αν και όπως θα δούμε χρησιμοποιήθηκε σε κάποιες προσομοιώσεις), δεδομένου ότι η αντικατάσταση των διαλυτών στηρίζεται στις φυσικές και όχι στις χημικές τους ιδιότητες.

Ο δεύτερος τρόπος, αν και φαίνεται λογικός τρόπος αντικατάστασης, επίσης δεν υιοθετήθηκε, αφενός λόγω της έλειψης δεδομένων πυκνότητας για πολλούς από τους διαλύτες που μελετούνται στην παρούσα εργασία και αφετέρου, γιατί οι διαφορές στις πυκνότητες των οργανικών ενώσεων δεν είναι μεγάλες (Πίνακας 3.3)

με αποτέλεσμα να μην υπάρχει μεγάλη διαφοροποίηση σε σχέση με τα αποτελέσματα της αντικατάστασης με βάση την μάζα.

Ο τρίτος τρόπος (αντικατάσταση με βάση τη μάζα), φαίνεται ο πιο λογικός και ίσως ο πιο κατάλληλος, σημειώνοντας όμως (όπως θα δούμε στα αποτελέσματα του μοντέλου παγκόσμιας κλίμακας, Παράγραφος 5.3.1), ότι οι μεγάλες διαφορές στα μοριακά βάρη ανάμεσα στους χρησιμοποιούμενους διαλύτες και σε μερικούς από τους διαλύτες αντικατάστασης, οδηγούν σε αποτελέσματα (σε ότι αφορά την συγκέντρωση των οξειδωτικών στην ατμόσφαιρα) που απαιτούν περεταίρω επεξεργασία. Έτσι λοιπόν, με στόχο την επεξεργασία αυτών των αποτελεσμάτων (και όχι μόνο όπως θα δούμε), κάποιες από τις προσομοιώσεις έγιναν και με τον πρώτο τρόπο αντικατάστασης.

1.7 Σκοπός της εργασίας.

Ο σκοπός αυτής της εργασίας είναι η εκτίμηση 1) των επιπτώσεων των εν χρήση διαλυτών στην τροποσφαιρική χημεία και 2) των επιπτώσεων που θα έχει μια πιθανή αντικατάσταση των χρησιμοποιούμενων σήμερα διαλυτών με άλλους οξυγονομένους διαλύτες στην οξειδωτική κατάσταση της ατμόσφαιρας και στα δευτερογενή οργανικά σωματίδια.

Αφού πρώτα επιλεγούν οι διαλύτες και γίνει η προσαρμογή της βάσης δεδομένων εκπομπών από χρήση διαλυτών (Κεφάλαιο 2), θα γίνει εκτίμηση της παραπάνω επίδρασης τόσο σε τοπικό επίπεδο με την χρήση μοντέλου μηδέν διαστάσεων (Κεφάλαιο 3), τόσο και σε παγκόσμιο επίπεδο με χρήση παγκόσμιου μοντέλου χημείας – μεταφοράς (Κεφάλαια 4 και 5). Τέλος, στο Κεφάλαιο 6, θα συνοψιστούν τα συμπεράσματα της εργασίας και θα παρουσιαστούν προοπτικές για περεταίρω διερεύνηση του θέματος.

Κεφάλαιο 2

Επιλογή διαλυτών και προσαρμογή της βάσης δεδομένων εκπομπών από χρήση διαλύτη

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζουμε τα δεδομένα εκπομπών από την χρήση διαλυτών, επιλέγουμε τους κυριότερους διαλύτες που θα χρησιμοποιήσουμε για να αντιπροσωπεύσουν και τους υπόλοιπους στα αριθμητικά μοντέλα μας και προσαρμόζουμε την βάση δεδομένων των εκπομπών σε αυτή την επιλογή, ώστε στα μοντέλα μας να ληφθεί υπόψη η συνολική εκπεμπόμενη μάζα και η αντιστοιχούσα χημική δραστικότητα.

2.1 Χρησιμοποιούμενοι διαλύτες

Στην Παράγραφο 1.1, επισημάνθηκε ότι ένας πολύ μεγάλος αριθμός από χημικές ενώσεις χρησιμοποιούνται σήμερα ως διαλύτες. Αυτό σημαίνει ότι για να προσομοιωθεί η ατμοσφαιρική αποικοδόμηση τους, ένας πολύ μεγαλύτερος αριθμός ενώσεων, που είτε εκπέμπονται πρωτογενώς στην ατμόσφαιρα, είτε αποτελούν προϊόντα αποικοδόμισης των πρώτων, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη στο μοντέλο. Αυτό, τουλάχιστον σήμερα, δεν είναι ρεαλιστικό για προσομοιώσεις με μοντέλα χημείας – μεταφοράς παγκόσμιας κλίμακας λόγω των περιορισμών σε υπολογιστική δύναμη και μνήμη. Πράγματι, ο απαιτούμενος χρόνος προσομοίωσης της

ατμοσφαιρικής χημείας με αριθμητικά μοντέλα, αυξάνει με τον συνολικό αριθμό των χημικών ενώσεων που λαμβάνονται υπόψη.

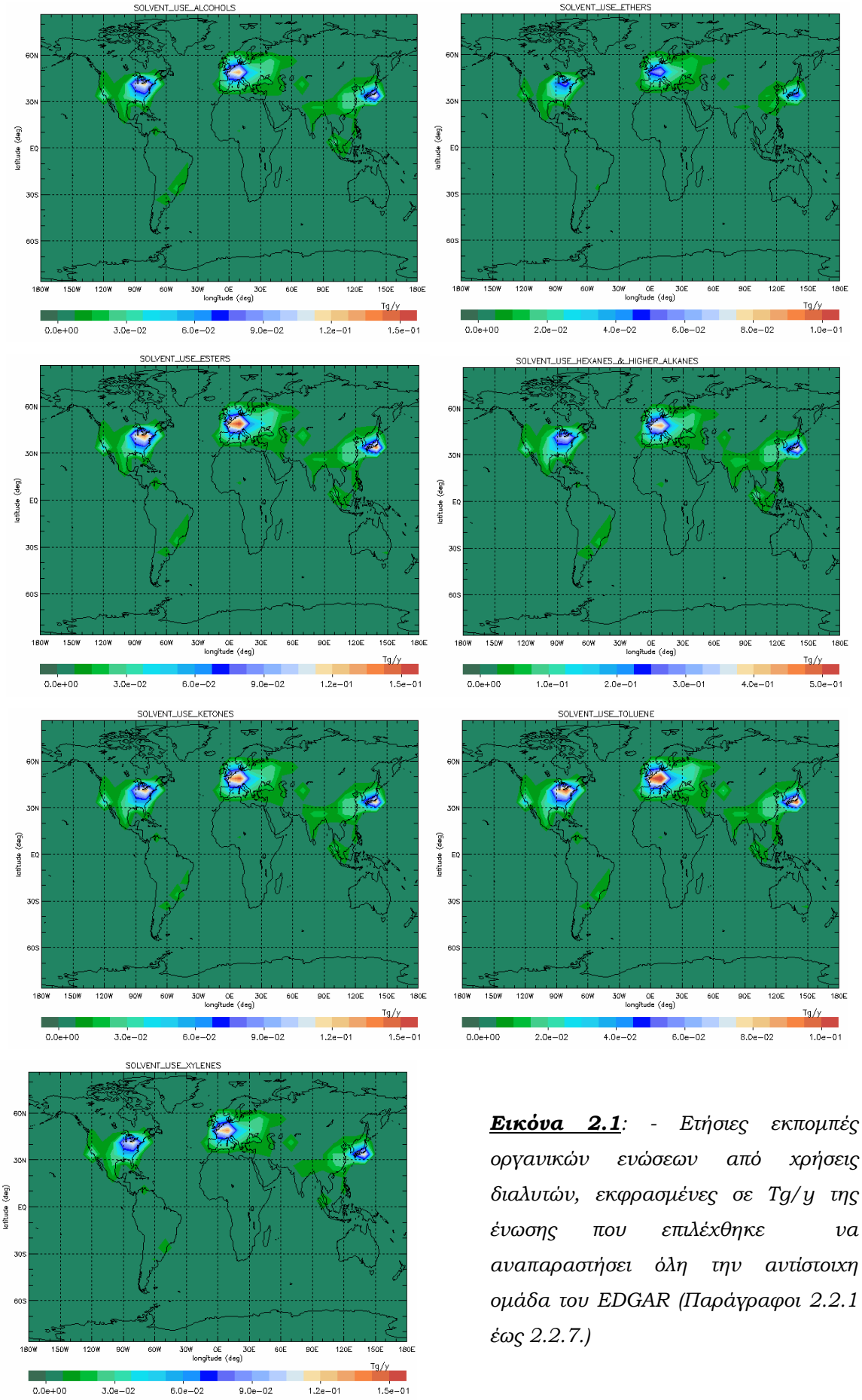
Έτσι λοιπόν, για τον περιορισμό του απαιτούμενου χρόνου για τις προσομοιώσεις, αποτελεί αναγκαιότητα να ληφθούν υπόψη στα αριθμητικά μοντέλα μόνο μερικοί από τους διαλύτες που εκπέμπονται πρωτογενώς στην ατμόσφαιρα και επίσης θα πρέπει να μειωθεί ο χημικός μηχανισμός αποικοδόμισης τους (δηλαδή ο αριθμός των χημικών αντιδράσεων που λαμβάνονται υπόψη για την περιγραφή της χημικής αποικοδόμησής τους) και κατά συνέπεια ο αριθμός των προϊόντων διάσπασής τους.

Ως συνέπεια της απλοποίησης αυτής, οι παγκόσμιας κλίμακας εκπομπές από την βάση δεδομένων του EDGAR (Παράγραφος 1.2) πρέπει να ανακατανεμηθούν στις ενώσεις που θα ληφθούν υπόψη από το μοντέλο και θα χρησιμοποιηθούν για την προσομοίωση της επίδρασης του συνόλου των διαλυτών (Παράγραφος 2.2). Στην Εικόνα 2.1 παρουσιάζονται οι διαθέσιμες από το EDGAR παγκόσμιες κατανομές εκπομπών από χρήση διαλύτη. Παρατηρούμε ότι οι κατανομές είναι πανομοιότυπες για όλες τις ενώσεις και ότι οι εκπομπές επικεντρώνονται στις βιομηχανοποιημένες περιοχές της Δυτικής Ευρώπης, των Ανατολικών Η.Π.Α. και της Ιαπωνίας.

Με βάση τα παραπάνω και με στόχο την επιλογή ενός μικρού αριθμού διαλυτών για την αντιπροσώπευση στο μοντέλο του συνόλου των χρησιμοποιούμενων διαλυτών, οι πληροφορίες του Οδηγού του EMEP-CORINAIR (Παράγραφος 1.1) για τα δεδομένα εκπομπών (εφ' εξής θα καλείται Οδηγός) επεξεργάστηκαν όπως παρακάτω.

Τα ποσοστά εκπομπών διαλυτών του Οδηγού, ανά κατηγορία εφαρμογής (Πίνακας 2.1.), αναφέρονται στην Δυτική Ευρώπη και αλλάζουν σημαντικά από χώρα σε χώρα ανάλογα με τις επιχειρηματικές, εμπορικές και άλλες συνθήκες που επικρατούν. Η κατανομή των εκπομπών χημικών ομάδων του EDGAR στις χημικές ενώσεις που θα ληφθούν υπόψη στην παρούσα μελέτη, με βάση τον παραπάνω πίνακα, έχει επομένως ισχύ για την Δυτική Ευρώπη, και πιθανόν διαφέρει από αυτήν σε παγκόσμια κλίμακα.

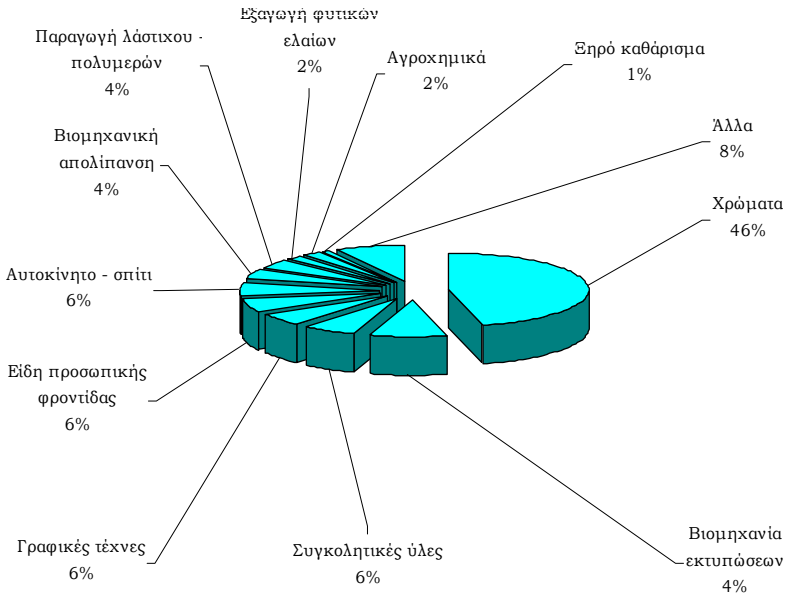
Να σημειωθεί ότι σε άλλη αναφορά (http://www.esig.org), παρουσιάζεται διαφορετική κατανομή των διαλυτών (Εικόνα 2.2), αν και όχι άμεσα συγκρίσιμη με την κατανομή του Πίνακα 2.1 (γιατί αναφέρεται σε στοιχεία αγοράς και όχι εκπομπών διαλυτών). Για παράδειγμα το ποσοστό χρήσης των διαλυτών στην κατηγορία «χρώματα» στον Οδηγό παρουσιάζεται ίσο με 36,7%, ενώ σύμφωνα με τον δικτυακό τόπο του ESIG (Εικόνα 2.2), η αγορά διαλυτών σε αυτή τη κατηγορία



Εικόνα 2.1: - *Ετήσιες εκπομπές οργανικών ενώσεων από χρήσεις διαλυτών, εκφρασμένες σε Tg/y της ένωσης που επιλέχθηκε να αναπαραστήσει όλη την αντίστοιχη ομάδα του EDGAR (Παράγραφοι 2.2.1 έως 2.2.7.)*

Πίνακας 2.1*: - Ποσοστά εκπομπών διαλυτών στην Δυτική Ευρώπη, για το έτος 2001, ανά κατηγορία εφαρμογής, στο σύνολο (100%) των εκπομπών από χρήση διαλύτη (EMEP CORINAIR Emission Inventory Guidebook).*

Κατηγορία εφαρμογής διαλυτών	**Ποσοστό (%) εκπομπών (Δυτική Ευρώπη)**
Χρώματα	36,7
Προϊόντα οικιακής χρήσης	8,1
Χημική βιομηχανία	11,8
Άλλες χρήσεις διαλυτών	20,5
Βιομηχανική απολίπανση	6,9
Γραφικές τέχνες	5,9
Κόλλες και συγκολλητικές ύλες	5,8
Ξηρό καθάρισμα	2,1
Εξαγωγή φυτικών ελαίων	2,2
ΣΥΝΟΛΟ	**100,0**



Εικόνα 2.2*: - Στοιχεία της αγοράς διαλυτών (Δυτική Ευρώπη) για το έτος 1993. Ποσοστά ανά κατηγορία εφαρμογής (European Solvents Industry Group, ESIG).*

συμμετέχει με ποσοστό 46%. Αυτή η διαφορά της τάξης του 10%, αναδεικνύει τις αβεβαιότητες που περιέχουν τα παραπάνω στοιχεία και οι οποίες φυσικά μεταφέρονται στις παραδοχές που θα γίνουν για τις εκπομπές που θα εισαχθούν στο μοντέλο παγκόσμιας κλίμακας. Είναι σημαντικό να τονίσουμε τα παραπάνω γιατί, η έλειψη πληρότητας των στοιχείων του Οδηγού, θα μας υποχρεώσει να χρησιμοποιήσουμε και τα στοιχεία που περιέχονται στην Εικόνα 2.2.

Ο Οδηγός για αρκετές από τις εφαρμογές του Πίνακα 2.1, μας δίνει πληροφορίες για τις χρησιμοποιούμενες σαν διαλύτες ενώσεις ή χημικές ομάδες, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις μας δίνει και στοιχεία για τα ποσοστά εκπομπής τους. Με βάση λοιπόν τον Πίνακα 2.1 αλλά και τις παραπάνω πληροφορίες σχετικά με

τους χρησιμοποιούμενους διαλύτες δημιουργήθηκε ο Πίνακας 2.2, στον οποίο παρουσιάζονται οι εκπεμπόμενοι διαλύτες ανά κατηγορία χρήσης, όπως επίσης και το ποσοστό εκπομπής τους επί του συνόλου της χρησιμοποιούμενης μάζας διαλυτών. Ας δούμε πως δημιουργήθηκε αυτός ο πίνακας χρησιμοποιώντας σαν παράδειγμα την εφαρμογή των διαλυτών στην βιομηχανία των εκτυπώσεων (γραφικές τέχνες).

Στον Οδηγό μπορούμε να βρούμε τις παρακάτω τρείς πληροφορίες σχετικά με την χρήση των διαλυτών στην βιομηχανία των εκτυπώσεων :

1. Οι πιο κοινές κατηγορίες διαλυτών που χρησιμοποιούνται στο σύνολο της βιομηχανίας εκτυπώσεων είναι το white spirit, οι παραφίνες, οι αρωματικές ενώσεις, οι αλκοόλες, οι εστέρες, οι κετόνες και οι γλυκολοαιθέρες.
2. Μεμονωμένες ενώσεις που έχουν ταυτοποιηθεί είναι οι παρακάτω: κυκλοεξάνιο, τολουόλιο, ξυλόλιο, αιθυλοβενζόλιο, διαιθυλοβενζόλιο, μεθανόλη, αιθανόλη, ισοπροπανόλη, ισοβουτανόλη, κυκλοεξανόλη, αιθυλεστέρας οξικού οξέος, ακετόνη, μεθυλοαιθυλοκετόνη και μεθυλοισοβουτυλοκετόνη.
3. Οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται στις διαδικασίες εκτύπωσης διαφοροποιούνται από χώρα σε χώρα και από περιοχή σε περιοχή. Σε περίπτωση έλειψης ακριβέστερων πληροφοριών η παρακάτω κατανομή ενώσεων μπορεί να ληφθεί υπόψη, με ένα συντελεστή ποιότητας D[1], για το σύνολο της βιομηχανίας εκτυπώσεων:

Αλκάνια (πχ δεκάνιο)	50%
Αλκοόλες (πχ ισοπροπανόλη, αιθανόλη)	30%
Αρωματικές ενώσεις (πχ τολουόλιο)	10%
Κετόνες (πχ μεθυλοαιθυλοκετόνη)	10%

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι τα στοιχεία που υπάρχουν για αυτή την κατηγορία εφαρμογών των διαλυτών στερούνται πληρότητας. Επίσης, οι παραπάνω πληροφορίες δεν θα μπορούσαν να συνδιαστούν μεταξύ τους έτσι ώστε να έχουμε μια καλύτερη προσέγγιση. Για παράδειγμα, γνωρίζουμε ότι το συνολικό ποσοστό χρήσης των κετονών στις εκτυπώσεις είναι 10% (με χαμηλό συντελεστή ακριβείας αυτής της πληροφορίας). Επίσης γνωρίζουμε ότι οι κετόνες που χρησιμοποιούνται ως διαλύτες στις εκτυπώσεις είναι η ακετόνη, η μεθυλοαιθυλο-

[1] Η ακρίβεια μεταφέρεται εδώ, όπως ακριβώς παρουσιάζεται στην βιβλιογραφική αναφορά. Αν και δεν αναφέρεται τι σημαίνει «συντελεστής ποιότητας D», συμπεραίνουμε ότι πρόκειται για πληροφορία χαμηλής ακριβείας.

Πίνακας 2.2: *– Χρησιμοποιούμενοι διαλύτες ανά κατηγορία χρήσης.(a): % επιμερισμός με βάση την μάζα για την συγκεκριμένη χρήση. (b): % επιμερισμός για όλες τις χρήσεις. Η χημική σύσταση του white spirit και των SBP solvents προέρχονται από τον Οδηγό του EMEP – CORINAIR, όπως και όλες οι άλλες πληροφορίες, με εξαίρεση αυτές που ειδικά αναφέρονται σε υποσημείωση.*

Διαλύτης	**(a)[2]**	**(b)[3]**
ΧΡΩΜΑΤΑ		
White spirit[4]	30,0	
Κυκλοαλκάνια C9		0,78
Κυκλοαλκάνια C10		1,66
Κυκλοαλκάνια C11		0,88
Κυκλοαλκάνια C12		0,22
Παραφίνες C9		1,54
Παραφίνες C10		2,20
Παραφίνες C11		1,32
Παραφίνες C12		0,44
Αρωματικά C8		0,22
Αρωματικά C9		0,99
Αρωματικά C10		0,77
SBP διαλύτες[5]	2,1	
2,3- διμεθυλοβουτάνιο		0,01
2-μεθυλοπεντάνιο		0,15
3-μεθυλοπεντάνιο		0,13
n-εξάνιο		0,36
μεθυλοκυκλοπεντάνιο		0,06
Κυκλοεξάνιο		0,02
Τολουόλιο	10,0	3,67
Ξυλόλιο	12,4	4,55
Στυρένιο	2,0	0,73
160-180 κλάσμα βρασμού	9,2	3,39
180-220 κλάσμα βρασμού	4,2	1,54
Αιθανόλη	0,6	0,22
2-προπανόλη	0,8	0,29
2-μεθυλο-1-προπανόλη	1,8	0,66
1-βουτανόλη	3,6	1,33
2- βουτανόλη	1,5	0,55
4-μεθυλο-4-ύδροξυ-2-πεντανόνη	1,5	0,55
Άλλες αλκοόλες	0,8	0,29
n-Βούτυλοεστέρας οξικού οξέος	2,7	0,99
Αιθυλεστέρας οξικού οξέος	1,7	0,62
Άλλοι Εστέρες	0,7	0,26
Ακετόνη	1,8	0,66
Μέθυλοαιθυλοκετόνη	2,2	0,81
Μέθυλοισοβούτυλοκετόνη	4,1	1,50
Κυκλοεκανόνη	0,6	0,22
Άλλες Κετόνες	0,6	0,22
2 βουτοξυαιθανόλη	1,4	0,51
1-μέθοξυ-2-προπανόλη	0,8	0,29
Άλλοι	1,5	0,55
Χλωριωμένες ενώσεις	0,4	0,15
Άλλα	1,0	0,37
ΣΥΝΟΛΟ	**100**	**36,70**

Διαλύτης	**(a)**	**(b)**
ΟΙΚΙΑΚΗ ΧΡΗΣΗ		
Αλκοόλες	50	4,08
Αλειφατικοί υδρογονάνθρακες	22	1,80
Αιθέρες	19	1,56
Αρωματικοί υδρογονάνθρακες	3	0,25
Αμίνες	1	0,08
Κετόνες	1	0,08
Εστέρες	1	0,08
Χλωριωμένοι υδρ/άνθρακες	1	0,08
Οργανικά οξέα	1	0,08
ΣΥΝΟΛΟ	**99**	**8,10**
ΑΠΟΛΙΠΑΝΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ		
Τετράχλωροαιθένιο (PER)	32	2,21
Τριχλωροαιθένιο (TRI)	52	3,59
1,1,1-τρίχλωροαιθάνιο (TCA)	11	0,76
Τετράχλωρομεθάνιο (TCM)	1	0,07
Ξυλένια	4	0,28
ΣΥΝΟΛΟ	**100**	**6,90**
ΒΙΟΜΗΧ. ΕΚΤΥΠΩΣΕΩΝ		
Αλκάνια (δεκάνιο)	50	2,95
Αλκοόλες(ισοπρ/όλη, αιθ/όλη)	30	1,77
Αρωματικά (τολουόλιο)	10	0,59
Κετόνες (ΜΕΚ)	10	0,59
ΣΥΝΟΛΟ	**100**	**5,90**
ΚΟΛΛΕΣ & ΣΥΓΚΟΛΛΗΤΙΚΑ[6]		
White spirit	40	
Κυκλοαλκάνια C9		0,16
Κυκλοαλκάνια C10		0,35
Κυκλοαλκάνια C11		0,19
Κυκλοαλκάνια C12		0,05
Παραφίνες C9		0,32
Παραφίνες C10		0,46
Παραφίνες C11		0,28
Παραφίνες C12		0,09
Αρωματικά C8		0,05
Αρωματικά C9		0,21
Αρωματικά C10		0,16
ΜΕΚ	35	2,03
MIBK	25	1,45
ΣΥΝΟΛΟ	**100**	**5,80**

[2] Η ακρίβεια σε αυτή τη στήλη μεταφέρεται εδώ όπως είναι στην βιβλιογραφική αναφορά.
[3] Αν και δεν είναι σωστή από πλευρά ακρίβειας η χρήση δύο δεκαδικών ψηφίων, αυτό γίνεται για να μην παρουσιαστούν (τουλάχιστον σε αυτή τη φάση) ενώσεις με μηδενικό ποσοστό.
[4] White spirit: Διαλύτης που αποτελεί προϊόν της κλασματικής απόσταξης του πετρελαίου.
[5] SBP (Special Boiling Point): Διαλύτες που αποτελούν κλάσματα πετρελαίου αποσταγμένα σε συγκεκριμένο εύρος σημείων βρασμού.
[6] Η κατανομή των ενώσεων αποτελεί προϊόν υπόθεσης. Οι χρησιμοποιούμενες ενώσεις προέρχονται από το δικτυακό τόπο: www.epa.gov/ttn/chief/trends/procedures/trends_procedures_old.pdf.

Πίνακας 2.2: – Συνέχεια

Διαλύτης	(a)	(b)
ΦΑΡΜ. ΠΡΟΪΟΝΤΑ[7]		
Ακετόνη	22	1,98
Μεθανόλη	30	2,70
Αιθανόλη	10	0,90
Βενζόλιο	3	0,27
Τολουόλιο	13	1,17
Ξυλόλιο	4	0,36
Αιθυλεστέρας οξικού οξέος	16	1,44
Μέθυλοαιθυλοκετόνη	1	0,09
Μέθυλοισοβούτυλοκετόνη	1	0,09
ΣΥΝΟΛΟ	**100**	**9,00**
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΣΦΑΛΤΟΥ[8]		
Αιθάνιο	6	0,03
Προπάνιο	18,8	0,09
Βουτάνια	30,5	0,15
Πεντάνιο	17,2	0,09
Εξάνια	8,4	0,04
Επτάνια	9,8	0,05
Οκτάνια	7,4	0,04
Κυκλοπαραφίνες	1,8	0,01
Βενζόλιο	0,1	0,00
ΣΥΝΟΛΟ	**100**	**0,50**
ΑΓΡΟΧΗΜΙΚΑ[9]		
White spirit	20	
Κυκλοαλκάνια C9		0,03
Κυκλοαλκάνια C10		0,06
Κυκλοαλκάνια C11		0,03
Κυκλοαλκάνια C12		0,01
Παραφίνες C9		0,06
Παραφίνες C10		0,08
Παραφίνες C11		0,05
Παραφίνες C12		0,02
Αρωματικά C8		0,01
Αρωματικά C9		0,04
Αρωματικά C10		0,03
Ισοβουτανόλη	45	0,90
m-Χλωροβενζόλιο	2	0,04
Αιθυλοβενζόλιο	5	0,10
Αιθυλενοβουτυλογλυκολο-αιθέρας	25	0,50
Μέθυλοισοβούτυλοκετόνη	3	0,06
ΣΥΝΟΛΟ	**100**	**2,00**
ΞΗΡΟ ΚΑΘΑΡΙΣΜΑ		
PER	90	1,89
R113	7	0,15
Άλλα	3	0,06
ΣΥΝΟΛΟ	**100**	**2,10**

Διαλύτης	(a)	(b)
ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΕΛΑΙΩΝ		
Εξάνιο	100	2,20
ΣΥΝΟΛΟ	100	2,20
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΦΡΩΝ ΠΟΛΥΣΤΥΡΕΝΙΟΥ-ΠΟΛΥΟΥΡΕΘΑΝΗΣ		
F11	25	0,05
F12	25	0,05
F22	25	0,05
Βουτάνιο	20	0,03
Πεντάνιο	5	0,01
ΣΥΝΟΛΟ	**100**	**0,20**
ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΛΑΣΤΙΧΟΥ-ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ [6]		
White spirit	20	
Κυκλοαλκάνια C9		0,06
Κυκλοαλκάνια C10		0,12
Κυκλοαλκάνια C11		0,06
Κυκλοαλκάνια C12		0,02
Παραφίνες C9		0,11
Παραφίνες C10		0,16
Παραφίνες C11		0,10
Παραφίνες C12		0,03
Αρωματικά C8		0,02
Αρωματικά C9		0,07
Αρωματικά C10		0,06
Αιθυλεστέρας οξικού οξέος	70	2,80
Αιθυλοβενζόλιο	10	0,40
ΣΥΝΟΛΟ	**100**	**4,00**
ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΞΥΛΟΥ[10]		
White spirit		
Κυκλοαλκάνια C9	7	0,07
Κυκλοαλκάνια C10	15	0,15
Κυκλοαλκάνια C11	8	0,08
Κυκλοαλκάνια C12	2	0,02
Παραφίνες C9	14	0,14
Παραφίνες C10	20	0,20
Παραφίνες C11	12	0,12
Παραφίνες C12	4	0,04
Αρωματικά C8	2	0,02
Αρωματικά C9	9	0,09
Αρωματικά C10	7	0,07
ΣΥΝΟΛΟ	**100**	**1,00**
ΓΕΝΙΚΟ ΣΥΝΟΛΟ		**84,4**

[7] Οι χρησιμοποιούμενες ενώσεις και η κατανομή τους προέρχονται από τον δικτυακό τόπο: www.epa.gov/ttn/chief/AP42/ch06/final/c06s13.pdf

[8] Το συνολικό ποσοστό εκπομπής τους (0,50 %) αποτελεί προϊόν υπόθεσης.

[9] Το συνολικό ποσοστό εκπομπής τους προέρχεται από την Εικόνα 2.1 (www.esig.org). Οι χρησιμοποιούμενες ενώσεις προέρχονται από τον δικτυακό τόπο www.epa.gov/ttn/chief/AP42/ch06/final/c06s13.pdf. Η κατανομή των εκπομπών σε ενώσεις αποτελεί προϊόν υπόθεσης.

[10] Αν και ο Οδηγός αναφέρει ως εκπεμπόμενους διαλύτες το white spirit, άλλα αποστάγματα πετρελαίου και το κρεοζοτέλαιο, μη διαθέτοντας στοιχεία κατανομής στις τρείς αυτές ομάδες ενώσεων, το white spirit λαμβάνεται ως ο μοναδικός εκπεμπόμενος διαλύτης.

κετόνη και η μεθυλοισοβουτυλοκετόνη. Όμως δεν γνωρίζουμε το ποσοστό συμμετοχής της κάθε κετόνης στην ομάδα των κετονών.

Γι' αυτό το λόγο στην σύνταξη του Πίνακα 2.2, σε ότι αφορά την κατηγορία της βιομηχανίας εκτυπώσεων, λάβαμε υπόψη την παραπάνω τρίτη πληροφορία του Οδηγού η οποία αφενός μας δίνει ποσοστά εκπομπής για κάθε χημική ομάδα και αφετέρου, μας δίνει μια-δυο χαρακτηριστικές ενώσεις για κάθε χημική ομάδα. Στην στήλη (a) του Πίνακα 2.2 για την βιομηχανία εκτυπώσεων παρουσιάζονται τα παραπάνω αναφερόμενα ποσοστά.

Από τον Πίνακα 2.1, γνωρίζουμε ότι στην κατηγορία της βιομηχανίας εκτυπώσεων (Γραφικές Τέχνες) οφείλεται το 5,9% των εκπομπών διαλυτών. Έτσι λοιπόν, στη στήλη (b) του Πίνακα 2.2 υπολογίζεται ο επιμερισμός στο σύνολο των εκπομπών χρησιμοποιώντας την παρακάτω σχέση:

Ποσοστό εκπομπής διαλύτη επί του συνόλου των εκπομπών διαλυτών από όλες τις χρήσεις (στήλη b) του Πίνακα 2.2)	= (	Ποσοστό εκπομπής διαλύτη επί του συνόλου των εκπομπών διαλυτών από την συγκεκριμένη χρήση (στήλη a) του Πίνακα 2.2)	X	Ποσοστό εκπομπής της ομάδας στην οποία ανήκει ο διαλύτης επί του συνόλου των εκπομπών διαλυτών από όλες τις χρήσεις	) / 100

Για παράδειγμα, το δεκάνιο που αποτελεί το 50% των εκπομπών διαλυτών της βιομηχανίας εκτυπώσεων, αποτελεί το (50*5,90)/100=2,95% του συνόλου των εκπομπών διαλυτών από όλες τις εφαρμογές.

Προχωρώντας την διαδικασία για τη δημιουργία του Πίνακα 2.2, να σημειώσουμε ότι ενώ ο Οδηγός μας δίνει ποσοστό εκπομπών από την κατηγορία «χημική βιομηχανία» (11.8%, Πίνακας 2.1), δεν μας δίνει πληροφορίες για το πως κατανέμεται αυτό το ποσοστό στις διάφορες εφαρμογές που υπάγονται σε αυτή την κατηγορία. Έτσι λοιπόν καταφύγαμε σε άλλη αναφορά (Εικόνα 2.2, ESIG), από την οποία αντλήσαμε τα ποσοστά χρήσης για δύο εφαρμογές (Φαρμακευτικά και Παραγωγή λαστίχου και πολυμερών), που παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.2 (9% και 4% αντίστοιχα). Με αυτό τον τρόπο, το συνολικό ποσοστό για τις τέσσερεις εφαρμογές που υπάγονται στην κατηγορία «χημική βιομηχανία» (Φαρμακευτικά, Παραγωγή λαστίχου και πολυμερών, Επεξεργασία ασφάλτου και Επεξεργασία αφρών πολυστυρενίου και πολυουρεθάνης), που παρουσιάζεται στον Πίνακα 2.2 είναι ίσο με 13,70% δηλαδή μεγαλύτερο από αυτό που παρουσιάζεται στον Πίνακα 2.1 (11,8%).

Τα παραπάνω προβλήματα συναντήθηκαν και στην κατηγορία «άλλες χρήσεις διαλυτών». Η διαφορά εδώ είναι, ότι το συνολικό ποσοστό για τις δύο μόνο εφαρμογές, που υπάγονται σε αυτή την κατηγορία και για τις οποίες βρέθηκαν

στοιχεία (Αγροχημικά και Συντήρηση ξύλου), είναι ίσο με 3% (Πίνακας 2.2), δηλαδή κατά πολύ μικρότερο από αυτό που παρουσιάζεται στον Πίνακα 2.1 (20,5%).

Έτσι λοιπόν, αθροίζοντας τα ποσοστά των διαφόρων κατηγοριών που παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.2, συμπεραίνουμε ότι υπάρχουν στοιχεία για το 84.4% των εκπομπών διαλυτών ενώ η σύνθεση του υπολοίπου ποσοστού παραμένει άγνωστη. Αυτή η διαφορά, ανάμεσα στα στοιχεία των Πινάκων 2.1 και 2.2, μη διαθέτοντας επιπλέον δεδομένα, όπως θα δούμε θα αντιμετωπιστεί ανάγοντας στο 100 τα ποσοστά συμμετοχής στις εκπομπές των διαφόρων ενώσεων ή ομάδων ενώσεων.

Επίσης, σε αρκετές περιπτώσεις, ελείψει επαρκών στοιχείων, είναι αναπόφευκτες οι υποθέσεις. Για την κατηγορία χρήσης παραγωγής αφρού πολυουρεθάνης και πολυστυρενίου, αν και αναφέρονται στον Οδηγό οι βασικοί εκπεμπόμενοι διαλύτες, δεν υπάρχουν στοιχεία για τα σχετικά ποσοστά εκπομπής τους. Για τις εκπομπές από τα αγροχημικά και την παραγωγή λαστίχου και πολυμερών, τα συνολικά ποσοστά εκπομπής που παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.2 προέρχονται από την Εικόνα 2.2, οι χρησιμοποιούμενες ενώσεις προέρχονται από τον δικτυακό τόπο της EPA, ενώ τα σχετικά ποσοστά αυτών των ενώσεων επίσης αποτελούν προϊόν υπόθεσης. Σε άλλη περιπτώση χρησιμοποιήθηκε πηγή από το διαδίκτυο. Συγκεκριμένα, οι πληροφορίες σχετικά με το είδος των διαλυτών που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία παραγωγής φαρμακευτικών προϊόντων, προέρχονται από τις ποσότητες διαλυτών που προμηθεύονται οι επιχειρήσεις αυτού του τομέα των Η.Π.Α. (EPA[11]).

Από τα παραπάνω συνάγεται ότι ο συσχετισμός ανάμεσα στα στοιχεία του Πίνακα 2.2 και στα στοιχεία που περιέχονται στον Οδηγό δεν είναι άμεσος.

Επίσης θα πρέπει να σημειωθεί ότι, για ένα ακόμα λόγο, υπάρχει μεγάλος βαθμός αβεβαιότητας στα στοιχεία του Πίνακα 2.2. Αν και δεν είναι ρεαλιστικό να υποθέσουμε ότι διαδικασίες όπως η οικιακή χρήση χρωμάτων και η χρήση χρωμάτων στην αυτοκινητοβιομηχανία έχουν την ίδια σύσταση διαλυτών, η σύσταση διαλυτών του Πίνακα 2.2 για την κατηγορία χρήσης «χρώματα» είναι η μόνη διαθέσιμη (IIASA, 2000).

Προχωρώντας ένα βήμα παραπέρα, με βάση τον Πίνακα 2.2, ενοποιώντας τα ποσοστά των διαλυτών που παρουσιάζονται σε περισσότερες από μία κατηγορίες χρήσης, ανάγοντας τα ποσοστά στο 100 (υπενθυμίζουμε ότι το σύνολο των ποσοστών του Πίνακα 2.2 είναι 84,4%) και εξαιρώντας τους αλογονωμένους διαλύτες

[11] Enviromental Protection Agency, www.epa.gov/ttn/chief/AP42/ch06/final/c06s13.pdf.

Πίνακας 2.3: *- Ποσοστά εκπομπής (κατά μάζα) των διαλυτών ή των μιγμάτων διαλυτών, που εκπέμπονται σε μεγαλύτερο ποσοστό στην Ευρώπη.*

Ενώσεις	**%**	**Ενώσεις**	**%**
Αλκάνια		**Εστέρες**	
Κυκλοαλκάνια C9	1,45	Άλλοι Εστέρες	0,34
Κυκλοαλκάνια C10	3,10	Εστέρες	0,11
Κυκλοαλκάνια C11	1,65	n-Βούτυλ-εστέρας του οξικού οξέος	1,32
Κυκλοαλκάνια C12	0,43	Αιθυλεστέρας του οξικού οξέος	6,47
Παραφίνες C9	3,00	**Γλυκολοαιθέρες**	
Παραφίνες C10	4,62	2-βουτοξυαιθανόλη	2,09
Παραφίνες C11	2,48	1-μέθοξυ-2-προπανόλη	1,79
Παραφίνες C12	0,83	Αιθυλενοβουτυλογλυκολοαιθέρας	0,67
2,3- διμεθυλ πεντάνιο	0,02	**Αρωματικά**	
2-μεθυλ πεντάνιο	0,20	Αρωματικά C8	0,41
3-μεθυλ πεντάνιο	0,18	Αρωματικά C9	1,86
Εξάνιο	3,46	Αρωματικά C10	1,45
Μεθυλκυκλοπεντάνιο	0,08	Τολουόλιο	7,55
Κυκλοεξάνιο	0,03	Ξυλόλιο	6,90
Πεντάνιο	2,53	Στυρένιο	0,98
Δεκάνιο	3,93	Αρωματικά 160-180 κλάσμα βρασμού	4,49
Βουτάνιο	0,26	Αρωματικά 180-220 κλάσμα βρασμού	2,05
Αιθάνιο	0,04	Βενζόλιο	0,36
Προπάνιο	0,13	Αιθυλοβενζόλιο	0,67
Επτάνιο	0,07	**Αλκοόλες**	
Οκτάνιο	0,05	Αιθανόλη	8,51
Κετόνες		2-προπανόλη	0,39
4-μεθυλο-4-ύδροξυ-2-πεντανόνη	0,73	2-μεθυλο-1- προπανόλη	0,88
Ακετόνη	3,92	1-βουτανόλη	1,76
Μέθυλ-αιθυλ-κετόνη	4,68	2- βουτανόλη	0,73
Μέθυλ-ισοβούτυλ-κετόνη	4,13	Ισοπροπανόλη	1,18
Κυκλοεξανόνη	0,29	Ισοβουτανόλη	1,20
		Μεθανόλη	3,59
		Σύνολο	**100,00**

και τις μη εύκολα κατατάξιμες ενώσεις (οργανικά οξέα και m-χλωροβενζόλιο), δημιουργήθηκε ο Πίνακας 2.3. στον οποίο παρουσιάζονται οι πενήντα διαλύτες, ή μίγματα διαλυτών που χρησιμοποιούνται σε μεγαλύτερο ποσοστό στην Ευρώπη σήμερα.

Διευκρινιστικά αναφέρουμε ότι ανάγοντας τα ποσοστά στο 100 υποθέτουμε ότι η σύνθεση του περίπου 15,6% των εκπομπών από χρήση διαλύτη, είναι ίδια με την μέση σύσταση του 84,4%. Επίσης στον Πίνακα 2.2, οι αλογονομένοι διαλύτες, τα οργανικά οξέα και το m-χλωροβενζόλιο, αποτελούν ποσοστό λιγότερο του 10% (9,23%) του συνόλου και δεν θα τα λάβουμε υπόψη στις προσομοιώσεις, στα πλαίσια απλοποίησης του χημικού μηχανισμού.

Χρησιμοποιώντας σαν παράδειγμα τα κυκλοαλκάνια C9, ας δούμε πως περνάμε από τον Πίνακα 2.2 στο Πίνακα 2.3. Από τον Πίνακα 2.2 προκύπτει ότι η συνολική τους συμμετοχή από όλες τις χρήσεις είναι 1,10% (=0,78+0,16+0,03+0,06+0,07). Διορθώνοντας στο 100%, το συνολικό ποσοστό

εκπομπής τους από όλες τις χρήσεις διαμορφώνεται σε 1,10*100/84,4=1,30 %. Αν τώρα προβούμε σε νέα διόρθωση για να εξαιρέσουμε τους αλογονομένους διαλύτες (το συνολικό ποσοστό των οποίων είναι 10,17%), προκύπτει ότι το τελικό ποσοστό των κυκλοαλκανίων C9 είναι 1,30·100/(100-10,17)=1,45, το οποίο αποτελεί το ποσοστό που παρουσιάζεται στον Πίνακα 2.3.

Αξίζει να σημειωθεί, ότι στον Πίνακα 2.3, εκτός από τις χημικές ενώσεις, παρουσιάζονται και ομάδες ενώσεων (πχ κυκλοαλκάνια με 9 άτομα άνθρακα) με το δικό τους ποσοστό συμμετοχής, κάθε μία από τις οποίες μπορεί να περιλαμβάνει εκατοντάδες χημικές ενώσεις. Αυτό αναδεικνύει την δυσκολία (ακόμη και αν στο μέλλον γίνει γνωστή η σύστασή τους) να συμπεριληφθούν όλες αυτές οι ενώσεις σε ένα 3D μοντέλο χημείας και μεταφοράς για την μελέτη της επίδρασης των διαλυτών στην τροποσφαιρική χημεία.

Συμπερασματικά, με την διαδικασία που παραπάνω περιγράψαμε, καταλήξαμε στην κατασκευή του συνοπτικού Πίνακα 2.3. στον οποίο παρουσιάζονται οι ενώσεις ή οι ομάδες ενώσεων που εκπέμπονται από τις εφαρμογές διαλυτών, καθώς και τα ποσοστά εκπομπής τους. Αν και τα στοιχεία αυτά έχουν μεγάλο βαθμό αβεβαιότητας, μας δίνουν την δυνατότητα (μετά από περεταίρω επεξεργασία) κατανομής των εκπομπών από χρήση διαλύτη των χημικών ομάδων του EDGAR σε επιμέρους ενώσεις.

2.2 Επιλογή των διαλυτών και των άλλων χημικών ειδών για τις προσομοιώσεις

Ο αριθμός των διαλυτών και των μιγμάτων διαλυτών που αναφέρονται στον Πίνακα 2.3 είναι ακόμη απαγορευτικός για την εισαγωγή του χημικού μηχανισμού διάσπασής τους σε μοντέλο χημείας μεταφοράς παγκόσμιας κλίμακας.

Έτσι λοιπόν, i) τα στοιχεία που περιέχονται στον Πίνακα 2.3, ii) τα διαθέσιμα δεδομένα εκπομπών διαλυτών του EDGAR, καθώς επίσης και iii) οι πληροφορίες οι οποίες βρέθηκαν στην βιβλιογραφία και αναφέρονται παρακάτω, χρησιμοποιήθηκαν για την τελική επιλογή των διαλυτών που θα ληφθούν υπόψη στο μοντέλο παγκόσμιας κλίμακας για να αναπαραστήσουν το σύνολο των διαλυτών.

Τα διαθέσιμα δεδομένα εκπομπών πτητικών οργανικών ενώσεων με χρήση διαλύτη του EDGAR παρουσιάζονται στην πρώτη στήλη του Πίνακα 2.4, ενώ τα σχετικά ποσοστά τους παρουσιάζονται στην δεύτερη στήλη. Εκτός όμως από τα παραπάνω, υπάρχουν και τα δεδομένα εκπομπών που αφορούν «άλλους NMV[12]

[12] Non Methane Volatiles.

Πίνακας 2.4: *- Εκπομπές οργανικών ενώσεων από χρήση διαλύτη, το έτος 2000. Στοιχεία από το EDGAR και προσαρμογή τους στις ανάγκες των προσομοιώσεων.*

Δεδομένα εκπομπών	**Εκπομπές EDGAR (Tg/y) (a)**	**Ποσοστό (%) (b=a·100/Σa)**	**Επιμερισμός εκπομπών "άλλων NMV" (c= 0,96·b/100)**	**Εκπομπές στις προσομοιώσεις (Tg/y) (a+c)**
Αλκοόλες	2,11	11,34	0,11	2,22
Αιθέρες	0,94	5,05	0,05	0,99
Εστέρες	2,43	13,06	0,13	2,56
Εξάνιο και μεγ. Αλκάνια	7,12	38,26	0,37	7,49
Κετόνες	2,27	12,20	0,12	2,39
Τολουόλιο	1,7	9,13	0,09	1,79
Ξυλόλιο	1,7	9,13	0,09	1,79
Άλλα αρωματικά	0,34	1,83	0,02	0,36
ΣΥΝΟΛΟ	**18,61 (=Σa)**	**100,00**	**0,96**	**19,57**

διαλύτες» με συνολικές εκπομπές 0,96 Tg/y. Δεδομένου ότι δεν υπάρχουν στοιχεία για τις ενώσεις που συμπεριλαμβάνονται σε αυτή την ομάδα, αυτές οι εκπομπές επιμερίσθηκαν στις ομάδες του Πίνακα 2.4 ανάλογα με το ποσοστό τους σε αυτόν τον πίνακα. Για παράδειγμα το 11,34% των εκπομπών «άλλων NMV», δηλαδή 0,96·11,34/100=0,11 Tg/y (τρίτη στήλη), προστέθηκαν στις εκπομπές των αλκοολών. Στην τελευταία στήλη του πίνακα παρουσιάζονται οι εκπομπές διαλύτων όπως τελικά διαμορφώθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν στις προσομοιώσεις.

Στις επόμενες παραγράφους περιγράφεται πως έγινε η κατανομή των δεδομένων εκπομπών του EDGAR σε επιμέρους ενώσεις.

2.2.1 Αλκάνια και αλκένια

Τα αλκάνια για τα οποία υπάρχουν εκπομπές στο EDGAR είναι τα «Μεθάνιο», «Αιθάνιο», «Προπάνιο» και «Βουτάνιο». Όλα τα υπόλοιπα ομόλογα συμπεριλαμβάνονται σε μια κατηγορία που ονομάζεται «Εξάνια και αλκάνια μεγαλύτερου μοριακού βάρους». Αυτή η κατηγορία είναι και η μόνη από τα αλκάνια για την οποία υπάρχουν εκπομπές στο EDGAR από χρήση διαλύτη.

Με βάση τον Πίνακα 2.3 το δεκάνιο μαζί με άλλες ενώσεις με δέκα άτομα άνθρακα αποτελούν ένα ποσοστό μεγαλύτερο από το 40% των αλκανίων που εκπέμπονται από χρήση διαλύτη. Έτσι λοιπόν στο μοντέλο θα θεωρηθεί ότι όλες οι εκπομπές της ομάδας «Εξάνια και αλκάνια μεγαλύτερου μοριακού βάρους» του EDGAR, λαμβάνουν χώρα με την μορφή δεκανίου και αναπαρίστανται με αυτό. Η

ίδια παραδοχή γίνεται και για όλες τις άλλες πηγές (εκτός από τις εκπομπές από χρήση διαλύτη) της ίδιας ομάδας.

Για το αιθάνιο και το προπάνιο λαμβάνονται υπόψη και εκπομπές από την βλάστηση ίσες με 2 Tg/y και 3,3 Tg/y αντίστοιχα (Poisson et al, 2000 και οι εκεί αναφορές: Ehhalt and Rudolph (1984), Singh and Zimmerman (1992)).

Τα αλκένια για τα οποία υπάρχουν εκπομπές στο EDGAR είναι τα «Αιθένιο» και «Προπένιο», χωρίς όμως να περιέχονται εκπομπές από χρήση διαλύτη. Για αυτές τις ενώσεις λαμβάνονται υπόψη εκπομπές από την βλάστηση: 14,7 Tg/y για το αιθένιο και 13,1 Tg/y για το προπένιο (Poisson et al., 2000 και οι εκεί αναφορές: Ehhalt and Rudolph (1984), Singh and Zimmerman (1992)).

2.2.2 Αλκοόλες

Για τις αλκοόλες υπάρχουν δεδομένα εκπομπών στο EDGAR ανά πηγή (συμπεριλαμβανομένης της εκπομπής από χρήση ως διαλύτη), χωρίς όμως να υπάρχει διάκριση σε επιμέρους ενώσεις. Με βάση τα στοιχεία του Πίνακα 2.3 επιλέχθηκε να ληφθούν υπόψη στο μοντέλο οι αφθονότερα εκπεμπόμενες αλκοόλες, η μεθανόλη και η αιθανόλη, και κατά συνέπεια πρέπει να βρεθούν στοιχεία στην βιβλιογραφία σχετικά με τα ποσοστά εκπομπών αυτών των δύο ενώσεων για τις άλλες κατηγορίες ανθρωπογενών πηγών του EDGAR. Αυτά τα ποσοστά παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.5.

Επίσης, σε ότι αφορά τις εκπομπές αλκοολών, έχει ληφθεί υπόψη φυσική παραγωγή από την βλάστηση 37 Tg/y μεθανόλης και 5 Tg/y αιθανόλης, σύμφωνα με τα στοιχεία των Galbally et al. (2002) και Singh et al. (2004).

Πίνακας 2.5: *- Ποσοστά εκπομπών κατά μάζα των αλκοολών (μεθανόλη, αιθανόλη) στις ομάδες εκπομπών του EDGAR.*

Ομάδα εκπομπής (EDGAR)	Μεθανόλη (%)	Αιθανόλη (%)	Αναφορά
Χρήση διαλύτη (I70)	20	80	Πίνακας 2.3
Καύση βιομάζας (L30)	75	25	Singh et al., 2000
Επεξεργασία αποβλήτων (L40)	0	100	Smet et al., 1999
Όλες οι άλλες χρήσεις	80	20	Singh et al., 2004

2.2.3 Αλδεύδες

Οι αλδεΰδες για τις οποίες υπάρχουν εκπομπές στα αρχεία του EDGAR είναι η «Φορμαλδεΰδη» και οι «Άλλες Αλδεΰδες». Για αυτή τη χημική ομάδα δεν

υπάρχουν εκπομπές από χρήση διαλύτη. Στο μοντέλο θεωρούμε ότι οι «Άλλες Αλδεΰδες» εκπέμπονται με την μορφή της ακεταλδεΰδης. Επίσης λαμβάνονται υπόψη εκπομπές φορμαλδεΰδης και ακεταλδεΰδης από την βλάστηση, ποσότητας 10 Tg/y και 20 Tg/y αντίστοιχα .

2.2.4 Κετόνες

Για τις κετόνες υπάρχουν δεδομένα εκπομπών στο EDGAR ανά χρήση (συμπεριλαμβανομένης της χρήσης ως διαλύτη), χωρίς όμως να υπάρχει διάκριση σε επιμέρους ενώσεις. Με βάση τα στοιχεία του Πίνακα 2.3 επιλέχθηκε να ληφθούν αναλυτικά υπόψη στο μοντέλο η ακετόνη, η μεθυλοαιθυλοκετόνη (MEK) και η μεθυλοισοβουτυλοκετόνη (MIBK) (οι οποίες παρουσιάζουν τα μεγαλύτερα ποσοστά εκπομπών κατά μάζα από τις κετόνες). Στον Πίνακα 2.6 παρουσιάζονται τα ποσοστά συμμετοχής αυτών των ενώσεων. Η επιλογή τριών ενώσεων από την ομάδα των κετονών για την αναπαράσταση του συνόλου των κετονών στο μοντέλο παγκόσμιας κλίμακας, οφείλεται στα μεγάλα ποσοστά με τα οποία εκπέμπονται αυτές οι ενώσεις ως διαλύτες (Πίνακας 2.3). Στην Εικόνα 2.3 παρουσιάζονται οι παγκόσμιες κατανομές εκπομπής κετονών για τις ομάδες L30 (καύση βιομάζας) και L40 (διαχείριση αποβλήτων) του EDGAR.

Ας δούμε όμως πως υπολογίστηκαν τα ποσοστά εκπομπής των κετονών από την χρήση των διαλυτών που παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.6.

Αναπαριστώντας με την μεθυλοαιθυλοκετόνη τις εκπομπές της 4-μεθυλο-4-ύδροξυ-2-πεντανόνης και της κυκλοεξανόνης[13] τα ποσοστά του Πίνακα 2.3 διαμορφώνονται ως εξής:

Ακετόνη: 3,92%

Μεθυλοαιθυλοκετόνη (MEK): 5,70%(=0,73+4,68+0,29)

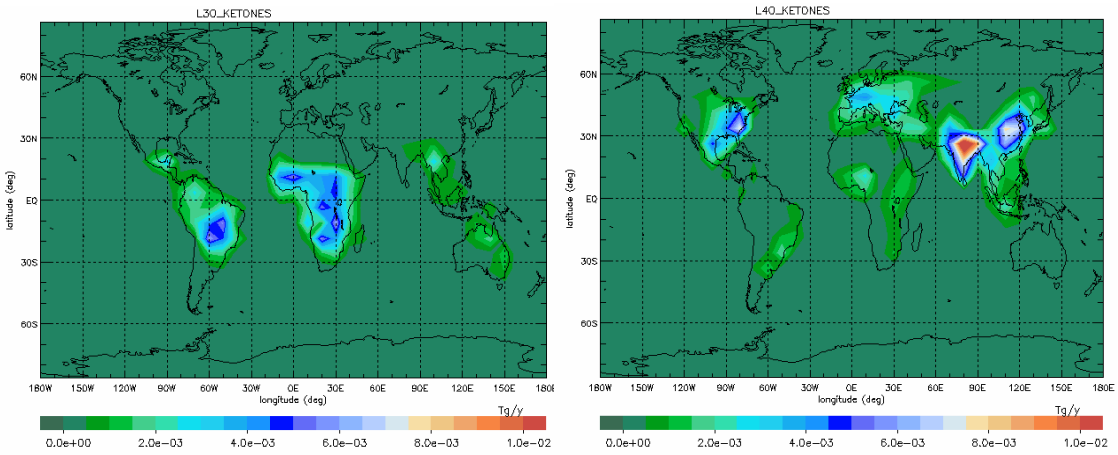
Μεθυλοισοβουτυλοκετόνη (MIBK): 4,13%

Το συνολικό ποσοστό εκπομπών για τις κετόνες είναι 13,75% και μπορούμε να υπολογίσουμε το ποσοστό συμμετοχής κάθε μιας από τις παραπάνω ενώσεις στις συνολικές εκπομπές κετονών.

[13] Οι εκπομπές της 4-μεθυλο-4-ύδροξυ-2-πεντανόνης και της κυκλοεξανόνης επιλέχθηκε να αναπαρασταθούν από εκπομπές μεθυλοαιθυλοκετόνης γιατί αυτή η ένωση έχει το μεγαλύτερο ποσοστό εκπομπής από όλες τις κετόνες (Πίνακας 2.3). Από χημική άποψη, δεδομένου ότι η μεθυλοισοβουτυλοκετόνη είναι πιο δραστική σε σχέση με την μεθυλοαιθυλοκετόνη, θα ήταν σωστότερο να αναπαρασταθούν οι εκπομπές τους από αυτή. Στα πλαίσια όμως της παρούσας εργασίας είναι ο στόχος που θα καθορίσει πως θα γίνει αυτή η αναπαράσταση. Αν για παράδειγμα ο στόχος μιας προσομοίωσης είναι η επίδραση της αντικατάστασης της μεθυλοαιθυλοκετόνης από ένα νέο προτεινόμενο διαλύτη, θα πρέπει οι εκπομπές της να διατηρηθούν όσο γίνεται «καθαρές» και σε αυτή την περίπτωση, θα πρέπει οι άλλες δύο κετόνες να αναπαρασταθούν από την μεθυλοισοβουτυλοκετόνη.

***Πίνακας 2.6**: –Ποσοστά συμμετοχής εκπεμπόμενων κετονών ανά χρήση.*

Ομάδα εκπομπής (EDGAR)	**Acetone**(%)	**MEK**(%)	**MIBK**(%)	**Αναφορά**
Χρήση διαλυτών (I70)	29	41	30	Πίνακας 2.3
Καύση βιομάζας (L30)	36	16	48	Andreae et al., 2001
Επεξεργασία αποβλήτων (L40)	79	21	0	Smet et al., 1999
Όλες οι άλλες χρήσεις	29	41	30	Παραδοχή



***Εικόνα 2.3**: - Παγκόσμιες κατανομές εκπομπών κετονών για τις ομάδες ομάδες L30 (Γεωργία, καύση βιομάζας και διαχείριση αποβλήτων: διαχείριση ζωικών αποβλήτων) και L40 (Γεωργία, καύση βιομάζας και διαχείριση αποβλήτων: καύση βιομάζας) του EDGAR.*

Για παράδειγμα για την ακετόνη το ποσοστό συμμετοχής στις εκπομπές κετονών από χρήση διαλύτη είναι: 3,92x100/13,75= 29%.

Πολλαπλασιάζοντας τώρα τις συνολικές παγκόσμιας κλίμακας εκπομπές των κετονών από χρήση διαλύτη που είναι διαθέσιμες από το EDGAR), με 0,29, λαμβάνουμε τις συνολικές εκπομπές ακετόνης από την χρήση διαλυτών.

Για όλες τις υπόλοιπες χρήσεις (εκτός των ομάδων I70, L30 και L40), μη διαθέτοντας σχετικές πληροφορίες θεωρούμε ότι τα ποσοστά των τριών κετονών είναι τα ίδια με αυτά της χρήσης διαλυτών (Πίνακας 2.6).

Για την ακετόνη και την MEK λαμβάνονται υπόψη και εκπομπές από την βλάστηση (30.0 Tg/y και 4.0 Tg /y αντίστοιχα), σύμφωνα με τα στοιχεία που παρουσιάζονται από τους Singh et al. (2004).

2.2.5. Αρωματικοί υδρογονάνθρακες

Για τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες υπάρχουν αρχεία εκπομπών στο EDGAR ανά εφαρμογή (συμπεριλαμβανομένης της εκπομπής από χρήση ως διαλύτη) με (μερική) διάκριση σε επιμέρους ενώσεις. Πιό συγκεκριμένα:

Για το βενζόλιο υπάρχουν δεδομένα εκπομπών στο EDGAR χωρίς όμως να υπάρχουν εκπομπές από την χρήση ως διαλύτη. Να σημειωθεί ότι σύμφωνα με τα στοιχεία του Πίνακα 2.3 το βενζόλιο όντως χρησιμοποιείται ως διαλύτης, αν και σε ποσοστό μικρότερο σε σχέση με τις άλλες δύο αρωματικές ενώσεις (0,36%).

Για το τολουόλιο και για το ξυλόλιο, υπάρχουν δεδομένα εκπομπών στο EDGAR συμπεριλαμβανομένης της εκπομπής από την χρήση ως διαλύτη. Επίσης υπάρχουν εκπομπές «Τριμεθυλοβενζολίου» και «'Αλλων αρωματικών» που στο μοντέλο αναπαρίστανται με το ξυλόλιο. Να σημειωθεί ότι για την ομάδα του «Τριμεθυλοβενζολίου» δεν υπάρχουν εκπομπές από χρήση διαλύτη ενώ υπάρχουν για την ομάδα των «Άλλων αρωματικών» (Πίνακας 2.4).

2.2.6. Αιθέρες

Για τους αιθέρες υπάρχουν αρχεία εκπομπών στο EDGAR ανά εφαρμογή (συμπεριλαμβανομένων των εκπομπών από την χρήση ως διαλύτη), χωρίς όμως να υπάρχει διάκριση σε επιμέρους ενώσεις. Με βάση τα στοιχεία του Πίνακα 2.3 επιλέχθηκε να ληφθεί υπόψη στο μοντέλο, για αναπαρασταθεί όλη η κατηγορία, ο αιθέρας 2-βουτοξυαιθανόλη.

2.2.7. Εστέρες

Για τους εστέρες υπάρχουν αρχεία εκπομπών στο EDGAR ανά πηγή (συμπεριλαμβανομένης της χρήσης ως διαλύτη), χωρίς όμως να υπάρχει διάκριση σε επιμέρους ενώσεις. Με βάση τα στοιχεία του Πίνακα 2.3 επιλέχθηκε να ληφθεί υπόψη στο μοντέλο, για αναπαρασταθεί όλη η κατηγορία, ο αιθυλεστέρας του οξικού οξέος.

2.2.8 Πρωτογενή ανθρακούχα σωματίδια

Τα πρωτογενή ανθρακούχα σωματίδια αφορούν τις εκπομπές πρωτογενή οργανικού άνθρακα (Primary Organic Carbon, POC) και μαύρου άνθρακα (Black Carbon, BC) σε σωματιδιακή μορφή. Οι πηγές αυτών των σωματιδίων είναι οι

καύσεις, οι οποίες μπορεί να είναι ανθρωπογενείς (καύσεις ορυκτών καυσίμων) ή βιογενείς (καύσεις βιομάζας φυσικά ή ανθρωπογενώς εκκινούμενες). Το 50% και το 20% των παραπάνω εκπομπών POC και BC αντίστοιχα (Cook et al., 1999) θεωρείται ότι βρίσκεται στην υδρόφιλη μορφή.

Για περισσότερες πληροφορίες παραπέμπουμε στην εργασία των Tsigaridis and Kanakidou (2003). Να αναφέρουμε μόνο εδώ ότι οι συνολικές ετήσιες εκπομπές POC και BC που λαμβάνονται υπόψη από το μοντέλο είναι 26,7 Tg C/y και 17.6 Tg C/y αντίστοιχα.

Οι ετήσιες βιογενείς εκπομπές POC (από καύση βιομάζας) είναι 19,4 Tg C/y έναντι των 7,3 Tg C/y των ανθρωπογενών εκπομπών (από καύση ορυκτών καυσίμων), ενώ για το BC οι ετήσιες εκπομπές είναι 11,2 Tg C/y έναντι 6,4 Tg C/y αντίστοιχα.

2.2.9 Πρόδρομοι υδρογονάνθρακες των SOA

Οι υδρογονάνθρακες που παράγουν SOA μπορεί να είναι ανθρωπογενούς ή βιογενούς προέλευσης. Σε ότι αφορά τους πρώτους, στον Πίνακα 2.7 παρουσιάζονται τα διαθέσιμα από το EDGAR στοιχεία εκπομπών. Παρατηρούμε την έλλειψη στοιχείων σχετικών με την εκπομπή βενζολίου από εφαρμογές διαλύτη (Ομάδα Ι70).

Σε ότι αφορά τις εκπομπές ενώσεων βιογενούς προέλευσης που σχηματίζουν σωματίδια για το παγκόσμιας κλίμακας μοντέλο που θα χρησιμοποιήσουμε στην παρούσα εργασία, λαμβάνονται υπόψη εκπομπές τερπενίων και άλλων χημικά δραστικών οργανικών πτητικών ενώσεων (ORVOC[14]).

Η βάση δεδομένων εκπομπών του GEIA[15] (www.geiacenter.org), παρέχει δεδομένα εκπομπών τερπενίων και ORVOC, σε μηνιαία βάση και με ευκρίνεια 1^{O}x1^{O} (γεωγραφικό πλάτος x γεωγραφικό μήκος), χωρίς όμως να διαχωρίζει αυτές τις εκπομπές σε συγκεκριμένες ενώσεις.

Η εκτίμηση της παραγωγής SOA από τις ενώσεις αυτές περιορίζεται από τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα απόδοσης σε σωματίδια.

Οι βιογενείς ενώσεις για τις οποίες υπάρχουν κινητικά δεδομένα για την παραγωγή SOA (Kanakidou et al, 2005) είναι οι παρακάτω:

[14] Other Reactive Volatile Organic Compounds. Πρόκειται για ενώσεις που σε τυπικές τροποσφαιρικές συνθήκες παρουσιάζουν χρόνο ζωής μικρότερο από μια μέρα (Guenther et al., 1995)

[15] Global Emissions Inventory Activity. Δημιουργήθηκε το 1990 σαν δραστηριότητα του International Geosphere- Biosphere Program (IGBP), με στόχο την ανάπτυξη και διανομή δεδομένων εκπομπών αέριας και σωματιδιακής φάσης.

Πίνακας 2.7*: – Ομάδες εκπομπών ενώσεων διαθέσιμες από την βάση δεδομένων του EDGAR που γνωρίζουμε ότι παράγουν δευτερογενή οργανικά σωματίδια.(α) τολουόλιο, (β) ξυλόλιο, (γ) βενζόλιο, (δ) τριμεθυλοβενζόλιο και (ε) άλλες αρωματικές ενώσεις*

Ομάδα		**Πρόδρομες ενώσεις παραγωγής σωματιδίων**				
EDGAR	**Πηγή**	**(α)**	**(β)**	**(γ)**	**(δ)**	**(ε)**
A57	Χρήση γης: Καύση βιομάζας (εξαιρουμένης της παραγωγής ενέργειας)	√	√	√		√
B10	Καύση βιομάζας: Βιομηχανία (εξαιρουμένων των φούρνων κωκ, των διυλιστηρίων κλπ)	√	√	√		√
B40	Καύση βιογενών καυσίμων: Κατοικίες	√	√	√		√
F10	Ορυκτά καύσιμα (εξαιρουμένων των φούρνων κωκ, των διυλιστηρίων, κλπ)	√	√	√	√	√
F20	Ορυκτά καύσιμα: παραγωγή ενέργειας συμπεριλαμβανομένης και της συμπαραγωγής)	√	√	√	√	√
F30	Ορυκτά καύσιμα: άλλοι τομείς μεταποίησης (φούρνοι κωκ, διυλιστήρια κλπ)	√	√	√		√
F40	Ορυκτά καύσιμα: Κατοικίες, Εμπορικά και άλλοι τομείς	√	√	√	√	√
F51	Ορυκτά καύσιμα: Οδικές μεταφορές	√	√	√	√	√
F54	Ορυκτά καύσιμα: Γήινες μη οδικές μεταφορές	√	√	√	√	√
F80	Ορυκτά καύσιμα: παραγωγή, μεταφορά και διαχείριση πετρελαίου			√		
I30	Βιομηχανικές διαδικασίες: Χημικά	√	√	√		
I70	Βιομηχανικές διαδικασίες: Διαλύτες	√	√		√	√
L30	Γεωργία, καύση βιομάζας και διαχείριση αποβλήτων: Διαχείριση ζωικών αποβλήτων	√	√	√		
L40	Γεωργία, καύση βιομάζας και διαχείριση αποβλήτων: καύση βιομάζας	√	√	√		

- Για αντιδράσεις με O_3, OH και NO_3
  Δ-Carene, β-Caryophyllene, α-Humulene, Limonene, Linaool, Ocimecene, α-Pinene, β-Pinene, Sabinene, α & γ Terpinene, Terpinene-4-ol, Terpinolene, Isoprene
- Για αντιδράσεις με το το O_3
  Δ-Carene, α-Pinene, β-Pinene, Sabinene
- Για αντιδράσεις με την NO_3
  Δ-Carene, β-Pinene, Sabinene

Στο μοντέλο θεωρείται ότι οι εκπομπές τερπενίων επιμερίζονται εξ' ίσου σε δύο τερπένια (α-πινένιο και β-πινένιο), ενώ από τις εκπομπές ORVOC λαμβάνεται υπόψη μόνο το κλάσμα τους (32 %) που μπορεί να παράγει SOA (Griffin et al.,

1999). Αυτό το κλάσμα (που αφορά ενώσεις όπως τερπενοειδείς αλκοόλες, C7-C10 n-καρβονύλια, αρωματικές ενώσεις, σεσκιτερπένια, τερπενοειδείς κετόνες και ολεφίνες μεγάλου μοριακού βάρους), στο μοντέλο επιμερίζεται στα δύο παραπάνω τερπένια (Tsigaridis & Kanakidou, 2003).

Κεφάλαιο 3

Επίδραση των διαλυτών στην τροποσφαιρική χημεία σε τοπικό επίπεδο – Προσομοιώσεις 0 διαστάσεων

Η δεύτερη φάση της παρούσας εργασίας, μετά την επιλογή των διαλυτών που θα ληφθούν υπόψη και τον καθορισμό των εκπομπών τους, περιλαμβάνει την εισαγωγή ενός μειωμένου μηχανισμού χημικής διάσπασης των επιλεγμένων διαλυτών σε ένα μοντέλο 0 διαστάσεων (box model), ώστε αφενός να είναι δυνατή μια πρώτη αξιολόγηση του μειωμένου μηχανισμού και αφετέρου, να μελετηθεί η ικανότητα των προτεινόμενων διαλυτών αντικατάστασης να τροποποιήσουν την οξειδωτική κατάσταση της ατμόσφαιρας σε τοπικό επίπεδο. Επίσης, τα αποτελέσματα του μοντέλου 0 διαστάσεων θα βοηθήσουν στην αξιολόγηση και καλύτερη κατανόηση των αποτελεσμάτων του μοντέλου παγκόσμιας κλίμακας.

3.1. Το μοντέλο 0 διαστάσεων

Το αριθμητικό μοντέλο 0 διαστάσεων που δημιουργήθηκε και χρησιμοποιήθηκε για την παρούσα μελέτη, βασίζεται στο λογισμικό πακέτο facsimile (AEA Technology, 1994), το οποίο επιλύει συστήματα διαφορικών εξισώσεων με μεγάλη ακρίβεια χρησιμοποιώντας τη μέθοδο μεταβλητού βήματος ολοκλήρωσης (Jacobson 1998 και οι εκεί αναφορές).

3.1.1 Δομή του μοντέλου – Αρχικές συνθήκες

Το λογικό διάγραμμα του προγράμματος, παρουσιάζεται και σχολιάζεται στο Παράρτημα IV.

Σε όλες τις προσομοιώσεις με το μοντέλο 0 διαστάσεων που θα περιγράψουμε παρακάτω σε αυτό το κεφάλαιο, οι αρχικές συγκεντρώσεις των ενώσεων (που δεν έχουν μηδενικές αρχικές συγκεντρώσεις) είναι οι παρακάτω: O_3=50,0 ppb, NO=0,2 ppb, NO_2=0,5 ppb, H_2O_2= 2,0 ppb, CO=200,0 ppb, HNO_3=0,1ppb, CO_2=360 ppm, HCHO=1,0 ppb, H_2O=10000 ppm. Σε ότι αφορά τις εκπομπές των μη οργανικών ενώσεων, αυτές είναι οι παρακάτω: E_{NO}=1,1·E6 cm^{-3} s^{-1}, EM_{CO}=2.4·E6 cm^{-3} s^{-1}. Η θερμοκρασία και η πίεση θεωρούνται σταθερές σε όλη την διάρκεια των προσομοιώσεων και ίσες με 288,15 K και 1013,25 hPa αντίστοιχα. Τέλος, να σημειώσουμε ότι στην προσπάθεια να εστιάσουμε στις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην αέρια φάση, στις προσομοιώσεις δεν λαμβάνεται υπόψη η εναπόθεση και οι διεργασίες στη σωματιδιακή φάση.

3.1.2 Ενώσεις και εκπομπές

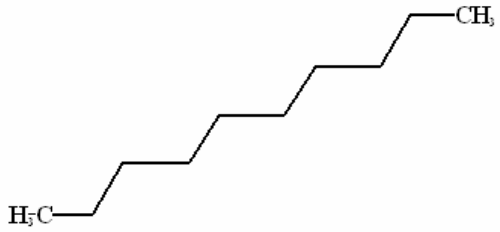
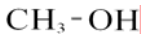
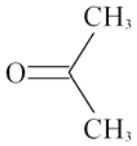
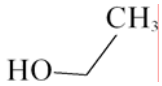
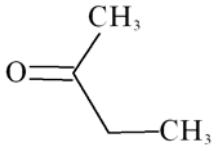
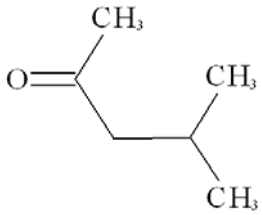
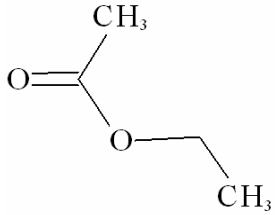
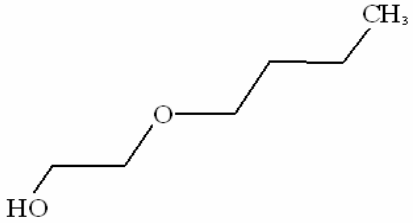
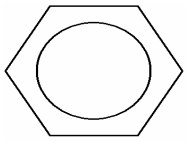
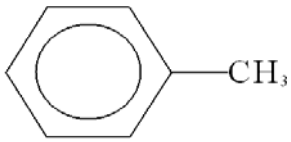
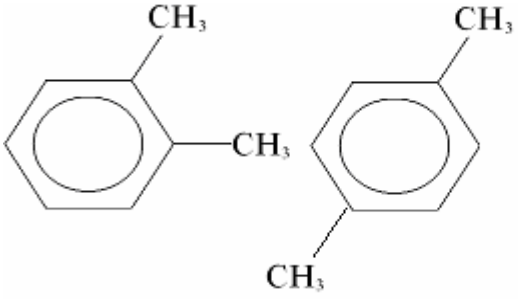
Στο μοντέλο 0 διαστάσεων λήφθηκαν υπόψη ένας μικρός αριθμός (11) από διαλύτες που θεωρούνται ως αντιπροσωπευτικοί των διαλυτών που είναι σήμερα σε χρήση και οι οποίοι επιλέχθηκαν με τον τρόπο που προαναφέραμε στην Παράγραφο 2.2. Αυτοί οι διαλύτες είναι οι: δεκάνιο, ακετόνη, μεθυλοαιθυλοκετόνη, μεθυλο-ισοβουτυλοκετόνη, τολουόλιο, ξυλόλιο, βενζόλιο, μεθανόλη, αιθανόλη, αιθυλεστέρας του οξικού οξέος και 2-βουτοξυαιθανόλη. Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται οι χημικές δομές αυτών των ενώσεων.

Οι διαλύτες αντικατάστασης που λαμβάνονται υπόψη στο μοντέλο 0 διαστάσεων, όπως επίσης και οι χημικές τους δομές παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2.

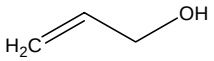
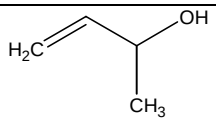
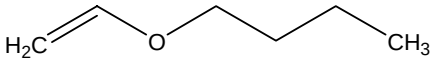
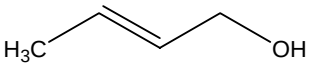
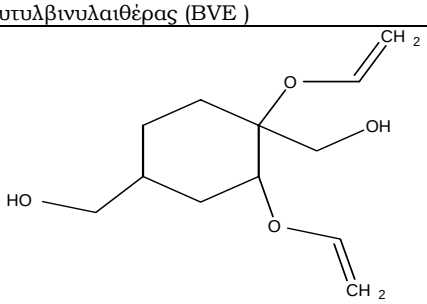
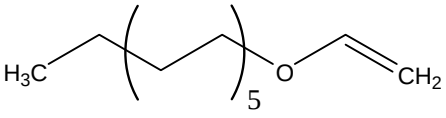
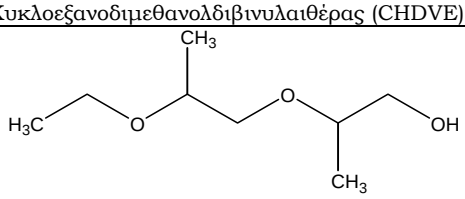
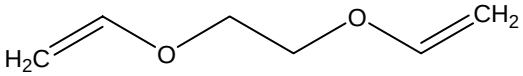
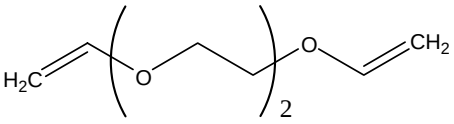
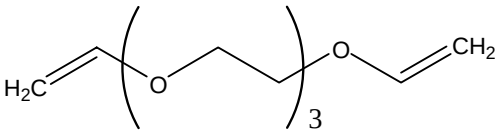
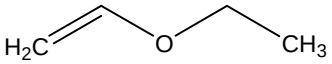
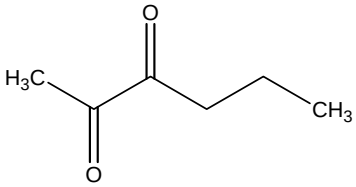
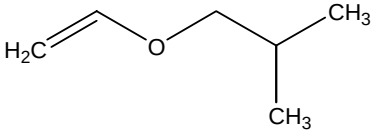
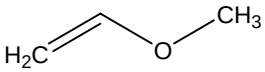
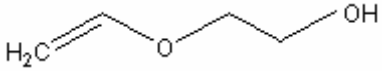
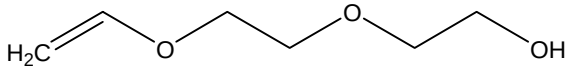
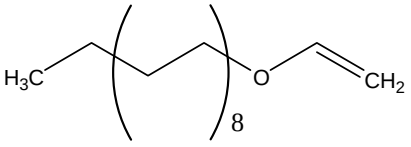
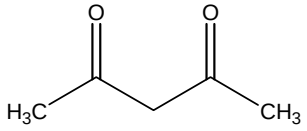
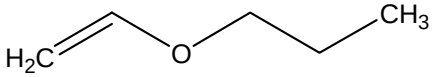
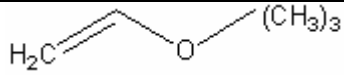
Στον Πίνακα 3.3 παρουσιάζονται όλοι οι διαλύτες (χρησιμοποιούμενοι και διαλύτες αντικατάστασης) και κάποιες από τις φυσικές τους ιδιότητες που χρησιμοποιούνται για την επιλογή μιας ένωσης για μια συγκεκριμένη χρήση ως διαλύτη. Για όσες από αυτές τις ιδιότητες δεν βρέθηκαν πειραματικές τιμές, αυτές υπολογίστηκαν (με βάση την χημική τους δομή) με χρήση του προγράμματος EPI Suite v3.12[1]. Ο πίνακας αυτός θα χρησιμοποιηθεί στο επόμενο κεφάλαιο για την επιλογή των αντικαταστάσεων διαλυτών.

[1] http://www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/updates_episuite_v3.12.revised.htm

***Πίνακας 3.1**: – Χημικές δομές των χρησιμοποιούμενων διαλυτών (σε παρένθεση οι συντομεύσεις που θα χρησιμοποιηθούν στο εξής στην παρούσα εργασία).*

 Δεκάνιο (DECANE)	 Μεθανόλη (METHANOL)
 Ακετόνη (ACETONE)	 Αιθανόλη (ETHANOL)
 Μεθυλοαιθυλοκετόνη (MEK)	 Μεθυλοισοβουτυλοκετόνη (MIBK)
 Αιθυλεστέρας του οξικού οξέος (ETHACET)	 2-Βούτοξυαιθανόλη (2BUTETH)
 Βενζόλιο (BENZENE)	 Τολουόλιο (TOLUENE)
 όρθο-, πάρα- και μέτα-ξυλόλιο (XYLENE)	

Πίνακας 3.2: *- Χημικές δομές των προτεινόμενων διαλυτών αντικατάστασης (σε παρένθεση οι συντομεύσεις που θα χρησιμοποιηθούν στο εξής στην παρούσα εργασία).*

 Αλλυλική αλκοόλη (AA)	 1-βουτεν-3-όλη (BA)
 Βουτυλβινυλαιθέρας (BVE)	 Κροτιλική αλκοόλη (CA)
 Κυκλοεξανοδιμεθανολδιβινυλαιθέρας (CHDVE)	 Δωδεκανικός βινυλαιθέρας (DDVE)
 Διπροπυλενογλυκολομονοαιθυλαιθέρας (DPM)	 Αιθυλενογλυκολοδιβινυλαιθέρας (DVE1)
 Διαιθυλενογλυκολοδιβινυλαιθέρας (DVE2)	 Τριαιθυλενογλυκολοδιβινυλαιθέρας (DVE3)
 Αιθυλοβινυλοαιθέρας (EVE)	 2,5-εξανοδιόνη (HDIONE)
 Ισοβουτυλοβινυλαιθέρας (IBVE)	 Μεθυλοβινυλοαιθέρας (MVE)
 Αιθυλενογλυκολοβινυλοαιθέρας (MVE1)	 Διαιθυλενογλυκολομονοβινυλοαιθέρας (MVE2)
 Δεκαοκτανικός βινυλαιθέρας (ODVE)	 2,4-Πενταδιόνη (PDIONE)
 Προπυλικός βινυλαιθέρας (PVE)	 Τριβουτυλοβινυλοαιθέρας (TBVE)

Πίνακας 3.3: *- Φυσικές ιδιότητες των χρησιμοποιούμενων διαλυτών και των διαλυτών αντικατάστασης.*

Διαλύτης	**Αριθμός CAS[2]**	**Μοριακό βάρος**	**Πυκνότητα (g/ml)**	**Σημείο Βρασμού (°C)**	**Διαλυτότητα στο νερό (mg/l)**
Χρησιμοποιούμενοι διαλύτες					
DECANE	124-18-5	142,3	0,73	174,1	5,20E-02
METHANOL	67-56-1	32,0	0,791	64,6	1,00E+06
ETHANOL	64-17-5	46,1	0,789	78,2	1,00E+06
ACETONE	67-64-1	58,1	0,786	55,5	1,00E+06
MEK	78-93-3	72,1	0,8051	79,5	2,23E+05
MIBK	108-10-1	100,2	0,801	116,5	1,90E+04
BENZENE	71-43-2	78,1	0,879	80,0	1,79E+03
TOLUENE	108-88-3	92,1	0,867	110,6	5,26E+02
XYLENE	1330-20-7	106,0	0,87	138,5	1,78E+02
ETHACET	141-78-6	88,1	0,894	77,1	8,00E+04
2BUTETH	111-76-2	118,2	0,901	168,4	1,00E+06
Διαλύτες αντικατάστασης					
BVE	111-34-2	100,2	-	93,0	3,00E+03
CHDVE	17351-75-6	228,3	-	343,1 (*)	9,35E+05 (*)
DDVE	765-14-0	212,4	-	260,0 (*)	6,01E-01 (*)
DPM	15764-24-6	162,2	-	217,7 (*)	9,50E+05 (*)
DVE2	764-99-8	158,2	0,975	196,0	2,74E+05 (*)
DVE3	765-12-8	202,3	-	242-245	5,55E+05 (*)
EVE	109-92-2	72,1	-	35,5	1,00E+04
HDIONE	110-13-4	114,2	0,973	191,0	5,05E+05 (*)
IBVE	109-53-5	100,2	-	83,0	3,00E+03
MVE	107-25-5	58,1	0,76	6 °C	1,50E+04
MVE2	929-37-3	132,2	-	208,0	1,00E+06 (*)
ODVE	930-02-9	296,5	-	345,6 (*)	5,03E-04 (*)
PDIONE	123-54-6	100,1	0,98	140,0	1,66E+05
PVE	764-47-6	86,1	-	65,0	1,66E+04 (*)
TBVE	926-02-3	100,2	-	78,0	1,38E+04 (*)

(*) Υπολογισμένα με το πρόγραμμα EPI Suite v3.12

Οι παραπάνω διαλύτες αντικατάστασης προτάθηκαν για μελέτη από το ερευνητικό Ευρωπαϊκό έργο MOST (Multiphase Chemistry of Oxygenated Species in the Troposphere), στόχος του οποίου ήταν «η ποσοστοποίηση και η πρόβλεψη μελλοντικών τάσεων στις συγκεντρώσεις χημικά και φωτοχημικά ενεργών ενώσεων όπως το όζον (που αποτελεί αέριο θερμοκηπίου), οι ρίζες OH (που ελέγχουν τον ατμοσφαιρικό χρόνο ζωής αερίων θερμοκηπίου όπως το μεθάνιο) και το κλάσμα των μικρών σωματιδίων και των πρόδρομων ενώσεών τους (σχηματισμός δευτερογενών σωματιδίων), που σχετίζονται με αλλαγές στις ανθρωπογενείς

[2] Η CAS (Chemical Abstracts Service) είναι μιά Διεύθυνση της Αμερικάνικης Ένωσης Χημικών (American Chemical Society). Διαθέτει μια βάση δεδομένων πληροφοριών για χημικές ουσίες η οποία περιέχει περισσότερες από 32 εκατομμύρια ανόργανες και οργανικές ενώσεις. Ο αριθμός CAS (CAS number), είναι ένας αριθμός που αντιστοιχεί σε μόνο μία ένωση, δεν έχει χημικό νόημα και αποτελεί ένα δεσμό (link) με διαθέσιμες πληροφορίες για μια συγκεκριμένη χημική ουσία (www.cas.org).

εκπομπές σαν αποτέλεσμα αλλαγής από τους παραδοσιακούς διαλύτες σε οξυγονωμένους».

Ένα ερώτημα που εύλογα τίθεται μετά από τα παραπάνω είναι γιατί υπάρχει η προσδοκία μείωσης των επιπέδων του όζοντος με την αντικατάσταση παραδοσιακών διαλυτών με οξυγονωμένους. Όπως θα δούμε παρακάτω αναλυτικότερα (Παράγραφος 3.2.3) για την ταξινόμηση των VOCs ανάλογα με την ικανότητά τους να παράγουν όζον χρησιμοποιείται το Δυναμικό Φωτοχημικής Παραγωγής Όζοντος (POCP[3]). Μεγάλες τιμές POCP είναι ενδεικτικές μεγάλης ικανότητας παραγωγής όζοντος. Οι Derwent et al. (1998) υπολόγισαν τις παρακάτω τιμές POCP για τις διάφορες χημικές ομάδες: Αλκάνια 30-54, Αλκένια 62-115, Αρωματικά 50-138, Αλδεϋδες 51-80, κετόνες και αλκοόλες 26-60 και Εστέρες, αλκοολοαιθέρες και γλυκολοαιθέρες 15-48. Από τις τιμές αυτές είναι λοιπόν φανερό ότι οι οξυγονωμένες ενώσεις παρουσιάζουν γενικά χαμηλότερη ικανότητα παραγωγής όζοντος ακολουθούμενες από τα αλκάνια.

Σαν βάση για τις προσομοιώσεις που παρακάτω περιγράφονται, λήφθηκαν οι εκπομπές που παρουσιάζονται στην εργασία των Kuhn et al. (1998). Ανάλογα με τους στόχους της κάθε προσομοίωσης έγιναν τροποποιήσεις σε αυτές τις εκπομπές, οι οποίες επίσης περιγράφονται στις παρακάτω παραγράφους.

3.1.3 Μειωμένος μηχανισμός χημικής διάσπασης διαλυτών

Ο μηχανισμός χημικής διάσπασης που θα χρησιμοποιηθεί στην μελέτη αυτή έχει σαν σημείο αναφοράς τον μηχανισμό του Eulerian κλιματολογικού μοντέλου τριών διαστάσεων MOGUNTIA (Poisson et al., 2000). Σε αυτό τον μηχανισμό περιγράφεται η οξείδωση των μικρού μοριακού βάρους αλκανίων (CH_4, C_2H_6 C_3H_8 και C_4H_{10}), αλκενίων (C_2H_4 και C_3H_6) και βιογενών υδρογονανθράκων (το ισοπρένιο C_5H_8 χρησιμοποιείται για όλη την ομάδα). Να σημειωθεί ότι ο μηχανισμός αυτός έχει επικαιροποιηθεί (IUPAC 2003 web site, Atkinson et al. 2003) και έχει χρησιμοποιηθεί για την κατανόηση και επεξεργασία παρατηρήσεων σε διάφορες μελέτες πεδίου (Tsigaridis and Kanakidou, 2002; Vrekoussis et al., 2004; 2005).

Σε αυτό τον μηχανισμό προστέθηκε ένας μειωμένος μηχανισμός με τις αντιδράσεις οξείδωσης των παραδοσιακών και των νέων προτεινόμενων διαλυτών. Αυτός ο μειωμένος χημικός μηχανισμός δημιουργήθηκε (Galanis, 2005) χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα CHEMATA (Kirchner 2005; Junier et al, 2005).

[3] Photochemical Ozone Creation Potential (POCP): ορίζεται σαν η επιπλέον ποσότητα όζοντος που παράγεται εξ αιτίας μιας πρόσθετης αυθαίρετης και συγκεκριμένης ποσότητας μιας οργανικής ένωσης, συσχετιζόμενη με μια αντίστοιχη αύξηση του όζοντος από το αιθένιο.

Το CHEMATA είναι ένα πρόγραμμα που έχει την δυνατότητα να δημιουργεί αναλυτικούς ή συσσωρευμένους (lumped) χημικούς μηχανισμούς. Τα δεδομένα του προγράμματος είναι οι χημικές ενώσεις και η δομή τους, οι εκπομπές τους ή η ατμοσφαιρική παραγωγή τους, τα κινητικά δεδομένα και οι ορισμοί των ομάδων συσσώρευσης (lumping groups). Περισσότερες πληροφορίες για το πρόγραμμα CHEMATA δίδονται στο Παράρτημα ΙΙ.

Για να δημιουργηθεί ο χημικός μηχανισμός που θα χρησιμοποιηθεί στην παρούσα εργασία, στο CHEMATA εισήχθησαν ο χημικός μηχανισμός του MOGUNTIA όπως επίσης και η δομή των προτεινόμενων διαλυτών αντικατάστασης που αναφέρθηκαν στην Παράγραφο 3.1.2.

Είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι για να περιοριστεί ο αριθμός των χημικών ειδών στο υπό ανάπτυξη χημικό σχήμα, το CHEMATA προγραμματίστηκε έτσι ώστε τα προϊόντα διάσπασης των διαλυτών να αντιπροσωπεύονται από χημικές ενώσεις που περιέχονται στον μηχανισμό του MOGUNTIA. Με άλλα λόγια στον τελικό χημικό μηχανισμό οι ενώσεις που περιέχουν από ένα έως τέσσερα άτομα άνθρακα, όπως επίσης και το ισοπρένιο, περιγράφονται αναλυτικά όπως στο MOGUNTIA, ενώ όλες οι άλλες ενώσεις έχουν ένα χημικό μηχανισμό διάσπασης που δημιουργήθηκε από το CHEMATA και τα προϊόντα του οποίου, είναι χημικά είδη που υπάρχουν ήδη στο μηχανισμό του MOGUNTIA.

Ο μηχανισμός αυτός περιλαμβάνει αντιδράσεις των διαλυτών με ρίζες υδροξυλίου, με νιτρικές ρίζες, με το όζον, όπως επίσης και αντιδράσεις φωτοχημικής διάσπασης. Ακόμα, περιλαμβάνεται και ένας μικρός αριθμός συμπληρωματικών αντιδράσεων που περιγράφουν την χημεία των ειδών XO_2 και XO_2N, τα οποία είναι δύο τελεστές (operators), που χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν την παραγωγή περόξυ ριζών από τις αρχικές αντιδράσεις των διαλυτών με τα οξειδωτικά της ατμόσφαιρας. Το πρώτο από αυτά περιγράφει τις περόξυ ρίζες που μετατρέπουν το NO σε NO_2, παράγοντας στην συνέχεια όζον με την φωτοδιάσπαση τους. Το δεύτερο περιγράφει τις περόξυ ρίζες, που θα παράγουν στη συνέχεια οργανικές νιτρικές ενώσεις.

Είναι σημαντικό να τονίσουμε ότι με τις παραπάνω επιλογές, οι μοναδικές επιπλέον χημικές ενώσεις που προστέθηκαν στις ήδη υπάρχουσες του χημικού μηχανισμού MOGUNTIA είναι οι διαλύτες (χρησιμοποιούμενοι και προτεινόμενοι), καθώς και οι δύο τελεστές XO_2 και XO_2N, διατηρώντας με αυτό τον τρόπο τον συνολικό αριθμό των χημικών ειδών αποδεκτά χαμηλό για χρήση από μοντέλο παγκόσμιας κλίμακας. Αυτός ο μειωμένος μηχανισμός χημικής διάσπασης που περιλαμβάνει συνολικά 78 αντιδράσεις παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.4, ενώ στον Πίνακα 3.5 παρουσιάζονται οι κινητικές σταθερές και οι χρόνοι ζωής των

***Πίνακας 3.4**: – Μειωμένος χημικός μηχανισμός για τους χρησιμοποιούμενους διαλύτες και τους προτεινόμενους διαλύτες αντικατάστασης, προερχόμενος από την χρήση του προγράμματος CHEMATA (Galanis, 2005). K=A exp (-B/T) όπου T είναι η θερμοκρασία σε βαθμούς Kelvin.*

Αντιδρώντα	**Προϊόντα**	**Κινητικές σταθερές A, (B)**
	Αντιδράσεις των διαλυτών με ρίζες OH	
DECANE + OH	1,583 XO_2 + 0,999 HO_2 + 1,000 H_2O + 1,515 C_4H_{10} + 0,031 CH_3CHO +0,969 MEK + 0,412 XO_2N	3,40e-11, (-333,2)
BENZENE + OH	0,802 XO_2 + 1,000 HO_2 + 0,250 C_4H_{10} + 2,000 $CH_2C(CH_3)CHO$ + 0,198 XO_2N	2,47e-12, (-207,0)
TOLUENE + OH	0,826 XO_2 + 1,000 HO_2 + 0,602 C_4H_{10} + 1,323 $CH_2C(CH_3)CHO$ + 0,136 CH_3CHO + 0,174 XO_2N	1,81e-12, (335,0)
2BUTETH + OH	0,776 XO_2 + 0,995 HO_2 + 1,000 H_2O + 1,077 HCHO + 0,901 CH_3CHO + 0,007 CH_2OHCHO + 0,678 C_4H_{10} + 0,004 $C_2H_5O_2$ + 0,093 MEK + 0,005 C_2H_5OH + 0,139 XO_2N	6,82e-11, (-322,7)
ETHACET + OH	0,932 XO_2 + 0,038 HO_2 + 1,000 H_2O + 0,962 CH_3O_2 + 0,983 CH_3CHO + 0,013 C_4H_{10} + 0,013 CH_3COCHO + 0,005 C_2H_5OH + 0,084 XO_2N	4,17e-13, (415,7)
MIBK + OH	0,959 XO_2 + 0,049 HO_2 + 1,000 H_2O + 0,006 CH_3O_2 + 0,097 CH_3COO_2 + 0,459 ACETON + 0,459 $C_3H_5O_3$ + 0,287 C_4H_{10} + 0,006 PDIONE + 0,390 $CH_3CHO_2COCH_3$ + 0,135 CH_3CHO + 0,011 CH_3COCHO + 0,052 XO_2N	7,73e-12, (41,5)
DPM + OH	0,875 XO_2 + 0,893 HO_2 + 1,000 H_2O + 0,060 HCHO + 0,849 C_4H_{10} + 0,001 ETHACET + 0,002 C_2H5O_2 + 0,105 $C_4H_9O_2$ + 0,812 CH_3CHO + 0,589 MEK + 0,067 C_2H_5OH + 0,149 XO_2N	7,64e-11, (-90,9)
MVE2 + OH	0,875 XO_2 + 0,850 HO_2 + 0,508 H_2O + 0,877 HCHO +0,009 CH_2OHCHO+0,504 C_4H_{10} + 0,046 CH_3COO_2 + 0,104 $C_3H_5O_3$+ 0,210 $CH_2C(CH_3)CHO$ + 0,593 CH_3CHO + 0,045 C_3H_6 + 0,003 C_2H_5OH + 0,119 XO_2N	4,51e-11, (109,9)
CHDVE + OH	0,743 XO_2 + 0,729 HO_2 + 0,001 CO + 0,308 H_2O + 0,680 HCHO + 0,009 CH_2OHCHO + 1,519 C_4H_{10} + 0,006 $C_2H_5O_2$ + 0,021 $C_4H_9O_2$ + 0,206 $C_3H_5O_3$ + 0,898 $CH_2C(CH_3)CHO$ + 0,075 C_3H_6 + 0,260 XO_2N	3,57e-11, (285,0)
DVE2 + OH	0,888 XO_2 + 0,725 HO_2 + 0,375 H_2O + 0,713 HCHO + 0,107 C_2H_6 + 0,008 CH_2OHCHO+ 0,495 C_4H_{10} +0,144 CH_3COO_2 + 0,131 $C_3H_5O_3$ +0,753 $CH_2C(CH_3)CHO$ + 0,102 C_3H_6 + 0,223 XO_2N	4,97e-11, (216,8)

***Πίνακας 3.4**: – Συνέχεια*

Αντιδρώντα	**Προϊόντα**	**Κινητικές σταθερές A, (B)**
DVE3 + OH	0,961 XO_2 + 0,768 HO_2 + 0,474 H_2O + 0,600 HCHO + 0,126 C_2H_6 + 0,007 CH_2OHCHO + 0,947 C_4H_{10} + 0,121 CH_3COO_2 + 0,111 $C_3H_5O_3$+ 0,805 $CH_2C(CH_3)CHO$+ 0,158 C_3H_6+ 0,290 XO_2N	7,69e-11, (138,0)
PDIONE + OH	0,890 XO_2 + 0,279 HO_2 + 1,000 H_2O + 0,001 HCHO + 0,721 CH_3COO_2 + 0,999 CH_3COCHO + 0,070 C_4H_{10} + 0,110 XO_2N	3,51e-12, (-467,8)
HDIONE + OH	0,842 XO_2 + 0,036 HO_2 + 1,000 H_2O + 0,964 CH_3COO_2 + 0,500 C_4H_{10} + 0,964 CH_3CHO + 0,036 CH_3COCHO + 0,194 XO_2N	1,75e-11, (-336,3)
ODVE + OH	1,066 XO_2 + 0,884 HO_2 + 0,500 H_2O + 0,500 HCHO + 0,006 CH_2OHCHO + 4,222 C_4H_{10} + 0,011 CH_3COO_2 + 0,105 $C_3H_5O_3$ + 0,003 $CH_2C(CH_3)CHO$ + 0,603 CH_3CHO + 0,381 C_3H_6 + 0,003 C_2H_5OH + 0,327 XO_2N	4,36e-11, (115,5)
DDVE + OH	1,001 XO_2 + 0,866 HO_2 + 0,424 H_2O + 0,576 HCHO + 0,007 CH_2OHCHO + 2,717 C_4H_{10} + 0,013 CH_3COO_2 + 0,121 $C_3H_5O_3$ + 0,003 $CH_2C(CH_3)CHO$ +0,694 CH_3CHO + 0,287 C_3H_6 + 0,003 C_2H_5OH + 0,300 XO_2N	3,09e-11, (176,5)
XYLENE + OH	0,825 XO_2 + 1,000 HO_2 + 0,860 C_4H_{10} + 1,009 $CH_2C(CH_3)CHO$ + 0,147 CH_3CHO + 0,203 XO_2N	1,80e-11, (-13,7)
AA + OH	0,869 XO_2 + 1,000 HO_2 + 0,115 H_2O + 0,885 HCHO + 0,885 CH_3CHO + 0,015 XO_2N	9,05e-12,(414,2)
BA + OH	0,779 XO_2 + 1,000 HO_2 + 0,213 H_2O + 0,535 HCHO + 1,043 CH_3CHO + 0,185 C_4H_{10} + 0,209 C_3H_6 + 0,012 XO_2N	1,01e-11,(417,7)
CA + OH	0,903 XO_2 + 1,000 HO_2 + 0,064 H_2O + 0,234 HCHO + 1,718 CH_3CHO + 0,059 C_4H_{10} + 0,038 XO_2N	1,50e-11,(452,1)
MVE + OH	0,981 XO_2 + 1,000 HO_2 + 0,020 CO + 0,034 H_2O + 0,966 HCHO + 0,985 CH_3CHO + 0,019 XO_2N	7,09e-12,(460,8)
EVE + OH	0,958 XO_2 + 0,801 HO_2 + 0,001 CO + 0,200 H_2O + 0,792 HCHO + 0,010 CH_3CHO + 0,199 C_4H_{10} +0,004 CH_3COO_2 + 0,194 $CH_3COCH_2O_2$ + 0,801 CH_3CHO + 0,044 XO_2N	1,24e-11,(350,6)
PVE + OH	0,934 XO_2 + 0,751 HO_2 + 0,001 CO + 0,255 H_2O + 0,756 HCHO + 0,009 C_2H_5CHO + 0,384 C_4H_{10} + 0,027 CH_3COO_2 + 0,223 $CH_3COCH_2O_2$ + 0,742 CH_3CHO + 0,001 C_3H_6 + 0,004 C_2H_5OH + 0,072 XO_2N	1,53e-11,(309,0)

***Πίνακας 3.4**: – Συνέχεια*

Αντιδρώντα	**Προϊόντα**	**Κινητικές σταθερές A, (B)**
BVE + OH	0,903 XO_2 + 0,751 HO_2 + 0,001 CO + 0,278 H_2O + 0,738 HCHO + 0,692 C_4H_{10} + 0,003 $C_2H_5O_2$ + 0,032 CH_3COO_2 + 0,215 $CH_3COCH_2O_2$ + 0,943 CH_3CHO + 0,024 C_3H_6 + 0,004C_2H_5OH+0,112 XO_2N	1,68e-11,(290,8)
IBVE + OH	0,953 XO_2 + 0,731 HO_2 + 0,001 CO + 0,278 H_2O + 0,762 HCHO + 0,689 C_4H_{10} + 0,053 CH_3COO_2 + 0,216 $CH_3COCH_2O_2$ + 0,945 CH_3CHO + 0,002 C_2H_5OH + 0,069 XO_2N	1,57e-11,(310,3)
TBVE + OH	0,932 XO_2 + 0,773 HO_2 + 0,001 CO + 0,240 H_2O + 0,748 HCHO + 0,929 C_4H_{10} + 0,001 $C_4H_9O_2$ + 0,226 $CH_3COCH_2O_2$ + 0,997 CH_3CHO + 0,070 XO_2N	1,46e-11,(316,5)
MVE1 + OH	0,873 XO_2 + 0,992 HO_2 + 0,301 H_2O + 0,709 HCHO + 0,174 C_4H_{10} + 0,004 CH_3COO_2 + 0,004 $CH_3COCH_2O_2$ + 0,703 CH_3CHO + 0,038 XO_2N	1,83e-11,(273,7)
EVE1 + OH	0,899 XO_2 + 0,760 HO_2 + 0,001 CO + 0,231 H_2O + 0,010 HCHO + 0,102 C_2H_6 + 0,006 C_4H_{10} + 0,078 CH_3COO_2 + 0,162 $CH_3COCH_2O_2$ + 0,010 CH_3CHO + 0,004 C_3H_6 + 0,107 XO_2N	2,77e-11,(328,6)
	Αντιδράσεις των διαλυτών με ρίζες NO_3	
DECANE+ NO_3	1,580 XO_2 + 0,999 HO_2 + 1,000 HNO_3 + 1,505 C_4H_{10} + 0,010 CH_3CHO + 0,990 MEK + 0,416 XO_2N	2,47e-16, (0,0)
2BUTETH + NO_3	0,995 XO_2 + 0,982 HO_2 + 1,000 HNO_3 + 0,511 HCHO + 0,550 CH_3CHO + 0,003 CH_2OHCHO + 0,637 C_4H_{10} + 0,018 $C_2H_5O_2$ + 0,448 MEK + 0,002 C_2H_5OH+0,134 XO_2N	1,17e-16, (0,0)
ETHACET + NO_3	0,973 XO_2 + 0,137 HO_2 + 1,000 HNO_3 + 0,863 CH_3O_2 + 0,946 CH_3CHO+0,044 C_4H_{10} + 0,050 CH_3COCHO + 0,005 C_2H_5OH + 0,079 XO_2N	1,41e-17, (0,0)
MIBK + NO_3	0,928 XO_2 + 0,147 HO_2 + 1,000 HNO_3 + 0,853 CH_3COO_2 + 0,549 C_4H_{10} + 0,951 CH_3CHO + 0,049 CH_3COCHO + 0,120 XO_2N	1,43e-17, (0,0)
DPM + NO_3	1,135 XO_2 + 1,000 HO_2 + 1,000 HNO_3 + 0,122 HCHO + 1,112 CH_3CHO+0,963 C_4H_{10} + 0,382 MEK + 0,139 C_2H_5OH+0,274 XO_2N	3,92e-17, (0,0)
MVE2 + NO_3	1,904 XO_2 + 0,001 NO_2 + 0,997 HO_2 + 0,008 HNO_3 + 0,006 HCHO + 0,767 C_4H_{10} + 0,001 CH_3COO_2 + 0,001 $C_3H_5O_3$ + 0,004 $CH_2C(CH_3)CHO$ + 0,991 $C_2H_5ONO_2$ + 0,456 CH_3CHO + 0,001 C_3H_6 + 0,080 XO_2N	2,80e-13, (-990,6)

***Πίνακας 3.4**: – Συνέχεια*

Αντιδρώντα	**Προϊόντα**	**Κινητικές σταθερές A, (B)**
CHDVE + NO_3	1,209 XO_2 + 0,001 NO_2 + 0,994 HO_2 + 0,006 HNO_3 + 0,003 HCHO + 1,498 C_4H_{10} + 0,004 $C_4H_9O_2$ + 0,001 $C_3H_5O_3$ + 0,936 $CH_2C(CH_3)CHO$ + 0,648 $C_2H_5ONO_2$ + 0,003 C_3H_6 + 0,191 XO_2N	5,65e-13, (-993,5)
DVE2 + NO_3	1,844 XO_2 + 0,001 NO_2 + 0,996 HO_2 + 0,004 HNO_3 + 0,002 HCHO + 0,001 C_2H_6 + 0,666 C_4H_{10} + 0,001 CH_3COO_2 + 0,001 $C_3H_5O_3$ + 0,804 $CH_2C(CH_3)CHO$ + 0,649 $C_2H_5ONO_2$ + 0,001 C_3H_6 + 0,147 XO_2N	5,67e-13, (-995,3)
DVE3 + NO_3	1,815 XO_2 + 0,001 NO_2 + 0,996 HO_2 + 0,006 HNO_3 + 0,002 HCHO + 0,002 C_2H_6 +1,165 C_4H_{10} +0,001 CH_3COO_2 + 0,001 $C_3H_5O_3$ + 0,805 $CH_2C(CH_3)CHO$ + 0,647 $C_2H_5ONO_2$ + 0,002 C_3H_6 + 0,176 XO_2N	5,64e-13, (-992,9)
PDIONE + NO_3	0,877 XO_2 + 0,103 HO_2 + 1,000 HNO_3 + 0,897 CH_3COO_2 + 1,000 CH_3COCHO + 0,026 C_4H_{10} + 0,123 XO_2N	1,36e-17, (0,0)
HDIONE + NO_3	0,862 XO_2 + 0,054 HO_2 + 1,000 HNO_3 + 0,946 CH_3COO_2 + 0,500 C_4H_{10} + 0,946 CH_3CHO + 0,054 CH_3COCHO + 0,192 XO_2N	2,58e-17, (0,0)
ODVE + NO_3	1,783 XO_2 + 0,001 NO_2 + 0,996 HO_2 + 0,052 HNO_3 + 0,002 HCHO + 4,270 C_4H_{10} + 0,002 CH_3COO_2 + 0,001 $C_3H_5O_3$ + 0,947 $C_2H_5ONO_2$ + 0,435 CH_3CHO + 0,049 C_3H_6 + 0,208 XO_2N	2,47e-13, (-939,4)
DDVE + NO_3	1,793 XO_2 + 0,001 NO_2 + 0,996 HO_2 + 0,034 HNO_3 + 0,002 HCHO + 2,770 C_4H_{10} + 0,002 CH_3COO_2 + 0,001 $C_3H_5O_3$+ 0,966 $C_2H_5ONO_2$ + 0,444 CH_3CHO + 0,030 C_3H_6 + 0,198 XO_2N	2,60e-13, (-960,9)
AA + NO_3	0,979 XO_2 + 0,035 NO_2 + 0,965 HO_2 + 0,002 HNO_3 + 0,685 HCHO + 0,078 C_4H_{10} + 0,963 $C_2H_5ONO_2$ + 0,035 CH_3CHO + 0,019 XO_2N	2,85e-13, (-997,6)
BA + NO_3	1,173 XO_2 + 0,016 NO_2 + 0,984 HO_2 + 0,016 HCHO + 0,667 CH_3CHO + 0,170 C_4H_{10} + 0,984 $C_2H_5ONO_2$ + 0,019 XO_2N	2,87e-13, (-999,9)
CA + NO_3	0,957 XO_2 + 0,200 NO_2 + 0,800 HO_2 + 0,500 HCHO + 0,400 CH_3CHO + 0,275 C_4H_{10} + 0,800 $C_2H_5ONO_2$ + 0,043 XO_2N	7,44e-13, (-150,0)
MVE + NO_3	1,173 XO_2 + 0,016 NO_2 + 0,984 HO_2 + 0,666 HCHO + 0,084 C_4H_{10} + 0,984 $C_2H_5ONO_2$ + 0,016 CH_3CHO + 0,019 XO_2N	2,87e-13, (-999,9)

***Πίνακας 3.4**: – Συνέχεια*

Αντιδρώντα	**Προϊόντα**	**Κινητικές σταθερές A, (B)**
EVE + NO_3	1,314 XO_2 + 0,001 NO_2 + 0,998 HO_2 + 0,001 HNO_3 + 0,001 HCHO + 0,648 CH_3CHO + 0,176 C_4H_{10} + 0,001 $CH_3COCH_2O_2$ + 0,998 $C_2H_5ONO_2$ + 0,034 XO_2N	2,86e-13, (-998,4)
PVE + NO_3	1,484 XO_2 + 0,001 NO_2 + 0,995 HO_2 + 0,004 HNO_3 + 0,003 HCHO + 0,455 C_2H_5CHO + 0,406 C_4H_{10} + 0,002 CH_3COO_2 + 0,002 $CH_3COCH_2O_2$ + 0,995 $C_2H_5ONO_2$ + 0,001 CH_3CHO + 0,053 XO_2N	2,84e-13, (-995,1)
BVE + NO_3	1,717 XO_2 + 0,001 NO_2 + 0,994 HO_2 + 0,008 HNO_3 + 0,004 HCHO + 0,770 C_4H_{10} + 0,003 CH_3COO_2 + 0,002 $CH_3COCH_2O_2$ + 0,992 $C_2H_5ONO_2$ + 0,456 CH_3CHO + 0,002 C_3H_6 + 0,081 XO_2N	2,81e-13, (-991,2)
IBVE + NO_3	1,405 XO_2 + 0,001 NO_2 + 0,998 HO_2 + 0,001 HNO_3 + 0,001 HCHO + 0,001 $C_3H_7O_2S$ + 0,730 C_4H_{10} + 0,001 $CH_3COCH_2O_2$ + 0,998 $C_2H_5ONO_2$ + 0,539 CH_3CHO + 0,053 XO_2N	2,86e-13, (-998,4)
TBVE + NO_3	1,293 XO_2 + 0,001 NO_2 + 0,993 HO_2 + 0,001 HNO_3 + 0,005 HCHO + 0,921 C_4H_{10} + 0,005 $C_4H_9O_2$ + 0,001 $CH_3COCH_2O_2$ + 0,998 $C_2H_5ONO_2$ + 0,646 CH_3CHO + 0,053 XO_2N	2,86e-13, (-998,3)
MVE1 + NO_3	1,309 XO_2 + 0,001 NO_2 + 0,999 HO_2 + 0,004 HNO_3 + 1,273 HCHO + 0,180 C_4H_{10} + 0,995 $C_2H_5ONO_2$ + 0,001 CH_3CHO + 0,034 XO_2N	2,84e-13, (-995,3)
EVE1 + NO_3	1,458 XO_2 + 0,001 NO_2 + 0,544 HO_2 + 0,002 HNO_3 + 0,454 HCHO + 0,001 C_2H_6 + 0,394 C_4H_{10} + 0,455 CH_3COO_2 + 0,001 $CH_3COCH_2O_2$ + 0,348 $CHOC(CH_2)CH3$ + 0,650 $C_2H_5ONO_2$ + 0,080 XO_2N	6,00e-15, (-1700,0)
	Αντιδράσεις των διαλυτών με ρίζες O_3	
MVE2 + O_3	0,239 HO_2 + 0,382 CO + 0,372 OH + 0,005 H_2O_2 + 0,124 H_2O + 0,052 H_2+ 0,748 HCHO + 0,477 C_4H_{10} + 0,477 CH_3CHO + 0,103 CH_3COOH	3,00e-15, (-1700,0)
CHDVE + O_3	0,239 HO_2 + 0,382 CO + 0,372 OH + 0,005 H_2O_2 + 0,124 H_2O + 0,052 H_2 + 0,748 HCHO+ 1,132 C_4H_{10} + 0,477 $CH_2C(CH_3)CHO$ + 0,224 C_3H_6	6,00e-15, (-1700,0)
DVE2 + O_3	0,239 HO_2 + 0,382 CO + 0,372 OH + 0,005 H_2O_2 + 0,124 H_2O +0,052 H_2 + 0,748 HCHO + 0,364 C_4H_{10} + 0,090 MVE2 + 0,477 $CH_2C(CH_3)CHO$ + 0,133 C_3H_6	6,00e-15, (-1700,0)

***Πίνακας 3.4**: – Συνέχεια*

Αντιδρώντα	**Προϊόντα**	**Κινητικές σταθερές A, (B)**
DVE3 + O_3	0,239 HO_2 + 0,382 CO + 0,372 OH + 0,005 H_2O_2 + 0,124 H_2O + 0,052 H_2 +0,748 HCHO+ 0,782 C_4H_{10} + 0,477 $CH_2C(CH_3)CHO$ + 0,223 C_3H_6	6,00e-15, (-1700,0)
ODVE + O_3	0,239 HO_2 + 0,382 CO + 0,372 OH + 0,005 H_2O_2 + 0,124 H_2O + 0,052 H_2+ 0,748 HCHO + 2,565 C_4H_{10} + 0,477 CH_3CHO + 0,103 CH_3COOH	3,00e-15, (-1700,0)
DDVE + O_3	0,239 HO_2 + 0,382 CO + 0,372 OH + 0,005 H_2O_2 + 0,124 H_2O + 0,052 H_2 + 0,748 HCHO + 1,670 C_4H_{10} + 0,477 CH_3CHO + 0,103 CH_3COOH	3,00e-15, (-1700,0)
AA + O_3	0,554 HO_2 + 0,382 CO + 0,372 OH + 0,005 H_2O_2 + 0,124 H_2O + 0,052 H_2 + 0,090 CH_3OH + 1,063 HCHO + 0,015 C_3H_8 + 0,477 CH_3CHO + 0,103 CH_3COOH	3,00e-15, (-1700,0)
BA + O_3	0,554 HO_2 + 0,382 CO + 0,372 OH + 0,005 H_2O_2 + 0,124 H_2O + 0,052 H_2 + 0,748 HCHO + 0,777 CH_3CHO + 0,118 CH_3COOH + 0,105 C_3H_8 + 0,145 C_4H_{10}	3,00e-15, (-1700,0)
CA + O_3	0,500 HO_2 + 0,350 CO + 0,540 OH + 0,008 H_2O_2 + 0,075 CH_4 + 0,250 CH_3O_2 + 0,075 CH_3OH + 0,275 HCHO + 1,128 CH_3CHO + 0,172 CH_3COOH + 0,025 C_3H_8	4,30e-15, (-1000,0)
MVE + O_3	0,239 HO_2 + 0,382 CO + 0,372 OH + 0,005 H_2O_2 + 0,124 H_2O + 0,052 H_2 + 0,090 CH_3OH + 0,748 HCHO + 0,030 C_3H_8 + 0,477 CH_3CHO + 0,103 CH_3COOH	3,00e-15, (-1700,0)
EVE + O_3	0,239 HO_2 + 0,382 CO + 0,372 OH + 0,005 H_2O_2 + 0,124 H_2O + 0,052 H_2 + 0,748 HCHO + 0,120 C_3H_8 + 0,145 C_4H_{10} + 0,477 CH_3CHO + 0,103 CH_3COOH	3,00e-15, (-1700,0)
PVE + O_3	0,239 HO_2 + 0,382 CO + 0,372 OH + 0,005 H_2O_2 + 0,124 H_2O + 0,052 H_2 + 0,748 HCHO + 0,120 C_3H_8 + 0,290 C_4H_{10} + 0,477 CH_3CHO + 0,103 CH_3COOH	3,00e-15, (-1700,0)
BVE + O_3	0,239 HO_2 + 0,382 CO + 0,372 OH + 0,005 H_2O_2 + 0,124 H_2O + 0,052 H_2 + 0,748 HCHO + 0,555 C_4H_{10} + 0,477 CH_3CHO + 0,103 CH_3COOH	3,00e-15, (-1700,0)
IBVE + O_3	0,239 HO_2 + 0,382 CO + 0,372 OH + 0,005 H_2O_2 + 0,124 H_2O + 0,052 H_2 + 0,748 HCHO + 0,555 C_4H_{10} + 0,477 CH_3CHO + 0,103 CH_3COOH	3,00e-15, (-1700,0)

***Πίνακας 3.4**: – Συνέχεια*

Αντιδρώντα	**Προϊόντα**	**Κινητικές σταθερές A, (B)**
TBVE + O_3	0,239 HO_2 + 0,382 CO + 0,372 OH + 0,005 H_2O_2 + 0,124 H_2O + 0,052 H_2 + 0,748 HCHO + 0,730 C_4H_{10} + 0,477 CH_3CHO + 0,103 CH_3COOH	3,00e-15, (-1700,0)
MVE1 + O_3	0,239 HO_2 + 0,382 CO + 0,372 OH + 0,005 H_2O_2 + 0,124 H_2O + 0,052 H_2 + 0,748 HCHO + 0,120 C_3H_8 + 0,145 C_4H_{10} + 0,477 CH_3CHO + 0,103 CH_3COOH	3,00e-15, (-1700,0)
EVE1 + O_3	0,239 HO_2 + 0,382 CO + 0,372 OH + 0,005 H_2O_2 + 0,124 H_2O + 0,052 H_2 + 0,747 HCHO + 0,059 C_4H_{10} + 0,090 MVE1 + 0,133 C_3H_6	6,00e-15, (-1700,0)
	Άλλες αντιδράσεις	
MIBK	0,500 CH_3O_2 + 1,000 CH_3COO_2 + 0,625 C_4H_{10} + 0,500 $C_2H_5O_2$	Rjaceto[4]
PDIONE	0,500 CH_3O_2 + 1,000 CH_3COO_2 + 0,500 C3H5O3 + 0,250 C_4H_{10}	Rjaceto
HDIONE	0,500 CH_3O_2 + 1,000 CH_3COO_2 + 0,625 C_4H_{10} + 0,500 $C_2H_5O_2$	Rjaceto
XO_2 + NO	1,000 NO_2	4,00e-12, (0,0)
XO_2N + NO	1,024 C_4H_{10} + 0,989 $C_2H_5ONO_2$	4,00e-12, (0,0)
XO_2 + HO_2	προϊόντα	1,66e-13, (1300,0)
XO_2N + HO_2	1,856 C_4H_{10} + 0,985 C_2H_5OOH	1,66e-13, (1300,0)
2 XO_2	προϊόντα	4,70e-14, (1002,1)
XO_2N + XO_2	προϊόντα	5,96e-14, (998,5)
2 XO_2N	προϊόντα	5,96e-14, (998,5)

[4] Rjaceto: ρυθμός φωτοδιάσπασης, που λόγω έλειψης δεδομένων, λαμβάνεται ίσος με αυτόν της φωτοδιάσπασης της ακετόνης.

***Πίνακας 3.5**: – Κινητικές σταθερές και χρόνοι ζωής των ενώσεων, που λαμβάνονται υπόψη στο μοντέλο 0 διαστάσεων (διαλύτες σε χρήση, προτεινόμενοι διαλύτες και άλλα VOCs.*

Ένωση	Κινητική σταθερά[5]			Χρόνος ζωής
	k_{OH}	k_{NO3}	k_{O3}	(ώρες)[6]
Διαλύτες σε χρήση				
DECANE	1,11E-11	2,47E-16	-	24,9
METHANOL	8,95E-13	-	-	310,5
ETHANOL	3,06E-12	-	-	90,7
ACETONE	2,19E-13	-	-	1271,0
MEK	1,08E-12	-	-	256,9
MIBK	8,89E-12	1,43E-17	-	31,3
BENZENE	1,23E-12	-	-	225,3
TOLUENE	5,57E-12	-	-	49,9
XYLENE	1,72E-11	-	-	16,2
ETHACET	1,68E-12	1,41E-17	-	164,8
2BUTETH	2,31E-11	1,17E-16	-	12,0
Διαλύτες Αντικατάστασης				
DPM	5,63E-11	3,92E-17	-	4,9
ODVE	1,69E-11	-	9,99E-18	10,4
DDVE	5,59E-11	1,03E-14	9,99E-18	4,1
CHDVE	9,29E-11	2,01E-14	2,00E-17	2,4
DVE2	1,03E-10	2,01E-14	2,00E-17	2,2
DVE3	1,22E-10	2,01E-14	2,00E-17	1,9
MVE2	6,52E-11	1,01E-14	9,99E-18	3,6
PDIONE	7,30E-13	1,36E-17	-	378,6
HDIONE	5,66E-12	2,58E-17	-	49,0
AA	3,61E-11	1,00E-14	9,99E-18	5,7
BA	4,10E-11	1,00E-14	9,99E-18	5,2
CA	6,84E-11	4,50E-13	1,50E-16	0,9
BV E	4,46E-11	1,01E-14	9,99E-18	4,9
DV1	8,34E-11	2,01E-14	2,00E-17	2,6
EVE	4,02E-11	1,00E-14	9,99E-18	5,3
IBVE	4,45E-11	1,00E-14	9,99E-18	4,9
MVE	3,33E-11	1,00E-14	9,99E-18	6,1
MVE1	4,58E-11	1,01E-14	9,99E-18	4,8
PVE	4,32E-11	1,01E-14	9,99E-18	5,0
TBVE	4,22E-11	1,00E-14	9,99E-18	5,1
Άλλα VOCs				
C2H6	2,40E-13	-	-	1157,6
C3H8	1,10E-12	-	-	251,5
n-C4H10	2,15E-12	-	-	129,5
C2H4	8,80E-12	1,59E-18	-	31,6
C3H6	3,10E-11	-	1,11E-17	6,6
HCHO	1,00E-11	5,80E-16	-	27,4
CH3CHO	1,39E-11	2,73E-15	-	19,1

[5] Η κινητική σταθερά (σε cm^3/molecules/s) για τις ενώσεις C1-C4 προέρχεται από την εργασία των Poisson et al , 2000 (όπως έχει επικαιροποιηθεί, βλ. Παράγραφος 3.1.3), ενώ για τις υπόλοιπες ενώσεις υπολογίστηκε με το CHEMATA. Ο υπολογισμός έγινε στους 298 K.

[6] Χρόνος ζωής είναι ο χρόνος που χρειάζεται για να μειωθεί η συγκέντρωση μιας ένωσης στο 1/e της αρχικής της ποσότητας. Υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την σχέση:

$$\text{χρόνος ζωής} = \frac{1}{k_{OH} \cdot c_{OH} + k_{NO_3} \cdot c_{NO_3} + k_{O_3} \cdot c_{O_3}}$$

όπου c_{OH}, c_{NO3} και c_{O3} είναι οι συγκεντρώσεις (molecules/cm^3) των OH, NO_3 και O_3 αντίστοιχα, ενώ k_{OH}, k_{NO3} και k_{O3} είναι οι σταθερές αντίδρασης σε σχέση με τα OH, NO_3 και O_3 αντίστοιχα. Ο υπολογισμός έγινε με τις παρουσιαζόμενες τιμές των k_{OH}, k_{NO3} και k_{OH}, συγκέντρωση ριζών OH 10e+6 molecules/cm^3, συγκέντρωση ριζών NO_3 10 pptv, συγκέντρωση όζοντος 40 ppbv, πυκνότητα αέρα $2{,}45 \cdot 10^{19}$ molecules/cm^3.

ενώσεων, υπολογιζόμενες με τις κινητικές παραμέτρους του Πίνακα 3.4.

Εκτός από τις παραπάνω χημικές ενώσεις που συμμετέχουν στην χημεία στην αέρια φάση, υπάρχουν και άλλες, όπως θα δούμε στην Παράγραφο 4.1.5, οι οποίες θα χρησιμοποιηθούν στο παγκόσμιο μοντέλο (αλλά όχι στο μοντέλο 0 διαστάσεων) για την περιγραφή της παραγωγής σωματιδιακής φάσης κατά την αποικοδόμηση των διαλυτών (χρησιμοποιούμενων διαλυτών ή διαλυτών αντικατάστασης).

3.2 Αποτελέσματα μοντέλου 0 διαστάσεων

Σε αυτή την παράγραφο κατ' αρχή θα αξιολογηθεί ο μηχανισμός χημικής διάσπασης των διαλυτών που περιγράψαμε παραπάνω, κατόπιν θα υπολογισθεί η σχετική ικανότητα τους να παράγουν όζον, PAN και νιτρικό οξύ, και τέλος θα μελετηθεί η επίδραση σε τοπικό επίπεδο της αντικατάστασης παραδοσιακών διαλυτών με τους νέους προτεινόμενους διαλύτες.

3.2.1 Αξιολόγηση μειωμένου χημικού μηχανισμού

Η αξιολόγηση ενός μειωμένου χημικού μηχανισμού μπορεί να γίνει με δύο τρόπους.

Ο πρώτος τρόπος είναι η σύγκριση με τα αποτελέσματα ενός πιο λεπτομερούς μηχανισμού και μας δείχνει αν η ίδια η διαδικασία μείωσης εισάγει λάθη στον μηχανισμό. Δεν μας δείχνει αντίθετα, αν ο μειωμένος μηχανισμός περιγράφει καλά την χημεία (γιατί ο πιο λεπτομερής μηχανισμός μπορεί να είναι ο ίδιος ακατάλληλος για την περιγραφή της). Σε περίπτωση μεγάλων διαφορών δεν είναι δυνατό να καθορίσουμε ποιος μηχανισμός είναι καλύτερος (γιατί τα λάθη που δημιουργούνται από την διαδικασία μείωσης μπορεί να αντισταθμίζουν τα λάθη στα κινητικά δεδομένα ή στις υποθέσεις που γίνονται για την δημιουργία του λεπτομερούς μηχανισμού, καθόσον δεν υπάρχουν πειραματικά δεδομένα για όλες τις αντιδράσεις που εμπλέκονται σε ένα τέτοιο μηχανισμό). Όμως αν οι διαφορές είναι μικρές ανάμεσα στους δύο μηχανισμούς, το συμπέρασμα είναι ότι η διαδικασία μείωσης δεν εισάγει επιπλέον λάθη στο μειωμένο μηχανισμό.

Ο δεύτερος τρόπος αξιολόγησης είναι η σύγκριση με πειραματικά αποτελέσματα από θαλάμους προσομοίωσης. Αυτός ο τρόπος δείχνει αν ο μειωμένος μηχανισμός μπορεί να αναπαραστήσει τις μελετούμενες αντιδράσεις για τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες, οι οποίες όμως, μπορεί να διαφέρουν από τις ατμοσφαιρικές συνθήκες. Αυτού του είδους η αξιολόγηση παρουσιάζει δύο προβλήματα, τις υψηλές συγκεντρώσεις προδρόμων ενώσεων στους θαλάμους

προσομοίωσης και τους συνήθως μικρούς (της τάξης μερικών ωρών) χρόνους προσομοίωσης. Εξ αιτίας αυτών των μικρών χρόνων, η χημεία των δευτερογενών VOCs δεν επιδρά στα αποτελέσματα. Κατά συνέπεια στην πραγματικότητα η χημεία των δευτερογενών VOCs, στα πειράματα σε θαλάμους προσομοίωσης δεν αξιολογείται (Kirchner, 2005).

Η αξιολόγηση του μηχανισμού σε αυτή την εργασία θα γίνει με σύγκριση των αποτελεσμάτων του με άλλο πιο λεπτομερή χημικό μηχανισμό διαθέσιμο στο διαδίκτυο[7], ο οποίος αναπτύσσεται και βελτιώνεται συνεχώς στα πλαίσια ευρωπαϊκών συνεργασιών και με σύγκριση με πειραματικά αποτελέσματα θαλάμων προσομοίωσης.

Για αυτό το σκοπό, δημιουργήθηκαν μια σειρά από μοντέλα, ένα για την μελέτη της αποικοδόμησης κάθε ενός από τους παρακάτω διαλύτες: Δεκάνιο (DECANE), μεθυλοισοβουτυλοκετόνη (MIBK), βενζόλιο (BENZENE), τολουόλιο (TOLUENE), ξυλόλιο (XYLENE), αιθυλεστέρα του οξικού οξέος (ETHACET) και 2-βουτοξυαιθανόλη (2BUTETH). Η μεθυλοαιθυλοκετόνη (MEK) δεν περιέχεται στον μηχανισμό του Πίνακα 3.4, δεδομένου ότι είναι δευτερεύον προϊόν της διάσπασης του βουτανίου και περιέχεται στον αρχικό μηχανισμό του MOGUNTIA[8]. Οι παραπάνω ενώσεις επιλέχθηκαν γιατί για αυτές υπάρχει διαθέσιμος ένας λεπτομερής μηχανισμός χημικής διάσπασης από τον Master Chemical Mechanism (MCM, Jenkin and Saunders, 2003; Saunders et al., 2003).

Ο MCM είναι ένας μηχανισμός με σχεδόν λεπτομερή αναπαράσταση της χημικής διάσπασης στην αέρια φάση μιας σειράς εκπεμπόμενων χημικών ενώσεων, που περιγράφει την παραγωγή όζοντος και άλλων δευτερογενών ρύπων και κατασκευάστηκε με την χρήση διαθέσιμων πληροφοριών για την κινητική και τα προϊόντα βασικών στοιχειωδών αντιδράσεων διάσπασης των VOCs. Μια βασική υπόθεση στην κατασκευή του είναι, ότι η κινητική και τα προϊόντα μεγάλου αριθμού μη μελετημένων αντιδράσεων, μπορούν να καθοριστούν με βάση γνωστές αντιδράσεις ενός σχετικά μικρού αριθμού παρομοίων χημικών ειδών (μικρότερου μοριακού βάρους) με την χρήση σχέσεων δομής – δραστικότητας. Για περισσότερες πληροφορίες σχετικά τις υποθέσεις και τις παραδοχές που έγιναν για την κατασκευή αυτού του μηχανισμού, παραπέμπουμε στις εργασίες των Jenkin and Saunders (2003) και Saunders et al. (2003).

Ο MCM περιέχει 12691 αντιδράσεις που αφορούν 4351 οργανικά είδη, όπως επίσης και 46 ανόργανες αντιδράσεις. Πιο συγκεκριμένα (σε ότι αφορά τις ενώσεις

[7] http://mcm.leeds.ac.uk/MCM/
[8] Στο Παράρτημα ΙΙΙ παρουσιάζεται ο μηχανισμός του MOGUNTIA όπως έχει βελτιωθεί και ενημερωθεί στην αρχική φάση της παρούσας εργασίας.

που εδώ ενδιαφέρουν), ο μηχανισμός χημικής διάσπασης του δεκανίου αποτελείται από 1063 αντιδράσεις, του τολουολίου 587, της 2-βουτοξυαιθανόλης 558, του MIBK 412, του βενζολίου 302 και του αιθυλεστέρα του οξικού οξέος 187 αντιδράσεις. Αυτές οι αντιδράσεις περιλαμβάνουν πολλές εκατοντάδες χημικές ενώσεις, καθιστώντας για άλλη μια φορά φανερή την ανάγκη μείωσης του μηχανισμού έτσι ώστε να είναι δυνατή η χρήση του σε μοντέλο παγκόσμιας κλίμακας.

Για κάθε διαλύτη δύο εκδόσεις του μοντέλου δημιουργήθηκαν. Η πρώτη περιέχει τον μηχανισμό διάσπασης του συγκεκριμένου διαλύτη όπως περιγράφεται στον MCM, και η δεύτερη, τον μειωμένο μηχανισμό που δημιουργήθηκε από το CHEMATA. Και στις δύο αυτές εκδόσεις του μοντέλου, η βασική χημεία είναι αυτή που περιέχεται στο MOGUNTIA, έτσι ώστε η αξιολόγηση να περιοριστεί στην χημεία διάσπασης του ίδιου του διαλύτη. Επίσης θεωρείται ότι μόνο ένας διαλύτης εκπέμπεται κάθε φορά, σε ποσότητα ίση με τις συνολικές εκπομπές πτητικών οργανικών ουσιών που λαμβάνονται υπόψη από τους Kuhn et al. (1998) πολλαπλασιαζόμενη με ένα κατάλληλο συντελεστή εκπομπής.

Στην εργασία των Kuhn et al. (1998), οι συνολικές εκπομπές VOCs λαμβάνονται ίσες με VOC=3,0E6 cm^{-3} s^{-1}, ενώ για κάθε ένωση i (από τις 67 που λαμβάνονται υπόψη στο μοντέλο), παρέχεται ένας συντελεστής εκπομπής a_i τέτοιος ώστε, οι εκπομπές της ένωσης i να μπορούν να υπολογιστούν από το γινόμενο VOC $\cdot a_i$, δεδομένου ότι $\Sigma a_i=1$. Αυτοί οι συντελεστές, για τις ενώσεις που εδώ ενδιαφέρουν παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.6.

Οι συντελεστές εκπομπής που θα χρησιμοποιηθούν στην παρούσα εργασία όπως φαίνεται από τον Πίνακα 3.6, αν και δεν είναι οι ίδιοι με αυτούς των Kuhn et al. (1998), βασίζονται σε αυτούς. Οι αρχικές συγκεντρώσεις των O_3, NO, NO_2, H_2O_2, H_2O, CO, HNO_3, O_2, H_2, CO_2 και HCHO, όπως επίσης και οι εκπομπές των NO_X and CO, είναι ίδιες με αυτές των Kuhn et al. (1998) (cases PLUME1/2).

Σε αυτό το σημείο είναι ενδιαφέρον να δούμε, αν αυτές οι εκπομπές θα μπορούσαν να συγκριθούν με εκείνες που είδαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Να παρατηρήσουμε αρχικά, ότι οι συντελεστές εκπομπής του Πίνακα 3.6 αναφέρονται σε εκπομπές ενώσεων από όλες τις χρήσεις, σε αντίθεση με τα ποσοστά που είδαμε στον Πίνακα 2.3, τα οποία αναφέρονται σε εκπομπές μόνο από την χρήση των ενώσεων σαν διαλύτες. Έτσι λοιπόν δεν μπορεί να γίνει μια άμεση σύγκριση μεταξύ τους. Επίσης, δεν μπορούμε να συγκρίνουμε τους συντελεστές εκπομπής του Πίνακα 3.6, με τις εκπομπές αυτών των ενώσεων που προκύπτουν από τις κατανομές παγκόσμιας κλίμακας (τα σχετικά στοιχεία θα τα δούμε αργότερα στον Πίνακα 4.2), γιατί οι συντελεστές εκπομπής του Πίνακα 3.6 αναφέρονται σε μια

Πίνακας 3.6*: –Συντελεστές εκπομπής (με βάση τα στοιχεία της εργασίας των Kuhn et al., 1998) των πτητικών οργανικών ενώσεων που λαμβάνουται υπόψη στο μοντέλο 0 διαστάσεων (διαλύτες σε χρήση και άλλα VOCs). Οι εκπομπές της ένωσης i υπολογίζονται πολλαπλασιάζοντας τον συντελεστή εκπομπής αυτής της ένωσης με τις συνολικές εκπομπές VOCs (3,0E6 cm^{-3} s^{-1})[9].*

Ένωση	Συντελεστής Εκπομπής (Kuhn et al., 1998)	Διορθωμένος Συντελεστής Εκπομπής (a)	Συντελεστής Εκπομπής παρούσας εργασίας (a/Σa)
Διαλύτες σε χρήση			
DECANE	0,0554100000	0,1134693500 (1)	0,1459117247
METHANOL	0,2090000000	0,2090000000	0,0268755840
ETHANOL	0,1744690000	0,1744690000	0,2243519744
ACETONE	0,0230620000	0,0230620000	0,0296557281
MEK	0,0316914000	0,0316914000	0,0407523867
MIBK	0,0077895400	0,0077895400	0,0100166716
BENZENE	0,0171487000	0,0171487000	0,0220517381
TOLUENE	0,0624326000	0,0624326000	0,0802828988
XYLENE	0,0452794000	0,0452794000 (2)	0,0582253741
ETHACET	0,0055435200	0,0148988500 (3)	0,0191586265
2BUTETH	-	0,0017882300 (4)	0,0022995084
Άλλα VOCs			
C2H6	0,0340956000	0,0340956000	0,0438439790
C3H8	0,0055435200	0,0055435200	0,0199947915
n-C4H10	0,0800388000	0,1234497000 (5)	0,1587455876
C2H4	0,0646318000	0,0646318000	0,0831108789
C3H6	0,0155491000	0,0155491000	0,0199947915
HCHO	0,0196705000	0,0196705000	0,0252945538
CH3CHO	0,0017882300	0,0017882300	0,0022995084
ΣΥΝΟΛΟ		**0,7776575200 (=Σa)**	**1,0000000000**

(1) Άθροισμα των συντελεστών εκπομπής όλων των αλκανίων C6-C10, που λαμβάνονται υπόψη από τους Kuhn et al. (1998).
(2) Άθροισμα των συντελεστών εκπομπής των όρθο-, πάρα- και μέτα-ξυλενίου, που λαμβάνονται υπόψη από τους Kuhn et al. (1998).
(3) Άθροισμα των συντελεστών εκπομπής όλων των εστέρων του οξικού οξέος, που λαμβάνονται υπόψη από τους Kuhn et al. (1998).
(4) Η 2-βουτοξυαιθανόλη δεν λαμβάνεται υπόψη στην εργασία των Kuhn et al. (1998). Ο συντελεστής εκπομπής που εδώ παρουσιάζεται αποτελεί προϊόν υπόθεσης.
(5) Άθροισμα των συντελεστών εκπομπής των n-βουτανίου και i-βουτανίου που λαμβάνονται υπόψη από τους Kuhn et al. (1998).

συγκεκριμένη ρυπασμένη ατμόσφαιρα, ενώ τα στοιχεία του Πίνακα 4.2 αναφέρονται στις συνολικές ετήσιες παγκόσμιες εκπομπές των ενώσεων.

Τα αποτελέσματα της σύγκρισης μεταξύ των δύο εκδόσεων του μοντέλου (χημεία προερχόμενη από τον MCM και χημεία προερχόμενη από το Chemata), παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.7.

Για όλους τους διαλύτες η επί τοις εκατό διαφορά στην μέση τιμή της συγκέντρωσης όζοντος κατά την διάρκεια των 5 ημερών των προσομοιώσεων μόνο σε δύο περιπτώσεις (δεκάνιο και ξυλόλιο) για το σενάριο με διπλάσιες εκπομπές NO_x υπερβαίνει το 10%, ενώ στις άλλες περιπτώσεις παραμένει πολύ κάτω από αυτό το

[9] Υπενθυμίζουμε ότι στην παρούσα εργασία, η ακρίβεια μεταφέρεται όπως ακριβώς παρουσιάζεται στην βιβλιογραφία αναφοράς.

***Πίνακας 3.7**: – Διαφορά (%) στη μέση συγκέντρωσης όζοντος κατά την διάρκεια των πέντε ημερών της προσομοίωσης μεταξύ των δύο εκδόσεων του μοντέλου (MCM και Chemata), για τρία σενάρια εκπομπών ($\Delta O_3(\%)=(O_3^{MCM}-O_3^{CHEMATA})\cdot 100/ O_3^{MCM}$).*

	ΔΟ3 (%)		
	Σενάριο εκπομπής		
Διαλύτης	**Βασικό**	**VOC X 2**	**NOx X 2**
DECANE	2,04	2,54	-11,02
BENZENE	-1,61	-2,31	-0,56
TOLUENE	-2,83	-3,75	0,79
XYLENE	1,06	2,01	11,32
ETHACET	0,96	-1,08	-0,78
2BUTETH	-0,86	-3,34	-0,95
MIBK	-0,40	-0,03	-0,47

ποσοστό. Αξίζει να σημειωθεί ότι αποκλίσεις μεγαλύτερες του 20% που είναι η μέση ακρίβεια με την οποία μετρούνται οι κινητικές σταθερές σε θαλάμους προσομοίωσης δεν είναι αποδεκτές.

Φαίνεται λοιπόν ότι ο μειωμένος μηχανισμός που εδώ παρουσιάζεται, τουλάχιστον για τους διαλύτες για τους οποίους ένας αντίστοιχος σχεδόν λεπτομερής μηχανισμός περιλαμβάνεται στον MCM, συγκρινόμενος με τον MCM, δίνει με ελάχιστες εξαιρέσεις ικανοποιητικά αποτελέσματα. Να σημειώσουμε μόνο, ότι ο μειωμένος μηχανισμός θα αξιολογηθεί και σε επόμενη φάση (Παράγραφοι 5.1.1 και 5.1.2), συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του μοντέλου παγκόσμιας κλίμακας με μετρήσεις όζοντος και μονοξειδίου του άνθρακα σε σταθμούς μέτρησης αυτών των ρύπων.

3.2.2 Ικανότητα των διαλυτών να παράγουν O_3 , HNO_3 και PAN

Για την ταξινόμηση των VOCs ως προς την ικανότητά τους να παράγουν O_3, διάφορες προσεγγίσεις έχουν προταθεί στην βιβλιογραφία. Οι πιο σημαντικές είναι το Δυναμικό Φωτοχημικής Παραγωγής Όζοντος (Photochemical Ozone Creation Potential, POCP) (Derwent et al, 1996; Derwent et al, 1998; Jenkin et al, 1999; Andersson Skold and Lars, 2000), και η Διαφορική Δραστικότητα (Incremental Reactivity) (Carter, 1994; Carter, 1995; Carter et al, 1995; Kelly and Chang, 1999).

Για τα POCPs και τα PPCPs (Photochemical PAN Creation Potential) θα δούμε περισσότερες πληροφορίες στην Παράγραφο 3.2.3.

Ένας άλλος απλός τρόπος για να ταξινομηθούν διάφορα VOCs σε ότι αφορά την ικανότητα τους να παράγουν όζον, είναι με σύγκριση των σταθερών αντίδρασης με τις ρίζες OH (k_{OH}).

Αυτά τα δεδομένα προσδιορίζονται πειραματικά και αναφέρονται στο πρώτο βήμα των αντιδράσεων διάσπασης του VOC. Επομένως οι σταθερές αυτές είναι πολύ σημαντικές γιατί δίνουν το χρόνο που απαιτείται για την έναρξη των αντιδράσεων διάσπασης του VOC στην ατμόσφαιρα, από μόνες τους όμως δεν καθορίζουν την ποσότητα όζοντος που θα παραχθεί από ένα συγκεκριμένο VOC.

Επίσης, χρησιμοποιώντας τις σταθερές αντίδρασης είναι δυνατό για μια δεδομένη συγκέντρωση ριζών OH (ή/και NO_3 ή/και O_3) και για μια δεδομένη θερμοκρασία, να υπολογιστούν οι χρόνοι ζωής των ενώσεων. Μικρός χρόνος ζωής (Πίνακας 3.5), δείχνει ότι η ένωση θα διασπαστεί (και ενδεχόμενα θα παράγει και όζον) κοντά στις περιοχές των πηγών εκπομπής της, ενώ αντίθετα μεγάλος χρόνος ζωής δείχνει ότι η ένωση μεταφέρεται μακριά από τον τόπο εκπομπής της πριν διασπαστεί. Να σημειώσουμε ότι στην παρούσα εργασία, σύμφωνα με τα στοιχεία του Πίνακα 3.5, λαμβάνονται υπόψη και ενώσεις των οποίων ο χρόνος ζωής υπερβαίνει τον χρόνο διάρκειας των προσομοιώσεων στα μοντέλα 0 διαστάσεων (120 ώρες).

Στην παρούσα εργασία, δύο διαφορετικά κριτήρια χρησιμοποιήθηκαν για την ταξινόμηση των VOCs ανάλογα με την ικανότητά τους να παράγουν όζον. Το πρώτο είναι η μέγιστη συγκέντρωση όζοντος κατά την διάρκεια των πέντε ημερών προσομοίωσης. Αυτή η τιμή γενικά παρατηρείται αργά το απόγευμα (ώρα 19:00) της τελευταίας μέρας προσομοίωσης και δίνει μία εικόνα της τοπικής επίδρασης του διαλύτη στην συγκέντρωση του όζοντος[10].

Το δεύτερο κριτήριο ταξινόμησης, αντιστοιχεί στην ικανότητα των οργανικών ενώσεων να παράγουν όζον ($\Delta O_3/\Delta VOC$) και αντιπροσωπεύει την ποσότητα όζοντος που παράγεται στις πέντε ημέρες της προσομοίωσης σαν αποτέλεσμα της διάσπασης της αντίστοιχης ποσότητας του διαλύτη που αντέδρασε. Αυτός ο δείκτης προσδιορίστηκε ως εξής:

$$\frac{\Delta O_3}{\Delta VOC} = \frac{\left(O_3^{120} - O_3^0\right)^{VOC} - \left(O_3^{120} - O_3^0\right)^{NO_VOC}}{(VOC^{120} - VOC^0)^{NO_CHEMISTRY} - (VOC^{120} - VOC^0)^{WITH_CHEMISTRY}} \qquad \textit{Εξίσωση 3.1}$$

[10] Τα απογευματινά μέγιστα όζοντος που παρατηρούνται στην ατμόσφαιρα είναι αποτέλεσμα μεγάλης φωτοχημικής παραγωγής τη μέρα και της φωτοχημικής κατανάλωσής του που μεγιστοποιείται το μεσημέρι. Έτσι το συνολικό αποτέλεσμα είναι μέγιστες συγκεντρώσεις όζοντος το απόγευμα. Την νύκτα επιδρά κύρια η εναπόθεση αλλά και οι αντιδράσεις με ακόρεστα VOC που καταναλώνουν O_3.

Σε αυτή τη σχέση:

- $(O_3^{120}\text{-}O_3^{0})^{VOC}$:είναι η διαφορά στις συγκεντρώσεις όζοντος στο τέλος (ώρα 120) και στην αρχή (ώρα 0) της προσομοίωσης που λαμβάνονται υπόψη οι εκπομπές διαλύτη.
- $(O_3^{120}\text{-}O_3^{0})^{NO_VOC}$: είναι η διαφορά στις συγκεντρώσεις όζοντος στο τέλος και στην αρχή της προσομοίωσης χωρίς εκπομπές διαλύτη.
- $(VOC^{120}\text{-}VOC^{0})^{NO_CHEMISTRY}$: είναι η διαφορά στις συγκεντρώσεις του VOC στο τέλος και στην αρχή της προσομοίωσης στην οποία λαμβάνονται υπόψη οι εκπομπές διαλύτη, αλλά δεν λαμβάνεται υπόψη η χημική αποικοδόμηση του διαλύτη.
- $(VOC^{120}\text{-}VOC^{0})^{WITH_CHEMISTRY}$: είναι η διαφορά στις συγκεντρώσεις του VOC στο τέλος και στην αρχή της προσομοίωσης στην οποία λαμβάνεται υπόψη οι εκπομπές διαλύτη, αλλά και η χημική αποικοδόμησή του στην ατμόσφαιρα.

Έτσι λοιπόν, στον υπολογισμό του ΔO_3 η ποσότητα όζοντος που παράγεται από άλλες ενώσεις (π.χ. CO) δεν λαμβάνεται υπόψη όπως επίσης, στον υπολογισμό του ΔVOC, λαμβάνεται υπόψη μόνο η ποσότητα του διαλύτη που πραγματικά αντέδρασε. Η ποσότητα του διαλύτη που αντέδρασε κατά την διάρκεια της προσομοίωσης (στον παρανομαστή της Εξίσωσης 3.1), περιγράφεται ως η διαφορά ανάμεσα στην ποσότητα διαλύτη που εκπέμπεται στη διάρκεια της προσομοίωσης, και στην απομένουσα ποσότητα διαλύτη στο τέλος της προσομοίωσης. Αυτός ο δείκτης έχει ενδιαφέρον για τις προσομοιώσεις σε παγκόσμια κλίμακα γιατί αποτελεί μέτρο της ικανότητας ενός διαλύτη να παράγει όζον.

Με ανάλογο τρόπο ορίστηκαν και τα $\Delta HNO_3/\Delta VOC$ and $\Delta PAN/\Delta VOC$ ώστε να μπορέσουμε να ταξινομήσουμε τους διαλύτες ανάλογα με την ικανότητά τους να παράγουν νιτρικό οξύ και PAN:

$$\frac{\Delta HNO_3}{\Delta VOC} = \frac{\left(HNO_3^{120} - HNO_3^{0}\right)^{VOC} - \left(HNO_3^{120} - HNO_3^{0}\right)^{NO_VOC}}{(VOC^{120} - VOC^{0})^{NO_CHEMISTRY} - (VOC^{120} - VOC^{0})^{WITH_CHEMISTRY}} \qquad \textit{Εξίσωση 3.2}$$

$$\frac{\Delta PAN}{\Delta VOC} = \frac{\left(PAN^{120} - PAN^{0}\right)^{VOC} - \left(PAN^{120} - PAN^{0}\right)^{NO_VOC}}{(VOC^{120} - VOC^{0})^{NO_CHEMISTRY} - (VOC^{120} - VOC^{0})^{WITH_CHEMISTRY}} \qquad \textit{Εξίσωση 3.3}$$

Σε αυτές τις προσομοιώσεις θεωρείται ότι μόνο ένας διαλύτης εκπέμπεται κάθε φορά σε ποσότητα ίση με αυτή της συνολικής εκπομπής VOCs των Kuhn et al. (1998). Να σημειωθεί ότι με αυτή την επιλογή (της εκπομπής δηλαδή μόνο μιας

ένωσης σε κάθε προσομοίωση), δεν λαμβάνονται υπόψη οι πολύπλοκες αλληλεπιδράσεις των χημικών μηχανισμών των ενώσεων οι οποίες στην πραγματικότητα εκπέμπονται ταυτόχρονα στην ατμόσφαιρα. Στην Παράγραφο 3.2.4β θα δούμε πως αυτές οι αλληλεπιδράσεις επηρεάζουν το αποτέλεσμα.

Στους Πίνακες 3.8, 3.10, 3.12 και 3.14 παρουσιάζονται οι τιμές της μέγιστης συγκέντρωσης όζοντος, του $\Delta O_3/\Delta VOC$, του $\Delta HNO_3/\Delta VOC$ και του $\Delta PAN/\Delta VOC$ αντίστοιχα, κατά την διάρκεια των πέντε ημερών της προσομοίωσης, για τρία διαφορετικά σενάρια εκπομπών (Βασικό, VOC X 2, και NO_x X 2), για τους χρησιμοποιούμενους διαλύτες, τους προτεινόμενους διαλύτες αντικατάστασης, αλλά και για άλλες οργανικές ενώσεις (που δεν έχουν χρήση διαλύτη οι οποίες παρατηρούνται άφθονες σε ρυπασμένες περιοχές και για τις οποίες υπάρχουν εκπομπές σύμφωνα με τον Πίνακα 3.6). Οι πίνακες αυτοί έχουν ταξινομηθεί κατά αύξουσα τιμή ως προς την δεύτερη στήλη (βασικό σενάριο), ενώ οι χρησιμοποιούμενοι, καθώς και οι προτεινόμενοι, διαλύτες αντικατάστασης έχουν σημειωθεί.

Για την εκτίμηση της σχετικής συμπεριφοράς αυτών των ενώσεων, στους Πίνακες 3.9, 3.11, 3.13 και 3.15, παρουσιάζονται οι χημικές ενώσεις ταξινομημένες κατά αύξουσα τιμή της μέγιστης συγκέντρωσης όζοντος, του $\Delta O_3/\Delta VOC$, του $\Delta HNO_3/\Delta VOC$ και του $\Delta PAN/\Delta VOC$ αντίστοιχα, για τα τρία σενάρια εκπομπών. Να τονιστεί ότι για κάθε σενάριο εκπομπών η αντικατάσταση διαλύτη που βρίσκεται σε χαμηλότερη θέση με ένα διαλύτη που βρίσκεται σε υψηλότερη θέση, έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση της περιγραφόμενης από τον πίνακα παραμέτρου.

Τέλος για την ευκολότερη εκτίμηση της επίδρασης του λόγου NOx/VOCs στην ταξινόμηση των διαλυτών, στις Εικόνες 3.1. 3.2 3.3 και 3.4 παρουσιάζονται η μέγιστη συγκέντρωση όζοντος, το $\Delta O_3/\Delta VOC$, το $\Delta HNO_3/\Delta VOC$ και το $\Delta PAN/\Delta VOC$ για τρία σενάρια εκπομπής με τις ενώσεις ταξινομημένες κατά αύξουσα τιμή στο βασικό σενάριο.

Είναι σαφές από τους παραπάνω πίνακες και εικόνες ότι η ταξινόμηση των διαλυτών αλλάζει δραστικά με την αλλαγή στο σενάριο εκπομπών σαν αποτέλεσμα της διαφορετικής επίδρασης του λόγου NOx/VOC στην χημεία τους, κάτι το οποίο έχει επισημανθεί και από άλλες εργασίες (Carter, 1994; Carter et al., 1995). Για παράδειγμα, οι διαλύτες αντικατάστασης οι οποίοι φαίνεται ότι στο βασικό σενάριο εκπομπών έχουν την ικανότητα να αντικαταστήσουν χρησιμοποιούμενους διαλύτες οδηγώντας σε μικρότερες τιμές όζοντος, χάνουν αυτή την ικανότητα όταν αλλάζει ο λόγος NOx/VOC.

Ειδικότερα για κάθε περίπτωση μπορούμε να σχολιάσουμε τα παρακάτω:

Πίνακας 3.8*: –Μέγιστη τιμή όζοντος κατά την διάρκεια των πέντε ημερών προσομοίωσης και για τα τρία διαφορετικά σενάρια εκπομπών. Σε κάθε προσομοίωση θεωρείται ότι εκπέμπεται μόνο μία ένωση.*

	NOx/VOC→		
	MAX O_3		
Ένωση	**VOC X 2**	**Base case**	**NOx X 2**
C2H6	72,18	64,28	50,00
METHANOL	77,49	67,71	50,16
ACETONE	79,23	69,53	50,18
HCHO	81,66	72,58	76,62
C3H8	87,82	75,41	50,28
C4H10	99,98	88,46	71,26
ETHANOL	104,86	91,63	95,44
DVE1	102,41	91,93	107,31
PDIONE	104,82	92,75	109,14
MEK	102,53	93,09	111,06
CA	92,40	97,02	122,25
ETHACET	115,05	99,12	111,16
DECANE	104,55	100,68	130,70
CH3CHO	114,44	101,61	116,44
C2H4	117,15	102,16	116,58
C3H6	118,34	102,53	116,38
AA	108,53	102,74	122,46
MVE1	109,45	103,19	123,67
BENZENE	122,95	103,70	106,79
MVE	107,95	103,87	124,59
HDIONE	112,03	105,48	131,78
DDVE	97,23	106,51	145,00
ODVE	95,86	106,87	148,12
EVE	110,63	107,86	131,99
BA	108,62	108,63	133,63
PVE	109,92	108,74	135,12
B VE	107,35	109,75	140,02
IBVE	109,99	111,11	140,63
TBVE	109,37	111,28	142,12
2BUTETH	122,01	113,30	143,43
MVE2	119,62	114,81	142,44
MIBK	133,17	115,45	137,78
DPM	126,89	117,65	151,17
DVE2	122,77	117,84	147,19
DVE3	118,84	118,15	151,04
CHDVE	118,85	118,66	153,05
TOLUENE	137,38	120,39	146,39
XYLENE	140,89	126,60	156,98

ΔΙΑΛΥΤΕΣ ΑΝΤΙΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ	**ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΜΕΝΟΙ ΔΙΑΛΥΤΕΣ**	ΆΛΛΑ VOCs

Πίνακας 3.9*: – Ταξινόμηση οργανικών ουσιών (χρησιμοποιούμενων διαλυτών, διαλυτών αντικατάστασης και άλλων) κατά αύξουσα τιμή της μέγιστης συγκέντρωσης όζοντος, για τα τρία σενάρια εκπομπών, με βάση τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων που δίδονται στον Πίνακα 3.8.*

NOx/VOC→

VOC X 2	MAX O_3 Base case	NOx X 2
C2H6	C2H6	C2H6
METHANOL	**METHANOL**	**METHANOL**
ACETONE	**ACETONE**	**ACETONE**
HCHO	HCHO	C3H8
C3H8	C3H8	C4H10
CA	C4H10	HCHO
ODVE	**ETHANOL**	**ETHANOL**
DDVE	DVE1	**BENZENE**
C4H10	PDIONE	DVE1
DVE1	**MEK**	PDIONE
MEK	CA	**MEK**
DECANE	**ETHACET**	**ETHACET**
PDIONE	**DECANE**	C3H6
ETHANOL	CH3CHO	CH3CHO
B VE	C2H4	C2H4
MVE	C3H6	CA
AA	AA	AA
BA	MVE1	MVE1
TBVE	**BENZENE**	MVE
MVE1	MVE	**DECANE**
PVE	HDIONE	HDIONE
IBVE	DDVE	EVE
EVE	ODVE	BA
HDIONE	EVE	PVE
CH3CHO	BA	**MIBK**
ETHACET	PVE	B VE
C2H4	B VE	IBVE
C3H6	IBVE	TBVE
DVE3	TBVE	MVE2
CHDVE	**2BUTETH**	**2BUTETH**
MVE2	MVE2	DDVE
2BUTETH	**MIBK**	**TOLUENE**
DVE2	DPM	DVE2
BENZENE	DVE2	ODVE
DPM	DVE3	DVE3
MIBK	CHDVE	DPM
TOLUENE	**TOLUENE**	CHDVE
XYLENE	**XYLENE**	**XYLENE**

ΔΙΑΛΥΤΕΣ ΑΝΤΙΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ	**ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΜΕΝΟΙ ΔΙΑΛΥΤΕΣ**	ΆΛΛΑ VOCs

***Πίνακας 3.10**: –Τιμές του ΔO3/ΔVOC κατά την διάρκεια των πέντε ημερών προσομοίωσης και για τα τρία διαφορετικά σενάρια εκπομπών. Σε κάθε προσομοίωση θεωρείται ότι εκπέμπεται μόνο μία ένωση.*

	NOx/VOC →		
	ΔO3/ΔVOC		
Ένωση	**VOC X 2**	**Base case**	**NOx X 2**
HCHO	0,30	0,41	1,32
DVE1	0,49	0,78	1,88
CA	0,36	0,84	2,12
METHANOL	0,76	0,90	2,18
C3H6	0,66	1,01	2,09
AA	0,56	1,01	2,21
MVE1	0,57	1,02	2,24
MVE	0,55	1,04	2,26
CH3CHO	0,75	1,07	2,21
DDVE	0,45	1,10	2,68
ODVE	0,43	1,11	2,75
EVE	0,58	1,12	2,41
BA	0,56	1,13	2,43
PVE	0,58	1,14	2,47
C2H4	0,78	1,14	2,33
B VE	0,55	1,16	2,57
IBVE	0,58	1,19	2,58
TBVE	0,57	1,19	2,62
MVE2	0,67	1,26	2,61
DVE2	0,69	1,30	2,67
DVE3	0,64	1,30	2,75
CHDVE	0,65	1,31	2,79
ETHANOL	1,13	1,37	2,98
2BUTETH	0,93	1,41	2,87
DPM	0,96	1,43	2,93
DECANE	1,08	1,50	3,23
C3H8	1,45	1,57	2,85
MIBK	1,21	1,59	2,96
HDIONE	1,25	1,78	3,58
C4H10	1,53	1,80	4,04
XYLENE	1,31	1,85	3,32
MEK	1,41	1,94	4,26
PDIONE	1,71	2,32	5,14
TOLUENE	1,85	2,34	4,06
ETHACET	1,99	2,35	4,73
C2H6	2,30	2,53	4,03
ACETONE	2,31	2,85	8,19
BENZENE	3,02	3,53	6,64

ΔΙΑΛΥΤΕΣ ΑΝΤΙΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ	**ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΜΕΝΟΙ ΔΙΑΛΥΤΕΣ**	ΆΛΛΑ VOCs

Πίνακας 3.11*: – Ταξινόμηση οργανικών ουσιών (χρησιμοποιούμενων διαλυτών, διαλυτών αντικατάστασης και άλλων) κατά αύξουσα τιμή του $\Delta O_3/\Delta VOC$, για τα τρία σενάρια εκπομπών, με βάση τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων που δίδονται στον Πίνακα 3.10.*

	NOx/VOC→	
	$\Delta O_3/\Delta VOC$	
VOC X 2	**Base case**	**NOx X 2**
HCHO	HCHO	HCHO
CA	DVE1	DVE1
ODVE	CA	C3H6
DDVE	**METHANOL**	CA
DVE1	C3H6	**METHANOL**
B VE	AA	AA
MVE	MVE1	CH3CHO
AA	MVE	MVE1
BA	CH3CHO	MVE
MVE1	DDVE	C2H4
TBVE	ODVE	EVE
PVE	EVE	BA
IBVE	BA	PVE
EVE	PVE	B VE
DVE3	C2H4	IBVE
CHDVE	B VE	MVE2
C3H6	IBVE	TBVE
MVE2	TBVE	DVE2
DVE2	MVE2	DDVE
CH3CHO	DVE2	ODVE
METHANOL	DVE3	DVE3
C2H4	CHDVE	CHDVE
2BUTETH	**ETHANOL**	C3H8
DPM	**2BUTETH**	**2BUTETH**
DECANE	DPM	DPM
ETHANOL	**DECANE**	**MIBK**
MIBK	C3H8	**ETHANOL**
HDIONE	**MIBK**	**DECANE**
XYLENE	HDIONE	**XYLENE**
MEK	C4H10	HDIONE
C3H8	**XYLENE**	C2H6
C4H10	**MEK**	C4H10
PDIONE	PDIONE	**TOLUENE**
TOLUENE	**TOLUENE**	**MEK**
ETHACET	**ETHACET**	**ETHACET**
C2H6	C2H6	PDIONE
ACETONE	**ACETONE**	**BENZENE**
BENZENE	**BENZENE**	**ACETONE**

ΔΙΑΛΥΤΕΣ ΑΝΤΙΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ	**ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΜΕΝΟΙ ΔΙΑΛΥΤΕΣ**	ΆΛΛΑ VOCs

Πίνακας 3.12*: – Τιμές του ΔHNO₃/ΔVOC κατά την διάρκεια των πέντε ημερών προσομοίωσης και για τα τρία διαφορετικά σενάρια εκπομπών. Σε κάθε προσομοίωση θεωρείται ότι εκπέμπεται μόνο μία ένωση.*

NOx/VOC→

	ΔHNO₃/ΔVOC		
Ένωση	**VOC X 2**	**Base case**	**NOx X 2**
HDIONE	-0,24	-0,32	-0,18
DECANE	-0,24	-0,31	-0,20
MEK	-0,23	-0,27	0,04
PDIONE	-0,22	-0,26	0,13
ODVE	-0,15	-0,26	-0,24
DDVE	-0,15	-0,25	-0,22
DPM	-0,16	-0,23	-0,17
DVE3	-0,14	-0,21	-0,14
CHDVE	-0,13	-0,21	-0,15
C4H10	-0,19	-0,21	0,38
TOLUENE	-0,17	-0,21	0,00
B VE	-0,13	-0,20	-0,11
2BUTETH	-0,14	-0,20	-0,10
XYLENE	-0,16	-0,20	-0,07
TBVE	-0,13	-0,20	-0,11
IBVE	-0,13	-0,19	-0,10
ETHACET	-0,18	-0,19	0,19
DVE2	-0,13	-0,19	-0,10
MVE2	-0,12	-0,18	-0,08
CA	-0,13	-0,18	-0,07
PVE	-0,12	-0,18	-0,06
BA	-0,12	-0,17	-0,04
EVE	-0,12	-0,16	-0,03
BENZENE	-0,14	-0,16	0,46
MIBK	-0,13	-0,15	0,02
C2H6	-0,15	-0,14	1,38
MVE	-0,11	-0,14	0,01
MVE1	-0,11	-0,14	0,01
ETHANOL	-0,13	-0,13	0,16
CH3CHO	-0,12	-0,13	0,04
AA	-0,11	-0,12	0,03
DVE1	-0,09	-0,11	0,04
ACETONE	-0,12	-0,11	2,61
C3H8	-0,10	-0,10	0,75
C3H6	-0,06	-0,06	0,11
C2H4	-0,06	-0,06	0,14
HCHO	0,00	0,00	0,19
METHANOL	0,00	0,01	0,79

ΔΙΑΛΥΤΕΣ ΑΝΤΙΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ	**ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΜΕΝΟΙ ΔΙΑΛΥΤΕΣ**	ΆΛΛΑ VOCs

***Πίνακας 3.13**: – Ταξινόμηση οργανικών ουσιών (χρησιμοποιούμενων διαλυτών, διαλυτών αντικατάστασης και άλλων) κατά αύξουσα τιμή του ΔHNO3/ΔVOC για τα τρία σενάρια εκπομπών, με βάση τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων που δίδονται στον Πίνακα 3.12.*

NOx/VOC→

ΔHNO3/ΔVOC		
VOC X 2	**Base case**	**NOx X 2**
DECANE	HDIONE	ODVE
HDIONE	**DECANE**	DDVE
MEK	**MEK**	**DECANE**
PDIONE	PDIONE	HDIONE
C4H10	ODVE	DPM
ETHACET	DDVE	CHDVE
TOLUENE	DPM	DVE3
XYLENE	DVE3	B VE
DPM	CHDVE	TBVE
ODVE	C4H10	IBVE
DDVE	**TOLUENE**	**2BUTETH**
C2H6	B VE	DVE2
2BUTETH	**2BUTETH**	MVE2
BENZENE	**XYLENE**	**XYLENE**
DVE3	TBVE	CA
B VE	IBVE	PVE
CHDVE	**ETHACET**	BA
TBVE	DVE2	EVE
IBVE	MVE2	**TOLUENE**
DVE2	CA	MVE1
MIBK	PVE	MVE
CA	BA	**MIBK**
ETHANOL	EVE	AA
PVE	**BENZENE**	DVE1
MVE2	**MIBK**	**MEK**
BA	C2H6	CH3CHO
CH3CHO	MVE	C3H6
EVE	MVE1	PDIONE
ACETONE	**ETHANOL**	C2H4
MVE	CH3CHO	**ETHANOL**
MVE1	AA	**ETHACET**
AA	DVE1	HCHO
C3H8	**ACETONE**	C4H10
DVE1	C3H8	**BENZENE**
C3H6	C3H6	C3H8
C2H4	C2H4	**METHANOL**
HCHO	HCHO	C2H6
METHANOL	**METHANOL**	**ACETONE**

ΔΙΑΛΥΤΕΣ ΑΝΤΙΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ	**ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΜΕΝΟΙ ΔΙΑΛΥΤΕΣ**	ΆΛΛΑ VOCs

Πίνακας 3.14*: – Τιμές του ΔPAN/ΔVOC κατά την διάρκεια των πέντε ημερών προσομοίωσης και για τα τρία διαφορετικά σενάρια εκπομπών. Σε κάθε προσομοίωση θεωρείται ότι εκπέμπεται μόνο μία ένωση.*

NOx/VOC→

	ΔPAN/ΔVOC		
Ένωση	**VOC X 2**	**Base case**	**NOx X 2**
C2H4	0,00	0,00	0,00
METHANOL	0,00	0,00	0,00
HCHO	0,00	0,00	0,00
BENZENE	0,10	0,12	0,14
C3H8	0,03	0,04	0,01
TOLUENE	0,07	0,09	0,14
C2H6	0,14	0,14	0,02
ETHANOL	0,12	0,13	0,16
ETHACET	0,14	0,15	0,20
C4H10	0,06	0,07	0,06
XYLENE	0,05	0,07	0,12
DECANE	0,06	0,08	0,14
ACETONE	0,13	0,13	0,07
C3H6	0,06	0,06	0,08
DVE1	0,03	0,04	0,05
MEK	0,18	0,21	0,28
CH3CHO	0,12	0,13	0,16
PDIONE	0,20	0,23	0,32
MVE1	0,08	0,09	0,11
AA	0,09	0,10	0,12
MIBK	0,10	0,11	0,15
MVE	0,09	0,11	0,13
EVE	0,09	0,11	0,15
DVE2	0,05	0,08	0,12
PVE	0,09	0,11	0,15
MVE2	0,07	0,10	0,15
DVE3	0,05	0,08	0,13
CHDVE	0,04	0,07	0,12
CA	0,11	0,14	0,18
BA	0,11	0,14	0,18
IBVE	0,09	0,13	0,18
B VE	0,09	0,12	0,18
TBVE	0,09	0,13	0,18
2BUTETH	0,09	0,13	0,19
HDIONE	0,19	0,24	0,35
DDVE	0,07	0,10	0,17
ODVE	0,06	0,09	0,17
DPM	0,08	0,13	0,22

ΔΙΑΛΥΤΕΣ ΑΝΤΙΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ	**ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΜΕΝΟΙ ΔΙΑΛΥΤΕΣ**	ΆΛΛΑ VOCs

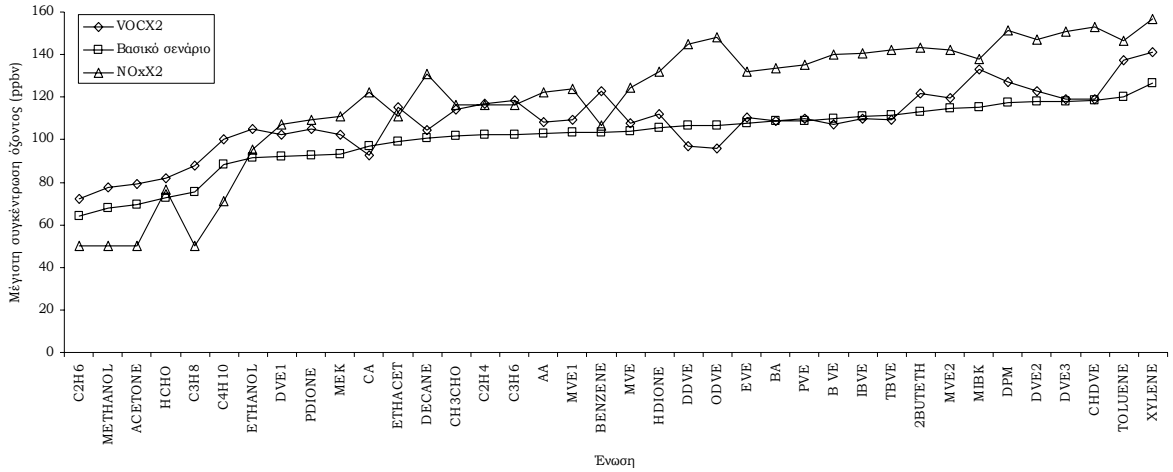
Πίνακας 3.15*: – Ταξινόμηση οργανικών ουσιών (χρησιμοποιούμενων διαλυτών, διαλυτών αντικατάστασης και άλλων) κατά αύξουσα τιμή του ΔPAN/ΔVOC για τα τρία σενάρια εκπομπών, με βάση τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων που δίδονται στον Πίνακα 3.14.*

.

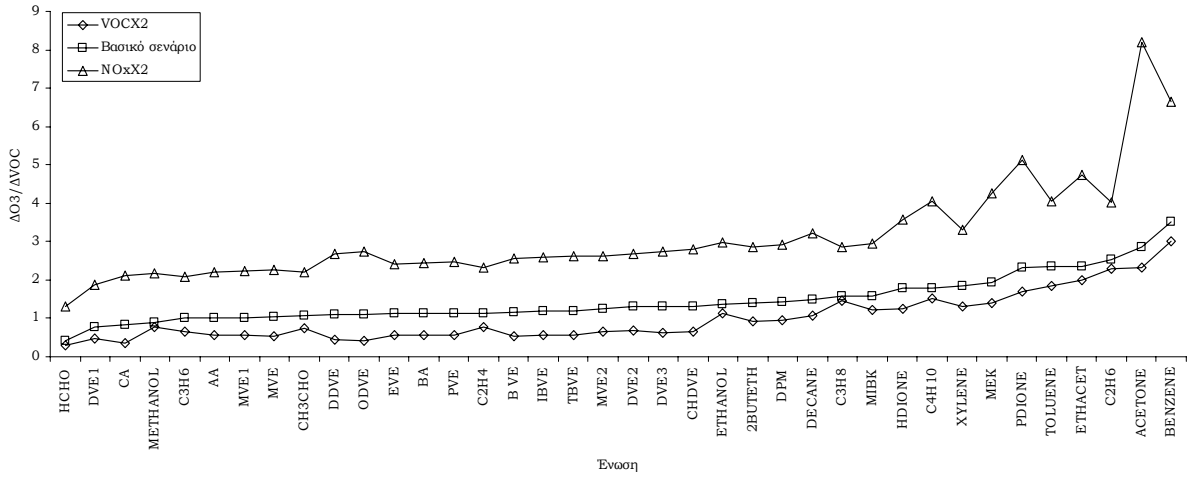
NOx/VOC→

	ΔPAN/ΔVOC	
VOC X 2	**Base case**	**NOx X 2**
C2H4	C2H4	C2H4
METHANOL	**METHANOL**	**METHANOL**
HCHO	HCHO	HCHO
DVE1	C3H8	C3H8
C3H8	DVE1	C2H6
CHDVE	C3H6	DVE1
DVE3	C4H10	C4H10
XYLENE	CHDVE	**ACETONE**
DVE2	**XYLENE**	C3H6
C4H10	DVE3	MVE1
ODVE	DVE2	**XYLENE**
DECANE	**DECANE**	CHDVE
C3H6	MVE1	AA
DDVE	**TOLUENE**	DVE2
TOLUENE	ODVE	DVE3
MVE2	MVE2	MVE
MVE1	AA	**TOLUENE**
DPM	DDVE	**BENZENE**
PVE	MVE	**DECANE**
AA	PVE	MVE2
B VE	**MIBK**	**MIBK**
EVE	EVE	EVE
TBVE	**BENZENE**	PVE
IBVE	B VE	CH3CHO
MVE	TBVE	**ETHANOL**
2BUTETH	IBVE	ODVE
BENZENE	**ETHANOL**	DDVE
MIBK	**2BUTETH**	B VE
BA	DPM	BA
CA	CH3CHO	IBVE
ETHANOL	**ACETONE**	TBVE
CH3CHO	BA	CA
ACETONE	CA	**2BUTETH**
C2H6	C2H6	**ETHACET**
ETHACET	**ETHACET**	DPM
MEK	**MEK**	**MEK**
HDIONE	PDIONE	PDIONE
PDIONE	HDIONE	HDIONE

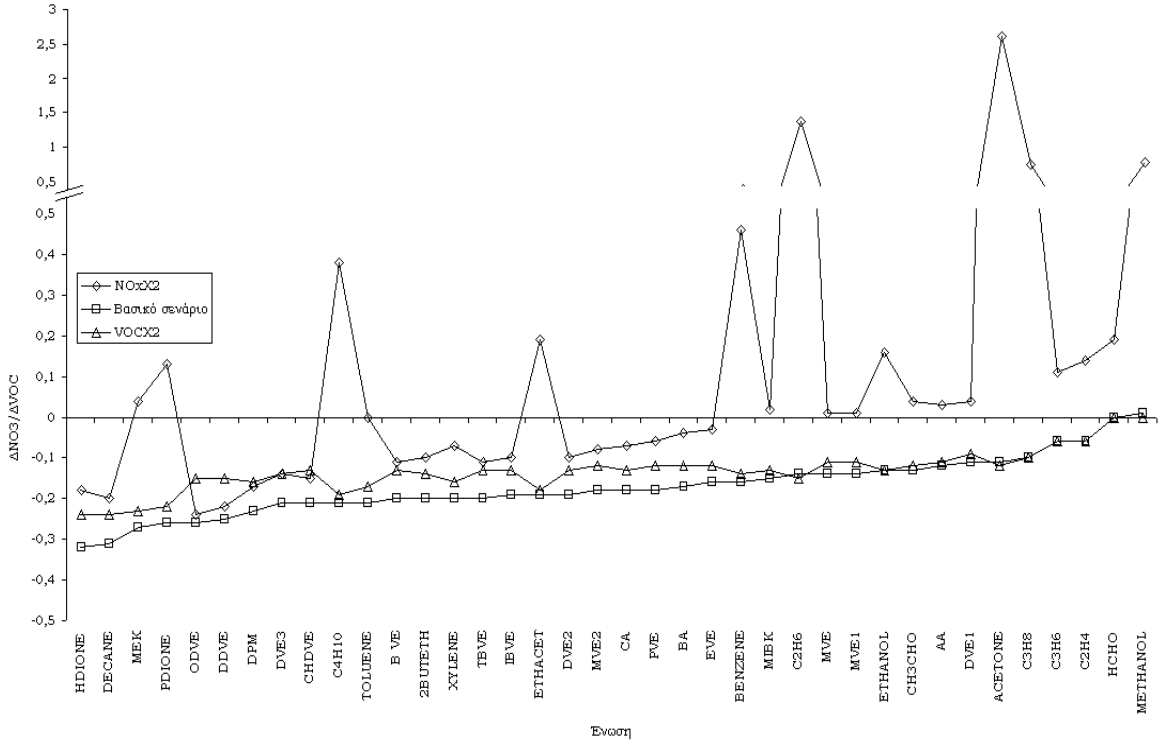
ΔΙΑΛΥΤΕΣ ΑΝΤΙΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ	**ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΜΕΝΟΙ ΔΙΑΛΥΤΕΣ**	ΆΛΛΑ VOCs



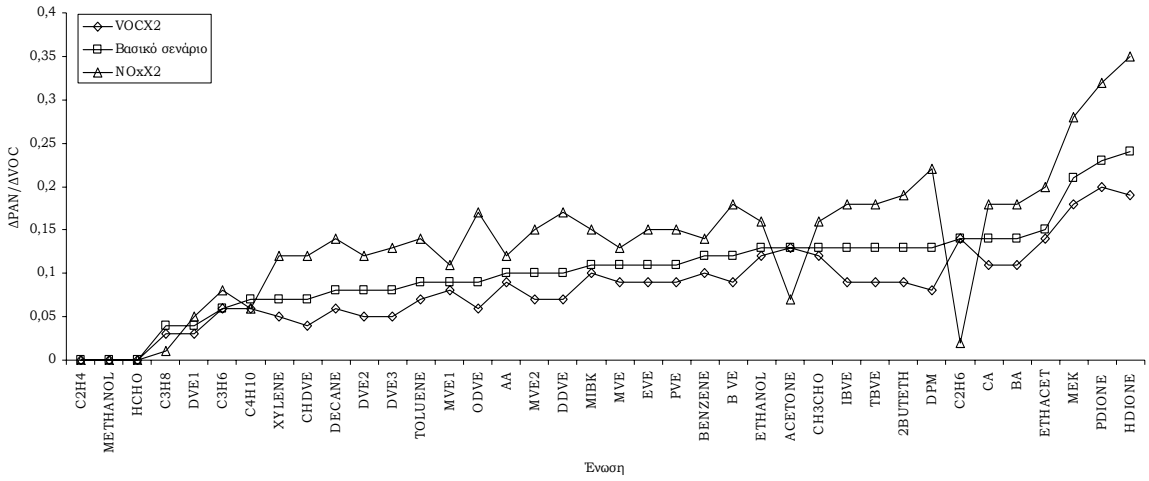
Εικόνα 3.1: *- Μέγιστη συγκέντρωση όζοντος για τρία σενάρια εκπομπής. Ενώσεις ταξινομημένες κατά αύξουσα μέγιστη συγκέντρωσης όζοντος στο βασικό σενάριο.*



Εικόνα 3.2:- *ΔO3/ΔVOC για τρία σενάρια εκπομπής. Ενώσεις ταξινομημένες κατά αύξουσα τιμή του ΔO3/ΔVOC στο βασικό σενάριο.*



Εικόνα 3.3: *- $\Delta HNO_3/\Delta VOC$ για τρία σενάρια εκπομπής. Ενώσεις ταξινομημένες κατά αύξουσα τιμή του $\Delta HNO_3/\Delta VOC$ στο βασικό σενάριο.*



Εικόνα 3.4: *- $\Delta PAN/\Delta VOC$ για τρία σενάρια εκπομπής. Ενώσεις ταξινομημένες κατά αύξουσα τιμή του $\Delta PAN/\Delta VOC$ στο βασικό σενάριο.*

Μέγιστη συγκέντρωση όζοντος:

Ο διπλασιασμός των εκπομπών NO_x έχει σαν αποτέλεσμα την αυξημένη μέγιστη συγκέντρωση όζοντος, με εξαίρεση τις χαμηλού μοριακού βάρους ενώσεις με σχετικά μεγάλους χρόνους ζωής (Πίνακας 3.8 και Εικόνα 3.1).

Ο διπλασιασμός των εκπομπών του διαλύτη έχει σαν γενικό αποτέλεσμα (με λίγες εξαιρέσεις), την αυξημένη μέγιστη συγκέντρωση όζοντος.

Η αύξηση του λόγου NOx/VOCs έχει σαν γενικό αποτέλεσμα την αισθητή μετακίνηση των νέων διαλυτών από τις υψηλότερες θέσεις (οι οποίες αντιστοιχούν σε μικρότερες τιμές μέγιστης συγκέντρωσης όζοντος) σε χαμηλότερες (Πίνακας 3.9). Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι οι προτεινόμενοι διαλύτες αντικατάστασης είναι αποτελεσματικότεροι (σε ότι αφορά την μείωση της μέγιστης τιμής όζοντος) σε χαμηλότερες τιμές του λόγου NOx/VOCs. Στο βασικό σενάριο εκπομπών το τολουόλιο, και το ξυλόλιο μπορούν να αντικατασταθούν από οποιονδήποτε νέο προτεινόμενο διαλύτη αντικατάστασης ώστε να επιτευχθεί μικρότερη μέγιστη συγκέντρωση όζοντος.

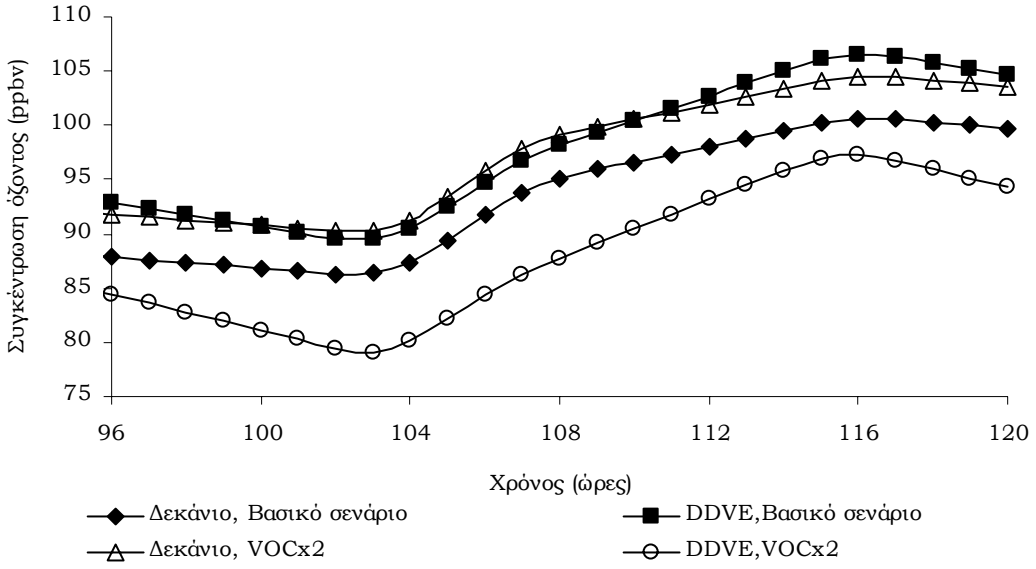
Για να εξηγήσουμε το γεγονός ότι κάποιοι διαλύτες μπορούν κάτω από διαφορετικές συνθήκες (με διαφορετικό κλάσμα NOx/VOC), να παρουσιάσουν τροποποίηση της σχετικής συμπεριφοράς τους ως προς την παραγωγή όζοντος, θα χρησιμοποιήσουμε σαν παράδειγμα δύο από αυτούς, το δεκάνιο και τον DDVE για το βασικό σενάριο εκπομπών και για το σενάριο VOCx2.

Στο βασικό σενάριο, παρατηρούμε (Εικόνα 3.5) ότι το δεκάνιο οδηγεί σε χαμηλότερη μέγιστη συγκέντρωση όζοντος σε σχέση με το DDVE. Η αύξηση των εκπομπών VOCs (σενάριο VOCx2), έχει σαν αποτέλεσμα την αντιστροφή αυτής της κατάστασης και το δεκάνιο παρουσιάζει τώρα ψηλότερη μέγιστη συγκέντρωση όζοντος σε σχέση με το DDVE. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι στις συγκεκριμένες συνθήκες των προσομοιώσεων, ενώ στο σενάριο VOCx2 ο DDVE μπορεί να αντικαταστήσει το δεκάνιο ώστε να μειωθεί η συγκέντρωση όζοντος, δεν συμβαίνει το ίδιο και για το βασικό σενάριο. Ας δούμε όμως που οφείλεται αυτή η διαφορά.

Στην Παράγραφο 1.3 αναφέραμε ότι η συμπεριφορά των πτητικών ενώσεων, ως προς την παραγωγή ή όχι του όζοντος, εξαρτάται από τις συνθήκες της ατμόσφαιρας και συγκεκριμένα από το αν το περιβάλλον είναι πλούσιο ή φτωχό σε NOx.

Στην πρώτη περίπτωση (περιβάλλον πλούσιο σε NOx) ευνοείται η αντίδραση:

$HO_{2}\cdot + NO \rightarrow \cdot OH + NO_2$ *Αντίδραση 1.14*



Εικόνα 3.5: *- Συγκεντρώσεις όζοντος το τελευταίο 24ωρο της προσομοίωσης (εκπομπή ενός μόνο διαλύτη σε κάθε προσομοίωση) για το δεκάνιο και τον DDVE σε δύο σενάρια εκπομπής.*

ενώ στην δεύτερη περίπτωση (περιβάλλον φτωχό σε NOx) ευνοείται η:

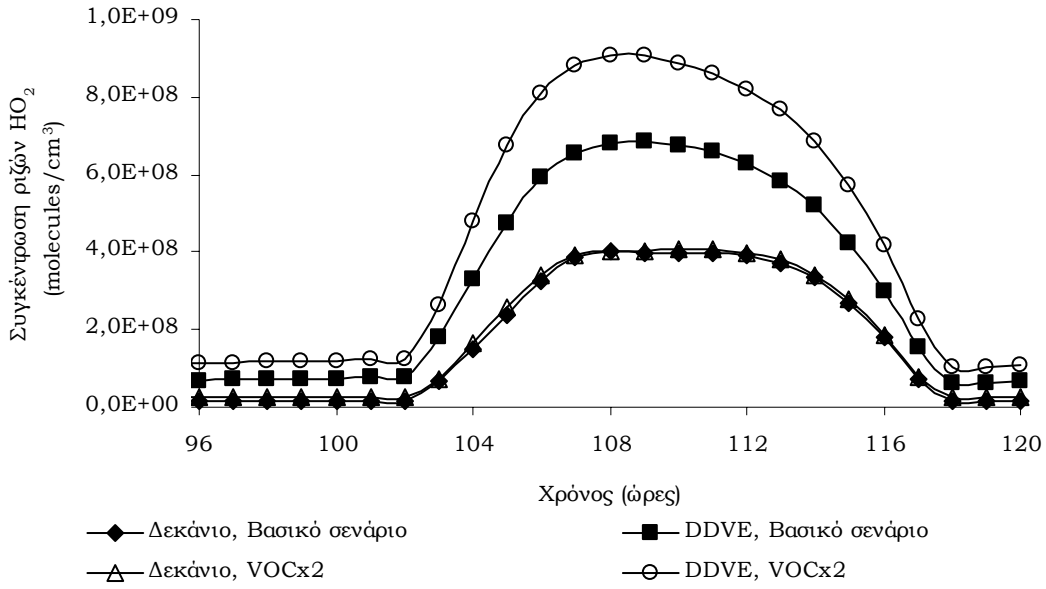
$HO_2\cdot + O_3 \rightarrow \cdot OH + 2\ O_2$ *Αντίδραση 1.17*

Ενώ η Αντίδραση 1.14 μετατρέπει το οξείδιο του αζώτου σε διοξείδιο (το οποίο στην συνέχεια φωτολύεται και παράγει όζον), η Αντίδραση 1.17 καταστρέφει το όζον. Παρατηρούμε ότι και στις δύο αντιδράσεις εμπλέκονται οι ρίζες $HO_2\cdot$.

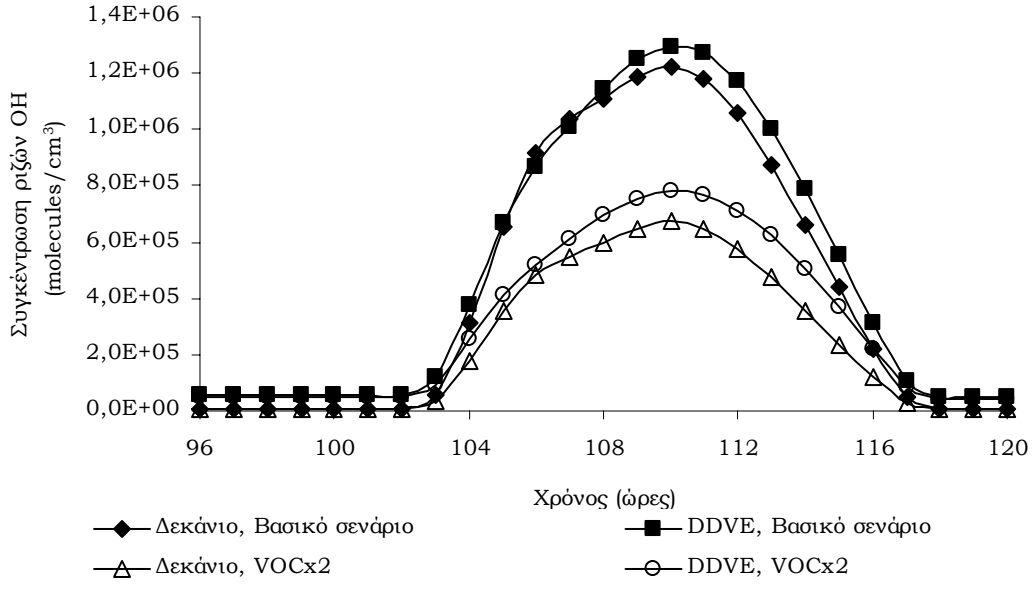
Στην Εικόνα 3.6 παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης των ριζών $HO_2\cdot$ για τις τέσσερεις προσομοιώσεις. Παρατηρούμε ότι και στα δύο σενάρια ο DDVE παράγει σαφώς μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε σχέση με το δεκάνιο. Επίσης ενώ μεταβαίνοντας από το βασικό σενάριο στο σενάριο VOCx2 οι συγκεντρώσεις των ριζών $HO_2\cdot$ για τον DDVE αυξάνονται, για το δεκάνιο ουσιαστικά παραμένουν σταθερές.

Έτσι λοιπόν στο βασικό σενάριο, όπου η ευνοούμενη αντίδραση είναι η 1.14 (λόγω της μεγαλύτερης τιμής του NOx/VOC), αυτή είναι πιο αποτελεσματική για το DDVE παρά για το δεκάνιο (εξ' αιτίας των μεγαλύτερων συγκεντρώσεων ριζών $HO_2\cdot$), με αποτέλεσμα ο DDVE να παράγει περισσότερο όζον.

Στο σενάριο VOCx2, όπου η ευνοούμενη αντίδραση είναι η 1.17, αυτή είναι πάλι πιο αποτελεσματική για τον DDVE παρά για το δεκάνιο (εξ' αιτίας των μεγαλύτερων συγκεντρώσεων ριζών $HO_2\cdot$), αλλά σε αυτή την περίπτωση οδηγώντας σε καταστροφή όζοντος, με αποτέλεσμα ο DDVE να παράγει λιγότερο όζον σε σχέση με το δεκάνιο.



Εικόνα 3.6: *- Συγκεντρώσεις των ριζών HO_2 το τελευταίο 24ωρο της προσομοίωσης (εκπομπή ενός διαλύτη σε κάθε προσομοίωση) για το δεκάνιο και τον DDVE σε δύο σενάρια εκπομπής.*



Εικόνα 3.7: *- Συγκεντρώσεις των ριζών OH το τελευταίο 24ωρο της προσομοίωσης (εκπομπή ενός διαλύτη σε κάθε προσομοίωση) για το δεκάνιο και τον DDVE σε δύο σενάρια εκπομπής.*

Τα παραπάνω επιβεβαιώνονται και από το γεγονός ότι και στα δύο σενάρια (βασικό και VOCx2) οι συγκεντρώσεις των ριζών OH (οι οποίες αποτελούν προϊόν των αντιδράσεων 1.14 και 1.17) είναι μεγαλύτερες για τον DDVE (Εικόνα 3.7).

$\Delta O_3/\Delta VOC$:

Ο διπλασιασμός των εκπομπών του διαλύτη έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση του $\Delta O_3/\Delta VOC$ για όλες τις μελετούμενες ενώσεις (Πίνακας 3.10 και Εικόνα 3.2) και ταυτόχρονα (Πίνακας 3.8 και Εικόνα 3.1) την αύξηση της συνολικής παραγωγής όζοντος για τις περισσότερες από τις ενώσεις. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι με την αύξηση των εκπομπών VOC αυξάνεται η παραγωγή όζοντος, αλλά μειώνεται η ποσότητα όζοντος που παράγεται από μια συγκεκριμένη ποσότητα VOC που αντέδρασε. Αυτό οφείλεται στο ότι η μεγάλη διαθεσιμότητα του VOC επιτρέπει την αρχική διάσπαση μεγαλύτερων ποσοτήτων από αυτό, ενώ η Αντίδραση 1.14 που οδηγεί στην παραγωγή όζοντος, περιορίζεται από την διαθεσιμότητα των NOx, έτσι ώστε τελικά να αυξάνεται ο παρονομαστής στην Εξίσωση 3.1. Ο διπλασιασμός των εκπομπών NO_x έχει σαν αποτέλεσμα την επαύξηση της Αντίδρασης 1.14 και επομένως μεγάλη αύξηση στο $\Delta O_3/\Delta VOC$ για όλες τις μελετούμενες ενώσεις.

Η αύξηση του λόγου NOx/VOCs έχει σαν γενικό αποτέλεσμα την αισθητή μετακίνηση των νέων διαλυτών από τις υψηλότερες θέσεις του Πίνακα 3.10 (οι οποίες αντιστοιχούν σε μικρότερες τιμές $\Delta O_3/\Delta VOC$) σε χαμηλότερες. Αυτό σημαίνει ότι οι προτεινόμενοι διαλύτες αντικατάστασης είναι αποτελεσματικότεροι (σε ότι αφορά την μείωση του $\Delta O_3/\Delta VOC$) σε χαμηλότερες τιμές του λόγου NOx/VOCs.

Στο βασικό σενάριο εκπομπών το τολουόλιο, ο αιθυλεστέρας του οξικού οξέος, η ακετόνη και το βενζόλιο μπορούν να αντικατασταθούν από οποιονδήποτε νέο προτεινόμενο διαλύτη αντικατάστασης ώστε να επιτευχθεί μικρότερη τιμή στο $\Delta O_3/\Delta VOC$ (Πίνακας 3.10).

$\Delta HNO_3/\Delta VOC$:

Στην περίπτωση του $\Delta HNO_3/\Delta VOC$, να παρατηρήσουμε κατ' αρχή ότι οι περισσότερες τιμές που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.12 είναι αρνητικές. Αυτό γιατί ο αριθμητής της Εξίσωσης 3.2 λαμβάνει αρνητικές τιμές. Πράγματι, στην περίπτωση του σεναρίου με εκπομπές πτητικών ενώσεων, μέρος της διαθέσιμης ποσότητας των ριζών OH χρησιμοποιούνται για την διάσπαση των VOC, με αποτέλεσμα αυτές να αντιδρούν σε μικρότερο ποσοστό με το NO_2 για την παραγωγή νιτρικού οξέος.

Η αύξηση των εκπομπών των NO_x και του VOC, έχει πάντα σαν αποτέλεσμα για όλες τις μελετούμενες ενώσεις, την αύξηση της τιμής του $\Delta HNO_3/\Delta VOC$ (Πίνακας 3.12 και Εικόνα 3.3).

Η αύξηση του λόγου NOx/VOCs έχει σαν γενικό αποτέλεσμα την αισθητή μετακίνηση των νέων διαλυτών από τις χαμηλότερες θέσεις (οι οποίες αντιστοιχούν σε μεγαλύτερες τιμές $\Delta HNO_3/\Delta VOC$) σε υψηλότερες. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι οι προτεινόμενοι διαλύτες αντικατάστασης είναι αποτελεσματικότεροι (σε ότι αφορά την μείωση του $\Delta HNO_3/\Delta VOC$) σε υψηλότερες τιμές του λόγου NOx/VOCs (πχ πάνω από τις πηγές ρύπανσης). Στο βασικό σενάριο εκπομπών η μεθανόλη και η ακετόνη μπορούν να αντικατασταθούν από οποιονδήποτε νέο προτεινόμενο διαλύτη αντικατάστασης ώστε να επιτευχθεί μικρότερη τιμή στο $\Delta HNO_3/\Delta VOC$ (Πίνακας 3.13).

Επίσης, η αύξηση του λόγου NOx/VOCs έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του $\Delta HNO_3/\Delta VOC$ (Εικόνα 3.5), το οποίο στο σενάριο NO_xx2 λαμβάνει πολύ μεγάλες τιμές για τις ενώσεις με μεγάλο χρόνο ζωής (ακετόνη και αιθάνιο). Αυτό γιατί λόγω του εξαιρετικά χαμηλού ρυθμού αποικοδόμησης αυτών των ενώσεων, η τιμή του ΔVOC παραμένει πολύ χαμηλή, με αποτέλεσμα το κλάσμα $\Delta HNO_3/\Delta VOC$ να λαμβάνει μεγάλες τιμές (Εξίσωση 3.2).

ΔPAN/ΔVOC:

Για όλες σχεδόν τις μελετούμενες ενώσεις (με λίγες εξαιρέσεις ενώσεων με μεγάλους χρόνους ζωής), ο διπλασιασμός των εκπομπών των NO_x, έχει σαν αποτέλεσμα, την αύξηση της τιμής του ΔPAN/ΔVOC (Πίνακας 3.14). Ο διπλασιασμός των εκπομπών της ένωσης έχει πάντα σαν αποτέλεσμα την μείωση του ΔPAN/ΔVOC γιατί λόγω περισσότερης οργανικής ύλης ευνοούνται οι αντιδράσεις μεταξύ οργανικών ριζών που δρουν ανταγωνιστικά στην αντίδραση παραγωγής του PAN (αντίδραση με α/α 58 του Παραρτήματος ΙΙΙ).

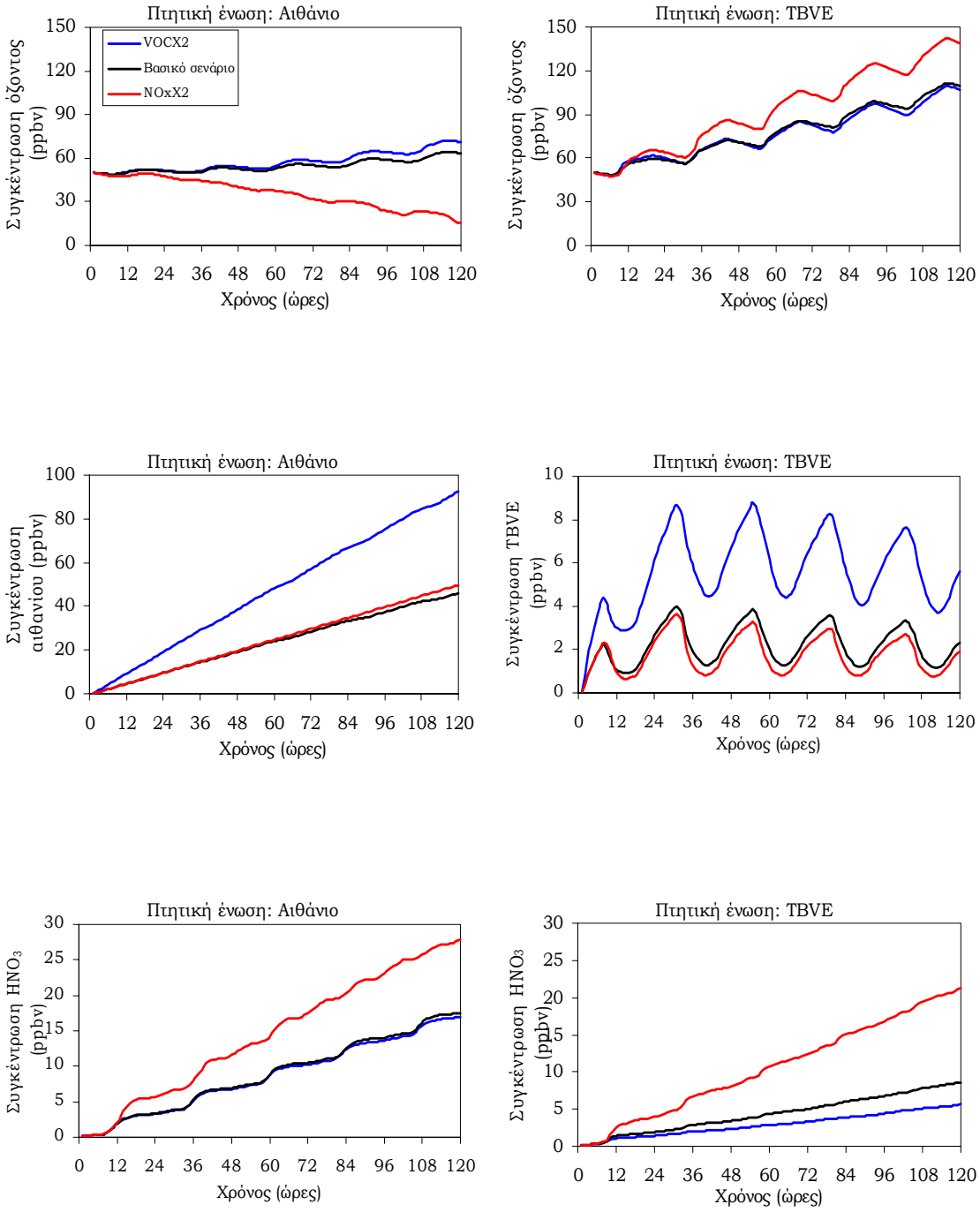
Η αύξηση του λόγου NOx/VOCs έχει σαν γενικό αποτέλεσμα την μετακίνηση των νέων διαλυτών από τις υψηλότερες θέσεις του Πίνακα 3.15 (οι οποίες αντιστοιχούν σε μεγαλύτερες τιμές ΔPAN/ΔVOC) σε χαμηλότερες. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι οι προτεινόμενοι διαλύτες αντικατάστασης είναι αποτελεσματικότεροι (σε ότι αφορά την μείωση του ΔPAN/ΔVOC) σε χαμηλότερες τιμές του λόγου NOx/VOCs (στην περιφέρεια των πηγών ρύπανσης). Στο βασικό σενάριο εκπομπών η MEK μπορεί να αντικατασταθεί από οποιονδήποτε νέο προτεινόμενο διαλύτη αντικατάστασης (με εξαίρεση το PDIONE και το HDIONE) ώστε να επιτευχθεί μικρότερη τιμή στο $\Delta HNO_3/\Delta VOC$ (Πίνακας 3.15 και Εικόνα 3.4).

Όπως το $\Delta O_3/\Delta VOC$, το ΔPAN/ΔVOC παρουσιάζει αύξηση με την αύξηση του λόγου NOx/VOCs (Εικόνα 3.4), με εξαίρεση τις δύο ενώσεις που παρουσιάζουν τους μεγαλύτερους χρόνους ζωής (ακετόνη και αιθάνιο), για τις οποίες το ΔPAN/ΔVOC παραμένει αμετάβλητο περνώντας από το σενάριο VOCX2 στο βασικό σενάριο, ενώ μειώνεται στο σενάριο NOxX2. Για να εξηγήσουμε αυτό το φαινόμενο ας πάρουμε για παράδειγμα τις προσομοιώσεις με δύο εκπεμπόμενες ενώσεις που παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά, το αιθάνιο και τον TBVE (χρόνοι ζωής 1157,6 και 5,1 ώρες αντίστοιχα, Πίνακας 3.5).

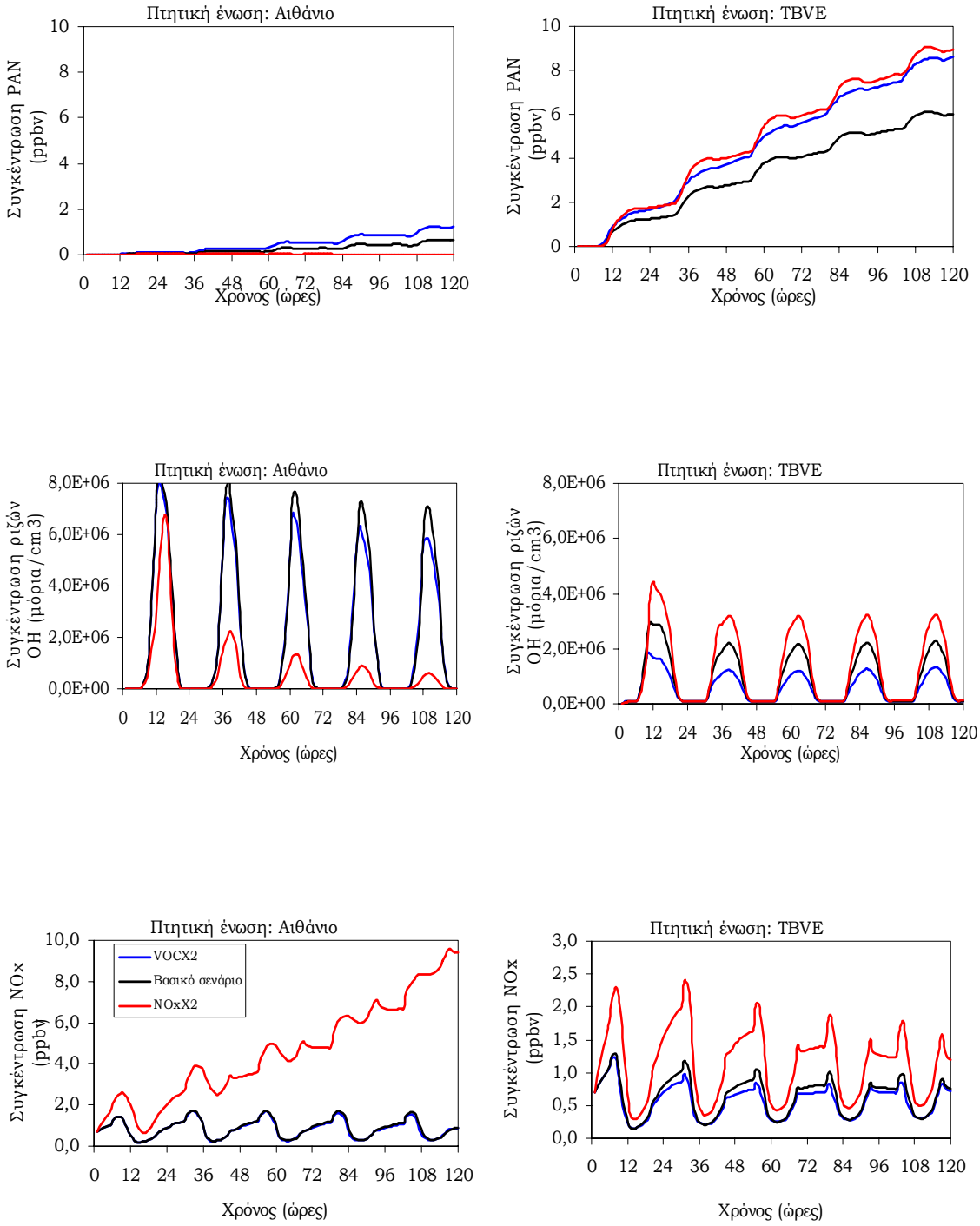
Στις Εικόνες 3.8 και 3.9 παρουσιάζονται οι μεταβολές των συγκεντρώσεων των χημικών ειδών που ενδιαφέρουν για τα τρία σενάρια εκπομπών. Η συγκέντρωση του αιθανίου (Εικόνα 3.8), λόγω του μεγάλου χρόνου ζωής (που υπερβαίνει την χρονική διάρκεια των προσομοιώσεων), αυξάνεται με σταθερό ρυθμό και για τα τρία σενάρια εκπομπών. Αντίθετα, η συγκέντρωση του TBVE παρουσιάζει εξαιρετικά μικρότερες τιμές αλλά και ημερήσια διακύμανση (γιατί ο TBVE με τον πολύ μικρό χρόνο ζωής του λαμβάνει μέρος στις φωτοχημικές αντιδράσεις). Για τον ίδιο λόγο, σε αυτή την περίπτωση οι ρίζες OH (με τις οποίες αντιδρά ο TBVE) λαμβάνουν μικρότερες τιμές (Εικόνα 3.9). Στην περίπτωση του αιθανίου παρατηρούμε επίσης εξαιρετικά μικρές τιμές των συγκεντρώσεων του PAN στο σενάριο NOxX2 (και οι οποίες έχουν σαν αποτέλεσμα άλλωστε την μείωση του κλάσματος ΔPAN/ΔVOC, Εικόνα 3.4). Αυτό γίνεται γιατί, οι μεγάλες συγκεντρώσεις των NOx σε αυτό το σενάριο ευνοούν την παραγωγή του νιτρικού οξέος (το οποίο παρουσιάζει σαφώς μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στο σενάριο NOxX2, Εικόνα 3.8) μέσω της αντίδρασής του NO_2 με τα OH. Έτσι λοιπόν μπορεί να εξηγηθεί η συμπεριφορά των δύο ενώσεων με τους πολύ μεγάλους χρόνους ζωής (ακετόνη και αιθάνιο) στο σενάριο NOxX2, τόσο σε ότι αφορά το $\Delta HNO_3/\Delta VOC$ όσο και το ΔPAN/ΔVOC (Εικόνες 3.3 και 3.4).

3.2.3 Τιμές POCPs και PPCPs.

Το Δυναμικό Φωτοχημικής Παραγωγής Όζοντος (POCP) και το Δυναμικό Φωτοχημικής Παραγωγής PAN (PPCP) έχουν ευρέως χρησιμοποιηθεί (Derwent et al., 1996; Derwent et al., 1998; Jenkin et al., 1999; Andersson Skold and Lars, 2000), για την ταξινόμηση των VOCs ανάλογα με την ικανότητά τους να παράγουν όζον και PAN αντίστοιχα. Το POCP ορίζεται σαν η επιπλέον ποσότητα όζοντος, που παράγεται εξ αιτίας μιας πρόσθετης αυθαίρετης και συγκεκριμένης ποσότητας μιας οργανικής ένωσης (συνήθως αύξηση κατά 10%), και δίδεται συσχετιζόμενο με μια αντίστοιχη αύξηση του όζοντος από το αιθένιο:



Εικόνα 3.8: *- Συγκεντρώσεις όζοντος, πτητικής ένωσης και νιτρικού οξέος για τα τρία σενάρια εκπομπών (VOCX2, Βασικό σενάριο, NOxX2) κατά την διάρκεια δύο προσομοιώσεων: α) με εκπομπή μόνο αιθανίου (αριστερά) και β) με εκπομπή μόνο TBVE (δεξιά).*



Εικόνα 3.9: *- Συγκεντρώσεις PAN, ριζών OH και NOx για τα τρία σενάρια εκπομπών (VOCX2, Βασικό σενάριο, NOxX2) κατά την διάρκεια δύο προσομοιώσεων: α) με εκπομπή μόνο αιθανίου (αριστερά) και β) με εκπομπή μόνο TBVE (δεξιά).*

$$POCP_i = \frac{O_3^{+10\%voc} - O_3^{\text{ΒασικόΣενάριο}}}{O_3^{+10\%ethene} - O_3^{\text{ΒασικόΣενάριο}}} \qquad \textit{Εξίσωση 3.4}$$

Παρόμοια ορίζεται και το PPCP, συσχετιζόμενο με μια αντίστοιχη αύξηση του όζοντος από το προπυλένιο.

$$PPCP_i = \frac{PAN^{+10\%voc} - PAN^{\text{ΒασικόΣενάριο}}}{PAN^{+10\%propylene} - PAN^{\text{ΒασικόΣενάριο}}} \qquad \textit{Εξίσωση 3.5}$$

Με στόχο την σύγκριση των τιμών των POCPs και των PPCPs που υπάρχουν στην βιβλιογραφία (Derwent et al., 1998) με αυτές που υπολογίζονται με βάση το παραπάνω χημικό μηχανισμό, για τους εν χρήση διαλύτες, πραγματοποιήθηκε άλλη μια σειρά από προσομοιώσεις, με αρχικές συγκεντρώσεις για τα O_3, NO, NO_2, H_2O_2, H_2O, CO, HNO_3, O_2, H_2, CO_2 και HCHO και με εκπομπές για τα NO_X και CO, όμοιες με αυτές που χρησιμοποιήθηκαν από τους Kuhn et al. (1998) (περίπτωση PLUME1/2).

Θεωρήθηκε ότι κάθε διαλύτης εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα σε ποσότητα ίση με την συνολική εκπομπή των VOC που λήφθηκε υπόψη από τους Kuhn et al. (1998), πολλαπλασιαζόμενη με το συντελεστή εκπομπής που παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.6. Η προστιθέμενη αυθαίρετη ποσότητα για κάθε οργανική ένωση ήταν 10%. Είναι λοιπόν φανερό, ότι σε αντίθεση με τις προσομοιώσεις της προηγούμενης παραγράφου, σε αυτές τις προσομοιώσεις οι ενώσεις εκπέμπονται ταυτόχρονα και οι μηχανισμοί διάσπασής τους αλληλεπιδρούν μεταξύ τους.

Οι τιμές των POCPs και PPCPs που υπολογίστηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.16. Οι τιμές έχουν υπολογιστεί για το βασικό σενάριο και για την ώρα 19:00 της τελευταίας (πέμπτης) μέρας της προσομοίωσης. Επίσης στον ίδιο πίνακα παρουσιάζονται οι τιμές που υπολογίστηκαν από τον Derwent et al. (1998) χρησιμοποιώντας τον MCM συζευγμένο σε ένα μοντέλο ρετροπορείας αερίων μαζών (trajectory model), ώστε να μπορέσουμε να συγκρίνουμε τις δύο μελέτες. Είναι σαφές ότι υπάρχουν σημαντικές διαφορές στις τιμές των δεικτών αλλά και στην σειρά κατάταξης των VOC που προκύπτει από αυτές τις δύο μελέτες.

Αυτές οι διαφορές παρουσιάζονται όχι μόνο για τις ενώσεις των οποίων ο μηχανισμός χημικής αντίδρασης προέκυψε από το CHEMATA αλλά και για αυτές (αν και σε μικρότερο βαθμό) των οποίων ο μηχανισμός χημικής διάσπασης προέρχεται από το MOGUNTIA.

Ας δούμε όμως πως μπορούν να εξηγηθούν οι παραπάνω διαφορές. Το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε από τους Derwent et al. (1998), είναι ένα μοντέλο

Πίνακας 3.16: *Δυναμικό Φωτοχημικής Παραγωγής Όζοντος (POCP) και PAN (PPCP)*[11] *υπολογισμένα για το βασικό σενάριο στην ώρα 19:00 της πέμπτης ημέρας προσομοίωσης.*

	POCP		PPCP	
Ένωση	(a)	(b)	(a)	(b)
C2H6	12,3	10,1	17,3	9,3
C3H8	17,6	28,2	13,7	-1,6
C4H10	35,2	46,8	31,4	5,0
DECANE	38,4	106,4	25,8	62,6
C2H4	100,0	100,0	24,8	-12,1
C3H6	112,3	128,2	100,0	100,0
METHANOL	13,1	13,8	3,0	0,0
ETHANOL	38,6	59,6	61,0	86,3
HCHO	51,9	42,6	14,8	13,9
CH3CHO	64,1	122,3	94,0	198,1
ACETONE	9,4	15,4	11,9	15,7
MEK	37,3	66,0	44,4	135,4
MIBK	49,0	176,6	30,4	118,3
BENZENE	21,8	108,0	4,5	22,8
TOLUENE	63,7	209,6	47,8	53,5
XYLENE	105,7	254,3	94,3	66,1
ETHACET	21,3	90,4	18,7	63,1
2BUTETH	43,8	190,4	24,8	169,5

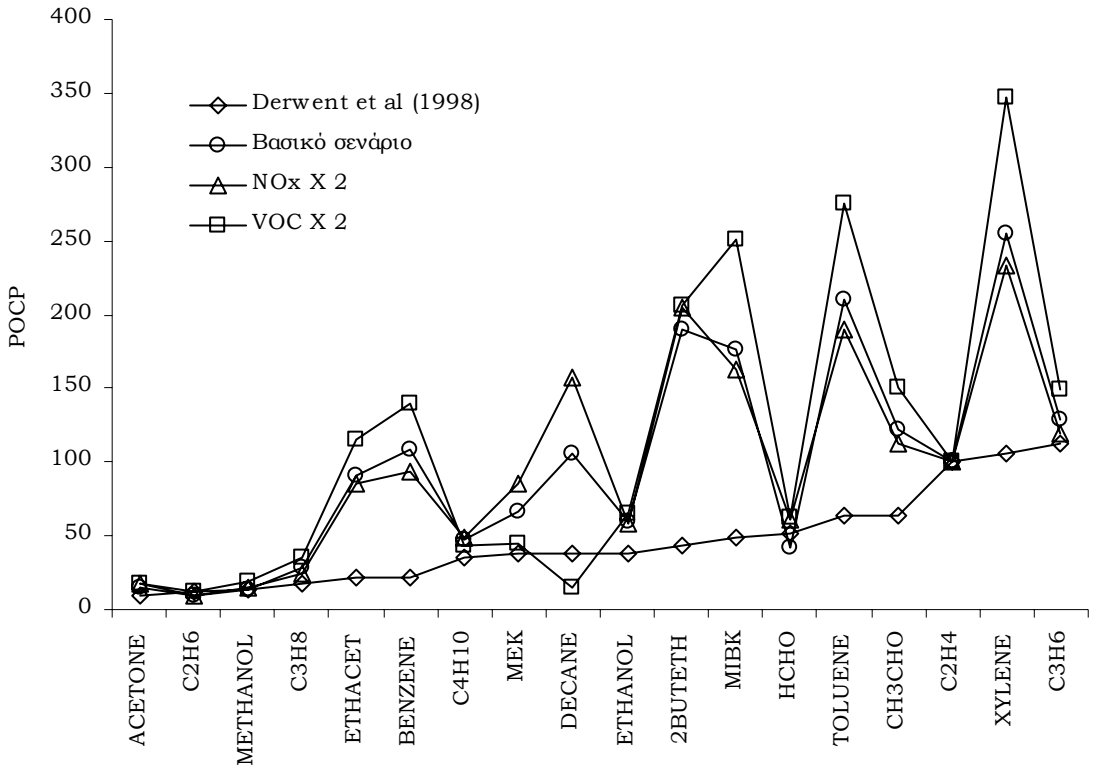
[a] : Derwent et al., 1998 ; [b] : Παρούσα εργασία

ρετροπορείας, δηλαδή παρακολουθεί τις διαδικασίες, που λαμβάνουν χώρα σε ένα κινούμενο στοιχείο αέρα, σε αντίθεση με το μοντέλο 0 διαστάσεων, που χρησιμοποιείται εδώ. Επίσης, στην Παράγραφο 3.2.1 όπου έγινε η αξιολόγηση του μειωμένου χημικού μηχανισμού με την χρήση του MCM, βρέθηκε ότι γενικά για το βασικό σενάριο η διαφορά στην μέση συγκέντρωση όζοντος δεν υπερβαίνει το 3%.

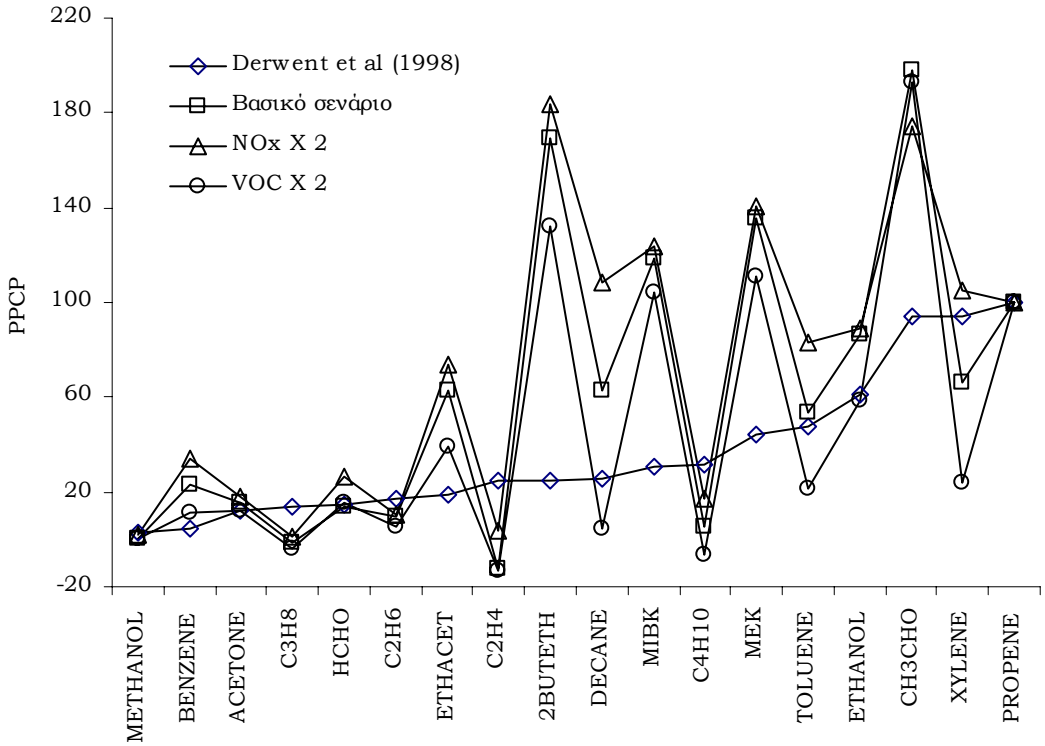
Δεδομένου όμως ότι οι διαφορές στην μέγιστη συγκέντρωση όζοντος (με βάση την οποία γίνεται ο υπολογισμός των POCPs) είναι αρκετά μεγαλύτερες (μέχρι 10%), αυτές οι διαφορές μπορούν να οδηγήσουν σε μεγάλες διαφορές ανάμεσα στις τιμές των POCP και PPCP, που υπολογίζονται από το μοντέλο, και τις αντίστοιχες της βιβλιογραφίας Derwent et al. (1998). Τέλος, να θυμίσουμε την μεγάλη επίδραση που έχουν στην ικανότητα παραγωγής όζοντος οι εκπομπές των NOx, οι εκπομπές των VOCs αλλά και ο λόγος NOx/VOC, δεδομένου ότι αυτοί οι παράμετροι δεν είναι ίδιοι στις δύο περιπτώσεις.

Με βάση τα παραπάνω, οι τιμές των POCP και PPCP για τους προτεινόμενους διαλύτες αντικατάστασης, που θα μπορούσαν να υπολογιστούν με τον μειωμένο χημικό μηχανισμό της παρούσας εργασίας, δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές των άλλων διαλυτών που έχουν υπολογιστεί από τον Derwent et al. (1998). Από τις Εικόνες 3.10 και 3.11, όπου παρουσιάζονται οι τιμές των POCPs και PPCPs υπολογισμένες για διάφορα σενάρια εκπομπών, είναι σαφές ότι η σειρά κατάταξης των διαλυτών αλλάζει με το σενάριο εκπομπών.

[11] Με βάση τον ορισμό τους (εξισώσεις 3.4 και 3.5) το POCP και το PPCP είναι αδιάστατα μεγέθη.



Εικόνα 3.10: *- Δυναμικό Φωτοχημικής Παραγωγής Όζοντος. Ενώσεις ταξινομημένες κατά αύξοντα POCP με βάση τα αποτελέσματα των Derwent et al. (1998).*



Εικόνα 3.11: *- Δυναμικό Φωτοχημικής Παραγωγής PAN. Ενώσεις ταξινομημένες κατά αύξοντα PPCP με βάση τα αποτελέσματα των Derwent et al. (1998).*

3.2.4 Σενάρια αντικατάστασης διαλυτών

3.2.4.α Αντικατάσταση του συνόλου των εκπομπών μιας ένωσης.

Με χρήση των αποτελεσμάτων της Παραγράφου 3.2.2., πραγματοποιήθηκε μια νέα σειρά προσομοιώσεων, για την εκτίμηση της επίδρασης στις μέγιστες τιμές του όζοντος, του PAN και του HNO_3, πιθανών αντικαταστάσεων χρησιμοποιούμενων διαλυτών με τους νέους προτεινόμενους οξυγονωμένους διαλύτες.

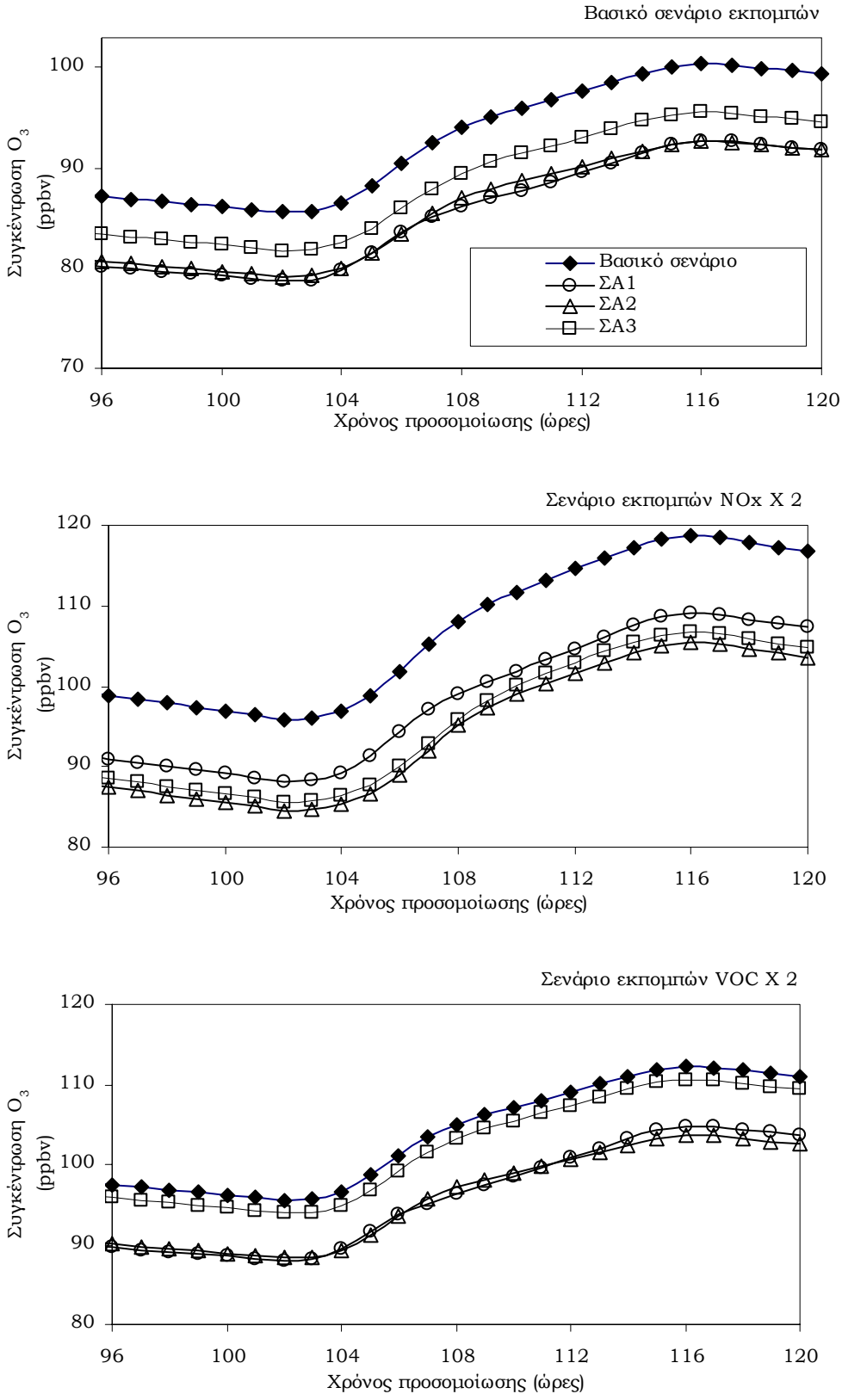
Σε αυτές τις προσομοιώσεις οι εκπομπές κάθε διαλύτη και των άλλων VOCs ελήφθησαν ίσες με αυτές των Kuhn et al. (1998) πολλαπλασιαζόμενες με το συντελεστή εκπομπής, που παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.6. Οι αρχικές συγκεντρώσεις ήταν αυτές που περιγράφονται στην Παράγραφο 3.2.1.

Με στόχο την μεγιστοποίηση της μείωσης στην μέγιστη τιμή του όζοντος κατά την διάρκεια των πέντε ημερών της προσομοίωσης εξετάστηκαν τα παρακάτω σενάρια αντικατάστασης που επικεντρώθηκαν στην πιθανή χρήση της 2,4-πενταδιόνης ως αντικαταστάτη:

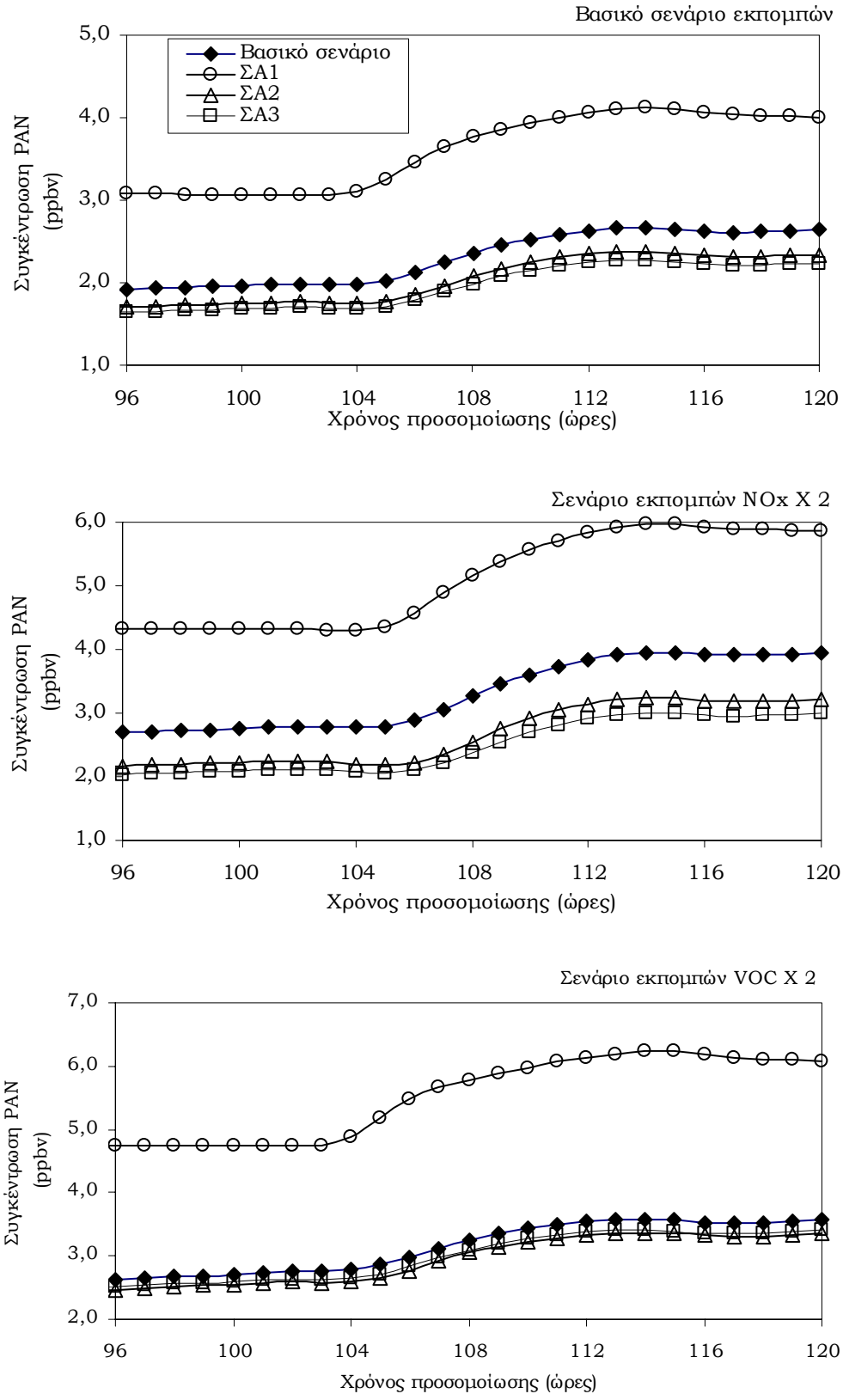
- Σενάριο Αντικατάστασης 1 (ΣΑ1): Πλήρης αντικατάσταση όλων των ενώσεων από τον διαλύτη 2,4-πενταδιόνη (PDIONE) που στο βασικό σενάριο παρουσίασε (από όλους τους νέους προτεινόμενους διαλύτες που θα ληφθούν όπως θα δούμε υπόψη στο παγκόσμιο μοντέλο) την ελάχιστη μέγιστη συγκέντρωση όζοντος κατά την διάρκεια των πέντε ημερών της προσομοίωσης (Πίνακας 3.8).
- Σενάριο Αντικατάστασης 2 (ΣΑ2): Πλήρης αντικατάσταση του δεκανίου, το οποίο σύμφωνα με τον Πίνακα 3.6 είναι ο χρησιμοποιούμενος διαλύτης με τον μεγαλύτερο συντελεστή εκπομπής, επίσης με την 2,4-πενταδιόνη.
- Σενάριο Αντικατάστασης 3 (ΣΑ3): Πλήρης αντικατάσταση όλων των αρωματικών ενώσεων (βενζόλιο, τολουόλιο, ξυλόλιο) με την 2,4-πενταδιόνη.

Είναι σημαντικό να σημειώσουμε ότι σε αυτά τα σενάρια αντικατάστασης το μόνο κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε για την επιλογή των διαλυτών αντικατάστασης, ήταν η μείωση στη συγκέντρωση του όζοντος. Η πραγματική ικανότητα ενός διαλύτη (βασισμένη στις φυσικές ιδιότητές του) να αντικαταστήσει έναν άλλο σε μια συγκεκριμένη χρήση (πχ στα χρώματα) δεν λαμβάνεται υπόψη.

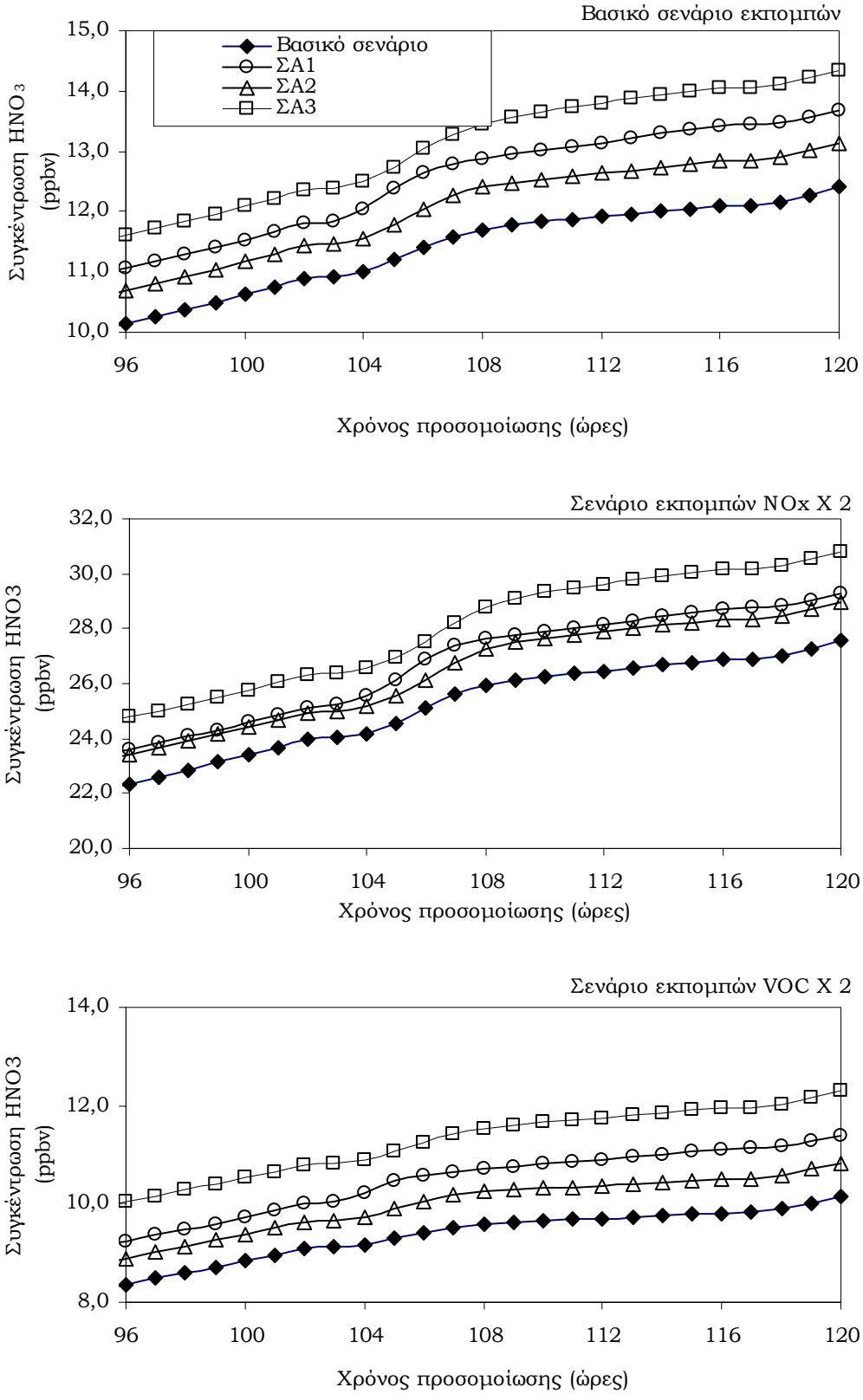
Στις Εικόνες 3.12, 3.13 και 3.14 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των O_3, PAN και HNO_3 αντίστοιχα κατά την διάρκεια της τελευταίας μέρας προσομοίωσης



Εικόνα 3.12: *- Συγκεντρώσεις όζοντος (ppbv) για τρία σενάρια εκπομπών (βασικό, NOxX2 και VOCx2) και για τρία σενάρια αντικατάστασης διαλυτών : 1) ΣΑ1, Αντικατάσταση όλων των διαλυτών με 2, 4-πενταδιόνη, 2) ΣΑ2, Αντικατάσταση του δεκανίου με 2,4-πενταδιόνη και 3) ΣΑ3, Αντικατάσταση των αρωματικών διαλυτών με 2, 4-πενταδιόνη.*



Εικόνα 3.13: *- Συγκεντρώσεις PAN (ppbv) για τρία σενάρια εκπομπών (βασικό, NOxX2 και VOCx2) και για τρία σενάρια αντικατάστασης διαλυτών : 1) ΣΑ1, Αντικατάσταση όλων των διαλυτών με 2, 4-πενταδιόνη, 2) ΣΑ2, Αντικατάσταση του δεκανίου με 2,4-πενταδιόνη και 3) ΣΑ3, Αντικατάσταση των αρωματικών διαλυτών με 2, 4-πενταδιόνη.*



***<u>Εικόνα 3.14</u>**: - Συγκεντρώσεις HNO_3 (ppbv) για τρία σενάρια εκπομπών (βασικό, NOxX2 και VOCx2) και για τρία σενάρια αντικατάστασης διαλυτών : 1) ΣΑ1, Αντικατάσταση όλων των διαλυτών με 2, 4-πενταδιόνη, 2) ΣΑ2, Αντικατάσταση του δεκανίου με 2,4-πενταδιόνη και 3) ΣΑ3, Αντικατάσταση των αρωματικών διαλυτών με 2, 4-πενταδιόνη.*

για τρία σενάρια εκπομπών και για τρία σενάρια αντικατάστασης. Στην ίδια εικόνα παρουσιάζονται επίσης οι συγκεντρώσεις για το βασικό σενάριο εκπομπών (στο οποίο έχουν χρησιμοποιηθεί οι συντελεστές εκπομπής του Πίνακα 3.6), έτσι ώστε να διευκολυνθεί η σύγκριση. Σε ότι αφορά τις συγκεντρώσεις του PAN (Εικόνα 3.13), παρατηρούμε τις εξαιρετικά μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (και στα τρία σενάρια εκπομπών) που παρουσιάζει το πρώτο σενάριο αντικατάστασης (ΣΑ1), όταν δηλαδή το σύνολο των εκπομπόμενων πτητικών ενώσεων αντικαθίσταται με την 2,4-πενταδιόνη. Το αποτέλεσμα αυτό είναι αναμενόμενο, δεδομένου ότι η 2,4-πενταδιόνη έχει την μεγαλύτερη ικανότητα παραγωγής PAN από όλες τις ενώσεις που αντικαθιστά σε αυτό το σενάριο (Πίνακας 3.15).

Οι επί τοις εκατό διαφορές στην προσομοιωμένη μέγιστη συγκέντρωση O_3, PAN και HNO_3 με βάση τα παραπάνω σενάρια αντικατάστασης και για τρία σενάρια εκπομπής (βασικό, VOC X 2, και NO_x X 2) παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.17.

Υπολογίστηκε ότι για το βασικό σενάριο εκπομπής οι μειώσεις στην μέγιστη τιμή του όζοντος για τις παραπάνω περιπτώσεις αντικατάστασης 1, 2 και 3 είναι 8%, 5% και 8% αντίστοιχα, σε σχέση με το βασικό σενάριο εκπομπής χωρίς αντικαταστάσεις.

Η διαφορά ανάμεσα στα σενάρια 2 και 3 (σε ότι αφορά το όζον) μπορεί να εξηγηθεί με την χρήση του Πίνακα 3.8. Πράγματι, το ξυλόλιο και το τολουόλιο είναι ενώσεις που παρουσιάζουν τις υψηλότερες τιμές για την μέγιστη τιμή όζοντος. Η αντικατάσταση του δεκανίου με την 2,4-πενταδιόνη (σενάριο 2) οδηγεί σε μεγαλύτερη μέγιστη συγκέντρωση όζοντος (και άρα μικρότερη διαφορά σε σχέση με το σενάριο χωρίς αντικαταστάσεις), σε σχέση με την αντικατάσταση των αρωματικών από την 2,4-πενταδιόνη (σενάριο 3), δεδομένου ότι το δεκάνιο είναι λιγότερο αποτελεσματικό στην παραγωγή όζοντος σε σχέση με τα αρωματικά. Να σημειωθεί επίσης, ότι το δεκάνιο έχει συντελεστή εκπομπής ελαφρώς υψηλότερο από αυτόν του αθροίσματος των δύο αρωματικών.

Υπολογίστηκε ότι για το σενάριο εκπομπής NO_xx2 οι μειώσεις στην μέγιστη τιμή του όζοντος για τις παραπάνω περιπτώσεις αντικατάστασης 1, 2 και 3 είναι 8%, 10% και 11% αντίστοιχα, σε σχέση με το σενάριο εκπομπής χωρίς αντικαταστάσεις.

Η μικρότερη διαφορά ανάμεσα στα σενάρια 2 και 3 (στο σενάριο NOxX2) σε σχέση με το βασικό σενάριο εκπομπών μπορεί επίσης να εξηγηθεί με την χρήση του Πίνακα 3.8. Πράγματι, το ξυλόλιο και το τολουόλιο είναι ενώσεις που παρουσιάζουν τις υψηλότερες τιμές για την μέγιστη τιμή όζοντος σε σχέση με το δεκάνιο, εκτός από το σενάριο NO_xx2 στο οποίο το δεκάνιο παρουσιάζει εξαιρετικά μεγαλύτερη τιμή.

Πίνακας 3.17: *Επί τοις εκατό διαφορά στις μέγιστες συγκεντρώσεις όζοντος, PAN και νιτρικού οξέος κατά την διάρκεια των πέντε ημερών της προσομοίωσης για τρία σενάρια εκπομπών και για τρία σενάρια αντικατάστασης διαλυτών, σε σχέση με το σενάριο χωρίς αντικαταστάσεις διαλυτών. Ο υπολογισμός (πχ για την μέγιστη συγκέντρωση όζοντος στο Σενάριο Αντικατάστασης 1), έγινε με την σχέση: διαφορά max O_3 (%)= ($maxO_3^{ΣΑ1}$- $maxO_3^{Βασικό\ Σενάριο}$)X100/ $maxO_3^{Βασικό\ Σενάριο}$.*

Σενάριο εκπομπών	Σενάριο αντικατάστασης[(a)]	max O_3	max PAN	max HNO_3
Βασικό	ΣΑ1	- 8	+ 54	+ 10
	ΣΑ2	- 5	- 15	+ 16
	ΣΑ3	- 8	- 11	+ 6
NOxX2	ΣΑ1	- 8	+ 51	+ 6
	ΣΑ2	- 10	- 24	+ 12
	ΣΑ3	-11	- 18	+ 5
VOCX2	ΣΑ1	- 7	+ 74	+ 12
	ΣΑ2	- 2	- 5	+ 21
	ΣΑ3	- 8	- 6	+ 7

[(a)] ΣΑ1: Αντικατάσταση όλων των διαλυτών με 2, 4-πενταδιόνη
ΣΑ2: Αντικατάσταση του δεκανίου με 2,4-πενταδιόνη
ΣΑ3: Αντικατάσταση των αρωματικών διαλυτών με 2, 4-πενταδιόνη.

Τα αποτελέσματα για το PAN παρουσιάζουν μεγάλη αύξηση (54%) στην μέγιστη του συγκέντρωση για το πρώτο σενάριο αντικατάστασης. Κατά την αντίδραση της 2,4-πενταδιόνης με την ρίζα OH, σύμφωνα με το μηχανισμό διάσπασης που προήλθε από το CHEMATA (Πίνακας 3.4), παράγεται μια σημαντική ποσότητα της ακετυλοπερόξυ ρίζας $CH_3C(O)O_2^{\cdot}$. Η αντίδραση αυτής της ρίζας με το NO_2 έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή PAN. Αντίθετα η αντικατάσταση του δεκανίου και των αρωματικών με την 2,4-πενταδιόνη έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση κατά 15% και 11% αντίστοιχα της μέγιστης συγκέντρωσης του PAN.

Με ανάλογο τρόπο μπορούν να εξηγηθούν και τα υπόλοιπα αποτελέσματα του Πίνακα 3.17.

Τα αποτελέσματα για το HNO_3 δείχνουν ότι όλες αυτές οι αντικαταστάσεις διαλυτών οδηγούν σε αυξήσεις της μέγιστης συγκέντρωσής του οξέος.

3.2.4.β Αντικατάσταση μόνο των εκπομπών με χρήση διαλύτη μιας ένωσης.

Στα παραπάνω σενάρια αντικατάστασης των πτητικών ενώσεων θεωρήθηκε ότι οι συνολικές εκπομπές των ενώσεων αντικαθίστανται από την 2,4πενταδιόνη.

Στα πλαίσια των στόχων της παρούσας εργασίας έχει ενδιαφέρον να δούμε πως διαμορφώνονται τα παραπάνω αποτελέσματα σε περίπτωση που γίνονται

αντικαταστάσεις μόνο στις εκπομπές από χρήση διαλύτη. Να σημειωθεί ότι σε αυτές τις προσομοιώσεις ένα mole του διαλύτη σε χρήση, αντικαθίσταται με ένα mole του διαλύτη αντικατάστασης.

Αυτά τα αποτελέσματα αφενός θα μας δώσουν στοιχεία σχετικά με την επίδραση της αντικατάστασης διαλυτών σε τοπικό επίπεδο, λαμβάνοντας υπόψη την ταυτόχρονη παρουσία των VOCs στην ατμόσφαιρα, αλλά και θα μας βοηθήσουν στην καλύτερη αξιολόγηση των αποτελεσμάτων του μοντέλου παγκόσμιας κλίμακας.

Στον Πίνακα 3.18 για κάθε μια από τις οργανικές πτητικές ενώσεις που λαμβάνονται υπόψη στο μοντέλο 0 διαστάσεων, παρουσιάζεται το ποσοστό εκπομπής της από χρήση διαλύτη. Αυτά τα ποσοστά, όπως θα δούμε παρακάτω (Πίνακας 4.2) δεν είναι τυχαία, αλλά προέρχονται από τις παραδοχές για τις εκπομπές που θα ληφθούν υπόψη στο μοντέλο παγκόσμιας κλίμακας.

Πίνακας 3.18: *Ποσοστά εκπομπών από χρήση διαλύτη των ενώσεων που λαμβάνονται υπόψη στο μοντέλο 0 διαστάσεων στο σύνολο των εκπομπών κάθε ένωσης.*

Ένωση	**Ποσοστό με χρήση διαλύτη (%)**
METHANOL	1,04
ACETONE	2,22
MEK	18,85
MIBK	80,90
DECANE	31,87
TOLUENE	26,63
XYLENE	23,13
BENZENE	0,34
ETHANOL	17,04
ETHACET	94,80
2BUTETH	22,71

Οι προσομοιώσεις έγιναν για τρία σενάρια εκπομπών (βασικό, NOxX2 και VOCx2) και για τρεις ομάδες σεναρίων αντικατάστασης με βάση τα στοιχεία του Πίνακα 3.18.

- 1η Ομάδα: αντικατάσταση του 31,87% των συνολικών εκπομπών του δεκανίου διαδοχικά με κάθε ένα από τους προτεινόμενους διαλύτες αντικατάστασης.
- 2η Ομάδα: αντικατάσταση του 26,63% των συνολικών εκπομπών του τολουολίου διαδοχικά με κάθε ένα από τους προτεινόμενους διαλύτες αντικατάστασης.
- 3η Ομάδα: αντικατάσταση του 23,13% των συνολικών εκπομπών του ξυλολίου διαδοχικά με κάθε ένα από τους προτεινόμενους διαλύτες αντικατάστασης.

Στους Πίνακες 3.19, 3.20 και 3.21 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για το όζον, για κάθε μία από τις παραπάνω ομάδες αντικατάστασης.

Ένα πρώτο γενικό συμπέρασμα που μπορεί να εξαχθεί για όλες τις περιπτώσεις είναι ότι, όπως είναι φυσικό, οι υπολογιζόμενες διαφορές στη μέγιστη συγκέντρωση όζοντος των παραπάνω σεναρίων αντικατάστασης είναι πολύ περιορισμένες σε σχέση με τις προσομοιώσεις κατά τις οποίες οι συνολικές εκπομπές των χρησιμοποιούμενων διαλυτών αντικαθίστανται με τους νέους διαλύτες (Πίνακας 3.17).

Αποτελέσματα για το όζον

Για τις συγκεκριμένες συνθήκες που ελήφθησαν υπόψη για τις προσομοιώσεις αυτές, οι προτεινόμενοι διαλύτες αντικατάστασης δεν μειώνουν πάντα τις συγκεντρώσεις του όζοντος, αναδυκνείωντας ότι η ικανότητα παραγωγής όζοντος είναι συνάρτηση και των συγκεντρώσεων των άλλων πτητικών ενώσεων που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα.

Αναλυτικότερα για κάθε περίπτωση μπορούμε να σχολιάσουμε τα παρακάτω:

Στο σενάριο αντικατάστασης των εκπομπών από χρήση διαλύτη του δεκανίου (Πίνακας 3.19), με ελάχιστες εξαιρέσεις (PDIONE για το βασικό σενάριο εκπομπής και PDIONE, MVE, HDIONE, για το NOxX2 σενάριο), η αντικατάσταση έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης όζοντος και όχι την προσδοκόμενη μείωσή της. Βέλτιστο αποτέλεσμα είναι η μείωση κατά 118,69-117,21=1,48 ppbv όταν στο σενάριο NOxX2 οι εκπομπές με χρήση διαλύτη του δεκανίου αντικαθίστανται με το PDIONE. Αντίθετα η μέγιστη αύξηση στην συγκέντρωση όζοντος 121,97-118,69=3,28 ppbv προκύπτει όταν στο σενάριο NOxX2 οι εκπομπές με χρήση διαλύτη του δεκανίου αντικαθίστανται με το ODVE.

Διαφορετική εικόνα παρουσιάζεται κατά την αντικατάσταση των εκπομπών από χρήση διαλύτη του τολουολίου (Πίνακας 3.20). Και σε αυτή την περίπτωση υπάρχουν προτεινόμενοι νέοι διαλύτες που αυξάνουν την συγκέντρωση του όζοντος. Όμως η αύξηση του λόγου NOx/VOC έχει σαν αποτέλεσμα μικρότερος αριθμός νέων προτεινόμενων διαλυτών να μπορεί να αντικαταστήσει το τολουόλιο με αποτέλεσμα την μείωση της συγκέντρωσης όζοντος.

Βέλτιστο αποτέλεσμα είναι η μείωση κατά 0,8 ppbv όταν στο σενάριο VOCX2 οι εκπομπές από χρήση διαλύτη του τολουολίου αντικαθίστανται με το PDIONE. Αντίθετα η μέγιστη αύξηση στην συγκέντρωση όζοντος (1,38 ppbv) προκύπτει όταν στο σενάριο VOCX2 οι εκπομπές από χρήση διαλύτη του τολουολίου αντικαθίστανται με το ODVE.

Πίνακας 3.19: *Μέγιστες συγκεντρώσεις* ***όζοντος****, μετά από αντικατάσταση των εκπομπών από χρήση διαλύτη του* ***δεκανίου*** *με τους διαλύτες αντικατάστασης. Οι διαλύτες έχουν ταξινομηθεί κατά αύξουσα τιμή συγκέντρωσης όζοντος.*

		Σενάριο Εκπομπών			
VOCX2		Βασικό		NOxX2	
Σενάριο Αντικ/σης	Όζον (ppbv)	Σενάριο Αντικ/σης	Όζον (ppbv)	Σενάριο Αντικ/σης	Όζον (ppbv)
Σ.Χ.Α.[12]	112,29	PDIONE	99,95	PDIONE	117,21
PDIONE	112,60	**Σ.Χ.Α.**	100,45	MVE	118,45
HDIONE	112,75	MVE	100,57	HDIONE	118,47
MVE	112,97	HDIONE	100,60	**Σ.Χ.Α.**	118,69
DDVE	113,30	EVE	100,88	EVE	119,00
EVE	113,34	PVE	100,98	PVE	119,21
PVE	113,38	BVE	101,19	BVE	119,66
BVE	113,47	IBVE	101,25	MVE2	119,67
ODVE	113,61	MVE2	101,30	IBVE	119,68
IBVE	113,64	TBVE	101,31	TBVE	119,83
TBVE	113,64	DVE2	101,51	DVE2	120,13
MVE2	113,93	DPM	101,62	DPM	120,17
DPM	114,02	DDVE	101,67	DVE3	120,58
DVE2	114,09	DVE3	101,73	DDVE	120,93
DVE3	114,17	CHDVE	101,92	CHDVE	121,00
CHDVE	114,31	ODVE	102,20	ODVE	121,97

Πίνακας 3.20: *Μέγιστες συγκεντρώσεις* ***όζοντος*** *μετά αντικατάσταση των εκπομπών από χρήση διαλύτη του* ***τολουολίου*** *με τους διαλύτες αντικατάστασης. Οι διαλύτες έχουν ταξινομηθεί κατά αύξουσα τιμή συγκέντρωσης όζοντος.*

		Σενάριο Εκπομπών			
VOCX2		Βασικό		NOxX2	
Σενάριο Αντικ/σης	Όζον (ppbv)	Σενάριο Αντικ/σης	Όζον (ppbv)	Σενάριο Αντικ/σης	Όζον (ppbv)
PDIONE	111,58	PDIONE	99,85	PDIONE	117,89
HDIONE	111,66	MVE	100,13	HDIONE	118,44
MVE	111,74	HDIONE	100,14	MVE	118,46
DDVE	111,91	EVE	100,27	**Σ.Χ.Α.**	118,69
EVE	111,92	PVE	100,31	EVE	118,72
PVE	111,93	BVE	100,41	PVE	118,81
BVE	111,98	IBVE	100,44	BVE	119,01
IBVE	112,06	**Σ.Χ.Α.**	100,45	IBVE	119,02
TBVE	112,06	MVE2	100,46	MVE2	119,02
ODVE	112,07	TBVE	100,47	TBVE	119,09
MVE2	112,19	DVE2	100,56	DPM	119,22
DPM	112,25	DPM	100,61	DVE2	119,23
DVE2	112,26	DDVE	100,63	DVE3	119,44
Σ.Χ.Α.	112,29	DVE3	100,65	DDVE	119,58
DVE3	112,30	CHDVE	100,74	CHDVE	119,63
CHDVE	112,36	ODVE	100,88	ODVE	120,07

[12] Σ.Χ.Α : Σενάριο Χωρίς Αντικαταστάσεις

Πίνακας 3.21: *Μέγιστες συγκεντρώσεις* ***όζοντος*** *μετά από αντικατάσταση των εκπομπών από χρήση διαλύτη του* ***ξυλολίου*** *με τους διαλύτες αντικατάστασης. Οι διαλύτες έχουν ταξινομηθεί κατά αύξουσα τιμή συγκέντρωσης όζοντος.*

Σενάριο Εκπομπών					
VOCX2		Βασικό		NOxX2	
Σενάριο Αντικ/σης	Όζον (ppbv)	Σενάριο Αντικ/σης	Όζον (ppbv)	Σενάριο Αντικ/σης	Όζον (ppbv)
PDIONE	111,68	PDIONE	99,95	PDIONE	117,95
HDIONE	111,72	HDIONE	100,13	HDIONE	118,30
MVE	111,79	MVE	100,13	MVE	118,32
DDVE	111,90	EVE	100,22	EVE	118,48
EVE	111,90	PVE	100,24	PVE	118,54
PVE	111,91	BVE	100,31	BVE	118,67
BVE	111,94	IBVE	100,32	IBVE	118,68
IBVE	111,99	MVE2	100,34	MVE2	118,68
TBVE	111,99	TBVE	100,34	**Σ.Χ.Α.**	118,69
ODVE	112,00	DVE2	100,40	TBVE	118,72
MVE2	112,07	DPM	100,42	DPM	118,80
DPM	112,10	DDVE	100,44	DVE2	118,82
DVE2	112,11	**Σ.Χ.Α.**	100,45	DVE3	118,95
DVE3	112,14	DVE3	100,46	DDVE	119,03
CHDVE	112,18	CHDVE	100,52	CHDVE	119,06
Σ.Χ.Α.	112,29	ODVE	100,60	ODVE	119,35

Ανάλογη με την προηγούμενη είναι και η εικόνα που παρουσιάζεται κατά την αντικατάσταση των εκπομπών με χρήση διαλύτη του ξυλολίου (Πίνακας 3.21). Και σε αυτή την περίπτωση υπάρχουν προτεινόμενοι διαλύτες που αυξάνουν την συγκέντρωση όζοντος.

Η αύξηση του λόγου NOx/VOC έχει σαν αποτέλεσμα μικρότερος αριθμός νέων προτεινόμενων διαλυτών να μπορεί να αντικαταστήσει το ξυλόλιο με αποτέλεσμα την μείωση της συγκέντρωσης του όζοντος. Βέλτιστο αποτέλεσμα επιτυγχάνεται με μείωση κατά 0,61 ppbv όταν στο σενάριο VOCx2 οι εκπομπές με χρήση διαλύτη του τολουολίου αντικαθίστανται με το PDIONE. Αντίθετα η μέγιστη αύξηση στην συγκέντρωση όζοντος (0,66 ppbv) προκύπτει όταν στο σενάριο NO_xx2 οι εκπομπές με χρήση διαλύτη του ξυλολίου αντικαθίστανται με το ODVE.

Αποτελέσματα για το νιτρικό οξύ

Στους Πίνακες 3.22, 3.23 και 3.24 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για το νιτρικό οξύ, για κάθε ένα από τα παραπάνω σενάρια αντικατάστασης. Κατά την αντικατάσταση των εκπομπών με χρήση διαλύτη του δεκανίου (Πίνακας 3.22), υπάρχουν προτεινόμενοι διαλύτες που αυξάνουν την συγκέντρωση νιτρικού οξέος.

Πίνακας 3.22: *Μέγιστες συγκεντρώσεις* ***νιτρικού οξέος*** *μετά από αντικατάσταση των εκπομπών από χρήση διαλύτη του* ***δεκανίου*** *με τους διαλύτες αντικατάστασης. Οι διαλύτες έχουν ταξινομηθεί κατά αύξουσα τιμή συγκέντρωσης νιτρικού οξέος.*

		Σενάριο Εκπομπών			
VOCX2		Βασικό		NOxX2	
Σενάριο Αντικ/σης	HNO_3 (ppbv)	Σενάριο Αντικ/σης	HNO_3 (ppbv)	Σενάριο Αντικ/σης	HNO_3 (ppbv)
ODVE	9,72	ODVE	12,10	ODVE	27,11
DDVE	9,83	DDVE	12,23	DDVE	27,33
DVE3	9,99	CHDVE	12,39	**Σ.Χ.Α.**	27,55
CHDVE	10,00	DVE3	12,40	CHDVE	27,58
DVE2	10,09	**Σ.Χ.Α.**	12,40	DPM	27,62
DPM	10,09	DPM	12,42	DVE3	27,62
BVE	10,12	DVE2	12,49	HDIONE	27,75
TBVE	10,14	HDIONE	12,51	DVE2	27,76
IBVE	10,16	BVE	12,51	BVE	27,79
Σ.Χ.Α.	10,16	TBVE	12,52	TBVE	27,80
PVE	10,21	IBVE	12,54	IBVE	27,84
MVE2	10,21	MVE2	12,57	MVE2	27,88
HDIONE	10,21	PVE	12,59	PVE	27,92
EVE	10,25	EVE	12,63	EVE	27,98
MVE	10,30	MVE	12,68	MVE	28,06
PDIONE	10,56	PDIONE	12,81	PDIONE	28,22

Πίνακας 3.23: *Μέγιστες συγκεντρώσεις* ***νιτρικού οξέος*** *μετά από αντικατάσταση των εκπομπών από χρήση διαλύτη του* ***τολουολίου*** *με τους διαλύτες αντικατάστασης. Οι διαλύτες έχουν ταξινομηθεί κατά αύξουσα τιμή συγκέντρωσης νιτρικού οξέος.*

		Σενάριο Εκπομπών			
VOCX2		Βασικό		NOxX2	
Σενάριο Αντικ/σης	HNO_3 (ppbv)	Σενάριο Αντικ/σης	HNO_3 (ppbv)	Σενάριο Αντικ/σης	HNO_3 (ppbv)
ODVE	9,79	ODVE	12,11	ODVE	27,10
DDVE	9,84	DDVE	12,17	DDVE	27,20
DVE3	9,90	CHDVE	12,24	CHDVE	27,30
CHDVE	9,91	DVE3	12,24	DVE3	27,32
DVE2	9,94	DPM	12,25	DPM	27,33
DPM	9,96	DVE2	12,28	DVE2	27,38
BVE	9,96	BVE	12,29	HDIONE	27,39
TBVE	9,97	HDIONE	12,29	BVE	27,40
IBVE	9,98	TBVE	12,30	TBVE	27,41
PVE	10,00	IBVE	12,31	IBVE	27,42
MVE2	10,00	MVE2	12,32	MVE2	27,44
HDIONE	10,02	PVE	12,32	PVE	27,46
EVE	10,02	EVE	12,34	EVE	27,48
MVE	10,04	MVE	12,36	MVE	27,52
Σ.Χ.Α.	10,16	**Σ.Χ.Α.**	12,40	**Σ.Χ.Α.**	27,55
PDIONE	10,16	PDIONE	12,42	PDIONE	27,59

Πίνακας 3.24: *Μέγιστες συγκεντρώσεις* ***νιτρικού οξέος*** *μετά από αντικατάσταση των εκπομπών από χρήση διαλύτη του* ***ξυλολίου*** *με τους διαλύτες αντικατάστασης. Οι διαλύτες έχουν ταξινομηθεί κατά αύξουσα τιμή συγκέντρωσης νιτρικού οξέος.*

Σενάριο Εκπομπών					
VOCX2		Βασικό		NOxX2	
Σενάριο Αντικ/σης	HNO_3 (ppbv)	Σενάριο Αντικ/σης	HNO_3 (ppbv)	Σενάριο Αντικ/σης	HNO_3 (ppbv)
ODVE	9,96	ODVE	12,25	ODVE	27,32
DDVE	10,00	DDVE	12,29	PDIONE	27,32
DVE3	10,04	CHDVE	12,33	DDVE	27,38
CHDVE	10,04	DVE3	12,33	CHDVE	27,45
DVE2	10,06	DPM	12,34	DVE3	27,46
BVE	10,08	DVE2	12,36	DPM	27,47
DPM	10,08	BVE	12,37	DVE2	27,50
TBVE	10,08	HDIONE	12,37	HDIONE	27,50
IBVE	10,09	TBVE	12,37	BVE	27,51
PVE	10,10	IBVE	12,37	TBVE	27,51
MVE2	10,10	MVE2	12,38	IBVE	27,52
HDIONE	10,11	PVE	12,39	MVE2	27,54
EVE	10,11	EVE	12,40	PVE	27,55
MVE	10,13	**Σ.Χ.Α.**	12,40	**Σ.Χ.Α.**	27,55
Σ.Χ.Α.	10,16	MVE	12,41	EVE	27,56
PDIONE	10,20	PDIONE	12,45	MVE	27,59

Η αύξηση του λόγου NOx/VOC έχει σαν αποτέλεσμα μεγαλύτερος αριθμός νέων προτεινόμενων διαλυτών να μπορεί να αντικαταστήσει το δεκάνιο προκαλώντας μείωση της συγκέντρωσης νιτρικού οξέος. Βέλτιστο αποτέλεσμα είναι η μείωση κατά 0,44 ppbv, όταν στα σενάρια εκπομπών VOCX2 και NOxX2 οι εκπομπές με χρήση διαλύτη του δεκανίου αντικαθίστανται με το ODVE. Αντίθετα η μέγιστη αύξηση στην συγκέντρωση νιτρικού οξέος (0,67 ppbv) προκύπτει όταν στο σενάριο NOxX2 οι εκπομπές με χρήση διαλύτη του δεκανίου αντικαθίστανται με το PDIONE.

Στην αντικατάσταση των εκπομπών με χρήση διαλύτη του τολουολίου (Πίνακας 3.23), όλοι οι διαλύτες, με εξαίρεση το PDIONE παρουσιάζουν μικρότερες συγκεντρώσεις σε νιτρικό οξύ. Βέλτιστο αποτέλεσμα είναι η μείωση κατά 0,45 ppbv όταν στο σενάριο NOxX2 οι εκπομπές με χρήση διαλύτη του τολουολίου αντικαθίστανται με το ODVE.

Παρόμοια με την παραπάνω είναι και η εικόνα που παρουσιάζεται κατά αντικατάσταση των εκπομπών με χρήση διαλύτη του ξυλολίου (Πίνακας 3.24). Βέλτιστο αποτέλεσμα είναι η μείωση της συγκέντρωσης του νιτρικού οξέος κατά 0,23 ppbv, όταν στο σενάριο NOxX2 οι εκπομπές με χρήση διαλύτη του τολουολίου αντικαθίστανται με το ODVE.

Αποτελέσματα για το PAN

Στους Πίνακες 3.25, 3.26 και 3.27 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για το PAN, για κάθε ένα από τα παραπάνω σενάρια αντικατάστασης.

Παρατηρούμε ότι σε καθε περίπτωση και σε κάθε σενάριο εκπομπών, η αντικατάσταση των εκπομπών με χρήση διαλύτη του δεκανίου τολουολίου και του ξυλολίου έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση των συγκεντρώσεων του PAN.

Για το δεκάνιο, το τολουόλιο και το ξυλόλιο η μέγιστη αύξηση (κατά 0,48, 0,21 και 0,09 ppbv αντίστοιχα), παρουσιάζεται στο σενάριο VOCX2 με την αντικατάστασή τους από το HDIONE, το HDIONE και το TBVE αντίστοιχα.

Μετά την ολοκλήρωση αυτών των σεναρίων αντικατάστασης είναι χρήσιμο να κάνουμε σύγκριση των αποτελεσμάτων τους με τα αποτελέσματα των μοντέλων της Παραγράφου 3.4.2., ξεκινώντας από τις διαφορές που υπάρχουν στα δύο είδη προσομοιώσεων.

Στα μοντέλα της Παραγράφου 3.4.2, θεωρείται ότι μόνο μια ένωση εκπέμπεται κάθε φορά στην ατμόσφαιρα με τις ίδιες κάθε φορά εκπομπές. Στα μοντέλα της παρούσας παραγράφου όλες οι ενώσεις (διαλύτες σε χρήση και άλλα VOCs) εκπέμπονται ταυτόχρονα με συνολικές εκπομπές ίδιες με αυτές των

Πίνακας 3.25: *Μέγιστες συγκευτρώσεις* ***PAN****, μετά από αντικατάσταση των εκπομπών από χρήση διαλύτη του* ***δεκανίου*** *με τους διαλύτες αντικατάστασης. Οι διαλύτες έχουν ταξινομηθεί κατά αύξουσα τιμή συγκέντρωσης PAN.*

Σενάριο Εκπομπών					
VOCX2		Βασικό		NOxX2	
Σενάριο Αντικ/σης	PAN (ppbv)	Σενάριο Αντικ/σης	PAN (ppbv)	Σενάριο Αντικ/σης	PAN (ppbv)
Σ.Χ.Α.	3,58	**Σ.Χ.Α.**	2,67	**Σ.Χ.Α.**	3,96
CHDVE	3,68	CHDVE	2,71	BVE	4,13
DVE3	3,70	DVE2	2,71	CHDVE	4,05
DVE2	3,72	DVE3	2,71	DDVE	4,14
ODVE	3,77	PDIONE	2,73	DPM	4,21
PDIONE	3,79	MVE2	2,75	DVE2	4,21
DDVE	3,81	MVE	2,77	DVE3	4,02
MVE2	3,81	PVE	2,78	EVE	4,04
PVE	3,87	ODVE	2,78	HDIONE	4,29
MVE	3,88	DDVE	2,78	IBVE	4,13
EVE	3,89	EVE	2,78	MVE	4,03
BVE	3,92	BVE	2,82	MVE2	4,05
TBVE	3,93	IBVE	2,82	ODVE	4,17
DPM	3,93	TBVE	2,82	PDIONE	3,97
IBVE	3,94	DPM	2,86	PVE	4,06
HDIONE	4,06	HDIONE	2,93	TBVE	4,14

Πίνακας 3.26: *Μέγιστες συγκεντρώσεις **PAN**, μετά από αντικατάσταση των εκπομπών από χρήση διαλύτη του **τολουολίου** με τους διαλύτες αντικατάστασης. Οι διαλύτες έχουν ταξινομηθεί κατά αύξουσα τιμή συγκέντρωσης PAN.*

Σενάριο Εκπομπών					
VOCX2		Βασικό		NOxX2	
Σενάριο Αντικ/σης	PAN (ppbv)	Σενάριο Αντικ/σης	PAN (ppbv)	Σενάριο Αντικ/σης	PAN (ppbv)
Σ.Χ.Α.	3,58	**Σ.Χ.Α.**	2,67	**Σ.Χ.Α.**	3,96
CHDVE	3,62	CHDVE	2,70	PDIONE	4,00
DVE3	3,63	DVE2	2,70	DVE2	4,02
DVE2	3,63	DVE3	2,70	MVE	4,03
ODVE	3,65	PDIONE	2,71	DVE3	4,03
PDIONE	3,66	MVE2	2,73	MVE2	4,03
DDVE	3,67	ODVE	2,73	CHDVE	4,04
MVE2	3,67	PVE	2,73	PVE	4,04
PVE	3,70	DDVE	2,73	EVE	4,04
MVE	3,70	EVE	2,73	BVE	4,07
EVE	3,71	BVE	2,75	IBVE	4,07
BVE	3,72	MVE	2,75	DDVE	4,08
DPM	3,73	TBVE	2,75	TBVE	4,08
TBVE	3,73	DPM	2,77	ODVE	4,09
IBVE	3,73	HDIONE	2,80	DPM	4,11
HDIONE	3,79	IBVE	2,80	HDIONE	4,14

Πίνακας 3.27: *Μέγιστες συγκεντρώσεις **PAN** μετά από αντικατάσταση των εκπομπών από χρήση διαλύτη του **ξυλολίου** με τους διαλύτες αντικατάστασης. Οι διαλύτες έχουν ταξινομηθεί κατά αύξουσα τιμή συγκέντρωσης PAN.*

Σενάριο Εκπομπών					
VOCX2		Βασικό		NOxX2	
Σενάριο Αντικ/σης	Όζον (ppbv)	Σενάριο Αντικ/σης	Όζον (ppbv)	Σενάριο Αντικ/σης	Όζον (ppbv)
Σ.Χ.Α.	3,58	**Σ.Χ.Α.**	2,67	**Σ.Χ.Α.**	3,96
BVE	3,67	BVE	2,71	BVE	4,01
CHDVE	3,60	CHDVE	2,68	CHDVE	3,99
DDVE	3,64	DDVE	2,70	DDVE	4,02
DPM	3,67	DPM	2,73	DPM	4,04
DVE2	3,61	DVE2	2,69	DVE2	3,98
DVE3	3,61	DVE3	2,69	DVE3	3,99
EVE	3,66	EVE	2,71	EVE	4,00
HDIONE	3,71	HDIONE	2,75	HDIONE	4,06
IBVE	3,67	IBVE	2,72	IBVE	4,02
MVE	3,66	MVE	2,70	MVE	3,99
MVE2	3,64	MVE2	2,70	MVE2	3,99
ODVE	3,62	ODVE	2,70	ODVE	4,03
PDIONE	3,63	PDIONE	2,69	PDIONE	4,03
PVE	3,66	PVE	2,70	PVE	4,00
TBVE	3,67	TBVE	2,72	TBVE	4,02

μοντέλων της Παραγράφου 3.2.2, ενώ κατά τις αντικαταστάσεις μόνο το κλάσμα των εκπομπών που θεωρείται ότι προέρχεται από την χρήση διαλύτη μιας ένωσης αντικαθίσταται από τον προτεινόμενο διαλύτη αντικατάστασης.

Έτσι λοιπόν οι δύο σειρές προσομοιώσεων διαφέρουν ουσιαστικά τόσο στις εκπομπές των ενώσεων όσο και στο γεγονός ότι στις προσομοιώσεις της Παραγράφου 3.2.2 δεν λαμβάνονται υπόψη οι πολύπλοκες αλληλεπιδράσεις στους μηχανισμούς διάσπασης ενώσεων που ταυτόχρονα εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα.

Με βάση τα παραπάνω, οι προσομοιώσεις της Παραγράφου 3.2.2, ποσοτικοποιούν την σχετική ικανότητα παραγωγής όζοντος, PAN και νιτρικού οξέος της κάθε ένωσης μεμονωμένα, ενώ οι προσομοιώσεις της παρούσας παραγράφου, προσεγγίζουν περισσότερο την πραγματική κατάσταση που επικρατεί στην ατμόσφαιρα και θα συγκριθούν αργότερα με τα αποτελέσματα του μοντέλου παγκόσμιας κλίμακας.

Κεφάλαιο 4

Περιγραφή του μοντέλου παγκόσμιας κλίμακας

4.1 Γενικά στοιχεία του μοντέλου

Το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε για τους σκοπούς της παρούσας εργασίας είναι το μοντέλο παγκόσμιας κλίμακας χημείας και μεταφοράς TM3 (Houwelling et al, 1998; Dentener et al., 1999; Tsigaridis and Kanakidou, 2003; Tsigaridis et al, 2005, 2006, Tsigaridis and Kanakidou 2007) και ειδικότερα η έκδοση που παρουσιάζεται από τους Dentener et al., 1999.

Το μοντέλο χωρίζει την ατμόσφαιρα σε «κουτιά» που επικοινωνούν μεταξύ τους με την μεταφορά των αερίων μαζών, και σε κάθε ένα από τα οποία, λαμβάνουν χώρα οι διεργασίες που θα περιγραφούν παρακάτω. Η έκδοση του μοντέλου που χρησιμοποιήθηκε παρέχει την δυνατότητα τριών επιλογών του μεγέθους των κουτιών και άρα του συνολικού αριθμού τους όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.1. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν τόσο η χαμηλή ανάλυση (CG), όσο και η υψηλή (VG) ανάλυση του μοντέλου. Το πλεονέκτημα της υψηλής ανάλυσης είναι ότι το μικρό μέγεθος των κουτιών έχει σαν αποτέλεσμα οι ισχυρές τοπικές εκπομπές ή παραγωγές ενώσεων να μην διαχέονται σε κουτιά μεγάλου μεγέθους έτσι ώστε τελικά να μειώνονται οι συγκεντρώσεις τους (όπως αυτό συμβαίνει στην χαμηλή ανάλυση). Το μειονέκτημά της αντίθετα είναι, ότι το μικρό μέγεθος των κουτιών (και άρα ο μεγάλος αριθμός τους), έχει σαν αποτέλεσμα τη μεγάλη αύξηση του υπολογιστικού χρόνου (Πίνακας 4.1). Επίσης μεγάλη επίδραση στον υπολογιστικό

χρόνο έχει και ο αριθμός των ενώσεων που λαμβάνονται υπόψη. Το λογικό διάγραμμα του TM3 παρουσιάζεται στο Παράρτημα V.

Σε αυτή την εργασία, δεδομένου του πλήθους των προσομοιώσεων που απαιτούνται, ο κύριος όγκος τους έγινε με το μοντέλο χαμηλής ανάλυσης. Το μοντέλο υψηλής ανάλυσης χρησιμοποιήθηκε μόνο σε λίγες περιπτώσεις (αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της βασικής προσομοίωσης σε σχέση με δεδομένα σταθμών μέτρησης όζοντος και μονοξειδίου του άνθρακα, μελέτη της επίδρασης των διαλυτών στην οξειδωτική κατάσταση της ατμόσφαιρας και στην παραγωγή SOA και μόνο σε μία προσομοίωση αντικατάστασης διαλυτών). Στο μοντέλο περιλαμβάνονται οι διεργασίες εκπομπής των ενώσεων, η ανάγνωση των μετεωρολογικών δεδομένων, οι οριζόντιες κινήσεις των αερίων μαζών (advection), οι γρήγορες κάθετες κινήσεις αερίων μαζών (convection), η χημεία, η παραγωγή δευτερογενών οργανικών σωματιδίων, η υγρή και η ξηρή εναπόθεση.

Ειδικότερα για την μετεωρολογία να σημειωθεί ότι το μοντέλο δεν την υπολογίζει, αλλά διαβάζει τα δεδομένα του ECMWF[1] (Gibson et al., 1997; http://www.ecmwf.int/research/era/ERA-15). Τα δεδομένα αυτά περιέχουν παραμέτρους όπως η διεύθυνση και η ταχύτητα του ανέμου, η θερμοκρασία, η υγρασία, η νεφοκάλυψη, το ύψος των συννέφων, το ύψος της βροχόπτωσης κ.α., και έχουν προέλθει από εξομοίωση μετεωρολογικών μετρήσεων από διάφορα μέρη του κόσμου (όπου αυτές ήταν διαθέσιμες) και προβλέψεις από ένα μετεωρολογικό μοντέλο για τα σημεία που δεν υπήρχαν μετρήσεις, ώστε τα δεδομένα να είναι πλήρη. Τα στοιχεία αυτά είναι διαθέσιμα σε εξάωρη βάση (και κάθε τότε μεταβάλλονται στο μοντέλο), ενώ τις ενδιάμεσες ώρες θεωρείται ότι οι μετεωρολογικές συνθήκες παραμένουν αμετάβλητες.

Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των ατμοσφαιρικών συστατικών το TM3 χρησιμοποιεί την μέθοδο διαχωρισμού των διεργασιών στο χρόνο (operation splitting), υπολογίζει δηλαδή την επίδραση κάθε διεργασίας χωριστά και διαδοχικά τη μια μετά την άλλη.

Το χημικό σχήμα στο TM3 περιλαμβάνει 159 ενώσεις εκ των οποίων για τις 124 λαμβάνεται υπόψη και η μεταφορά, λόγω μεγάλου χρόνου ζωής. Επίσης περιλαμβάνει 45 αντιδράσεις φωτοδιάσπασης, 262 θερμικές αντιδράσεις και 4 αντιδράσεις στην υγρή φάση.

[1] European Center for Medium Weather Forecast

Πίνακας 4.1: *- Χαρακτηριστικά της έκδοσης TM3KNMI του μοντέλου TM3.*

Ανάλυση	Γεωγ. πλάτος	Γεωγ. μήκος	Αριθμός κουτιών	Απαιτούμενος χρόνος προσομοίωσης (ώρες/έτος)[2]
CG	7,5 ο	10 ο	16340	6,5
FG	3,75 ο	5 ο	62966	(δεν χρησιμοποιήθηκε)
VG	2,5 ο	2,5 ο	312542	288

4.1.1 Οι χημικές ενώσεις και οι εκπομπές τους

Στο Κεφάλαιο 2 αναφέρθηκαν αναλυτικά οι χημικές ενώσεις οι οποίες λαμβάνονται υπόψη στο μοντέλο όπως και στοιχεία για τις εκπομπές τους.

Οι ενώσεις που λαμβάνονται υπόψη στο παγκόσμιο 3διάστατο μοντέλο και που πρωτογενώς εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα όπως επίσης και οι ετήσιες ποσότητες εκπομπής τους, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2 (δεύτερη στήλη: εκπομπή βασικής προσομοίωσης). Να σημειωθεί ότι σε αυτήν την στήλη του πίνακα αναφέρονται οι συνολικές εκπομπές των ενώσεων από όλες τις χρήσεις, συμπεριλαμβανομένων των εκπομπών από χρήση διαλύτη για τις ενώσεις που έχουν τέτοια χρήση.

4.1.2 Χημεία στην αέρια φάση

Η χημεία στην αέρια φάση που λαμβάνεται υπόψη στο μοντέλο έχει περιγραφεί στην Παράγραφο 3.1.3 και στον Πίνακα 3.4.

Να σημειωθεί όμως, ότι για να ληφθεί υπόψη στο μοντέλο παγκόσμιας κλίμακας η παραγωγή SOA από την διάσπαση των αρωματικών ενώσεων (τολουόλιο, ξυλόλιο και βενζόλιο), οι αντιδράσεις διάσπασης για αυτές τις ενώσεις τροποποιήθηκαν όπως περιγράφεται στην Παράγραφο 4.1.5. Επίσης, δεδομένου ότι έγινε και μια προσπάθεια εκτίμησης της παραγωγής SOA από το δεκάνιο, σε μια προσομοίωση τροποποιήθηκε όπως θα δούμε και η αντίδραση διάσπασης του δεκανίου.

Εκτός από τις ανθρωπογενείς εκπομπές προδρόμων ενώσεων των SOA, στο μοντέλο λαμβάνονται υπόψη, όπως ήδη αναφέραμε (Παράγραφος 2.2.9), και πρόδρομες ενώσεις βιογενούς προέλευσης (μονοτερπένια και σεσκιτερπένια που αναπαρίστανται στο μοντέλο με τα α-πινένιο και β-πινένιο). Η χημική διάσπαση αυτών των ενώσεων παραμετροποιήθηκε στο μοντέλο παγκόσμιας κλίμακας όπως περιγράφεται στην εργασία των Tsigaridis and Kanakidou (2003).

[2] Χρησιμοποιώντας ηλεκτρονικό υπολογιστή Pentium IV με CPU 3GHz και μνήμη RAM 2 Gbyte.

Πίνακας 4.2: *- Εκπομπές ενώσεων που λαμβάνονται υπόψη στο παγκόσμιο μοντέλο (έτος 2001).*

Ένωση	Εκπομπή βασικής προσομοίωσης	Εκπομπή προσομοίωσης χωρίς διαλύτες	Εκπομπή από χρήση διαλύτη	Μονάδες
NOx	50,65	50,65	-	Tg N
CO	1230,76	1230,76	-	Tg
CH_2O	11,97	11,97	-	Tg
CH_3OH	42,45	42,00	0,44	Tg
C_2H_6	10,21	10,21	-	Tg
C_2H_4	24,98	24,98	-	Tg
SO_2	92,18	92,18	-	Tg S
CH_3CHO	24,81	24,81	-	Tg
C_3H_8	10,92	10,92	-	Tg
C_3H_6	24,79	24,79	-	Tg
CH_3COCH_3	31,08	30,38	0,69	Tg
C_4H_{10}	26,47	26,47	-	Tg
DMS[3]	19,40	19,40	-	Tg S
MEK[4]	5,20	4,22	0,98	Tg
Ισοπρένιο	355,81	355,81	-	Tg
α-πινένιο[5]	119,34	119,34	-	Tg
β-πινένιο[5]	119,34	119,34	-	Tg
NH_3	55,82	55,82	-	Tg N
SO_4	2,13	2,13	-	Tg S
MIBK[6]	0,89	0,18	0,72	Tg
Δεκάνιο	23,50	16,01	7,49	Tg
Τολουόλιο	6,76	4,96	1,80	Tg
Ξυλόλιο	9,34	7,18	2,16	Tg
Βενζόλιο	5,82	5,80	0,02	Tg
C_2H_5OH	10,39	8,62	1,77	Tg
Αιθυλεστέρας οξικού οξέος	2,69	0,14	2,55	Tg
2-βουτοξυαιθανόλη	4,36	3,36	0,99	Tg
POC [7]αδιάλυτο	13,36	13,36	-	Tg C
POC διαλυτό	13,36	13,36	-	Tg C
BC[8] αδιάλυτο	14,06	14,06	-	Tg C
BC διαλυτό	3,52	3,52	-	Tg C

4.1.3 Ξηρή εναπόθεση

Σαν ξηρή εναπόθεση ορίζεται η απομάκρυνση αερίων από την ατμόσφαιρα με τυρβώδη μεταφορά και πρόσληψη από τις επιφάνειες.

[3] Διμέθυλοσουλφίδιο.
[4] Μέθυλοαιθυλοκετόνη.
[5] Στις εκπομπές αυτές συμπεριλαμβάνεται το 32% των ORVOC που έχουν την δυνατότητα να παράγουν SOA (Παράγραφος 2.2.9.)
[6] Μεθυλοισοβουτυλοκετόνη.
[7] POC: Particulate Organic Carbon, Οργανική σωματιδιακή ύλη.
[8] BC : Black Carbon, Μαύρος (σωματιδιακός) άνθρακας.

Η ροή εναπόθεσης μιας ένωσης, F_c (μόρια m^{-2} s^{-1}) δίδεται από την σχέση (Wesely, 1988; Ganzeveld and Lelieveld, 1995):

$$F_c = c_z v_d \qquad \textit{Εξίσωση 4.1}$$

όπου c_z είναι η συγκέντρωση του αερίου (μόρια m^{-3}) στο ύψος αναφοράς z, και v_d είναι η ταχύτητα εναπόθεσης (m s^{-1}) στο ύψος αναφοράς z.

Η ταχύτητα εναπόθεσης (v_d), θεωρείται ανεξάρτητη από την συγκέντρωση του αερίου και υπολογίζεται από την σχέση:

$$v_d = \frac{1}{r_a + r_b + r_c} \qquad \textit{Εξίσωση 4.2}$$

Η ταχύτητα εναπόθεσης επίσης σχετίζεται με τα χαρακτηριστικά των επιφανειών και με τις ατμοσφαιρικές συνθήκες πάνω από αυτές τις επιφάνειες. Στην Εξίσωση 4.2, r_a είναι η αεροδυναμική αντίσταση, η οποία είναι συνάρτηση του τυρβώδους στο επιφανειακό στρώμα, r_b είναι η αντίσταση στο στρώμα ανάμιξης και μερικά ελέγχεται από την μοριακή διάχυση και r_s είναι μια συνδιασμένη αντίσταση όλων των τρόπων μεταφοράς που καθορίζει την πρόσληψη του αερίου από την επιφάνεια.

Η παράμετρος r_s μπορεί να υπολογιστεί, σε αναλογία με το νόμο του Ohm για τις ηλεκτρικές αντιστάσεις, με την παρακάτω σχέση:

$$r_c = \left[\frac{1}{(r_s + r_{m)}} + \frac{1}{r_{lu}} + \frac{1}{(r_{dc} + r_{cl)}} + \frac{1}{(r_{ac} + r_{gs)}} \right]^{-1} \qquad \textit{Εξίσωση 4.3}$$

όπου r_s, είναι η αντίσταση των stomata των φύλλλων, r_m, είναι η μεσοφυλλική αντίσταση των φύλλων, r_{lu} είναι η αντίσταση της επιφάνειας των φύλλων στην υγιή βλάστηση και κατ' άλλο τρόπο η αντίσταση των εξωτερικών επιφανειών της ανώτερης βλάστησης, r_{dc} είναι η αντίσταση για την μεταφορά στην αέρια φάση, r_{cl} είναι η αντίσταση για τα φύλλα, τους βλαστούς, τις φλούδες των δέντρων και για άλλες επιφάνειες της κατώτερης βλάστησης, r_{ac} είναι η αντίσταση για την μεταφορά που εξαρτάται μόνο από το ύψος και την πυκνότητα της βλάστησης και τέλος, r_{gs} είναι η αντίσταση του εδάφους του στρώματος των φύλλων κλπ στην επιφάνεια της γης. Για περισσότερα στοιχεία σχετικά με την ξηρή εναπόθεση παραπέμπουμε στην εργασία των Wesely and Hicks (2000).

4.1.4 Υγρή εναπόθεση

Η υγρή εναπόθεση είναι η διαδικασία απομάκρυνσης από την ατμόσφαιρα των αερίων και των σωματιδίων μέσω της διάλυσής τους στα σταγονίδια των

συννέφων. Αυτό το είδος απομάκρυνσης ονομάζεται απομάκρυνση μέσα στο σύννεφο (in cloud scavenging). Εκτός από τον παραπάνω μηχανισμό, τα σωματίδια απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα και παρασυρόμενα από τις σταγόνες της βροχής. Ο μηχανισμός αυτός καλείται απομάκρυνση κάτω από το σύννεφο (below cloud scavenging).

Η μέσα στα σύννεφα απομάκρυνση των υδρόφοβων πρωτογενών ανθρακούχων σωματιδίων και του 20% των SOA που θεωρούνται υδρόφοβα (Tsigaridis et al., 2006) είναι μικρότερη από των nss-θειικών λόγω της μικρότερης συγγένειάς τους με το νερό και θεωρούνται αδιάλυτα από τις σταγόνες των συννέφων, με αποτέλεσμα να απομακρύνονται μόνο με την κάτω από το σύννεφο απομάκρυνση. Τα υδρόφιλα ανθρακούχα σωματίδια, καθώς και τα υπόλοιπα συστατικά των σωματιδίων, απομακρύνονται με υγρή εναπόθεση όπως τα nss-θειικά (Jeuken et al. 2001).

Η επίλυση της υγρής εναπόθεσης στο μοντέλο παραμετροποιείται όπως περιγράφεται από τους Roelofs and Lelieveld (1995), Guelle et al. (1998) και Jeuken et al. (2001). Συγκεκριμένα στο μοντέλο λαμβάνονται υπ᾽οψη δύο μορφές βροχόπτωσης, η βροχόπτωση μεγάλης (συνοπτικής) κλίμακας και η βροχόπτωση από επαγωγή. Η συνοπτική βροχόπτωση υπολογίζεται από το μοντέλο το ίδιο με τις ίδιες παραμετροποιήσεις που χρησιμοποιούνται στο μοντέλο πρόγνωσης καιρού του ECMWF (Tiedtke, 1993) και χρησιμοποιώντας τη διάγνωση της σχετικής υγρασίας και του περιεχομένου των σύννεφων σε νερό και πάγο από το ECMWF. Η μέσα στα σύννεφα απομάκρυνση των αερίων και των σωματιδίων υπολογίζεται χρησιμοποιώντας μια απομάκρυνση πρώτου βαθμού (Guelle et al., 1998).

Στο μοντέλο οι αέριες ενώσεις χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες α) στις μη διαλυτές ενώσεις που δεν απομακρύνονται μέσω της υγρής εναπόθεσης, β) αυτές που θεωρείται ότι διαλύονται εξ ολοκλήρου στις σταγόνες των συννέφων και γ) σε αυτές που είναι μερικά διαλυτές και επομένως διαλύονται ανάλογα με το συντελεστή Henry. Το HNO_3 θεωρείται πλήρως διαλυτό στο νερό και σαρώνεται μέσα στα σύννεφα με τον ίδιο ρυθμό που μετατρέπονται τα σύννεφα σε βροχή. Η σάρωση όλων των άλλων αερίων γίνεται με βάση και αυτό το ρυθμό απομάκρυνσης του HNO_3 διορθωμένο με βάση τη σταθερά του Henry της ένωσης (Dentener and Crutzen, 1993). Η σάρωση κάτω από τα σύννεφα των αερίων υπολογίζεται ως συνάρτηση του συντελεστή μεταφοράς μάζας, του αδιάστατου περιεχομένου των συννέφων σε νερό και της διαμέτρου των σταγόνων της βροχής (Roelofs and Lelieveld, 1995).

Η απομάκρυνση μέσα σε επαγωγικά σύννεφα παραμετροποιήθηκε με βάση την ανερχόμενη ροή μάζας μέσα από τα σύννεφα (Balkanski et al., 1993). Με αυτή

τη μέθοδο η σάρωση συνδέεται άμεσα με την επαγωγή θερμότητας στην ατμόσφαιρα υποθέτοντας 100% απόδοση για βαθιά και 50% για ρηχά σύννεφα που βρέχουν.

4.1.5 Παραγωγή σωματιδίων

Σε προηγούμενο κεφάλαιο (Παράγραφος 1.5) αναφέρθηκε η μεγάλη επίδραση των χρησιμοποιούμενων αρωματικών διαλυτών στην παραγωγή δευτερογενών οργανικών σωματιδίων.

Για την εκτίμηση της παραπάνω επίδρασης με την χρήση του παγκόσμιου μοντέλου χρησιμοποιήθηκε (μετά από τις τροποποιήσεις που αναφέρονται παρακάτω), η μέθοδος παραμετροποίησης που αναπτύχθηκε από τους Tsigaridis and Kanakidou (2003). Σε αυτή την εργασία αν και λαμβάνεται υπόψη η παραγωγή SOA από δύο αρωματικούς υδρογονάνθρακες, το τολουόλιο και το ξυλόλιο, δεν λαμβάνεται υπόψη η παραγωγή τους από τον τρίτο αρωματικό υδρογονάνθρακα που στην παρούσα εργασία θεωρείται σαν διαλύτης σε χρήση δηλαδή το βενζόλιο, δεδομένου ότι τότε θεωρούνταν ότι η οξείδωση του βενζολίου παράγει μόνο πτητικές ενώσεις.

Σύμφωνα με πρόσφατες εργασίες (Martin-Reviejo and Wirtz, 2005; Ng et al, 2007) το βενζόλιο όχι μόνο συμμετέχει στην παραγωγή SOA, αλλά αυτή η ικανότητά του είναι συγκρίσιμη με την αντίστοιχη άλλων αρωματικών υδρογονανθράκων. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να σημειωθεί ότι, αν και με βάση τα στοιχεία του Πίνακα 2.3 το βενζόλιο συμμετέχει με ένα μικρό ποσοστό (0,36%) στις συνολικές εκπομπές διαλυτών, τα διαθέσιμα αρχεία εκπομπών του EDGAR δεν περιλαμβάνουν την εκπομπή του από χρήση διαλυτών. Έτσι λοιπόν δεν είναι δυνατή, τουλάχιστον σε αυτή τη φάση, η αξιολόγηση της συνεισφοράς του στην παραγωγή SOA από αυτή τη χρήση.

Η παραγωγή σωματιδίων από ένα συγκεκριμένο VOC μπορεί να περιγραφεί με την απόδοση σε σωματιδιακή μάζα (Y), η οποία συσχετίζει την ποσότητα σωματιδιακής ύλης που παράγεται όταν μια συγκεκριμένη ποσότητα πρόδρομης αέριας οργανικής ένωσης οξειδώνεται:

$$Y = \frac{M_0}{\Delta VOC} \qquad \textit{Εξίσωση 4.4}$$

όπου M_0 (μg m^{-3}) είναι η συγκέντρωση μάζας των SOA που παράγονται από την οξείδωση ποσότητας ΔVOC (μg m^{-3}).

Στην εργασία των Odum et al. (1997) χρησιμοποιήθηκε η κατανομή πολλών συστατικών στην αέρια-σωματιδιακή φάση για την παραμετροποιήση της αύξησης της απόδοσης σε σωματιδιακή ύλη (Y) με την αύξηση των τιμών του M_0 για πειράματα σε θαλάμους προσομοίωσης. Θεωρώντας ότι η φωτοοξείδωση ενός προδρόμου VOC μπορεί να αναπαρασταθεί με την παραγωγή μόνο δύο ημιπτητικών προϊόντων συσσώρευσης P_1 και P_2[9], τότε:

$$\text{VOC} + \text{οξειδωτικό} \rightarrow p_1P_1 + p_2P_2 + \text{πτητικά προϊόντα} \qquad \textit{Αντίδραση 4.1}$$

όπου $p_ι$ είναι οι μοριακοί στοιχειομετρικοί συντελεστές. Η Αντίδραση 4.1 δεν είναι μια βασική αντίδραση, αλλά αποτελεί ένα χρήσιμο τρόπο αναπαράστασης των παρατηρούμενων δεδομένων.

Χρησιμοποιώντας τους στοιχειομετρικούς συντελεστές μάζας a_i για την παραγωγή του προϊόντος P_i ($a_i=p_ι$ x $MWP_ι/MW_{VOC}$, όπου $MWP_ι$ είναι το μοριακό βάρος του προϊόντος Pi και MW_{VOC} είναι το μοριακό βάρος του προδρόμου VOC), η συνολική απόδοση σε σωματίδια Y μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$Y = \sum_i Y_i = \sum_i a_i \left(\frac{K_{om,i} M_0}{1 + K_{om,i} M_0} \right) \qquad \textit{Εξίσωση 4.5}$$

όπου Y_i είναι η συμμετοχή στην απόδοση της ένωσης ι και $K_{om,i}$ είναι ο συντελεστής κατανομής μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης όταν η απορρόφηση (absorption) και εξάτμιση του προϊόντος i βρεθούν σε ισορροπία. Να σημειωθεί ότι τα δεδομένα απόδοσης γενικά δεν προσαρμόζονται καλά με την χρήση ενός μόνο ημιπτητικού προϊόντος, ενώ η χρήση τριών δεν βελτιώνει ουσιαστικά την προσαρμογή (Kanakidou et al, 2005). Έτσι λοιπόν τα δεδομένα απόδοσης (Y) για μεμονωμένους υδρογονάνθρακες μπορούν να προσαρμοστούν με την χρήση της Εξίσωσης 4.5 με την υπόθεση ενός μοντέλου δύο προϊόντων (δηλαδή χρησιμοποιώντας τέσσερεις παραμέτρους προσαρμογής: $α_1$, $α_2$, $K_{om,1}$ και $K_{om,2}$).

Σε ότι αφορά τις ενώσεις που ενδιαφέρουν στα πλαίσια αυτής της εργασίας, οι σχετικές πληροφορίες απόδοσης σε σωματιδιακή ύλη για το τολουόλιο και το ξυλόλιο προέρχονται από την εργασία των Odum et al. (1997), ενώ για το το βενζόλιο χρησιμοποιήθηκαν στοιχεία από την εργασία των Martin-Reviejo and Wirtz (2005).

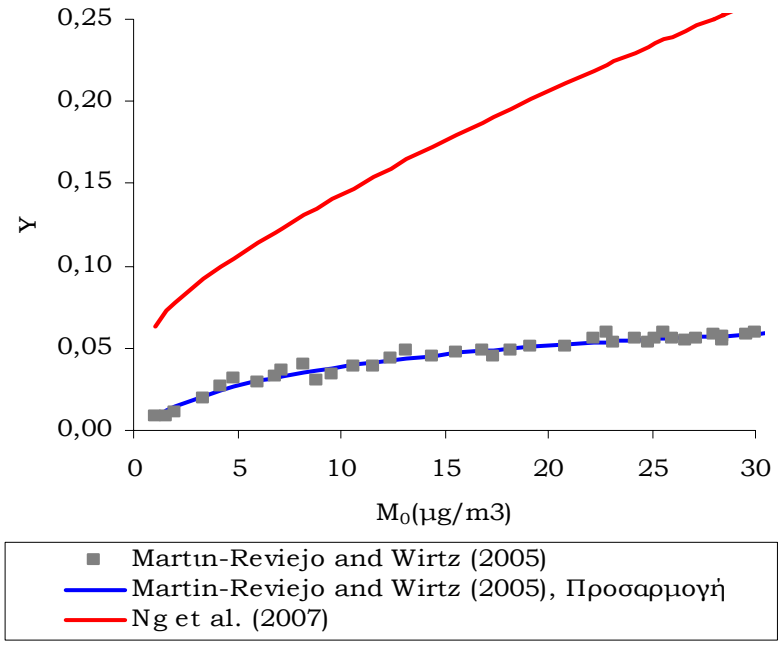
[9] Η παραγωγή της σωματιδιακής ύλης στην πραγματικότητα οφείλεται σε πληθώρα χημικών ενώσεων. Για λόγους απλοποίησης όλες αυτές οι ενώσεις, συσσωρεύονται σε δύο ημιπτητικές οργανικές ενώσεις P_1 και P_2, μια περισσότερο και μία λιγότερο πτητική. Ο γραμμικός συνδυασμός της παραγωγής των δύο μπορεί να δώσει την παρατηρούμενη ολική παραγωγή οργανικών σωματιδίων.

Στην Εικόνα 4.1 παρουσιάζονται τα δεδομένα σωματιδιακής απόδοσης με βάση τις μετρήσεις των Martin-Reviejo and Wirtz (2003) για το βενζόλιο.

Χρησιμοποιώντας αυτές τις μετρήσεις δημιουργήσαμε την καμπύλη προσαρμογής που παρουσιάζεται στην ίδια εικόνα και υπολογίσαμε τους σχετικούς στοιχειομετρικούς συντελεστές και τους συντελεστές απορρόφησης (α_1=0,60, α_2=0,084, $K_{om,1}$=0,142 και $K_{om,2}$=0,00438).

Στην ίδια εικόνα παρουσιάζεται επίσης η καμπύλη απόδοσης σε σωματιδιακή ύλη με βάση τους συντελεστές που παρέχονται στην πολύ πρόσφατη δημοσίευση των Ng et al. (2007), στην οποία διερευνάται η επίδραση των επιπέδων NOx στην παραγωγή SOA από αρωματικές ενώσεις και στην οποία διαπιστώθηκε ότι γενικά σε συνθήκες χαμηλών επιπέδων NOx παρατηρούνται μεγαλύτερες τιμές αποδόσεων σε σωματιδιακή μάζα.

Θα πρέπει να σημειωθεί (όπως άλλωστε σχολιάζεται στην παραπάνω εργασία), ότι τα αποτελέσματα που στις δύο περιπτώσεις έχουν μεγάλες διαφορές, δεν είναι συγκρίσιμα, τόσο λόγω των διαφορετικών επιπέδων NOx στα δύο πειράματα, όσο και στις διαφορετικές πειραματικές συνθήκες.



Εικόνα 4.1: *- Καμπύλη απόδοσης σε σωματιδιακή ύλη για το βενζόλιο με βάση a) τα πειραματικά αποτελέσματα των Martin-Reviejo and Wirtz (2003, 2005), για την περίπτωση ελεγχόμενης συγκέντρωσης NOx (control NOx), με την σχετική καμπύλη προσαρμογής και b) με βάση τους συντελεστές που παρουσιάζονται στην πρόσφατα δημοσιευμένη εργασία των Ng et al. (2007) για την περίπτωση υψηλών επιπέδων NOx.*

Πράγματι, τα πειράματα των Martin-Reviejo and Wirtz (2005) έγιναν χωρίς προσθήκη πυρήνων σχηματισμού σωματιδίων, ενώ οι Ng et al. (2007) χρησιμοποίησαν στα πειράματά τους θειικό αμμώνιο για αυτό το σκοπό.

Οι Ng et al. (2007) διαπίστωσαν ότι σε συνθήκες χαμηλών επιπέδων NOx η απόδοση σε σωματιδιακή μάζα του βενζολίου του m -ξυλολίου και του τολουολίου είναι σταθερή και ίση με 37%, 36% και 30% αντίστοιχα.

Οι αντιδράσεις για την χημική διάσπαση των αρωματικών ενώσεων (Πίνακας 3.4), δεν εισήχθησαν στο μοντέλο παγκόσμιας κλίμακας όπως είναι, αλλά τροποποιήθηκαν όπως φαίνεται παρακάτω, ώστε να συμπεριλάβουν την παραγωγή των ημιπτητικών ενώσεων που στην συνέχεια κατανέμονται ανάμεσα στην αέρια και στην σωματιδιακή φάση. Συγκεκριμένα για το τολουόλιο και το ξυλόλιο οι αντιδράσεις τροποποιήθηκαν ως εξής:

Τολουόλιο + OH → *Αντίδραση 4.2*

$(1\text{-}a_1\text{-}a_2)$ (0,826 XO_2 + 1,000 HO_2 + 0,602 C_4H_{10} + 1,323 $CH_2C(CH_3)CHO$ +
0,136 CH_3CHO +0,174 XO_2N) + $a_1(TolP_1)$ + $a_2(TolP_2$+ $CH_3COCHO)$

Ξυλόλιο + OH → *Αντίδραση 4.3*

$(1\text{-}b_1\text{-}b_2)$ (0,825 XO_2 + 1,000 HO_2 + 0,860 C_4H_{10} + 1,009 $CH_2C(CH_3)CHO$+
0,147 CH_3CHO + 0,203 XO_2N) + $b_1(XylP_1)$ + $b_2(XylP_2$+ CH_3COCHO +
1/4 n-$C_4H_9O_2$)

Σε αυτές τις αντιδράσεις, (a_1, a_2) και (b_1, b_2) είναι οι στοιχειομετρικοί συντελεστές για την οξείδωση των αρωματικών ενώσεων (τολουολίου και ξυλολίου αντίστοιχα), ενώ τα ($TolP_1$, $TolP_2$) και ($XylP_1$, $XylP_2$) είναι τα χαμηλής πτητικότητας προϊόντα διάσπασης των δύο ενώσεων, που κατανέμονται ανάμεσα στην αέρια και στην σωματιδιακή φάση.

Υπενθυμίζουμε ότι τα XO_2 και XO_2N, είναι δύο τελεστές (operators), που χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν την παραγωγή περόξυ ριζών και οργανικών νιτρικών ενώσεων αντίστοιχα, από τις αρχικές αντιδράσεις των διαλυτών με τα οξειδωτικά της ατμόσφαιρας (Παράγραφος 3.1.3.).

Παρατηρούμε ότι οι αντιδράσεις αποτελούνται από δύο μέρη. Το πρώτο είναι η αντίδραση που προέκυψε από το CHEMATA (με την χρήση των συντελεστών $(1\text{-}a_1\text{-}a_2)$ και $(1\text{-}b_1\text{-}b_2)$ για το τολουόλιο και το ξυλόλιο αντίστοιχα), ενώ το δεύτερο μέρος περιγράφει την παραγωγή των πρόδρομων ενώσεων για την παραγωγή των σωματιδίων. Αυτό το μέρος της αντίδρασης ταυτίζεται με το προτεινόμενο στην εργασία των Tsigaridis and Kanakidou (2003). Εξαίρεση αποτελεί η αντικατάσταση

του χημικού είδους PAR από την ρίζα n-$C_4H_9O_2$ με την χρήση κατάλληλου στοιχειομετρικού συντελεστή για τη διατήρηση της μάζας. Αυτό γίνεται γιατί το PAR χρησιμοποιείται στον χημικό μηχανισμό CBM4 με τον οποίο αναπαρίσταται η βασική φωτοχημεία της τροπόσφαιρας στην εργασία των Tsigaridis and Kanakidou (2003) και το οποίο δεν χρησιμοποιείται από τον χημικό μηχανισμό της παρούσας εργασίας).

Για να ληφθεί υπόψη η παραγωγή σωματιδίων από τις αντιδράσεις αυτών των ενώσεων με το όζον, χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω αντιδράσεις:

Τολουόλιο + O_3 → *Αντίδραση 4.4*

$a_1(TolP_1) + a_2(TolP_2 + CH_3COCHO) + 7/4\ (1-a_1-a_2)$ n-$C_4H_9O_2$

Ξυλόλιο + O_3 → *Αντίδραση 4.5*

$b1(XylP_1) + b_2(XylP_2 + CH_3COCHO + 1/4$ n-$C_4H_9O_2) + 2\ (1-b_1-b_2)$ n-$C_4H_9O_2$

Οι αντιδράσεις με το όζον ταυτίζονται με τις προτεινόμενες στην εργασία των Tsigaridis and Kanakidou (2003), με εξαίρεση, όπως στις προηγούμενες αντιδράσεις, την αντικατάσταση του χημικού είδους PAR από την ρίζα n-$C_4H_9O_2$ με την χρήση κατάλληλου συντελεστή για την διατήρηση της μάζας.

Σε ότι αφορά το βενζόλιο, σε αναλογία με τις αντιδράσεις διάσπασης του τολουολίου και του ξυλολίου, αξιοποιώντας τις πληροφορίες των Martin- Revejo and Wirtz (2005) σχετικά με την πορεία της ατμοσφαιρικής διάσπασής του, χρησιμοποιήθηκε η αντίδραση:

Βενζόλιο + OH → *Αντίδραση 4.6*

$(1-c_1-c_2)$ $(0.802\ XO_2 + 1.000\ HO_2 + 0.250\ C_4H_{10} + 2.000\ CH_2C(CH_3)CHO + 0.198\ XO_2N) +$
$c_1(BenP_1 + CHOCHO) + c_2(BenP_2)$

Στην παραπάνω αντίδραση, c_1 και c_2 είναι οι στοιχειομετρικοί συντελεστές των χαμηλής πτητικότητας προϊόντων διάσπασης του βενζολίου ($BenP_1$ και $BenP_2$), που κατανέμονται ανάμεσα στην αέρια και στην σωματιδιακή φάση.

Τα στοιχεία παραγωγής σωματιδίων, που αναφέρθηκαν προηγουμένως είναι αρκετά για μια πρώτη εκτίμηση της επίδρασης των χρησιμοποιούμενων διαλυτών στην παραγωγή SOA. Να σημειωθεί ότι τα παραπάνω στοιχεία είναι αυτά που σήμερα είναι διαθέσιμα για την παραγωγή σωματιδίων και ότι και άλλες ενώσεις εκτός από αυτές που εδώ λαμβάνονται υπόψη, πιθανά να παράγουν σωματίδια.

Σε αυτό το σημείο, είναι σημαντικό να δούμε περισσότερα στοιχεία σχετικά με την πιθανή παραγωγή σωματιδίων από το δεκάνιο, δεδομένου ότι στο μοντέλο 3 διαστάσεων (Πίνακας 4.2) λαμβάνονται υπόψη εκπομπές δεκανίου ίσες με 23,50 Tg/έτος, δηλαδή λίγο μεγαλύτερες από τις συνολικές εκπομπές των τριών αρωματικών ενώσεων (21,92 Tg/έτος).

Σύμφωνα με την εργασία των Takekawa et al. (2003) το n-ενδεκάνιο ($C_{11}H_{24}$) παρουσιάζει, τουλάχιστον στις πειραματικές συνθήκες που εκεί χρησιμοποιήθηκαν, τιμές απόδοσης σε σωματιδιακή ύλη αισθητά μικρότερες σε σχέση με τις αρωματικές ενώσεις που μας ενδιαφέρουν (Εικόνα 4.2). Επίσης, στην εργασία των Lim and Ziemann (2005) διαπιστώθηκε ότι οι τιμές απόδοσης σε σωματιδιακή ύλη των αλκανίων αυξάνονται αισθητά με την αύξηση του αριθμού των ατόμων άνθρακα (για το n-ενδεκάνιο βρέθηκε τιμή απόδοσης 8% ενώ για το n-δεκάνιο οι τιμές που βρέθηκαν ήταν μικρότερες του 5% (3,2 και 4,4%, Εικόνα 4.3).

Συνδυάζοντας τα συμπεράσματα των παραπάνω εργασιών, είναι λογικό να αναμένουμε σαφώς μικρότερη απόδοση σε σωματιδιακή ύλη για το δεκάνιο σε σχέση με τις αρωματικές ενώσεις. Να σημειωθεί όμως ότι αν και αναμένεται μικρότερη απόδοση σε σωματίδια από το δεκάνιο σε σχέση με τα αρωματικά, το μέγεθος των εκπομπών της ομάδας που αντιπροσωπεύει είναι τέτοιο, ώστε να αναμένουμε υπολογίσιμες παραγόμενες ποσότητες SOA από αυτό. Δεδομένου ότι για το δεκάνιο δεν βρέθηκαν στη βιβλιογραφία πειραματικά στοιχεία παραγωγής σωματιδίων (δηλαδή στοιχειομετρικοί συντελεστές και συντελεστές κατανομής), αποφασίστηκε να χρησιμοποιηθούν τα διαθέσιμα στοιχεία του n-ενδεκανίου (Takekawa et al., 2003).

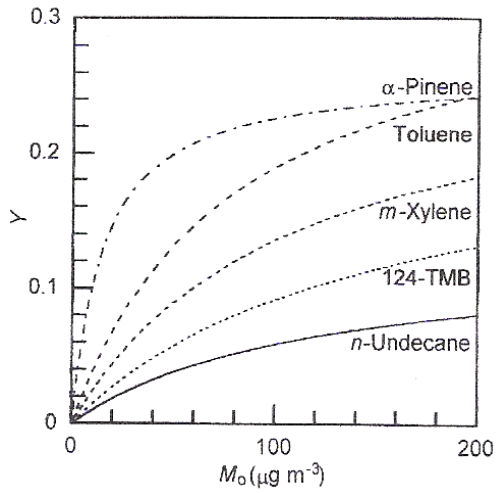
Για την περιγραφή της διάσπασης του δεκανίου λαμβάνοντας υπόψη την παραγωγή σωματιδίων, η αντίδρασή του με τις ρίζες OH που παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.4. τροποποιήθηκε ως εξής:

Decane + OH → *Αντίδραση 4.7*

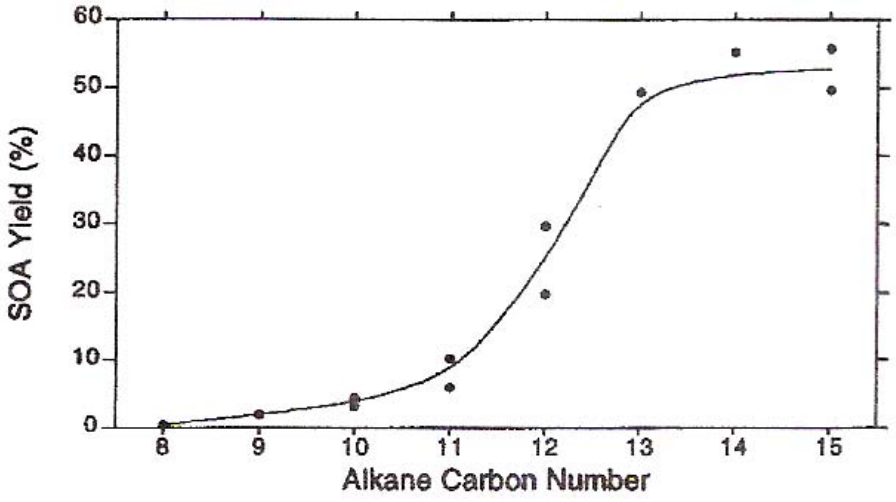
(1-d) (1,583 XO_2 + 0,999 HO_2 + 1,000 H_2O + 1,515 C_4H_{10} + 0,031 CH_3CHO + 0,969 MEK + 0,412 XO_2N) + d (DecaneP)

όπου d είναι ο στοιχειομετρικός συντελεστής για την οξείδωση του n-ενδεκανίου, ενώ το DecaneP είναι το χαμηλής πτητικότητας προϊόν διάσπασης του δεκανίου που κατανέμεται ανάμεσα στην αέρια και την σωματιδιακή φάση.

Σχετικά τώρα με την παραγωγή σωματιδίων από τους διαλύτες αντικατάστασης, στην εργασία των Klotz et al. (2004) παρουσιάζονται δεδομένα απόδοσης για το μικρότερο μέλος της ομάδας των βινυλαιθέρων που εδώ



Εικόνα 4.2: *- Απόδοση σε σωματιδιακή ύλη (Y) σαν συνάρτηση της μάζας σωματιδιακής ύλης (M_0) σε θερμοκρασία 283 K (Takekawa et al., 2003).*



Εικόνα 4.3: *- Απόδοση σε δευτερογενή οργανικά σωματίδια των n-αλκανίων C_8-C_{15}, μετρημένη για τις αντιδράσεις τους με ρίζες OH παρουσία NOx (Lim and Zieman, 2005).*

προτείνονται σαν διαλύτες αντικατάστασης (μεθυλοβινυλοαιθέρας, MVE). Επίσης, σε πρόσφατη εργασία (Sadezky et al., 2006), αποδεικνύεται η ικανότητα παραγωγής σωματιδίων από τις αντιδράσεις με όζον των βινυλαιθέρων EVE, PVE, BVE, TBVE και IBVE. Με την αξιοποίηση αυτών των πειραματικών δεδομένων, θα γίνει δυνατή η αξιολόγηση της επίδρασης της αντικατάστασης των παραδοσιακών διαλυτών και στην παραγωγή δευτερογενών οργανικών σωματιδίων. Για τους υπόλοιπους προτεινόμενους διαλύτες αντικατάστασης δεν υπάρχουν προς το παρόν στοιχεία σχετικά με την παραγωγή SOA.

Στις παραπάνω εργασίες θεωρείται ότι μόνο ένα χαμηλής πτητικότητας προϊόν οξείδωσης παράγεται από την αντίδραση του διαλύτη με το όζον (σε αντίθεση με τις αρωματικές ενώσεις για τις οποίες υπάρχουν στοιχεία για δύο προϊόντα διάσπασης) και δίδονται τιμές για τους στοιχειομετρικούς συντελεστές και τους συντελεστές κατανομής τους.

Οι αντιδράσεις διάσπασης των διαλυτών αντικατάστασης από τις ρίζες OH και NO_3, εισήχθησαν στο μοντέλο παγκόσμιας κλίμακας όπως αυτές περιγράφονται στον Πίνακα 3.4, ενώ οι αντιδράσεις με το O_3, που οδηγούν σε παραγωγή σωματιδίων, τροποποιήθηκαν ως εξής:

EVE + O_3 → *Αντίδραση 4.8*

(1-e) (0,239 HO_2 + 0,382 CO + 0,372 OH + 0,005 H_2O_2 + 0,124 H_2O + 0,052 H_2 + 0,748 HCHO + 0,120 C_3H_8 + 0,145 C_4H_{10} + 0,477 CH_3CHO + 0,103 CH_3COOH) + e (EVEP)

PVE + O_3 → *Αντίδραση 4.9*

(1-f) (0,239 HO_2 + 0,382 CO + 0,372 OH + 0,005 H_2O_2 + 0,124 H_2O + 0,052 H_2 + 0,748 HCHO + 0,120 C_3H_8 + 0,290 C_4H_{10} + 0,477 CH_3CHO + 0,103 CH_3COOH) + f (PVEP)

BVE + O_3 → *Αντίδραση 4.10*

(1-g) (0,239 HO_2 + 0,382 CO + 0,372 OH + 0,005 H_2O_2 + 0,124 H_2O + 0,052 H_2 + 0,748 HCHO + 0,555 C_4H_{10} + 0,477 CH_3CHO + 0,103 CH_3COOH)+ g (BVEP)

TBVE + O_3 → *Αντίδραση 4.11*

(1-h) (0,239 HO_2 + 0,382 CO + 0,372 OH + 0,005 H_2O_2 + 0,124 H_2O + 0,052 H_2 + 0,748 HCHO + 0,730 C_4H_{10} + 0,477 CH_3CHO + 0,103 CH_3COOH) + h (TBVEP)

IBVE + O_3 → *Αντίδραση 4.12*

(1-i) (0,239 HO_2 + 0,382 CO + 0,372 OH + 0,005 H_2O_2 + 0,124 H_2O + 0,052 H_2 + 0,748 HCHO + 0,555 C_4H_{10} + 0,477 CH_3CHO + 0,103 CH_3COOH) + i (IBVEP)

MVE + O_3 → *Αντίδραση 4.13*

(1-j) (0,239 HO_2 + 0,382 CO + 0,372 OH + 0,005 H_2O_2 + 0,124 H_2O + 0,052 H_2 + 0,090 CH_3OH + 0,748 HCHO + 0,030 C_3H_8 + 0,477 CH_3CHO + 0,103 CH_3COOH) +j (MVEP)

Στις παραπάνω αντιδράσεις με τα e, f, g, h, i και j, συμβολίζονται οι στοιχειομετρικοί συντελεστές για τις έξι ενώσεις, ενώ τα EVEP, PVEP, BVEP, TBVEP, IBVEP και MVEP είναι τα χαμηλής πτητικότητας προϊόντα διάσπασης των ενώσεων (ένα για κάθε ένωση), που κατανέμονται ανάμεσα στην αέρια και στην σωματιδιακή φάση.

Αν και όπως αναφέρθηκε στην αρχή της παρούσας ενότητας, η χρήση ενός ημιπτητικού προϊόντος δεν αποτελεί την καλύτερη προσέγγιση για την απόδοση της οξείδωσης των VOCs σε σωματιδιακή ύλη, για τις νέες υπό μελέτη ενώσεις χρησιμοποιήθηκε αυτής της μορφής μοντέλο λόγω έλειψης δεδομένων για μοντέλα δύο προϊόντων.

Στον Πίνακα 4.3, συνοψίζονται όλα τα διαθέσιμα στοιχεία σχετικά με την παραγωγή σωματιδίων από τις ενώσεις που αναφέρθηκαν, ενώ στην Εικόνα 4.5 παρουσιάζονται οι καμπύλες απόδοσης σε σωματίδια για αυτές τις ενώσεις. Ο υπολογισμός των καμπυλών αυτών έγινε με την Εξίσωση 4.5, χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3.

Οι καμπύλες απόδοσης σε σωματιδιακή ύλη για τις αρωματικές ενώσεις που παρουσιάζονται στην εργασία των Ng et al. (2007), είναι παρόμοιες με αυτές της εργασίας των Odum et al. (1997), αν και οι τιμές είναι κάπως μεγαλύτερες σε σχέση με την παλαιότερη εργασία. Σύγκριση για το m-ξυλόλιο παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.4.

4.2 Περιγραφή των προσομοιώσεων

Για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας έγιναν μια σειρά από ετήσιες προσομοιώσεις που αφορούν το έτος 2001. Η χρονιά αυτή επιλέχθηκε λόγω της διαθεσιμότητας μετεωρολογικών δεδομένων και για τις δύο αναλύσεις του μοντέλου (CG και VG) για όλους τους μήνες του έτους.

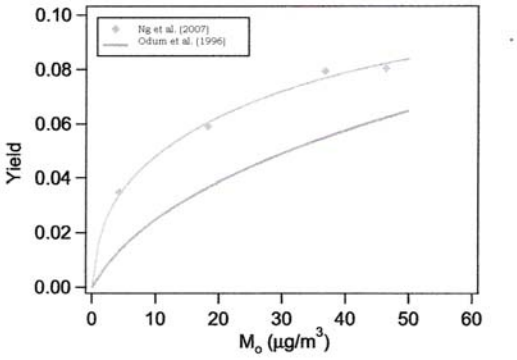
Στον Πίνακα 4.4 συνοψίζονται οι προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν με στόχο α) την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων του μοντέλου σε σχέση με μετρήσεις όζοντος και μονοξειδίου του άνθρακα, β) τη μελέτη της επίδρασης των εκπομπών από τη χρήση διαλυτών στην οξειδωτική κατάσταση της ατμόσφαιρας και γ) τη μελέτη της επίδρασης των εκπομπών από τη χρήση διαλυτών στην παραγωγή δευτερογενών οργανικών σωματιδίων.

Στον Πίνακα 4.5 περιλαμβάνονται οι προσομοιώσεις που έχουν σαν στόχο τη μελέτη της επίδρασης της αντικατάστασης των εκπομπών από χρήση διαλύτη του

***Πίνακας 4.3**: – Στοιχειομετρικοί συντελεστές (a_i) και συντελεστές κατανομής σε ισορροπία απορρόφησης ($K_{om,i}$) των διαλυτών που παράγουν δευτερογενή οργανικά σωματίδια.*

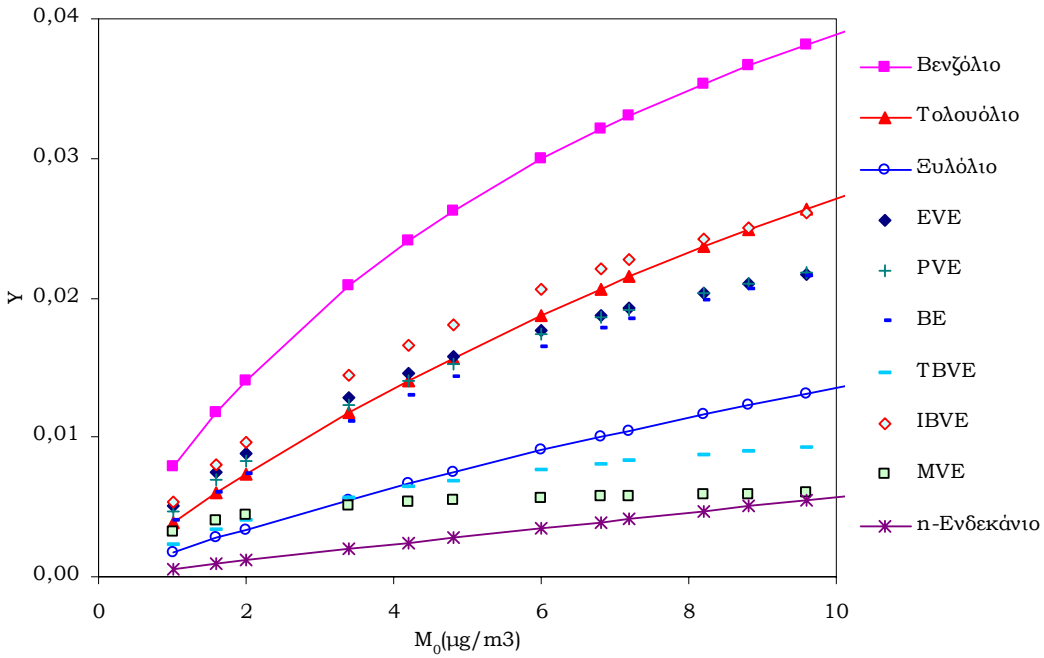
Διαλύτης		a1	k1	a2	k2	Πηγή
Τολουόλιο	(*)	0,071	0,053	0,138	0,0019	Odum et al. (1997) [10]
Τολουόλιο		0,058	0,430	0,113	0,047	Ng et al. (2007)[11]
Ξυλόλιο	(*)	0,038	0,042	0,167	0,0014	Odum et al.(1997)
Ξυλόλιο		0,031	0,761	0,090	0,029	Ng et al. (2007)
Βενζόλιο	(*)	0,060	0,142	0,084	0,0044	Reviejo and Wirtz (2003), Παρ. εργασία[12]
Βενζόλιο		0,072	3,315	0,888	0,009	Ng et al. (2007)
EVE	(*)	0,035	0,170	-	-	Sadezky et al. (2006)
PVE	(*)	0,038	0,140	-	-	Sadezky et al. (2006)
BVE	(*)	0,044	0,100	-	-	Sadezky et al. (2006)
TBVE	(*)	0,014	0,200	-	-	Sadezky et al. (2006)
IBVE	(*)	0,047	0,130	-	-	Sadezky et al. (2006)
MVE	(*)	0,007	0,600	-	-	Klotz et al. (2004)
n-ενδεκάνιο	(**)	0.13	0.0044	-	-	Takekawa et al. (2003)[13]

(*) Συντελεστές που χρησιμοποιήθηκαν στο μοντέλο παγκόσμιας κλίμακας της παρούσας εργασίας.
(**) Χρησιμοποιήθηκε στο μοντέλο παγκόσμιας κλίμακας της παρούσας εργασίας για να υπολογιστεί η παραγωγή σωματιδίων από το δεκάνιο.



***Εικόνα 4.4:** - Σύγκριση ανάμεσα στις πειραματικές καμπύλες απόδοσης σε σωματίδια για το m-ξυλόλιο που παρουσιάζονται στις εργασίες των Odum et al. (1997) και των Ng et al. (2007). Η καμπύλη απόδοσης από την εργασία των Odum et al. (1997) έχει διορθωθεί για την θερμοκρασία (25°C) και την πυκνότητα των SOA (1,48 g cm^{-3}).*

[10] Σε αυτή την εργασία χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω πειραματικές συνθήκες: Συγκέντρωση NOx μερικές εκατοντάδες ppb, θερμοκρασία 35-40 °C, πυκνότητα SOA 1 g cm^{-3} .
[11] Σε αυτή την εργασία χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω πειραματικές συνθήκες: Συγκέντρωση NOx 1 ppm, θερμοκρασία 25 °C, πυκνότητα SOA 1,48 g cm^{-3} .
[12] Από την εργασία των Martin-Reviejo and Wirtz (2003) προέρχονται τα δεδομένα σωματιδιακής απόδοσης. Χρησιμοποιώντας αυτά τα στοιχεία δημιουργήσαμε την σχετική καμπύλη προσαρμογής (Εικόνα 4.1) και υπολογίσαμε τους σχετικούς στοιχειομετρικούς συντελεστές κατανομής και συντελεστές κατανομής σε ισορροπία απορρόφησης. Σε αυτή την εργασία χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω πειραματικές συνθήκες: Συγκέντρωση NOx 5-7 ppb, θερμοκρασία 26-32 °C, πυκνότητα SOA 1,4 g cm^{-3}
[13] Σε αυτή την εργασία χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω πειραματικές συνθήκες: Συγκέντρωση NOx μερικές εκατοντάδες ppb, θερμοκρασία 28 και 30 °C.



Εικόνα 4.5: *- Καμπύλες απόδοσης σε σωματίδια για τις ενώσεις που λαμβάνονται υπόψη στην παρούσα μελέτη. Ο υπολογισμός έγινε χρησιμοποιώντας τους συντελεστές (που σημειώνονται με αστερίσκο) του Πίνακα 4.2 μέσω της σχέσης:*

$$Y = a_1\left(\frac{K_{om,1}M_0}{1+K_{om,1}M_0}\right) + a_2\left(\frac{K_{om,2}M_0}{1+K_{om,2}M_0}\right)$$

Πίνακας 4.4: *- Βασικές προσομοιώσεις με το TM3*

Προσομοίωση	Ανάλυση	Περιγραφή προσομοίωσης
S1.00	CG	Βασική
S2.00	CG	Χωρίς εκπομπές διαλυτών
S3.00	VG	Βασική
S4.00	VG	Χωρίς εκπομπές διαλυτών

δεκανίου διαδοχικά με κάθε έναν από τους προτεινόμενους διαλύτες αντικατάστασης, στην οξειδωτική κατάσταση της ατμόσφαιρας.

Σε αυτές τις προσομοιώσεις η αντικατάσταση του δεκανίου έγινε με βάση τη μάζα, ενώ για τους λόγους που θα δούμε παρακάτω (Παράγραφος 5.3.2) έγινε και μια σειρά προσομοιώσεων με βάση τον αριθμό των moles.

Στον Πίνακα 4.6 περιλαμβάνονται οι προσομοιώσεις που έχουν στόχο τη μελέτη της επίδρασης της αντικατάστασης των εκπομπών από χρήση διαλύτη του ξυλολίου και του τολουολίου (διαδοχικά με κάθε έναν από τους προτεινόμενους διαλύτες αντικατάστασης), στην οξειδωτική κατάσταση της ατμόσφαιρας και στην παραγωγή δευτερογενών οργανικών σωματιδίων.

Πίνακας 4.5: *-Προσομοιώσεις σε ανάλυση CG, για την αντικατάσταση των εκπομπών από χρήση διαλύτη του δεκανίου. Αντικατάσταση με βάση την μάζα (S5.XX) και αντικατάσταση με βάση τον αριθμό των moles (S6.XX).*

Κωδικός προσομοίωσης		
Αντικατάσταση δεκανίου με βάση την μάζα	**Αντικατάσταση δεκανίου με βάση τον αριθμό moles**	**Αντικατάσταση δεκανίου με:**
S5.01	S6.01	CHDVE
S5.02	S6.02	DDVE
S5.03	S6.03	DPM
S5.04	S6.04	DVE2
S5.05	S6.05	DVE3
S5.06	S6.06	HDIONE
S5.07	S6.07	MVE2
S5.08	S6.08	ODVE
S5.09	S6.09	PDIONE
S5.10	S6.10	EVE
S5.11	S6.11	BVE
S5.12	S6.12	PVE
S5.13	S6.13	IBVE
S5.14	S6.14	TBVE
S5.15	S6.15	MVE

Πίνακας 4.6: *-Προσομοιώσεις αντικατάστασης με βάση την μάζα των εκπομπών με χρήση διαλύτη του ξυλολίου (S7.XX) και του τολουολίου (S8.XX).*

Κωδικός προσομοίωσης		
Αντικατάσταση ξυλολίου με βάση την μάζα	**Αντικατάσταση τολουολίου με βάση την μάζα**	**Αντικατάσταση με:**
S7.01	S8.01	CHDVE
S7.02	S8.02	DDVE
S7.03	S8.03	DPM
S7.04	S8.04	DVE2
S7.05	S8.05	DVE3
S7.06	S8.06	HDIONE
S7.07	S8.07	MVE2
S7.08	S8.08	ODVE
S7.09	S8.09	PDIONE
S7.10	S8.10	EVE
S7.11	S8.11	BVE
S7.12	S8.12	PVE
S7.13	S8.13	IBVE
S7.14	S8.14	TBVE
S7.15	S8.15	MVE

Τέλος, για την αξιολόγηση αποτελεσμάτων αντικατάστασης διαλυτών και με το μοντέλο υψηλής ανάλυσης έγινε μια προσομοίωση πολλαπλής αντικατάστασης και στις δύο αναλύσεις. Επίσης, για μια πρώτη εκτίμηση της επίδρασης του δεκανίου στην παραγωγή σωματιδίων, έγινε μια προσομοίωση χωρίς αντικαταστάσεις διαλυτών, αλλά με παραγωγή σωματιδίων από το δεκάνιο (Πίνακας 4.7).

Για την εύκολη και γρήγορη αντικατάσταση των εκπομπών των διαλυτών στο μοντέλο δημιουργήθηκε μια ειδική ρουτίνα. Μέσω ενός πίνακα (τμήμα του οποίου παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.8), μπορούμε να επιλέξουμε ποιος διαλύτης θα αντικαταστήσει ποιόν στην προσομοίωση. Στο παράδειγμα του Πίνακα 4.7, ο αριθμός 1 στο κελί (Δεκάνιο, DVE2) και στο κελί (Τολουόλιο, CHDVE), δηλώνει ότι στην προσομοίωση οι εκπομπές του δεκανίου και του τολουολίου θα αντικατασταθούν με DVE2 και CHDVE αντίστοιχα. Η παραπάνω ρουτίνα ενεργοποιείται ή όχι, ανάλογα με την τιμή μιας παραμέτρου, η οποία μπορεί να πάρει τρεις τιμές (1 για το βασικό σενάριο εκπομπών, 2 για το σενάριο χωρίς εκπομπές διαλυτών και 3 για το σενάριο με αντικαταστάσεις διαλυτών).

Στο επόμενο κεφάλαιο παρουσιάζονται και συζητούνται τα αποτελέσματα των προαναφερθέντων προσομοιώσεων με το παγκόσμιο μοντέλο τριών διαστάσεων

4.3 Έναρξη των προσομοιώσεων.

Για την εκκίνηση μιας προσομοίωσης με το TM3, είναι απαραίτητο να υπάρχουν 3-διάστασα αρχεία άλλης παλαιότερης προσομοίωσης που να αφορούν τον προηγούμενο μήνα από αυτόν της έναρξης της προσομοίωσης. Για την εξισορρόπηση των επιπέδων των ενώσεων με μεγάλο χρόνο ζωής έγινε αρχικά μια ετήσια προσομοίωση για το έτος 2001. Τα αποτελέσματα αυτής της προσομοίωσης για το μήνα Δεκέμβριο χρησιμοποιήθηκαν σαν αρχικά δεδομένα προσομοίωσης (για τον μήνα Δεκέμβριο 2000) για όλες τις προσομοιώσεις που θα παρουσιαστούν στο Κεφάλαιο 5. Επίσης για μεγαλύτερη σιγουριά επίτευξης δυναμικής ισορροπίας στο μοντέλο, για την μελέτη της επίδρασης των διαλυτών στις συγκεντρώσεις των ρύπων χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα για τους μήνες Αύγουστο και Δεκέμβριο και όχι αυτά των αρχικών μηνών της προσομοίωσης.

Πίνακας 4.7: *- Άλλες προσομοιώσεις αντικατάστασης εκπομπών με χρήση διαλύτη.*

Προσομοίωση	**Ανάλυση**	**Περιγραφή Αντικαταστάσεων**
S9.01	CG	Αντικατάσταση δεκανίου με DDVE, ξυλολίου με BVE και τολουολίου με BVE
S9.02	VG	Αντικατάσταση δεκανίου με DDVE, ξυλολίου με BVE και τολουολίου με BVE
S10	CG	Βασική προσομοίωση με παραγωγή σωματιδίων από το δεκάνιο

Πίνακας 4.8: *- Τμήμα του χρησιμοποιούμενου από το μοντέλο πίνακα, για την δήλωση των αντικαταστάσεων διαλυτών.*

	Διαλύτης αντικατάστασης			
Χρησιμοποιούμενος Διαλύτης	**DPM**	**CHDVE**	**DVE2**	**DVE3**
Δεκάνιο	0	0	1	0
Βενζόλιο	0	0	0	0
Τολουόλιο	0	1	0	0
Ξυλόλιο	0	0	0	0

Κεφάλαιο 5

Επίδραση των διαλυτών στην τροποσφαιρική χημεία σε παγκόσμιο επίπεδο - Προσομοιώσεις τριών διαστάσεων

5.1 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων βασικών προσομοιώσεων

Στις βασικές προσομοιώσεις (S1.00 για το μοντέλο χαμηλής ανάλυσης και S3.00 για το μοντέλο υψηλής ανάλυσης), οι οποίες περιγράφουν την κατάσταση της ατμόσφαιρας για το έτος 2001, λαμβάνονται υπόψη (σε ότι αφορά τους διαλύτες) μόνο οι εκπομπές χρησιμοποιούμενων διαλυτών χωρίς αντικαταστάσεις. Οι προσομοιώσεις αυτές θα χρησιμοποιηθούν για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων των μοντέλων, σε σχέση με δεδομένα μετρήσεων όζοντος και μονοξειδίου του άνθρακα από σταθμούς μέτρησης. Επίσης, αυτές οι προσομοιώσεις θα αποτελέσουν την βάση τόσο για την μελέτη της επίδρασης των διαλυτών, όσο και της επίδρασης της αντικατάστασης των διαλυτών στην οξειδωτική κατάσταση της ατμόσφαιρας και στην παραγωγή SOA συγκρίνοντας με προσομοιώσεις χωρίς διαλύτες ή με αντικατάσταση τους από νέους διαλύτες αντίστοιχα.

Οι παραπάνω συγκρίσεις, ενώ μας επιτρέπουν να σχηματίσουμε άποψη σχετικά με την απόδοση του μοντέλου σε ότι αφορά τις συγκεντρώσεις ρύπων στους σταθμούς μέτρησης που επιλέχτηκαν, δεν δίνουν στοιχεία σε ότι αφορά την παγκόσμια κατάσταση. Επίσης, όπως θα δούμε παρακάτω, οι διαλύτες και η αντικατάσταση τους δεν έχουν μεγάλη επίδραση στις συγκεντρώσεις των ρύπων που

εδώ ενδιαφέρουν (με εξαίρεση τα SOA). Γι' αυτούς τους λόγους, κρίνεται αναγκαία η εκτίμηση και της παγκόσμιας τροποσφαιρικής παραγωγής αυτών των ρύπων για όλες τις προσομοιώσεις.

5.1.1 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων για το O_3

Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της βασικής προσομοίωσης θα γίνει με βάση παρατηρήσεις σε σταθμούς μέτρησης λαμβάνοντας υπόψη τόσο τη θέση του σταθμού (αν βρίσκεται δηλαδή σε αστική, ημιαστική ή αγροτική περιοχή), όσο και τις συνθήκες που επικρατούν στο «κουτί» του μοντέλου στο οποίο βρίσκεται ο σταθμός.

Αν για παράδειγμα, ένας σταθμός μέτρησης βρίσκεται σε απομακρυσμένη (μη ρυπασμένη) περιοχή και ανήκει σε ένα κουτί μέσα στο οποίο υπάρχουν πολλές ρυπασμένες περιοχές, δεδομένου ότι οι συγκεντρώσεις των ρύπων αραιώνονται (αριθμητικά) σε όλο το κουτί, είναι αναμενόμενο τα αποτελέσματα της προσομοίωσης να είναι μεγαλύτερα από αυτά των μετρήσεων. Η έκταση της παραπάνω αραίωσης καθορίζεται από το μέγεθος του κουτιού και αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο οι συγκρίσεις των αποτελεσμάτων του μοντέλου με παρατηρήσεις έγιναν χρησιμοποιώντας και το μοντέλο υψηλής ανάλυσης.

Οι σταθμοί μέτρησης ρύπων που επιλέχθηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1. και καλύπτουν τόσο την Βόρεια, όσο και την Νότια Ευρώπη.

Ο σταθμός της Φινοκαλιάς στην Ανατολική Κρήτη επιλέχθηκε για να μπορέσουμε να εξάγουμε συμπεράσματα και για την περιοχή μας. Οι σταθμοί Giordan Lighthouse και Mace Head επιλέχθηκαν γιατί για αυτούς υπάρχουν ταυτόχρονα μετρήσεις όζοντος και μονοξειδίου του άνθρακα.

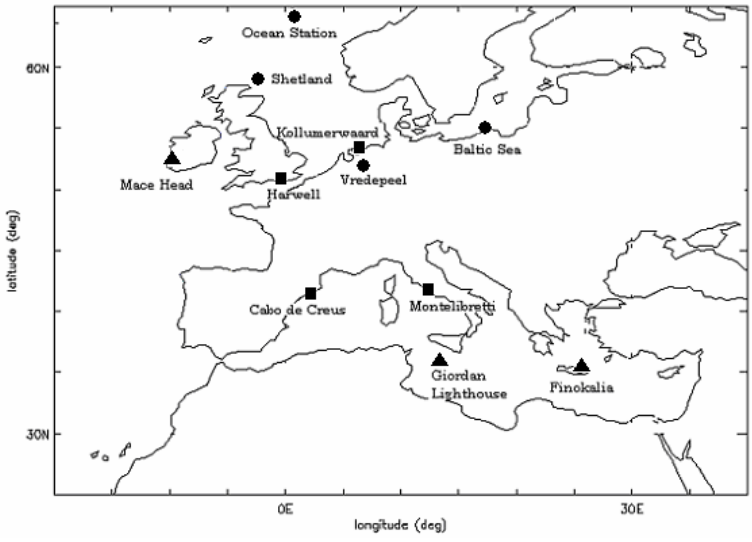
Τέλος ο σταθμός μέτρησης του Cape Grim στο Νότιο Ημισφαίριο επιλέχθηκε για τον έλεγχο της επίδρασης των διαλυτών σε περιοχές (όπως θα δούμε αργότερα) που δεν υπάρχουν σημαντικές εκπομπές διαλυτών. Τα δεδομένα των μετρήσεων για το όζον προέρχονται από τον δικτυακό χώρο http://www.nilu.no/projects/ccc.

Οι θέσεις των σταθμών μέτρησης που βρίσκονται στην Ευρώπη, παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.1 με εξαίρεση τον σταθμό Terceira, που βρίσκεται δυτικότερα στον Ατλαντικό ωκεανό (38,46N - 27,22W).

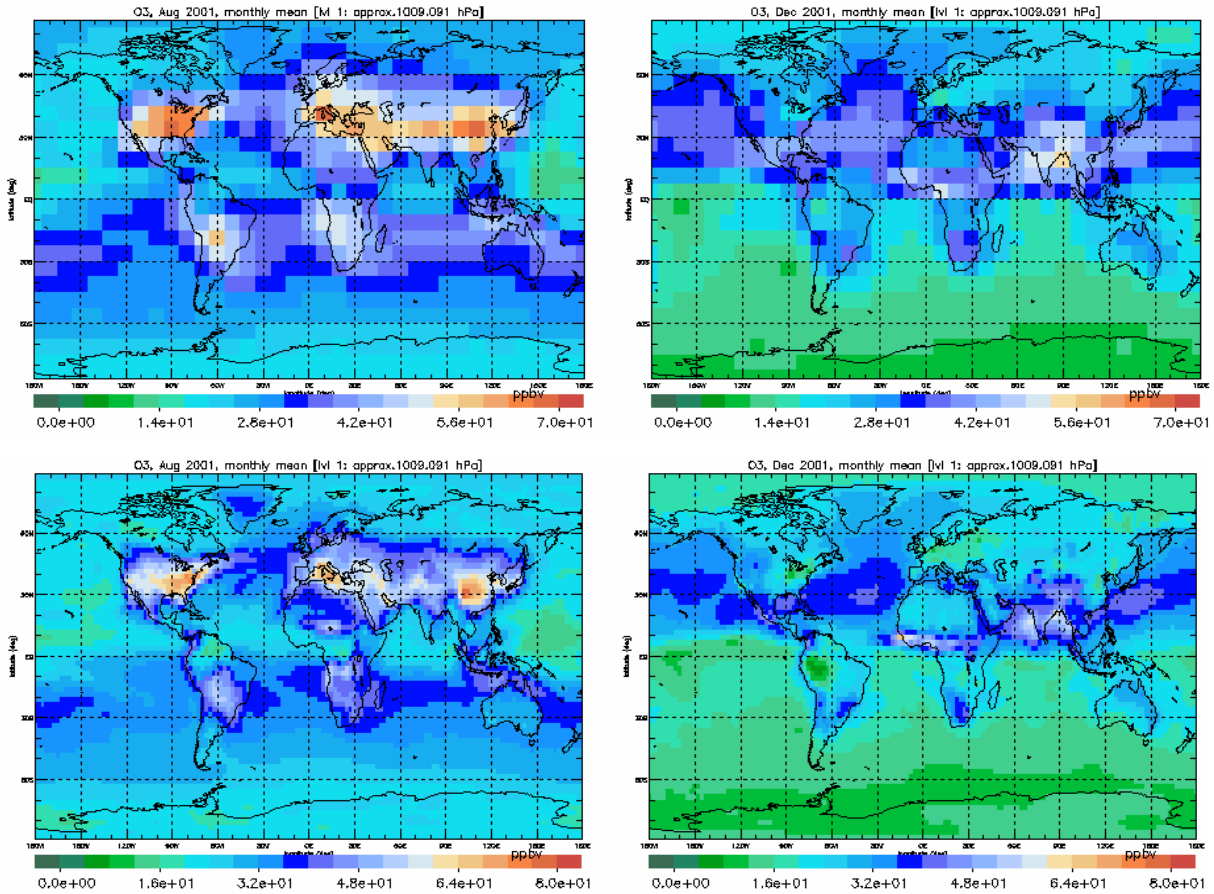
Στην Εικόνα 5.2 (πάνω γραφήματα) παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις όζοντος για το έτος 2001, υπολογιζόμενες με την χρήση του μοντέλου χαμηλής ανάλυσης (S1.00). Οι μέγιστες συγκεντρώσεις που υπολογίζονται για το όζον είναι 69,1 και 53,0 ppbv για τον Αύγουστο και τον Δεκέμβριο αντίστοιχα.

Πίνακας 5.1: *- Σταθμοί μέτρησης που επιλέχθηκαν για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της βασικής προσομοίωσης.*

Σταθμός μέτρησης	**Χώρα**	**Υψόμετρο (m)**	**Συντεταγμένες**	**Μετρήσεις O_3**	**Μετρήσεις CO**
Harwell	Ην. Βασίλειο	137	51,57N - 1,32E	√	
Vredepeel	Ολλανδία	28	51,53N - 5,85E	√	
Cabo de Creus	Ισπανία	23	42,32N - 3,32E	√	
Finokalia	Ελλάδα	130	35,32N - 25,67E	√	√
Cape Grim	Αυστραλία	94	40,68S - 166,68E	√	√
Terceira	Πορτογαλία	40	38,46N - 27,22W		√
Baltic sea	Πολωνία	28	55,21N - 17,13E		√
Giordan Lighthouse	Μάλτα	167	36,04N - 14,13E	√	√
Kolumerwaard	Ολλανδία	0	53,20N - 6,17E	√	
Mace Head	Ιρλανδία	25	53,19N - 9,54W	√	√
Shetland	Ην. Βασίλειο	30	60,05N - 1,15W		√
Ocean Station	Νορβηγία	5	66,00N - 0,00E		√



Εικόνα 5.1: *- Σταθμοί μέτρησης για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της βασικής προσομοίωσης (■: μετρήσεις όζοντος, ●: μετρήσεις μονοξειδίου του άνθρακα, ▲: μετρήσεις όζοντος και μονοξειδίου του άνθρακα).*



Εικόνα 5.2: *- Επιφανειακές συγκεντρώσεις όζοντος (ppbv) για τους μήνες Αύγουστο (αριστερά) και Δεκέμβριο (δεξιά) του έτους 2001, για το βασικό σενάριο εκπομπών. Αποτελέσματα μοντέλου χαμηλής ανάλυσης (S1.00, πάνω) και υψηλής ανάλυσης (S3.00, κάτω).*

Στην ίδια εικόνα (κάτω γραφήματα) παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις όζοντος, υπολογιζόμενες με την χρήση του μοντέλου υψηλής ανάλυσης (S3.00). Οι μέγιστες συγκεντρώσεις που παρατηρούνται για το όζον είναι 79,9 και 65,8 ppbv για τον Αύγουστο και τον Δεκέμβριο αντίστοιχα. Το καλοκαίρι στο βόρειο ημισφαίριο τα μέγιστα παρατηρούνται πάνω από περιοχές που επιρεάζονται από βιομηχανίες και μεγάλα αστικά κέντρα ρύπανσης (Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής, Ευρώπη, Κίνα) καθώς και πάνω από τροπικές ηπειρωτικές περιοχές λόγω βιογενών εκπομπών και καύσεων βιομάζας.

Το χειμώνα στο βόρειο ημισφαίριο παρατηρείται μεταφορά ρύπανσης ανατολικά από την Αμερική προς την Ευρώπη πάνω από τον Ατλαντικό, όπως επίσης και εκροή από την Ινδία και την Κίνα προς τον Ειρηνικό. Παρατηρείται επίσης και αυξημένο όζον σε αστικές περιοχές της Νοτίου Αμερικής και Νοτίου Αφρικής.

Παρατηρούμε λοιπόν μια μεγάλη αύξηση (της τάξης των 10 ppbv) στις μέγιστες τιμές, που υπολογίζονται με την VG ανάλυση σε σχέση με την CG ανάλυση. Τα διαγράμματα στην Εικόνα 5.2 έχουν γίνει με τέτοιο τρόπο ώστε να φαίνονται οι

διαστάσεις των κουτιών και έτσι να υπάρχει μια σαφής εικόνα για την διαφορά του μεγέθους τους ανάμεσα στις δύο αναλύσεις.

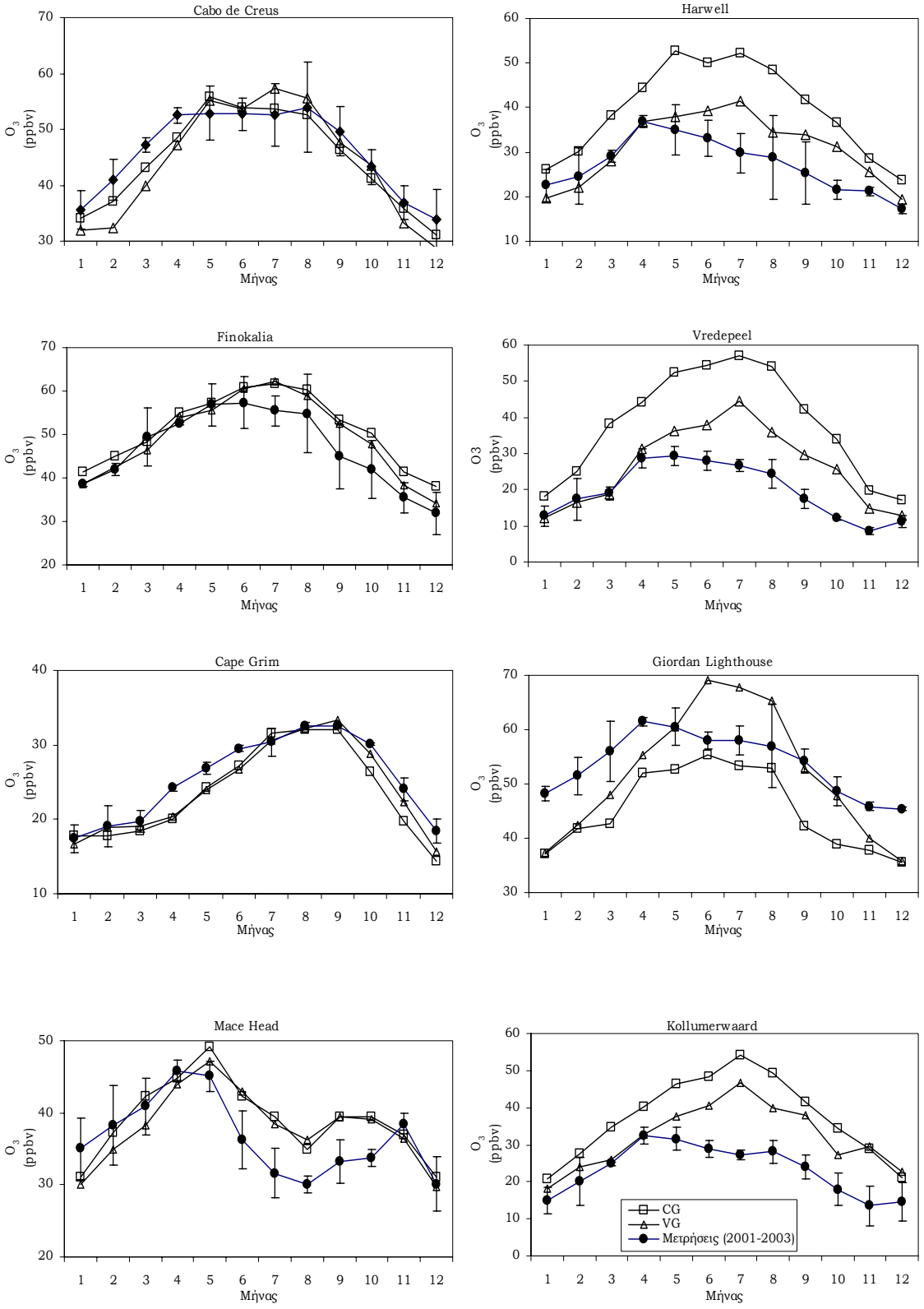
Στην Εικόνα 5.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της σύγκρισης ανάμεσα στις μετρήσεις στους παραπάνω σταθμούς και στα αριθμητικά μοντέλα χημείας και μεταφοράς (CG και VG) για το όζον, ενώ στον Πίνακα 5.2 συνοψίζονται οι μέσες ετήσιες διαφορές στην συγκέντρωση όζοντος. Στους σταθμούς μέτρησης Φινοκαλιά, Cabo de Creus και Cape Grim, η προσέγγιση είναι πολύ καλή, ενώ στους Harwell, Vredepeel, Mace Head, Kolumerwaard και Giordan Lighthouse, η προσέγγιση είναι πολύ καλή στους πρώτους και τελευταίους μήνες του έτους και λιγότερο καλή τους καλοκαιρινούς μήνες (Εικόνα 5.3).

Εξετάζοντας τα αποτελέσματα του Πίνακα 5.2 παρατηρούμε ότι και στις δύο αναλύσεις οι υπολογιζόμενες συγκεντρώσεις υπερεκτιμούν (θετικές διαφορές) την μέση μετρούμενη συγκέντρωση όζοντος, με εξαίρεση τους σταθμούς Cabo de Creus και Cape Grim.

Στον Πίνακα 5.3 παρουσιάζονται οι μέσες ετήσιες, ελάχιστες και μέγιστες επί τοις εκατό διαφορές στην συγκέντρωση όζοντος ανάμεσα στα αποτελέσματα του μοντέλου και στις μετρήσεις στην χαμηλή (S1.00) και στην υψηλή (S3.00) ανάλυση στους σταθμούς μέτρησης. Οι συγκεντρώσεις που υπολογίζονται με την VG ανάλυση βρίσκονται πιο κοντά στις μετρούμενες σε σχέση με αυτές που υπολογίζονται με την CG, με εξαίρεση τους σταθμούς Cabo de Creus και Giordan Lighthouse στην κεντρική και δυτική Μεσόγειο. Για την καλύτερη κατανόηση των διαφορών των αποτελεσμάτων ανάμεσα στις δύο αναλύσεις, ας επικεντρωθούμε στον σταθμό Giordan Lighthouse, λαμβάνοντας υπόψη αφενός την κατάσταση ρύπανσης που επικρατεί στα κουτιά των δύο αναλύσεων του μοντέλου εντός των οποίων βρίσκεται η Μάλτα και αφετέρου, τα χαρακτηριστικά της περιοχής στην οποία βρίσκεται ο σταθμός (Εικόνες 5.1 και 5.4). Ο σταθμός μέτρησης Giordan Lighthouse βρίσκεται σε παραθαλάσσια αγροτική (μη ρυπασμένη) περιοχή[1].

Από την Εικόνα 5.4 (δεξιά) είναι φανερό ότι το κουτί της VG ανάλυσης στο οποίο βρίσκεται ο σταθμός περιέχει σε μεγάλο ποσοστό ρυπασμένες περιοχές (της Νότιο-Ανατολικής Σικελίας), σε αντίθεση με το αντίστοιχο κουτί της CG ανάλυσης, το οποίο καλύπτει και ένα μεγάλο μέρος της θάλασσας νότια της Σικελίας αλλά και ακτές και μέρος της ενδοχώρας της Αφρικής στην Αλγερία, την Τυνησία και την Λιβύη. Έτσι λοιπόν η βεβαρυμένη κατάσταση που επικρατεί στο κουτί της VG δίνει μεγαλύτερη τιμή όζοντος σε σχέση με το λιγότερο βεβαρυμένο (στο σύνολό του) κουτί της CG ανάλυσης.

[1] http://www.phys.um.edu.mt/ATMOS/Site%20Location.html



Εικόνα 5.3: *- Επιφανειακή συγκέντρωση όζοντος (ppbv) σε σταθμούς μέτρησης ρύπων (βλέπε Πίνακα 5.2 και Εικόνα 5.1). Μετρήσεις και αποτελέσματα μοντέλων χαμηλής (S1.00) και υψηλής (S3.00) ανάλυσης.*

Πίνακας 5.2: *- Μέση ετήσια διαφορά ($O_3^{Προσομοίωση}$ - $O_3^{Μέτρηση}$) στην συγκέντρωση όζοντος (ppbv) ανάμεσα στα αποτελέσματα του μοντέλου και στις μετρήσεις στην χαμηλή (S1.00) και στην υψηλή (S3.00) ανάλυση στους σταθμούς μέτρησης.*

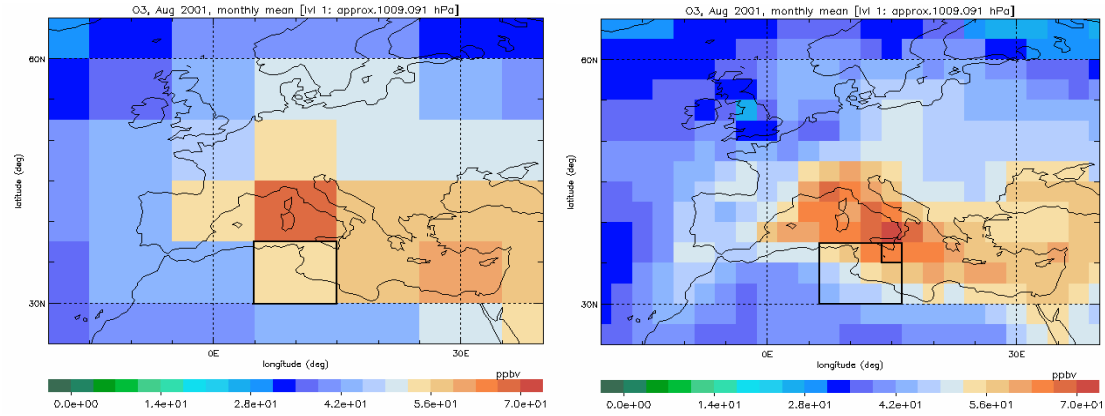
Σταθμός μέτρησης	**Μέση διαφορά συγκέντρωσης όζοντος (ppbv)**	
	CG	**VG**
Cabo de Creus	-3,2	-3,7
Harwell	14,1	5,6
Finokalia	4,6	1,9
Vredepeel	18,2	6,5
Cape Grim	-2,0	-1,4
Giordan Light.	0,2	6,9
Mace Head	7,9	6,9
Kolumerwaard	18,0	12,7

Πίνακας 5.3: *- Μέση ετήσια, ελάχιστη μηνιαία και μέγιστη μηνιαία επί τοις εκατό διαφορά ($O_3^{Προσομοίωση}$ - $O_3^{Μέτρηση}$ -)X100/ $O_3^{Προσομοίωση}$) στην συγκέντρωση όζοντος ανάμεσα στα αποτελέσματα του μοντέλου και στις μετρήσεις στην χαμηλή (S1.00) και στην υψηλή (S3.00) ανάλυση στους σταθμούς μέτρησης.*

	Διαφορά (%) στην συγκέντρωση όζοντος					
	CG			**VG**		
Σταθμός μέτρησης	**Μέση ετήσια**	**Ελάχιστη μηνιαία**	**Μέγιστη μηνιαία**	**Μέση ετήσια**	**Ελάχιστη μηνιαία**	**Μέγιστη μηνιαία**
Cabo de Creus	-7,7	-17,6	0,6	-10,4	-34,3	5,9
Harwell	34,8	17,4	55,4	17,0	-0,2	45,1
Finokalia	7,2	-5,6	14,2	3,3	-7,6	12,6
Vredepeel	46,6	24,1	65,1	22,2	-4,2	53,8
Cape Grim	-10,1	-21,7	7,7	-7,1	-20,5	5,0
Giordan Light.	-0,3	-14,0	23,1	10,4	-13,4	38,6
Mace Head	19,9	6,9	37,0	17,8	5,0	35,4
Kolumerwaard	47,9	28,9	76,7	39,3	12,4	72,9

5.1.2 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων για το CO

Για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων για το μονοξείδιο του άνθρακα, επιλέχθηκαν οι σταθμοί μέτρησης που παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1. Τα δεδομένα των μετρήσεων προέρχονται από το δικτυακό τόπο http://gaw.kishou.go.jp/wdcgg.html, με εξαίρεση τις μετρήσεις της Φινοκαλιάς. Να σημειωθεί ότι τα δεδομένα μετρήσεων της Φινοκαλιάς αναφέρονται στο έτος 2005 και έτσι δεν είναι άμεσα συγκρίσιμα με τα αποτελέσματα του μοντέλου, τα οποία



Εικόνα 5.4: *- Συγκέντρωση όζοντος στην Ευρώπη. Αποτελέσματα μοντέλων χαμηλής (S1.00, αριστερά) και υψηλής (S3.00, δεξιά) ανάλυσης. Με συνεχή μαύρη γραμμή σχεδιάζονται τα κουτιά του μοντέλου χαμηλής ανάλυσης (μεγάλο κουτί) και υψηλής ανάλυσης (μικρό κουτί) που περιέχουν του σταθμό μέτρησης Giordan Lighthouse.*

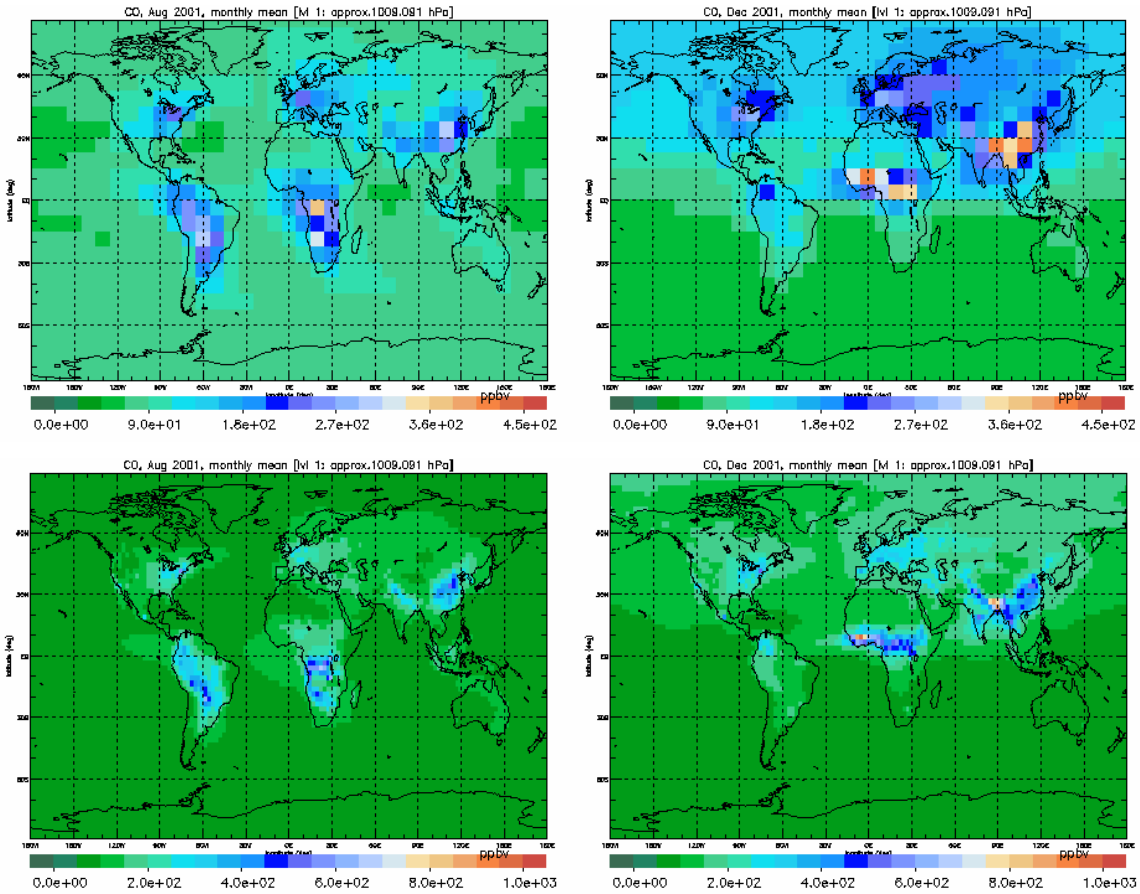
αναφέρονται στο έτος 2001. Στην Εικόνα 5.5 παρουσιάζονται οι επιφανειακές συγκεντρώσεις μονοξειδίου του άνθρακα υπολογιζόμενες με την χρήση του μοντέλου χαμηλής ανάλυσης (πάνω). Οι μέγιστες συγκεντρώσεις που υπολογίζονται είναι 376 και 424 ppbv για τον Αύγουστο και τον Δεκέμβριο αντίστοιχα.

Στην ίδια εικόνα παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις μονοξειδίου του άνθρακα υπολογιζόμενες με την χρήση του μοντέλου υψηλής ανάλυσης (κάτω). Οι μέγιστες συγκεντρώσεις που παρατηρούνται είναι 673 και 951 ppbv για τον Αύγουστο και τον Δεκέμβριο αντίστοιχα.

Συγκρίνοντας τις υπολογιζόμενες μέγιστες συγκεντρώσεις των δύο αναλύσεων μπορούμε να παρατηρήσουμε πως οι διαθέσιμες ποσότητες CO επιμερίζονται στο κουτί μεγάλων διαστάσεων της χαμηλής ανάλυσης, με αποτέλεσμα πολύ ισχυρά τοπικά μέγιστα να μην είναι εμφανή σε αυτή την ανάλυση ενώ αντίθετα αναδεικνύονται στο μοντέλο υψηλής ανάλυσης.

Στις Εικόνες 5.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της σύγκρισης ανάμεσα στις μετρήσεις στους επίγειους σταθμούς (Πίνακας 5.1) και στα μοντέλα (CG και VG), ενώ στον Πίνακα 5.4. συνοψίζονται οι μέσες ετήσιες διαφορές στην συγκέντρωση μονοξειδίου του άνθρακα (ppbv).

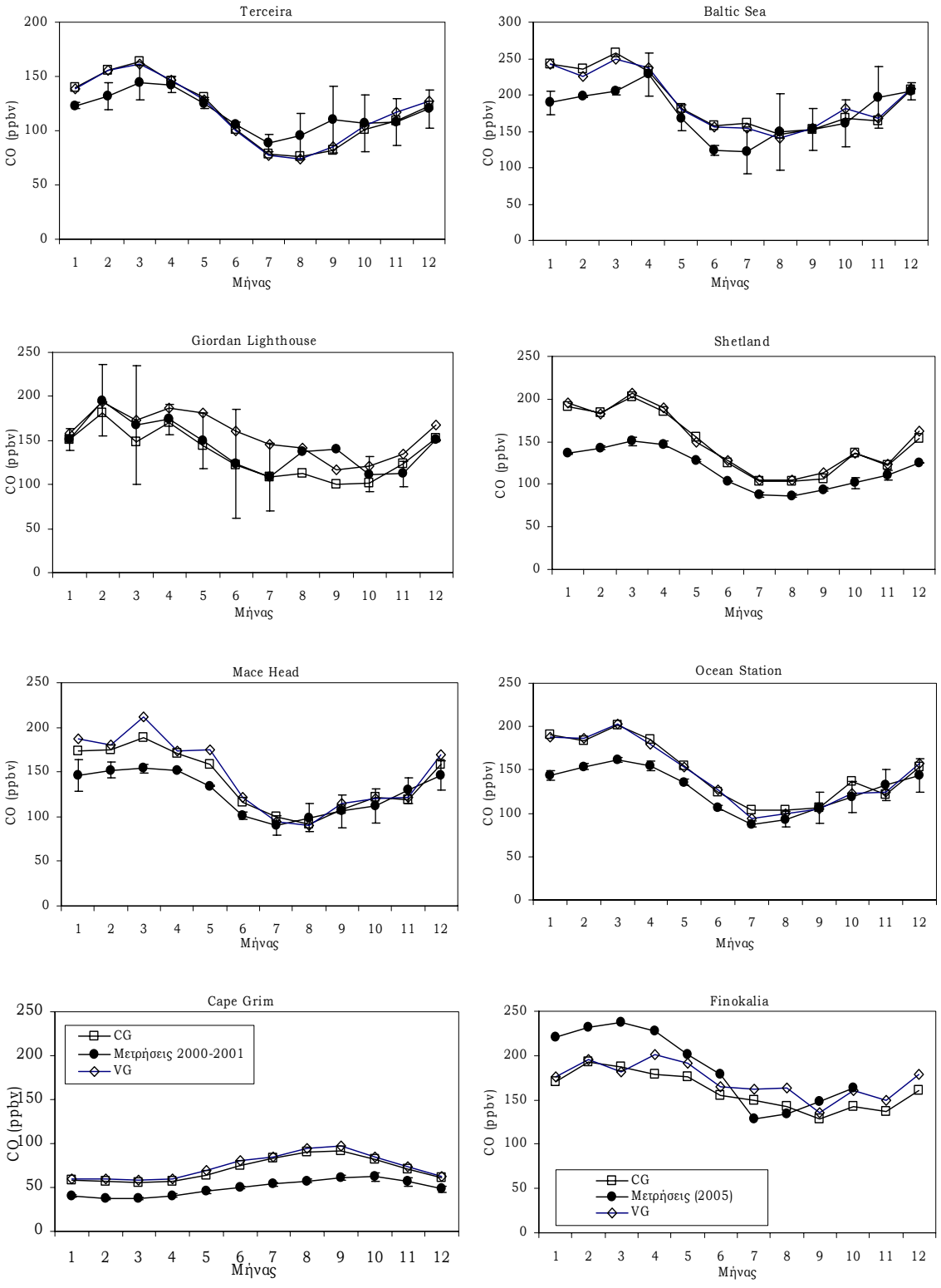
Από αυτό τον πίνακα παρατηρούμε ότι και στις δύο αναλύσεις (με εξαίρεση τον σταθμό της Φινοκαλιάς όπου όμως όπως είδαμε δεν μπορεί να γίνει επακριβής σύγκριση), οι υπολογιζόμενες συγκεντρώσεις υπερεκτιμούν (θετικές τιμές) την μετρούμενη συγκέντρωση μονοξειδίου του άνθρακα. Επίσης, όπως είδαμε και για το όζον, σε αρκετές περιπτώσεις οι υπολογιζόμενες συγκεντρώσεις με την VG έχουν μεγαλύτερη απόκλιση από τις μετρούμενες σε σχέση με αυτές που



Εικόνα 5.5: *- Επιφανειακές συγκεντρώσεις μονοξειδίου του άνθρακα σε ppbv για τους μήνες Αύγουστο (αριστερά) και Δεκέμβριο (δεξιά) του έτους 2001, για το βασικό σενάριο εκπομπών. Αποτελέσματα μοντέλου χαμηλής ανάλυσης (S1.00, πάνω) και υψηλής ανάλυσης (S3.00, κάτω).*

Πίνακας 5.4: *- Μέση ετήσια διαφορά ($CO^{Προσομοίωση}$ - $CO^{Μέτρηση}$) στην συγκέντρωση μονοξειδίου του άνθρακα (ppbv) ανάμεσα στα αποτελέσματα του μοντέλου και στις μετρήσεις στην χαμηλή (S1.00, CG) και στην υψηλή (S3.00, VG) ανάλυση στους επίγειους σταθμούς μέτρησης.*

	Μέση διαφορά συγκέντρωσης CO (ppbv)	
	CG	**VG**
Terceira	8,8	9,4
Baltic Sea	31,8	30,8
Giordan Light.	17,4	39,4
Shetland	28,4	31,0
Mace Head	15,8	22,5
Ocean Station	24,2	21,9
Cape Grim	21,7	25,1
Finokalia	-24,8	-13,8



Εικόνα 5.6: *- Επιφανειακή συγκέντρωση μονοξειδίου του άνθρακα (ppbv) σε σταθμούς μέτρησης ρύπων βλέπε Πίνακα 5.2 και Εικόνα 5.1). Μετρήσεις και αποτελέσματα μοντέλων χαμηλής (CG: S1.00) και υψηλής (VG: S3.00) ανάλυσης. Οι μετρήσεις σε όλους τους σταθμούς αναφέρονται στα έτη 2000-2001, με εξαίρεση τον σταθμό της Φινοκαλιάς που οι μετρήσεις αναφέρονται στο έτος 2005.*

υπολογίζονται με την CG ανάλυση. Σε όλους τους σταθμούς παρατηρούμε μια καλή προσέγγιση των μετρούμενων συγκεντρώσεων με επίσης καλή περιγραφή της εποχιακής μεταβολής τους (Εικόνα 5.6).

Στον Πίνακα 5.5 παρουσιάζονται οι μέσες ετήσιες, ελάχιστες μηνιαίες και μέγιστες μηνιαίες επί τοις εκατό διαφορές στην συγκέντρωση μονοξειδίου του άνθρακα ανάμεσα στα αποτελέσματα του μοντέλου και στις μετρήσεις στην χαμηλή (S1.00) και στην υψηλή (S3.00) ανάλυση στους σταθμούς μέτρησης.

Πίνακας 5.5: *- Μέση ετήσια, ελάχιστη μηνιαία και μέγιστη μηνιαία επί τοις εκατό διαφορά* $(CO^{Προσομοίωση} - CO^{Μέτρηση} -)X100/ CO^{Προσομοίωση})$ *στην συγκέντρωση μονοξειδίου του άνθρακα ανάμεσα στα αποτελέσματα του μοντέλου και στις μετρήσεις στην χαμηλή (S1.00) και στην υψηλή (S3.00) ανάλυση στους επίγειους σταθμούς μέτρησης.*

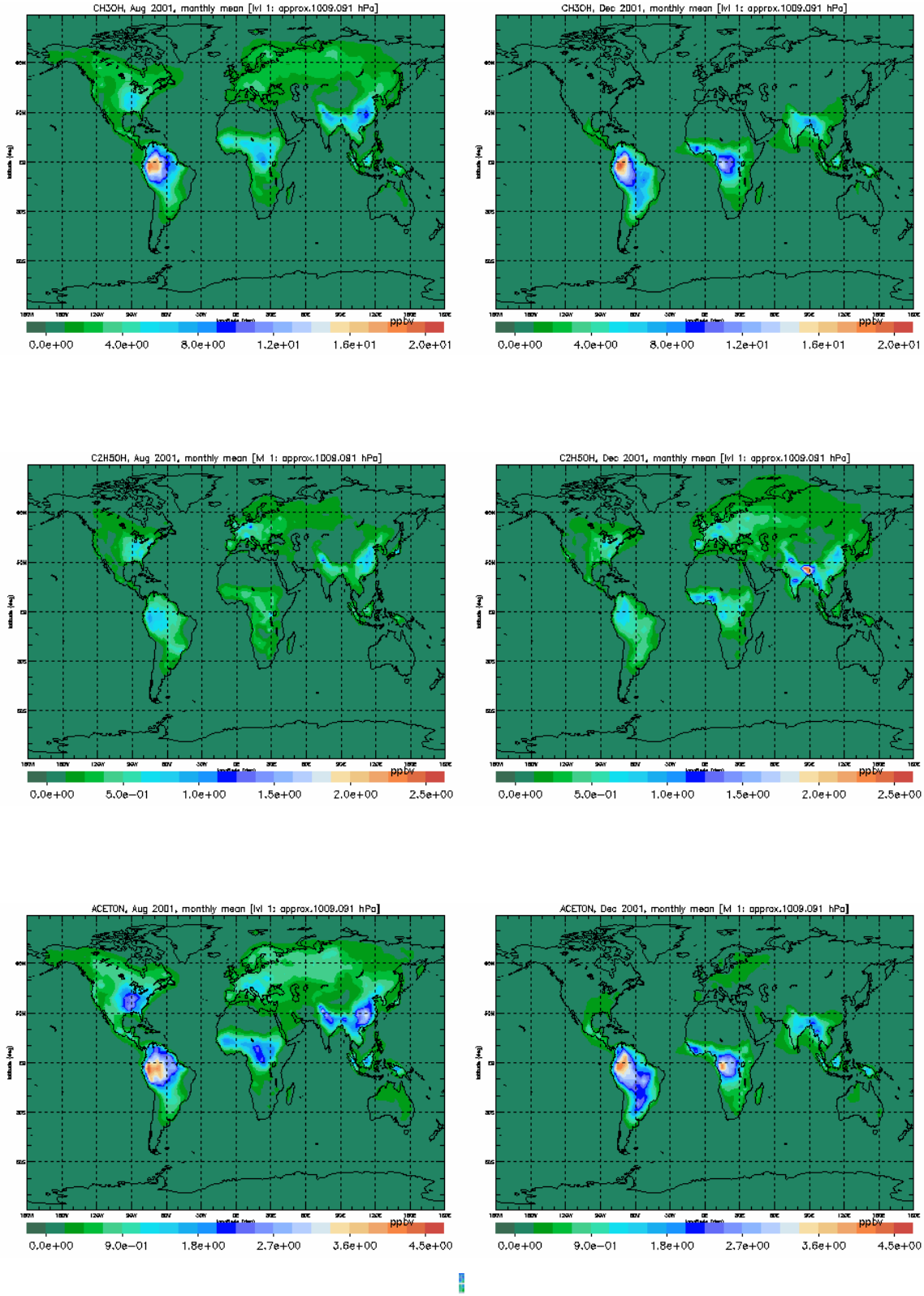
	Διαφορά (%) στην συγκέντρωση CO					
	CG			**VG**		
Σταθμός μέτρησης	**Μέση ετήσια**	**Ελάχιστη μηνιαία**	**Μέγιστη μηνιαία**	**Μέση ετήσια**	**Ελάχιστη μηνιαία**	**Μέγιστη μηνιαία**
Terceira	4,8	-22,5	22,1	5,2	-18,4	22,1
Baltic Sea	16,9	-3,5	36,5	16,5	-5,2	33,6
Giordan Light.	13,2	1,2	34,7	24,6	10,1	50,5
Shetland	18,4	6,4	29,0	19,8	7,9	30,5
Mace Head	10,3	-9,6	22,8	13,6	-6,9	28,1
Ocean Station	16,0	2,7	23,5	14,3	5,1	22,3
Cape Grim	30,6	18,6	36,3	33,8	21,9	39,7
Finokalia	-14,3	-29,5	14,0	-7,3	-30,8	20,9

5.1.3 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων για τους διαλύτες

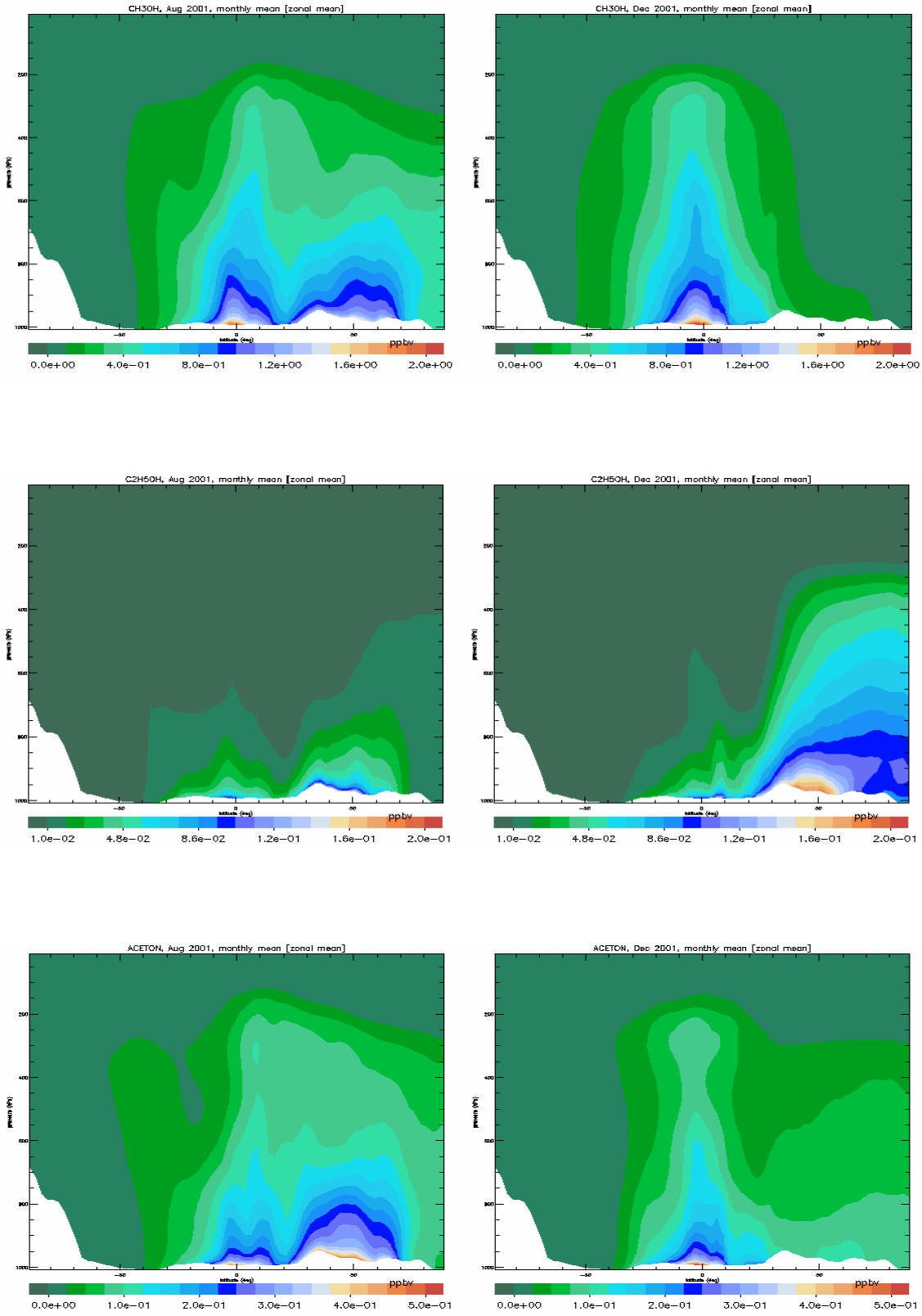
Στις Εικόνες 5.7, 5.8, 5.9 και 5.10 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των παραδοσιακών διαλυτών για το έτος 2001 και για τους μήνες Αύγουστο (αριστερά) και Δεκέμβριο (δεξιά), υπολογιζόμενες με την χρήση του μοντέλου υψηλής ανάλυσης (S3.00). Να τονίσουμε ότι σε αυτές τις εικόνες παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των ενώσεων, που προκύπτουν από όλες τις πηγές εκπομπής τους, συμπεριλαμβανομένων και των εκπομπών από την χρήση διαλύτη.

Οι μέγιστες τιμές συγκεντρώσεων των διαλυτών για τους μήνες Αύγουστο και Δεκέμβριο υπολογιζόμενες με το μοντέλο υψηλής ανάλυσης (S3.00) παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.6.

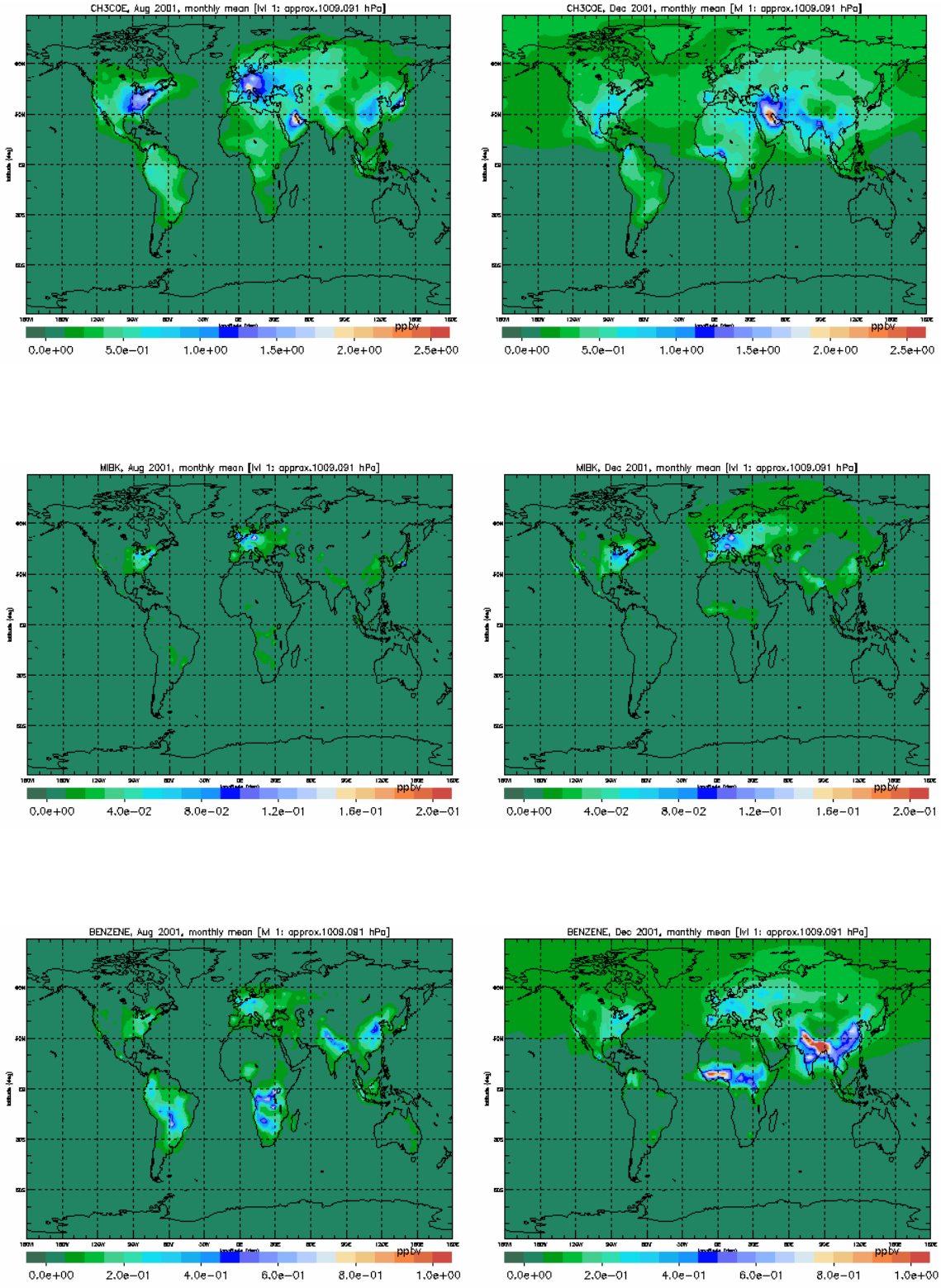
Παρακάτω σχολιάζονται αυτά τα αποτελέσματα ανά ομάδες ενώσεων.



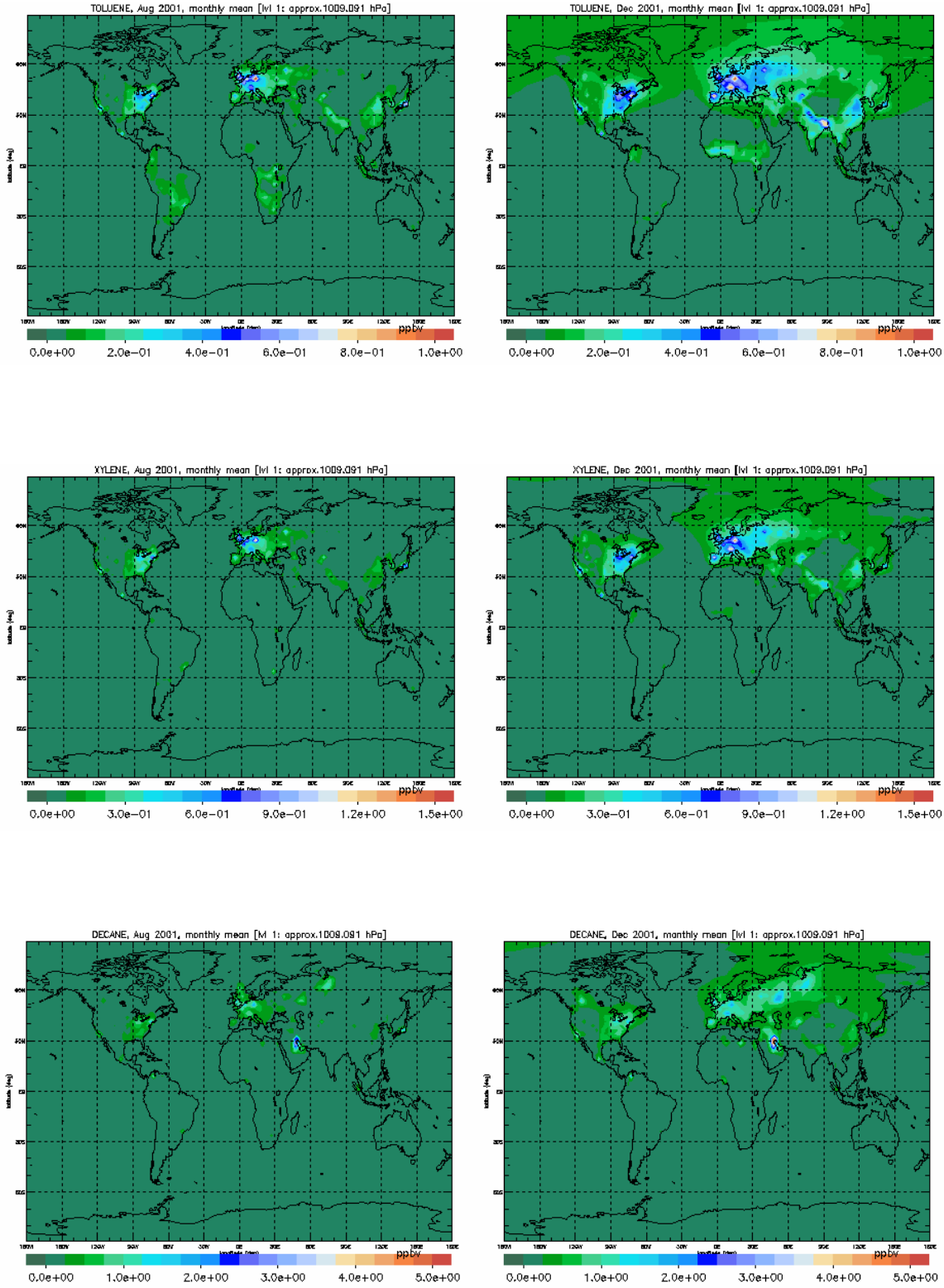
Εικόνα 5.7: *- Επιφανειακές συγκεντρώσεις μεθανόλης, αιθανόλης και ακετόνης (ppbv) για τους μήνες Αύγουστο (αριστερά) και Δεκέμβριο (δεξιά) του έτους 2001 για το βασικό σενάριο εκπομπών, υπολογισμένες με το μοντέλο υψηλής ανάλυσης (S3.00).*



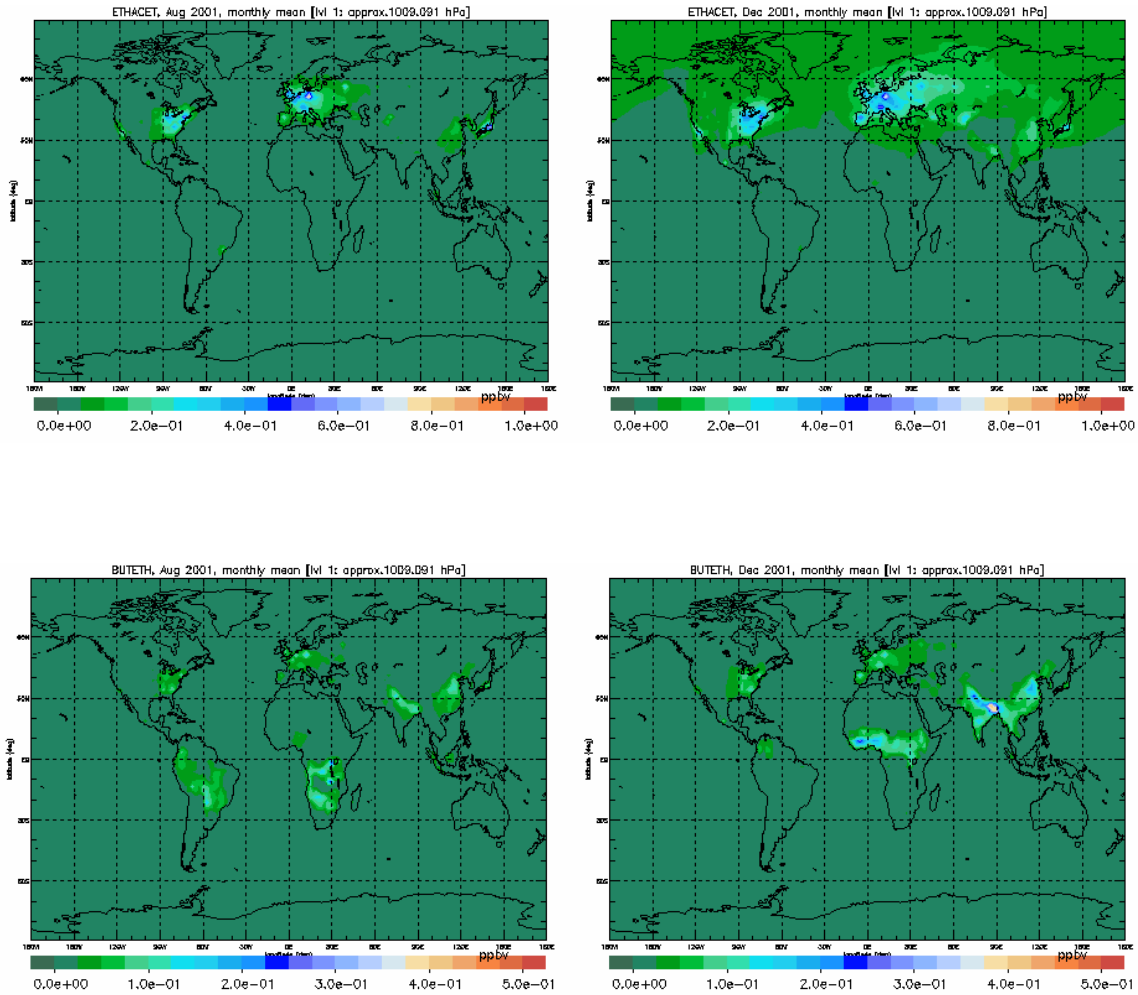
Εικόνα 5.7 (bis): *- Μέσες τιμές συγκέντρωσης μεθανόλης, αιθανόλης και ακετόνης (ppbv) ως προς το γεωγραφικό μήκος συναρτήσει του γεωγραφικού πλάτους για τους μήνες Αύγουστο (αριστερά) και Δεκέμβριο (δεξιά) του έτους 2001 για το βασικό σενάριο εκπομπών, υπολογισμένες με το μοντέλο υψηλής ανάλυσης (S3.00).*



Εικόνα 5.8: *- Επιφανειακές συγκεντρώσεις, μεθυλοαιθυλοκετόνης, μεθυλοισοβουτυλοκετόνης και βενζολίου (ppbv), για τους μήνες Αύγουστο (αριστερά) και Δεκέμβριο (δεξιά) του έτους 2001 για το βασικό σενάριο εκπομπών, υπολογισμένες με το μοντέλο υψηλής ανάλυσης (S3.00).*



Εικόνα 5.9: *- Επιφανειακές συγκεντρώσεις τολουολίου, ξυλολίου και δεκανίου (ppbv) για τους μήνες Αύγουστο (αριστερά) και Δεκέμβριο (δεξιά) του έτους 2001 για το βασικό σενάριο εκπομπών, υπολογισμένες με το μοντέλο υψηλής ανάλυσης (S3.00).*



Εικόνα 5.10: *- Επιφανειακές συγκεντρώσεις αιθυλεστέρα οξικού οξέος (ETHACET) και 2-βουτοξυαιθανόλης (BUTETH) σε ppbv για τους μήνες Αύγουστο (αριστερά) και Δεκέμβριο (δεξιά) του έτους 2001 για το βασικό σενάριο εκπομπών, υπολογισμένες με το μοντέλο υψηλής ανάλυσης (S3.00).*

Πίνακας 5.6 *– Μέγιστες τιμές συγκεντρώσεων διαλυτών για τους μήνες Αύγουστο και Δεκέμβριο. Αποτελέσματα μοντέλου υψηλής ανάλυσης (S3.00).*

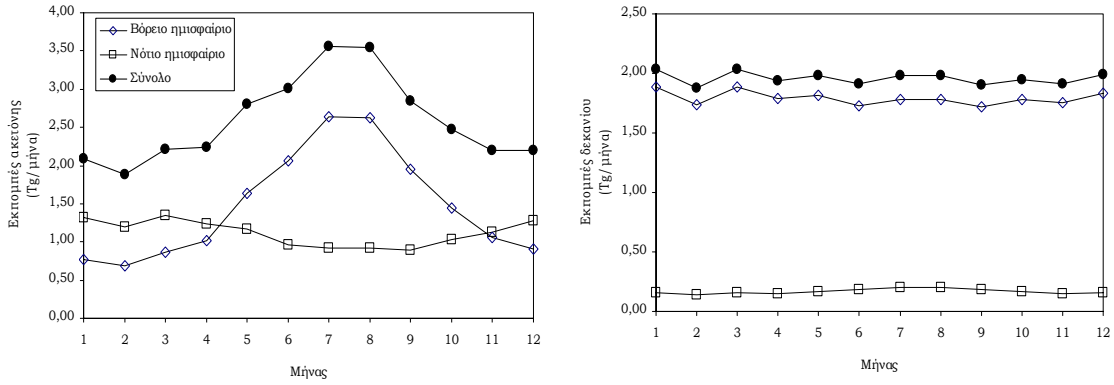
	Συγκέντρωση (ppbv)	
Διαλύτης	**Αύγουστος**	**Δεκέμβριος**
Μεθανόλη	20,2	19,6
Αιθανόλη	1,5	2,7
Ακετόνη	4,9	4,3
MEK	2,3	2,8
MIBK	0,2	0,2
Βενζόλιο	1,3	2,1
Τολουόλιο	1,2	1,1
Ξυλόλιο	1,4	1,4
Δεκάνιο	3,7	5,1
Αιθυλεστέρας του οξικού οξέος	1,0	0,8
2-βουτοξυαιθανόλη	0,3	0,4

Αλκοόλες: Οι υψηλές τιμές συγκεντρώσεων μεθανόλης παρουσιάζονται τόσο τον Αύγουστο όσο και τον Δεκέμβριο στις περιοχές με έντονη βλάστηση της Νοτίου Αμερικής λόγω των ισχυρών εκπομπών της από τα φυτά. Σε ότι αφορά την αιθανόλη η κατανομή της δεν παρουσιάζει ιδιαίτερη διαφοροποίηση ανάμεσα στους δύο μήνες και οι μέγιστες συγκεντρώσεις της δεν επικεντρώνονται στις περιοχές με βλάστηση λόγω των πολύ μικρότερων εκπομπών της από τα φυτά σε σχέση με την μεθανόλη. Οι μέσες τιμές συγκέντρωσης μεθανόλης και αιθανόλης ως προς το γεωγραφικό μήκος συναρτήσει του γεωγραφικού πλάτους παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.7 bis. Παρατηρούμε και εδώ τις μεγαλύτερες βιογενείς εκπομπές της μεθανόλης γύρω από τον ισημερινό σε σχέση με τις εκπομπές της αιθανόλης.

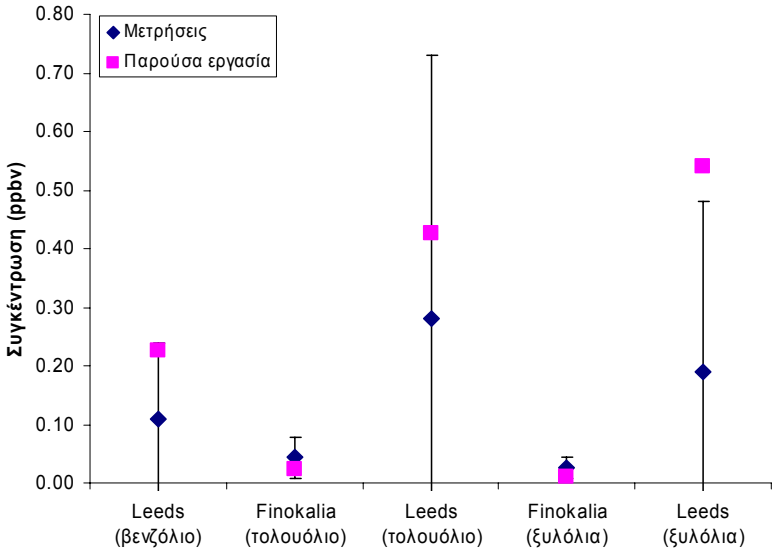
Κετόνες: Σε ότι αφορά την ακετόνη παρατηρούμε ότι τον Δεκέμβριο οι συγκεντρώσεις της είναι εξαιρετικά μικρότερες στις βιομηχανοποιημένες περιοχές του βορείου ημισφαιρείου σε σχέση με τον Αύγουστο. Αυτό οφείλεται στις εξαιρετικά μικρότερες εκπομπές ανάμεσα στους δύο μήνες. Πράγματι (Εικόνα 5.11), οι εκπομπές της ακετόνης τον μήνα Δεκέμβριο είναι 2,20 Tg, ενώ τον μήνα Αύγουστο είναι 3,54 Tg, παρουσιάζουν δηλαδή μια αύξηση κατά 61%. Όμως αν διαχωρίσουμε τις εκπομπές ανάμεσα στα δύο ημισφαίρια, θα δούμε ότι στο νότιο ημισφαίριο οι εκπομπές του Δεκεμβρίου είναι 1,28 Tg ενώ του Αυγούστου είναι 0,92 Tg παρουσιάζουν δηλαδή μια αύξηση κατά 39%. Αντίθετα στο βόρειο ημισφαίρειο οι εκπομπές του Δεκεμβρίου είναι 0,91 Tg ενώ του Αυγούστου είναι 2,62 Tg παρουσιάζουν δηλαδή μια αύξηση κατά 188%.

Οι άλλες δύο κετόνες που λαμβάνονται υπόψη από το μοντέλο αποτελούν ένα καλό παράδειγμα για να δούμε την επίδραση του χρόνου ζωής των ενώσεων στις παγκόσμιες κατανομές τους. Οι χρόνοι ζωής της MEK και της MIBK υπολογίστηκαν σε 256,9 και 31,3 ώρες αντίστοιχα (Πίνακας 3.5). Συγκρίνοντας τα διαγράμματα των δύο ενώσεων (Εικόνα 5.8) είναι εμφανές για την MEK το μεγαλύτερο «άπλωμα» των συγκεντρώσεων το μήνα Δεκέμβριο λόγω μεταφοράς. Στην Εικόνα 5.7 bis παρατηρούμε τις μέσες τιμές συγκέντρωσης ακετόνης ως προς το γεωγραφικό μήκος συναρτήσει του γεωγραφικού πλάτους που υπολογίστηκαν για τους δύο μήνες.

Αρωματικές ενωσεις: Οι αρωματικές ενώσεις παρουσιάζουν χαρακτηριστικές διαφορές στις κατανομές τους μεταξύ χειμώνα και καλοκαίρι. Πραγματικά, οι κατανομές αυτών των ενώσεων στο βόρειο ημισφαίριο είναι πιο «απλωμένες» το χειμώνα σε σχέση με το καλοκαίρι, λόγω της μικρότερης έκτασης της φωτοχημείας και κατ' επέκταση λόγω των μεγαλύτερων χρόνων ζωής αυτών των ενώσεων. Στην Εικόνα 5.12 παρουσιάζεται μια σύγκριση ανάμεσα στα αποτελέσματα του μοντέλου και σε δεδομένα μετρήσεων για τις αρωματικές ενώσεις βενζόλιο, τολουόλιο και ξυλόλιο.



Εικόνα 5.11: *- Μηνιαία μεταβολή των συνολικών εκπομπών της ακετόνης και του δεκανίου από όλες τις πηγές στα δύο ημισφαίρια.*



Εικόνα 5.12: *- Συγκεντρώσεις αρωματικών ενώσεων (βενζολίου, τολουολίου και ξυλολίου). Μετρήσεις και αποτελέσματα μοντέλου στο σταθμό μέτρησης της Φινοκαλιάς για τον Αύγουστο 2001 (Xu et al., 2003) και στο σταθμό μέτρησης του Πανεπιστημίου του Leeds (53ο 58.2'N, 1ο 38.2 W) για τον Ιανουάριο 1999 (Hopkins et al., 2002).*

Παρατηρούμε την καλή απόδοση του μοντέλου σε ότι αφορά τις συγκεντρώσεις του βενζολίου και του τολουολίου και στους δύο σταθμούς μέτρησης. Σε ότι αφορά το ξυλόλιο, ενώ στην Φινοκαλιά παρατηρείται καλή αναπαραγωγή των μετρήσεων, δεν ισχύει το ίδιο για τον σταθμό του Leeds. Η διαφορά αυτή μπορεί να δικαιολογηθεί λαμβάνοντας υπόψη ότι σύμφωνα με τα αναφερόμενα στην Παράγραφο 2.2.5, με το ξυλόλιο στο μοντέλο αναπαρίστανται οι εκπομπές του ίδιου του ξυλολίου (4,5 Tg/y), του τριμεθυλοβενζολίου (0,8 Tg/y) αλλά και των άλλων αρωματικών (3,8 Tg/y) για τα οποία υπάρχουν δεδομένα εκπομπής από το EDGAR.

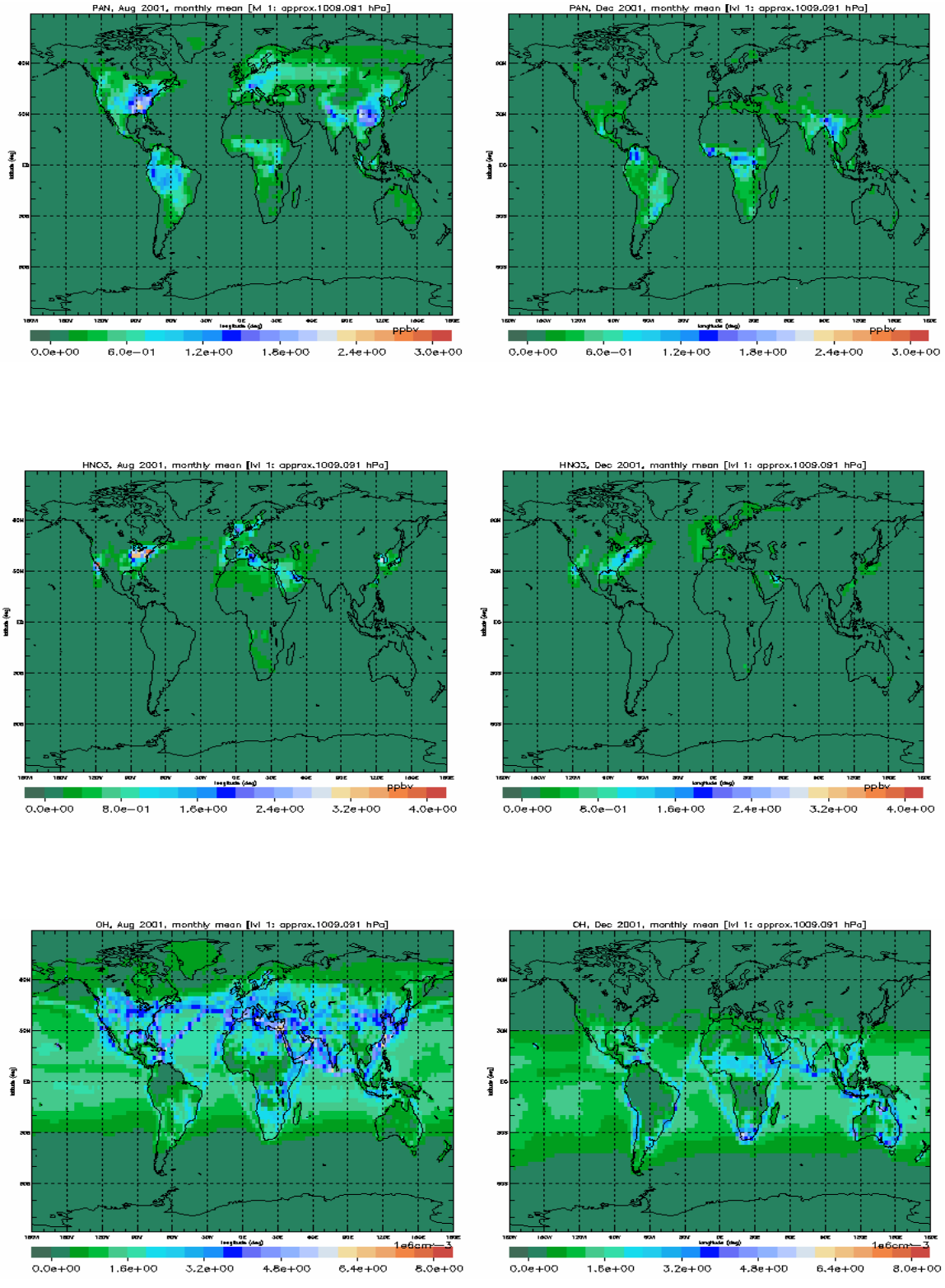
Δεκάνιο: Το δεκάνιο παρουσιάζει ανάλογη συμπεριφορά με τις αρωματικές ενώσεις σε ότι αφορά τις διαφορές στις κατανομές του μεταξύ χειμώνα και καλοκαίρι. Παρατηρούμε την απουσία του δεκανίου στο νότιο ημισφαίριο τόσο τον Αύγουστο, όσο και τον Δεκέμβριο σαν αποτέλεσμα των εξαιρετικά μικρότερων εκπομπών του στο νότιο ημισφαίριο (Εικόνα 5.11).

Εστέρες: Οι εστέρες αποτελούν ενώσεις των οποίων οι εκπομπές προέρχονται κατά κύριο λόγο από την χρήση τους ως διαλύτες και μας δίνουν μια εικόνα της χωρικής κατανομής των εκπομπών των διαλυτών. Το 94,8% των συνολικών εκπομπών αιθυλεστέρα του οξικού οξέος προέρχεται από τις εφαρμογές διαλυτών (Πίνακας 4.2). Έτσι λοιπόν, μπορούμε να δούμε (Εικόνα 5.10, πάνω) ότι οι εκπομπές του αιθυλεστέρα επικεντρώνονται στην κεντρική Ευρώπη, στις ανατολικές περιοχές των ΗΠΑ, και στην ανατολική Ασία. Επίσης, παρατηρούμε και εδώ πιό «απλωμένες» κατανομές λόγω μεταφοράς και μεγαλύτερου χρόνου ζωής το χειμώνα σε σχέση με το καλοκαίρι.

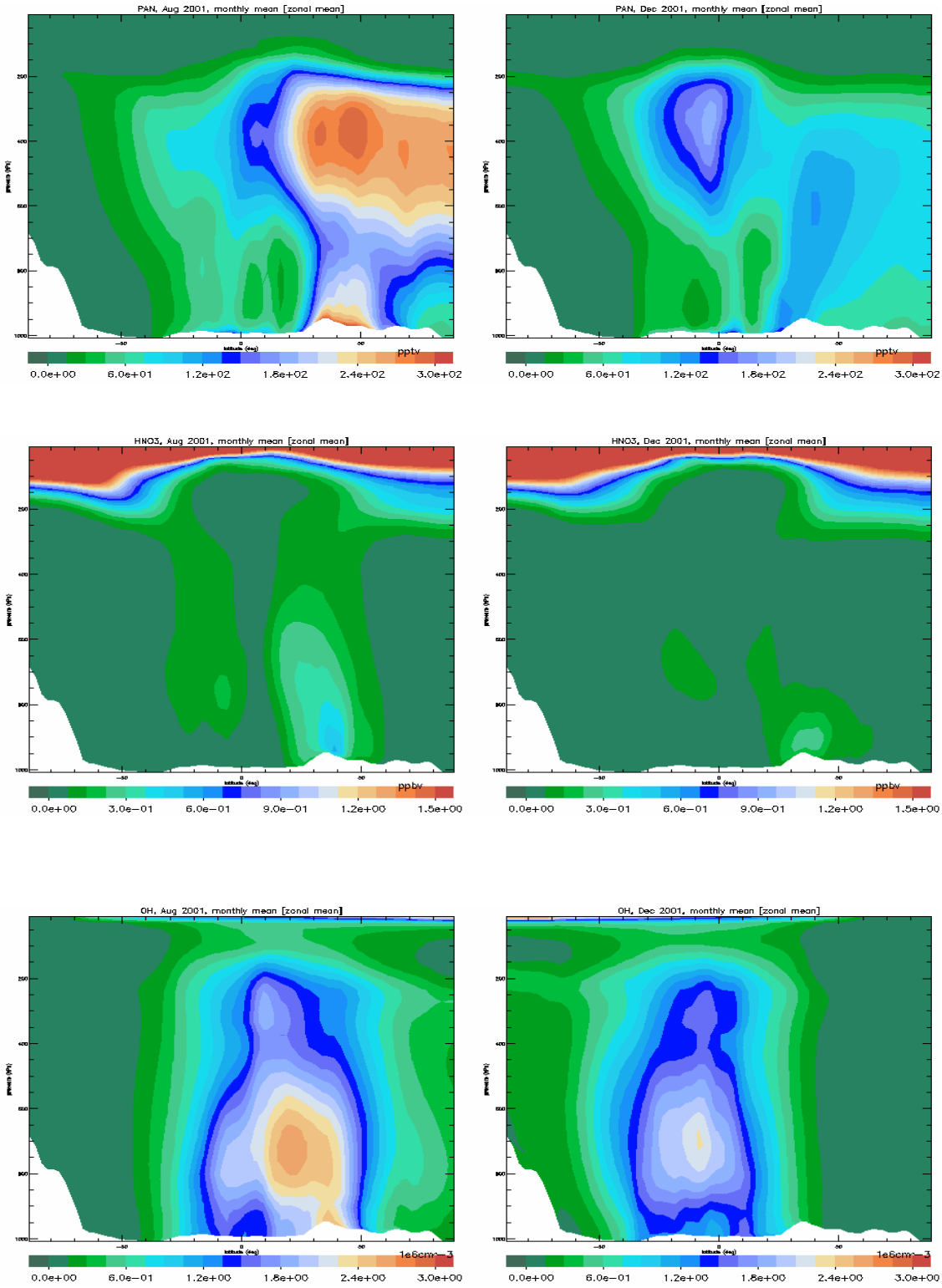
Αιθέρες: Αντίθετα με τον αιθυλεστέρα του οξικού οξέος η 2-βουτοξυαιθανόλη (Εικόνα 5.10, κάτω) παρουσιάζει και άλλα τοπικά μέγιστα, κύρια πάνω από ενδοτροπικές ηπειρωτικές περιοχές. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί λαμβάνοντας υπόψη ότι η ένωση αυτή επιλέχθηκε (όπως είδαμε στην Παράγραφο 2.2.6) για να αναπαραστήσει στο μοντέλο το σύνολο των εκπομπών των αιθέρων από όλες τις χρήσεις. Σε αντίθεση με τον αιθυλεστέρα του οξικού οξέος, μόνο το 22,7% των εκπομπών της 2-βουτοξυαιθανόλης προέρχεται από την χρήση της ως διαλύτη ενώ το υπόλοιπο προέρχεται από όλες τις υπόλοιπες χρήσεις. Με βάση λοιπόν τα διαθέσιμα αρχεία εκπομπών από το EDGAR, υπάρχουν εκπομπές αιθέρων (που στο μοντέλο όπως είπαμε εμφανίζονται ως εκπομπές 2-βουτοξυαιθανόλης) και από την καύση βιομάζας και οι οποίες λαμβάνουν μεγάλες τιμές πάνω από δάση. Επίσης, ο εξαιρετικά μικρότερος χρόνος ζωής (κατά περίπου 14 φορές, Πίνακας 3.5), της 2-βουτοξυαιθανόλης σε σχέση με τον χρόνο ζωής του αιθυλεστέρα του οξικού οξέος έχει σαν αποτέλεσμα το φαινόμενο του «απλώματος» των κατανομών το χειμώνα σε σχέση με το καλοκαίρι να είναι πολύ πιο περιορισμένο στην περίπτωση της 2-βουτοξυαιθανόλης από ότι για τον αιθυλεστέρα του οξικού οξέος.

5.1.4 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων για το PAN, το νιτρικό οξύ και τις ρίζες OH.

Στην Εικόνα 5.13 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις του PAN, του νιτρικού οξέος και των ριζών υδροξυλίου για το έτος 2001 και για τους μήνες Αύγουστο (αριστερά) και Δεκέμβριο (δεξιά), υπολογιζόμενες με την χρήση του μοντέλου



Εικόνα 5.13: *- - Επιφανειακές συγκεντρώσεις PAN (πάνω σε ppbv), νιτρικού οξέος (μέση σε ppbv) και ριζών OH (κάτω σε molecules/m^3) για τους μήνες Αύγουστο (αριστερά) και Δεκέμβριο (δεξιά) του έτους 2001 για το βασικό σενάριο εκπομπών, υπολογισμένες με το μοντέλο υψηλής ανάλυσης (S3.00).*



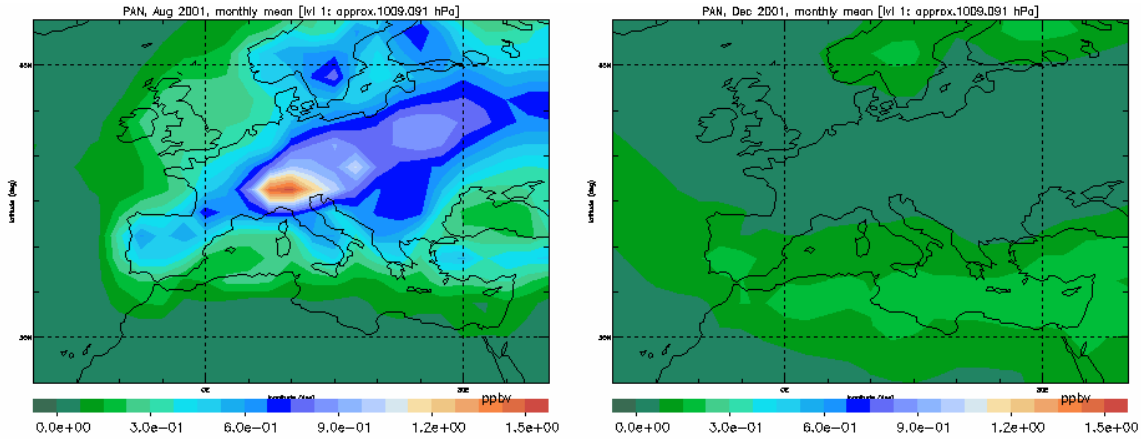
Εικόνα 5.13 bis: *- Μέσες τιμές συγκέντρωσης PAN (ppbv), νιτρικού οξέος (ppbv) και ριζών OH (molecules cm^{-3}) ως προς το γεωγραφικό μήκος συναρτήσει του γεωγραφικού πλάτους για τους μήνες Αύγουστο (αριστερά) και Δεκέμβριο (δεξιά) του έτους 2001 για το βασικό σενάριο εκπομπών, υπολογισμένες με το μοντέλο υψηλής ανάλυσης (S3.00).*

υψηλής ανάλυσης (S3.00). Στην Εικόνα 5.13 bis παρουσιάζονται οι μέσες τιμές συγκέντρωσης ως προς το γεωγραφικό μήκος, συναρτήσει του γεωγραφικού πλάτους, αυτών των ενώσεων. Ο PAN αποτελεί προϊον οξείδωσης τόσο των ανθρωπογενών όσο και των βιογενών ρύπων και είναι σημαντικός ρύπος τόσο λόγω της τοξικότητάς του όσο και λόγω της ικανότητάς του να μεταφέρεται και να διασπάται μακριά από την περιοχή που δημιουργήθηκε, παράγωντας διοξείδιο του αζώτου. Αξίζει να παρατηρήσουμε, αφενός ότι οι συγκεντρώσεις του το καλοκαίρι είναι μεγαλύτερες σε σχέση με το χειμώνα (μέγιστη τιμή 2,4 ppbv για τον Αύγουστο και 1,7 ppbv για τον Δεκέμβριο) και αφετέρου, μια πολύ χαρακτηριστική αλλαγή στην κατανομή του περνώντας από τον καλοκαίρι στο χειμώνα. Αν επικεντρώσουμε τη προσοχή μας στις βιομηχανοποιημένες περιοχές της Κεντρικής Ευρώπης (Εικόνα 5.14) και της Βόρειο-Ανατολικής Αμερικής, παρατηρούμε ότι σε αυτές τις περιοχές το καλοκαίρι έχουμε μεγάλες συγκεντρώσεις PAN. Αντίθετα το χειμώνα με τις χαμηλότερες θερμοκρασίες που επικρατούν ο PAN δεν διασπάται και μεταφέρεται σε νοτιότερες περιοχές (στη Μεσόγειο και στην Κεντρική Αμερική αντίστοιχα). Τα παραπάνω συμπεράσματα επιβεβαιώνονται και απο την Εικόνα 5.13 bis.

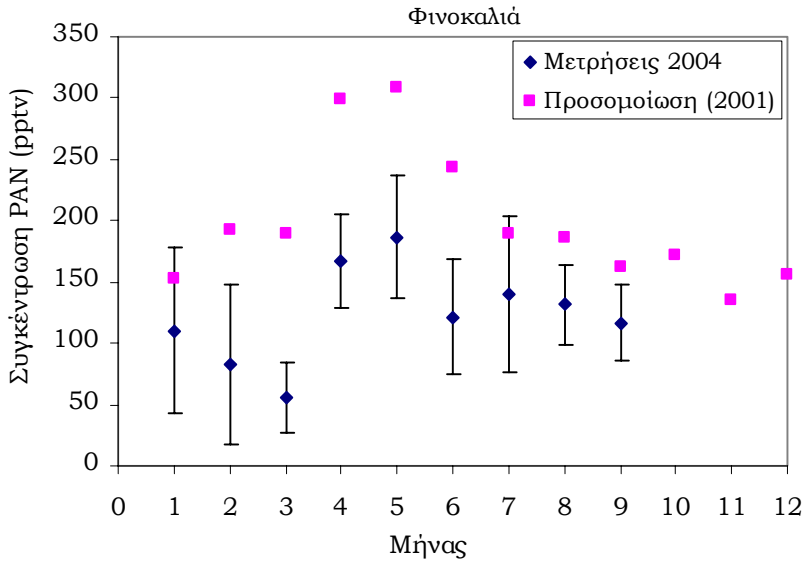
Στην Εικόνα 5.15 παρουσιάζεται σύγκριση των αποτελεσμάτων του μοντέλου με δεδομένα μετρήσεων για τον PAN στο σταθμό της Φινοκαλιάς. Οι μετρήσεις αυτές αφορούν το έτος 2004 και η σύγκριση με τα αποτελέσματα του μοντέλου (που αφορά το έτος 2001) δεν είναι άμεση. Να παρατηρήσουμε όμως τις αρκετά μεγαλύτερες αποκλίσεις τους ανοιξιάτικους μήνες.

Το νιτρικό οξύ, το οποίο παράγεται κατά κύριο λόγο από την αντίδραση του NO_2 με τις ρίζες OH παρουσιάζει μέγιστες τιμές συγκεντρώσεων πάνω από τις βιομηχανοποιημένες περιοχές. Τον Αύγουστο οι συγκεντρώσεις είναι μεγαλύτερες σε σχέση με το Δεκέμβριο. Ενδεικτικά η μέγιστη τιμή για τον Αύγουστο είναι 4,1 ppb, ενώ για τον Δεκέμβριο είναι 1,9 ppb και υπολογίζονται αμφότερες πάνω από τις ανατολικές Η.Π.Α. Επίσης το νιτρικό οξύ δεν παρουσιάζει μεταβολή στην κατανομή των συγκεντρώσεων περνώντας από το καλοκαίρι στον χειμώνα.

Για την εκτίμηση της απόδοσης του μοντέλου σε ότι αφορά τις συγκεντρώσεις του νιτρικού οξέος χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα μετρήσεων των εργασιών των Hanke et al. (2002) και των Erduran and Tuncel (2001). Στην πρώτη περίπτωση, οι μετρήσεις έγιναν στο Monte Cimone (Italy) τον Ιούνιο του 2001 και η συγκέντρωση του HNO_3 βρέθηκε να είναι 798±455 ppt, ενώ με το μοντέλο βρέθηκε να είναι 760 ppt. Στην δεύτερη περίπτωση οι μετρήσεις έγιναν στο Küçük Çalticak, Antalya (Turkey) τον Μάρτιο – Απρίλιο του 1997 και η συγκέντρωση HNO_3 βρέθηκε να είναι 160±110 ppt, ενώ με το μοντέλο βρέθηκε να είναι 50 ppt.



Εικόνα 5.14: *- Επιφανειακές συγκεντρώσεις PAN (σε ppbv) στην Ευρώπη για τους μήνες Αύγουστο (αριστερά) και Δεκέμβριο (δεξιά) του έτους 2001 για το βασικό σενάριο εκπομπών, υπολογισμένες με το μοντέλο υψηλής ανάλυσης (S3.00).*



Εικόνα 5.15: *- Επιφανειακές συγκεντρώσεις PAN (σε ppbv) στον σταθμό μέτρησης της Φινοκαλιάς. Μετρήσεις για το έτος 2004 και αποτελέσματα μοντέλου (προσομοίωση S1.00) για το έτος 2001.*

Σε ότι αφορά τον σταθμό της Φινοκαλιάς, η υπολογιζόμενη με το μοντέλο μέση μηνιαία τιμή για τον μήνα Αύγουστο του 2001 είναι 0,49 ppbv και είναι σε άριστη συμφωνία με τον μέσο όρο των μετρήσεων (0,49 ppbv) που έγιναν το διάστημα από 2/8/2001 έως 19/8/2001 (Vrekousis, 2005).

Αν και πολύ περιορισμένες (λόγω έλειψης δεδομένων κυρίως για το έτος 2001 που εδώ ενδιαφέρει), αυτές οι συγκρίσεις δείχνουν την πολύ καλή απόδοση του μοντέλου σε ότι αφορά τις συγκεντρώσεις του νιτρικού οξέος.

Οι ρίζες ΟΗ είναι ο βασικός οξειδωτικός παράγοντας των οργανικών ενώσεων κατά την διάρκεια την ημέρας και οι συγκεντρώσεις τους καθορίζουν τον χρόνο ζωής των οργανικών ενώσεων στην τροπόσφαιρα. Κατά τη διάρκεια της νύκτας οι συγκεντρώσεις των ριζών ΟΗ είναι πολύ μικρές. Συγκρίνοντας τα δύο διαγράμματα διαπιστώνουμε ότι περνώντας από τον Αύγουστο στον Δεκέμβριο η «ζώνη» εντός της οποίας υπάρχουν σημαντικές συγκεντρώσεις ριζών ΟΗ μετατοπίζεται από τον Βορά προς τον Νότο ακολουθώντας την εποχιακή μεταβολή. Επίσης πολύ χαρακτηριστική είναι η αυξημένη συγκέντρωση των ριζών ΟΗ πάνω από τις θαλάσσιες περιοχές στις ρότες των εμπορικών πλοίων και η οποία είναι ορατή και για τους δύο μήνες που εδώ λαμβάνονται υπόψη.

5.1.5 Τροποσφαιρική παραγωγή ρύπων

Η παγκόσμια τροποσφαιρική φωτοχημική παραγωγή ρύπων, που υπολογίστηκε από την βασική προσομοίωση στην χαμηλή (προσομοίωση S1.00) και στην υψηλή ανάλυση (προσομοίωση S3.00), παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.7.

Οι τιμές αυτές θα αποτελέσουν την βάση για τις συγκρίσεις με το σενάριο χωρίς εκπομπές διαλυτών και με τα σενάρια αντικατάστασης διαλυτών.

Σε ότι αφορά τις διαφορές που παρατηρούνται ανάμεσα στις δύο αναλύσεις, θα σχολιαστούν στην Παράγραφο 5.4.

Πίνακας 5.7: *– Ετήσια παγκόσμια και ευρωπαϊκή[2] τροποσφαιρική φωτοχημική παραγωγή ρύπων (Tg/y) υπολογισμένες με την βασική προσομοίωση χαμηλής ανάλυσης (S1.00).*

	Χαμηλή ανάλυση		**Υψηλή Ανάλυση**	
Ρύπος	**Παγκόσμια παραγωγή**	**Ευρωπαϊκή παραγωγή**	**Παγκόσμια παραγωγή**	**Ευρωπαϊκή παραγωγή**
Όζον	231,025	75,875	253,488	66,166
Νιτρικό οξύ	102,275	16,408	99,766	14,091
PAN	20,519	3,866	15,673	3,111

[2] Η Ευρωπαϊκή παραγωγή ρύπων σε αυτή την εργασία υπολογίζεται για της περιοχή γεωγραφικού μήκους από -12 έως 36 και γεωγραφικού πλάτους από 36 έως 64. Ο υπολογισμός έγινε για τα 13 πρώτα επίπεδα του μοντέλου χαμηλής ανάλυσης και για τα 24 πρώτα επίπεδα του μοντέλου υψηλής ανάλυσης, ώστε να περιοριστεί στην τροποσφαιρική παραγωγή.

5.2 Προσομοίωση χωρίς εκπομπές διαλυτών

Μετά τις βασικές προσομοιώσεις με το TM3 (S1.00 και S3.00), ακολούθησαν οι προσομοιώσεις χωρίς εκπομπές διαλυτών (S2.00 και S4.00 στην CG και VG ανάλυση αντίστοιχα). Αυτές οι προσομοιώσεις, αν και μη ρεαλιστικές, δίνουν την δυνατότητα εκτίμησης της συμμετοχής των εκπομπών των διαλυτών στον καθορισμό της οξειδωτικής κατάστασης της ατμόσφαιρας. Ουσιαστικά με αυτές τις προσομοιώσεις θα εκτιμηθεί η μέγιστη βελτίωση στη σύσταση της ατμόσφαιρας που προκύπτει με την εξάλειψη των εκπομπών διαλυτών. Οι ενώσεις που πρωτογενώς εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα όπως επίσης και οι εκπομπές τους για αυτή την προσομοίωση παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2 (τρίτη στήλη: εκπομπή προσομοίωσης χωρίς διαλύτες). Η διαφορά ανάμεσα στη δεύτερη και την τρίτη στήλη παρουσιάζεται στην τέταρτη στήλη και αυτές οι τιμές αποτελούν τις εκπομπές από χρήση διαλύτη.

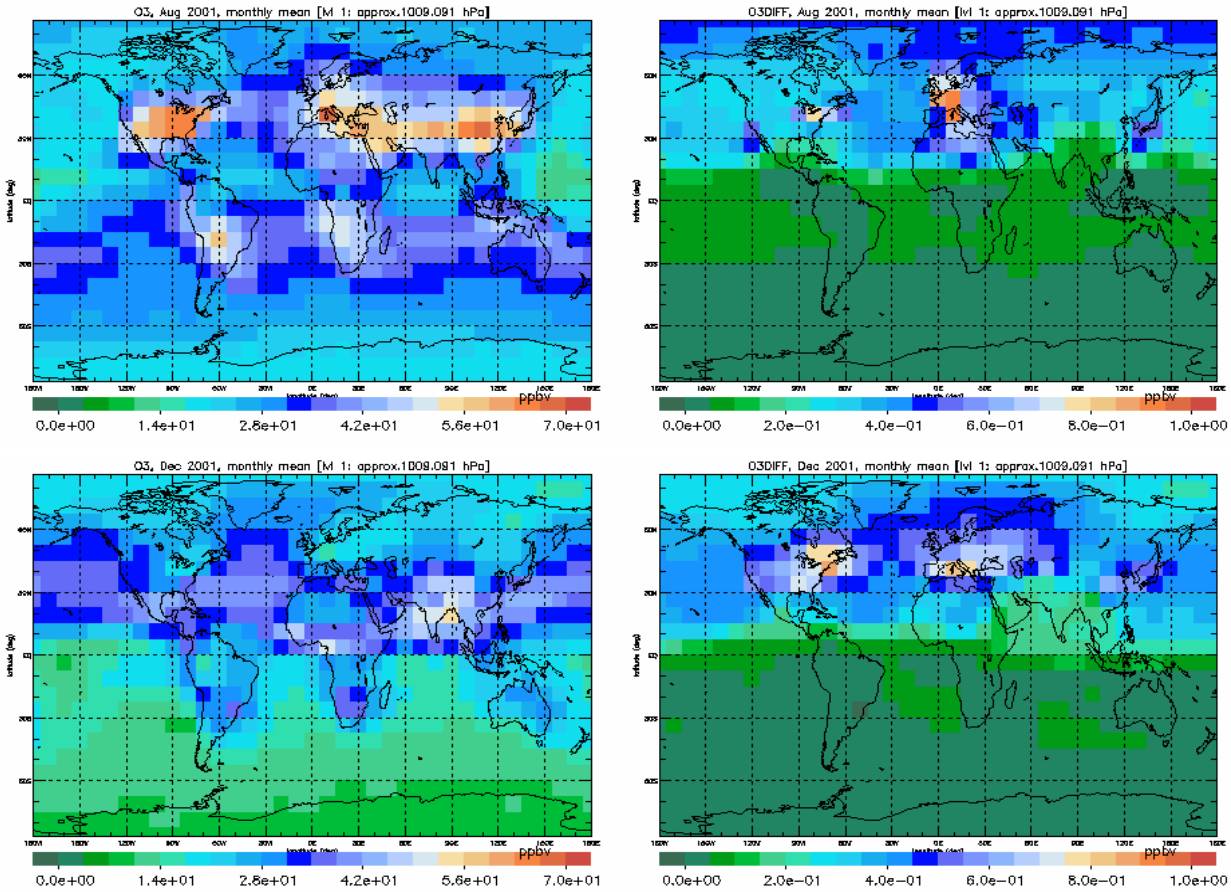
Στην Εικόνα 5.16 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις όζοντος που υπολογίστηκαν κατά την προσομοίωση χωρίς διαλύτες (για το μοντέλο στη CG ανάλυση), όπως επίσης και η διαφορά (σε ppbv) ανάμεσα στην βασική προσομοίωση και στην προσομοίωση χωρίς εκπομπές διαλυτών. Για τους δύο μήνες οι διαφορές περιορίζονται στο βόρειο ημισφαίριο, δεδομένου ότι ουσιαστικά σε αυτό υπάρχουν εκπομπές διαλυτών.

Οι μέγιστες διαφορές που προκύπτουν για το όζον για τον Αύγουστο και για τον Δεκέμβριο δεν υπερβαίνουν το ένα ppbv, και εμφανίζονται στην περιοχή της Ιταλίας και βόρειο-δυτικά αυτής.

Οι μικρές αυτές διαφορές που προκύπτουν με την πλήρη εξάλειψη των εκπομπών διαλυτών σε ότι αφορά το όζον μπορούν να εξηγηθούν με βάση τα στοιχεία του Πίνακα 4.2. Πραγματικά οι συνολικές ετήσιες εκπομπές πτητικών οργανικών ενώσεων από χρήση διαλύτη αποτελούν μόνο ένα μικρό μέρος των συνολικών εκπομπών VOCs (συμπεριλαμβανομένων και των βιογενών από όλες τις πηγές), που συνεισφέρουν στην παραγωγή όζοντος.

Οι μέγιστες διαφορές στις συγκεντρώσεις των ρύπων, που υπολογίστηκαν για τα κουτιά του μοντέλου που περιέχουν τους σταθμούς μετρήσεων που ενδιαφέρουν για τον μήνα Αύγουστο είναι:

-Όζον μείωση 1,9 % στο κουτί του Vredepeel
-PAN μείωση12,2% στο κουτί του Harwell
-Νιτρικό οξύ αύξηση 6,2 % στο κουτί του Montelibretti
-Ρίζες OH αύξηση 4,7% στο κουτί του Vredepeel.



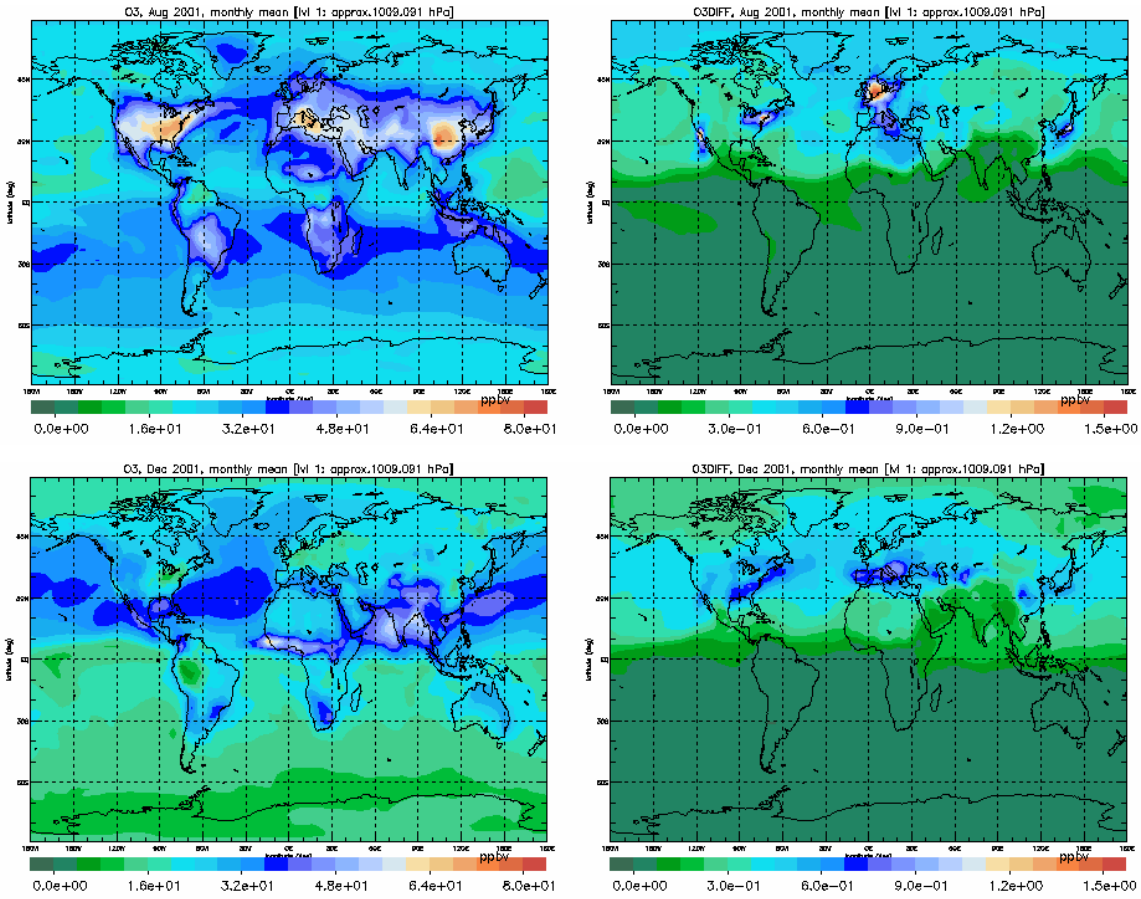
Εικόνα 5.16: *- Επιφανειακές συγκεντρώσεις όζοντος σε ppbv (αριστερά) της προσομοίωσης χωρίς εκπομπές διαλυτών (S2.00) και διαφορά (δεξιά) στις συγκεντρώσεις σε σχέση με την βασική προσομοίωση (S1.00), για τους μήνες Αύγουστο (πάνω) και Δεκέμβριο (κάτω).*

Να σημειώσουμε την κατά πολύ μεγαλύτερη ποσοστιαία μείωση στην συγκέντρωση του PAN σε σχέση με την αντίστοιχη του όζοντος. Αυτό το αποτέλεσμα είναι λογικό δεδομένου ότι ενώ το όζον παράγεται από τις ανθρωπογενείς αλλά και τις βιογενείς εκπομπές τόσο του μεθανίου όσο και των μη μεθανικών οργανικών πτητικών ενώσεων, το PAN αποτελεί δευτερογενές προϊόν της φωτοχημικής διάσπασης των μη μεθανικών πτητικών ενώσεων, σημαντικό μέρος των οποίων αποτελούν οι διαλύτες. Θα πρέπει επίσης να σημειωθεί το γεγονός ότι η χρήση διαλυτών μειώνει (μέγιστη μείωση 6,2%) την συγκέντρωση των ριζών OH, αυξάνοντας έτσι τους χρόνους ζωής όλων των πτητικών ενώσεων που αντιδρούν με αυτό.

Η ταυτόχρονη αύξηση των συγκεντρώσεων των NOx και των ριζών OH που παρουσιάζεται σαν αποτέλεσμα της εξάλειψης των διαλυτών, ευνοεί την αντίδραση μεταξύ τους (Παράγραφος 1.3) και οδηγεί σε αυξημένες συγκεντρώσεις νιτρικού οξέος.

Σε αυτό το σημείο έχει ενδιαφέρον να δούμε πως διαμορφώνονται τα παραπάνω αποτελέσματα όταν η προσομοίωση χωρίς εκπομπές διαλυτών γίνει με το μοντέλο υψηλής ανάλυσης (προσομοίωση S4.00).

Στην Εικόνα 5.17 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις όζοντος που υπολογίστηκαν με την προσομοίωση χωρίς διαλύτες (από το μοντέλο στη VG ανάλυση ανάλυση), όπως επίσης και η διαφορά (σε ppbv) ανάμεσα στην βασική προσομοίωση και στην προσομοίωση χωρίς εκπομπές διαλυτών.



Εικόνα 5.17: *- Επιφανειακές συγκεντρώσεις όζοντος σε ppbv (αριστερά) της προσομοίωσης χωρίς εκπομπές διαλυτών (S4.00) και διαφορά (δεξιά) στις συγκεντρώσεις σε σχέση με από την βασική προσομοίωση (S2.00), για τους μήνες Αύγουστο (πάνω) και Δεκέμβριο (κάτω).*

Η μέγιστη διαφορά που προκύπτει για το όζον για τον Αύγουστο για τον σταθμό του Vredepeel φτάνει τώρα στο 1,5 ppbv (Πίνακας 5.8), αισθητά μεγαλύτερη (κατά 50%) σε σχέση με αυτή που υπολογίζει το μοντέλο χαμηλής ανάλυσης (1,0 ppbv). Αντίθετα μικρές διαφορές υπολογίζονται για τις άλλες περιοχές.

Οι μέγιστες διαφορές που υπολογίστηκαν με το μοντέλο υψηλής ανάλυσης για τις συγκεντρώσεις των ρύπων στα κουτιά των σταθμών μετρήσεων που ενδιαφέρουν για τον μήνα Αύγουστο είναι:

-Όζον μείωση 4,3 % στο κουτί του Vredepeel
-PAN μείωση 16 % στο κουτί του Vredepeel
-Νιτρικό οξύ αύξηση 4,2 % στο κουτί του Montelibretti
-Ρίζες OH αύξηση 3,4 % στο κουτί του Montelibretti.

Συγκρίνοντας αυτές τις τιμές με τις αντίστοιχες του μοντέλου χαμηλής ανάλυσης που είδαμε παραπάνω, παρατηρούμε αισθητή διαφορά ανάμεσα στα δύο μοντέλα, ιδιαίτερα σε ότι αφορά τις συγκεντρώσεις όζοντος και PAN.

Οι διαφορές αυτές αντικατοπτρίζουν τη μη γραμμικότητα της χημείας και κυρίως της παραγωγής του όζοντος συναρτήσει της συγκέντρωσης των NOx.

Η τροποσφαιρική παραγωγή των ρύπων, στο σενάριο χωρίς εκπομπές διαλυτών σε σχέση με το βασικό σενάριο, για τις προσομοιώσεις χαμηλής ανάλυσης παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.9, ενώ για τις προσομοιώσεις υψηλής ανάλυσης στον Πίνακα 5.10.

Πίνακας 5.8.: *– Διαφορές στις επιφανειακές συγκεντρώσεις όζοντος (σε ppbv) ανάμεσα στην βασική προσομοίωση και στην προσομοίωση χωρίς εκπομπές διαλυτών και για τις δύο αναλύσεις του μοντέλου και για τον μήνα Αύγουστο.*

Περιοχή	**$O3_{S1.00}$-$O3_{S2.00}$ ppbv**	**$O3_{S3.00}$-$O3_{S4.00}$ ppbv**
Vredepeel	1,0	1,5
Harwell	0,8	0,9
Montelibretti	0,9	0,8
Cabo de Creus	0,5	0,6
Finokalia	0,6	0,5
Cape Grim	0,1	0,0

Πίνακας 5.9: *– Παγκόσμια και ευρωπαϊκή τροποσφαιρική φωτοχημική παραγωγή ρύπων στο σενάριο χωρίς διαλύτες (S2.00) και διαφορά (%) σε σχέση με το βασικό σενάριο εκπομπών (S1.00). Προσομοιώσεις χαμηλής ανάλυσης.*

Ρύπος	**Φωτοχημική παραγωγή (Tg/y)**		**Διαφορά (%)**	
	Παγκόσμια	**Ευρωπαϊκή**	**Παγκόσμια**	**Ευρωπαϊκή**
Όζον	224,979	74,501	2,6	1,8
Νιτρικό οξύ	103,303	16,839	-1,0	-2,6
PAN	19,607	3,420	4,4	11,5

Πίνακας 5.10: *– Παγκόσμια και ευρωπαϊκή τροποσφαιρική φωτοχημική παραγωγή ρύπων στο σενάριο χωρίς διαλύτες (S4.00) και διαφορά (%) σε σχέση με το βασικό σενάριο εκπομπών (S3.00). Προσομοιώσεις υψηλής ανάλυσης.*

Ρύπος	Φωτοχημική παραγωγή (Tg/y)		Διαφορά (%)	
	Παγκόσμια	Ευρωπαϊκή	Παγκόσμια	Ευρωπαϊκή
Όζον	246,979	64,842	2,6	2,0
Νιτρικό οξύ	100,646	14,436	-0,9	-2,5
PAN	14,953	2,743	4,6	11,9

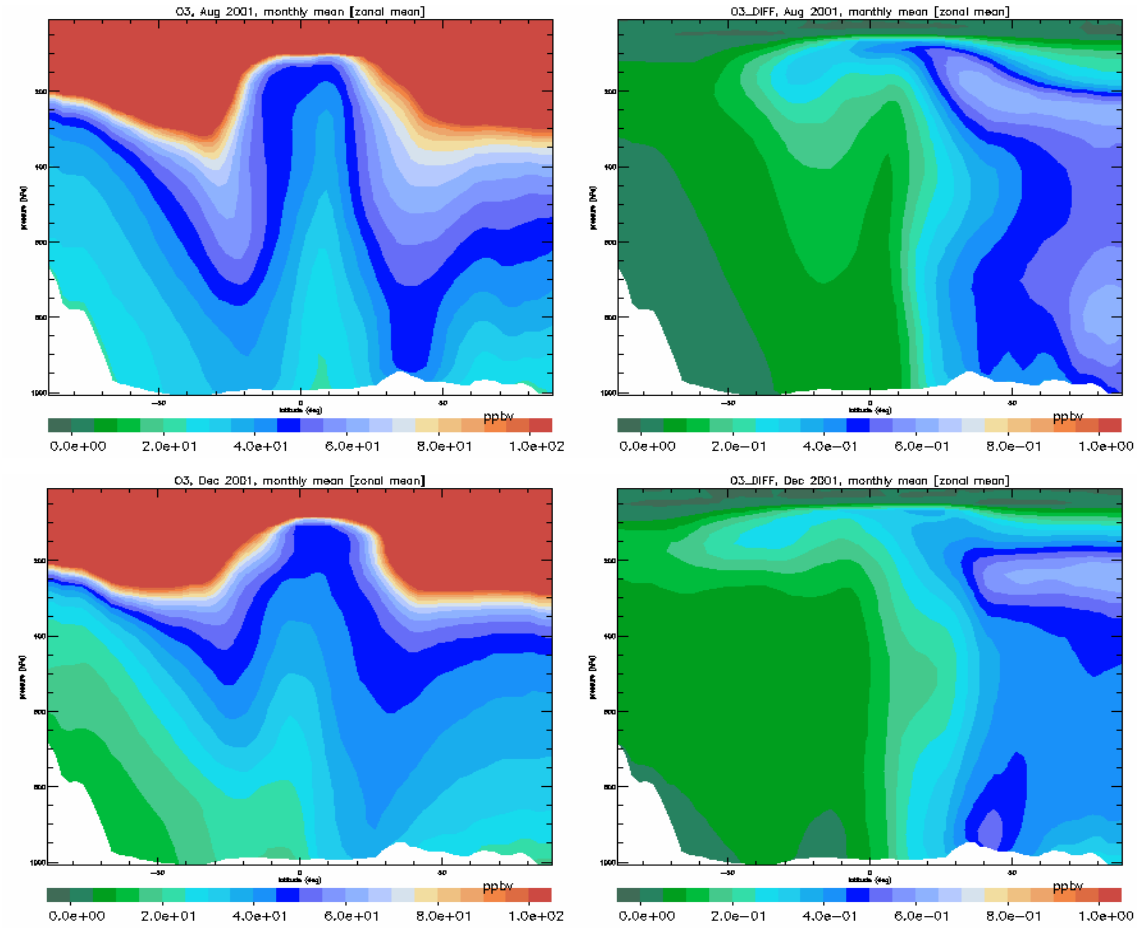
Συνοψίζοντας συμπεραίνουμε ότι, αν και οι διαλύτες συνεισφέρουν στις συγκεντρώσεις όζοντος όχι περισσότερο από 1 ppbv (οριακά ανιχνεύσιμο από τους μετρητές όζοντος), το γεγονός ότι ευθύνονται για το 2,6% (ή περίπου 6 Tg) της παγκόσμιας παραγωγής και το 1,8% (ή περίπου 1,4 Tg) της ευρωπαϊκής παραγωγής όζοντος δεν είναι αμελητέο. Η χρήση των διαλυτών μειώνει την παγκόσμια και ευρωπαϊκή παραγωγή νιτρικού οξέος κατά 0,9% και 2,5% αντίστοιχα. Σε ότι αφορά το PAN, είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι το 4,6% της παγκόσμιας και το 11,9% της ευρωπαϊκής τροποσφαιρικής παραγωγής του οφείλεται στην χρήση διαλυτών.

Στην Εικόνα 5.18 παρουσιάζονται οι μέσες τιμές συγκέντρωσης όζοντος (ppbv) ως προς το γεωγραφικό μήκος συναρτήσει του γεωγραφικού πλάτους για το σενάριο χωρίς εκπομπές διαλυτών (S4.00-πάνω) και η διαφορά σε σχέση με το βασικό σενάριο (S3.00) για τους μήνες Αύγουστο (πάνω) και Δεκέμβριο (κάτω).

5.3 Αντικατάσταση διαλυτών. Μοντέλο χαμηλής ανάλυσης

Στην Παράγραφο 3.4.2 διαπιστώθηκε ότι η ταξινόμηση των διαλυτών (με βάση όλα τα κριτήρια που εκεί αναφέρονται), αλλάζει δραστικά με την αλλαγή στο σενάριο εκπομπών σαν αποτέλεσμα της διαφορετικής επίδρασης του λόγου NOx/VOC στην χημεία. Νέοι διαλύτες αντικατάστασης οι οποίοι φαίνεται ότι στο βασικό σενάριο εκπομπών έχουν την ικανότητα να αντικαταστήσουν χρησιμοποιούμενους διαλύτες οδηγώντας σε μικρότερες τιμές όζοντος ή /και PAN ή /και νιτρικού οξέος, χάνουν αυτή την ικανότητα όταν αλλάζει η τιμή του λόγου NOx/VOC και αντίστροφα.

Δεδομένου ότι το παγκόσμιο μοντέλο αποτελείται ουσιαστικά από ένα μεγάλο αριθμό κουτιών και στις τρεις διαστάσεις, που επικοινωνούν μεταξύ τους με μεταφορά μάζας, και στα οποία προφανώς επικρατούν διαφορετικές φυσικοχημικές συνθήκες (και συγκεκριμένα διαφορετική τιμή του λόγου NOx/VOC), είναι εξ' αρχής αναμενόμενη η διαφορετική συμπεριφορά των διαλυτών αντικατάστασης.



Εικόνα 5.18: *- Μέσες τιμές συγκέντρωσης όζοντος (ppbv) προς το γεωγραφικό μήκος συναρτήσει του γεωγραφικού πλάτους για το σενάριο χωρίς εκπομπές διαλυτών (S4.00 δεξιά) και η διαφορά σε σχέση με το βασικό σενάριο (S3.00 αριστερά) για τους μήνες Αύγουστο (πάνω) και Δεκέμβριο (κάτω).*

Με άλλα λόγια, ένας διαλύτης που σε ένα κουτί (μετά από αντικατάσταση κάποιου χρησιμοποιούμενου διαλύτη) μειώνει την συγκέντρωση όζοντος (ή άλλης μελετούμενης ένωσης), μπορεί σε κάποιο άλλο κουτί (με διαφορετικό λόγο NOx/VOC), να οδηγήσει στην αύξησή του.

Βέβαια σε αυτό το σημείο θα πρέπει να τονίσουμε ότι ο συσχετισμός ανάμεσα στα αποτελέσματα του μοντέλου 0 διαστάσεων και του 3-διάστατου μοντέλου παγκόσμιας κλίμακας δεν μπορεί να είναι άμεσος γιατί έχουν ουσιαστικές διαφορές μεταξύ τους τόσο στις εκπομπές των ενώσεων, όσο και στις διαδικασίες που λαμβάνονται υπόψη. Να θυμίσουμε ότι στο μοντέλο 0 διαστάσεων που παρουσιάσαμε στο Κεφάλαιο 3, η μόνη διαδικασία που λήφθηκε υπόψη είναι η χημεία στην αέρια φάση, ενώ στο μοντέλο παγκόσμιας κλίμακας λαμβάνονται υπόψη επίσης, οι διαδικασίες της παραγωγής σωματιδίων, της ξηρής και της υγρής εναπόθεσης. Επίσης, ενώ στο μοντέλο 0 διαστάσεων η θερμοκρασία θεωρείται

σταθερή σε όλη την διάρκεια της προσομοίωσης, στο μοντέλο παγκόσμιας κλίμακας μεταβάλλεται και είναι διαφορετική σε κάθε κουτί.

Μια άλλη σημαντική παρατήρηση είναι ότι όταν μιλάμε για αντικατάσταση διαλυτών, αναφερόμαστε σε αντικατάσταση των εκπομπών ενός παραδοσιακού διαλύτη με κάποιον διαλύτη αντικατάστασης μόνο σε ότι αφορά τις εκπομπές με χρήση διαλύτη. Οι αντικαταστάσεις που εδώ θα ληφθούν υπόψη είναι βασισμένες στην μάζα του διαλύτη που αντικαθίσταται (Παράγραφος 1.6). Έτσι, για παράδειγμα (αναφερόμενοι στον Πίνακα 4.2), αντικατάσταση του δεκανίου με ένα νέο διαλύτη, σημαίνει ότι στην προσομοίωση αντικατάστασης, 7,49 Tg δεκανίου (από τα συνολικά 23,50 Tg) αντικαθίστανται με 7,49 Tg νέου διαλύτη.

Στις παρακάτω παραγράφους περιγράφονται τα αποτελέσματα των μοντέλων στα οποία οι εκπομπές με χρήση διαλύτη των παραδοσιακών διαλυτών, δεκάνιο, τολουόλιο και ξυλόλιο, αντικαθίστανται διαδοχικά με κάθε ένα νέο προτεινόμενο διαλύτη.

Η αντικατάσταση του δεκανίου και η εκτίμηση των πρώτων αποτελεσμάτων έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον δεδομένου ότι σύμφωνα με τον Πίνακα 4.2 το δεκάνιο έχει τις μεγαλύτερες εκπομπές από όλους τους άλλους χρησιμοποιούμενους διαλύτες. Τα αποτελέσματα αυτής της αντικατάστασης δεν αφορούν την παραγωγή SOA γιατί δεν υπάρχουν σχετικά κινητικά δεδομένα παραγωγής SOA από το δεκάνιο. Θα δούμε όμως παρακάτω και μια προσπάθεια υπολογισμού των παραγόμενων από το δεκάνιο SOA λόγω της σημασίας που έχουν εξαιτίας των σχετικά μεγάλων εκπομπών του.

Οι αντικαταστάσεις των δύο αρωματικών ενώσεων τολουολίου και ξυλολίου λαμβάνονται υπόψη, αφενός λόγω των σχετικά μεγάλων εκπομπών τους από τη χρήση τους ως διαλύτες (1,80 και 2,16 Tg/y αντίστοιχα, Πίνακας 4.2) και αφετέρου, για την συμμετοχή τους στην παραγωγή SOA (Odum et al., 1997; Tsigaridis and Kanakidou, 2003) και επομένως για την αξιολόγηση της επίδρασης της αντικατάστασης τους στην παραγωγή αιωρούμενων σωματιδίων, όπως θα δούμε στις Παραγράφους 5.7.1 και 5.7.2.

Άλλες αντικαταστάσεις διαλυτών δεν λαμβάνονται υπόψη είτε λόγω της μικρών εκπομπών τους, είτε γιατί δεν συμμετέχουν στην παραγωγή SOA. Να σημειωθεί όμως ότι σε περίπτωση που άλλοι διαλύτες με πιθανές ισχυρές τοπικές εκπομπές αντικατασταθούν με προτεινόμενους διαλύτες, δεν αποκλείεται να έχουν μεγάλη επίδραση στις συγκεντρώσεις των ρύπων σε στενά τοπικό επίπεδο, κάτι που φυσικά δεν μπορεί να φανεί στο παγκόσμιο μοντέλο λόγω του μεγάλου μεγέθους των κουτιών.

Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων θα γίνει αναλυτικά σε ότι αφορά την αντικατάσταση μόνο του δεκανίου γιατί ουσιαστικά αυτό (λόγω των κατά πολύ μεγαλύτερων εκπομπών του από χρήση διαλύτη σε σχέση με τους άλλους διαλύτες σε χρήση), έχει όπως θα δούμε την μεγαλύτερη επίδραση. Σε ότι αφορά την παραγωγή SOA από το δεκάνιο θα γίνει όπως ήδη αναφέραμε, μόνο μια προσπάθεια εκτίμησης της παραγωγής τους (Παράγραφος 5.6).

Η εκτίμηση των αποτελεσμάτων θα γίνει για δύο μήνες του έτους, ένα για το καλοκαίρι (Αύγουστο) και ένα για τον χειμώνα (Δεκέμβριο), δεδομένου ότι η επίδραση της αντικατάστασης (όπως θα δούμε παρακάτω) είναι διαφορετική. Θα πρέπει να σημειωθεί όμως ότι ουσιαστικά μας ενδιαφέρουν τα αποτελέσματα για το καλοκαίρι γιατί τότε μεγιστοποιούνται οι συγκεντρώσεις όζοντος σαν αποτέλεσμα της έντονης φωτοχημείας.

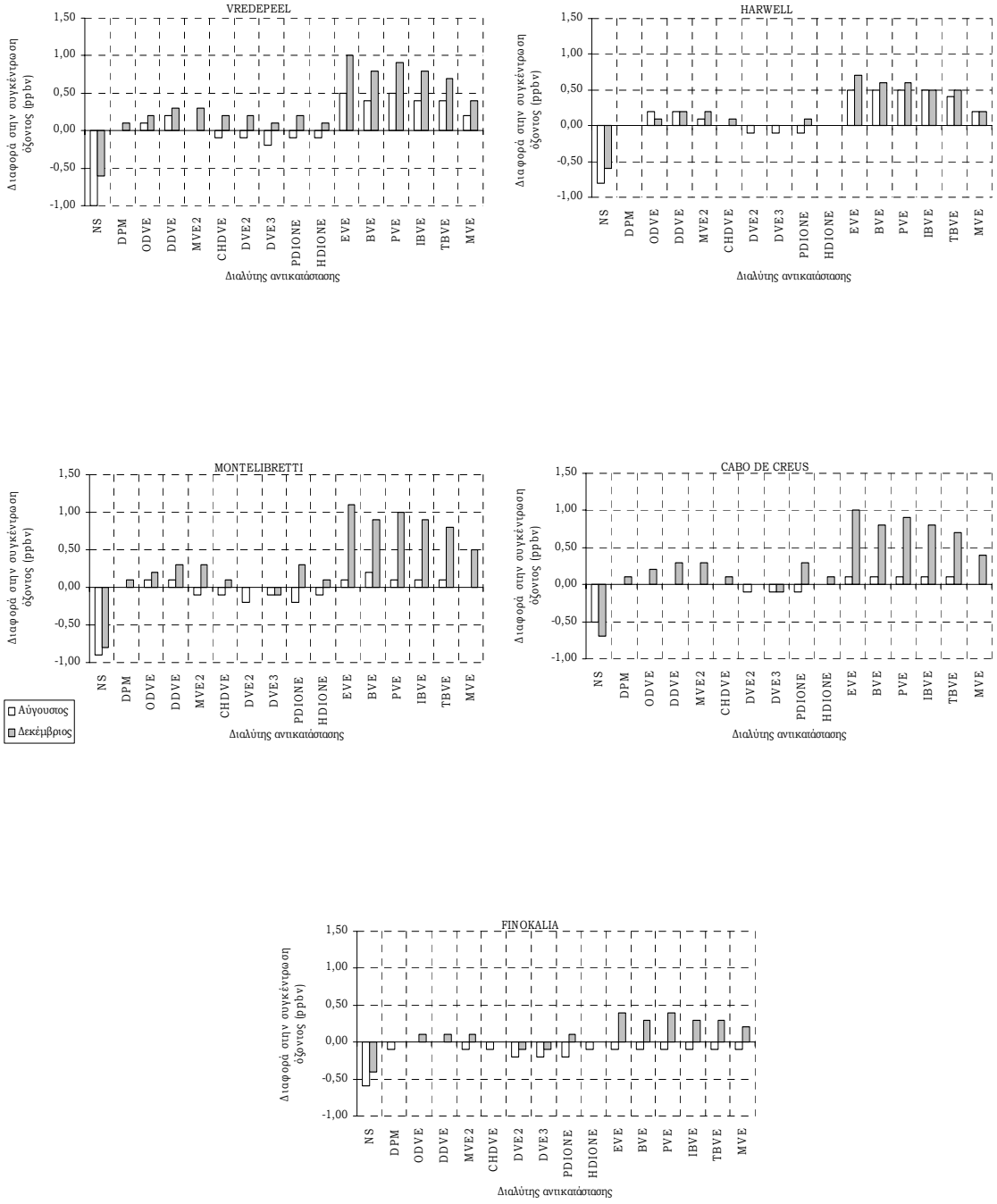
Σε ότι αφορά τις αντικαταστάσεις των δύο αρωματικών θα παρουσιαστούν μόνο τα αποτελέσματα, με εξαίρεση τις περιπτώσεις που αυτά έχουν κάποιο ιδιαίτερο ενδιαφέρον, όπου και θα γίνει σχολιασμός.

5.3.1 Αντικατάσταση δεκανίου (με βάση την μάζα)

Τα αποτελέσματα της αντικατάστασης των εκπομπών δεκανίου με τους νέους προτεινόμενους διαλύτες (προσομοιώσεις S5.XX, Πίνακας 4.5) σε ότι αφορά τις συγκεντρώσεις όζοντος παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.19.

Παρατηρούμε κατ' αρχή μια ιδιαίτερη συμπεριφορά των βινυλαιθέρων χαμηλού μοριακού βάρους, ιδιαίτερα σε μερικούς σταθμούς (Vredepeel, Montelibretti). Αυτοί οι διαλύτες παρουσιάζουν σχετικά μεγάλες αυξήσεις στην συγκέντρωση όζοντος, φαινόμενο που μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι η αντικατάσταση του δεκανίου στις προσομοιώσεις γίνεται με βάση τη μάζα. Πράγματι, αντικαθιστώντας με βάση τη μάζα το δεκάνιο (μοριακό βάρος 142,3) με αυτούς τους διαλύτες (μοριακό βάρος από 58,1 μέχρι 100,2), ουσιαστικά εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα πολύ μεγαλύτερος αριθμός moles διαλύτη. Για να βεβαιωθούμε για τα παραπάνω έγινε μια νέα σειρά προσομοιώσεων (S6.XX), στην οποία οι αντικαταστάσεις του δεκανίου με κάθε ένα διαδοχικά από τους διαλύτες αντικατάστασης έγινε με βάση τον αριθμό των moles (ένα mole δεκανίου αντικαθίσταται από ένα mole διαλύτη αντικατάστασης). Τα αποτελέσματα αυτά θα παρουσιαστούν στην Παράγραφο 5.3.2 και επιβεβαιώνουν τα παραπάνω.

Συνεχίζοντας την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων, παρατηρούμε ότι υπάρχουν διαλύτες που όταν αντικαταστήσουν το δεκάνιο, επιφέρουν αύξηση (αντί την προσδοκόμενη μείωση) των συγκεντρώσεων όζοντος.



Εικόνα 5.19: *- Διαφορά στις επιφανειακές συγκέντρωσεις όζοντος (ppbv) ανάμεσα στην βασική προσομοίωση (S1.00) και στις προσομοιώσεις αντικατάστασης των εκπομπών από χρήση διαλύτη του δεκανίου με τους νέους προτεινόμενους διαλύτες (S5.XX). NS είναι το σενάριο χωρίς εκπομπές διαλυτών (S2.00). Οι επίγειοι σταθμοί παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1.*

Η μέγιστη υπολογιζόμενη μείωση της συγκέντρωσης όζοντος για τον μήνα Αύγουστο είναι 0,20 ppbv, ενώ η μέγιστη αύξηση είναι 0,50 ppbv. Σε κάθε περίπτωση όμως, παρατηρούμε ότι οι διαφορές που προκύπτουν σε όλους τους σταθμούς, είτε αυτές είναι αρνητικές (μείωση στην συγκέντρωση όζοντος από την αντικατάσταση), είτε θετικές, είναι μικρότερες από 1 ppbv που ουσιαστικά αποτελεί το όριο ανίχνευσης για τους σύγχρονους μετρητές όζοντος.

Από την Εικόνα 5.19 μπορούν να εξαχθούν και άλλα ενδιαφέροντα συμπεράσματα. Παρατηρούμε ότι για όλους τους νέους διαλύτες, οι διαφορές στις συγκεντρώσεις όζοντος είναι μεγαλύτερες για τον Δεκέμβριο σε σχέση με αυτές για τον Αύγουστο. Για να εξηγήσουμε αυτό το φαινόμενο θα χρησιμοποιήσουμε για παράδειγμα το σταθμό του Vredepeel. Στον Πίνακα 5.11 παρουσιάζονται οι χρόνοι ζωής των διαλυτών που ενδιαφέρουν, υπολογισμένοι με τις κινητικές παραμέτρους του Πίνακα 3.4 και με τις θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις ριζών υδροξυλίου που υπολογίζονται με το μοντέλο για αυτούς τους δύο μήνες στην συγκεκριμένη περιοχή.

Παρατηρούμε κατ' αρχή ότι οι διαφορετικές συνθήκες ανάμεσα στους δύο μήνες οδηγούν σε πολύ μεγάλη αύξηση στους χρόνους ζωής όλων των ενώσεων, όπως επίσης και ότι αυτή η επίδραση (εκφραζόμενη με το κλάσμα B/A) είναι διαφορετική για κάθε ένωση.

Το δεκάνιο παρουσιάζει την μεγαλύτερη τιμή του κλάσματος B/A σε σχέση με όλους τους νέους διαλύτες με εξαίρεση τους PDIONE και HDIONE, οι οποίοι όμως έχουν πολύ μεγαλύτερους χρόνους ζωής (2 ως 15 φορές) σε σχέση με αυτό.

Έτσι λοιπόν όταν το δεκάνιο αντικαθίσταται από διαλύτες που το χειμώνα έχουν μικρότερη αύξηση στον χρόνο ζωής τους (μικρότερο B/A) αυτοί αποικοδομούνται γρηγορότερα, οδηγώντας σε μεγαλύτερες διαφορές στις συγκεντρώσεις όζοντος το χειμώνα σε σχέση με το καλοκαίρι.

Τα παραπάνω επιβεβαιώνονται από το γεγονός ότι με την αντικατάσταση του ξυλολίου (όπως θα δούμε αργότερα στην Παράγραφο 5.3.4. και στην Εικόνα 5.31), το οποίο έχει την αμέσως μικρότερη τιμή του κλάσματος B/A από τους χρησιμοποιούμενους διαλύτες μετά το δεκάνιο, οι διαφορές στις συγκεντρώσεις όζοντος μεταξύ Αυγούστου και Δεκεμβρίου είναι μικρότερες. Επίσης ακόμα μικρότερες εποχικές διαφορές υπολογίζονται για την αντικατάσταση του τολουολίου (Παράγραφος 5.3.3. και Εικόνα 5.27), το οποίο παρουσιάζει την μικρότερη τιμή του κλάσματος B/A από τους διαλύτες σε χρήση του Πίνακα 5.11.

Η επίδραση της αντικατάστασης του δεκανίου με τους νέους διαλύτες σε ότι αφορά τις συγκεντρώσεις PAN παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.20.

Πίνακας 5.11: - Χρόνοι ζωής χρησιμοποιούμενων και νέων διαλυτών υπολογισμένοι για δύο μήνες του έτους για τον σταθμό του Vredepeel. Οι διαλύτες είναι ταξινομημένοι κατά αύξουσα τιμή του A/B.

Διαλύτης	**Χρόνος Ζωής (ώρες)**		
	Αύγουστος[1] (A)	**Δεκέμβριος[2] (B)**	**B/A**
MVE	3,1	79,9	25,8
EVE	2,6	68,5	26,5
Τολουόλιο	18,7	497,2	26,6
TBVE	2,5	66,0	26,7
IBVE	2,3	62,8	26,8
PVE	2,4	64,7	26,8
BVE	2,3	63,0	26,9
CHDVE	1,1	30,3	26,9
ODVE	6,2	166,6	27,0
DVE2	1,0	28,0	27,4
DDVE	1,9	52,2	27,7
DVE3	0,9	24,2	27,9
MVE2	1,6	45,7	28,1
Ξυλόλιο	6,2	180,3	29,0
DPM	1,9	56,4	29,5
Δεκάνιο	9,9	309,3	31,4
HDIONE	19,4	607,8	31,4
PDIONE	151,7	4916,1	32,4

[1] T=291,3 ^{o}K, [OH]=2.60x10^{6} μόρια/cm^{3}

[2] T=271,8 ^{o}K, [OH]=0.09x10^{6} μόρια/cm^{3}

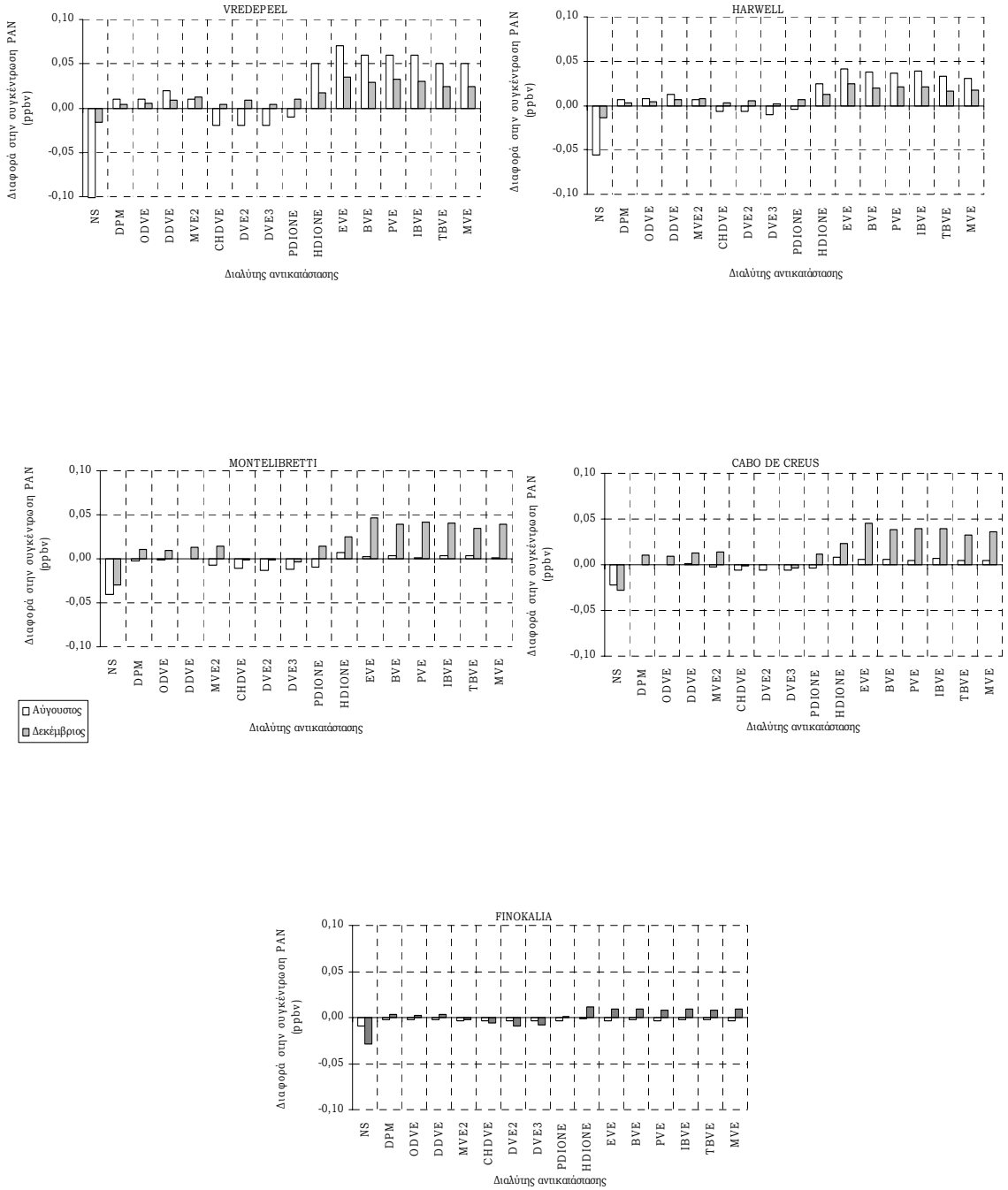
Όπως και για το όζον παρατηρούμε ότι υπάρχουν διαλύτες που όταν αντικαταστήσουν το δεκάνιο, επιφέρουν αύξηση των συγκεντρώσεων PAN. Μπορούμε επίσης να παρατηρήσουμε ότι οι ίδιοι διαλύτες που παρουσιάζουν αύξηση (μείωση) στην συγκέντρωση του PAN, παρουσιάζουν επίσης αύξηση (μείωση) στη συγκέντρωση του όζοντος (Εικόνες 5.19 και 5.20).

Πραγματικά, αύξηση όζοντος σημαίνει αύξηση των αντιδράσεων RO_2+NO →RO + NO_2, ενώ αύξηση PAN σημαίνει αύξηση των αντιδράσεων RCO+NO_2. Και στις δύο περιπτώσεις υπερτερεί η πορεία κατανάλωσης των RO_2 και RCO από τα NOx αντί από τα HOx.

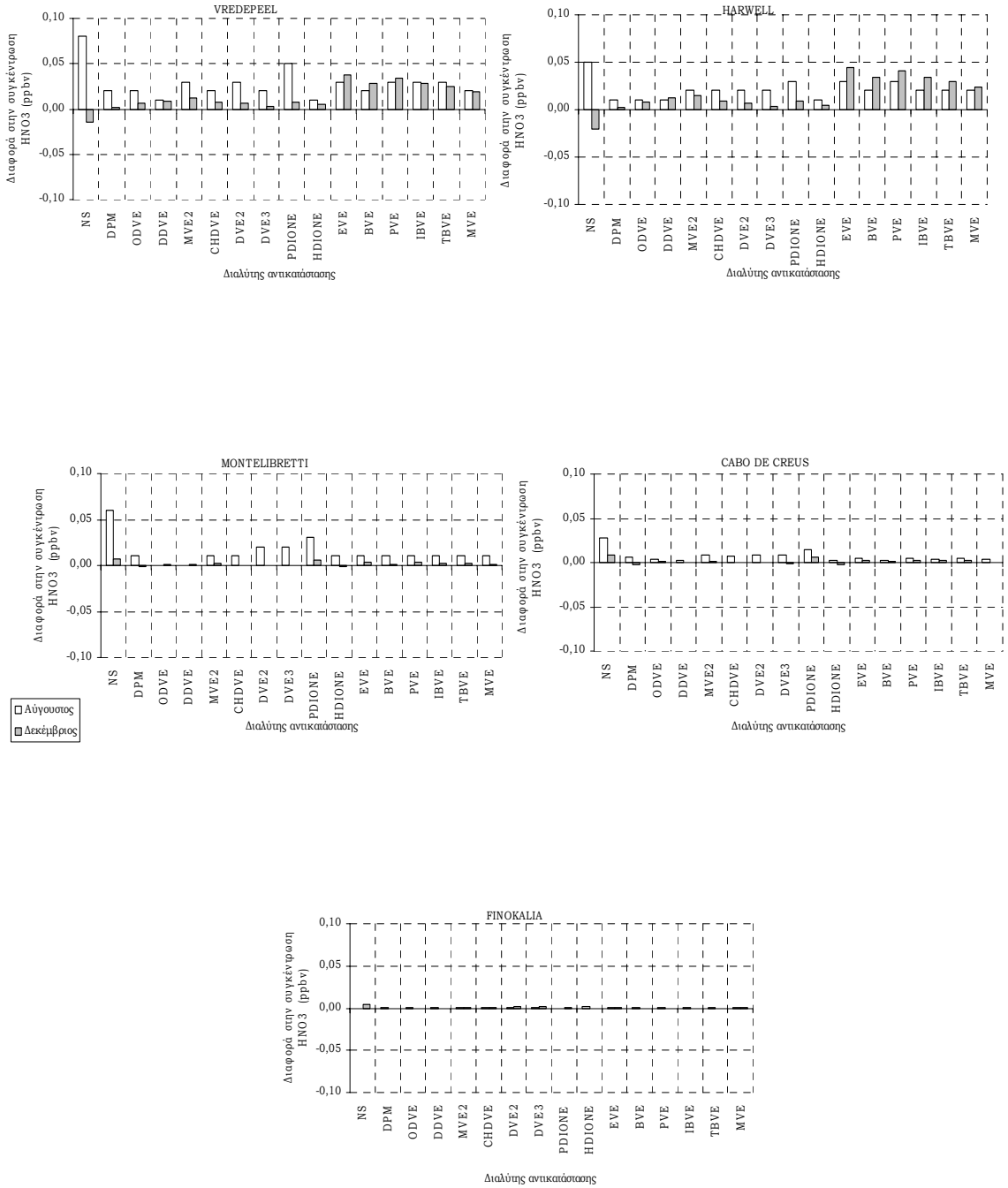
Η μέγιστη μείωση στη συγκέντρωση PAN για τον μήνα Αύγουστο είναι 0,02 ppbv, ενώ η μέγιστη αύξηση είναι 0,07 ppbv.

Στην Εικόνα 5.21 παρουσιάζεται η επίδραση της αντικατάστασης στις συγκεντρώσεις νιτρικού οξέος. Παρατηρούμε ότι σε κάθε περίπτωση η αντικατάσταση των διαλυτών οδηγεί σε αύξηση των συγκεντρώσεων νιτρικού οξέος.

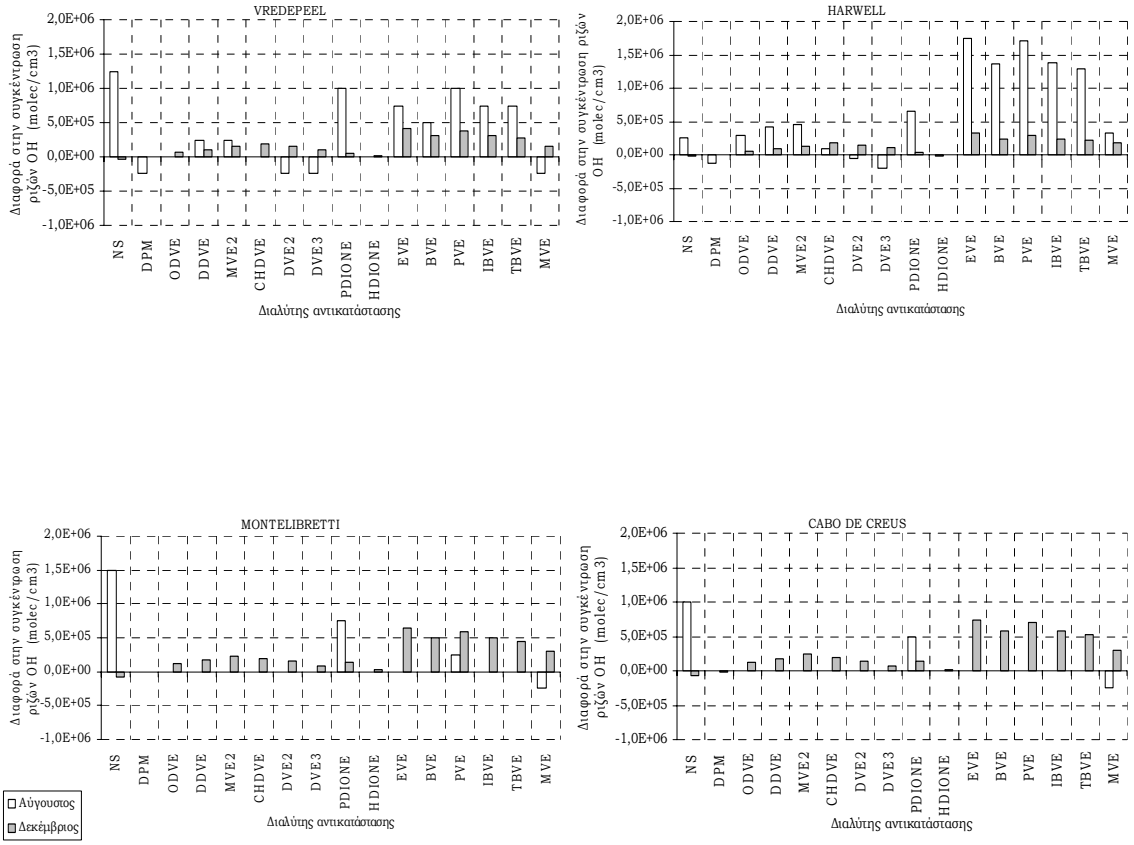
Σε ότι αφορά τις συγκεντρώσεις των ριζών OH (Εικόνα 5.22), έχει εξαιρετικό ενδιαφέρον να παρατηρήσουμε την μεγάλη αύξηση τους, ιδιαίτερα σε ορισμένους σταθμούς (Vredepeel, Harwell) με την αντικατάσταση του δεκανίου από τους



Εικόνα 5.20: *- Διαφορά στις επιφανειακές συγκέντρωσεις PAN (ppbv) ανάμεσα στην βασική προσομοίωση (S1.00) και στις προσομοιώσεις αντικατάστασης των εκπομπών από χρήση διαλύτη του δεκαυίου με τους νέους προτεινόμενους διαλύτες (S5.XX). NS είναι το σενάριο χωρίς εκπομπές διαλυτών (S2.00).*



Εικόνα 5.21: *- Διαφορά στις επιφανειακές συγκέντρωσεις νιτρικού οξέος (pppbv) ανάμεσα στην βασική προσομοίωση (S1.00) και στις προσομοιώσεις αντικατάστασης των εκπομπών από χρήση διαλύτη του δεκανίου με τους νέους προτεινόμενους διαλύτες (S5.XX). NS είναι το σενάριο χωρίς εκπομπές διαλυτών (S2.00).*



Εικόνα 5.22: *- Διαφορά στις συγκέντρωσεις ριζών OH (μόρια cm^{-3}) ανάμεσα στην βασική προσομοίωση (S1.00) και στις προσομοιώσεις αντικατάστασης των εκπομπών από χρήση διαλύτη του δεκανίου με τους νέους προτεινόμενους διαλύτες (S5.XX). NS είναι το σενάριο χωρίς εκπομπές διαλυτών (S2.00).*

βινυλαιθέρες. Αν και αυτό (όπως και για το όζον) οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στην επιλογή του τρόπου αντικατάστασης των διαλυτών έχει ιδιαίτερη σημασία, λόγω του ρόλου αυτών των ριζών στην (φωτοχημική) απομάκρυνση των ρύπων από την ατμόσφαιρα και στον καθορισμό του χρόνου ζωής τους.

Η επίδραση της αντικατάστασης του δεκανίου στην παγκόσμια και Ευρωπαϊκή τροποσφαιρική παραγωγή όζοντος παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.12.

Παρατηρούμε ότι παρουσιάζονται αρνητικές τιμές (μείωση της παραγωγής όζοντος σαν αποτέλεσμα της αντικατάστασης), αλλά και θετικές (αύξηση της παραγωγής όζοντος). Η μέγιστη μείωση προκύπτει σε παγκόσμιο και σε ευρωπαϊκό επίπεδο, από την αντικατάσταση του δεκανίου με τον DVE3 (0,66% και 0,15% αντίστοιχα).

Η μέγιστη αύξηση προκύπτει σε παγκόσμιο επίπεδο, από την αντικατάσταση του δεκανίου με τον BVE (0,54%), ενώ σε ευρωπαΙκό επίπεδο από την αντικατάσταση του δεκανίου με τον EVE (1.86%).

Σε ότι αφορά την παραγωγή του νιτρικού οξέος τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.13.

Παρατηρούμε ότι εδώ παρουσιάζονται μόνο θετικές τιμές (αύξηση της παραγωγής όζοντος σαν αποτέλεσμα της αντικατάστασης).

Η μέγιστη αύξηση προκύπτει σε παγκόσμιο και σε ευρωπαϊκό επίπεδο, από την αντικατάσταση του δεκανίου με τον PDIONE (0,39%), ενώ σε ευρωπαΙκό επίπεδο από την αντικατάσταση του δεκανίου με τον EVE (1.04%).

Τέλος τα αποτελέσματα για την παραγωγή PAN παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.14. Όπως και με το όζον, παρουσιάζονται αρνητικές τιμές (μείωση της παραγωγής όζοντος σαν αποτέλεσμα της αντικατάστασης), αλλά και θετικές (αύξηση της παραγωγής PAN). Η μέγιστη μείωση προκύπτει σε παγκόσμιο επίπεδο, από την αντικατάσταση του δεκανίου με τον DVE2 (1,42%), ενώ σε ευρωπαϊκό επίπεδο από την αντικατάσταση του δεκανίου με τον DVE3 (3,00%).

Η μέγιστη αύξηση προκύπτει σε παγκόσμιο και σε ευρωπαϊκό επίπεδο, από την αντικατάσταση του δεκανίου με τον IBVE (0,82 και 4,67% αντίστοιχα). Η διαφορά αυτή ανάμεσα στα ποσοστά που παρουσιάζονται σε παγκόσμιο και σε ευρωπαϊκό επίπεδο μπορεί εύκολα να εξηγηθεί με την βοήθεια της Εικόνας 5.9 (κάτω), από την οποία είναι σαφές ότι ο ευρωπαϊκός χώρος αποτελεί μια από τις τρεις περιοχές μεγάλων εκπομπών δεκανίου (μαζί με την ανατολικές ΗΠΑ και την περιοχή του του Περσικού Κόλπου).

Πίνακας 5.12: *- Παγκόσμια και Ευρωπαϊκή τροποσφαιρική φωτοχημική παραγωγή όζοντος στα σενάρια αντικατάστασης με βάση την μάζα των εκπομπών από χρήση διαλύτη του δεκανίου (S5.XX) και επί τοις εκατό διαφορά [$\Delta O_3=(O_3^{S5.XX} - O_3^{S1.00})*100/ O_3^{S1.00}$] σε σχέση με το βασικό σενάριο (S1.00). Οι μέγιστες αυξήσεις και μειώσεις σημειώνονται.*

Σενάριο	Παγκόσμια παραγωγή O_3 (Tg/y)	Παγκόσμια διαφορά ΔO_3 (%)	Ευρωπαϊκή παραγωγή O_3 (Tg/y)	Ευρωπαϊκή διαφορά ΔO_3 (%)
ΒΑΣΙΚΟ	231,025	N.A	75,875	N.A.
CHDVE	231,362	0,15	76,098	0,29
DDVE	231,357	0,14	76,369	0,65
DPM	230,411	-0,27	75,989	0,15
DVE2	229,520	-0,65	75,838	-0,05
DVE3	229,506	-0,66	75,762	-0,15
HDIONE	230,470	-0,24	75,871	-0,01
MVE2	230,591	-0,19	76,193	0,42
ODVE	231,111	0,04	76,231	0,47
PDIONE	229,881	-0,50	76,183	0,41
EVE	232,237	0,52	77,288	1,86
BVE	232,264	0,54	77,068	1,57
PVE	232,186	0,50	77,206	1,75
IBVE	232,124	0,48	77,045	1,54
TBVE	231,925	0,39	76,919	1,38
MVE	230,815	-0,09	76,491	0,81

Πίνακας 5.13: *- Παγκόσμια και Ευρωπαϊκή τροποσφαιρική φωτοχημική παραγωγή νιτρικού οξέος στα σενάρια αντικατάστασης με βάση την μάζα των εκπομπών από χρήση διαλύτη του δεκανίου (S5.XX) και επί τοις εκατό διαφορά [$\Delta HNO_3=(HNO_3^{S5.XX} - HNO_3^{S1.00})*100/ HNO_3^{S1.00}$] σε σχέση με το βασικό σενάριο (S1. 00). Οι μέγιστες αυξήσεις και μειώσεις σημειώνονται.*

Σενάριο	Παγκόσμια παραγωγή HNO_3 (Tg/y)	Παγκόσμια διαφορά ΔHNO_3 (%)	Ευρωπαϊκή παραγωγή HNO_3 (Tg/y)	Ευρωπαϊκή διαφορά ΔHNO_3 (%)
ΒΑΣΙΚΟ	102,275	N.A	16,408	N.A.
CHDVE	102,561	0,28	16,520	0,68
DDVE	102,405	0,13	16,447	0,24
DPM	102,469	0,19	16,469	0,37
DVE2	102,643	0,36	16,552	0,88
DVE3	102,620	0,34	16,543	0,82
HDIONE	102,381	0,10	16,425	0,10
MVE2	102,497	0,22	16,498	0,55
ODVE	102,420	0,14	16,456	0,29
PDIONE	102,675	0,39	16,579	1,04
EVE	102,524	0,24	16,488	0,49
BVE	102,436	0,16	16,451	0,26
PVE	102,510	0,23	16,485	0,47
IBVE	102,466	0,19	16,464	0,34
TBVE	102,469	0,19	16,469	0,37
MVE	102,558	0,28	16,495	0,53

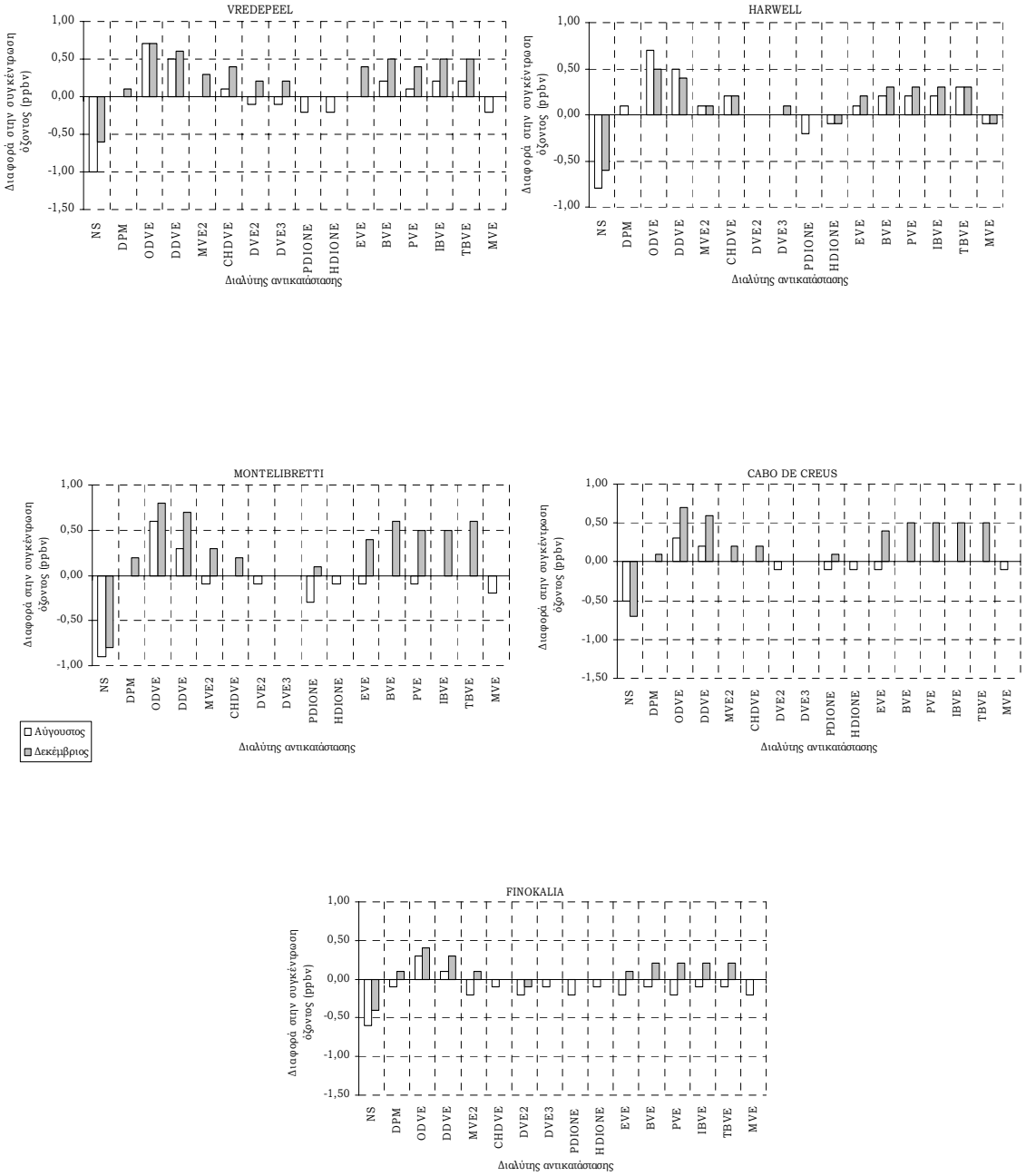
Πίνακας 5.14: *- Παγκόσμια και Ευρωπαϊκή τροποσφαιρική φωτοχημική παραγωγή PAN στα σενάρια αντικατάστασης με βάση την μάζα των εκπομπών από χρήση διαλύτη του δεκανίου (S5.XX) και επί τοις εκατό διαφορά [ΔPAN=(PAN$^{S5.XX}$ -PAN$^{S1.00}$)*100/ PAN$^{S1.00}$] σε σχέση με το βασικό σενάριο (S1. 00). Οι μέγιστες αυξήσεις και μειώσεις σημειώνονται.*

Σενάριο	Παγκόσμια παραγωγή PAN (Tg/y)	Παγκόσμια διαφορά ΔPAN (%)	Ευρωπαϊκή παραγωγή PAN (Tg/y)	Ευρωπαϊκή διαφορά ΔPAN (%)
ΒΑΣΙΚΟ	20,519	N.A	3,866	N.A.
CHDVE	20,284	1,14	3,777	2,31
DDVE	20,533	-0,07	3,919	-1,37
DPM	20,490	0,14	3,903	-0,96
DVE2	20,228	1,42	3,753	2,94
DVE3	20,231	1,40	3,751	3,00
HDIONE	20,683	-0,80	4,019	-3,94
MVE2	20,459	0,29	3,871	-0,12
ODVE	20,507	0,06	3,898	-0,82
PDIONE	20,405	0,55	3,854	0,31
EVE	20,662	-0,70	3,974	-2,79
BVE	20,684	-0,81	4,043	-4,56
PVE	20,639	-0,59	4,027	-4,15
IBVE	20,688	-0,82	4,047	-4,67
TBVE	20,647	-0,62	4,017	-3,90
MVE	20,593	-0,36	4,022	-4,02

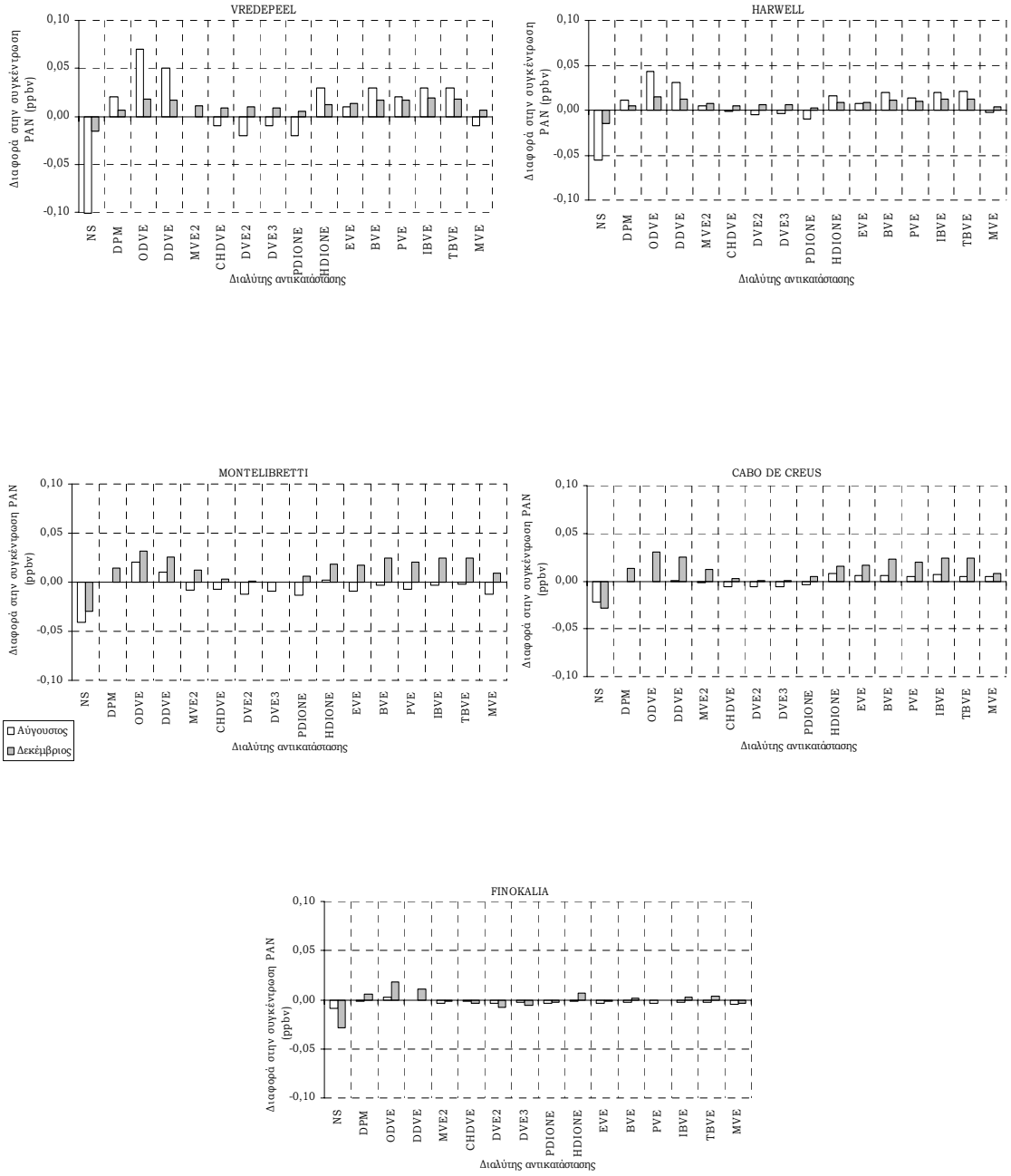
5.3.2 Αντικατάσταση δεκανίου με βάση τον αριθμό των moles

Όπως προαναφέραμε (Παράγραφος 5.3.1), αυτή η σειρά προσομοιώσεων (S6.XX) έγινε για να εξηγηθούν τα αποτελέσματα της αντικατάστασης του δεκανίου με βάση την μάζα. Εκτός όμως από αυτό, οι προσομοιώσεις αυτές μπορούν να οδηγήσουν και σε άλλα χρήσιμα συμπεράσματα. Δεδομένου ότι η τύχη των διαλυτών και η επίδρασή τους στην τροποσφαιρική χημεία μετά την εκπομπή τους στην ατμόσφαιρα εξαρτάται από τις χημικές τους ιδιότητες, αυτές οι προσομοιώσεις δίνουν την δυνατότητα να αξιολογήσουμε την σχετική συμπεριφορά των νέων προτεινόμενων διαλυτών όταν εκπέμπονται σε ισοδύναμη (από χημική άποψη) ποσότητα (ίδιο αριθμό moles) στην ατμόσφαιρα, ανεξάρτητα δηλαδή από τις πραγματικές (ή καλύτερα από αυτές που εδώ θεωρούμε πραγματικές) εκπομπές των ενώσεων αυτών.

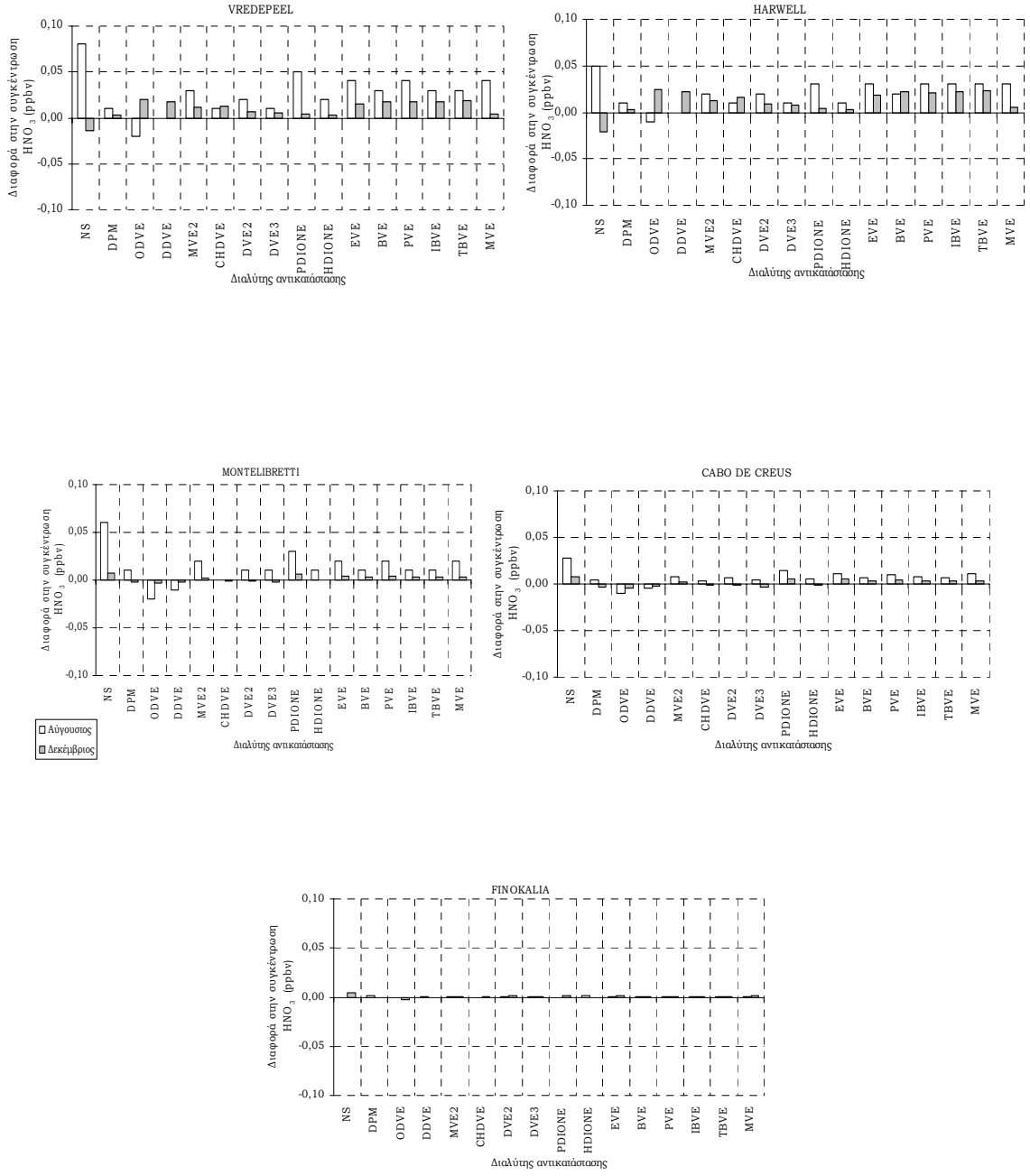
Τα αποτελέσματα της αντικατάστασης των εκπομπών δεκανίου με τους νέους προτεινόμενους διαλύτες σε ότι αφορά τις συγκεντρώσεις των ρύπων στους σταθμούς μέτρησης που μας ενδιαφέρουν παρουσιάζονται στις Εικόνες 5.23, 5.24, 5.25 και 5.26. Να παρατηρήσουμε (Εικόνα 5.23) την διαφορετική συμπεριφορά των βινυλαιθέρων σε ότι αφορά τις συγκεντρώσεις όζοντος, που τώρα παρουσιάζουν



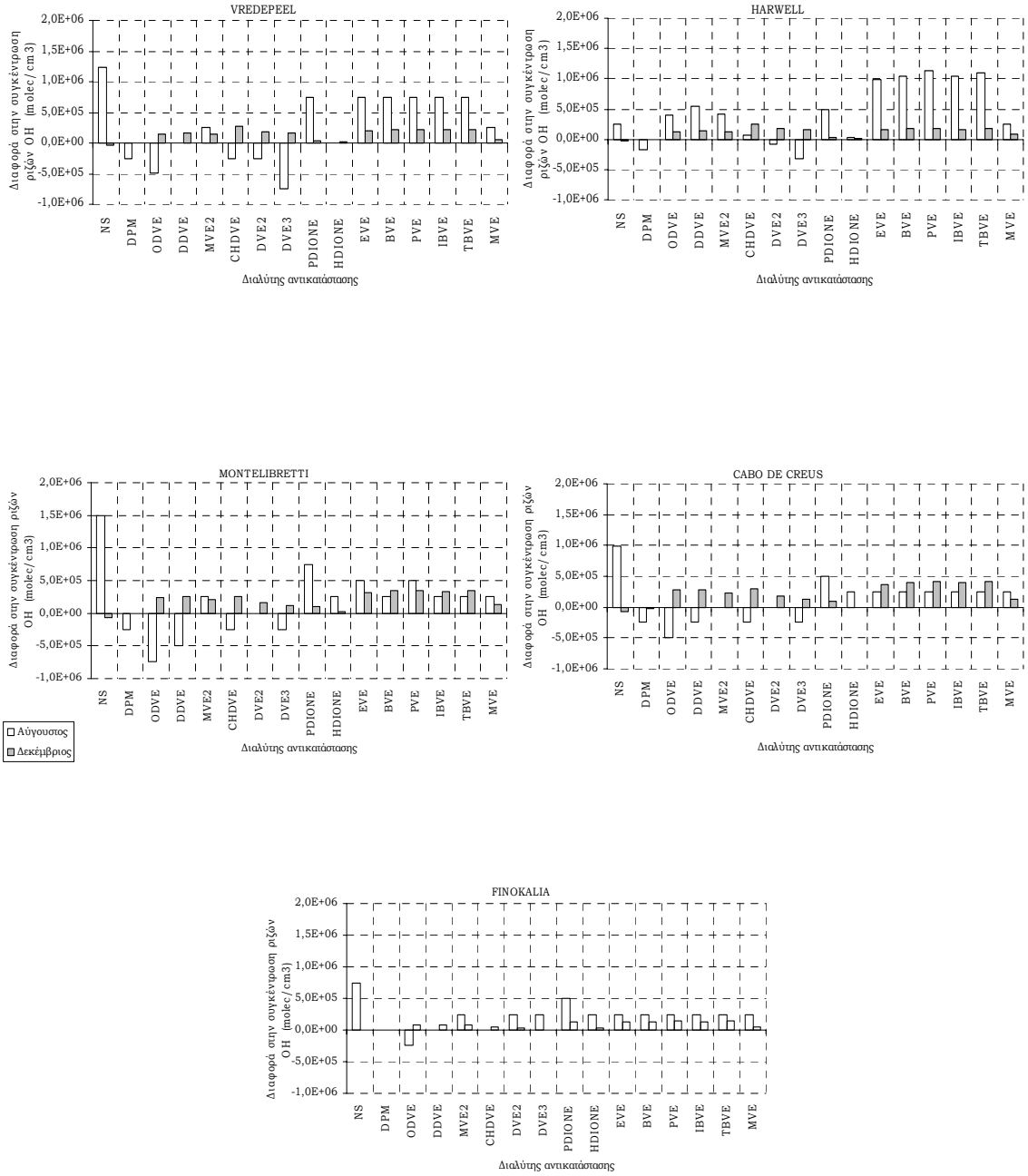
Εικόνα 5.23: *- Διαφορά στις συγκέντρωσεις όζοντος (ppbv) ανάμεσα στην βασική προσομοίωση (S1.00) και στις προσομοιώσεις αντικατάστασης των εκπομπών από χρήση διαλύτη του δεκανίου με τους νέους προτεινόμενους διαλύτες (S6.XX, αντικατάσταση με βάση του αριθμό moles). NS είναι το σενάριο χωρίς εκπομπές διαλυτών (S2.00).*



Εικόνα 5.24: *- Διαφορά στις συγκέντρωσεις PAN (ppbv) ανάμεσα στην βασική προσομοίωση (S1.00) και στις προσομοιώσεις αντικατάστασης των εκπομπών από χρήση διαλύτη του δεκανίου με τους νέους προτεινόμενους διαλύτες (S6.XX, αντικατάσταση με βάση του αριθμό moles). NS είναι το σενάριο χωρίς εκπομπές διαλυτών (S2.00).*



Εικόνα 5.25: *- Διαφορά στις συγκέντρωσεις νιτρικού οξέος (ppbv) ανάμεσα στην βασική προσομοίωση (S1.00) και στις προσομοιώσεις αντικατάστασης των εκπομπών από χρήση διαλύτη του δεκανίου με τους νέους προτεινόμενους διαλύτες (S6.XX, αντικατάσταση με βάση του αριθμό moles). NS είναι το σενάριο χωρίς εκπομπές διαλυτών (S2.00).*



Εικόνα 5.26: *- Διαφορά στις συγκέντρωσεις ριζών OH (μόρια/cm³) ανάμεσα στην βασική προσομοίωση (S1.00) και στις προσομοιώσεις αντικατάστασης των εκπομπών από χρήση διαλύτη του δεκανίου με τους νέους προτεινόμενους διαλύτες (S6.XX, αντικατάσταση με βάση του αριθμό moles). NS είναι το σενάριο χωρίς εκπομπές διαλυτών (S2.00).*

αισθητά μικρότερες διαφορές, σε σχέση με την αντικατάσταση του δεκανίου με βάση την μάζα (Εικόνα 5.19).

5.3.3 Αντικατάσταση τολουολίου (με βάση την μάζα)

Τα αποτελέσματα της αντικατάστασης των εκπομπών τολουολίου με τους νέους προτεινόμενους διαλύτες (με βάση την μάζα) σε ότι αφορά τις συγκεντρώσεις όζοντος, PAN, νιτρικού οξέος και ριζών OH, παρουσιάζονται στις Εικόνες 5.27, 5.28, 5.29 και 5.30 αντίστοιχα, για τον Αύγουστο (καλοκαίρι για το βόρειο ημισφαίριο) και για τον Δεκέμβριο (χειμώνας για το βόρειο ημισφαίριο).

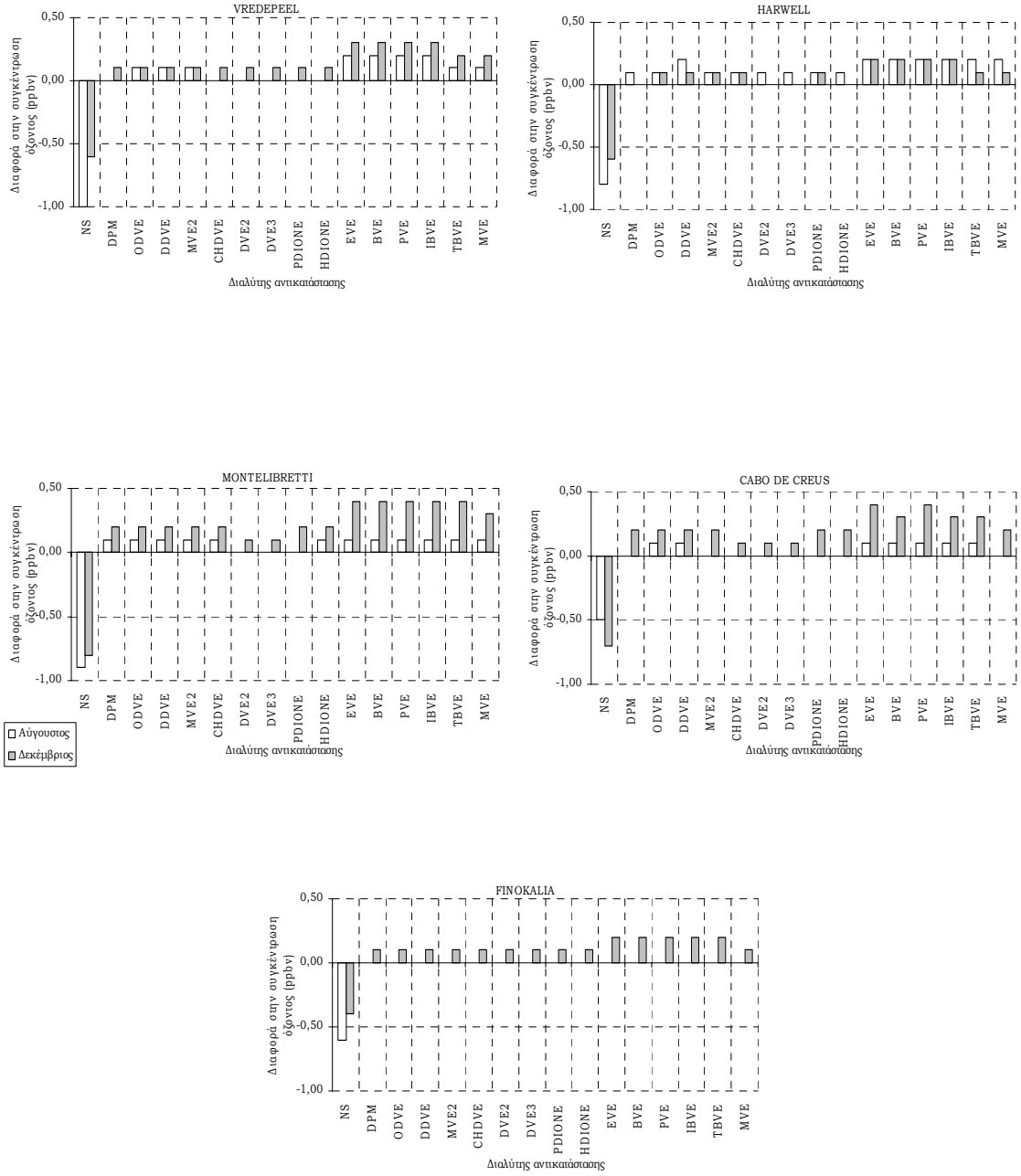
Λόγω των μικρότερων εκπομπών από χρήσεις διαλύτη του τολουολίου σε σχέση με το δεκάνιο, οι παρατηρούμενες διαφορές στις συγκεντρώσεις των παραπάνω ενώσεων μετά από την αντικατάσταση του τολουολίου με τους προτεινόμενους διαλύτες είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες για το δεκάνιο.

Η επίδραση της αντικατάστασης του τολουολίου στην παγκόσμια και Ευρωπαϊκή τροποσφαιρική μεταβολή της παραγωγής όζοντος παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.15.

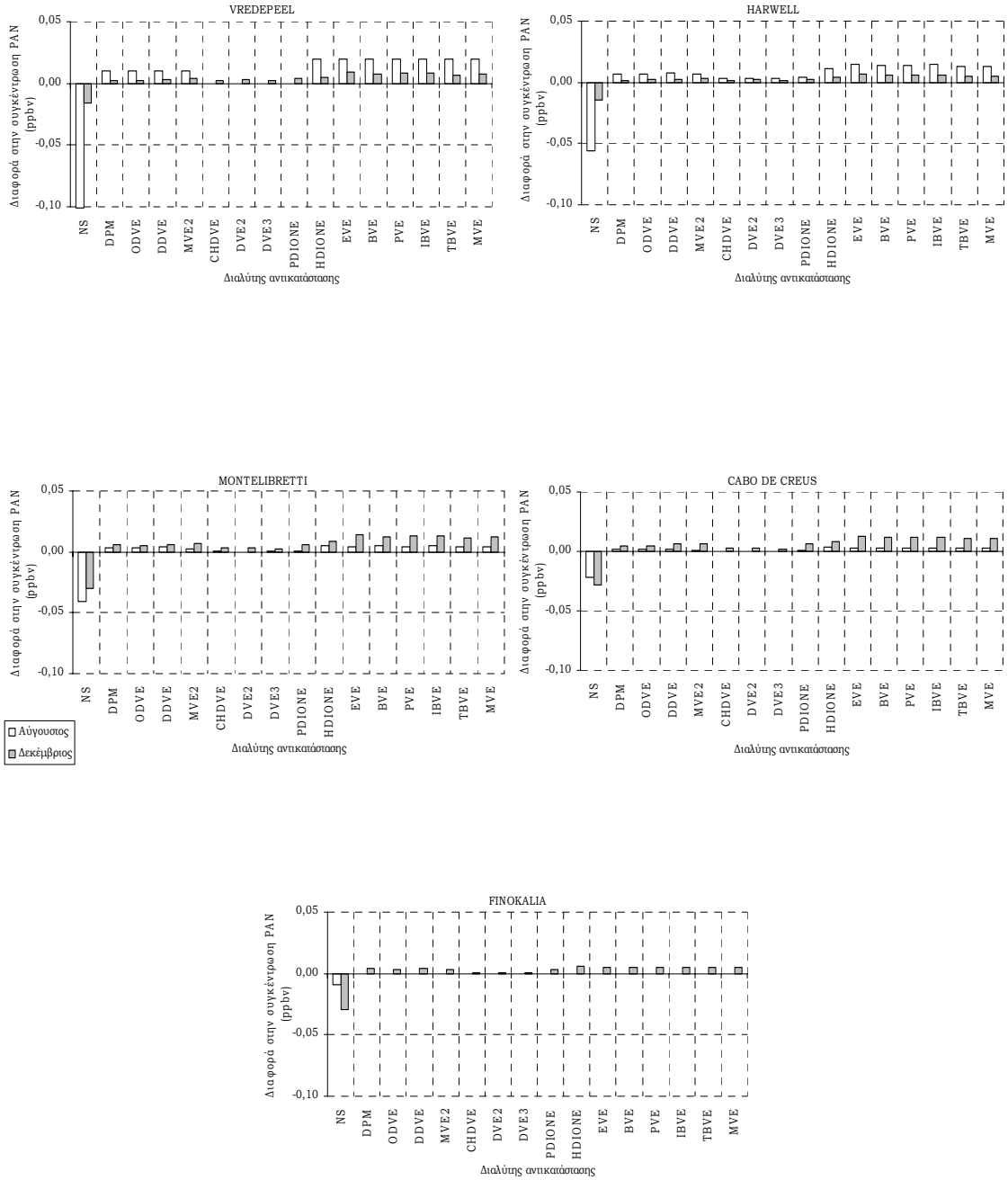
Παρατηρούμε ότι παρουσιάζονται μόνο θετικές τιμές (αύξηση της παραγωγής όζοντος σαν αποτέλεσμα της αντικατάστασης). Η μέγιστη αύξηση προκύπτει σε παγκόσμιο επίπεδο, από την αντικατάσταση του τολουολίου με τον BVE (0,38%), ενώ σε ευρωπαϊκό επίπεδο από την αντικατάσταση του τολουολίου με τον PVE (0.68%).

Σε ότι αφορά την παραγωγή του νιτρικού οξέος (Πίνακας 5.16), παρατηρούμε ότι εδώ παρουσιάζονται μικρές τιμές, αρνητικές αλλά και θετικές. Η μέγιστη αύξηση προκύπτει σε παγκόσμιο και σε ευρωπαϊκό επίπεδο, από την αντικατάσταση του τολουολίου με την 2,4, πενταδιόνη (0,03% και 0,10%), ενώ η μέγιστη μείωση από την αντικατάσταση του τολουολίου με την 4,6 εξαδιόνη (0,04% σε παγκόσμιο και 0,14% σε ευρωπαικό επίπεδο).

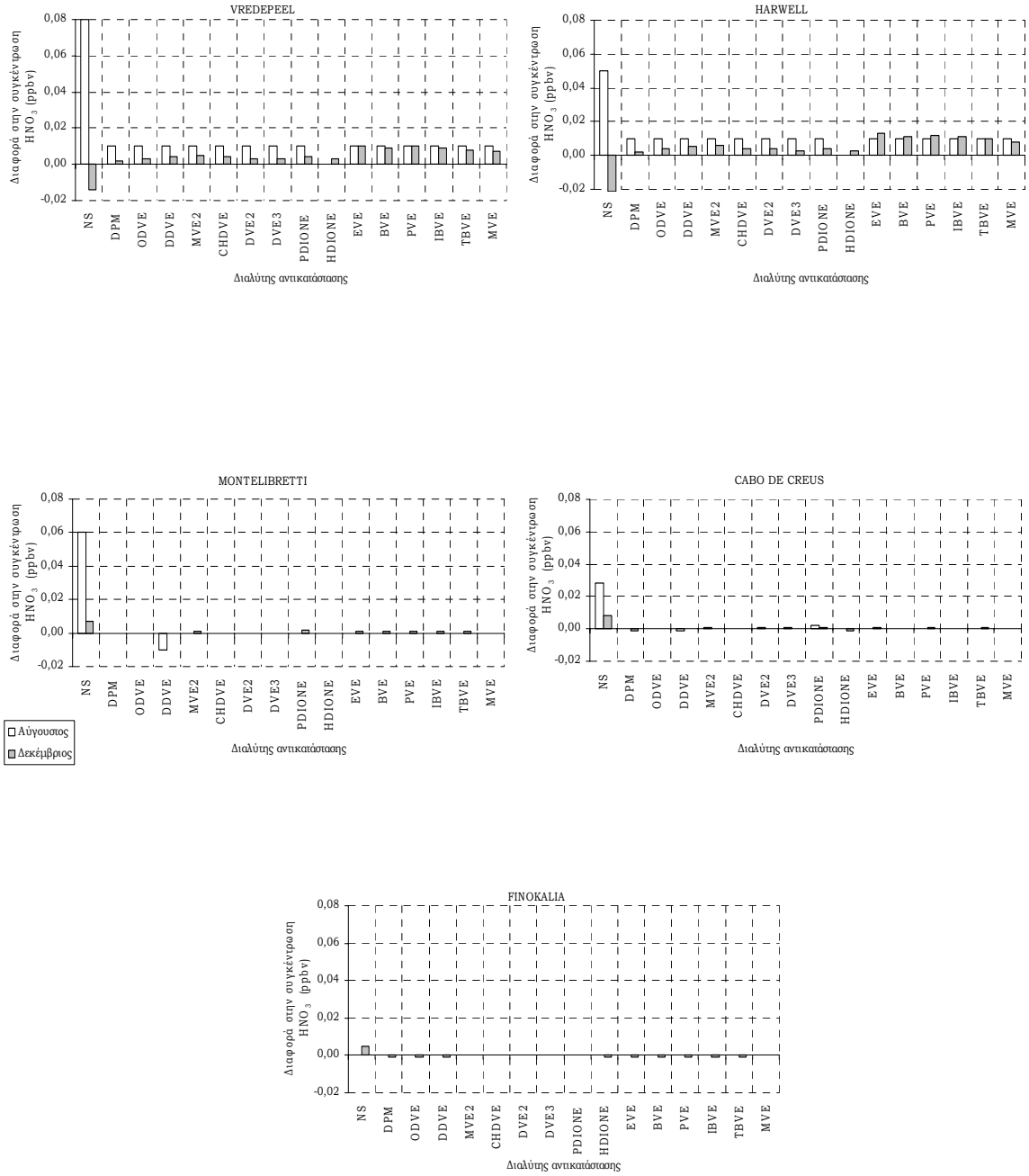
Ένα εύλογο ερώτημα που προκύπτει είναι γιατί αυτές οι δύο ενώσεις, που ανήκουν στην ίδια χημική ομάδα, παρουσιάζουν τις δύο ακραίες περιπτώσεις μεταβολής στην παραγωγή νιτρικού οξέος. Η απάντηση σε αυτό το ερώτημα δεν είναι εύκολη, δεδομένου ότι είναι πολλοί οι παράγοντες που επιδρούν. Για παράδειγμα οι αντικαταστάσεις γίνονται εδώ με βάση την μάζα (πχ ένα kg τολουολίου ($1000/MW_{τολ}$=10,86 moles) αντικαθίσταται με 8,76 moles 4,6 εξαδιόνης ή 9,99 moles 2,4 πενταδιόνης). Επίσης, υπάρχει σημαντική διαφορά στις δραστικότητες των δύο ενώσεων (Πίνακας 3.5).



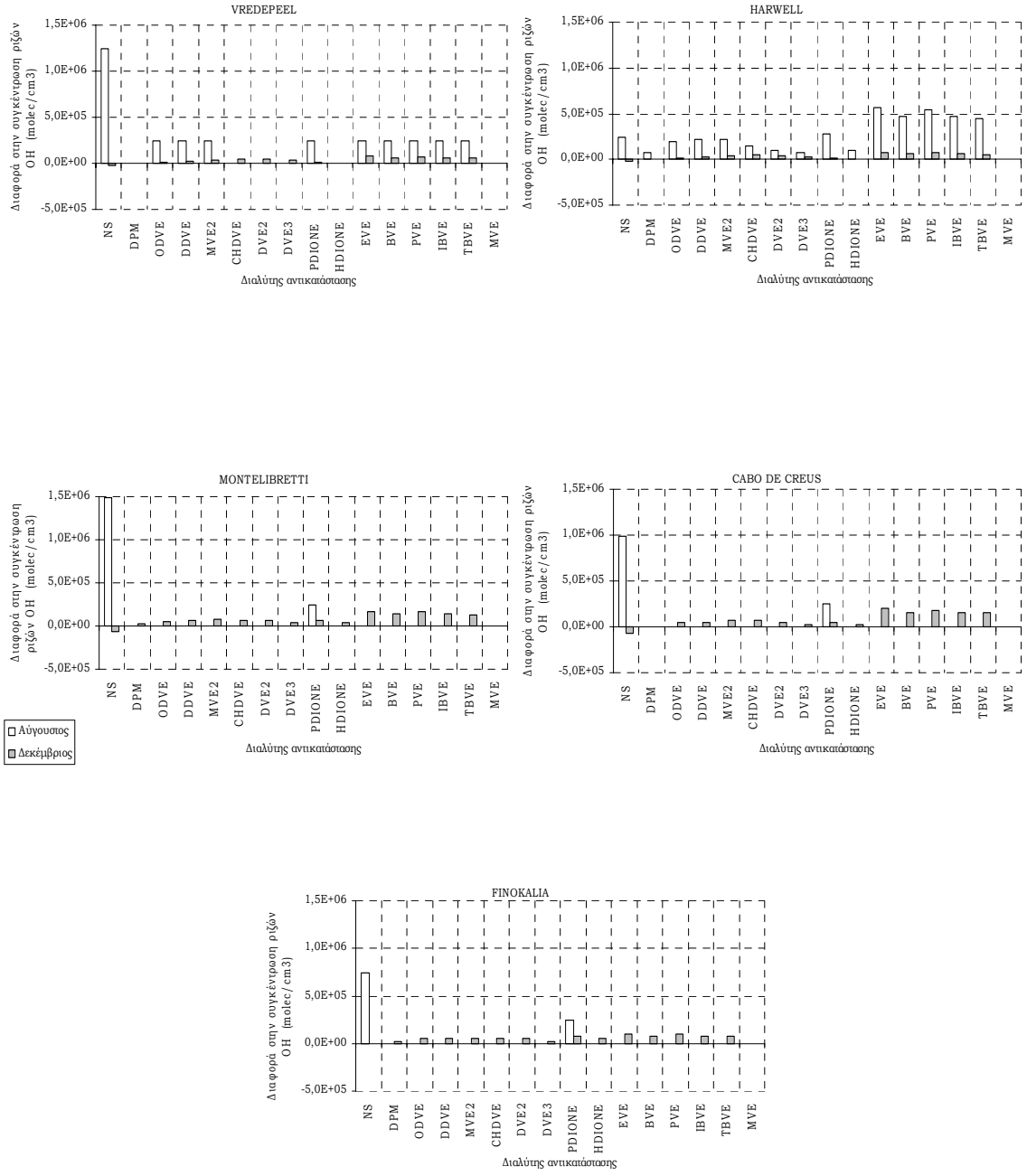
Εικόνα 5.27: *- Διαφορά στις συγκέντρωσεις όζοντος (ppbv) ανάμεσα στην βασική προσομοίωση (S1.00) και στις προοσομοιώσεις αντικατάστασης με βάση την μάζα των εκπομπών από χρήση διαλύτη του τολουολίου με τους νέους προτεινόμενους διαλύτες (S8.XX). NS είναι το σενάριο χωρίς εκπομπές διαλυτών (S2.00).*



Εικόνα 5.28: *- Διαφορά στις συγκέντρωσεις PAN (ppbv) ανάμεσα στην βασική προσομοίωση (S1.00) και στις προσομοιώσεις αντικατάστασης με βάση την μάζα των εκπομπών από χρήση διαλύτη του τολουολίου με τους νέους προτεινόμενους διαλύτες (S8.XX). NS είναι το σενάριο χωρίς εκπομπές διαλυτών (S2.00).*



Εικόνα 5.29: *- Διαφορά στις συγκέντρωσεις νιτρικού οξέος (ppbv) ανάμεσα στην βασική προσομοίωση (S1.00) και στις προσομοιώσεις αντικατάστασης με βάση την μάζα των εκπομπών από χρήση διαλύτη του τολουολίου με τους νέους προτεινόμενους διαλύτες (S8.XX). NS είναι το σενάριο χωρίς εκπομπές διαλυτών (S2.00).*



Εικόνα 5.30: *- Διαφορά στις συγκέντρωσεις ριζών ΟΗ (μόρια/cm³) ανάμεσα στην βασική προσομοίωση (S1.00) και στις προσομοιώσεις αντικατάστασης με βάση την μάζα των εκπομπών από χρήση διαλύτη του τολουολίου με τους νέους προτεινόμενους διαλύτες (S8.XX). NS είναι το σενάριο χωρίς εκπομπές διαλυτών (S2.00).*

Πίνακας 5.15: *- Παγκόσμια και Ευρωπαϊκή τροποσφαιρική φωτοχημική παραγωγή όζοντος στα σενάρια αντικατάστασης με βάση την μάζα των εκπομπών από χρήση διαλύτη του τολουολίου (S8.XX) και επί τοις εκατό διαφορά [$\Delta O_3=(O_3^{S8.XX}-O_3^{S1.00})*100/\ O_3^{S1.00}$] σε σχέση με το βασικό σενάριο (S1.00). Οι μέγιστες αυξήσεις και μειώσεις σημειώνονται.*

Σενάριο	Παγκόσμια παραγωγή O_3 (Tg/y)	Παγκόσμια διαφορά ΔO_3 (%)	Ευρωπαϊκή παραγωγή O_3 (Tg/y)	Ευρωπαϊκή διαφορά ΔO_3 (%)
ΒΑΣΙΚΟ	231,025	N.A	75,875	N.A.
CHDVE	231,363	0,15	76,075	0,26
DDVE	231,674	0,28	76,173	0,39
DPM	231,442	0,18	76,075	0,26
DVE2	231,228	0,09	76,040	0,22
DVE3	231,223	0,09	76,020	0,19
HDIONE	231,456	0,19	76,045	0,22
MVE2	231,433	0,18	76,148	0,36
ODVE	231,614	0,25	76,137	0,35
PDIONE	231,323	0,13	76,126	0,33
EVE	231,904	0,38	76,413	0,71
BVE	231,906	0,38	76,354	0,63
PVE	231,891	0,37	76,391	0,68
IBVE	231,873	0,37	76,348	0,62
TBVE	231,819	0,34	76,315	0,58
MVE	231,550	0,23	76,208	0,44

Πίνακας 5.16: *- Παγκόσμια και Ευρωπαϊκή τροποσφαιρική φωτοχημική παραγωγή νιτρικού οξέος στα σενάρια αντικατάστασης με βάση την μάζα των εκπομπών από χρήση διαλύτη του τολουολίου (S8.XX) και επί τοις εκατό διαφορά [$\Delta HNO_3=(HNO_3^{S8.XX}-HNO_3^{S1.00})*100/\ HNO_3^{S1.00}$] σε σχέση με το βασικό σενάριο (S1.00). Οι μέγιστες αυξήσεις και μειώσεις σημειώνονται.*

Σενάριο	Παγκόσμια παραγωγή HNO_3 (Tg/y)	Παγκόσμια διαφορά ΔHNO_3 (%)	Ευρωπαϊκή παραγωγή HNO_3 (Tg/y)	Ευρωπαϊκή διαφορά ΔHNO_3 (%)
ΒΑΣΙΚΟ	102,275	N.A	16,408	N.A.
CHDVE	102,282	0,01	16,409	0,01
DDVE	102,243	-0,03	16,391	-0,10
DPM	102,259	-0,02	16,397	-0,07
DVE2	102,302	0,03	16,417	0,06
DVE3	102,296	0,02	16,415	0,04
HDIONE	102,237	-0,04	16,385	-0,14
MVE2	102,291	0,02	16,412	0,02
ODVE	102,247	-0,03	16,393	-0,09
PDIONE	102,310	0,03	16,424	0,10
EVE	102,271	-0,00	16,402	-0,04
BVE	102,250	-0,02	16,392	-0,10
PVE	102,268	-0,01	16,401	-0,04
IBVE	102,257	-0,02	16,395	-0,08
TBVE	102,258	-0,02	16,396	-0,07
MVE	102,279	-0,00	16,403	-0,03

Πίνακας 5.17: *- Παγκόσμια και Ευρωπαϊκή τροποσφαιρική φωτοχημική παραγωγή PAN στα σενάρια αντικατάστασης με βάση την μάζα των εκπομπών από χρήση διαλύτη του τολουολίου (S8.XX) και επί τοις εκατό διαφορά [ΔPAN=(PAN$^{S8.XX}$-PAN$^{S1.00}$)*100/ PAN$^{S1.00}$] σε σχέση με το βασικό σενάριο (S1.00). Οι μέγιστες αυξήσεις και μειώσεις σημειώνονται.*

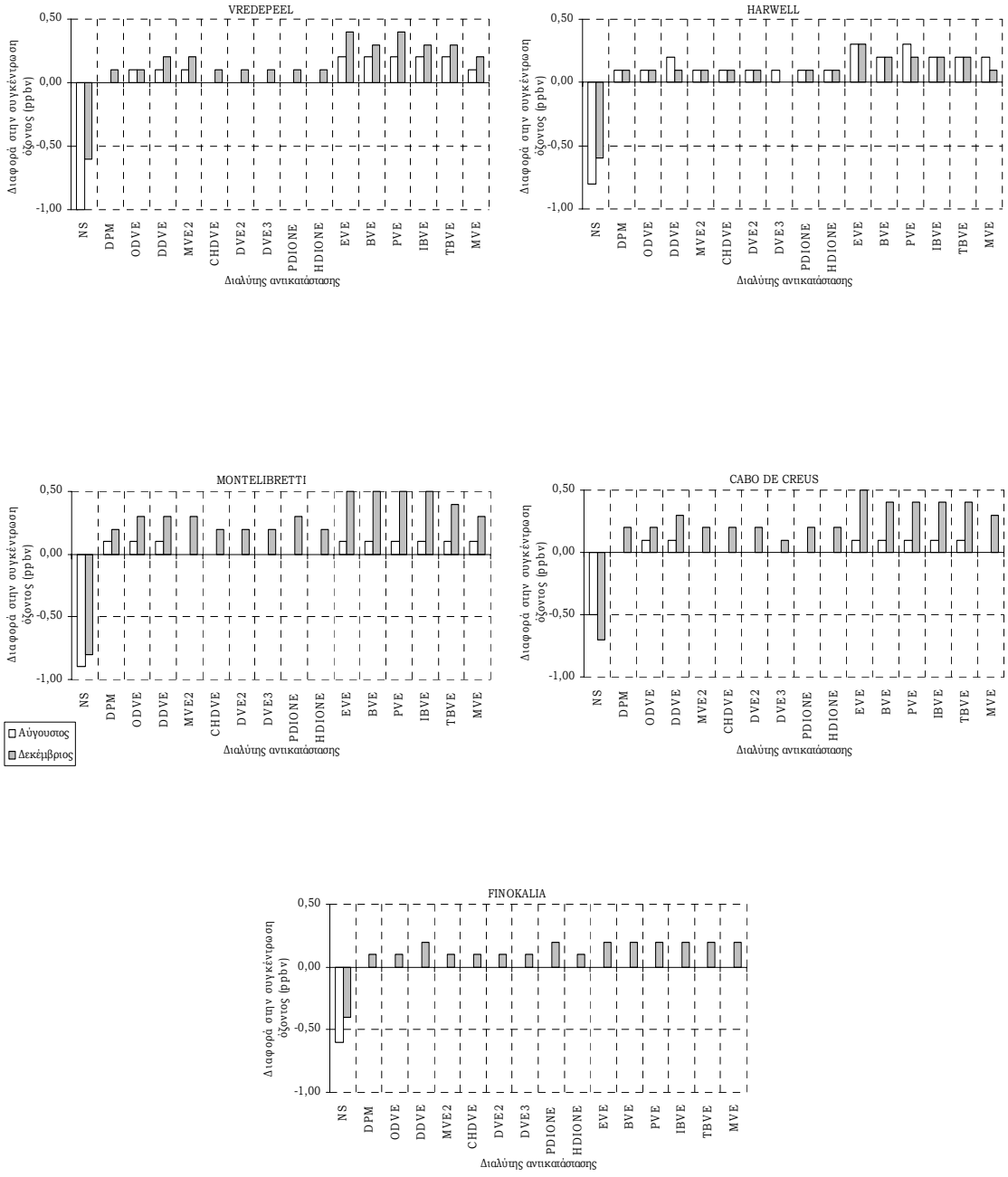
Σενάριο	Παγκόσμια παραγωγή PAN (Tg/y)	Παγκόσμια διαφορά ΔPAN (%)	Ευρωπαϊκή παραγωγή PAN (Tg/y)	Ευρωπαϊκή διαφορά ΔPAN (%)
ΒΑΣΙΚΟ	20,519	N.A	3,866	N.A.
CHDVE	20,543	0,12	3,886	0,52
DDVE	20,604	0,41	3,922	1,44
DPM	20,593	0,36	3,918	1,34
DVE2	20,529	0,05	3,880	0,36
DVE3	20,530	0,05	3,880	0,34
HDIONE	20,641	0,60	3,947	2,09
MVE2	20,568	0,24	3,907	1,05
ODVE	20,597	0,38	3,917	1,30
PDIONE	20,574	0,27	3,907	1,04
EVE	20,636	0,57	3,956	2,31
BVE	20,641	0,60	3,953	2,24
PVE	20,631	0,55	3,949	2,15
IBVE	20,642	0,60	3,954	2,27
TBVE	20,632	0,55	3,947	2,08
MVE	20,620	0,49	3,948	2,12

Παρόλα αυτά όμως, είναι φανερό (Εικόνα 5.30) ότι η 2,4 πενταδιόνη οδηγεί σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ριζών ΟΗ από την 4,6 εξαδιόνη. Αυτό είναι σημαντικό γιατί οι ρίζες ΟΗ αντιδρώντας τους με το NO_2 παράγουν νιτρικό οξύ. Τέλος τα αποτελέσματα για την παραγωγή PAN παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.17. Όπως και με το όζον, παρουσιάζονται μόνο θετικές τιμές (αύξηση της παραγωγής PAN σαν αποτέλεσμα της αντικατάστασης). Η μέγιστη αύξηση προκύπτει σε παγκόσμιο επίπεδο, από την αντικατάσταση του τολουολίου με τον IBVE (0.60%), ενώ σε ευρωπαϊκό επίπεδο από την αντικατάσταση του τολουολίου με τον EVE (2.31%).

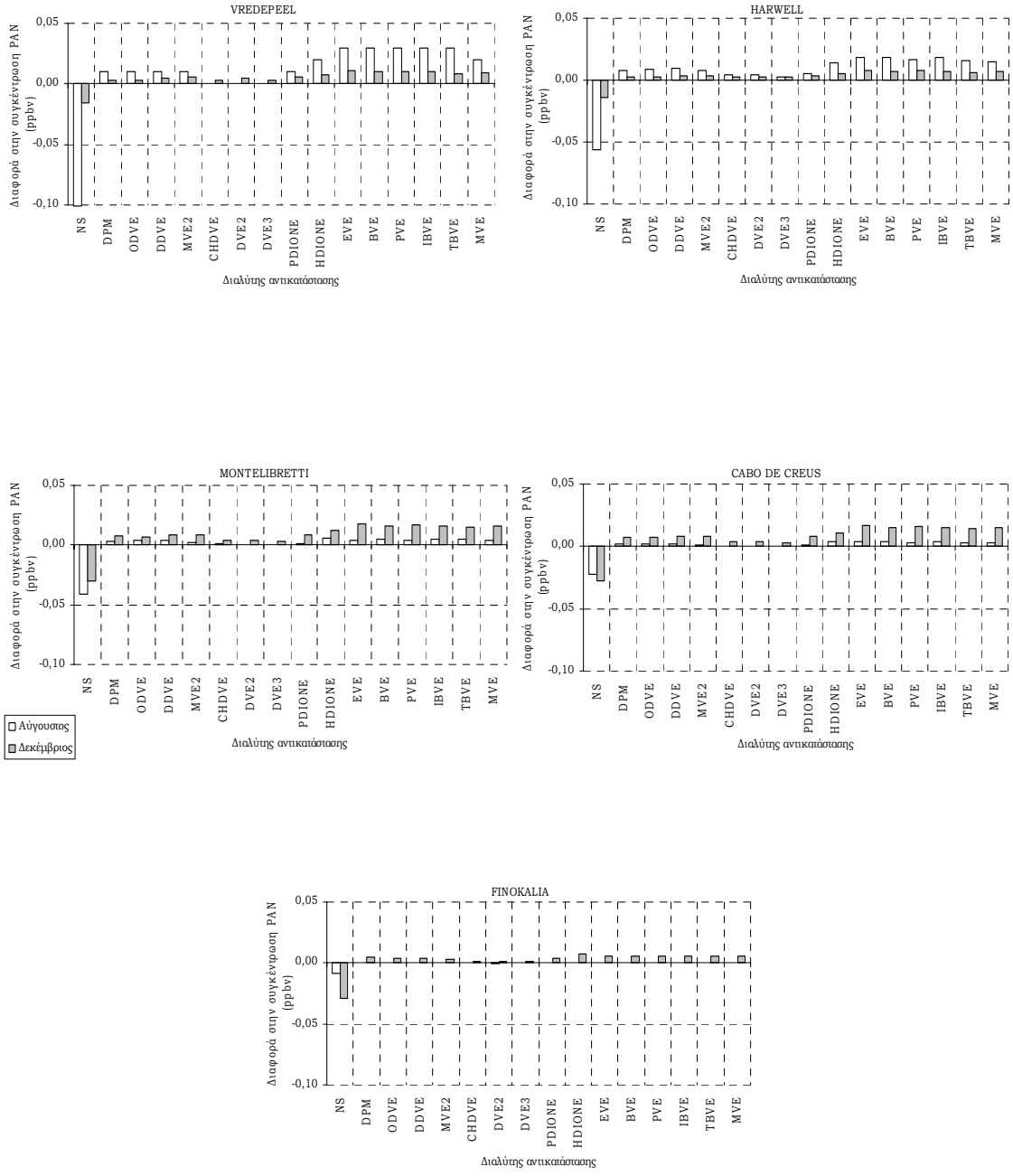
5.3.4 Αντικατάσταση ξυλολίου

Τα αποτελέσματα της αντικατάστασης των εκπομπών ξυλολίου με τους νέους προτεινόμενους διαλύτες σε ότι αφορά τις συγκεντρώσεις όζοντος, PAN, νιτρικού οξέος και ριζών ΟΗ, παρουσιάζονται στις Εικόνες 5.31 , 5.32, 5.33 και 5.34 αντίστοιχα.

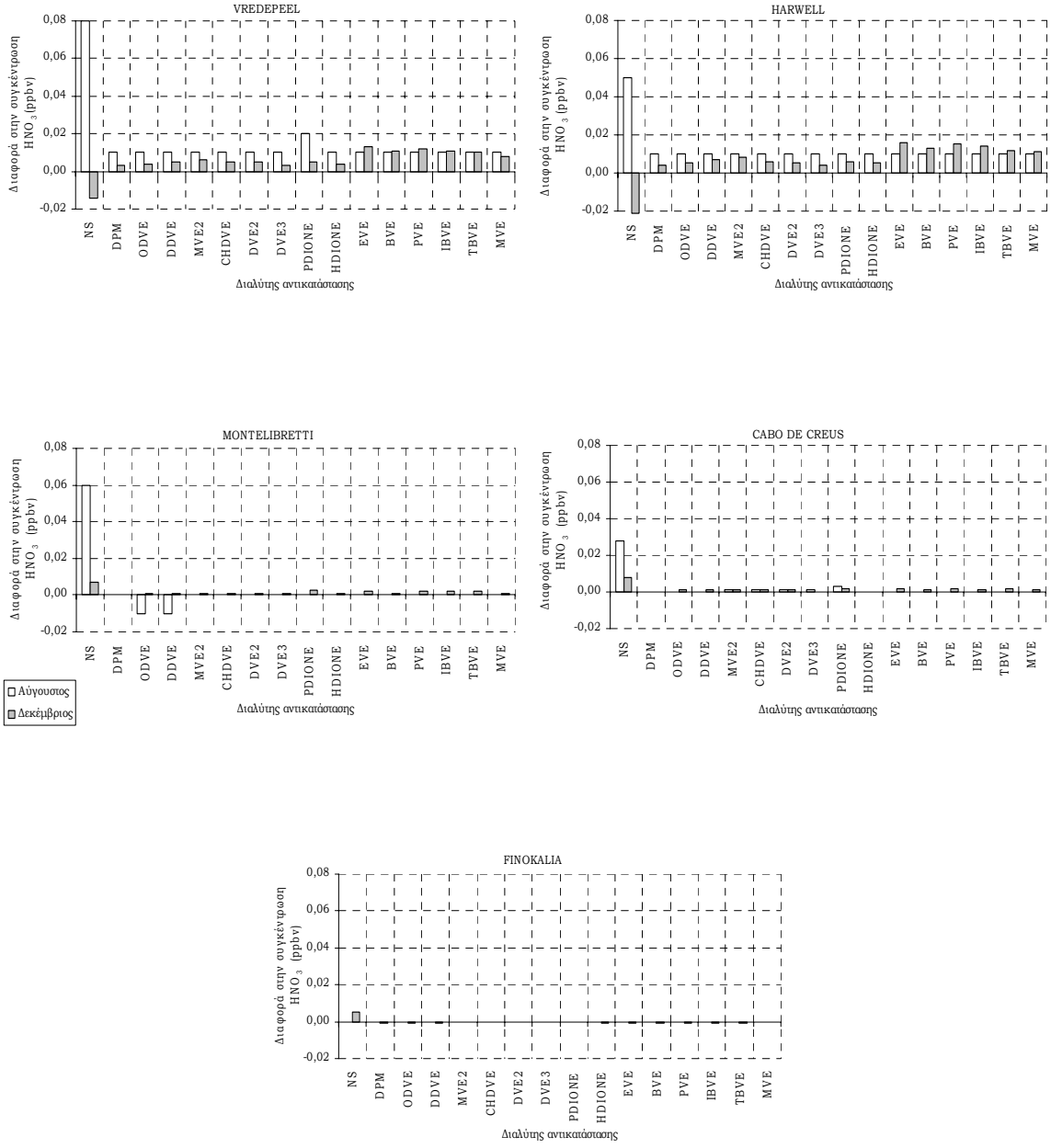
Η επίδραση της αντικατάστασης του ξυλολίου στην παγκόσμια και Ευρωπαϊκή τροποσφαιρική μεταβολή της παραγωγής των ρύπων που ενδιαφέρουν στην παρούσα μελέτη παρουσιάζεται στους Πίνακες 5.18 ως 5.20. Σε ότι αφορά το όζον (Πίνακας 5.18), παρατηρούμε ότι παρουσιάζονται μόνο θετικές τιμές (αύξηση



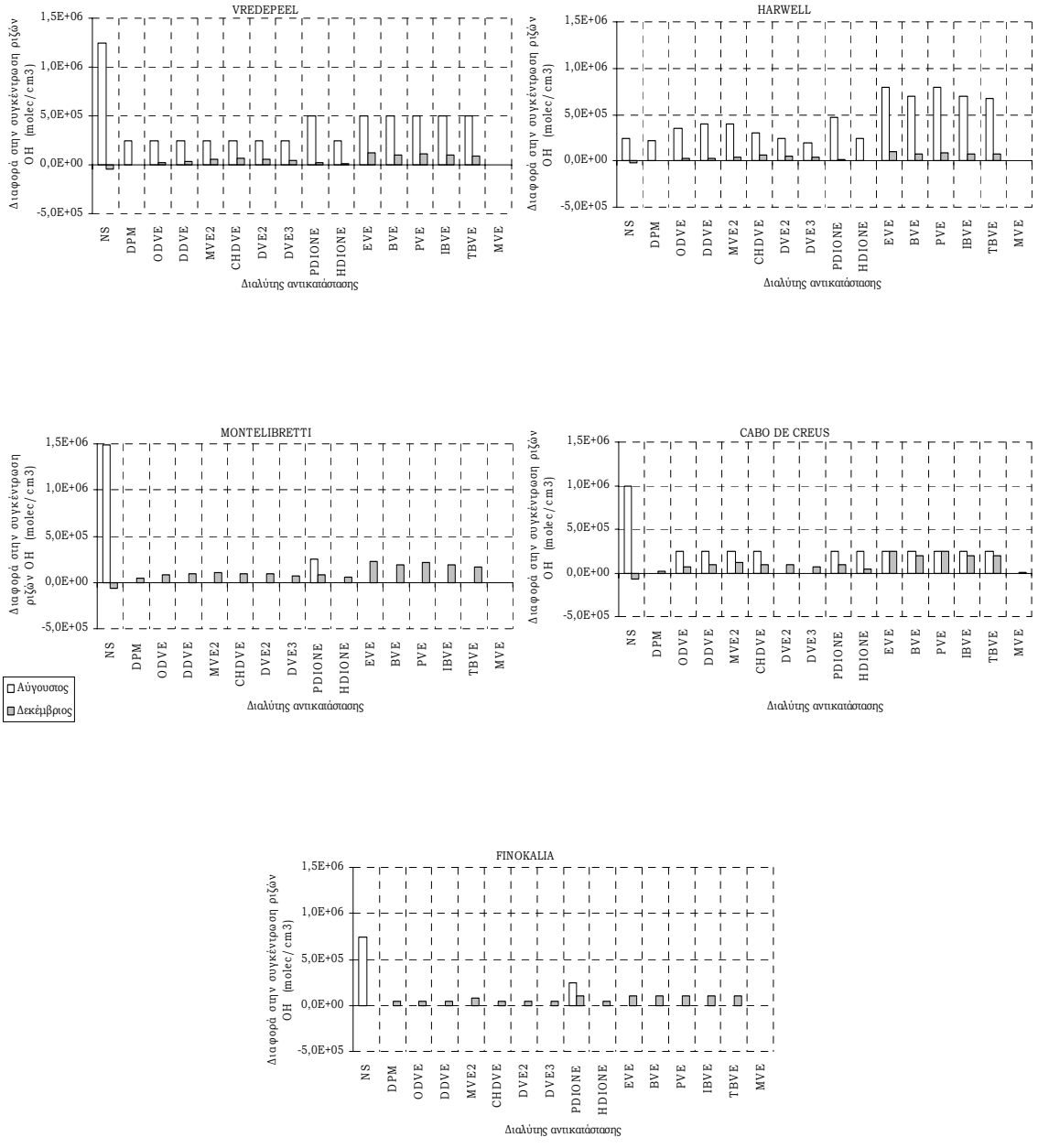
Εικόνα 5.31: *- Διαφορά στις συγκέντρωσεις όζοντος (ppbv) ανάμεσα στην βασική προσομοίωση (S1.00) και στις προσομοιώσεις αντικατάστασης με βάση τη μάζα των εκπομπών από χρήση διαλύτη του ξυλολίου με τους νέους προτεινόμενους διαλύτες (S7.XX). NS είναι το σενάριο χωρίς εκπομπές διαλυτών (S2.00).*



Εικόνα 5.32: *- Διαφορά στις συγκέντρωσεις PAN (ppbv) ανάμεσα στην βασική προσομοίωση (S1.00) και στις προσομοιώσεις αντικατάστασης με βάση τη μάζα των εκπομπών από χρήση διαλύτη του ξυλολίου με τους νέους προτεινόμενους διαλύτες (S7.XX). NS είναι το σενάριο χωρίς εκπομπές διαλυτών (S2.00).*



Εικόνα 5.33: *- Διαφορά στις συγκέντρωσεις νιτρικού οξέος (ppbv) ανάμεσα στην βασική προσομοίωση (S1.00) και στις προσομοιώσεις αντικατάστασης με βάση τη μάζα των εκπομπών από χρήση διαλύτη του ξυλολίου με τους νέους προτεινόμενους διαλύτες (S7.XX). NS είναι το σενάριο χωρίς εκπομπές διαλυτών (S2.00).*



Εικόνα 5.34: *- Διαφορά στις συγκέντρωσεις ριζών OH (μόρια/cm³) ανάμεσα στην βασική προσομοίωση (S1.00) και στις προσομοιώσεις αντικατάστασης με βάση τη μάζα των εκπομπών από χρήση διαλύτη του ξυλολίου με τους νέους προτεινόμενους διαλύτες (S7.XX). NS είναι το σενάριο χωρίς εκπομπές διαλυτών (S2.00).*

Πίνακας 5.18: *- Παγκόσμια και Ευρωπαϊκή τροποσφαιρική φωτοχημική παραγωγή όζοντος στα σενάρια αντικατάστασης με βάση την μάζα των εκπομπών από χρήση διαλύτη του ξυλολίου (S7.XX) και επί τοις εκατό διαφορά [$\Delta O_3=(O_3^{S7.XX} - O_3^{S1.00})*100/ O_3^{S1.00}$] σε σχέση με το βασικό σενάριο (S1.00). Οι μέγιστες και ελάχιστες διαφορές σημειώνονται.*

Σενάριο	Παγκόσμια παραγωγή O_3 (Tg/y)	Παγκόσμια διαφορά ΔO_3 (%)	Ευρωπαϊκή παραγωγή O_3 (Tg/y)	Ευρωπαϊκή διαφορά ΔO_3 (%)
ΒΑΣΙΚΟ	231,025	N.A	75,875	N.A.
CHDVE	231,362	0,15	76,098	0,29
DDVE	231,737	0,31	76,216	0,45
DPM	231,457	0,19	76,098	0,29
DVE2	231,199	0,08	76,056	0,24
DVE3	231,194	0,07	76,033	0,21
HDIONE	231,475	0,19	76,062	0,25
MVE2	231,447	0,18	76,186	0,41
ODVE	231,661	0,28	76,173	0,39
PDIONE	231,314	0,13	76,159	0,37
EVE	232,012	0,43	76,504	0,83
BVE	232,014	0,43	76,433	0,74
PVE	231,996	0,42	76,477	0,79
IBVE	231,973	0,41	76,426	0,73
TBVE	231,912	0,38	76,387	0,67
MVE	231,585	0,24	76,257	0,50

Πίνακας 5.19: *- Παγκόσμια και Ευρωπαϊκή τροποσφαιρική φωτοχημική παραγωγή νιτρικού οξέος στα σενάρια αντικατάστασης με βάση την μάζα των εκπομπών από χρήση διαλύτη του ξυλολίου (S7.XX) και επί τοις εκατό διαφορά [$\Delta HNO_3= (HNO_3^{S7.XX}-HNO_3^{S1.00})*100/ HNO_3^{S1.00}$] σε σχέση με το βασικό σενάριο (S1.00). Οι μέγιστες και ελάχιστες διαφορές σημειώνονται.*

Σενάριο	Παγκόσμια παραγωγή HNO_3 (Tg/y)	Παγκόσμια διαφορά ΔHNO_3 (%)	Ευρωπαϊκή παραγωγή HNO_3 (Tg/y)	Ευρωπαϊκή διαφορά ΔHNO_3 (%)
ΒΑΣΙΚΟ	102,275	N.A	16,408	N.A.
CHDVE	102,289	0,01	16,414	0,04
DDVE	102,243	-0,03	16,392	-0,10
DPM	102,262	-0,01	16,398	-0,06
DVE2	102,313	0,04	16,423	0,09
DVE3	102,306	0,03	16,420	0,08
HDIONE	102,236	-0,04	16,385	-0,14
MVE2	102,300	0,02	16,416	0,05
ODVE	102,248	-0,03	16,395	-0,08
PDIONE	102,323	0,05	16,431	0,14
EVE	102,277	-0,00	16,404	-0,02
BVE	102,251	-0,02	16,393	-0,09
PVE	102,273	-0,00	16,403	-0,03
IBVE	102,260	-0,01	16,397	-0,07
TBVE	102,261	-0,01	16,398	-0,06
MVE	102,286	0,01	16,406	-0,01

Πίνακας 5.20: *- Παγκόσμια και Ευρωπαϊκή τροποσφαιρική φωτοχημική παραγωγή PAN στα σενάρια αντικατάστασης με βάση την μάζα των εκπομπών από χρήση διαλύτη του ξυλολίου (S7.XX) και επί τοις εκατό διαφορά [ΔPAN = ($PAN^{S7.XX}$ -$PAN^{S1.00}$)*100/ $PAN^{S1.00}$] σε σχέση με το βασικό σενάριο (S1.00). Οι μέγιστες και ελάχιστες διαφορές σημειώνονται.*

Σενάριο	Παγκόσμια παραγωγή PAN (Tg/y)	Παγκόσμια διαφορά ΔPAN (%)	Ευρωπαϊκή παραγωγή PAN (Tg/y)	Ευρωπαϊκή διαφορά ΔPAN (%)
ΒΑΣΙΚΟ	20,519	N.A	3,866	N.A.
CHDVE	20,549	0,15	3,891	0,63
DDVE	20,623	0,51	3,934	1,75
DPM	20,610	0,45	3,929	1,62
DVE2	20,533	0,07	3,884	0,45
DVE3	20,534	0,07	3,883	0,42
HDIONE	20,668	0,72	3,964	2,53
MVE2	20,579	0,30	3,916	1,27
ODVE	20,615	0,47	3,927	1,58
PDIONE	20,586	0,33	3,915	1,26
EVE	20,662	0,70	3,974	2,79
BVE	20,668	0,73	3,971	2,71
PVE	20,655	0,67	3,967	2,60
IBVE	20,669	0,73	3,973	2,75
TBVE	20,657	0,67	3,964	2,51
MVE	20,642	0,60	3,965	2,56

της παραγωγής όζοντος σαν αποτέλεσμα της αντικατάστασης). Η μέγιστη αύξηση προκύπτει σε παγκόσμιο επίπεδο, από την αντικατάσταση του ξυλολίου με τον BVE (0,43%), ενώ σε ευρωπαϊκό επίπεδο από την αντικατάσταση του ξυλολίου με τον EVE (0,83%).

Τα αποτελέσματα για την παραγωγή νιτρικού οξέος παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.19. Παρατηρούμε ότι εδώ παρουσιάζονται μικρές αρνητικές τιμές (μείωση της παραγωγής νιτρικού οξέος σαν αποτέλεσμα της αντικατάστασης), αλλά και μικρές θετικές. Η μέγιστη μείωση προκύπτει σε παγκόσμιο και σε ευρωπαϊκό επίπεδο επίπεδο, από την αντικατάσταση του ξυλολίου με την 2,5 εξαδιόνη (0,04 και 0,14% αντίστοιχα). Η μέγιστη αύξηση προκύπτει σε παγκόσμιο και σε ευρωπαϊκό επίπεδο, από την αντικατάσταση του ξυλολίου με την 2,4 πενταδιόνη (0,05 και 0,147% αντίστοιχα).

Τέλος τα αποτελέσματα για την παραγωγή PAN παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.20. Όπως και με το όζον, παρουσιάζονται μόνο θετικές τιμές (αύξηση της παραγωγής PAN σαν αποτέλεσμα της αντικατάστασης). Η μέγιστη αύξηση της παραγωγής του PAN προκύπτει σε παγκόσμιο επίπεδο, από την αντικατάσταση του

ξυλολίου με τον IBVE (0,73%), ενώ σε ευρωπαϊκό επίπεδο από την αντικατάσταση του ξυλολίου με τον EVE (2,79).

5.4. Πολλαπλές αντικαταστάσεις διαλυτών.

Τα αποτελέσματα των Παραγράφων 5.3.1 έως 5.3.4 δείχνουν σχετικά μικρές μεταβολές στις συγκεντρώσεις του όζοντος, του νιτρικού οξέος και των ριζών ΟΗ και αρκετά μεγαλύτερες στις συγκεντρώσεις του PAN. Η χρήση του μοντέλου χαμηλής ανάλυσης (7,5^o Χ 10^o)[3] αν και δίνει την δυνατότητα γρήγορης αξιολόγησης, δεν επιτρέπει, λόγω του μεγάλου μεγέθους των κουτιών του μοντέλου, την αξιολόγηση της επίδρασης μεγάλων τοπικών εκπομπών. Πραγματικά οι τοπικά έντονες εκπομπές διασπείρονται (τεχνητά) σε όλη τον όγκο του μεγάλου κουτιού, με αποτέλεσμα να υπολογίζονται μειωμένες επιδράσεις στις συγκεντρώσεις των διαλυτών και κατόπιν στην τροποσφαιρική χημεία από την αντικατάσταση των διαλυτών. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο επιλεγμένες προσομοιώσεις, όπως αυτή που περιγράφεται παρακάτω, έγιναν και στην υψηλή ανάλυση (2,5^{o}Χ2,5^o).

Με βάση τα αποτελέσματα στην χαμηλή ανάλυση (Παράγραφος 5.3.1 έως 5.3.4), επιλέχθηκε ένα σενάριο πολλαπλών αντικαταστάσεων για την εκτίμηση τόσο της επίδρασης στους παραπάνω ρύπους, όσο και στα SOA όπως θα δούμε παρακάτω (Παράγραφος 5.7.3). Για να είναι όσο το δυνατόν περισσότερο ρεαλιστικό αυτό το σενάριο, η επιλογή των διαλυτών αντικατάστασης είναι τέτοια, ώστε τουλάχιστον κάποιες από τις φυσικές τους ιδιότητες (που ενδιαφέρουν στην επιλογή τους ως διαλύτες), να πλησιάζουν στις αντίστοιχες φυσικές ιδιότητες των χρησιμοποιούμενων διαλυτών που πρόκειται να αντικαταστήσουν. Φυσικά θα πρέπει να σημειωθεί ότι αυτή η προσπάθεια οριοθετείται από τον περιορισμένο αριθμό των ενώσεων που λαμβάνονται υπόψη στην παρούσα μελέτη. Επίσης, μια άλλη παράμετρος, που πρέπει να ληφθεί υπόψη, είναι η επικινδυνότητα – τοξικότητα των διαλυτών αντικατάστασης που θα επιλεγούν.

Στον Πίνακα 3.3 παρουσιάστηκαν βασικές φυσικές ιδιότητες των διαλυτών. Χρησιμοποιώντας τα στοιχεία αυτά, θα γίνει προσπάθεια να εκτιμήσουμε πιθανούς αντικαταστάτες για τους διαλύτες σε χρήση, με βάση δύο κριτήρια: την πτητικότητα και την διαλυτότητα στο νερό.

[3] Οι διαστάσεις των κουτιών σε χιλιόμετρα στην χαμηλή (7,5^o Χ 10^o) και στην υψηλή ανάλυση (2,5^o Χ2,5^o) μπορούν να υπολογιστούν με βάση τις σχέσεις που βρίσκονται στον δικτυακό τόπο: http://www.ncgia.ucsb.edu/giscc/units/u014/u014_f.html.
Σε γεωγραφικό πλάτος 45^o Ν οι διαστάσεις των κουτιών (σε χιλιόμετρα) είναι κατά προσέγγιση:

- Για την χαμηλή αναλυση (7,5^o Χ 10^o): 835 km Χ 787 km.
- Για την υψηλή αναλυση (2,5^o Χ 2,5^o): 278 km Χ 197 km.

Επιλέγοντας τους μη οξυγονωμένους διαλύτες σε χρήση, που παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες εκπομπές από χρήση διαλύτη (Πίνακας 4.2), δηλαδή το ξυλόλιο, το τολουόλιο και το δεκάνιο, και θεωρώντας σε πρώτη φάση ότι αυτοί μπορούν να αντικατασταθούν από τους διαλύτες αντικατάστασης, που παρουσιάζουν τις δύο αμέσως μικρότερες και τις δύο αμέσως μεγαλύτερες τιμές του κανονικού σημείου βρασμού (που αποτελεί μέτρο της πτητικότητας) και της διαλυτότητας στο νερό, τότε πιθανοί διαλύτες αντικατάστασης για κάθε ένα από αυτούς είναι:

Για το Τολουόλιο
Πτητικότητα: IBVE, BVE, PDIONE, HDIONE
Διαλυτότητα στο νερό: IBVE, BVE, CHDVE, DDVE

Για το Ξυλόλιο
Πτητικότητα: IBVE, BVE, PDIONE, HDIONE
Διαλυτότητα στο νερό: BVE, CHDVE, DDVE, ODVE

Για το Δεκάνιο
Πτητικότητα: BVE, PDIONE, HDIONE, DVE2
Διαλυτότητα στο νερό: BVE, CHDVE, DDVE, ODVE

Για την αντικατάσταση του τολουολίου επιλέγεται σαν διαλύτης αντικατάστασης ο BVE, δεδομένης της σχετικής εγγύτητας του σημείου βρασμού και της διαλυτότητας στο νερό που παρουσιάζει σε σχέση με το τολουόλιο.

Για την αντικατάσταση του ξυλολίου θα επιλεγεί επίσης ο διαλύτης BVE σαν καλύτερη μέση λύση για τις δύο ιδιότητες που ενδιαφέρουν.

Για την αντικατάσταση του δεκανίου η επιλογή (με το παραπάνω κριτήριο) δεν είναι εφικτή δεδομένου ότι δεν επιτυγχάνεται κάποιος συμβιβασμός ανάμεσα στις δύο ιδιότητες. Ο BVE, αν και με το παραπάνω κριτήριο θα έπρεπε να επιλεγεί σαν διαλύτης αντικατάστασης του δεκανίου, δεν αποτελεί την καλύτερη επιλογή δεδομένης της μεγάλης διαφοράς (πέντε τάξεων μεγέθους, Πίνακας 3.3) της διαλυτότητας στο νερό σε σχέση με το δεκάνιο. Ο καλύτερος συμβιβασμός ανάμεσα στις δύο ιδιότητες στην περίπτωση του δεκανίου είναι η επιλογή του DDVE σαν διαλύτη αντικατάστασης, ο οποίος αν και δεν καλύπτει το παραπάνω κριτήριο, έχει μεν μεγαλύτερη διαφορά στο σημείο βρασμού σε σχέση με τον BVE , αλλά όχι τόσο μεγάλη διαφορά σε σχέση με τον BVE στην διαλυτότητα στο νερό.

Πριν όμως προχωρήσουμε στις προσομοιώσεις με τις παραπάνω αντικαταστάσεις, όπως ήδη αναφέραμε, θα πρέπει να γίνει έλεγχος της τοξικότητας

των διαλυτών αντικατάστασης, σε σχέση με τους παραδοσιακούς διαλύτες που πρόκειται να αντικαταστήσουν. Ο έλεγχος αυτός έγινε με βάση τις φράσεις κινδύνου (risk phrases) [4] που αποδίδονται σε αυτούς τους διαλύτες. Σύμφωνα με τα δεδομένα (Material safety data sheets, MSDS) που προέρχονται από τον δικτυακό τόπο http//www.chemblink.com, οι παρακάτω φράσεις κινδύνου αποδίδονται στους διαλύτες που μας ενδιαφέρουν:

Δεκάνιο: R10, R65, R66
Τολουόλιο:R11, R38, R48/20, R63, R65, R67
Ξυλόλιο: R10, R20/21, R36/38
DDVE: R38
BVE: R11, R19

Παρατηρούμε ότι στους δύο διαλύτες αντικατάστασης (DDVE και BVE) δεν αποδίδονται φράσεις κινδύνου που να υποδηλώνουν ότι με την χρήση τους αυξάνει η τοξικότητα των εκπεμπόμενων διαλυτών. Ιδιαίτερα να ανεφέρουμε ότι κανένας από αυτούς τους νέους διαλύτες δεν συνοδεύεται από τις φράσεις κινδύνου R45 (μπορεί να προκαλέσει καρκίνο), R46 (μπορεί να προκαλέσει κληρονομική γενετική βλάβη), R49 (μπορεί να προκαλέσει βλάβη με την κατάποση), R60 (μπορεί να επιδράσει στην γονιμότητα) και R61 (μπορεί να προκαλέσει βλάβη σε έμβρυα). Αυτό είναι σημαντικό, γιατί σύμφωνα με την Κοινή Υπουργική Απόφαση 11641/1942/2002 (Παράγραφος 1.1), οι διαλύτες στους οποίους αποδίδονται οι παραπάνω φράσεις κινδύνου θα πρέπει, στο μέτρο του δυνατού, να αντικαθίστανται το ταχύτερο.

Συνοψίζοντας λοιπόν στην προσομοίωση πολλαπλών αντικαταστάσεων (S9.01 για την CG ανάλυση και S9.02 για την VG ανάλυση), το δεκάνιο αντικαθίσταται με τον DDVE, ενώ το τολουόλιο και το ξυλόλιο με τον BVE. Οι προσομοιώσεις αυτές έγιναν και στις δύο αναλύσεις για να μπορέσουμε να εστιάσουμε στις διαφορές μεταξύ τους.

[4] Οι φράσεις κινδύνου ερμηνεύονται ως εξής:
R10:Εύφλεκτο
R11:Εξαιρετικά εύφλεκτο
R19:Μπορεί να παράγει εκρηκτικά υπεροξείδια
R20:Προκαλεί βλάβη με κατάποση
R21:Προκαλεί βλάβη στην επαφή με το δέρμα
R36:Ερεθίζει τα μάτια
R38:Ερεθίζει το δέρμα
R48:Κίνδυνος σοβαρής βλάβης στην υγεία με παρατεταμένη έκθεση
R63:Πιθανός κίνδυνος βλάβης σε έμβρυα
R65:Βλαβερό: μπορεί να προκαλέσει βλάβη στους πνεύμονες με την αναπνοή
R66:Η επαναλαμβανόμενη έκθεση μπορεί να προκαλέσει ξηρότητα δέρματος
R67: Οι ατμοί του μπορούν να προκαλέσουν νάρκη και ζάλη

Στην Εικόνα 5.35 βλέπουμε τις διαφορές στις συγκεντρώσεις των ρύπων για τους μήνες Αύγουστο και Δεκέμβριο και στις δύο αναλύσεις για την προσομοίωση πολλαπλών αντικαταστάσεων. Τον Αύγουστο παρατηρούμε ότι οι αντικαταστάσεις σε κάθε περίπτωση οδηγούν σε αυξήσεις στις συγκεντρώσεις των ρύπων. Το αποτέλεσμα αυτό ήταν αναμενόμενο δεδομένου ότι και η μεμονωμένη αντικατάσταση του δεκανίου με τον DDVE, αλλά και οι μενονωμένες αντικαταστάσεις του τολουολίου και το ξυλολίου με τον BVE, οδηγούν σε αυξήσεις των ατμοσφαιρικών ρύπων (Παράγραφοι 5.3.1., 5.3.3. και 5.3.4).

Οι μέγιστες ποσοστιαίες διαφορές στις συγκεντρώσεις των ρύπων που υπολογίστηκαν με τις προσομοιώσεις χαμηλής ανάλυσης είναι:

Όζον : αύξηση 1,2%

PAN: αύξηση 8,0%

Νιτρικό οξύ: αύξηση 1,7%

Ρίζες OH: αύξηση 7,2%.

Όλες οι παραπάνω μέγιστες διαφορές εντοπίζονται στο κουτί που αντιστοιχεί στον σταθμό του Harwell (UK). Οι αντίστοιχες τιμές που υπολογίστηκαν με τις προσομοιώσεις υψηλής ανάλυσης είναι:

Όζον : αύξηση 4,3%

PAN: αύξηση 17,4%

Νιτρικό οξύ: αύξηση 12,2%

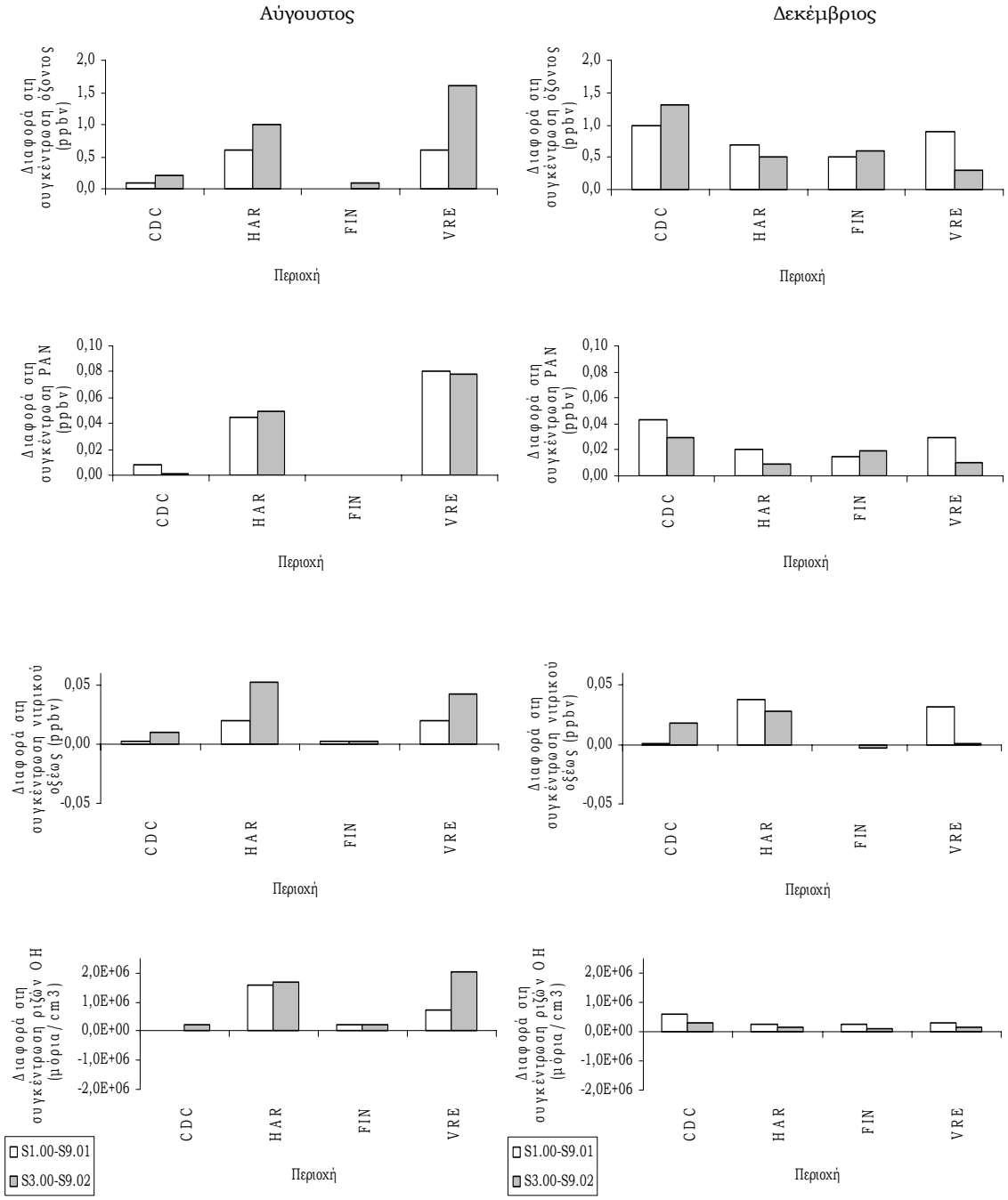
Ρίζες OH: αύξηση 8,9%,

Αυτές οι τιμές εντοπίζονται στο κουτί που αντιστοιχεί στον σταθμό του Vredepeel (Ολλανδία).

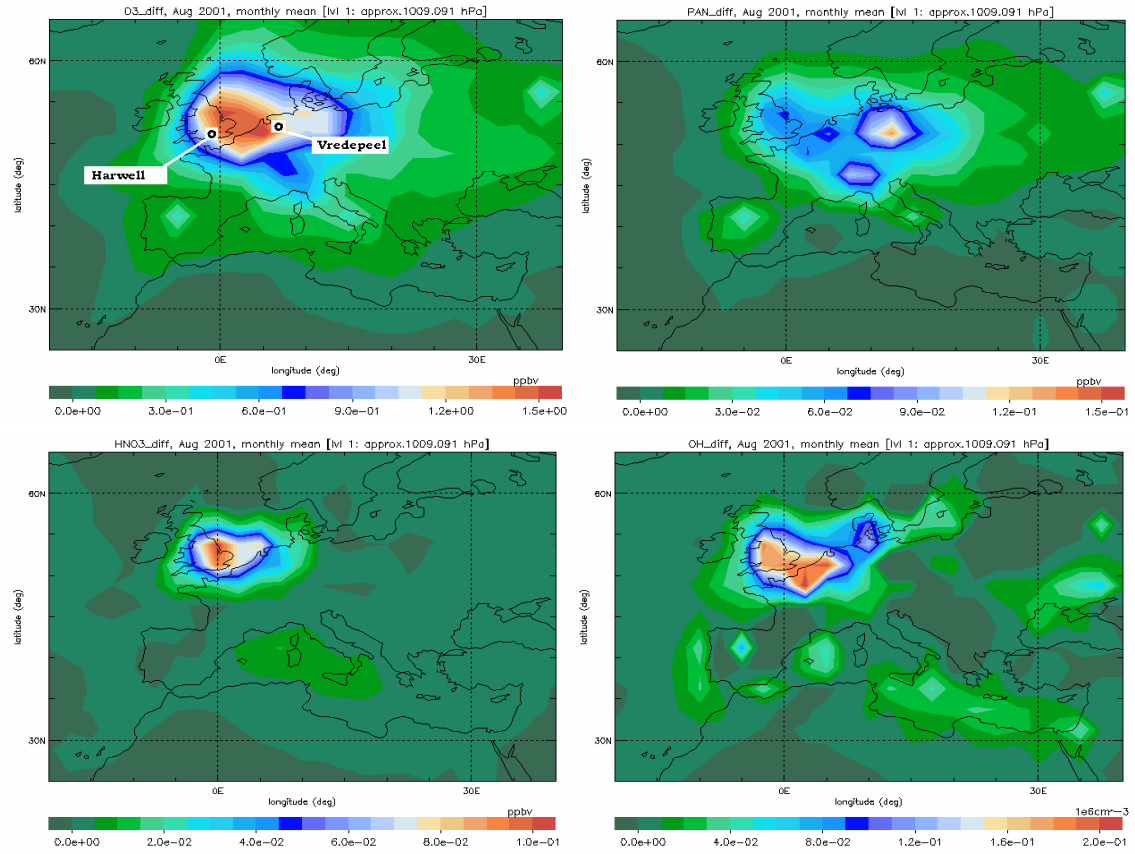
Από τα παραπάνω προκύπτει ότι για τους διαλύτες σε χρήση και για τους διαλύτες αντικατάστασης που έχουν επιλεγεί για τους σκοπούς της παρούσας εργασίας, χρησιμοποιώντας σαν κριτήρια αντικατάστασης την πτητικότητα και την διαλυτότητα στο νερό, η αντικατάσταση δεν οδηγεί στις προσδοκόμενες μειώσεις στις συγκεντρώσεις των ρύπων, αλλά σε αυξήσεις.

Στην Εικόνα 5.36 παρουσιάζονται οι διαφορές στις επιφανειακές συγκεντρώσεις των ρύπων στην Ευρώπη για τον μήνα Αύγουστο, ανάμεσα στο σενάριο πολλαπλών αντικαταστάσεων και στο βασικό σενάριο εκπομπών.

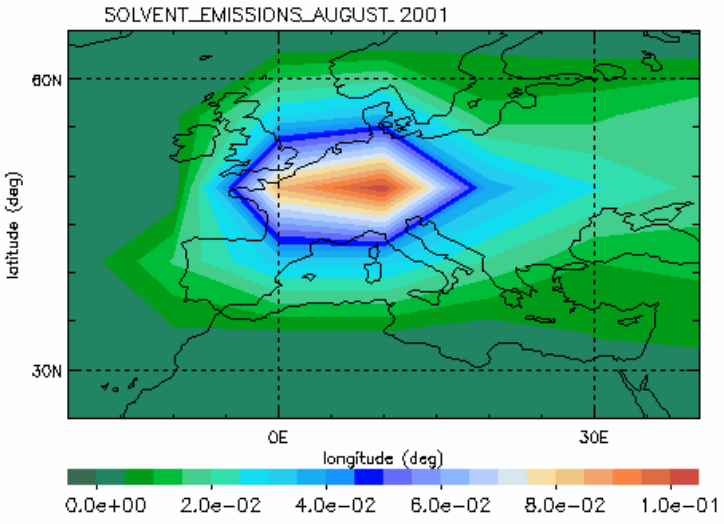
Είναι φανερό ότι, σαν αποτέλεσμα των μεγάλων εκπομπών διαλυτών στην κεντρική Δυτική Ευρώπη (Εικόνα 5.37), οι μεγάλες διαφορές στις συγκεντρώσεις των



Εικόνα 5.35: *- Διαφορές στις συγκέντρωσεις όζοντος, PAN, νιτρικού οξέος και ριζών OH για τον μήνα Αύγουστο (αριστερά) και Δεκέμβριο (δεξιά) ανάμεσα στην βασική προσομοίωση και στην προσομοίωση πολλαπλών αντικαταστάσεων στην χαμηλή (S1.00- S9.01) και στην υψηλή (S3.00- S9.02) ανάλυση. CDC: Campo de Creus, HAR: Harwell, FIN: Finokalia, VRE: Vredepeel.*



Εικόνα 5.36: *- Διαφορές στις επιφανειακές συγκεντρώσεις όζοντος (πάνω αριστερά), PAN (πάνω δεξιά), νιτρικού οξέος (κάτω αριστερά) και ριζών ΟΗ στην Ευρώπη για τον μήνα Αύγουστο, ανάμεσα στο βασικό σενάριο εκπομπών (S3.00) και στο σενάριο πολλαπλών αντικαταστάσεων (S9.02).*



Εικόνα 5.37: *- Εκπομπές διαλυτών στην Ευρώπη για τον μήνα Αύγουστο (Tg).*

ρύπων επικεντρώνονται σε αυτή την περιοχή όπου βρίσκονται οι σταθμοί μέτρησης του Harwell και του Vredepeel.

Για τον μήνα Δεκέμβριο (Εικόνα 5.35), επίσης παρατηρούμε ότι σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις οι αντικαταστάσεις οδηγούν σε αυξήσεις στις συγκεντρώσεις των ρύπων. Ας δούμε σε αυτό το σημείο πως επιρρεάζεται η παγκόσμια και ευρωπαϊκή παραγωγή των ρύπων με τις παραπάνω αντικαταστάσεις (Πίνακες 5.21 και 5.22 για την χαμηλή και την υψηλή ανάλυση αντίστοιχα). Κατ' αρχάς αξίζει να σημειωθεί ότι περίπου το 33% της παγκόσμιας φωτοχημικής παραγωγής του όζοντος στην τροπόσφαιρα παράγεται πάνω από την Ευρώπη. Το αποτέλεσμα αυτό δείχνει την σημαντική συμμετοχή της Ευρώπης στη φωτοχημική παραγωγή του όζοντος, μικρό μέρος της οποίας οφείλεται σε μεταφερόμενες πρόδρομες ενώσεις, ενώ το κύριο μέρος της οφείλεται σε τοπικές εκπομπές ρύπων αλλά και βιογενών εκπομπών. Τα αντίστοιχα ποσοστά για το HNO_3 και το PAN είναι μικρότερα, της τάξης του 16% και 19% αντίστοιχα αντικατοπτρίζοντας την σχετικά μικρή συνεισφορά της Ευρώπης στις εκπομπές σε NOx.

Σε παγκόσμιο επίπεδο παρατηρούμε τις σχετικά μικρές αυξήσεις στην παραγωγή των ρύπων. Σε ευρωπαϊκό επίπεδο παρατηρούμε την αξιοσημείωτη αύξηση στην παραγωγή όζοντος, την σημαντική αύξηση στην παραγωγή PAN και την μικρή αύξηση στην παραγωγή νιτρικού οξέος.

Πίνακας 5.21: *– Παγκόσμια και ευρωπαϊκή τροποσφαιρική φωτοχημική παραγωγή ρύπων στο σενάριο πολλαπλών αντικαταστάσεων (S9.01) και διαφορά (%) σε σχέση με το βασικό σενάριο εκπομπών (S1.00).*

	Παγκόσμια παραγωγή			**Ευρωπαϊκή παραγωγή**		
	S1.00 (Tg/y)	**S9.01 (Tg/y)**	**Διαφορά (%)**	**S1.00 (Tg/y)**	**S9.01 (Tg/y)**	**Διαφορά (%)**
Όζον	231,025	233,220	-0,95	75,875	77,392	-2,00
Νιτρικό οξύ	102,275	102,355	-0,08	16,408	16,415	-0,04
PAN	20,519	20,811	-1,42	3,866	4,117	-6,47

Πίνακας 5.22: *– Παγκόσμια και ευρωπαϊκή τροποσφαιρική φωτοχημική παραγωγή ρύπων στο σενάριο πολλαπλών αντικαταστάσεων (S9.02) και διαφορά (%) σε σχέση με το βασικό σενάριο εκπομπών (S3.00).*

	Παγκόσμια παραγωγή			**Ευρωπαϊκή παραγωγή**		
	S3.00 (Tg/y)	**S9.02 (Tg/y)**	**Διαφορά (%)**	**S3.00 (Tg/y)**	**S9.02 (Tg/y)**	**Διαφορά (%)**
Όζον	253,488	256,062	-1,02	67,859	66,166	-2,56
Νιτρικό οξύ	99,766	99,879	-0,11	14,115	14,091	-0,17
PAN	15,673	15,924	-1,60	3,329	3,111	-6,98

Η εξήγηση των διαφορετικών ποσοτήτων που παρουσιάζονται ανάμεσα στις δύο αναλύσεις δεν είναι άμεση. Αυτό γιατί στον υπολογισμό των ποσοτήτων στο μοντέλο υψηλής ανάλυσης (και με στόχο τον υπολογισμό των παραγόμενων ποσοτήτων μόνο στην τροπόσφαιρα), λαμβάνονται υπόψη μόνο τα 24 πρώτα από τα 31 κουτιά στην κάθετη διάσταση (μέχρι περίπου την πίεση των 155,8 hPa και σε ύψος 12530 m περίπου). Αντίθετα, στο μοντέλο χαμηλής ανάλυσης, λαμβάνονται υπόψη τα 13 πρώτα από τα 19 κουτιά (μέχρι περίπου την πίεση των 190,8 hPa και σε ύψος 11768 m περίπου). Επίσης, το διαφορετικό μέγεθος των κουτιών ανάμεσα στις δύο αναλύσεις έχει σαν αποτέλεσμα τις διαφορετικές συγκεντρώσεις των χημικών ειδών και άρα, διαφορετικές επιπτώσεις στην φωτοχημεία που οδηγεί στην παραγωγή των ρύπων.

5.5 Επίδραση των διαλυτών στην παραγωγή SOA

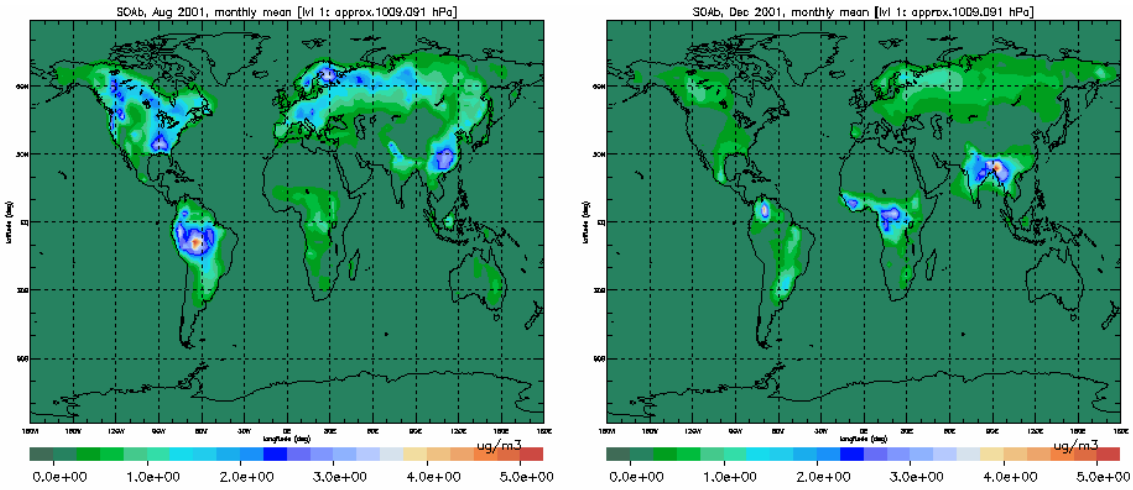
Η επίδραση των διαλυτών στην παραγωγή δευτερογενών οργανικών σωματιδίων μελετήθηκε μέσα στα πλαίσια των διαθέσιμων πληροφοριών από πειράματα σε θαλάμους προσομοίωσης για την ικανότητα παραγωγής σωματιδίων από τους διαλύτες.

Σε πρώτη φάση εκτιμήθηκε η μείωση των συγκεντρώσεων ανθρωπογενών SOA που προκύπτει από την (θεωρητική) εξάλειψη των εκπομπών από χρήση διαλύτη. Επίσης μελετήθηκε και η επίδραση του βενζολίου στην παγκόσμια παραγωγή SOA. Το βενζόλιο δεν είχε μελετηθεί σε μοντέλο παγκόσμιας κλίμακας ως προς την ικανότητά του να παράγει SOA παρά μόνο πρόσφατα από τους Henze et al. (2007).

Στην Εικόνα 5.38 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των SOA με βιογενή προέλευση (SOAb) που υπολογίστηκαν με την βασική προσομοίωση στην υψηλή ανάλυση (S3.00) για τους μήνες Αύγουστο και Δεκέμβριο αντίστοιχα. Οι μέγιστες τιμές που υπολογίζονται πάνω από την Νότια Αμερική και την Νότιο-Ανατολική Ασία είναι 5,24 και 5,78 μg m^{-3} για τους δύο μήνες αντίστοιχα.

Στην Εικόνα 5.39 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις σωματιδίων με ανθρωπογενή προέλευση χωρίς να ληφθεί υπόψη η παραγωγή από το βενζόλιο ($SOAa_{nb}$, πάνω) και λαμβάνοντας υπόψη την παραγωγή από το βενζόλιο ($SOAa_{wb}$, μέση). Αυτές οι συγκεντρώσεις υπολογίστηκαν με την βασική προσομοίωση στην υψηλή ανάλυση (S3.00) για τους μήνες Αύγουστο και Δεκέμβριο.

Οι μέγιστες τιμές που υπολογίζονται πάνω από τις βιομηχανοποιημένες περιοχές του Βορείου ημισφαιρείου για τα $SOAa_{nb}$, είναι 0,19 και 0,28 μg m^{-3} για

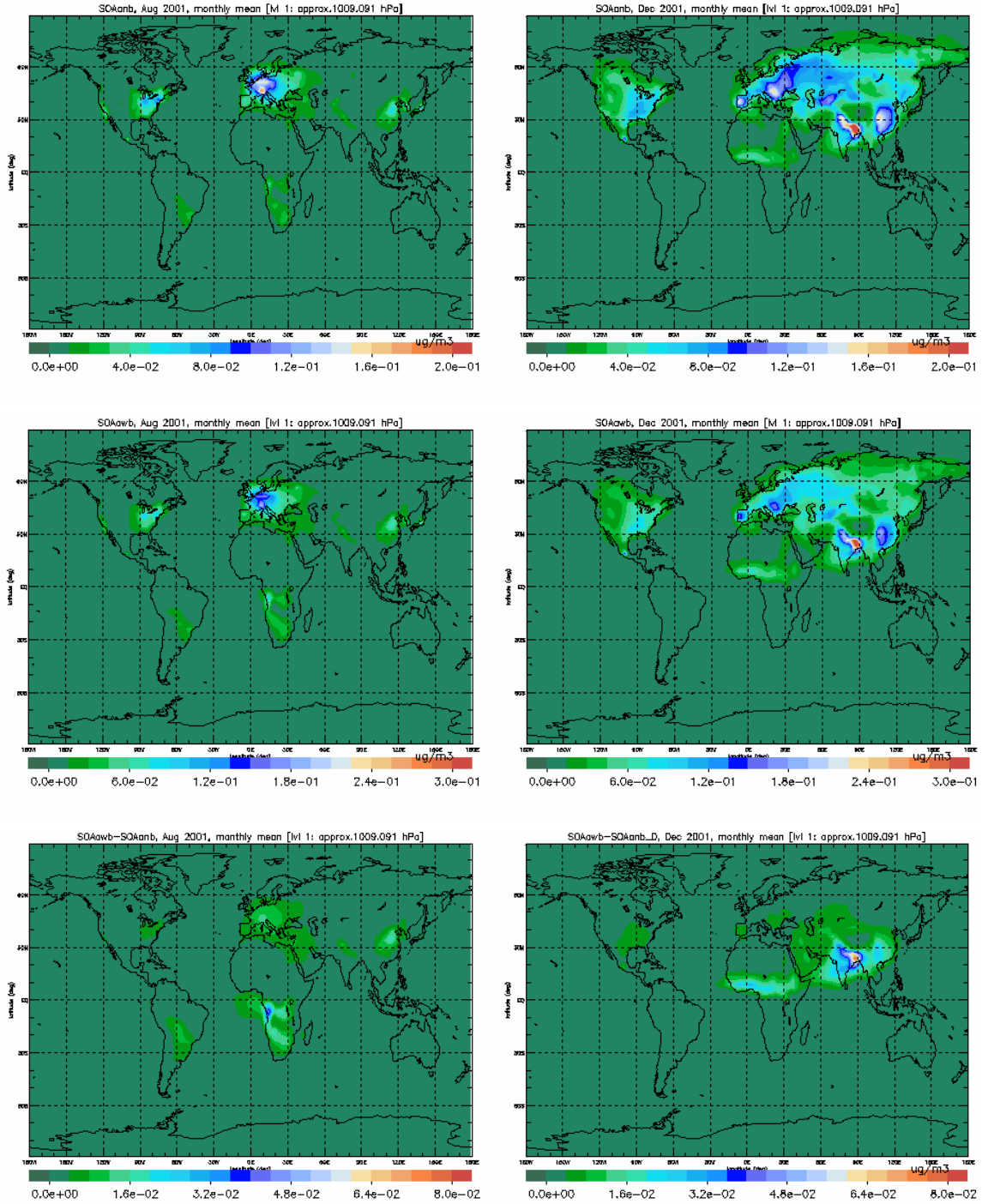


Εικόνα 5.38: *- Συγκευτρώσεις (μg m^{-3}) δευτερογενών οργανικών σωματιδίων βιογενούς προέλευσης (SOAb). Αποτελέσματα βασικής προσομοίωσης υψηλής ανάλυσης για τους μήνες Αύγουστο (αριστερά) και Δεκέμβριο (δεξιά).*

τους δύο μήνες αντίστοιχα. Για τα $SOAa_{wb}$ οι μέγιστες τιμές που υπολογίζονται είναι 0,21 και 0,36 μg m^{-3}. Στην ίδια εικόνα (κάτω) παρουσιάζεται και η διαφορά μεταξύ τους ($SOAa_{wb}$- $SOAa_{nb}$).

Έτσι λοιπόν από αυτές τις εικόνες (Εικόνα 5.38 και Εικόνα 5.39-μέση) παρατηρούμε ότι:

- η μέγιστη συγκέντρωση των SOAb είναι 25 φορές μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση των $SOAa_{wb}$ για τον μήνα Αύγουστο
- η μέγιστη συγκέντρωση των SOAb είναι 20 φορές μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση των $SOAa_{wb}$ για τον μήνα Δεκέμβριο.
- η προσθήκη της παραγωγής σωματιδίων από το βενζόλιο έχει σαν αποτέλεσμα η μέγιστη αύξηση της συγκέντρωσης των σωματιδίων με ανθρωπογενή προέλευση να είναι ίση με 0,05 μg m^{-3} για τον μήνα Αύγουστο και 0,08 μg m^{-3} για τον μήνα Δεκέμβριο (Εικόνα 5.39-κάτω). Να σημειωθεί ότι τα μέγιστα αυτά δεν συμπίπτουν γεωγραφικά λόγω των διαφορετικών εκπομπών των πρόδρομων ενώσεων. Επίσης η συμμετοχή του βενζολίου στο σχηματισμό σωματιδίων υπολογίζεται νάναι σημαντική στις τροπικές περιοχές όπου το βενζόλιο παράγεται από καύσεις βιομάζας και υπάρχουν σημαντικές ποσότητες πρωτογενών ΟΑ αλλά και SOAb που υποβοηθούν την δημιουργία SOAa από την οξείδωση του βενζολίου.



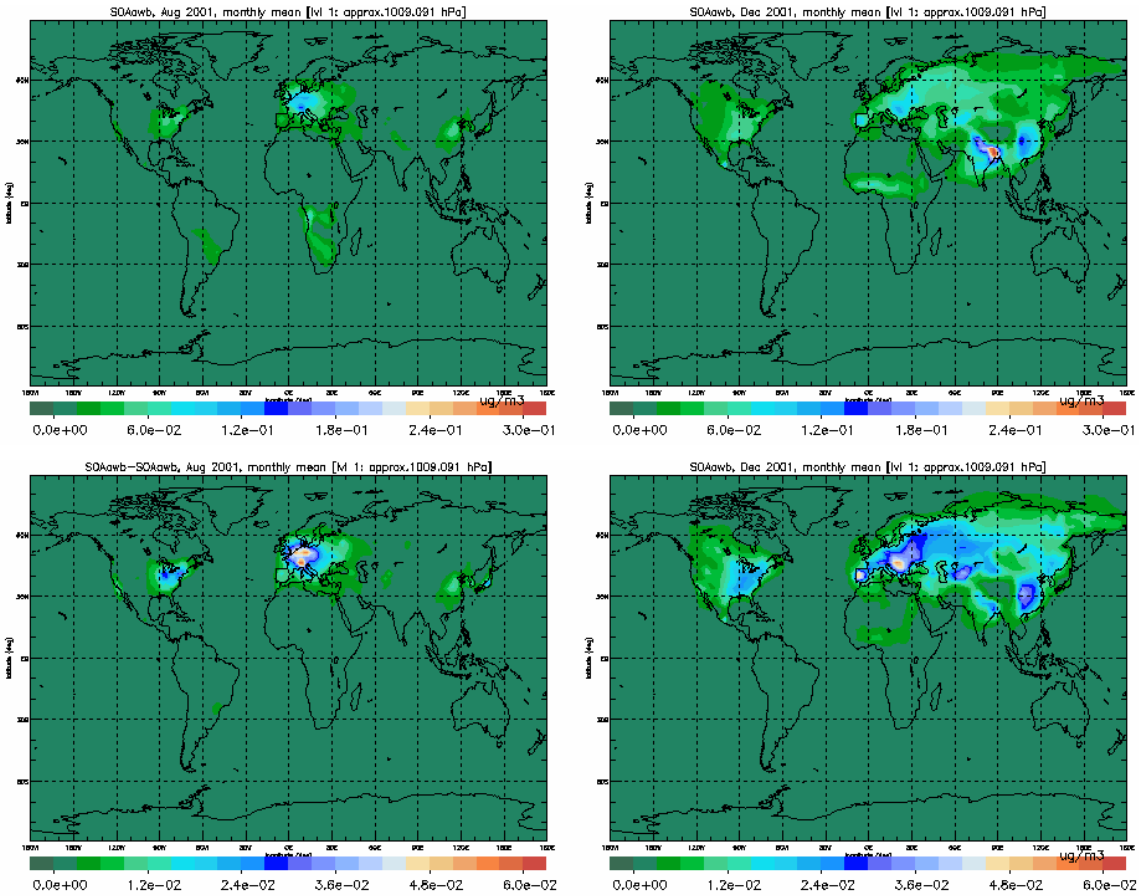
Εικόνα 5.39: *- Συγκεντρώσεις (μg m^{-3}) δευτερογενών οργανικών σωματιδίων με ανθρωπογενή προέλευση. Αποτελέσματα βασικής προσομοίωσης υψηλής ανάλυσης (S3.00) για τους μήνες Αύγουστο (αριστερά) και Δεκέμβριο (δεξιά).*

Πάνω: Χωρίς παραγωγή από το βενζόλιο (SOAanb).

Μέση: Με παραγωγή από το βενζόλιο (SOAawb).

Κάτω: Διαφορά SOAawb- SOAanb.

Στην Εικόνα 5.40 (πάνω διαγράμματα) παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις SOA με ανθρωπογενή προέλευση ($SOAa_{wb}$), που υπολογίστηκαν με την προσομοίωση χωρίς εκπομπές ενώσεων με χρήση διαλύτη (Παράγραφος 5.2) για τους μήνες Αύγουστο και Δεκέμβριο. Επίσης στην ίδια εικόνα παρουσιάζεται η διαφορά στις συγκεντρώσεις SOA που προκύπτουν από την εξάλειψη των εκπομπών με χρήση διαλύτη (κάτω διαγράμματα). Η μέγιστη αύξηση στην συγκέντρωση SOA με ανθρωπογενή προέλευση λόγω της χρήσης ενώσεων ως διαλυτών υπολογίζεται στα 0,06 μg m^{-3} και 0,05 μg m^{-3} για τους μήνες Αύγουστο και Δεκέμβριο αντίστοιχα (Εικόνα 5.40-κάτω).



Εικόνα 5.40: *- Συγκευτρώσεις (μg m^{-3}) δευτερογενών οργανικών σωματιδίων με ανθρωπογενή προέλευση. Αποτελέσματα προσομοίωσης χωρίς εκπομπές διαλυτών υψηλής ανάλυσης (S4.00, πάνω) για τους μήνες Αύγουστο (αριστερά) και Δεκέμβριο (δεξιά) και επίδραση των διαλυτών υπολογιζόμενη ως η διαφορά ((S3.00) - (S4.00)-κάτω) σε σχέση με την βασική προσομοίωση (S3.00).*

Σε ότι αφορά την συνολική παραγωγή βιογενών SOA, σε παγκόσμιο επίπεδο παράγονται 10,508 Tg/y, ενώ σε Ευρωπαϊκό επίπεδο 0,657 Tg/y. Για τα ανθρωπογενή SOA υπολογίστηκαν τα στοιχεία που αναφέρονται στον Πίνακα 5.23.

Στην εργασία των Tsigaridis and Kanakidou (2003), παρουσιάζεται μια σύγκριση εκτιμήσεων της παραγωγής των SOA σε παγκόσμιο επίπεδο από διάφορες βιβλιογραφικές πηγές. Συγκρίνοντας τις ποσότητες που υπολογίστηκαν στην παρούσα εργασία (10,508 Tg/y για τα SOAb και 0,449 Tg/y για τα SOAa, Πίνακας 5.23), με αυτά του σεναρίου S3 της εργασίας των Tsigaridis and Kanakidou (2003), (13,3 Tg/y και 0,7 Tg/y αντίστοιχα), παρατηρούμε ότι οι τιμές που υπολογίζονται με την παρούσα εργασία είναι μικρότερες και αυτό πιθανά οφείλεται στην διαφορετική χημεία που χρησιμοποιούν τα δύο μοντέλα.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα εξάγονται τα παρακάτω συμπεράσματα:

- Το 25% περίπου της παγκόσμιας παραγωγής SOAa λαμβάνει χώρα στον ευρωπαϊκό χώρο.
- Δεν υπάρχει σημαντική διαφοροποίηση στην παραγωγή SOA περνώντας από την χαμηλή στην υψηλή ανάλυση (3,5% και 2,5% για τα SOAb και $SOAa_{wb}$ αντίστοιχα).
- Η συνολική παραγωγή SOA από τις ανθρωπογενείς εκπομπές βενζολίου (όλες οι χρήσεις, συμπεριλαμβανόμενης της χρήσης διαλύτη) είναι 32 Gg/y (=481-449) που αντιστοιχεί στο 6,7% της συνολικής χημικής παραγωγής SOAa.
- Το 24,5 % της συνολικής παγκόσμιας παραγωγής SOA από τις ανθρωπογενείς εκπομπές προδρόμων ενώσεων, οφείλεται στις εκπομπές από χρήση διαλύτη.
- Το 30,6 % της ευρωπαϊκής παραγωγής SOA από τις ανθρωπογενείς εκπομπές προδρόμων ενώσεων, οφείλεται στις εκπομπές από χρήση διαλύτη. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σε συμφωνία με τα διαθέσιμα στοιχεία της βιβλιογραφίας (IIASA, 2000, Παράγραφος 1.5).

5.6 Επίδραση του δεκανίου στην παραγωγή SOA.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί (Παράγραφος 4.1.5.), επειδή δεν υπάρχουν διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα για την παραγωγή σωματιδίων από το δεκάνιο, θα χρησιμοποιηθούν τα στοιχεία που υπάρχουν για το n-ενδεκάνιο, γνωρίζοντας ότι μ' αυτό τον τρόπο πιθανά θα υπάρχει υπερεκτίμηση της παραγωγής τους (Εικόνα 4.3). Στην προσομοίωση αυτή (S10), υπολογίστηκε συνολική παραγωγή SOA ίση με 619 Gg /y σε παγκόσμιο επίπεδο και 205 Gg /y σε ευρωπαϊκό επίπεδο. Συγκρίνοντας τώρα με τις αντίστοιχες τιμές για το βασικό σενάριο χαμηλής ανάλυσης (Πίνακας

Πίνακας 5.23: *– Παγκόσμια και ευρωπαϊκή τροποσφαιρική χημική παραγωγή βιογενών SOA (SOAb) και ανθρωπογενών SOA (SOAa) στο βασικό σενάριο στην χαμηλή (S1.00) και στην υψηλή (S3.00) ανάλυση.* $SOAa_{nb}$ *είναι τα ανθρωπογενή SOA χωρίς παραγωγή SOA από το βενζόλιο, ενώ* $SOAa_{wb}$ *είναι τα ανθρωπογενή SOA με παραγωγή SOA από το βενζόλιο.*

	Χημική παραγωγή SOA (Gg/y)	
	Χαμηλή ανάλυση	**Υψηλή ανάλυση**
Παγκόσμιο επίπεδο		
Βασικό σενάριο		
SOAb	10508	10860
$SOAa_{nb}$	449	444
$SOAa_{wb}$	481	469
Σενάριο χωρίς εκπομπές διαλυτών		
$SOAa_{nb}$	331	329
$SOAa_{wb}$	363	353
Ευρωπαϊκό επίπεδο		
SOAb	657	675
Βασικό σενάριο		
$SOAa_{nb}$	113	120
$SOAa_{wb}$	123	128
Σενάριο χωρίς εκπομπές διαλυτών		
$SOAa_{nb}$	76	80
$SOAa_{wb}$	85	89

5.23) που ήταν 481 και 123 Gg /y, παρατηρούμε μια αύξηση κατά 22,3 % και 40,0% αντίστοιχα. Αυτές οι ποσότητες όπως ήδη αναφέραμε είναι πιθανά υπερεκτιμημένες (αφενός λόγω της χρήσης των παραμέτρων του n-ενδεκανίου και αφετέρου γιατί το δεκάνιο στις προσομοιώσεις χρησιμοποιείται για να περιγράψει ένα πλήθος ενώσεων με 6 άτομα άνθρακα ή και περισσότερα, πολλές από τις οποίες πιθανά δεν συνεισφέρουν στην παραγωγή SOA). Παρόλα αυτά, τα αποτελέσματα δείχνουν την σημαντική επίδραση που μπορεί να έχουν οι εκπομπές αλκανίων μεγάλης ανθρακικής αλυσίδας όπως το δεκάνιο στην παραγωγή SOA.

5.7 Επίδραση της αντικατάστασης διαλυτών στην παραγωγή SOA.

Όπως ήδη έχει αναφερθεί (Παράγραφος 4.1.5) στις πρόσφατες εργασίες των Klotz et al. (2004) και Sadezky et al. (2006), παρουσιάζονται στοιχεία παραγωγής SOA από μερικούς από τους διαλύτες αντικατάστασης που μελετούνται στην παρούσα εργασία. Με σκοπό την μελέτη της επίδρασης αυτής της αντικατάστασης των διαλυτών στην παραγωγή και στις συγκεντρώσεις των SOA, χρησιμοποιήθηκαν οι προσομοιώσεις που περιγράφησαν στις Παραγράφους 5.3.3 και 5.3.4. Σε αυτές τις προσομοιώσεις οι παραδοσιακοί αρωματικοί διαλύτες που παράγουν SOA

(τολουόλιο και ξυλόλιο) αντικαταστάθηκαν διαδοχικά με κάθε έναν από τους νέους διαλύτες EVE, BVE, PVE, IBVE, TBVE και MVE.

Επίσης, η παραγωγή SOA εκτιμήθηκε και για το σενάριο πολλαπλών αντικαταστάσεων (Παράγραφος 5.3.5).

Τα αποτελέσματα αυτών των προσομοιώσεων παρουσιάζονται στις επόμενες παραγράφους.

5.7.1 Αντικατάσταση του τολουολίου.

Η επίδραση της αντικατάστασης των εκπομπών από χρήση διαλύτη του τολουολίου με διαλύτες αντικατάστασης στην παραγωγή ανθρωπογενών δευτερογενών οργανικών σωματιδίων, σε παγκόσμιο αλλά και σε ευρωπαϊκό επίπεδο παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.24. Στον ίδιο πίνακα για την διευκόλυνση των συγκρίσεων παρουσιάζονται και τα αποτελέσματα της βασικής προσομοίωσης αλλά και της προσομοίωσης χωρίς εκπομπές διαλυτών. Παρατηρούμε σημαντική μείωση στην παραγωγή SOAa σε όλες τις περιπτώσεις αντικατάστασης.

Η μέγιστη μείωση σε παγκόσμιο και ευρωπαϊκό επίπεδο, παρουσιάζεται με την αντικατάσταση του τολουολίου από τον MVE σε ποσοστό 14,1% και 17,3% αντίστοιχα. Να σημειωθεί ότι σε Ευρωπαϊκό επίπεδο, η μείωση στην παραγωγή SOAa από τις παραπάνω αντικαταστάσεις (~15%) είναι περίπου η μισή σε σχέση με αυτή που επιτυγχάνεται με την πλήρη εξάλειψη των διαλυτών (~30%).

Πίνακας 5.24. *- Ετήσια παραγωγή δευτερογενών οργανικών σωματιδίων σε παγκόσμιο και Ευρωπαϊκό επίπεδο, και επί τοις εκατό διαφορά σε σχέση με την βασική προσομοίωση (S1.00) στα σενάρια αντικατάστασης των εκπομπών με χρήση διαλύτη του τολουολίου με διαλύτες αντικατάστασης (S8.XX).*

Σενάριο	**Παγκόσμια παραγωγή**		**Ευρωπαϊκή παραγωγή**	
	SOAa (Gg)	**Διαφορά (%)**	**SOAa (Gg)**	**Διαφορά (%)**
ΒΑΣΙΚΟ	481	N.A	123	N.A
ΧΩΡΙΣ ΔΙΑΛΥΤΕΣ	363	24,5	85	30,6
EVE	417	13,3	104	15,3
BVE	417	13,3	104	15,3
PVE	417	13,3	104	15,3
IBVE	418	13,1	104	14,9
TBVE	414	14,0	102	16,9
MVE	413	14,1	101	17,3

5.7.2 Αντικατάσταση του ξυλολίου.

Η επίδραση της αντικατάστασης των εκπομπών με χρήση διαλύτη του ξυλολίου με διαλύτες αντικατάστασης στην παραγωγή ανθρωπογενών δευτερογενών οργανικών σωματιδίων, σε παγκόσμιο αλλά και σε ευρωπαϊκό επίπεδο παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.25. Στον ίδιο πίνακα για την διευκόλυνση των συγκρίσεων παρουσιάζονται και τα αποτελέσματα της βασικής προσομοίωσης αλλά και της προσομοίωσης χωρίς εκπομπές διαλυτών.

Σε αυτή την περίπτωση, αν και οι παρατηρούμενες μειώσεις στην παραγωγή SOAa είναι μικρότερες σε σχέση με την αντικατάσταση του τολουολίου, έχουμε επίσης σημαντική μείωση στην παραγωγή SOAa. Η μέγιστη μείωση σε παγκόσμιο και ευρωπαϊκό επίπεδο, παρουσιάζεται με την αντικατάσταση του ξυλολίου από τον MVE σε ποσοστό 9,4 και 11,4% αντίστοιχα.

5.7.3 Σενάριο πολλαπλών αντικαταστάσεων.

Το σενάριο πολλαπλών αντικαταστάσεων περιγράφηκε στην Παράγραφο 5.3.5. Να υπενθυμίσουμε ότι σε αυτό το σενάριο τα δεκάνιο αντικαθίσταται από το DDVE, ενώ το τολουόλιο και το ξυλόλιο με τον BVE. Η πρώτη από αυτές τις αντικαταστάσεις δεν έχει επίδραση στα SOAa γιατί για το δεκάνιο και τον DDVE, όπως έχουμε ήδη αναφέρει, δεν υπάρχουν δεδομένα παραγωγής σωματιδίων[5].

Πίνακας 5.25: *- Ετήσια παραγωγή δευτερογενών οργανικών σωματιδίων σε παγκόσμιο και Ευρωπαϊκό επίπεδο, και επί τοις εκατό διαφορά σε σχέση με την βασική προσομοίωση (S1.00) για τα σενάρια αντικατάστασης των εκπομπών με χρήση διαλύτη του ξυλολίου με διαλύτες αντικατάστασης (S7.XX).*

Σενάριο	Παγκόσμια παραγωγή		Ευρωπαϊκή παραγωγή	
	SOAa (Gg)	Διαφορά (%)	SOAa (Gg)	Διαφορά (%)
ΒΑΣΙΚΟ	481	N.A	123	N.A
ΧΩΡΙΣ ΔΙΑΛΥΤΕΣ	363	24,5	85	30,6
EVE	440	8,4	111	9,1
BVE	440	8,5	111	9,1
PVE	440	8,5	111	9,1
IBVE	441	8,2	112	8,6
TBVE	436	9,3	109	11,0
MVE	436	9,4	109	11,4

[5] Υπενθυμίζουμε ότι, για τις προσομοιώσεις που περιγράφηκαν στην Παράγραφο 5.6, η παραγωγή SOAa από το δεκάνιο υπολογίστηκε με την χρήση των παραμέτρων σωματιδιακής παραγωγής του n-ενδεκανίου γιατί για το δεκάνιο δεν υπάρχουν πειραματικά δεδομένα παραγωγής σωματιδίων.

Τα αποτελέσματα (για τις δύο αναλύσεις) παρουσιάζονται στους Πίνακες 5.26 και 5.27. Παρατηρούμε μικρές διαφορές μεταξύ των δύο αναλύσεων τόσο στις παραγωγές όσο και στα ποσοστά. Επίσης παρατηρούμε τις σημαντικές διαφορές που προκύπτουν στην ανθρωπογενή παραγωγή SOA μεταξύ του βασικού σεναρίου εκπομπών (S1.00 και S3.00) και του σεναρίου πολλαπλών αντικαταστάσεων (S9.01 και S9.02) τόσο σε παγκόσμιο όσο και σε ευρωπαϊκό επίπεδο.

Υπολογίστηκε λοιπόν ότι το σενάριο πολλαπλών αντικαταστάσεων οδηγεί σε ποσοστιαία μείωση στην παραγωγή ανθρωπογενών SOA, 21,9% και 24,2% σε παγκόσμιο και ευρωπαικό επίπεδο αντίστοιχα.

Πίνακας 5.26: *- Παραγωγή ανθρωπογενών δευτερογενών οργανικών σωματιδίων (Tg) σε παγκόσμιο και Ευρωπαϊκό επίπεδο, και επί τοις εκατό διαφορά σε σχέση με την βασική προσομοίωση (S1.00) για το σενάριο χωρίς εκπομπές διαλυτών (S2.00) και για το σενάριο πολλαπλών αντικαταστάσεων (S9.01).*

Σενάριο	Παγκόσμια παραγωγή SOAa (Gg)	Διαφορά (%)	Ευρωπαϊκή παραγωγή SOAa (Gg)	Διαφορά (%)
S1.00	481	N.A	123	N.A
S2.00	363	24,5	85	30,6
S9.01	376	21.7	93	24.3

Πίνακας 5.27: *- Παραγωγή ανθρωπογενών δευτερογενών οργανικών σωματιδίων (Tg) σε παγκόσμιο και Ευρωπαϊκό επίπεδο, και επί τοις εκατό διαφορά σε σχέση με την βασική προσομοίωση (S3.00) για το σενάριο χωρίς εκπομπές διαλυτών (S4.00) και για το σενάριο πολλαπλών αντικαταστάσεων (S9.02).*

Σενάριο	Παγκόσμια παραγωγή SOAa (Gg)	Διαφορά (%)	Ευρωπαϊκή Παραγωγή SOAa (Gg)	Διαφορά (%)
S3.00	469	N.A	128	N.A.
S4.00	353	24,7	89	30,6
S9.02	366	21,9	97	24,2

Κεφάλαιο 6

Συμπεράσματα και προοπτικές

Στο κεφάλαιο συνοψίζονται τα συμπεράσματα της παρούσας εργασίας και επίσης θα συζητούνται οι προοπτικές για την περεταίρω διερεύνηση της επίδρασης ντων διαλυτών στη τροποσφαιρική χημεία.

6.1. Συμπεράσματα

6.1.1. Επίδραση των διαλυτών σε τοπικό επίπεδο

Αξιολόγηση μειωμένου χημικού μηχανισμού

Ο μειωμένος χημικός μηχανισμός των χρησιμοποιούμενων διαλυτών αξιολογήθηκε σε σχέση με τον λεπτομερή χημικό μηχανισμό MCM και διαπιστώθηκαν ικανοποιητικά αποτελέσματα. Η ποσοστιαία διαφορά στην μέση συγκέντρωση όζοντος ανάμεσα στους δύο μηχανισμούς δεν υπερβαίνει το 4%, ενώ δύο μόνο περιπτώσεις, σε πλούσια σε NOx ατμόσφαιρα, υπερβαίνει το 10%.

Μέγιστη συγκέντρωση όζοντος

Οι διαλύτες κάτω από διαφορετικές συνθήκες (δηλαδή με διαφορετικό κλάσμα NOx/VOC), μπορούν να παρουσιάσουν τροποποίηση της σχετικής συμπεριφοράς τους ως προς την παραγωγή όζοντος. Γενικά οι προτεινόμενοι διαλύτες

αντικατάστασης είναι αποτελεσματικότεροι (σε ότι αφορά την μείωση της μέγιστης τιμής όζοντος) σε χαμηλότερες τιμές του λόγου NOx/VOCs.

Ικανότητα παραγωγής όζοντος, νιτρικού οξέος και PAN

Οι προτεινόμενοι διαλύτες αντικατάστασης είναι γενικά αποτελεσματικότεροι (σε ότι αφορά την μείωση του $\Delta O_3/\Delta VOC$ και του $\Delta PAN/\Delta VOC$ σε χαμηλότερες τιμές του λόγου NOx/VOCs. Αντίθετα οι προτεινόμενοι διαλύτες αντικατάστασης είναι γενικά αποτελεσματικότεροι (σε ότι αφορά την μείωση του $\Delta HNO_3/\Delta VOC$) σε υψηλότερες τιμές του λόγου NOx/VOCs.

POCPs PPCPs.

Χρησιμοποιώντας τον μειωμένο χημικό μηχανισμό υπολογίστηκαν οι τιμές των POCPs και PPCPs μερικών από τους χρησιμοποιούμενους διαλύτες και διαπιστώθηκε ότι αυτές οι τιμές δεν μπορούν να συγκριθούν με τις αντίστοιχες διαθέσιμες στην βιβλιογραφία.

Επίδραση της αντικατάστασης των διαλυτών στην μέγιστη συγκέντρωση όζοντος

Στα σενάρια αντικατάστασης μόνο των εκπομπών που θεωρούνται ότι προέρχονται από χρήσεις διαλυτών τόσο του δεκανίου, όσο και τολουολίου και του ξυλολίου (αν και σε ακόμα μικρότερο βαθμό) διαπιστώθηκαν μικρές, αλλά αισθητές, μειώσεις αλλά και αυξήσεις στην μέγιστη συγκέντρωση όζοντος. Η αύξηση του λόγου NOx/VOC έχει σαν αποτέλεσμα μεγαλύτερος αριθμός νέων προτεινόμενων διαλυτών να μπορεί να αντικαταστήσει το δεκάνιο με αποτέλεσμα την μείωση της συγκέντρωσης όζοντος, σε αντίθεση με το τολουόλιο και το ξυλόλιο όπου το φαινόμενο αυτό αντιστρέφεται.

Επίδραση της αντικατάστασης των διαλυτών στην μέγιστη συγκέντρωση νιτρικού οξέος

Η αντικατάσταση των εκπομπών από χρήση διαλύτη του δεκανίου, επιφέρει μικρές, αλλά αισθητές, μειώσεις αλλά και αυξήσεις στην μέγιστη συγκέντρωση νιτρικού οξέος. Η αύξηση του λόγου NOx/VOC έχει σαν αποτέλεσμα μικρότερος αριθμός νέων προτεινόμενων διαλυτών να μπορεί να αντικαταστήσει το δεκάνιο με αποτέλεσμα την μείωση της συγκέντρωσης νιτρικού οξέος. Σε ότι αφορά το τολουόλιο, η αντικατάσταση με εξαίρεση την 2,4 πενταδιόνη οδηγεί σε μειώση της μέγιστης συγκέντρωσης νιτρικού οξέος. Αντίστοιχα, με ελάχιστες εξαιρέσεις η αντικατάσταση του ξυλολίου οδηγεί επίσης σε μειώση της μέγιστης συγκέντρωση νιτρικού οξέος.

Επίδραση της αντικατάστασης των διαλυτών στην μέγιστη συγκέντρωση PAN

Η αντικατάσταση των εκπομπών από χρήση διαλύτη του δεκανίου, του τολουολίου και του ξυλολίου σε κάθε περίπτωση επιφέρει αύξηση στην μέγιστη συγκέντρωση PAN.

6.1.2. Επίδραση των διαλυτών σε παγκόσμιο και ευρωπαϊκό επίπεδο

Αξιολόγηση των αποτελεσμάτων του μοντέλου για το όζον και για το μονοξείδιο του άνθρακα

Οι υπολογισμένες συγκεντρώσεις όζοντος και μονοξειδίου του άνθρακα παγκόσμιας κλίμακας, τόσο στην έκδοση χαμηλής ανάλυσης όσο και στην έκδοση υψηλής ανάλυσης του μοντέλου, συγκρίθηκαν με δεδομένα μετρήσεων σε επιλεγμένους σταθμούς μέτρησης κυρίως του ευρωπαϊκού χώρου.

Διαπιστώθηκε η γενικά καλύτερη απόδοση του μοντέλου υψηλής ανάλυσης σε σχέση με το μοντέλο χαμηλής ανάλυσης, ενώ οι αποκλίσεις των υπολογιζόμενων συγκεντρώσεων (θετικές ή αρνητικές) από τις μετρήσεις μπορούν να εξηγηθούν με βάση τα χαρακτηριστικά ρύπανσης της στενής αλλά και της ευρύτερης περιοχής στην οποία βρίσκεται ο σχετικός σταθμός μέτρησης.

Επίδραση των διαλυτών στις συγκεντρώσεις και στην παραγωγή των ρύπων.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της βασικής προσομοιώσης με μια προσομοίωση χωρίς εκπομπές διαλυτών, διαπιστώθηκε ότι οι διαλύτες συνεισφέρουν όχι περισσότερο από 1 ppbv στην συγκέντρωση όζοντος (ποσό οριακά ανιχνεύσιμο από τους σύγχρονους μετρητές όζοντος).

Επίσης οι διαλύτες ευθύνονται για το 2,6% και το 2,0% της παγκόσμιας και της ευρωπαϊκής, αντίστοιχα, τροποσφαιρικής παραγωγής όζοντος, ενώ το 4,6% της παγκόσμιας και το 11,9% της ευρωπαϊκής τροποσφαιρικής παραγωγής PAN οφείλεται στην χρήση των διαλυτών. Οι εκπομπές διαλυτών μειώνουν κατά 0,9 και 2,5% την παγκόσμια και την ευρωπαϊκή παραγωγή νιτρικού οξέος αντίστοιχα.

Αξίζει να σημειωθεί ότι για το PAN υπολογίστηκε μεγαλύτερη ποσοστιαία επίδραση των διαλυτών πάνω από την Ευρώπη από ότι παγκοσμίως, κάτι που δείχνει την παραγωγή του σε συνοπτικό επίπεδο γύρω από τις περιοχές ρύπανσης.

Αντιθέτως για το O_3 υπολογίσαμε μεγαλύτερες μεταβολές σε παγκόσμιο επίπεδο από ότι πάνω από την Ευρώπη. Αυτό το αποτέλεσμα υποδηλώνει την μεγαλύτερη συμμετοχή της ατμοσφαιρικής μεταφοράς στο ισοζύγιο του όζοντος πάνω από την Ευρώπη.

Επίδραση της αντικατάστασης διαλυτών στις συγκεντρώσεις και στην παραγωγή των ρύπων των ρύπων.

Η αντικατάσταση του δεκανίου με προτεινόμενους νέους διαλύτες έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση ή και την αύξηση της συγκέντρωσης όζοντος στους σταθμούς μέτρησης σε ποσότητα μικρότερη από 1 ppbv, που ουσιαστικά αποτελεί το όριο ανίχνευσης για τους σύγχρονους μετρητές όζοντος. Αντίστοιχη συμπεριφορά (αυξήσεις και μειώσεις), παρατηρείται και σε ότι αφορά τις συγκεντρώσεις PAN και ριζών OH, ενώ σε ότι αφορά τις συγκεντρώσεις του νιτρικού οξέος η αντικατάσταση οδηγεί σε κάθε περίπτωση σε (μικρές) αυξήσεις των συγκεντρώσεων του. Παρόμοιες μικρές διαφορές προκύπτουν για την παραγωγή (παγκόσμια και Ευρωπαική) των ρύπων με εξαίρεση την παραγωγή του PAN, που φαίνεται πιό ευαίσθητη στην αντικατάσταση σε σχέση με τους υπόλοιπους ρύπους. Για παράδειγμα η αντικατάσταση των εκπομπών από χρήση διαλύτη του δεκανίου με τον IBVE, είχε σαν αποτέλεσμα την μείωση κατά 4,67% της ευρωπαϊκής παραγωγής PAN. Η αντικατάσταση των αρωματικών ενώσεων (τολουόλιο και ξυλόλιο), με τους νέους διαλύτες δεν επέφερε αξιόλογες μεταβολές στις συγκεντρώσεις και στην τροποσφαιρική παραγωγή των ρύπων.

Επίδραση πολλαπλών αντικαταστάσεων διαλυτών στις συγκεντρώσεις και στην παραγωγή των ρύπων.

Η δημιουργία ενός όσο το δυνατόν περισσότερο ρεαλιστικού σεναρίου πολλαπλών αντικαταστάσεων διαλυτών (στο οποίο το δεκάνιο αντικαθίσταται με το DDVE και το τολουόλιο με το ξυλόλιο με τον BVE) δεν άλλαξε ουσιαστικά την κατάσταση δεδομένου ότι παρουσιάστηκαν μόνο μικρές αυξήσεις στις συγκεντρώσεις των ρύπων, αλλά σε καμμία περίπτωση μείωση. Έτσι προκύπτει ότι για τους διαλύτες σε χρήση και για τους διαλύτες αντικατάστασης που έχουν επιλεγεί για τους σκοπούς της παρούσας εργασίας, χρησιμοποιώντας σαν κριτήρια αντικατάστασης την πτητικότητα και την διαλυτότητα στο νερό, η αντικατάσταση δεν οδηγεί στις προσδοκόμενες μειώσεις στις συγκεντρώσεις των ρύπων, αλλά σε αυξήσεις. Σε ότι αφορά την τροποσφαιρική παραγωγή των ρύπων, να σημειωθεί η κατά περίπου 7% (για το μοντέλο υψηλής ανάλυσης) αύξηση της παραγωγής του PAN σαν αποτέλεσμα της αντικατάστασης.

Επίδραση των διαλυτών στην παραγωγή SOA

Το 24,5 % της συνολικής παραγωγής SOA (118 Gg/y) σε παγκόσμια κλίμακα από τις ανθρωπογενείς εκπομπές προδρόμων ενώσεων, οφείλεται στις εκπομπές από χρήση διαλύτη.

Το 30,9 % της ευρωπαϊκής παραγωγής SOA (38 Gg/y) από τις ανθρωπογενείς εκπομπές προδρόμων ενώσεων, οφείλεται στις εκπομπές από χρήση διαλύτη.

Επίδραση του δεκανίου στην παραγωγή SOA

Χρησιμοποιώντας τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα για την παραγωγή σωματιδίων που υπάρχουν για το n-ενδεκάνιο για το δεκάνιο, υπολογίστηκε σε σχέση με το σενάριο κατά το οποίο δεν λαμβάνεται υπόψη παραγωγή σωματιδίων από το δεκάνιο, μια αύξηση κατά 22,3 % και 40,0 % σε παγκόσμιο επίπεδο και σε ευρωπαϊκό επίπεδο αντίστοιχα στην παραγωγή ανθρωπογενών SOA. Τα αποτελέσματα αυτά αν και μάλλον υπερτιμημένα, δείχνουν ότι η κατηγορία των «εξανίων και άλλων μεγαλύτερων αλκανίων» του EDGAR (που στην παρούσα εργασία αντιπροσωπεύεται από το δεκάνιο) μπορεί να έχει σημαντική συμμετοχή στην παραγωγή SOA.

Επίδραση της αντικατάστασης διαλυτών στην παραγωγή SOA

Η αντικατάσταση του τολουολίου και του ξυλολίου με τους διαλύτες αντικατάστασης για τους οποίους υπάρχουν δεδομένα σωματιδιακής παραγωγής είχε σαν αποτέλεσμα σημαντικές μείωσεις στην παραγωγή SOA. Οι μέγιστες μειώσεις σε παγκόσμιο και ευρωπαϊκό επίπεδο, παρουσιάζονται με την αντικατάσταση του τολουολίου από τον MVE, σε ποσοστό 14,1 και 17,3% αντίστοιχα. Για το ξυλόλιο οι μέγιστες μειώσεις σε παγκόσμιο και ευρωπαϊκό επίπεδο, παρουσιάζονται με την αντικατάσταση του ξυλολίου από τον MVE σε ποσοστό 9,4 και 11,4% αντίστοιχα .

Επίδραση πολλαπλών αντικαταστάσεων διαλυτών στην παραγωγή SOA

Στο σενάριο στο οποίο το δεκάνιο αντικαθίσταται με τον DDVE και το τολουόλιο με το ξυλόλιο με τον BVE υπολογίστηκε ποσοστιαία μείωση στην παραγωγή ανθρωπογενών SOA κατά 21,9% και 24,2% σε παγκόσμιο και ευρωπαικό επίπεδο αντίστοιχα.

6.2 . Προοπτικές

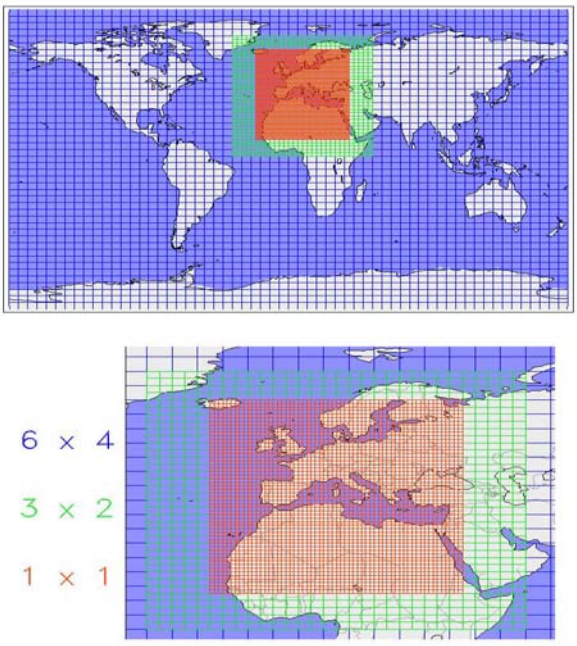
Οι προοπτικές περαιτέρω διερεύνησης της επίδρασης των διαλυτών στην τροποσφαιρική χημεία περιλαμβάνουν τα παρακάτω:

- Εισαγωγή πειραματικά υπολογισμένων κινητικών σταθερών για τους νέους προτεινόμενους διαλύτες στο CHEMATA σαν δεδομένα εισαγωγής (input data) έτσι ώστε να αποφεύγεται η χρήση υπολογισμένων τιμών με σχέσεις δομής δραστικότητας.

- Πληροφορίες σχετικά με την δυνατότητα αντικατάστασης κάποιου χρησιμοποιούμενου διαλύτη με ένα συγκεκριμένο νέο προτεινόμενο διαλύτη σε κάθε πιθανή χρήση και, αν αυτό είναι εφικτό, σε ποιές ποσότητες.
- Εισαγωγή νέων πειραματικών δεδομένων απόδοσης σε σωματίδια για τους νέους προτεινόμενους διαλύτες (και ενδεχόμενα και για μερικούς από τους χρησιμοποιούμενους διαλύτες όπως για παράδειγμα το δεκάνιο) , για τους οποίους προς το παρόν δεν υπάρχουν, έτσι ώστε να γίνει πιο πλήρης η αξιολόγηση της επίδρασης των αντικαταστάσεων διαλυτών στα δευτερογενή οργανικά σωματίδια. Ιδιαίτερα να τονιστεί η ανάγκη πειραματικών στοιχείων παραγωγής SOA για το δεκάνιο που ως διαλύτης σε χρήση έχει μεγάλες εκπομπές.
- Οι προσομοιώσεις που περιγράφηκαν στην παρούσα εργασία δεν έλαβαν υπόψη πιθανές αντιδράσεις των υπό μελέτη οργανικών διαλυτών στην υγρή φάση. Είναι γνωστό ότι τέτοιου είδους αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα (Hermann H., 2003). Για αρκετές ενώσεις, προς το παρόν μικρού μοριακού βάρους υπάρχουν σχετικά στοιχεία. Λεπτομερής χημικός μηχανισμός για τις αντιδράσεις των διαλυτών (ή τουλάχιστον για μερικούς από αυτούς προς το παρόν) στην υγρή φάση υπάρχει ήδη διαθέσιμος στην βιβλιογραφία (Ervens et al., 2003). Επίσης νέες εργασίες (πχ Monod et al., 2005) προσφέρουν κινητικά δεδομένα για την οξείδωση στην υγρή φάση οξυγονομένων διαλυτών. Το μέγεθος αυτού του μηχανισμού (σε αριθμό αντιδράσεων αλλά και σε αριθμό χημικών ειδών) είναι προς το παρόν απαγορευτικό για την εισαγωγή του σε τρισδιάστατο παγκόσμιο μοντέλο λόγω των περιορισμών σε υπολογιστική δύναμη. Έτσι λοιπόν η μείωση του παραπάνω μηχανισμού (πχ με την χρήση του προγράμματος CHEMATA όπως είδαμε για την μείωση του μηχανισμού διάσπασης στην αέρια φάση), και η εισαγωγή του στο μοντέλο όπως έχει διαμορφωθεί μέχρι αυτό το σημείο, θα το μετατρέψει σε ένα πολυφασικό μοντέλο, στο οποίο θα λαμβάνονται υπόψη όλες οι διαδικασίες ατμοσφαιρικής παραγωγής και απομάκρυνσης (χημεία στην αέρια φάση, χημεία στην υγρή φάση, σωματιδιακή παραγωγή, ξηρή και υγρή εναπόθεση).
- Όπως είδαμε ήδη (Κεφάλαιο 5) μεγάλη επίδραση στα αποτελέσματα της αντικατάστασης των διαλυτών στην τροποσφαιρική χημεία, έχει η ανάλυση του χρησιμοποιούμενου μοντέλου. Οι περιορισμοί σε υπολογιστική δύναμη δεν επέτρεψαν την πλήρη εκπόνηση της παρούσας εργασίας με την έκδοση της υψηλής ανάλυσης ($2,5^{o}$X$2,5^{o}$). Η διαθεσιμότητα μιας νέας έκδοσης

(έκδοση TM5[1], Krol et al., 2005) του παγκόσμιου μοντέλου χημείας μεταφοράς που εδώ χρησιμοποιήθηκε, δίνει την δυνατότητα να γίνουν προσομοιώσεις με σαφώς μεγαλύτερη ανάλυση. Πιο συγκεκριμένα, η έκδοση αυτή του μοντέλου περιλαμβάνει:

- Μέχρι 60 επίπεδα στην κατακόρυφη διάσταση με μέγιστο ύψος 0,2 hPa (~ 60 km), καλυπτωντας έτσι την στρατοσφαιρική κυκλοφορία.
- Την δυνατότητα προσομοιώσεων σε διαφορετικές οριζόντιες αναλύσης.
- Δυνατότητα μεγένθυσης της ανάλυσης (για μια περιορισμένη περιοχή π.χ. Ευρώπη, μπορεί να εφαρμοστεί μεγαλύτερη ανάλυση, τυπικά 1°×1°, όπως φαίνεται στην Εικόνα 6.1.



Εικόνα 6.1: *- Διαθέσιμες αναλύσεις του παγκόσμιου μοντέλου χημείας μεταφοράς TM5.*

[1] http://www.phys.uu.nl/~tm5/

7. Βιβλιογραφία

AEA Technology, 1999, Facsimile Program

Andersson-Skold and Y., Lars H. (2000) "Photochemical ozone creation potentials (POCP) and replacement of solvents in Europe", *Atm. Env.,34, 3159-3169.*

Andreae M.O. and Merlet P. (2001), "Emission of trace gases and aerosols from biomass burning", *Glob. Bio. Cyc., 15, 4, 955-966.*

Aschmann S. and R. Atkinson (1995), "Rate constants for reactions of the NO_3 radical with alkanes at 296±2 K", *Atm. Env., 29, 2311-2316.*

Atkinson R. (1994), «Gas phase tropospheric chemistry of organic compounds", *J. Phys. Chem. Ref. Data Monogr., 2, 1-216.*

Atkinson R. (2000), "Atmospheric chemistry of VOCs and NOx, *Atm. Env.,34, 2063-2101.*

Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Crowley J.N., Hampson R.F., Kerr J.A., Rossi M.J. and Troe J. (2003), "IUPAC recommendations" *Web version: http//www.iupac_kinetic.ch.cam.ac.uk/.*

Avery R.J. (2006), "Reactivity-based VOC control for solvent products: More efficient ozone reduction strategies", *Environ. Sci. Technol., 40, 4845-4850.*

Balkanski Y.J., Jacob D.J., Gardner G.M., Graustein W.C. and Turekian K.K. (1993), "Transport and residence times of tropospheric aerosols inferred from a global three dimensional simulation of 210 Pb", *J. Geophys. Res., 98, 20573-20576.*

Carter, W. (1994),"Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds*", J.Air & Waste Manag. Ass., 44, 881-899.*

Carter, W. (1995), "Computer modeling of environmental chamber measurements of maximum incremental reactivities of volatile organic compounds", *Atm. Env., 29,2513-2527.*

Carter W., Pierce J.A., Dongmin L. and Malkina I.A. (1995), "Environmental chamber study of maximum incremental reactivities of volatile organic compounds", *Atm. Env., 29,2499-2511.*

Cooke, W.F., Liousse, C., Cachier, H. and Feichter, J. (1999), "Contruction of a $1^{o}X1^{o}$ fossil fuel emission data set for carbonaceous aerosol and implementation and radiative impact in the ECHAM4 model", *J. Geophys. Res. 104, 22137-22162.*

Curzons A.D., Constable D.C and Cunningham V.L. (1999), Solvent selection guide: a guide to the integration of environmental, health and safety criteria into the selection of solvents", *Clean Products and Processes, 1, 82-90.*

Dana M.T. and Hales J.M. (1991), "Statistical aspects of the washout of polydisperse aerosols", *Atm. Env., 10, 45-50.*

Dentener F.J and Crutzen P.J. (1993), "Reaction of N_2O_5 on tropospheric aerosols: impact on the global distributions of NOx, O_3 and OH", *J. Geophys. Res., 98, 7149-7163.*

Dentener F., Feichter J., and Jeuken A. (1999), "Simulation of the transport of Rn^{222} using on-line and off line global models ad different horizontal resolutions: a detailed comparison with measurements", *Tellus 51B. 573-602.*

Derwent R.G., Jenkin M.E. and Saunders S.M. (1996), "Photochemical ozone creation potentials for a large number of reactive hydrocarbons under European conditions", *Atm. Env.,30, 181-199.*

Derwent R.G., Jenkin M.E., Saunders S.M. and Pilling M.J. (1998), "Photochemical ozone creation potentials for organic compounds in northwest Europe calculated with a master chemical mechanism", *Atm.Env., 32, 2429-2441.*

Donousis, C., (2003), Msc Thesis, University of Crete, Chemistry Department.

Ehhalt D. J.and Rudolf J. (1994), "On the importance of light hydrocarbons in multiphase atmospheric systems", *Rep.Jul-1942, Kernforschungsanlage Julish Gmbh, Julish, Germany, p.43.*

Erduran M.S., Tuncel S.G. (2001), "Gaseous and particulate air pollutants in the Northestern Mediterranean coast", *Sc.Tot.Env., 281, 205-215.*

Ervens B., George C., Williams J.E., Buxton G.V., Salmon G.A., Bydder M., Wilkinson F., Dentener F., Mirabel P., Wolke R. and Hermann H. (2003), « Capram 2.4 (MODAC mechanism) : An extended and condensed tropospheric aqueous phase mechanism and its application", *J. of Geophys. Res., 108, D14, 4426, doi:10.1029/2002JD002202.*

ESIG European Solvents Industry Group, *http//www.esig.org*

Galanis N. (2005), *MSc Thesis, University of Crete, Chemistry Department.*

Galbally I.E. and Kirstine W. (2002), "The production of methanol by flowering plants and the global cycle of methanol", *J. Atm. Chem., 43, 195-229.*

Ganzeveld L. and Lelieveld J. (1995), "Dry deposition parameterization in a chemistry general circulation model and its influence on the distribution of reactive trace gases", *J. Geophys. Res., 100, D10, 20999-21012.*

Gibson R., Kallberg,P. and Uppala, S. (1997), "The ECMWF re-analysis (ERA) project", *ECMWF newsletter, 73, 7-17,*

Griffin R.J., Cocker III D.R., Flagan C. and John H. (1999), "Organic aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons", *J. Geophys. Res., 104, 3555-3567.*

Griffin R.J., Cocker III D.R., Seinfeld J.H. (1999a), "Estimate of global atmospheric organic aerosol from oxidation of biogenic hydrocarbons", *Geophys. Res. Letters, 26, 17, 2721-2724.*

Guelle, W., Balkanski Y.J., Schultz M., Dulac F. and Monfray P. (1998), Wet deposition in a global size-dependent aerosol transport model. 1. Comparizon of a 1 year 210Pb simulation with ground measurements, *J. Geophys. Res. 103, 11429, 11445.*

Guenther, A., Hewitt, C.N., Ericson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W. A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraraju, R., Taylor, J., Zimmerman, P. (1995) "A global model of natural volatile organic compound emissions", J. *Geophys. Res. 100, 8873-8892.*

Hanke M., Umann B., Uecker J., Arnold F. and Bunz H. (2002), "Atmospheric measurements of gas-phase HNO_3 and SO_2 using chemical ionization mass spectrometry during the MINATROC field campaign 2000 on Monte Cimone", *Atmos. Chem. Phys. Discuss., 2, 2209-2258.*

Harrison R.M and Yin J. (2000), "Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health?", *Sci. Tot. Environ, 249, 85-101.*

Henze D.K., Seinfeld J.H., NG, N. L., Kroll J.H., Fu T.M, Jacob D.J. and Heald C.L. (2007), "Global modeling of secondary organic aerosol formation from aromatic hydrocarbons: high –vs low-yield pathways", *Atmos. Chem. Phys. Discuss., 7, 14569-14601.*

Hermann H. (2003), "Kinetics of aqueous phase reactions relevant for atmospheric chemistry", *Chem. Rev., 103, 4691-4716.*

Hopkins J. R., Barnett C.J., Lewis A.C. and Seakins P.W. (2002), "Measurements of C_6-C_8 hydrocarbons at a UK rural site during January 1999. Site evaluation and correlations between species", *J. Environ. Monit., 5, 14-20.*

Houweling S., F. J. Dentener and J. Lelieveld (1998), "The impact of non methane hydrocarbon compounds on tropospheric photochemistry", *J. Geophys. Res., 103*, 10673-10696.

IIASA (2000), "Secondary Organic Aerosol – Formation Mechanisms and Source Contributions in Europe", Interim Report IR-00-066, (2000) www.iiasa.at/Publications/Documents/IR-00-066.pdf .

IPPC (2007), Intergovernmental Panel for Climate Change): Summary for policy makers, Contribution of Working Group I to the fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel for Climate Change, *http//www.ipcc.ch.*

IUPAC 2003 web version: Atkinson, R., Baulch, D, L., Cox, R, A., Crowley, J, N, Hampson, R, F., Kerr, J, A., Rossi, M, J and Troe, J, *http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk*

Jacobson M.Z. (1998) "Improvement of SMVGEAR II on vector and scalar machines through absolute error tolerance control", *Atm. Env., 32, 791-796.*

Jenkin M.E. and Hayman G.D. (1999) "Photochemical ozone creation potentials for oxygenated volatile organic compounds: sensitivity to variations in kinetic and mechanistic parameters", *Atm. Env., 33, 1275-1293.*

Jenkin M.E. and Clemitshaw K.C. (2000), "Ozone and other secondary photochemical pollutants: chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer", *Atm. Env., 34, 2499-2527.*

Jenkin, M.E., Saunders S.M, Wagner V. and Pilling M.J. (2003). "Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part B): tropospheric degradation of aromatic volatile organic compounds." *Atmos. Chem. Phys., 3, 181-193.*

Jeuken A., Veefkind J.P., Dentener F., Metger S.and Gonzalez R.C. (2001) Simulation of the aerosol optical depth over Europe for August 1997 and a comparison with observations. *J. Geophys. Res., 106, 28, 295-28,311.*

Jones A.P. (1999), "Indoor air quality and health", *Atmos. Environ., 33, 4535-4564.*

Junier M., Kirchner F., Clappier A. and Van den Bergh H. (2005), "The chemical mechanism generation programme CHEMATA—Part 2: Comparison of four chemical mechanisms for mesoscale calculation of atmospheric pollution", *Atm. Env., 39, 6, 1161-1171.*

Kanakidou M. Seinfeld J.H., Pandis S.N., Barnes I., Dentener F.J., Facchini M.C., Van Dingenen R., Ervens B., Nenes A., Nielsen C.J., Swietlicki E., Putaud J.P., Balkanski Y., Fuzzi S., Horth J., Moortgart G.K. Winterhalter R., Myhre C.E.L., Tsigaridis K., Vignati E., Stephanou E.G. and Wilson J. (2005), "Organic aerosol and global climate modelling: a review", *Atmos. Chem. Phys., 5, 1053-1123*.

Kelly N.A. and Chang T.Y. (1999), "An experimental investigation of incremental reactivities of volatile organic compounds", *Atm. Env., 33, 2101-2110.*

Kirchner F. (2005), "The chemical mechanism generation programme CHEMATA—Part 1: The programme and first applications", *Atm. Env., 39, 6, 1143-1159.*

Klotz B., Barnes I., Inamura T. (2004), "Product study of the gas-phase reactions of O3, OH and NO3 radicals with methyl vinyl ether", *Phys. Chem. Chem. Phys., 6, 1725-1734*.

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

Kuhn M., Builtjes P.J.H., Poppe D., Simpson D., Stockwell W.R., Andersson Sköld., Baart A., Das M., Fielder F., Hov O., Kirchner F., Makar P.A., Milford J.B., Roemer M.G.M., Ruhnke R., Strand A., Vogel B. and Vogel H. (1998), "Intercomparison of the gas-phase chemistry in several chemistry and transport models", *Atm. Env.*, *32, 4, 693-709.*

Kwok, E. and R. Atkinson (1995), "Estimation of hydroxy radical rate constants for gas phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: an update", *Atm. Env., 29, 1685-1695.*

Landgraf J. and Crutzen P.J. (1998), "An efficient method for online calculations of photolysis and heating rates", Bull. Am. Met. Soc., 25, *863-878.*

Lim, Y.B. and Ziemann, P.J. (2005), "Products and mechanism of Secondary Organic Aerosol formation from Reactions of n-alkanes with OH radicals in the presence of NOx", *Environ. Sci. Technol., 39, 9229-9236.*

Martin –Reviejo M. and Wirtz K. (2003), "SOA formation of benzene and toluene under umbient conditions. Comparison to Odum's gas-particle absorption model", *Workshop on Secondary Aerosols, 16-18 May, Wengen, Switzerland, http://diac.nerc.ac.uk/documents/WengenTalks/KlausWirtz.pdf.*

Martin –Reviejo M. and Wirtz K. (2005), "Is benzene a precursor for Secondary Organic Aerosol ?", *Environ. Sci. Technol., 39, 1045-1054.*

Mellouki A., Le Bras G. and Sidebottom H. (2003), "Kinetics and mechanisms of oxygenated organic compounds in the gas phase", *Chem. Rev. 103 (12), 5077-96.*

Middleton P., Stockwell W. and Carter W. (1990), "Aggregation and analysis of volatile organic compound emissions for regional modelling", *Atm. Env., A, 24, 1107-1133.*

Monod A., Poulain L., Grubert S., Voisin D. and Wortham H. (2005), "Kinetics of OH-initiated oxidation of oxygenated organic compounds in the aqueous phase: new rate costants, structure-activity relationships and atmospheric implications", *Atm. Env., 39, 7667-7688.*

Myriokefalitakis S, (2006), *MSc Thesis, University of Crete, Chemistry Department.*

Ng, N.L., Kroll, J.H., Chan, A.W.H., Chhabra, P.S., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H. (2007), "Secondary organic aerosol formation from m-xylene, toluene, and benzene, *Atm. Chem. Phys., 7, 3909-3922.*

Neeb P., Sauer F., Horie O. And Moortgat G.K. (1997), "Formation of hydroxymethy hydroperoxide and formic acid in alkene ozonolysis in the presence of water vapour", *Atm. Env., 31, 1417-1423.*

Novakov T. and Penner J.E. (1993), "Large contribution of organic aerosols to cloud condensation nuclei concentrations", *Nature, 365, 823-826.*

Novakov T. and Corrigan C.E. (1966), "Cloud condensation nucleus activity of the organic component of biomass smoke particles", *Geophys. Res. Lett., 23, 2141-2144.*

Odum J.R., Jungkamp T.P.W., Griffin R.J., Flagan R.C., Seinfeld J.H (1997), "The atmospheric aerosol formation potential of whole gasoline vapor", *Science 274, 96-99.*

Perakis et al. (2004), "The impact of solvent use on ozone budget in the low troposphere", *QOS 2004, Qos, Greece, poster #477.*

Poisson, N., Kanakidou, M. and Crutzen, P. J. (2000), "Impact of Non Methane Hydrocarbons on tropospheric chemistry and particular the oxidizing power of the global troposphere: 3-Dimensional Modeling results", *J. Atmos. Chem., 36, 157-230.*

Roelofs, G.-J., and Lelieveld, J. (1995), "Distribuition and budget of O_3 in the troposphere calculated with a chemistry general circulation model", *J. Geophys. Res., 100, D10, 20983-20998.*

Sadezky, A. Chaimbault P, Melluki A, Rompp A., Winterhalter R. Le Bras G. and Moogart G.K. (2006), "Formation of secondary organic aerosol and oligomers from the ozonolysis of enol ethers", *Atmos. Chem. & Phys. Discuss., 6, 5629-5670.*

Saunders, S.M., Jenkin, M.E., Derwent R.J. and Pilling J. (2003), "Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds", *Atmos. Chem Phys., 3: 161-180.*

Singh H.B. and Zimermann P. (1992), "Atmospheric distribution and sources of non methane hydrocarbons, in J.O. Nriagu (ed.), Gaseous Pollutants: Characterization and Cycling", *John Wiley & Sons, Inc., New York.*

Singh H. Chen Y., Tabazadeh A., Fukui Y., Bey I., Yantosca R., Jacob D., Arnold F., Wohlform K., Atlas E., Flocke F., Blake N., Heikes B., Snow J., Talbot R., Gregory G., Sachse G., Vay., S. and Kondo Y. (2000), "Distribution and fate of selected oxygenated organic species in the troposphere and lower stratosphere over the Atlantic", *J. Geoph. Research, 105, 3795-3805.*

Singh H.B. Salas L.J. et al. (2004), "Analysis of the atmospheric distribution, sources, and sinks of oxygenated volatile organic chemicals based on measurements over the Pacific during TRACE-P", *J. of Geoph. Research, 109, D15S07, doi:10.1029/2003JD003883.*

Smet E. Van Langenhove H. and De Bo I. (1999), "The emission of volatile compounds during the aerobic and the combined anaerobic/aerobic composting of biowaste", *Atm.Env., 33, 8, 1295-1303.*

Stockwell W., Kirchner F., Kuhn M.and Seefeld S. (1997), A new mecchanism for regional atmospheric chemistry modelling", *J. of Geoph. Research, 102, 25847-25879.*

Takekawa, H., Minoura, H., Yamazaki, S. (2003), "Temperature dependence of secondary organic aerosol formation by photo-oxidation of hydrocarbons", *Atm. Env., 37, 3413-3424.*

Tiedtke M. (1993), "Representation of clouds in large scale models" *Mon. Weather Rev., 121, 3040-3061.*

Tsigaridis K. and Kanakidou M., (2002), "Importance of volatile organic compounds photochemistry over a forested area in central Greece", *Atm. Env., 36, 3137-3146.*

Tsigaridis K. and Kanakidou M. (2003), "Global modelling of secondary organic aerosol in the troposphere: a sensitivity analysis", *Atm. Chem. And Phys., 3, 1-21.*

Tsigaridis K., Lathiere J., Kanakidou M. and Hauglustaine D.A. (2005), "Naturaly driven variability in the global secondary organic aerosol over a decade", *Atm. Chem. And Phys., 5, 1891-1904.*

Tsigaridis K., Krol M., Dentener F.J., Balkanski Y., Lathiere J., Metzger S., Hauglustaine D.A. and Kanakidou M. (2006), "Change in the global aerosol composition since preindustrial times", *Atm. Chem. Phys.,6, 5143-5162.*

Tsigaridis K. and Kanakidou M. (2007), "Secondary organic aerosol importance in the future atmosphere", *Atm. Env., 41, 4682-4692.*

Volz A. & Kley D. (1988), Evaluation of the Montsouris series of ozone measurements made in the nineteenth century, *Nature 332, 240-242.*

Vrekoussis, M., et al. (2004), "Role of the NO_3 radicals in oxidation processes in the eastern Mediterranean troposphere during the MINOS campaign", *Atmos. Chem Phys.,4, 169-182.*

Vrekoussis, M. (2005), Phd Thesis, University of Crete, Chemistry Department.

Wesely M.L. (1988), "Parametrization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional – scale numerical models", *Atm. Env., 23, 6, 1293-1304.*

Wesely M.L. and Hicks B.B. (2000)," A review of the current status of knowledge on dry deposition", *Atm. Env., 34, 2261-2282.*

Xu X., Williams J., Plass-Dülmer C., Berresheim H., Salisbury G., Lange L. and Lelieveld J. (2003), "GCxGC measurements of C_7-C_{11} aromatic and n-alkane hydrocarbons on Crete, in air from Eastern Europe during the MINOS campaign", *Atmos. Chem. Phys., 3, 1461-1475.*

8. Παραρτήματα

Παράρτημα I

Πίνακας συντομεύσεων

2BUTETH	2 butoxy ethanol 2 βουτοξυαιθανόλη
AA	Allyl alcohol Αλλυλική αλκοόλη
ACETONE	Acetone Ακετόνη
BA	1-Buten-3-ol 1-βουτεν-3-όλη
BC	Black Carbon Μαύρος Άνθρακας (σε σωματιδιακή μορφή)
BENZENE	Benzene Βενζόλιο
BVE	Butyl Vinyl Ether Βούτυλοβινυλοαιθέρας
CA	Crotyl Alcohol Κροτιλική αλκοόλη
CCN	Cloud Condensation Nuclei Πυρήνες συμπύκνωσης συννέφων
CHDVE	Cyclohexanedimethanol divinyl ether Κυκλοεξανοδιμεθανολοδιβινυλοαιθέρας
CHEMATA	Chemical Mechanism Adaptation to Tropospheric Applications
CORINAIR	Coordinate Information on the Environment in the European Community
DDVE	Dodecyl vinyl ether Δωδεκανικός βινυλοαιθέρας
DECANE	Decane Δεκάνιο
DMS	DiMethyl Sulfide Διμέθυλο σουλφίδιο

DPM	Dipropylene glycol monoethylether Διπρόπυλενογλυκολομονοαιθυλοαιθέρας
DVE1	Ethyleneglycol divinyl ether Αιθυλενογλυκολοδιβινυλοαιθέρας
DVE2	Diethyleneglycol divinyl ether Διαιθυλενογλυκολοδιβινυλοαιθέρας
DVE3	Triethyleneglycol divinyl ether Τριαιθυλενογλυκολοδιβινυλοαιθέρας
EC	Elemental Carbon Στοιχειακός άνθρακας
ECMWF	European Centre for Medium-Range Weather Forecasts Ευρωπαϊκό κέντρο μετεωρολογικών προβλέψεων μέσης κλίμακας http://www.ecmwf.int
EDGAR	Emission Database for Global Atmospheric Research Βάση δεδομένων εκπομπών για έρευνα στην παγκόσμια ατμόσφαιρα, http://arch.rivm.nl/env/int/coredata/edgar
EEA	European Environment Agency Ευρωπαϊκή Υπηρεσία Περιβάλλοντος
EMEP	Cooperative Program for monitoring and evaluation of the long range transmission of air pollutants in Europe
EPA	Environmental Protection Agency
ESIG	European Solvents Industry Group Ευρωπαϊκή Ομάδα Βιομηχανιών Διαλυτών
ETHACET	Ethylacetate Αιθυλεστέρας του οξικού οξέος
ETHANOL	Ethanol Αιθανόλη
EVE	Ethyl Vinyl Ether Αιθυλοβινυλοαιθέρας
GEIA	Global Emissions Inventory Activity Δράση παγκόσμιας καταγραφής εκπομπών http://geiacenter.org
GMT	Greenwich Mean Time Ώρα Γκρίνουιτς
HDIONE	2,5 hexadione 2,5 εξανοδιόνη

IBVE	Iso-Butyl Vinyl Ether Ισοβουτυλοβινυλοαιθέρας
IIASA	International Institute for Applied Systems Analysis Διεθνές Ινστιτούτο Ανάλυσης Εφαρμοσμένω Συστημάτων
IPCC	International Panel for Climate Change Διεθνής Επιτροπή για τις Κλιματικές Αλλαγές
IPPC	Integrated Pollution Prevention and Control Ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχος ρύπανσης
KNMI	Koninklijk Nederlands Meteorologisch Instituut Βασιλικό Μετεωρολογικό Ινστιτούτο Ολλανδίας http://www.knmi.nl
MCM	Master Chemical Mechanism
MEK	Methyl Ethyl Ketone Μεθυλοαιθυλοκετόνη
METHANOL	Methanol Μεθανόλη
MIBK	Methyl Isobutyl Ketone Μεθυλοισοβουτυλοκετόνη
MSA	Methane Sulfonic Acid Μεθανοσουλφονικό οξύ
MVE	Methyl Vinyl Ether Μεθυλοβινυλοαιθέρας
MVE1	Ethyleneglycolvinylether Αιθυλενογλυκολοβινυλοαιθέρας
MVE2	Diethyleneglycol monovinyl ether Διαιθυλενογλυκολομονοβινυλοαιθέρας
NAEI	National Atmospheric Emission Inventory
NO	Nitrogen Oxide Μονοξείδιο του αζώτου
OA	Organic Aerosols Οργανικά σωματίδια (ολικά, άθροισμα πρωτογενών και δευτερογενών)
OC	Organic Carbon Οργανικός άνθρακας (σε σωματιδιακή μορφή)
ODVE	Octadecyl vinyl ether Δεκαοκτανικός βινυλοαιθέρας

ORVOC	Other Reactive Volatile Organic Compounds Άλλες δραστικές πτητικές οργανικές ενώσεις
PAN	Peroxy Acetyl Nitrate Νιτρικός εστέρας του οξικού οξέος
PDIONE	2,4 pentadione 2,4 Πεντανοδιόνη
PM	Particulate Matter Συνολική σωματιδιακή μάζα
POC	Primary Organic Carbon Πρωτογενής οργανικός άνθρακας (σε σωματιδιακή μορφή)
POCP	Photochemical Ozone Creation Potential Φωτοχημικό Δυναμικό Παραγωγής Όζοντος
PPCP	Photochemical PAN Creation Potential Φωτοχημικό Δυναμικό Παραγωγής PAN
PVE	Propyl Vinyl Ether Προπυλικός βινυλοαιθέρας
SIA	Solvents Industry Association Σύνδεσμος Βιομηχανιών Διαλυτών
SOA	Secondary Organic Aerosols Δευτερογενή οργανικά σωματίδια
SOAa	Anthropogenic Secondary Organic Aerosols Δευτερογενή οργανικά σωματίδια από οξείδωση ανθρωπογενών υδρογονανθράκων
$SOAa_{nb}$	Δευτερογενή οργανικά σωματίδια από οξείδωση ανθρωπογενών υδρογονανθράκων, χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η παραγωγή τους από το βενζόλιο.
$SOAa_{wb}$	Δευτερογενή οργανικά σωματίδια από οξείδωση ανθρωπογενών υδρογονανθράκων λαμβανομένης υπόψην της παραγωγής τους από το βενζόλιο.
SOAb	Biogenic Secondary Organic Aerosols Δευτερογενή οργανικά σωματίδια από οξείδωση βιογενών υδρογονανθράκων
TBVE	Ter-Butyl Vinyl Ether Τριβουτυλοβινυλοαιθέρας
TM3	Tracer Model γενιά 3
TM3KNMI	Tracer Model γενιά 3, έκδοση KNMI

TM5	Tracer Model γενιά 5
TOLUENE	Τολουόλιο
VOC	Volatile Organic Compounds Πτητικές οργανικές ενώσεις
XYLENE	Ξυλόλιο
ΠΟΕ	Πτητικές Οργανικές Ενώσεις

Παράρτημα ΙΙ

Το προγραμμα CHEMATA[1]

ΑΙΙ.1 Εισαγωγή στο πρόγραμμα CHEMATA

Το πρόγραμμα CHEMATA (CHEmical Mechanism Adaptation to Tropospheric Applications) είναι γραμμένο σε FORTRAN 77 και όπως υποδηλώνει το όνομά του, προσαρμόζει και τροποποιεί χημικούς μηχανισμούς, για την χρήση τους σε τροποσφαιρικά μοντέλα χημείας. Το πρόγραμμα CHEMATA περιγράφεται λεπτομερώς από τον Kirchner (2005) και έχει χρησιμοποιηθεί στην εργασία των Junier et al. (2005) για σύγκριση μεταξύ χημικών μηχανισμών. Παρακάτω συνοψίζονται οι βασικές αρχές και ο τρόπος λειτουργίας του.

Υπάρχουν δύο κύρια βήματα στο πρόγραμμα CHEMATA.

- Πρώτα το πρόγραμμα υπολογίζει όλα τα κινητικά δεδομένα, τα ποσοστά απόδοσης και την δομή των προϊόντων των «πραγματικών» χημικών ενώσεων, και έπειτα
- Εφαρμόζεται η διαδικασία συσσώρευσης με σκοπό την εξαγωγή i) του χημικού μηχανισμού με μειωμένο αριθμό χημικών αντιδράσεων και εμπλεκομένων ενώσεων «συσσώρευσης» και ii) των δεδομένων για τις χημικές ενώσεις μηχανισμού.

Με τον όρο πραγματικές χημικές ενώσεις, ορίζονται οι χημικές ενώσεις, που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα (π.χ. μεθάνιο, n-βουτάνιο κ.α.), ενώ οι ενώσεις του μηχανισμού είναι αυτές που χρησιμοποιούνται στον μηχανισμό για να περιγράψουν την χημεία πολλές φορές και ολόκληρων ομάδων από πραγματικές χημικές ενώσεις χημικά μόρια (π.χ. ALK για τα αλκάνια, OLE για τα αλκένια).

Για τον υπολογισμό των δεδομένων των πραγματικών μορίων, η δομή του καθένα από αυτά αντιπροσωπεύεται από ένα κωδικό αριθμό. Αυτός ο κωδικός περικλείει όλες τις απαραίτητες πληροφορίες για τα άτομα του μορίου και πως αυτά είναι διαμορφωμένα, καθώς επίσης και πληροφορίες για τις χαρακτηριστικές του ομάδες. Για την περιγραφή των χημικών αντιδράσεων ο κωδικός που αντικατοπτρίζει την δομή αλλάζει με ένα σαφώς καθορισμένο τρόπο, έτσι ώστε να αντιπροσωπεύει πλέον την δομή του προϊόντος της αντίδρασης. Με αυτό τον τρόπο περιγράφονται υπολογιστικά οι αντιδράσεις όλων των χημικών μορίων.

[1] Οι πληροφορίες που περιέχονται σε αυτό το Παράρτημα προέρχονται από την εργασία του Kirchner, 2005.

Το CHEMATA βασιζόμενο σε αυτούς τους κωδικούς αριθμούς είναι σε θέση να εξακριβώσει για ποιά μόρια τα πειραματικά κινητικά δεδομένα (ταχύτητες αντιδράσεων, ποσοστά παραγωγής προϊόντων), είναι γνωστά, έχουν δηλαδή οριστεί στα αρχεία εισόδου. Εάν τα δεδομένα αυτά δεν είναι ορισμένα, τότε υπολογίζονται με βάση σχέσεων δομής δραστικότητας[2] (Atkinson, 1994; Kwok and Atkinson, 1995; Aschmann and Atkinson, 1995; Kirchner and Stockwell, 1996; Neeb et al, 2000).

Προκειμένου η διαδικασία συσσώρευσης να είναι όσο το δυνατόν περισσότερο προσαρμοστική, το CHEMATA επιτρέπει τον ορισμό όλων των μορίων μηχανισμού με βάση τις χαρακτηριστικές ομάδες, την ικανότητά τους προς αντίδραση και το μήκος της αλυσίδας τους. Το CHEMATA συγκρίνει τους παραπάνω όρους που συμμετέχουν στο ορισμό των μορίων μηχανισμού με όλους τους κωδικούς αριθμούς των πραγματικών μορίων, με σκοπό να διευκρινιστεί η καταλληλότερη ομάδα συσσώρευσης για κάθε ένα πραγματικό μόριο.

AII.2 Περιγραφή του υπολογισμού των αντιδράσεων στο CHEMATA

Ο χρήστης του CHEMATA, μπορεί να εισάγει τις χημικές δομές στο πρόγραμμα, εισάγωντας τον αριθμό των ατόμων του μορίου, τον αριθμό των ατόμων στην κύρια αλυσίδα ή στον κύριο δακτύλιο, την θέση και το είδος της χαρακτηριστικής ομάδας καθώς και τις πλευρικές αλυσίδες. Στην περίπτωση για παράδειγμα του μορίου 3-μέθυλο-1-βουτάνιο (CH_2=CH-CH(CH_3)$_2$), η δομή μπορεί να δηλωθεί ως εξής:

5 4 3x1 1d

Ο παραπάνω κωδικός αναλύεται ως εξής: 5 άτομα άνθρακα στο μόριο, 4 άτομα άνθρακα στην κύρια αλυσίδα, ομάδα μεθυλίου στην θέση 3 (3x1), διπλός δεσμός στην θέση 1 (1d). Ένας πλήρης οδηγός των πιθανών παραμέτρων εισόδου καθώς και την μετατροπή των παραπάνω δομών σε κωδικούς αριθμούς μπορεί να βρεθεί την εργασία του Kirchner (2005).

Το CHEMATA υπολογίζει τις αντιδράσεις των VOCs με OH, NO_3 και O_3, τις αντιδράσεις φωτοδιάσπασης, όπως και (στην περίπτωση των περόξυ νιτρικών) τις αντιδράσεις θερμικής διάσπασης.

Για το υπολογισμό των προϊόντων των παραπάνω αντιδράσεων, το CHEMATA μετασχηματίζει τον κωδικό αριθμό των αντιδρώντων καθώς αυτά αντιδρούν. Ένα παράδειγμα για το 3-μεθυλ-1-βουτάνιο δίδεται στην Εικόνα AII.1. Περισσότερες πληροφορίες μπορούν να βρεθούν στην εργασία του Kirchner (2005).

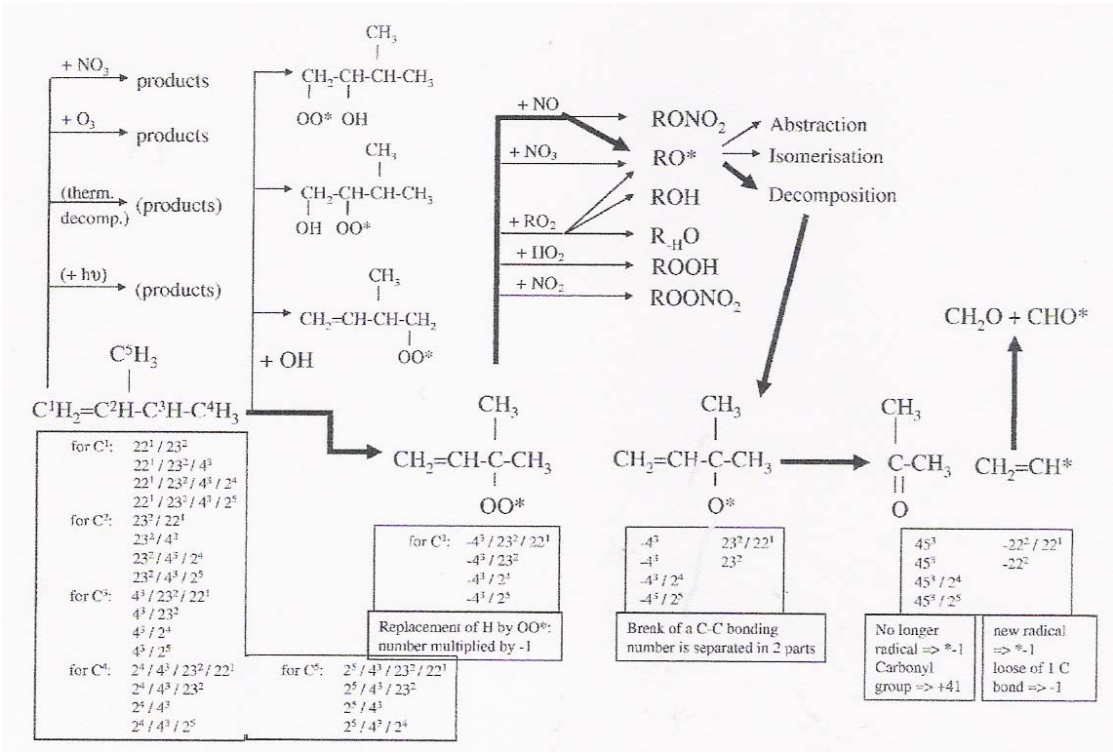
[2] Structure-Reactivity Relationships, SAR

ΑΙΙ.3 Διαδικασία συσσώρευσης

Γενικά

Συσσώρευση σημαίνει ότι το μόριο μηχανισμού πρέπει να ορίζεται έτσι ώστε να είναι αντιπροσωπευτικό μιας ομάδας πραγματικών μορίων. Επίσης τα κινητικά δεδομένα και οι αποδόσεις παραγωγής των πραγματικών μορίων πρέπει να χαρακτηρίζουν αντίστοιχα δεδομένα των μορίων μηχανισμού (Middleton et al., 1990; Stockwell et al., 1997). Η γενική εξίσωση συσσώρευσης είναι της μορφής:

$$X + L \xrightarrow{k_L^X} a_L^1 P^1 + a_L^2 P^2 + ... + a_L^j P^j + a_L^J P^J \qquad \textit{Αντίδραση ΑΙΙ.1}$$



Εικόνα ΑΙΙ.1: *-Υπολογισμοί του CHEMATA για το 3-μεθυλ-1-βουτάνιο Kirchner (2005) .*

όπου L είναι το συσσωρευμένο μόριο μηχανισμού και X είναι το οξειδωτικό αντιδρών (π.χ. OH), k_L^X είναι η σταθερά αντίδρασης των L και X, P αντιπροσωπεύει τα προϊόντα, j είναι ο μετρητής των προϊόντων, J ο αριθμός των διαφορετικών προϊόντων που παράγονται από την αντίδραση των L και X, το α_L αντιπροσωπεύει τον συντελεστή απόδοσης του προϊόντος P.

Η σταθερά αντίδρασης k_L^X υπολογίζεται ως εξής:

$$k_L^X = \frac{\sum_{i=1}^{I(L)} (S_i \cdot k_i^X)}{\sum_{i=1}^{I(L)} S_i} \qquad \textit{Εξίσωση AII.1}$$

όπου το S_i περιγράφει τις πηγές των πραγματικών μορίων i και το I(L) είναι η ποσότητα των διαφόρων πραγματικών μορίων που ανήκουν στη ομάδα συσσώρευσης L. Οι πηγές των μορίων μπορεί να είναι οι εκπομπές τους ή ο σχηματισμός τους στην ατμόσφαιρα. Η εξάρτηση από την θερμοκρασία μπορεί να εξαχθεί λύνοντας την παραπάνω εξίσωση για διαφορετικές θερμοκρασίες.

Ο συντελεστής απόδοσης a_L^j από την αντίδραση του μορίου μηχανισμού L, υπολογίζεται από τον συντελεστή απόδοσης α_L^j των πραγματικών μορίων ως εξής:

$$a_L^j = \frac{\sum_{i=1}^{I(L)} (Agg_i \cdot S_i \cdot \alpha_i^j)}{\sum_{i=1}^{I(L)} (Agg_i \cdot S_i)} \qquad \textit{Εξίσωση AII.2}$$

όπου το Agg_i περιγράφει τον παράγοντα συνάθροισης των μορίων (i). Ο παράγοντας συνάθροισης είναι ένα μέτρο της αναλογίας των μορίων (i), τα οποία αντιδρούν μέσα σε χρονικό διάστημα dt, προς όλα τα ομαδοποιημένα μόρια στο μόριο μηχανισμού L, που αντιδρούν μέσα στο ίδιο χρονικό διάστημα. Υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$Agg_i = \frac{1 - \exp(-k_i^X \cdot \int_0^t [X] dt)}{1 - \exp(-k_L^X \cdot \int_0^t [X] dt)} \qquad \textit{Εξίσωση AII.3}$$

Από τις τρεις παραπάνω σχέσεις, είναι φανερό ότι οι σταθερές ταχύτητας και οι αποδόσεις των προϊόντων μιας συσσωρευμένης αντίδρασης όπως αυτή που αναφέρθηκε παραπάνω εξαρτώνται από τις πηγές S_i των πραγματικών μορίων. Τα ποσοστά παραγωγής εξαρτώνται επίσης και από την συγκέντρωση του αντιδρώντος X και από την σταθερά αντίδρασης k_L^X, η οποία εξαρτάται από την θερμοκρασία και μπορεί και από την πίεση.

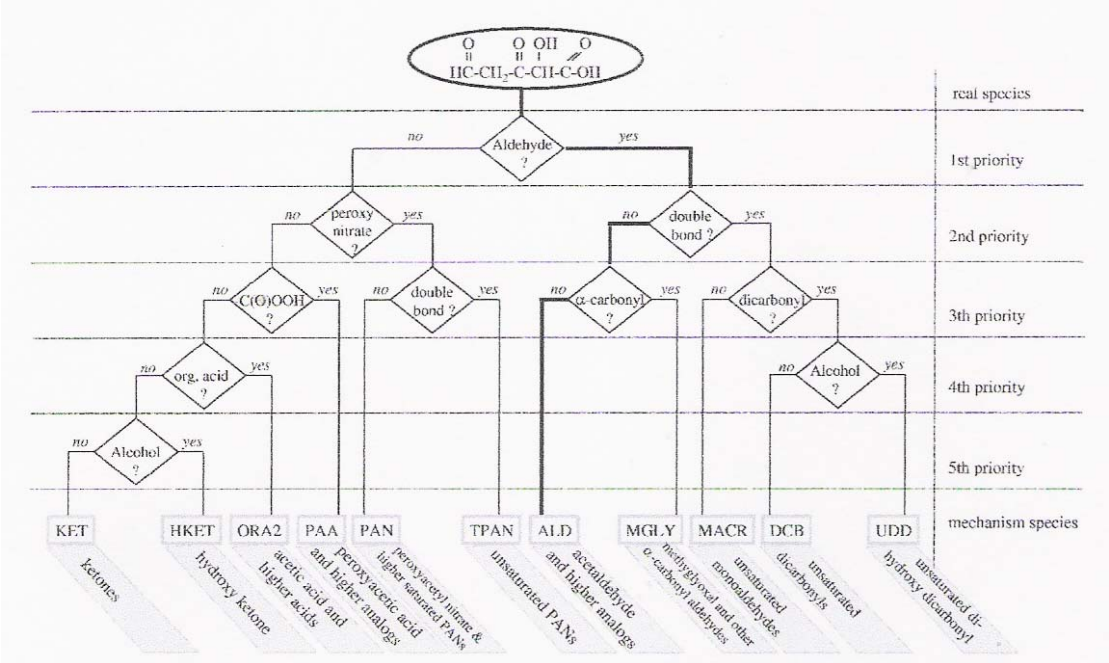
Ομαδοποίηση των χημικών ενώσεων σε μόρια μηχανισμού

Οι οδηγίες για την ομαδοποίηση των πραγματικών μορίων στο CHEMATA μπορούν να εισαχθούν από τον χρήστη. Υπάρχουν δύο διαφορετικά είδη ομάδων: Ομάδες ενός-στοιχείου και ομάδες πολλαπλών στοιχείων.

Ομάδες ενός-στοιχείου, είναι οι ομάδες που περιέχουν μόνο ένα πραγματικό μόριο (π.χ. HCHO). Η δομή αυτών των μορίων δίδεται στο πρόγραμμα όπως είδαμε στην Παράγραφο ΑΙΙ.2.

Οι ομάδες πολλαπλών-στοιχείων, είναι ορισμένες με βάση τις χαρακτηριστικές ομάδες που διαθέτουν τα πραγματικά μόρια (π.χ. η ομάδα ALD, περιλαμβάνει όλα τα μόρια που μπορεί να έχουν την δομή αλδεΰδης, R-CHO). Σε αυτό τα παράδειγμα η HCHO, μπορεί να εισαχθεί και στις δύο ομάδες και έτσι, για αποφευχθεί κάτι παρόμοιο, εφόσον ένα μόριο ομαδοποιηθεί σε κάποια ομάδα ενός-στοιχείου, αυτόματα αποκλείεται η ομαδοποίησή του σε ομάδα πολλαπλών-στοιχείων.

Οι χαρακτηριστικές ομάδες, ο αριθμός των ανθράκων, το μήκος της αλυσίδας και η δραστικότητα είναι κριτήρια, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την δημιουργία οδηγιών συσσώρευσης για την ομαδοποίηση των πραγματικών μορίων σε ομάδες πολλαπλών στοιχείων. Η κύρια δυσκολία που εμφανίζεται είναι να δημιουργηθούν ομάδες που περιέχουν πολλαπλές χαρακτηριστικές ομάδες. Ένα παράδειγμα ομαδοποίησης φαίνεται στην Εικόνα ΑΙΙ.2.



Εικόνα ΑΙΙ.2: *-Παράδειγμα συσσώρευσης μιας χημικής ένωσης με το CHEMATA Kirchner (2005).*

Ομαδοποίηση των χημικών ενώσεων σύμφωνα με την απογραφή εκπομπών.

Σύμφωνα με τις εξισώσεις ΑΙΙ.1 και ΑΙΙ.2, για να προχωρήσει η διαδικασία της συσσώρευσης πρέπει να γνωρίζει κανείς τις πηγές όλων των πραγματικών μορίων που θέλει να συμπεριλάβει στον τελικό μηχανισμό.

Για τα πρωτογενή VOCs οι πηγές δίδονται από τον ρυθμό εκπομπών τους. Οι απογραφές εκπομπών υπάρχουν κυρίως για προσομοιώσεις σε μοντέλα τριών διαστάσεων και δεν είναι επαρκώς λεπτομερείς για να εξαχθούν πληροφορίες για τα πραγματικά μόρια, όπως συζητήθηκε εκτενώς στο Κεφάλαιο 2. Γι' αυτό τον λόγο, το CHEMATA δίνει την δυνατότητα εκτίμησης των εκπομπών για όλα τα πραγματικά μόρια, κάνοντας χρήση δύο απογραφών εκπομπών:

- Απογραφή εκπομπών 1: λεπτομερής περιγραφή εκπομπών, περιλαμβάνοντας δεδομένα για όλα τα πραγματικά μόρια (π.χ. απογραφή US – NAPAP, Middleton et al., 1990).
- Απογραφή εκπομπών 2 : πραγματική απογραφή εκπομπών, η οποία δεν περιλαμβάνει εκπομπές για καθένα μόριο ξεχωριστά, αλλά για μια ομάδα μορίων.

Με αυτές τις πληροφορίες μπορούν να εξαχθούν οι διορθωμένες εκπομπές των ομάδων για κάθε ένα πραγματικό μόριο. Η διόρθωση πραγματοποιείται ακολουθώντας την παρακάτω σχέση:

$$E_{i,\mathrm{modelling_area}} = E_{i,inventory1} \cdot \frac{E_{G,inventory2}}{\sum_{iEG} E_{i,inventory1}} \qquad \textit{Εξίσωση ΑΙΙ.4}$$

όπου Ε είναι ο ρυθμός εκπομπών και G είναι η ομάδα εκπομπών της απογραφής 2.

Παράρτημα ΙΙΙ

Οι αντιδράσεις του μοντέλου 0 διαστάσεων

Οι αντιδράσεις του μοντέλου 0 διαστάσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα ΑΙΙΙ.1. Η θερμοκρασία (T) είναι σε Kelvin, η πίεση (P) είναι σε ατμόσφαιρες και η πυκνότητα του αέρα (AIR) σε molecules cm^{-3}.

Για τις τριατομικές αντιδράσεις ισχύει η σχέση $k=k_0/(1+k_0/k_\infty)F_c^{(1/(1+\log(k0/k\infty)/2))}$. F_c=0,6 εκτός από τις περιπτώσεις που αναφέρεται.

Οι συντελεστές k25a, RTC2, k35a, RTC3P, RTC3S, RTC35, k62, e, f, RTC4S, RTC5S, που παρουσιάζονται σε μερικές από τις παρακάτω αντιδράσεις, υπολογίζονται όπως περιγράφεται από τους Poisson et al., 2000. RJ(X) είναι η σταθερά φωτοδιάσπασης της ένωσης X και υπολογίζεται στο μοντέλο όπως περιγράφεται από τους Landgraf and Groutzen (1998).

Πίνακας ΑΙΙΙ.1: - Οι αντιδράσεις του μοντέλου 0 διαστάσεων

Α/Α	**Αντίδραση**	**k_{298} (cm^3 molecule^{-1} s^{-1}) ή συντ, φωτοδιάσπασης**	**k (cm^3 molecule^{-1} s^{-1})**
1	O(1D) + H2O → 2 OH	2,2 x 10^{-10}	2,2 x 10^{-10}
2	O + O2 + M → O3 + M	6,0 x 10^{-34} [O2] (ko 5,6 x 10^{-34} [N2] (ko)	6,0 x 10^{-34}(T/300)$^{-2,6}$[O2] 5,6 x 10^{-34}(T/300)$^{-2,6}$[N2]
3	H + O2 + M → HO2 + M	5,4 x 10^{-32}[N2] (ko) 7,5 x 10^{-11} (k∞) Fc = 0,55	5,4 x 10^{-32}(T/300)$^{-1,8}$[N2] 9,5 x 10^{-11}exp(T/300)^{0,44} Fc = 0,5
4	O + NO2 → O2 + NO		5,5 x 10^{-12}exp(188/T)
5	O3 + hv →O1D + O2	RJO3D	
6	O3 + hv → O + O2	RJO3	
7	HO2 + O3 → OH + 2 O2	2,0 x 10^{-15}	2,03 x 10^{-16} (T/300)^{4,57} exp(693/T)
8	OH + HO2 → H2O + O2	1,1 x 10^{-10}	4,8 x 10^{-11}exp(250/T)
9	HO2 + HO2 → H2O2 + O2	k1 = 1,6 x 10^{-12} k2 = 5,2 x 10^{-32} [N2] k2 = 4,5 x 10^{-32} [O2] R=1 + 1,4 x 10^{-21} [H2O] exp(2200/T) k=(k1+k2)*R	k1 = 2,2 x 10^{-13} exp(600/T) k2 = 1,9 x 10^{-33} [N2] exp(980/T) R=1 + 1,4 x 10^{-21} [H2O] exp(2200/T) k=(k1+k2)*R
10	OH + H2O2 → H2O + HO2	1,7 x 10^{-12}	2,9 x 10^{-12} exp(-160/T)
11	H2O2 + hv → 2 OH	RJH2O2	
12	HO2 + NO → NO2 + OH	8,8 x 10^{-12}	3,6 x 10^{-12} exp(270/T)
13	NO + O3 → NO2 + O2	1,8 x 10^{-14}	1,4 x 10^{-12} exp(-1310/T)
14	NO + NO3 → 2NO2	2,6 x 10^{-11}	1,8 x 10^{-11} exp(110/T)
15	O + NO2 → O2 + NO	1,0 x 10^{-11}	5,5 x 10^{-12} exp(188/T)
16	NO2 + O3 → NO3 + O2	3,5 x 10^{-17}	1,4 x 10^{-13} exp(-2470/T)
17	OH + NO2 + M → HONO2 + M	3,0 x 10^{-30} [N2] k∞ = 1,1 x 10^{-11} Fc = 0,4 1,19 x 10^{-11}	3,3 x 10^{-30} (T/300)$^{-3,0}$ [N2] k∞ = 4,1 x 10^{-11} Fc = 0,4
18	NO2 + NO3 + M → N2O5 + M	ko=3,6 x 10^{-30}[N2] k∞=1,9 x 10^{-12} Fc = 0,35	3,6 x 10^{-30} (T/300)$^{-4,1}$ [N2] 1,9 x 10^{-12} (T/300)^{0,2} Fc = 0,35

19	$HO_2 + NO_2 + M \rightarrow HO_2NO_2 + M$	$1{,}8 \times 10^{-31}$ [N2] (ko) $4{,}7 \times 10^{-12}$ ($k\infty$) Fc = 0,6	$k0 = 1{,}8 \times 10^{-31} (T/300)^{-3,2}$ [N2] $k\infty = 4{,}7 \times 10^{-12}$ Fc = 0,6
20	$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$	RJNO2	
21	$NO_3 + h\nu \rightarrow NO_2 + O$	RJNO3A	
22	$NO_3 + h\nu \rightarrow NO + O_2$	RJNO3B	
23	$OH + HONO_2 \rightarrow H_2O + NO_3$	$1{,}5 \times 10^{-13}$	R1=k1 = $2{,}4 \times 10^{-14} \exp(460/T)$ R2=k3 = $6{,}5 \times 10^{-34} \exp(1335/T)$ R3=k4 = $2{,}7 \times 10^{-17} \exp(2199/T)$
24	$HONO_2 + h\nu \rightarrow NO_2 + OH$	RJHNO3	
25	$OH + HO_2NO_2 \rightarrow H_2O + O_2 + NO_2$	$4{,}7 \times 10^{-12}$	$1{,}9 \times 10^{-12} \exp(270/T)$
26	$HO_2NO_2 + M \rightarrow HO_2 + NO_2 + M$	$1{,}3 \times 10^{-20}$ [N2]	$4{,}1 \times 10^{-5} \exp(-10650/T)$ [N2]
27	$HO_2NO_2 + h\nu \rightarrow NO_2 + HO_2$	RJHNO4	
28	$N_2O_5 + M \rightarrow NO_2 + NO_3 + M$	$1{,}2 \times 10^{-19}$ [N2]	$1{,}3 \times 10^{-3} (T/300)^{-3,5} \exp(-11000/T)$
29	$N_2O_5 + h\nu \rightarrow NO_2 + NO_3$	RJN2O5	
30	$OH + CH_4 \rightarrow H_2O + CH_3O_2$	$6{,}4 \times 10^{-15}$	$1{,}85 \times 10^{-12} \exp(-1690/T)$
31	$CH_3O_2 + NO \rightarrow HCHO + HO_2 + NO_2$	$7{,}7 \times 10^{-12}$	$2{,}95 \times 10^{-12} \exp(285/T)$
32	$HO_2 + CH_3O_2 \rightarrow O_2 + CH_3OOH$	$5{,}2 \times 10^{-12}$	$3{,}8 \times 10^{-13} \exp(780/T)$
33	$CH_3O_2 + CH_3O_2 \rightarrow$ K25a($2HCHO + 2HO_2 - O_2$) +	$3{,}5 \times 10^{-13}$	$1{,}03 \times 10^{-13} \exp(365/T)$
	$2HO_2 - O_2$) +(1.0 -K25a)($CH_3OH + HCHO + O_2$)		
34	$CH_3OOH + h\nu \; O_2 \rightarrow HCHO + HO_2 + OH$	RJMEPE	
35	$OH + CH_3OOH \rightarrow H_2O + CH_3OO$	$3{,}57 \times 10^{-12}$	$1{,}89 \times 10^{-12} \exp(190/T)$
36	$OH + CH_3OOH \rightarrow H_2O + HCHO + OH$	$1{,}9 \times 10^{-12}$	$1 \times 10^{-12} \exp(190/T)$
37	$OH + CH_3ONO_2 \rightarrow HCHO + NO_2 + H_2O$	$2{,}3 \times 10^{-14}$	$4{,}0 \times 10^{-13} \exp(-845/T)$
38	$CH_3ONO_2 + h\nu + O_2 \rightarrow HCHO + HO_2 + NO_2$	RJMNO3	
39	$OH + HCHO \rightarrow H_2O + CO + HO_2$	$9{,}4 \times 10^{-12}$	$8{,}2 \times 10^{-12} \exp(40/T)$
40	$HCHO + h\upsilon \rightarrow CO + H_2$	RJCOH2	
41	$HCHO + h\upsilon + 2O_2 \rightarrow CO + 2HO_2$	RJCHOH	
42	$OH + CH_3OH \rightarrow H_2O + HCHO + HO_2$	$7{,}9 \times 10^{-13}$	$2{,}6 \times 10^{-12} \exp(-360/T)$
43	$OH + CO \rightarrow HO_2 + CO_2$	$1{,}3 \times 10^{-13}$ (1 + 0,6 P/bar)	$1{,}3 \times 10^{-13}$ [1+(0,6 P/bar)x $(300/T)^{1,0}$]
44	$OH + C_2H_6 \rightarrow H_2O + C_2H_5O_2$	$2{,}4 \times 10^{-13}$	$6{,}9 \times 10^{-12} \exp(-1000/T)$
45	$C_2H_5O_2 + NO + O_2 \rightarrow CH_3CHO + HO_2 + NO_2 +$ RTC2*$C_2H_5ONO_2$	$9{,}2 \times 10^{-12}$	$2{,}6 \times 10^{-12} \exp(380/T)$
46	$HO_2 + C_2H_5O_2 \rightarrow O_2 + C_2H_5OOH$	$7{,}7 \times 10^{-12}$	$3{,}8 \times 10^{-13} \exp(900/T)$
47	$C_2H_5O_2 + CH_3O_2 \rightarrow$ (1.0 +K35a)($CH_3CHO +$ $HCHO + 2HO_2 - O_2$) + K35a($CH_3CHO + CH_3OH + O_2$)		όπως η 75 [2 x $(2{,}5 \times 10^{-13} \times K25)^{0,5}$]

48	C2H5OOH + hν + O2 → CH3CHO + HO2 + OH	RJMEPE	
49	C2H5OOH + OH → C2H5O2 + H2O		2,6 x 10^{-12} exp(190/T)
50	C2H5OOH + OH → CH3CHO +OH +H2O		4,5 x 10^{-18} xT^2 exp(1069/T)
51	OH + C2H5ONO2 → CH3CHO + NO2 + H2O	1,8 x 10^{-13}	6,7 x 10^{-13} exp(-395/T)
52	C2H5ONO2 + hν + O2 → CH3CHO + HO2 + NO2	RJETNO3	
53	OH + CH3CHO + O2→ H2O + CH3COO2	1,5 x 10^{-11}	4,4 x 10^{-12} exp(365/T)
54	CH3CHO + hν + 2O2 → CH3O2 + CO + HO2	RJACETA	
55	HO2 + CH3C(O)O2 → O2 + CH3C(O)OOH	1,12 x 10^{-11}	4,16 x 10^{-13} exp(983/T)
56	HO2 + CH3C(O)O2 → O3 + CH3C(O)OH	0,28 x 10^{-11}	1,04 x 10^{-13} exp(983/T)
57	CH3C(O)O2 + NO + O2 → CH3O2 + CO2 + NO2	2,0 x 10^{-11}	7,5 x 10^{-12} exp(290/T)
58	CH3CO3 + NO2 + M → CH3CO3NO2 + M	2,7 x 10^{-28} [N2] (k0) 1,2 x 10^{-11} (k∞) Fc =0,3	2,7 x 10^{-28} (T/300)$^{-7,1}$ [N2] 1,2 x 10^{-11} (T/300)$^{-0,9}$ Fc =0,3
59	CH3O2 + CH3C(O)O2 + O2 → HCHO + HO2 + CH3O2 + CO2	0,99 x 10^{-11}	1,8 x 10^{-12} exp(500/T)
60	CH3O2 + CH3C(O)O2 → CH3C(O)OH + HCHO + O2	0,11 x 10^{-11}	0,2 x 10^{-12} exp(500/T)
61	CH3COO2 + CH3COO2 + O2 → 2(CH3O2 + CO2)	1,6 x 10^{-11}	2,9 x 10^{-12} exp(500/T)
62	OH + CH3C(O)OONO2 → HCHO + CO2 + NO2 + H2O	k < 3 x 10^{-14}	1,1 x 10^{-12} exp(−650/T)
63	CH3C(O)OONO2 + hν → CH3C(O)OO + NO2	RJPAN	
64	CH3COO2NO2 → CH3COO2 + NO2		k0 = 4,9 x 10^{-3} exp(−12100/T)AIR k∞ = 4 x 10^{16} exp(−13600/T) Fc = 0,3
65	CH3COO2NO2 → CH3ONO2 + CO2		2,1 x 10^{12} exp(−12525/T)
66	CH3COO2H + hν + O2 → CH3O2 + CO2 + OH	RJMEPE	
67	CH3COO2H + OH → CH3COO2 + H2O		όπως η 49 [2,6 x 10^{-12} exp(190/T)]
68	CH3COOH + OH + O2 → CH3O2 + CO2 + H2O	8 x 10^{-13}	4 x 10^{-13} exp(200/T)
69	OH + C3H8 → H2O + (p)CH3CH2CH2O2 + (s)CH3C(O2)HCH3	1,1 x 10^{-12}	7,6 x 10^{-12} exp(-585/T)
70	n-C3H7O2 + NO + O2 → C2H5CHO + HO2 + NO2 + RTC3P*n-C3H7ONO2	9,4 x 10^{-12}	2,9 x 10^{-12} exp(350/T)
71	i-C3H7O2 + NO + O2 → CH3COCH3 + HO2 + NO2 + RTC3S*i-C3H7ONO2	9,0 x 10^{-12}	2,7 x 10^{-12} exp(360/T)
72	C3H7O2prim + HO2 → C3H7OOHprim + O2		3,5 x 10^{-15} exp(1000/T)
73	C3H7O2prim + CH3O2 → (1.0 +K35a)(CH3CH2CHO +HCHO + 2HO2 -O2) +K35a(CH3CH2CHO + CH3OH +O2)		2 x (2,5 x10^{-13} x K25)^{0,5}
74	n-C3H7O2 + hυ + O2 → C2H5CHO + HO2 + OH		
75	C3H7OOHprim + OH → C3H7O2prim + H2O	RJMEPE	όπως η 45 [2,6 x 10^{-12} exp(190/T)]
76	C3H7OOHprim + OH → C2H5CHO + OH + H2O		όπως η 50[4,5x10^{-18}xT^2 exp(1069/T)]

77	OH + 1-C3H7ONO2 → C2H5CHO + NO2 + H2O	2,9 x 10^{-13}	6,2 x 10^{-13} exp(-230/T)
78	n-C3H7ONO2 + hν → C2H5CHO + HO2 + NO2	RJ1PNO3	
79	OH + C2H5CHO → 1/2 (3CH3COO2 + H2O + HO2)	2,0 x 10^{-11}	5,1 x 10^{-12} exp(405/T)
80	C2H5CHO + hν + O2 → C2H5O2 + CO + HO2	JETALA	
81	C3H7O2sec + HO2 → C3H7OOHsec + O2		όπως η 72 [3,5 x 10^{-15} exp(1000/T)]
82	C3H7O2sec + CH3O2 → (1.0 +K62a)(CH3C(O)CH3 + HCHO +2HO2 -O2) +K62a(CH3C(O)CH3 + CH3OH +O2)		2 x (5,0 x10^{-15} x K25)^{0,5}
83	i-C3H7O2 + hυ + O2 → CH3COCH3 + HO2 + OH	RJMEPE	
84	C3H7OOHsec + OH → C3H7O2sec + H2O		όπως η 49 [2,6 x 10^{-12} exp(190/T)]
85	C3H7OOHsec + OH → CH3COCH3 + OH + H2O		2,12 x 10^{-18} xT^2 exp(688/T)
86	OH + 2-C3H7ONO2 → CH3COCH3 + NO2 + H2O	5,8 x 10^{-13}	
87	i-C3H7ONO2 + hν → CH3COCH3 + HO2 + NO2	RJ2PNO3	
88	OH + CH3C(O)CH3 + O2 → H2O + CH3C(O)CH2O2	1,7 x 10^{-13}	[8,8 x 10^{-12} exp(-1320/T) + 1,7 x 10^{-14} exp(420/T)]
89	CH3COCH3 + hν + 2O2 → CH3C(O)O2 + CH3O2	RJACETO	
90	CH3COCH2O2 + NO + O2 → CH3COCHO + NO2 + HO2		όπως η 45 [2,6 x 10^{-12} exp(380/T)]
91	HO2 + CH3C(O)CH2O2 → O2 + CH3C(O)CH2OOH		όπως η 72 [3,5 x 10^{-15} exp(1000/T)]
92	OH + CH3C(O)CHO + O2 → H2O + CH3C(O)O2 + CO	1,5 x 10^{-11}	
93	CH3C(O)CHO + hυ + 2O2 → CH3O2 + 2CO + HO2	RJMGLYA	
94	CH3C(O)CHO + hυ + 2O2 → CH3COO2 + CO + HO2	RJMGLYB	
95	CH3COCH2OOH + hv + O2 → CH3COCHO + OH + HO2	RJMEPE	
96	CH3COCH2OOH + OH → CH3COCH2O2 + H2O		όπως η 49 [2,6 x 10^{-12} exp(190/T)]
97	OH + C2H4 + O2 + M → CH2OHCH2O2 + M	7 x 10^{-29} [N2] (k0) 9 x 10^{-12} (k∞) Fc =0,48	7 x 10-29(T/300)-3,1[N2] 9 x 10-12
98	O3 + C2H4 + 2O2 → HCHO + CO2 + 2HO2	1,6 x 10^{-18}	9,1 x 10-15 exp(-2580/T)
99	CH2OHCH2O2 + NO + O2 → NO2 + e(2HCHO + HO2) + f(CH2OHCHO + HO2) + RTC2xCH2OHCH2ONO2	9 x 10^{-12}	
100	HO2 + HOCH2CH2O2 → HOCH2CH2OOH + O2	1,0 x 10^{-11}	
101	CH2OHCH2O2 + CH3O2 → (1.0 +K35a)(HOCH2CHO + HCHO +2HO2 -O2) +K35a(HOCH2CHO +CH3OH +O2)		όπως η 75 [2 x (2,5 x10^{-13} x K25)^{0,5}]
102	CH2OHCH2OOH + hv + O2 → OH + e(HCHO + HO2) + f .(H2OHCHO + HO2)	RJMEPE	
103	CH2OHCH2OOH + OH → CH2OHCH2O2 + H2O		όπως η 49 [2,6 x 10^{-12} exp(190/T)]
104	CH2OHCH2OOH + OH → CH2OHCHO + OH + H2O		όπως η 50[4,5x10^{-18}xT^2 exp(1069/T)]
105	CH2OHCH2ONO2 + OH → CH2OHCHO + NO2 + H2O		όπως η 51[6,7 x 10^{-13} exp(-395/T)]

106	CH2OHCH2ONO2 + hv + O2 → NO2 + e(HCHO + HO2) + f (H2OHCHO + HO2)	RJETNO3	
107	OH + HOCH2CHO → H2O + HOCH2CO others	$10,4 \times 10^{-12}$	
108	OH + HOCH2CHO → H2O + HOCHCHO others	$2,6 \times 10^{-12}$	
119	HOCH2CHO + hυ + 2O2 → HCHO + CO + 2HO2	RJACETA	
110	CHOCHO + OH + O2 → 2CO + HO2 + H2O	$1,14 \times 10^{-11}$	
111	CHOCHO + hv → HCHO + CO	RJCOH2A	
112	OH + C3H6 + O2 + M → HOC3H6O2 + M	8×10^{-27} [N2] (k0) $3,0 \times 10^{-11}$ (k∞) Fc =0,5	8×10^{-27} (T/300)$^{-3,5}$ [N2] $3,0 \times 10^{-11}$
113	C3H6 + O3 + 2O2 → 0.5(HCHO + 0.15CH3COOH + 0.71CH3O2 + 0.68CO + 0.54OH + 0.17HO2) + 0.5(CH3CHO + 0.52CO + 0.25HCOOH +0.23CO2 + 0.12OH +0.32HO2)	$1,0 \times 10^{-17}$	$5,5 \times 10^{-15}$ exp(-1880/T)
114	HOC3H6O2 + NO → CH3CHO + HCHO + HO2 + NO2 −O2 + 0.35 RTC3P C3H7ONO2prim + 0.65RTC3SxC3H7ONO2sec		όπως η 45 [$2,6 \times 10^{-12}$ exp(380/T)]
115	HOC3H6O2 + HO2 → HOC3H6OOH + O2		όπως η 72 [$3,5 \times 10^{-15}$ exp(1000/T)]
116	HOC3H6O2 + CH3O2 → (1.0 +K62a)(CH3CHO +2HCHO +2HO2 -O2) +K62a(CH3C(O)CH2OH +CH3OH +O2)		όπως η 75 [2 x $(2,5 \times 10^{-13} \times K25)^{0,5}$]
117	HOC3H6OOH + OH → HOC3H6O2 + H2O	$2,0 \times 10^{-11}$	
118	C4H10 + OH + O2 → C4H9O2 + H2O		$1,51 \times 10^{-17} \times T^2$ exp(190/T)
119	C4H9O2 + NO → NO2 + 0.67(CH3CH2COCH3 + HO2) + 0.33(C2H5O2 + CH3CHO − O2 + RTC4SxC4H9ONO2)		όπως η 45 [$2,6 \times 10^{-12}$ exp(380/T)]
120	C4H9O2 + HO2 → C4H9OOH + O2		όπως η 72 [$3,5 \times 10^{-15}$ exp(1000/T)]
121	C4H9O2 + CH3O2 → (1.0 +K62a)[HCHO +HO2 + 0.67(CH3CH2C(O)CH3 + HO2 -O2) +0.33(CH3CHO +CH3CH2O2-O2)] +K62a(CH3CH2C(O)CH3+CH3OH +O2)		όπως η 82 [2 x $(5,0 \times 10^{-15} \times K25)^{0,5}$]
122	OH + 1-C4H9ONO2 → products OH + 2-C4H9ONO2 → products	$1,6 \times 10^{-12}$ $8,6 \times 10^{-13}$	
123	C4H9ONO2 + hυ → products	RJ2PNO3	
124	C4H9OOH + hv + O2 → OH + 0.67(CH3CH2COCH3 + CHO2) + 0.33(C2H5O2 + CH3CHO)	RJMEPE	
125	C4H9OOH + OH → C4H9O2 + H2O		όπως η 49 [$2,6 \times 10^{-12}$ exp(190/T)]
126	C4H9OOH + OH → CH3CH2COCH3 + OH + H2O	RJACETO	$2,12 \times 10^{-18} \times T^2$ exp(1131/T)
127	CH3CH2COCH3 + hv + 2O2 → CH3COO2 + C2H5O2		
128	CH3CH2COCH3 + OH + 0.5O2 → CH3CHO2COCH3	$1,2 \times 10^{-12}$	$1,3 \times 10^{-12}$ exp(-25/T)

129	CH3CHO2COCH3 + NO +O2 → CH3CHO + CH3COO2 + NO2 + RTC4SxCH3CHONO2COCH3		όπως η 45 [2,6 x 10^{-12} exp(380/T)]
130	CH3CHO2COCH3 + HO2 → CH3CHOOHCOCH3 + O2		όπως η 72 [3,5 x 10^{-15} exp(1000/T)]
131	CH3CHONO2COCH3 + hv + O2 → CH3CHOC + CH3COO2 + NO2	RJ2PNO3	
132	CH3CHONO2COCH3 + OH → CH3COCOCH3 + NO2 + H2O	9,2 x 10^{-13}	
133	CH3CHOOHCOCH3 + OH → CH3CHO2COCH3 + H2O		όπως η 49 [2,6 x 10^{-12} exp(190/T)]
134	CH3CHOOHCOCH3 + OH → CH3COCOCH3 + OH + H2O		2,21 x 10^{-18} xT^2 exp(983/T)
135	CH3CHOOHCOCH3 + hv + O2 → CH3CHOC + CH3COO2 + OH	RJMEPE	
136	CH3COCOCH3 + hv + 2O2 → 2CH3COO2	RJCOCO	
137	C5H8 + OH → ISO2		2,54 x 10^{-11} exp(410/T)
138	ISO2 + NO +O2 → HCHO + HO2 + NO2 + 0.64MVK + 0.36MACR + RTC5SxNITRATES		0,45 x K33 [0,45 x 2,6 x 10^{-12} exp(380/T)]
139	ISO2 + HO2 → ISOOH + O2		όπως η 72 [3,5 x 10^{-15} exp(1000/T)]
140	ISO2 + CH3O2 + O2 → (1.0 − k62a)(2(HCHO + HO2) + 0.64MVK + 0.36MACR) + k62a(0.64MVKC + 0.36MACR + 2O2 + HCHO + CH3OH)		όπως η 82 [2 x (5,0 x10^{-15} x K25)^{0,5} }
141	ISOOH + OH → RO2 + H2O		όπως η 72 [3,5 x 10^{-15} exp(1000/T)]
142	ISOOH + hv + O2 → HCHO + OH + HO2 + 0.64MVK + 0.36MACR	RJMEPE	
143	ISOOH + OH + 2O2 → ISO2 + H2O	2,0x 10^{-11}	
144	RO2 + NO → CH2OHCHO + CH3COCHO + HO2 + NO2		όπως η 45 [2,6 x 10^{-12} exp(380/T)]
145	RO2 + HO2 → CH3COCHO + CH2OHCHO + H2O		όπως η 72 [3,5 x 10^{-15} exp(1000/T)]
146	NITRATES + hv + O2 → HCHO + HO2 + NO2 + 0.64MVK + 0.36MACR	RJ2PNO3	
147	NITRATES + OH + O2 → CH3COCHO + CH2OHCHOC + H2O + NO2		[0,46xk82] + [0,28x[9,5 x 10^{-12} exp(504/T)]] +] 0,23x[1,9x 10^{-11} exp(450/T)]]
148	MVK + O3 + 0.7488O2 → 0.38CH3COCHO + 0.2088CH3COO2 + 0.26CH3COCOOH + 0.26CO + 0.0432CH3COOH + 0.108CH3CHO + 0.62HCHO + 048CO2 + 0.54HO2 + 0.1008OH + 0.048H2 + 0.116H2O		4,2 x 10^{-15} exp(-2016/T)
149	MVK + OH → MVKO2		4,13 x 10^{-12} exp(452/T)
150	MVKO2 + NO + O2 → CH3COO2 + CH2OHCHO + NO2		όπως η 45 [2,6 x 10^{-12} exp(380/T)]
151	MVKO2 + HO2 → MVKOOH + O2		όπως η 72 [3,5 x 10^{-15} exp(1000/T)]
152	MVKOOH + hv + O2 → CH3COO2 + CH2OHCHO + OH	RJMEPE	
153	MVKOOH + OH → MVKO2 + H2O	όπως η 143 [2,0x 10^{-11}]	
154	MVKOOH + OH + 3O2 → CH3COO2 + 2CO + OH + C2HO2 + H2O		[2,12 x 10^{-18} xT^2 exp(1045/T) + 4,5 x 10^{-18} xT^2 exp(1032/T)]

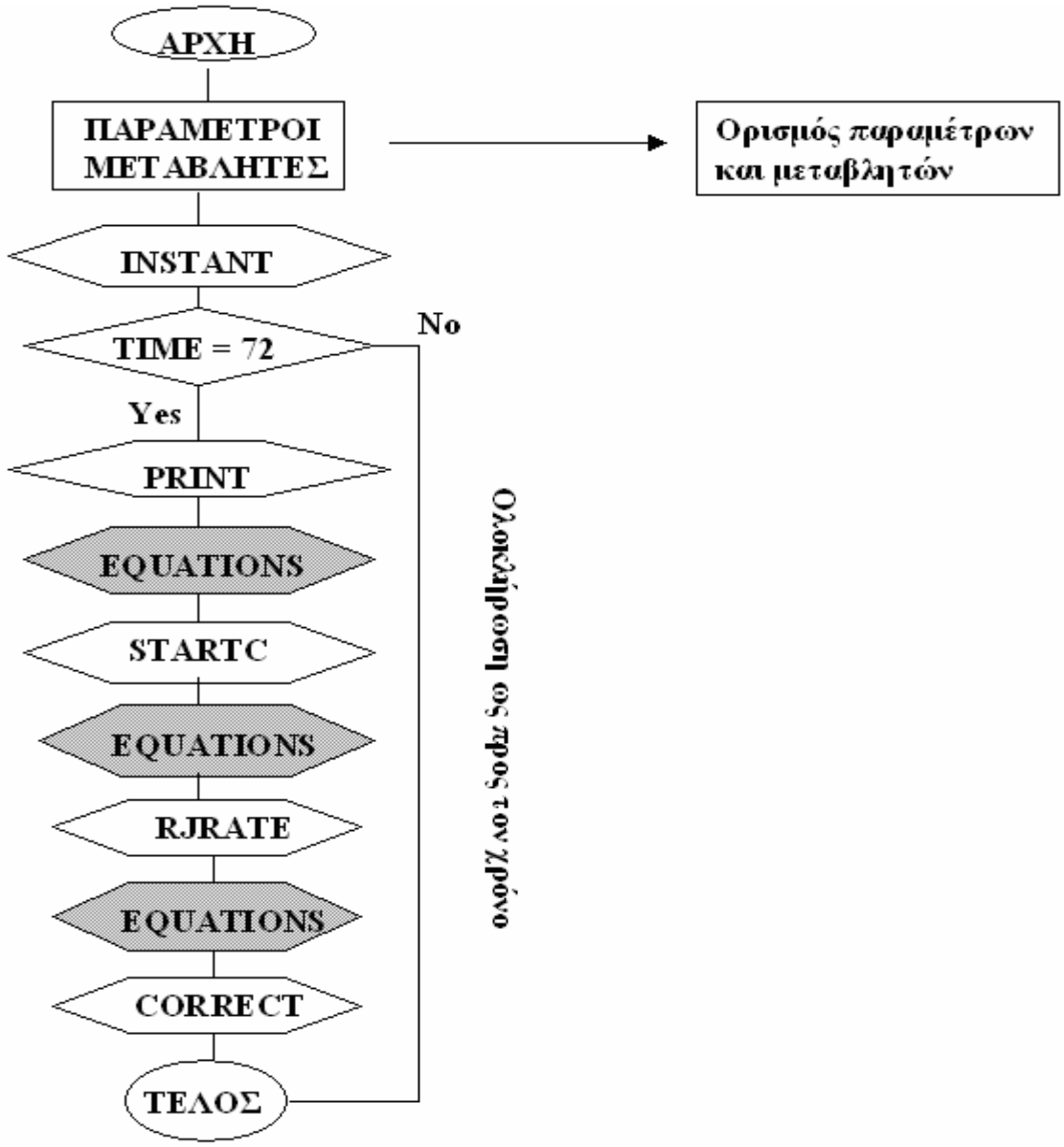
155	MACR + O3 + 1.476O2 → 0.2CH3COCHO + 1.6HCHO + 1.658CO + 0.142CO2 + 1.116HO2 + 0.72OH + 0.058H2O + 0.024H2		5,3 x 10^{-15} exp(-2520/T)
156	MACR + OH → MACRO2		1,9 x 10^{-11} exp(175/T)
157	MACRO2 + NO + O2 → CH3COCH2OH + CO + NO2 + HO2		όπως η 45 [2,6 x 10^{-12} exp(380/T)]
158	MACRO2 + HO2 → MACROOH + O2		όπως η 72 [3,5 x 10^{-15} exp(1000/T)]
159	MACROOH + OH → MACRO2		όπως η 49 [2,6 x 10^{-12} exp(190/T)]
160	MACROOH + hv + O2 → CH3COCH2OH + CO + OH + HO2	RJMEPE	
161	MACROOH + OH + O2 → CH3COCHO + CO + 2HO2 + OH + H2O		4,5 x 10^{-18} xT^2 exp(1032/T)
162	MACROOH + OH → CH3COCH2OH + CO + OH + H2O		όπως η 79 [5,1 x 10^{-12} exp(405/T)]
163	OH + CH3C(O)CH2OH → CH3COCHO + HO2 + H2O	3,0 x 10^{-12}	
164	ISOPRENE + O3 + 0.4175O2 → 0.425MACR + 0.18MVK + 0.12CH2C(CH3)COOH + 0.12CH3COCOOH + 0.84HCHO + 0.3CO + 0.24CO2 + 0.24HCOOH + 0.04C3H6 + 0.34OH + 0.025H2 + 0.19H2O		1,23 x 10^{-14} exp(-2013/T)
165	OH + HC(O)OH + O2 → CO2 + HO2 + H2O	4,5 x 10^{-13}	
166	NO3 + n-C4H10 +O2 → HNO3 + n-C4H9O2	4,6 x 10-17	2,8 x 10-12 exp(-3280/T)
167	NO3 + HCHO +O2 → HNO3 + HO2 +CO	5,6 x 10-16	
168	NO3 + CH3CHO +O2 → HNO3 + CH3O2 +CO	2,7 x 10-15	1,4 x 10-12 exp(-1860/T)
169	NO3 + CH3CH2CHO +O2 →HNO3 + CH3CH2O2 +CO	6,5 x 10-15	
170	NO3 + CH3OH +O2 → HNO3 + HCHO +HO2	1,3 x 10-16	9,4 x 10-13 exp(-2650/T)
171	NO3 + C2H4 → CH2(ONO2)CH2(OO) (A)	2,1 x 10-16	3,3 x 10-12 exp(-2880/T)
172	A + NO → 2NO2 + 2HCHO		όπως η 45 [2,6 x 10^{-12} exp(-360/T)]
173	A + NO3 → 2NO2 +2HCHO	Όπως η EtO2NO3 2,3 x 10^{-12}	
174	A + HO2 → O2 + B1 x(OH + NO2 +2HCHO) + B2x (NO2 + HCHO +CO + 2HO2 -2O2) + B3 x (CH2(ONO2)CH2(OO)OH)		όπως η 72 επί 0,387 [0,387 x 3,5 x 10-15 exp(1000/T)]
	B1 = (B) + hv → OH + NO2 +2HCHO	RJMEPE	
	B1= RJMEPE/(RJMEPE +3.74 x 10^{-12}xOH + 1.9 x 10^{-12} exp(190/T) x OH)		
	B2 = (B) + OH → NO2 + HCHO +CO +2HO2 -2O2 + OH	3,74 x 10^{-12}	
	B2= 3.74 x 10-12/(RJMEPE +3.74 x 10^{-12}xOH + 1.9 x 10-12 exp(190/T) x OH)		
	B3 = (B) + OH → (A) + H2O		1,9 x 10^{-12} exp(190/T)
	B3= 1.9 x 10-12 exp(190/T) /(RJMEPE +3.74 x 10^{-12}xOH + 1.9 x 10-12 exp(190/T) x OH)		
175	NO3 + C3H6 → { CH3CH(ONO2)CH2(OO) and CH3CH(OO)CH2(ONO2) } (C)	9,5 x 10-15	4,6 x 10-13 exp(-1155/T)
176	C + NO → 2NO2 + CH3CHO + HCHO		όπως η 45[2,6 x 10^{-12} exp(-360/T)]

177	C + NO3 → 2NO2 + CH3CHO + HCHO	Όπως η EtO2NO3 2,3 x 10^{-12}	
178	C + HO2 → O2 + B1 x(OH + NO2 +HCHO CH3CHO) +B2x (NO2 + CH3CHO +CO +HO2 -O2) +B3 x (C -OH) B1 = (D) + hv → CH3CHO +HCHO +NO2 +OH B2 = (D) + OH → CH3CHO +NO2 + CO + HO2 + OH B3 = (D) + OH → (C) + H2O	 RJMEPE 3,74 x 10^{-12}	όπως η 72 επί 0,520 [0,520 x 3,5 x 10-15 exp(1000/T)] 1,9 x 10^{-12} exp(190/T)
179	NO3 + CH2C(CH3)CHCH2 (isoprene) → Nitates (ISOPNO2)		3,03 x 10-12 exp(-446/T)
180	NO3 + CH2=C(CH3)CHO (methacrolein) → HNO3 + MACRO2	3,4 x 10-15	

Παράρτημα IV[1]

Το πρόγραμα Facsimile

Το αριθμητικό μοντέλο 0 διαστάσεων που δημιουργήθηκε και χρησιμοποιήθηκε για την παρούσα μελέτη, βασίζεται στο λογισμικό πακέτο facsimile, το οποίο επιλύει συστήματα διαφορικών εξισώσεων με μεγάλη ακρίβεια χρησιμοποιώντας μέθοδο μεταβλητού βήματος ολοκλήρωσης. Το λογικό διάγραμμα του προγράμματος, σε απλοποιημένη μορφή, φαίνεται παρακάτω[2].

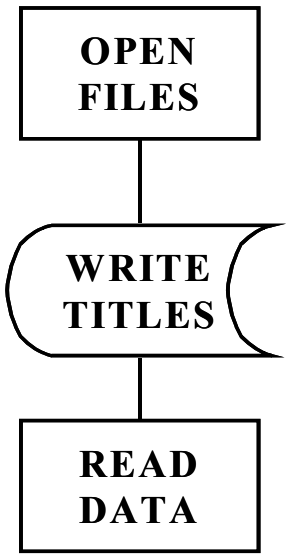


[1] Οι πληροφορίες του παραρτήματος αυτού, προέρχονται από την εργασία του Donousis (2003) και έχουν προσαρμοστεί στην μορφή του μοντέλου 0 διαστάσεων που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία.

[2] Οι τιμές των παραμέτρων δεν υπολογίζονται μέσω διαφορικών εξισώσεων, ενώ οι μεταβλητές υπολογίζονται μέσω διαφορικών εξισώσεων.

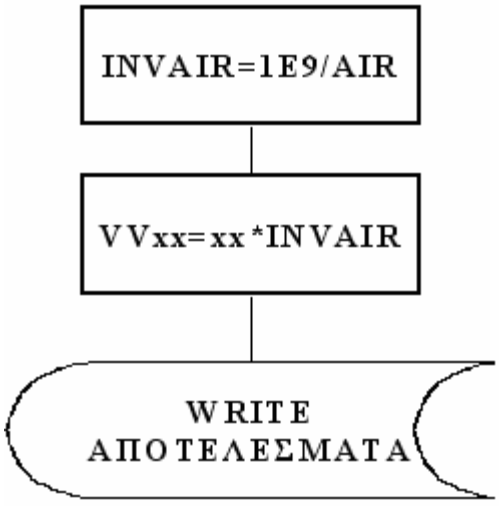
Πιο αναλυτικά για κάθε επιμέρους ρουτίνα:

INSTANT



Σε αυτή την ρουτίνα ορίζονται οι αρχικές συγκεντρώσεις των ενώσεων, ορίζονται οι εκπομπές των ενώσεων, ανοίγονται τα αρχεία δεδομένων και αποτελεσμάτων, γράφονται οι τίτλοι στα αρχεία αποτελεσμάτων και διαβάζονται τα δεδομένα από τα αντίστοιχα αρχεία. Δηλαδή εδώ διεκπεραιώνονται εργασίες που γίνονται μόνο μια φορά και στην αρχή του προγράμματος.

PRINT



Η ρουτίνα αυτή μετατρέπει τις μονάδες συγκέντρωσης (από μόρια ανά κυβικό εκατοστό (molecules/cm^3), που χρησιμοποιούνται στις διαφορικές εξισώσεις, σε μέρη στο δισεκατομμύριο (ppb)) και στη συνέχεια γράφει τα αποτελέσματα στα αντίστοιχα αρχεία.

STARTC

Στην ρουτίνα αυτή υπολογίζονται οι σταθερές ταχύτητας των αντιδράσεων.

CORRECT

xx=xx/AIR0*AIR

διορθώνει τις τιμές των συγκεντρώσεων, που υπολογίζονται, παίρνοντας υπ'όψη τις αλλαγές της πυκνότητας στο box model κι επομένως τη διαστολή και συστολή των αερίων, λόγω μεταβολών της θερμοκρασίας ή και της πίεσης (με βάση μετεωρολογικά δεδομένα και παρατηρήσεις). Να σημειωθεί ότι στην περίπτωσή μας (δεδομένου ότι οι προσομοιώσεις διενεργούνται σε σταθερή θερμοκρασία) ουσιαστικά αυτή η ρουτίνα είναι ανενεργή.

RJRATE

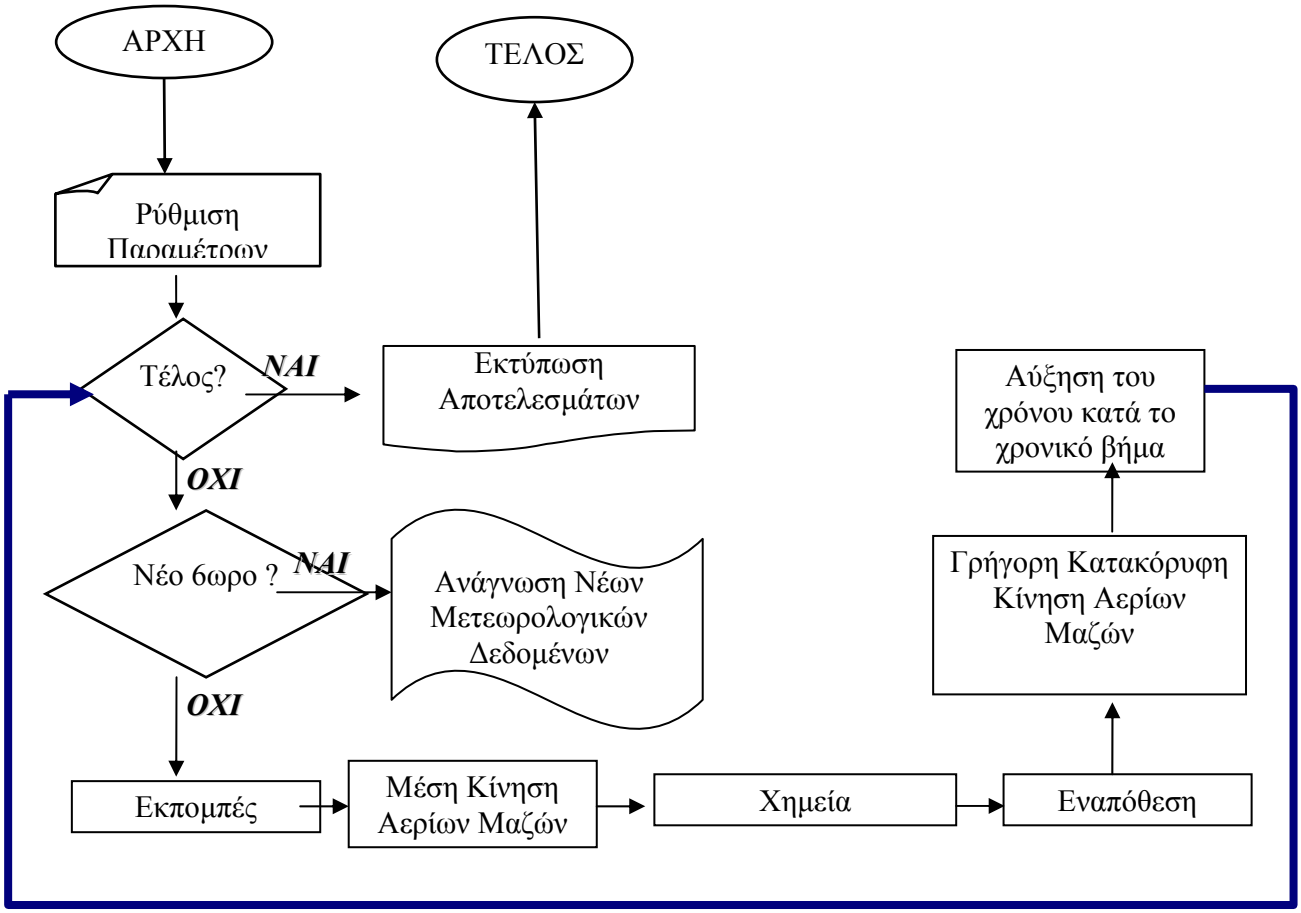
Εδώ, με βάση τα 24ωρα δεδομένα, ορίζονται στις παρατηρηθήσες τιμές ή υπολογίζονται οι σταθερές φωτοδιάσπασης (RJxx) των ενώσεων (xx), που αντιστοιχούν στην ώρα για την οποία πραγματοποιεί ολοκληρώσεις το πρόγραμμα.

EQUATIONS

Είναι το κομμάτι του προγράμματος στο οποίο δηλώνονται και επιλύονται οι διαφορικές εξισώσεις, για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων των χημικών ενώσεων.

Παράρτημα V

Λογικό διάγραμμα του μοντέλου TM3[1]



[1] (Myriokefalitakis, 2006)