ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ - ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΕΩΡΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΚΛΙΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ

## ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΥΠΟΒΑΘΡΟΥ ΤΗΣ ΑΕΡΙΑΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΣΤΗΝ ΕΥΡΩΠΗ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

## ΔΗΜΗΤΡΗΣ ΑΚΡΙΤΙΔΗΣ

ΦΥΣΙΚΟΣ MSc ΜΕΤΕΩΡΟΛΟΓΙΑΣ, ΚΛΙΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

#### ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2014

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

#### ΔΗΜΗΤΡΗΣ ΑΚΡΙΤΙΔΗΣ ΦΥΣΙΚΟΣ MSc ΜΕΤΕΩΡΟΛΟΓΙΑΣ, ΚΛΙΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

## ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΥΠΟΒΑΘΡΟΥ ΤΗΣ ΑΕΡΙΑΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΣΤΗΝ ΕΥΡΩΠΗ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας

Τομέας Μετεωρολογίας και Κλιματολογίας

Ημερομηνία Προφορικής Εξέτασης: 17 Οκτωβρίου 2014

<u>Εξεταστική Επιτροπή</u>

**Πρόδρομος Ζάνης** Αναπληρωτής Καθηγητής, Α.Π.Θ: Επιβλέπων

**Θεόδωρος Καρακώστας** Καθηγητής, Α.Π.Θ: Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής

**Ιωάννης Πυθαρούλης** Επίκουρος Καθηγητής, Α.Π.Θ: Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής

**Μαρία Κανακίδου** Καθηγήτρια, Πανεπιστήμιο Κρήτης: Εξετάστρια

Νικόλαος Μιχαλόπουλος Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Κρήτης: Εξεταστής

Κωνσταντία Τολίκα Επίκουρη Καθηγήτρια, Α.Π.Θ: Εξετάστρια

Ελένη Κατράγκου Λέκτορας, Α.Π.Θ: Εξετάστρια στους γονείς μου, Σάββα και Μαίρη στην αδερφή μου, Ρούλα στο θείο μου, Πέτρο στη σύντροφό μου, Τζένη που χάρη στην αγάπη τους έφτασα εδώ

Get you on a higher plane to a jet stream and take you through the stratosphere and check out the planets there and then take you down "Patti Smith-1975"

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στον Τομέα Μετεωρολογίας και Κλιματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης. Η περαίωσή της αποτελεί το επιστέγασμα μιας μεγάλης προσωπικής προσπάθειας, που δίχως όμως την παρουσία, υποστήριξη και ανεκτικότητα ορισμένων ανθρώπων δεν θα ήταν εφικτή. Θα ήθελα λοιπόν, πέρα από κάθε τυπικότητα, να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου σε όλους όσους συνέβαλαν, ο καθένας με τον τρόπο του, στην ολοκλήρωση της διατριβής μου.

Πρώτο από όλους, θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς τον επιβλέποντα της διατριβής μου Αναπληρωτή Καθηγητή (Α.Π.Θ) κ. Πρόδρομο Ζάνη, για την καθοδήγηση και τη στήριξή του καθ' όλη τη διάρκεια της ερευνητικής μου προσπάθειας. Τον ευχαριστώ που από την άνοιξη του 2006 ήταν πάντα δίπλα μου ως επιστήμονας και ως άνθρωπος.

Ευχαριστώ επίσης βαθύτατα τη Λέκτορα (Α.Π.Θ) κα. Ελένη Κατράγκου, μέλος της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής μου, που από την αρχή της διδακτορικής μου διατριβής μου προσέφερε ευγενικά και υπομονετικά την βοήθειά της σε θέματα σχετικά με το μοντέλο CAMx καθώς και στην ανάλυση και ερμηνεία των αποτελεσμάτων. Οφείλω επίσης να ευχαριστήσω το συνάδελφο Ιωάννη Τεγούλια για τις άμεσες λύσεις που μου παρείχε σε τεχνικά προβλήματα που εμφανίστηκαν κατά καιρούς, καθώς και για τη βοήθειά του σε θέματα ανάλυσης των αποτελεσμάτων.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής μου, τον Καθηγητή (Α.Π.Θ) κ. Θεόδωρο Καρακώστα για την αμέριστη συμπαράστασή του και την εμπιστοσύνη που έδειχνε πάντα στο πρόσωπο μου, καθώς και τον Επίκουρο Καθηγητή (Α.Π.Θ) κ. Ιωάννη Πυθαρούλη για τις εποικοδομητικές του υποδείξεις και την άμεση βοήθεια που μου παρείχε όποτε τη χρειαζόμουν.

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω και στα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής μου, την Καθηγήτρια (Πανεπιστήμιο Κρήτης) κα. Μαρία Κανακίδου, τον Καθηγητή (Πανεπιστήμιο Κρήτης) κ. Νικόλαο Μιχαλόπουλο και την Επίκουρη Καθηγήτρια (Α.Π.Θ) κα. Κωνσταντία Τολίκα για την πρόθυμη συμμετοχή τους στην κρίση της διδακτορικής μου διατριβής, καθώς και στα υπόλοιπα μέλη ΔΕΠ του Τομέα Μετεωρολογίας και Κλιματολογίας για το ενδιαφέρον και τις γνώσεις που μου προσέφεραν από το 2005 ως σήμερα.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τη Δρ. Αναστασία Πούπκου (Εργαστήριο Φυσικής της Ατμόσφαιρας, Α.Π.Θ) και τον Δρ. Κωνσταντίνο Μαρκάκη (Institut P.-S. Laplace, Laboratoire de Météorologie Dynamique, Ecole Polytechnique) για την προετοιμασία και ευγενική παραχώρηση των δεδομένων των ανθρωπογενών εκπομπών, όπως επίσης και το Δρ. Martin Schultz (IEK-8, Forschungszentrum, Jülich) για την παραχώρηση των δεδομένων του παγκόσμιου μοντέλου ECHAM5/MOZ.

Οφείλω να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στους γονείς μου Σάββα και Μαίρη, στην αδερφή μου Ρούλα και στο θείο μου Πέτρο, για την αγάπη και τη στήριξη που μου παρείχαν όλα αυτά τα χρόνια. Ένα μεγάλο ευχαριστώ στους φίλους και τις φίλες μου για τη συμπαράστασή τους και την ανοχή που επέδειξαν σε αρκετές "βουβές" στιγμές που το μυαλό ταξίδευε. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη σύντροφό μου Τζένη, για την αγάπη, τη στήριξη και την ανεκτικότητά της τα τελευταία πέντε χρόνια. Την ευχαριστώ για τις στιγμές που πίστευε σε εμένα περισσότερο από ότι εγώ ο ίδιος στον εαυτό μου.

Δημήτρης Ακριτίδης, 2014

#### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι η μελέτη της φωτοχημικής ρύπανσης στην Ευρώπη με τη σύζευξη (off line coupling) του περιοχικού κλιματικού μοντέλου RegCM3 και του μοντέλου ποιότητας αέρα CAMx εστιάζοντας στο όζον και στη συμβολή των πλευρικών χημικών οριακών συνθηκών και των εκπομπών στα επίπεδα και τη μεταβλητότητά του. Στα πλαίσια αυτά, διεξήχθησαν τέσσερις προσομοιώσεις με το μοντέλο CAMx για τη χρονική περίοδο 1996-2006, εφαρμόζοντας διάφορα σενάρια πλευρικών χημικών οριακών συνθηκών και ανθρωπογενών εκπομπών. Αρχικά, αξιολογήθηκε η ικανότητα του συστήματος να προσομοιώσει τις χωρικές και χρονικές διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων του επιφανειακού όζοντος για την περίοδο 1996-2000 συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων με δεδομένα επίγειων παρατηρήσεων από το δίκτυο του ΕΜΕΡ. Επιπλέον, αξιολογήθηκε η επίδραση των πλευρικών χημικών οριακών συνθηκών στα επίπεδα και τη μεταβλητότητα του επιφανειακού όζοντος εφαρμόζοντας σταθερές και μεταβλητές χωρικά και χρονικά πλευρικές οριακές συνθήκες. Σημαντική βελτίωση βρέθηκε σε περιοχές που βρίσκονται κοντά στα βόρεια και βορειοδυτικά όρια της περιοχής μελέτης ως αποτέλεσμα της εφαρμογής μεταβλητών χημικών οριακών συνθηκών από το παγκόσμιο μοντέλο χημείας (chemistry general circulation βελτίωση model) ECHAM5/MOZ. Διερευνήθηκε πιθανή μεταξύ των προσομοιώσεων παγκόσμιας και περιοχικής κλίμακας συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των συστημάτων ECHAM5/MOZ και RegCM3/CAMx αντίστοιχα. Υπολογίστηκε ο μέσος εποχιακός κύκλος του όζοντος για διάφορες περιοχές της Ευρώπης καθώς και ο μέσος ημερήσιος κύκλος του όζοντος τόσο σε ετήσια όσο και εποχιακή βάση. Στη συνέχεια, υπολογίστηκαν οι μέσες ετήσιες και εποχιακές τάσεις του επιφανειακού όζοντος στην Ευρώπη για την περίοδο 1996-2006 τόσο για τις παρατηρήσεις όσο και για το μοντέλο με σκοπό να αξιολογηθεί η ικανότητα του συστήματος να αναπαραγάγει τις παρατηρούμενες τάσεις του όζοντος. Επιπλέον, προσδιορίστηκε η συνεισφορά της μετεωρολογίας και των εκπομπών στις ετήσιες και εποχιακές τάσεις του όζοντος εφαρμόζοντας σταθερές και μεταβλητές ανά έτος ανθρωπογενείς εκπομπές. Το σύστημα αναπαράγει αρκετά καλά τις παρατηρούμενες τάσεις του όζοντος στις ρυπασμένες περιοχές, τονίζοντας το ρόλο των μεταβλητών ανθρωπογενών εκπομπών στις τάσεις του όζοντος σε αυτές τις περιοχές.

## ABSTRACT

The purpose of this thesis is to study the photochemical pollution over Europe using the air guality model CAMx coupled offline with the regional climate model RegCM3 focusing on ozone and the impact of chemical lateral boundary conditions and emissions on ozone levels and variability. Within this framework four simulations were carried out by CAMx using various chemical lateral boundary conditions and anthropogenic emission scenarios. The ability of the modeling system to reproduce the spatial and temporal variations of surface ozone concentrations for the period 1996-2000 was evaluated by comparing models results with observational data from the EMEP network. Furthermore, the impact of chemical boundary conditions on ozone levels and variability was evaluated by implementing constant and varying chemical boundary conditions. Significant improvement was found in areas near the north and northwest boundaries of the domain as a result of using varying chemical boundary conditions from the chemistry general circulation model ECHAM5/MOZ. A possible improvement between the global and regional scale simulations was investigated by comparing the results of the ECHAM5/MOZ and RegCM3/CAMx systems respectively. Both annual and diurnal cycles of ozone were calculated for various European regions. Mean annual and seasonal surface ozone trends over Europe for the period 1996-2006 were calculated for both model and observations, in order to evaluate the ability of the modeling system to reproduce the observed ozone trends. Moreover, the contribution of meteorology and emissions to annual and seasonal ozone trends was estimated by implementing year to year constant and varying anthropogenic emissions. The observed ozone trends are captured fairly well by the modeling system over the highly polluted areas, enhancing the role of varying anthropogenic emissions on ozone trends over these regions.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1 ГENIKA	1
1.2 ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΟ ΟΖΟΝ	3
1.3 ΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ ΣΤΗΝ ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΑ	5
1.3.1 ΒΑΣΙΚΟΣ ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ O <sub>3</sub> , NO KAI NO <sub>2</sub>	5
1.3.2 ΕΥΑΙΣΘΗΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΟΖΟΝΤΟΣ ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ NOx KAI VOC	12
1.3.3 ΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΤΗΣ ΝΥΧΤΑΣ	14
1.4 ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΣΤΗΝ ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΑ	15
1.4.1 ΔΙΗΠΕΙΡΩΤΙΚΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ	16
1.4.2 ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΑΠΟ ΤΗ ΣΤΡΑΤΟΣΦΑΙΡΑ ΣΤΗΝ ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΑ (STT)	18
1.5 ΙΣΟΖΥΓΙΟ ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ	20
1.6 ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΩΝ ΕΚΠΟΜΠΩΝ ΤΩΝ ΠΡΟΔΡΟΜΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ	22
1.7 ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ-ΚΛΙΜΑΤΟΣ	24
1.8 ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΑΕΡΑ	26
1.8.1 ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΑΕΡΑ	26
1.8.2 ΒΑΣΙΚΕΣ ΣΥΝΙΣΤΩΣΕΣ ΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΑΕΡΑ	29
1.8.3 ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΕΝΟΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ	31
1.9 ΣΤΟΧΟΙ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	34
2. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ RegCM3/CAMx	36
2.1 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	36
2.2 ΠΕΡΙΟΧΙΚΟ ΚΛΙΜΑΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ RegCM3	38
2.2.1 ГENIKA	38
2.2.2 ΦΥΣΙΚΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ	39
2.2.3 ΠΕΡΙΟΧΙΚΕΣ ΚΛΙΜΑΤΙΚΕΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ	40
2.3 ΜΟΝΤΕΛΟ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΑΕΡΑ CAMx	40
2.3.1 ГENIKA	40
2.3.2 ΕΞΙΣΩΣΗ ΣΥΝΕΧΕΙΑΣ ΚΑΤΑ EULER	43
2.3.3 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΟΥ ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ	44
2.3.4 ΜΕΤΕΩΡΟΛΟΓΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΕΙΣΟΔΟΥ	45
2.3.5 ΧΗΜΙΚΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ	47
2.3.6 ΡΥΘΜΟΙ ΦΩΤΟΛΥΣΗΣ	49
2.3.7 ΑΡΧΙΚΕΣ ΚΑΙ ΟΡΙΑΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ	50
2.3.8 ΕΚΠΟΜΠΕΣ	53
2.4 ΔΟΚΙΜΑΣΤΙΚΕΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ ΜΕ ΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ CAMx	55

3. ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ RegCM3/CAMx	59
3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	59
3.2 ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΣΤΑΘΜΟΙ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	61
3.3 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ	64
3.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	66
3.4.1 ΠΕΔΙΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ	66
3.4.2 ΕΤΗΣΙΑ ΒΑΣΗ	68
3.4.3 ΕΠΟΧΙΑΚΗ ΒΑΣΗ	78
3.4.4 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΩΝ ΠΕΡΙΟΧΙΚΗΣ ΚΑΙ ΠΑΓΚΟΣΜΙΑΣ ΚΛΙΜΑΚΑΣ	80
3.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	85
4. ΜΕΣΟΣ ΕΠΟΧΙΑΚΟΣ ΚΑΙ ΗΜΕΡΗΣΙΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ	87
4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	87
4.2 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	89
4.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	90
4.3.1 ΜΕΣΟΣ ΕΠΟΧΙΑΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ	90
4.3.2 ΜΕΣΟΣ ΗΜΕΡΗΣΙΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ	100
4.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	104
5. ΤΑΣΕΙΣ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ ΣΤΗΝ ΕΥΡΩΠΗ	106
5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	106
5.2 ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	109
5.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	110
5.3.1 ΕΤΗΣΙΕΣ ΤΑΣΕΙΣ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ	110
5.3.2 ΕΠΟΧΙΑΚΕΣ ΤΑΣΕΙΣ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ	118
5.3.3 ΜΕΣΕΣ ΕΥΡΩΠΑΙΚΕΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΟΧΙΚΕΣ ΤΑΣΕΙΣ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ	124
5.3.4 ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΣΥΧΝΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΤΑΣΕΩΝ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ	126
5.3.5 ΤΑΣΕΙΣ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΤΗΣ ΗΜΕΡΑΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΝΥΧΤΑΣ	127
5.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	129
6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	132
ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ-ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΕΙΣ	137
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	139
ПАРАРТНМА	152
ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ ΚΑΙ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	174

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## 1.1 Γενικά

Ο όρος ατμοσφαιρικοί ρύποι αναφέρεται σε χημικά στοιχεία ή ενώσεις που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα με τη μορφή αερίων, σταγονιδίων ή στερεών σωματιδίων σε συγκεντρώσεις ή διάρκεια που μπορούν να προκαλέσουν αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία, στους ζωντανούς οργανισμούς και στα οικοσυστήματα βραχυπρόθεσμα ή μακροπρόθεσμα. Οι φυσικές πηγές των ατμοσφαιρικών ρύπων αναφέρονται στις πηγές εκπομπών από φυσικές διεργασίες όπως η ηφαιστειακή δραστηριότητα (κυρίως αιωρούμενα σωματίδια, διοξείδιο του θείου, υδρόθειο και μεθάνιο), οι πυρκαγιές δασών (κυρίως αιωρούμενα σωματίδια, μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα), οι ωκεανοί (κυρίως χλωριούχο νάτριο και θειικά άλατα), η βιολογική αποσύνθεση των φυτών και των ζώων (κυρίως υδρογονάνθρακες, αμμωνία και υδρόθειο), η αποσάθρωση του εδάφους (αιωρούμενα σωματίδια) και η χλωρίδα της γης (κυρίως υδρογονάνθρακες). Το μεγαλύτερο ποσοστό των παραγόμενων αέριων ρύπων προέρχεται από καθαρά φυσικές πηγές χωρίς ωστόσο αυτοί να παρουσιάζουν υψηλές συγκεντρώσεις (λίγες εξαιρέσεις), καθώς η καλή διασπορά των φυσικών πηγών ανά την υφήλιο προσφέρει τη δυνατότητα καλύτερης ανάμιξης των ρύπων με τον καθαρό αέρα. Ωστόσο οι ανθρωπογενείς εκπομπές είναι κυρίως υπεύθυνες για τα μεγάλα περιβαλλοντικά προβλήματα που εμφανίστηκαν σε τοπική, περιφερειακή και παγκόσμια κλίμακα όπως η φωτοχημική ρύπανση, η καπνομίχλη, η όξινη εναπόθεση, η μείωση του στρατοσφαιρικού όζοντος και η υπερθέρμανση του πλανήτη μέσω της ενίσχυσης του φαινομένου του θερμοκηπίου. Ως κυριότερες πηγές ανθρωπογενούς ατμοσφαιρικής ρύπανσης μπορούμε να θεωρήσουμε τα μέσα μεταφοράς (υδρογονάνθρακες, μονοξείδιο του άνθρακα, οξείδια του αζώτου), την οικιακή θέρμανση (κυρίως διοξείδιο του θείου) και τη βιομηχανική δραστηριότητα.

Η παρούσα διατριβή μελετά τη μεταβλητότητα της αέριας ρύπανσης εστιάζοντας στη φωτοχημική ρύπανση με έμφαση στο όζον και την απόκριση του στις από έτος σε έτος μεταβολές των πρόδρομων ενώσεων του. Μερικοί από τους σημαντικότερους ατμοσφαιρικούς ρύπους είναι το τροποσφαιρικό όζον, το μονοξείδιο του αζώτου, το διοξείδιο του αζώτου, το μονοξείδιο του άνθρακα και οι πτητικές οργανικές ενώσεις.

#### Μονοξείδιο του αζώτου (NO) και διοξείδιο του αζώτου (NO<sub>2</sub>)

Το NO είναι πρωτογενής ρύπος (ανθρωπογενείς και φυσικές πηγές) ενώ το NO<sub>2</sub> κυρίως δευτερογενής ρύπος ως προϊόν της οξείδωσης του NO. Τα οξείδια του αζώτου NO και NO<sub>2</sub> εμπλέκονται και ενεργοποιούν το φωτοχημικό κύκλο αντιδράσεων στην ατμόσφαιρα και το σχηματισμό της φωτοχημικής ρύπανσης, παίζοντας καθοριστικό ρόλο στον έλεγχο του τροποσφαιρικού όζοντος καθώς επίσης και στη δημιουργία της όξινης βροχής. Ο όρος NOx απευθύνεται στο άθροισμα των συγκεντρώσεων NO και NO<sub>2</sub> καθώς η αλληλομετατροπή ανάμεσα σε NO και NO<sub>2</sub> γίνεται αρκετά γρήγορα.

#### Μονοξείδιο του άνθρακα (CO)

Πηγές εκπομπής του CO αποτελούν τα αυτοκίνητα, οι εγκαταστάσεις θέρμανσης και οι βιομηχανίες, οπότε το CO εκπέμπεται κυρίως ως προϊόν της ατελούς καύσης του άνθρακα. Φυσικές πηγές του CO αποτελούν τα ηφαίστεια, οι ηλεκτρικές εκκενώσεις, οι πυρκαγιές δασών και η οξείδωση του ατμοσφαιρικού μεθανίου. Η σημαντικότερη διεργασία απομάκρυνσης του από την ατμόσφαιρα είναι η οξείδωση του σε CO<sub>2</sub> (Seinfeld and Pandis, 1998). Ο χρόνος ζωής του είναι 2-4 μήνες και παίζει σημαντικό ρόλο στη χημεία του τροποσφαιρικού όζοντος.

#### Πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC)

Στην ατμόσφαιρα υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός υδρογονανθράκων και άλλων οργανικών ενώσεων, που βρίσκονται σε αέρια φάση και ονομάζονται πτητικές οργανικές ενώσεις. Ο ρόλος των VOC στην ατμοσφαιρική χημεία είναι πολύ σημαντικός τόσο σε τοπική όσο και σε παγκόσμια κλίμακα. Οι πτητικές οργανικές ενώσεις με εξαίρεση το μεθάνιο, του οποίου η συμμετοχή στο φωτοχημικό σχηματισμό O<sub>3</sub> θεωρείται ασήμαντη, ονομάζονται πτητικές οργανικές ενώσεις εκτός μεθανίου (NMVOC). Οι κυριότερες κατηγορίες VOC που ανιχνεύονται στην ατμόσφαιρα είναι:

α) τα αλκάνια ή παραφίνες (π.χ. μεθάνιο (CH<sub>4</sub>), αιθάνιο (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), εξάνιο (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>)).

β) τα αλκένια ή ολεφίνες (π.χ. αιθένιο (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), προπένιο (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)).

γ) τα αλκαδιένια (π.χ. βουταδιένιο (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)).

δ) τα αλκίνια (π.χ. ακετυλένιο (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>))

ε) οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες (π.χ. βενζόλιο (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), τολουόλιο (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>), ξυλόλιο (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>)).

στ) οι αλδεΰδες (π.χ. φορμαλδεΰδη (ΗCHO), ακεταλδεΰδη (CH<sub>3</sub>CHO), ακρολεΐνη (CH<sub>2</sub>CHCHO)).

 $\zeta$ ) οι κετόνες (π.χ. ακετόνη (CH<sub>3</sub>C(O)CH<sub>3</sub>)).

η) τα βιοαλκένια (π.χ. ισοπρένιο ( $C_5H_8$ ), μονοτερπένια ( $C_{10}H_{16}$ )) (Seinfeld and Pandis, 1998).

Οι πτητικές οργανικές ενώσεις παρουσιάζουν ενδιαφέρον όχι μόνο εξαιτίας της χημικής τους συμπεριφοράς (σημαντικό ρόλο στην παραγωγή του όζοντος), αλλά εξαιτίας και της επίδρασης, ορισμένων από αυτές, στην υγεία των ανθρώπων, όπως για παράδειγμα οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες που είναι ενώσεις τοξικές.

#### 1.2 Τροποσφαιρικό όζον

Τα μεγαλύτερα ποσοστά (περίπου 90%) του όζοντος στην ατμόσφαιρα εντοπίζονται στην στρατόσφαιρα (15-50 χλμ). Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται στα μεσαία γεωγραφικά πλάτη και σε υψόμετρο περίπου 25 χλμ (Σχήμα 1.1). Το στρατοσφαιρικό όζον δρα ως φίλτρο στο υπεριώδες φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας καθώς απορροφά πλήρως την υπεριώδη-γ ακτινοβολία (200-280 nm) και σε μεγάλο βαθμό την υπεριώδη-β ακτινοβολία (280-320 nm) που είναι επικίνδυνες για τους ζωντανούς οργανισμούς. Η μείωση του όζοντος στην στρατόσφαιρα από την χρήση ανθρωπογενών χημικών ενώσεων (όπως οι χλωροφθοράνθρακες) τις τελευταίες δεκαετίες του 20<sup>ου</sup> αιώνα είναι ένα πρόβλημα παγκόσμιας κλίμακας, το οποίο απασχόλησε ιδιαίτερα και συνεχίζει να απασχολεί την επιστημονική κοινότητα και τις κυβερνήσεις των κρατών.

4



**Σχήμα 1.1** Τυπική κατακόρυφη κατανομή του όζοντος στην ατμόσφαιρα (Πηγή: http://faculty.uca.edu/johnc/life1440.htm)

Το υπόλοιπο ποσοστό (περίπου 10%) του όζοντος συναντάται στην τροπόσφαιρα (0-15 χλμ). Το τροποσφαιρικό όζον είναι ένας δευτερογενής ρύπος που διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη χημεία της τροπόσφαιρας και στην οικολογική ισορροπία του πλανήτη. Μεγάλες συγκεντρώσεις όζοντος κοντά στην επιφάνεια του εδάφους είναι τοξικές τόσο για τα οικοσυστήματα (Reich and Amundson, 1985; Fuhrer et al., 1997; Ferretti et al., 2007) όσο και για τον άνθρωπο (Lippmann, 1991; Stedman, 2004; Parodi et al., 2005). Παράλληλα το τροποσφαιρικό όζον ρυθμίζει την οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας (Penkett, 1988), καθώς αποτελεί τη βασική πηγή του πιο σημαντικού οξειδωτικού μέσου στην τροπόσφαιρα, της ρίζας του υδροξυλίου (OH) που προκαλεί την έναρξη αλυσιδωτών αντιδράσεων οξειδώνοντας διάφορα ιχνοστοιχεία που διαφορετικά θα δρούσαν ως θερμοκηπικά αέρια. Επίσης το τροποσφαιρικό όζον που βρίσκεται στα ανώτερα στρώματα της τροπόσφαιρας δρα ως θερμοκηπικό αέριο

απορροφώντας την εξερχόμενη γήινη υπέρυθρη ακτινοβολία, δρώντας με αυτό τον τρόπο επικουρικά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου (IPCC, 2007). Το όζον στην τροπόσφαιρα προέρχεται αφενός από τη μεταφορά στρατοσφαιρικού όζοντος και αφετέρου από τη φωτοχημική παραγωγή του. Η απομάκρυνση του πραγματοποιείται μέσω διεργασιών όπως η αντίδραση φωτόλυσής του, οι χημικές αντιδράσεις του με άλλες ενώσεις όπως τα οξείδια του αζώτου και οι υδρογονάνθρακες, η ξηρή εναπόθεσή του στο έδαφος και η διάλυσή του στο νερό των θαλασσών.

## 1.3 Χημεία του όζοντος στην τροπόσφαιρα

Με την αναγνώριση του όζοντος ως του κυριότερου ρύπου της φωτοχημικής αιθαλομίχλης τη δεκαετία του 1950 (Haagen-Smit, 1952; Haagen-Smit et al., 1953), ξεκίνησε η κατανόηση των μηχανισμών παραγωγής του όζοντος στην τροπόσφαιρα από την επιστημονική κοινότητα. Οι έρευνες που ακολούθησαν τα επόμενα 20 χρόνια έθεσαν τις βάσεις γύρω από τη χημεία της τροπόσφαιρας (Weinstock, 1969; Levy, 1971). Η τροπόσφαιρα δρώντας ως "χημικός αντιδραστήρας" έχει διαφορετικές ιδιότητες από τη στρατόσφαιρα. Η μεταφορά των ρύπων από την τροπόσφαιρα προς τη στρατόσφαιρα πραγματοποιείται αρκετά βραδύτερα από ότι η ανάμειξη τους στο εσωτερικό της ίδιας της τροπόσφαιρας.

#### 1.3.1 Βασικός φωτοχημικός κύκλος O<sub>3</sub>, NO και NO<sub>2</sub>

Οι μηχανισμοί παραγωγής και καταστροφής του όζοντος στην τροπόσφαιρα οδηγούνται φωτοχημικά σύμφωνα με τη διαθεσιμότητα των οξειδίων του αζώτου (NOx=NO+NO<sub>2</sub>), των υδρατμών (H<sub>2</sub>O), των υδρογονανθράκων (RH), άλλων πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC) και του μονοξειδίου του άνθρακα (CO). Η ελεύθερη ρίζα του υδροξυλίου (OH), που είναι υπεύθυνη για την οξείδωση των περισσότερων ατμοσφαιρικών αέριων ενώσεων, παράγεται πρώτιστα από τη φωτόλυση του όζοντος σε μήκη κύματος μικρότερα από 315 nm (A1.1) ακολουθούμενη από την αντίδραση του προκύπτοντος διεγερμένου ατομικού οξυγόνου O(<sup>1</sup>D) με τους υδρατμούς (A1.2),

υποδεικνύοντας τον καταλυτικό ρόλο του όζοντος στην οξειδωτική ικανότητα της τροπόσφαιρας.

 $O_3$  + hv ( $\lambda$ <315 nm)  $\rightarrow$   $O_2$  +  $O(^1D)$  (A1.1)

$$O(^{1}D) + H_{2}O \rightarrow 2OH \quad (A1.2)$$

**Σχήμα 1.2** Σχηματική αναπαράσταση του μηδενικού κύκλου του όζοντος από τις αντιδράσεις A1.4, A1.5 και A1.6 (Zanis, 1999a).

Η βασική χημική αντίδραση παραγωγής όζοντος είναι η αντίδραση του μοριακού με το ατομικό οξυγόνο παρουσία ενός μορίου Μ (π.χ N<sub>2</sub>) (A1.3), όπου το ατομικό οξυγόνο προέρχεται από τη φωτόλυση του διοξειδίου του αζώτου (A1.4). Παράλληλα, το μονοξείδιο του αζώτου που προκύπτει αντιδρά ταχύτατα με το όζον σχηματίζοντας διοξείδιο του αζώτου (A1.5). Οι αντιδράσεις (A1.3), (A1.4) και (A1.5) οδηγούν σε μηδενικό αποτέλεσμα όζοντος (Φωτοσταθερή κατάσταση, PSS) (Σχήμα 1.2).

$$O_2 + O + M \rightarrow O_3 + M \quad (A1.3)$$

NO<sub>2</sub> + hv ( $\lambda$ <424 nm)  $\rightarrow$  NO + O (A1.4)

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$$
 (A1.5)

Για να γίνει όμως κατανοητή η συσσώρευση και η αύξηση των συγκεντρώσεων του όζοντος στην τροπόσφαιρα, απαιτείται μια σειρά αντιδράσεων στις οποίες να μετατρέπεται το NO σε NO<sub>2</sub> χωρίς την κατανάλωση όζοντος (Jacobson, 2002). Αποκλίσεις από την PSS του χημικού κύκλου O<sub>3</sub>-NO-NO<sub>2</sub> παρατηρούνται όταν παρέχονται εναλλακτικοί τρόποι οξείδωσης του NO σε NO<sub>2</sub>, γεγονός που επιτυγχάνεται με την παρουσία των υδρο-υπερόξυ (HO<sub>2</sub>) και αλκυλο-υπερόξυ (RO<sub>2</sub>) ριζών. Στην ατμόσφαιρα, οι πτητικές οργανικές ενώσεις διασπώνται και στη συνέχεια μετατρέπονται σε αλκυλο-υπερόξυ (RO<sub>2</sub>) και υδρο-υπερόξυ (HO<sub>2</sub>) ρίζες από την οξείδωση των μορίων του CO και των υδρογονανθράκων (RH) από την ελεύθερη ρίζα του υδροξυλίου (OH) σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:

$$OH + CO \xrightarrow{O_2,M} CO_2 + HO_2 \quad (A1.6)$$
$$OH + RH \xrightarrow{O_2,M} RO_2 + H_2O \quad (A1.7)$$

Έτσι, το NO δεν καταστρέφει το όζον (A1.5) αλλά αντιδρά με τις ρίζες HO<sub>2</sub> και RO<sub>2</sub> παράγοντας NO<sub>2</sub> και νέες ρίζες OH και RO.

$$HO_2 + NO \rightarrow NO_2 + OH$$
 (A1.8)  
 $RO_2 + NO \rightarrow NO_2 + RO$  (A1.9)

Οι δύο σταθερές των ρυθμών των αντιδράσεων (A1.8) και (A1.9) είναι περίπου δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες από τη σταθερά του ρυθμού της αντίδρασης (A1.5), με αποτέλεσμα αν και η τυπική συγκέντρωση των HO<sub>2</sub> και RO<sub>2</sub> κατά την διάρκεια της ημέρας είναι περίπου 1000 φορές μικρότερη από την τυπική συγκέντρωση όζοντος της τροπόσφαιρας (de More et al., 1997), η ροή του NO διαμέσου των αντιδράσεων (A1.8) και (A1.9) να είναι ελαφρώς μικρότερη έναντι της ροής διαμέσου της αντίδρασης (A1.5) (Lightfoot et al., 1992). Η παραπάνω διαδικασία (Σχήμα 1.3), που οδηγεί σε καθαρή παραγωγή όζοντος, παρατηρείται σε ηπειρωτικές περιοχές όπου οι συγκεντρώσεις των NOx υπερβαίνουν τα 0.1 ppb (Logan, 1985).



**Σχήμα 1.3** Σχηματική αναπαράσταση της διατάραξης της φωτοσταθερής κατάστασης του κύκλου O<sub>3</sub>-NO-NO<sub>2</sub> από τις αλκυλο-υπερόξυ (RO<sub>2</sub>) και υδρο-υπερόξυ (HO<sub>2</sub>) ρίζες που οδηγούν σε παραγωγή όζοντος (Zanis, 1999a).

Σε περιοχές με χαμηλές συγκεντρώσεις NOx το όζον καταστρέφεται από τη φωτόλυση στο κοντινό υπεριώδες (A1.1) καθώς και από την αντίδραση του με την υδρο-υπερόξυ ρίζα HO<sub>2</sub> (A1.10) και το OH (A1.11) (Crutzen, 1988; Penkett, 1988). Σε τέτοιες συνθήκες, που παρατηρούνται σε περιοχές απομακρυσμένες από ανθρώπινες δραστηριότητες, οι αντιδράσεις (A1.3), (A1.10) και (A1.11) οδηγούν σε καθαρή καταστροφή όζοντος.

 $HO_2 + O_3 \rightarrow OH + 2O_2$  (A1.10)

 $OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2 \quad (A1.11)$ 

Η οξείδωση των πολύ δραστικών αέριων πτητικών οργανικών ενώσεων και του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) οδηγεί με έμμεσο τρόπο στην παραγωγή όζοντος, μέσω των σχηματισμών ριζών και στη συνέχεια NO<sub>2</sub>. Επίσης, οι ελεύθερες αλκυλο-όξυ ρίζες

RO που παράγονται από την αντίδραση (A1.9) αντιδρούν στην συνέχεια με Ο<sub>2</sub> διαμέσου των (A1.12) και (A1.13) για να σχηματίσουν κετόνες, αλδεΰδες και υδρο-υπερόξυ ρίζες.

$$RO + O_2 \rightarrow R''R'CHO + HO_2$$
 (A1.12)

$$RO \rightarrow R' + R''CHO$$
 (A1.13)

Οι κετόνες και αλδεΰδες, στη συνέχεια, μπορούν εύκολα να οξειδωθούν ή να φωτολυθούν οδηγώντας σε περαιτέρω αποικοδόμηση των αλκυλίων και επομένως σε μικρότερες RO<sub>2</sub> αλκυλο-υπερόξυ ρίζες. Ως εκ τούτου, μια αλυσιδωτή ακολουθία αντιδράσεων αρχίζει οξειδώνοντας περισσότερα μόρια NO προς NO<sub>2</sub> και μεγιστοποιώντας έτσι τη δυνατότητα για την παραγωγή όζοντος. Σημαντικό ρόλο στην παραγωγή όζοντος παίζει η αντιδραστικότητα των VOC με τη ρίζα υδροξυλίου όπως φαίνεται χαρακτηριστικά για διάφορες περιπτώσεις στον Πίνακα 1.1.

Ξνωση k <sub>OH</sub> σε 298 K (10 <sup>-12</sup> cm <sup>3</sup> molecule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )		Δραστικότητα			
προπένιο π-ξυλένιο βουταδιένιο αιθένιο τολουόλη	26.3 14.3 66.6 8.5 6.0	Ιδιαίτερα δραστικό, παραγωγή όζοντος μέσα σε λίγες ώρες			
βουτάνιο αιθανόλη προπάνιο χλωρο-αιθάνιο βενζόλιο	2.3 3.5 1.2 2.1 1.2	Μετρίως δραστικό, παραγωγή όζοντος μέσα σε λίγες μέρες			
αιθάνιο μεθυλο-χλωροφόρμιο	0.26 0.009	Σχεδόν αδρανές, δρα σε παγκόσμια κλίμακα			

Πίνακας 1.1 Δ	Δραστικότητα	πτητικών οργανικών	ενώσεων σε	σχέση με την	παραγωγή όζοντος.
---------------	--------------	--------------------	------------	--------------	-------------------

Οξείδωση του CO - παραγωγή Ο3

Οξείδωση του CH<sub>4</sub> - παραγωγή O<sub>3</sub>

 $\begin{array}{c} \mathsf{CH}_4 + \mathsf{OH} \cdot \to \mathsf{CH}_3 \cdot + \mathsf{H}_2\mathsf{O} \\\\ \mathsf{CH}_3 \cdot + \mathsf{O}_2 + \mathsf{M} \to \mathsf{CH}_3\mathsf{O}_2 \cdot + \mathsf{M} \\\\ \mathsf{CH}_3\mathsf{O}_2 \cdot + \mathsf{NO} \to \mathsf{CH}_3\mathsf{O} \cdot + \mathsf{NO}_2 \\\\ \mathsf{CH}_3\mathsf{O} \cdot + \mathsf{O}_2 \to \mathsf{H}\mathsf{CH}\mathsf{O} + \mathsf{HO}_2 \cdot \\\\ \mathsf{HO}_2 \cdot + \mathsf{NO} \to \mathsf{OH} \cdot + \mathsf{NO}_2 \\\\ \mathsf{2}\{\mathsf{NO2} + \mathsf{hv} (+\mathsf{O2}) \to \mathsf{NO} + \mathsf{O}_3\} \\\\ \hline \\ \mathsf{CH}_4 + \mathsf{4} \mathsf{O}_2 + \mathsf{2} \mathsf{hv} \to \mathsf{H}\mathsf{CH}\mathsf{O} + \mathsf{2O}_3 + \mathsf{H}_2\mathsf{O} \end{array}$ 

Η φορμαλδεΰδη (ΗCHO) που παράγεται από την οξείδωση του μεθανίου υφίσταται παραπέρα αντιδράσεις ενισχύοντας την παραγωγή όζοντος μέσω του σχηματισμού της υδρο-υπερόξυ ρίζας.

HCHO + hv → H<sub>2</sub> + CO (A1.14) HCHO + hv → H + HCO (A1.15) HCHO + OH → HCO + H<sub>2</sub>O (A1.16) HCO + O<sub>2</sub> → HO2 + CO (A1.17) H + O<sub>2</sub> → HO<sub>2</sub> (A1.18)





Οι λεγόμενες τερματικές αντιδράσεις των κύκλων οξείδωσης του CO και CH<sub>4</sub> που δίνουν τη δυνατότητα απόσυρσης των ριζών είναι οι παρακάτω:

$$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (A1.19)$$
$$HO_2 + CH_3O_2 \rightarrow CH_3OOH + O_2 \quad (A1.20)$$
$$OH + NO_2 + M \rightarrow HNO_3 + M \quad (A1.21)$$

 $CH_3C(O)O_2 + NO_2 + M \leftrightarrow CH_3C(O)O_2NO_2(PAN) + M$  (A1.22)

Η απομάκρυνση των προϊόντων των παραπάνω αντιδράσεων πραγματοποιείται με διάφορες διαδικασίες όπως:

- Η<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και ΗΝO<sub>3</sub> απομακρύνονται με υγρή ή ξηρή εναπόθεση.
- Το PAN μπορεί να καταστραφεί μέσω θερμικής αποικοδόμησης. Επειδή ο χρόνος ζωής του εξαρτάται σημαντικά από τη θερμοκρασία, μπορεί να λειτουργήσει ως δεξαμενή οξειδίων του αζώτου και μέσω οριζόντιας μεταφοράς να αποτελέσει πηγή των NOx σε απομακρυσμένες περιοχές.

Μια σχηματική αναπαράσταση που περιγράφει τους μηχανισμούς παραγωγής και καταστροφής του όζοντος παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.4.

#### 1.3.2 Ευαισθησία παραγωγής όζοντος σε σχέση με ΝΟχ και VOC

Η ρίζα του υδροξυλίου (OH) διαδραματίζει τον πλέον σημαντικό ρόλο στη χημική παραγωγή του όζοντος στην τροπόσφαιρα. Η αντίδραση μεταξύ των VOC και του OH ξεκινά τη διαδικασία οξείδωσης. Όσον αφορά στην αντίδραση με τη ρίζα του υδροξυλίου (OH), υπάρχει ανταγωνισμός μεταξύ των NOx και VOC. Για μεγάλες τιμές του λόγου των συγκεντρώσεων VOC/NOx το OH αντιδρά κυρίως με τα VOC, ενώ για μικρές τιμές του λόγου κυριαρχεί η αντίδραση του OH με τα NOx. Το OH αντιδρά με τα VOC και το NO<sub>2</sub> σε ίδιο ποσοστό για μια συγκεκριμένη τιμή του λόγου VOC/NOx, η οποία καθορίζεται από το είδος των VOCs ανάλογα με την αντιδραστικότητα τους.

Ευαισθησία στα VOC (VOC limited) Σε αστικές και περιαστικές περιοχές (NOx > μερικά ppb), όπου ο λόγος των συγκεντρώσεων των VOC προς NOx είναι μικρός, ο ρυθμός παραγωγής όζοντος αυξάνεται αυξανομένης της συγκέντρωσης των VOC και μένει αμετάβλητος ή μειώνεται αυξανομένης της συγκέντρωσης των NOx (Sillman et al., 1990; Sillman, 1995; Sillman, 2003). Αυτό συμβαίνει γιατί, καθώς αυξάνονται οι συγκεντρώσεις των NOx αυξάνεται ο ρυθμός της τερματικής αντίδρασης OH + NO<sub>2</sub> (A1.22) καταστρέφοντας τόσο τις υδρο-υπερόξυ ρίζες όσο και τα NOx, περιορίζοντας τον κύκλο OH–HO<sub>2</sub> και καταστέλλοντας με αυτό τον τρόπο τον ρυθμό παραγωγής του όζοντος.

 Ευαισθησία στα NOx (NOx limited) Στις υπαίθριες περιοχές, όπου ο λόγος των συγκεντρώσεων των VOC προς NOx είναι μεγάλος, ο καθαρός ρυθμός παραγωγής όζοντος εξαρτάται μόνο από τα NOx ενώ πολύ μικρή ευαισθησία δείχνει στις αλλαγές των συγκεντρώσεων των VOC.

Αξίζει να σημειωθεί, πως η ευαισθησία του όζοντος σε σχέση με τα NOx και τα VOC για μεμονωμένες τοποθεσίες και επεισόδια είναι συχνά αρκετά αβέβαιη και υπόκειται σε πολλές εξαιρέσεις. Η ευαισθησία παραγωγής όζοντος σε σχέση με τα NOx και τα VOC δεν καθορίζεται μόνο από το λόγο των συγκεντρώσεων VOC/NOx αλλά και από την δραστικότητα των VOC. Οι βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις είναι σημαντικές, δεδομένου ότι συνήθως είναι ιδιαίτερα δραστικές. Σε αγροτικές και ημιαστικές περιοχές οι μικρές συγκεντρώσεις των NOx σε συνδυασμό με το υψηλό ποσοστό των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων αυξάνει το λόγο των σταθμισμένων με την δραστικότητα VOC/NOx οδηγώντας πιθανώς σε συνθήκες όπου το όζον έχει ευαισθησία ως προς τα NOx. Επίσης καθώς ο αέρας απομακρύνοται ταχύτερα από τα VOC, οδηγώντας σε αύξηση του λόγου των χημικά ενεργών VOC προς τα NOx



**Σχήμα 1.5** Ευαισθησία των συγκεντρώσεων όζοντος ως συνάρτηση του μέσου ρυθμού εκπομπών NOx και VOC (10<sup>12</sup> molecules cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>) (Sillman, 2003).

και συμβάλλοντας στη μετάβαση από το πεδίο ευαισθησίας σε VOC σε αυτό της ευαισθησίας σε NOx. Στο Σχήμα 1.5 παρουσιάζεται η ευαισθησία των συγκεντρώσεων του όζοντος σε σχέση με τις συγκεντρώσεις των NOx και VOC. Οι "σφήνες" των ισοπληθών του όζοντος υποδεικνύουν τα μέγιστα του παραγόμενου όζοντος και αποτελούν τη διαχωριστική γραμμή ανάμεσα σε συνθήκες ευαισθησίας ως προς τα NOx και τα VOC.

## 1.3.3 Χημεία του όζοντος κατά τη διάρκεια της νύχτας

Κατά τη διάρκεια της νύχτας και απούσης της ηλιακής ακτινοβολίας, το NO<sub>2</sub> δεν φωτολύεται και αυτό έχει ως αποτέλεσμα η χημεία των NOx να είναι διαφορετική σε σχέση με την αντίστοιχη κατά τη διάρκεια της ημέρας. Τη νύχτα το διαθέσιμο NO αντιδρά με το O<sub>3</sub> με αποτέλεσμα τα NOx να μετατρέπονται σε NO<sub>2</sub> (A1.5). Στη συνέχεια το NO<sub>2</sub> αντιδρά με το O<sub>3</sub> παράγοντας τη νιτρική ρίζα NO<sub>3</sub> σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση (A1.23) που αποτελεί και τη μοναδική άμεση πηγή της νιτρικής ρίζας στην ατμόσφαιρα. Η νιτρική ρίζα αποτελεί το σημαντικότερο οξειδωτικό μέσο κατά την διάρκεια της νύχτας στην τροπόσφαιρα.

$$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$$
 (A1.23)



**Σχήμα 1.6** Αναπαράσταση της χημείας της νιτρικής ρίζας (NO<sub>3</sub>) κατά τη διάρκεια της νύχτας (Zanis, 1999a).

Η παραπέρα αντίδραση της νιτρικής ρίζας με το NO2 οδηγεί στο σχηματισμό του N2O5.

$$NO_3 + NO_2 + M \rightarrow N_2O_5 + M$$
 (A1.24)

Εξαιτίας της θερμικής ισορροπίας που καθιερώνεται ανάμεσα στις ενώσεις NO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> και N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> στην αντίδραση (A1.24), οι ετερογενείς απώλειες του N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> διαμέσου υδρόλυσης (A1.25) και οι αντιδράσεις οξείδωσης ορισμένων υδρογονανθράκων από NO<sub>3</sub> (A1.26) οδηγούν σε σχηματισμό HNO<sub>3</sub> παρέχοντας μία δυνατότητα απομάκρυνσης για το NOx διαμέσου απόθεσης του HNO<sub>3</sub> (Wayne, 1991) (Σχήμα 1.6).

$$N_2O_5 + H_2O + M \rightarrow 2HNO_3 + M$$
 (A1.25)

$$RH + NO_3 \rightarrow R + HNO_3$$
 (A1.26)

#### 1.4 Μεταφορά στην τροπόσφαιρα

Η κατανομή του τροποσφαιρικού όζοντος καθορίζεται από ένα συνδυασμό διεργασιών όπως η μεταφορά, η φωτοχημεία και η ξηρή εναπόθεση, ενώ εξίσου σημαντικές είναι οι φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές εκπομπών των πρόδρομων ενώσεων του όζοντος πάνω από βιομηχανικές περιοχές. Η διεργασία της μεταφοράς διαδραματίζει κρίσιμο ρόλο σε θέματα αέριας ρύπανσης ημισφαιρικής κλίμακας (διηπειρωτική μεταφορά) (Jacob et al., 1999; Wild et al., 2004).

Στην ατμόσφαιρα συναντώνται διεργασίες μεταφοράς σε κλίμακες από μερικά χιλιοστά μέχρι χιλιάδες χιλιόμετρα. Οι μεταφορικές ιδιότητες της ατμοσφαιρικής ροής έχουν μεγάλη σημασία, δεδομένου ότι καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό την κατανομή των αέριων ρύπων και κατ' επέκταση έχουν επιπτώσεις στην ποιότητα του αέρα, στην απορρόφηση της υπεριώδους ακτινοβολίας (όζον) και στο κλίμα (θερμοκηπικά αέρια). Ενώ κατά το παρελθόν στις εκτιμήσεις για την ποιότητα του αέρα λαμβάνονταν υπόψη οι ροές τοπικής και περιφερειακής κλίμακας, είναι πλέον γενικά αποδεκτό ότι οι ατμοσφαιρικοί ρύποι που εκπέμπονται στην εκάστοτε περιοχή έχουν τη δυνατότητα να μεταφερθούν σε αποστάσεις χιλιάδων χιλιομέτρων και ως εκ τούτου οι διεργασίες μεταφοράς μεγαλύτερης κλίμακας θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη για να ικανοποιούνται οι τοπικές προδιαγραφές ποιότητας αέρα (Akimoto, 2003). Ο χρόνος ζωής του όζοντος στην ελεύθερη τροπόσφαιρα κυμαίνεται από μερικές ημέρες μέχρι μερικούς μήνες (Liu et al., 1987), επιτρέποντας τη διακρατική και διηπειρωτική μεταφορά του.

#### 1.4.1 Διηπειρωτική μεταφορά

Έντονο ενδιαφέρον αναπτύχθηκε κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1990 γύρω από την διηπειρωτική μεταφορά των αέριων ρύπων και κυρίως του όζοντος. Οι Parrish et al. (1993) διαπίστωσαν ότι οι συγκεντρώσεις του όζοντος πάνω από το βόρειο Ατλαντικό θα μπορούσαν να ενισχυθούν σημαντικά από τις ποσότητες όζοντος που εξάγονται από την βόρεια Αμερική. Μελέτες που βασίστηκαν στην εφαρμογή παγκόσμιων μοντέλων χημείας, έδειξαν ότι οι εκπομπές των πρόδρομων ενώσεων του όζοντος στην Ασία συμβάλλουν σημαντικά στα επίπεδα του όζοντος στη βόρεια Αμερική (Berntsen et al., 1999; Jacob et al., 1999), κάτι το οποίο αποδείχτηκε και πειραματικά από τους Jaffe et al. (1999). Τα τελευταία χρόνια αρκετές μελέτες επικεντρώθηκαν στη μεταφορά της αέριας ρύπανσης όχι μόνο από την Ασία προς τη βόρεια Αμερική αλλά και από τη βόρεια Αμερική και την Ασία προς την Ευρώπη, χρησιμοποιώντας δεδομένα που προέρχονται τόσο από μετρήσεις σε πτήσεις με αεροσκάφη (Jacob, 2003; Price et al., 2004) όσο και από αυτόματους σταθμούς μέτρησης (Derwent et al., 1998; Stohl and Trickl, 1999b; Auvray and Bey, 2005; Balzani et al., 2008). Εκτός από τις ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης, πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι και οι βιογενείς διεργασίες είναι σημαντικές στη μεγάλου εύρους μεταφορά της ρύπανσης. Αυξημένες συγκεντρώσεις όζοντος κατά την καλοκαιρινή περίοδο σε περιοχές της βόρειας Αμερικής και του Mace Head (Ιρλανδία) κατά τη διάρκεια ετών όπου παρατηρήθηκαν μεγάλης έκτασης πυρκαγιές (Jaffe et al., 2004; Simmonds et al., 2005), αποδεικνύουν ότι οι εκτεταμένες καύσεις βιομάζας μπορούν να επηρεάσουν τα επίπεδα του υπόβαθρου όζοντος.

Η εξαγωγή της ρύπανσης από τη Βόρεια Αμερική διέπεται από κυκλώνες μέσων γεωγραφικών πλατών (Stohl, 2001), με τη ζώνη θερμής μεταφοράς (Warm



**Σχήμα 1.7** Σχηματική αναπαράσταση των τροχιών διηπειρωτικής μεταφοράς ρύπανσης (CO) όπως υπολογίστηκαν από ένα τρισδιάστατο Λαγκρανζιανό μοντέλο διασποράς σωματιδίων για το βόρειο ημισφαίριο. Τα μαύρα βέλη περιγράφουν την μεταφορά πάνω από τα 3 χλμ και τα γκρι βέλη τη μεταφορά κάτω από τα 3 χλμ (Stohl και Eckhardt, 2004).

Conveyor Belt, WCB) να αποτελεί το πλέον σημαντικό μονοπάτι άμεσης διηπειρωτικής μεταφοράς όπως έχει αναφερθεί σε αρκετές μελέτες (Stohl and Trickl, 1999b; Trickl et al., 2003). Η χρονική κλίμακα της μεγάλου εύρους μεταφοράς κυμαίνεται μεταξύ 1-10 ημερών (Stohl et al., 2003c; Wild and Akimoto, 2001) με σημαντική εποχιακή διακύμανση. Οι Stohl και Eckhardt (2004) χρησιμοποιώντας ένα Λαγκρανζιανό μοντέλο διασποράς σωματιδίων, έδειξαν ότι η ρύπανση που μεταφέρεται κατά την καλοκαιρινή

περίοδο διαμέσου της μέσης και ανώτερης τροπόσφαιρας φτάνει στην Ευρώπη κοντά στις 55° B, ενώ η ρύπανση που μεταφέρεται διαμέσου της κατώτερης τροπόσφαιρας καταλήγει στις 50° B. Οι τυπικές μεταφορικές τροχιές για τη διηπειρωτική μεταφορά μεταξύ Ασίας-Ευρώπης-βόρειας Αμερικής όπως βρέθηκαν από τους Stohl και Eckhardt (2004) παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.7.

#### 1.4.2 Μεταφορά από τη στρατόσφαιρα στην τροπόσφαιρα (STT)

Η μεταφορά στρατοσφαιρικού αέρα στην τροπόσφαιρα (Stratosphere to Troposphere Transport) αποτελεί τη βασική φυσική πηγή του τροποσφαιρικού όζοντος και πραγματώνεται μέσω συνοπτικών συστημάτων όπως είναι τα αποκομμένα χαμηλά (cut off lows) και οι στρατοσφαιρικές εισβολές (stratospheric intrusions). Οι στρατοσφαιρικές εισβολές συνδέονται με αναδιπλώσεις της τροπόπαυσης (tropopause folding) και θετικές ανωμαλίες του δυναμικού στροβιλισμού (Πυθαρούλης, 2009; Καρακώστας, 2012) που οφείλονται στην αγεωστροφική ροή στην είσοδο του αεροχειμάρρου και οδηγούν σε ισεντροπική μεταφορά στρατοσφαιρικού αέρα στην



**Σχήμα 1.8** Σχηματική απεικόνιση μιας στρατοσφαιρικής εισβολής κατά μήκος του άξονα του αεροχειμάρρου (Ακριτίδης, 2008).



**Σχήμα 1.9** Γεωγραφική κατανομή των μέσων ετήσιων ροών στρατοσφαιρικού αέρα προς την τροπόσφαιρα, χρησιμοποιώντας ως κατώφλι χρόνου παραμονής στην τροπόσφαιρα τις 92 ώρες (πάνω). Ομοίως για τη χειμερινή (κάτω αριστερά) και καλοκαιρινή (κάτω δεξιά) περίοδο (Spenger and Wernli, 2003).

τροπόσφαιρα μέσα στις μεγάλης κλίμακας κυκλωνικές και αντικυκλωνικές διαταραχές (Danielsen and Mohnen, 1977) (Σχήμα 1.8).

Ο Reed (1950) πρώτος ανέφερε τη δομή μιας αναδίπλωσης της τροπόπαυσης και την ισεντροπική διείσδυση στρατοσφαιρικού αέρα στην κατώτερη τροπόσφαιρα, ενώ ο Danielsen (1968) χρησιμοποιώντας μετρήσεις από αεροσκάφη απέδειξε ότι οι αναδιπλώσεις της τροπόπαυσης οδηγούν σε εισβολή στρατοσφαιρικού αέρα στην τροπόσφαιρα. Πιο πρόσφατες έρευνες έδειξαν ότι έντονα επεισόδια στρατοσφαιρικών εισβολών μπορούν να οδηγήσουν σε μεταφορά στρατοσφαιρικού όζοντος μέχρι τα κατώτερα στρώματα της τροπόσφαιρας (Gerasopoulos et al., 2006; Akritidis et al., 2010). Οι Sprenger και Wernli (2003) πραγματοποιώντας μια 15ετή ανάλυση της μεταφοράς μεταξύ στρατόσφαιρας και τροπόσφαιρας, έδειξαν ότι οι περιοχές με τη μεγαλύτερη συχνότητα εμφάνισης φαινομένων μεταφοράς από τη στρατόσφαιρα στην

τροπόσφαιρα βρίσκονται πάνω από τον Ειρηνικό και Ατλαντικό ωκεανό κατά τη διάρκεια του χειμώνα, της άνοιξης και του καλοκαιριού, καθώς επίσης και πάνω από την περιοχή της Μεσογείου το χειμώνα και την άνοιξη. Τέλος το καλοκαίρι τα μέγιστα της μεταφοράς από την στρατόσφαιρα εντοπίζονται κυρίως πάνω από τη νοτιοανατολική Ευρώπη και την κεντρική Ασία (Σχήμα 1.9).

Η χρονική μεταβλητότητα εμφάνισης των φαινομένων μεταφοράς στρατοσφαιρικού όζοντος στην τροπόσφαιρα είναι ιδιαίτερα σημαντική για την κατανόηση των χρονικών τάσεων και της μεταβλητότητας του τροποσφαιρικού όζοντος. Οι Zanis et al. (1999b) ανέφεραν ότι οι στρατοσφαιρικές εισβολές εμφανίζονται συχνότερα κατά το Μάιο και τον Ιούνιο στο Jungfraujoch (Ελβετία), ενώ στο Zugspitz (Αυστρία) στις αρχές της άνοιξης. Επίσης οι Ordóñez et al. (2007) πρότειναν ότι τα αυξημένα επίπεδα όζοντος που παρατηρήθηκαν στην Ευρώπη κατά τη δεκαετία του 1990, πιθανώς να οφείλονται στις αυξημένες συγκεντρώσεις όζοντος στην κατώτερη στρατόσφαιρα.



## 1.5 Ισοζύγιο τροποσφαιρικού όζοντος

**Σχήμα 1.10** Μηχανισμοί μεταφοράς, παραγωγής και καταστροφής του όζοντος στην τροπόσφαιρα (Wild 2007, http://www.lancaster.ac.uk/staff/wildo/present/Lanc.ppt).

Το ισοζύγιο του τροποσφαιρικού όζοντος καθορίζεται από τη χημική του συμπεριφορά, τη μεταφορά του (οριζόντια και κατακόρυφη), τη μεταφορά από τη στρατόσφαιρα, την εναπόθεσή του στο έδαφος και τις εκπομπές των πρόδρομων ενώσεων του. Πρόσφατες μελέτες εκτιμούν ότι το 90% του όζοντος στην τροπόσφαιρα προέρχεται από τη φωτοχημική του παραγωγή, ενώ το υπόλοιπο 10% προέρχεται από μεταφορά από την υπερκείμενη στρατόσφαιρα (IPCC, 2007). Στο Σχήμα 1.10 παρουσιάζονται οι μηχανισμοί που ρυθμίζουν τη συμπεριφορά και τις συγκεντρώσεις του όζοντος σε παγκόσμια κλίμακα.

Για να προσδιοριστεί η συνεισφορά της κάθε μιας από τις παραπάνω διεργασίες στα επίπεδα του τροποσφαιρικού όζοντος αναπτύχθηκαν και εφαρμόστηκαν διάφορα μοντέλα χημείας και μεταφοράς (Chemical Transport Models, CTM), τα οποία διαφοροποιούνται μεταξύ τους όσον αφορά στα μετεωρολογικά πεδία που χρησιμοποιούν, τους αλγόριθμους μεταφοράς, τα χημικά σχήματα και τις απογραφές

Reference	Model <sup>b</sup>	Stratosphere- Troposphere Exchange	Chemical Production <sup>c</sup>	Chemical Loss <sup>c</sup>	Dry Deposition	Burden (Tg)	Lifetime <sup>d</sup> (days)
TAR <sup>e</sup>	11 models	770 ± 400	3420 ± 770	3470 ± 520	770 ± 180	300 ± 30	24 ± 2
Lelieveld and Dentener (2000)	TM3	570	3310	3170	710	350	33
Bey et al. (2001)	GEOS-Chem	470	4900	4300	1070	320	22
Sudo et al. (2002b)	CHASER	593	4895	4498	990	322	25
Horowitz et al. (2003)	MOZART-2	340	5260	4750	860	360	23
Von Kuhlmann et al. (2003)	MATCH-MPIC	540	4560	4290	820	290	21
Shindell et al. (2003)	GISS	417	NR <sup>f</sup>	NR	1470	349	NR
Hauglustaine et al. (2004)	LMDz-INCA	523	4486	3918	1090	296	28
Park et al. (2004)	UMD-CTM	480	NR	NR	1290	340	NR
Rotman et al. (2004)	IMPACT	660	NR	NR	830	NR	NR
Wong et al. (2004)	SUNY/UIO GCCM	600	NR	NR	1100	376	NR
Stevenson et al. (2004)	STOCHEM	395	4980	4420	950	273	19
Wild et al. (2004)	FRSGC/UCI	520	4090	3850	760	283	22
Folberth et al. (2006)	LMDz-INCA	715	4436	3890	1261	303	28
Stevenson et al. (2006)	25 models	520 ± 200	5060 ± 570	4560 ± 720	1010 ± 220	340 ± 40	22 ± 2

**Πίνακας 1.2.** Παγκόσμιο ισοζύγιο τροποσφαιρικού όζοντος (Tg yr<sup>-1</sup>) όπως υπολογίστηκε από διάφορα μοντέλα (IPCC, 2007).

εκπομπών. Στον Πίνακα 1.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ερευνών που πραγματοποιήθηκαν τα τελευταία χρόνια με σκοπό την εκτίμηση των ετήσιων ρυθμών του παγκόσμιου ισοζυγίου του όζοντος. Ενδεικτικά οι Stevenson et al. (2006) χρησιμοποιώντας 25 μοντέλα χημείας και μεταφοράς υπολόγισαν τον ετήσιο ρυθμό καθαρής παραγωγής όζοντος σε 340±40 Tg, τη ροή από τη στρατόσφαιρα σε 520±200 Tg και την εναπόθεση στο έδαφος σε 1010±220 Tg. Οι μεγαλύτερες αβεβαιότητες στα αποτελέσματα αρκετών μοντέλων οφείλονται στη μικρή χωρική ανάλυση που χρησιμοποιούν στην τροπόπαυση, καθιστώντας τα ανεπαρκή να επιλύσουν τις μικρής κλίμακας διεργασίες μεταφοράς μεταξύ στρατόσφαιρας και τροπόσφαιρας.

#### 1.6 Εξέλιξη των εκπομπών των πρόδρομων ενώσεων του όζοντος

Ιδιαίτερη προσοχή έχει δοθεί τα τελευταία χρόνια στην ποσοτικοποίηση της συνεισφοράς ατμοσφαιρικών ενώσεων όπως τα NOx, CO και VOC σε παγκόσμια περιβαλλοντολογικά ζητήματα. Η επίδραση των ανθρωπογενών εκπομπών των παραπάνω ενώσεων στην κατανομή και τις διαχρονικές μεταβολές του τροποσφαιρικού όζοντος είναι ζήτημα εξαιρετικής σημασίας και αποτελεί έναν από τους στόχους της παρούσας διατριβής.



**Σχήμα 1.11** Χρονοσειρές ανθρωπογενών εκποπμών των NOx και NMVOC (Gg/year) για συγκεκριμένες περιοχές (Pulles et al., 2005).

Στο Σχήμα 1.11 φαίνεται μια ξεκάθαρη αύξηση των εκπομπών των πρόδρομων ενώσεων του όζοντος μέχρι τα τέλη της δεκαετίας του 1970, η οποία προκλήθηκε κυρίως από τις μεγάλες αλλαγές των εκπομπών στο βιομηχανοποιημένο κόσμο εξαιτίας της οικονομικής ανάπτυξης μετά τον Β' Παγκόσμιο Πόλεμο. Στις βιομηχανικές χώρες μετά τη δεκαετία του 1980 η λήψη μέτρων για την αντιμετώπιση περιβαλλοντολογικών ζητημάτων οδήγησε στη μείωση ή σταθεροποίηση των εκπομπών, ενώ σε περιοχές όπως η νοτιοανατολική Ασία οι εκπομπές συνέχισαν να αυξάνονται.

Στις Ηνωμένες Πολιτείες (US) οι ανθρωπογενείς εκπομπές των NMVOC άρχισαν να μειώνονται στη δεκαετία του 1970, ενώ για τις ανθρωπογενείς εκπομπές των NOx, που η καταγραφή τους ξεκίνησε αργότερα, αναφέρονται μικρότερες μειώσεις στη δεκαετία του 1980 (EPA, 2007). Στο χρονικό διάστημα μεταξύ 1980 και 2006 έχουν καταγραφεί μειώσεις στις εκπομπές των NOx και VOC κατά 33% και 52% αντίστοιχα (EPA, 2007). Σύμφωνα με τον Ευρωπαϊκό Οργανισμό Περιβάλλοντος (European



**Σχήμα 1.12** Χρονική εξέλιξη των βασικών ρύπων στις Ηνωμένες Πολιτείες (US) για την περίοδο 1980-2006 (αριστερά) (EPA, 2007) και στην Ευρώπη (EU) για την περίοδο 1990-2006 (δεξιά) (EEA, 2008). Environmental Agency, EEA) οι εκπομπές των NOx στην Ευρώπη (EU-27 κράτη) μειώθηκαν κατά 35% κατά την περίοδο 1990-2006, ενώ η μείωση των εκπομπών των NMVOC για την ίδια περίοδο είναι περίπου 45% (EEA, 2008). Σε αντίθεση με τη μείωση των εκπομπών σε Ευρώπη και Ηνωμένες Πολιτείες, στην ανατολική Ασία οι εκπομπές των NOx αυξήθηκαν κατά 4-6%/έτος από το 1980 και μετά (Akimoto and Narita, 1994; Streets et al., 2001).

## 1.7 Αλληλεπιδράσεις τροποσφαιρικού όζοντος-κλίματος

Η αύξηση των συγκεντρώσεων του τροποσφαιρικού όζοντος κατά τη διάρκεια του προηγούμενου αιώνα οφείλεται κυρίως στις ανθρωπογενείς εκπομπές των πρόδρομων ενώσεων (NOx, CO και VOC) που οδηγούν στην παραγωγή όζοντος. Το τροποσφαιρικό όζον επιδρά στο ενεργειακό ισοζύγιο του πλανήτη, καθώς απορροφά την ηλιακή ακτινοβολία και κυρίως γιατί απορροφά και επανεκπέμπει την υπέρυθρη γήινη ακτινοβολία δρώντας ως θερμοκηπικό αέριο. Η αύξηση του όζοντος στην τροπόσφαιρα τα τελευταία χρόνια έχει ως αποτέλεσμα τον εγκλωβισμό της ακτινοβολίας στην τροπόσφαιρα συμβάλλοντας στη σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη.

Αν μεταβληθεί η συγκέντρωση ενός θερμοκηπικού αερίου στην ατμόσφαιρα, εμφανίζεται μία επαγόμενη μεταβολή (σε μονάδες Wm<sup>-2</sup>) στο ισοζύγιο της ακτινοβολίας στην τροπόπαυση που ονομάζεται Radiative Forcing. Η συμβολή του τροποσφαιρικού όζοντος καθώς και των υπόλοιπων θερμοκηπικών αερίων στην παγκόσμια θέρμανση φαίνεται στο Σχήμα 1.13 και εκτιμάται περίπου σε 0.35 Wm<sup>-2</sup> (radiative forcing), αποτελώντας την τρίτη μεγαλύτερη κατά σειρά θετική επαγόμενη μεταβολή. Κατά αυτό τον τρόπο η αύξηση του τροποσφαιρικού όζοντος έχει σημαντική επίδραση στη θέρμανση του πλανήτη και στο κλίμα γενικότερα. Επιπρόσθετα έχει έμμεσες επιδράσεις στο κλίμα καθώς συμβάλλει στη μείωση των συγκεντρώσεων του μεθανίου (CH4) μέσω της χημικής του επίδρασης στην ελεύθερη ρίζα του υδροξυλίου (OH). Επίσης η αυξανόμενη συχνότητα εμφάνισης φωτοχημικής ομίχλης όζοντος οδηγεί στην περαιτέρω καταστροφή φυτών και δέντρων, τα οποία με τη σειρά τους απορροφούν
μικρότερες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) με συνέπεια τη συγκέντρωση μεγαλύτερων ποσοτήτων του στην ατμόσφαιρα.

Οι αλλαγές στο κλίμα με τη σειρά τους επηρεάζουν μια σειρά φυσικών και χημικών διεργασιών που όλες μαζί καθορίζουν τα επίπεδα του τροποσφαιρικού όζοντος. Ορισμένες από αυτές είναι:

- Καύση βιομάζας.
- Βιογενής εκπομπές CH<sub>4</sub> και VOC.
- Υγρή και ξηρή εναπόθεση.
- Συστήματα κυκλοφορίας αέριων μαζών.
- Διανταλλαγή μεταξύ στατόσφαιρας-τροπόσφαιρας.



# **Radiative Forcing Components**

**Σχήμα 1.13** Μέση επαγόμενη μεταβολή της έντασης ακτινοβολίας (radiative forcing-Wm<sup>-2</sup>) σε παγκόσμια κλίμακα για διάφορες ενώσεις και μηχανισμούς σε σχέση με την προ-βιομηχανική περίοδο που προκαλείται από τη διαταραχή των διαφόρων ανθρωπογενών κυρίως και φυσικών παραμέτρων που επιδρούν στο ισοζύγιο ακτινοβολιών του συστήματος γης-ατμόσφαιρας, προς την κατεύθυνση θέρμανσης (ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου) ή ψύξης της ατμόσφαιρας (IPCC, 2007).

# 1.8 Μοντέλα ποιότητας αέρα

Η ατμόσφαιρα είναι ένα εξαιρετικά πολύπλοκο σύστημα στο οποίο εξελίσσονται ταυτόχρονα αρκετές φυσικές και χημικές διεργασίες, πολλές από τις οποίες αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Οι μετρήσεις των συγκεντρώσεων των αέριων ενώσεων παρέχουν ένα στιγμιότυπο των ατμοσφαιρικών συνθηκών και είναι συχνά δύσκολο να ερμηνευτούν απουσία ενός μαθηματικού μοντέλου περιγραφής των διαδικασιών διασποράς και χημικών μετασχηματισμών. Επιπρόσθετα οι μετρήσεις από μόνες τους δεν επαρκούν για τη χάραξη στρατηγικών απέναντι στα περιβαλλοντολογικά προβλήματα. Η χρήση των αριθμητικών μοντέλων αποτελεί σημαντικό εργαλείο στη μελέτη των ατμοσφαιρικών και η συνδυαστική τους χρήση με τις μετρήσεις συνθέτουν την καλύτερη προσέγγιση στη διεύθυνση της κατανόησης των διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα στην ατμόσφαιρα.

Ένα μαθηματικό μοντέλο που περιγράφει την επίδραση των εκπομπών, των μετεωρολογικών συνθηκών, των φωτοχημικών μετασχηματισμών και των διαδικασιών απομάκρυνσης των ρύπων από την ατμόσφαιρα αποτελεί ένα πλήρες εργαλείο για να καθορίσει τις συγκεντρώσεις των αέριων ρύπων σε κάθε περιοχή. Επίσης μπορεί να μελετηθεί η σχέση μεταξύ των μεταβολών στις εκπομπές με τις μεταβολές των συγκεντρώσεων των αέριων ενώσεων στις διάφορες περιοχές, παρέχοντας έτσι τη δυνατότητα χάραξης και αξιολόγησης στρατηγικών από τους εκάστοτε φορείς.

#### 1.8.1 Κατηγοριοποίηση μοντέλων ποιότητας αέρα

#### Λαγκρανζιανά και Οϋλεριανά μοντέλα

Τα Οϋλεριανά και Λαγκρανζιανά μοντέλα στηρίζονται στη μαθηματική προσέγγιση των φαινομένων μεταφοράς αλλά διαφέρουν ως προς το σύστημα αναφοράς τους. Στα Οϋλεριανά μοντέλα (Eulerian models) οι ρύποι παρακολουθούνται σε σχέση με ένα σταθερό σημείο αναφοράς στον χώρο που επιλέγει ο χρήστης (Σχήμα 1.14 αριστερά). Στα Λαγκρανζιανά μοντέλα (Lagrangian models) η πορεία των ρύπων παρακολουθείται καθώς αυτοί κινούνται (Σχήμα 1.14 δεξιά), με το σύστημα αναφοράς να μετακινείται σύμφωνα με την μέση ατμοσφαιρική κίνηση.



Σχήμα 1.14 Σύστημα αναφοράς α) Οϋλεριανών και β) Λαγκρανζιανών μοντέλων.

# Χωρική κλίμακα

Η περιοχή μελέτης ενός μοντέλου ποικίλλει από μερικές εκατοντάδες μέτρα μέχρι χιλιάδες χιλιόμετρα (Πίνακας 1.3), προσομοιώνοντας διαφορετικά ατμοσφαιρικά φαινόμενα σε κάθε κλίμακα. Η περιοχή μελέτης (domain) του μοντέλου διαχωρίζεται σε ένα πλήθος κελιών (cells) το μέγεθος των οποίων καθορίζει τη χωρική ανάλυση του μοντέλου.

Πινακάς 1.3. Γαζινομήση των αριθμητικών μοντελών ποιοτήτας του άερα με βάση	τη χωρικη	τους
κλίμακα και παραδείγματα των διαστάσεων της περιοχής προσομοίωσης (Καραθανάσης,	2007).	

Είδος μοντέλου	Τυπική κλίμακα της περιοχής μελέτης	Τυπική χωρική ανάλυση
Μικρής κλίμακας	200 m x 200 m x 100 m	5 m
Μέσης κλίμακας (αστική κλίμακα)	100 km x 100 km x 5 km	2 km
Περιφερειακής κλίμακας	1000 km x 1000 km x 10 km	20 km
Συνοπτικής κλίμακας (ηπειρωτική κλίμακα)	3000 km x 3000 km x 20 km	80 km
Παγκόσμιας κλίμακας	65.000 km x 65.000 km x 20 km	5° x 5°

# Αριθμός διαστάσεων

Τα ατμοσφαιρικά μοντέλα κατηγοριοποιούνται επίσης σύμφωνα με τον αριθμό των διαστάσεων τους (Σχήμα 1.15). Τα πλέον απλά είναι τα μοντέλα μηδενικής διάστασης (0-D ή box model), στα οποία οι συγκεντρώσεις είναι ίδιες σε κάθε σημείο της περιοχής μελέτης και μεταβάλλονται μόνο ως συνάρτηση του χρόνου C<sub>i</sub>(t). Στα μοντέλα μιας διάστασης (1-D ή column models) οι συγκεντρώσεις μεταβάλλονται σε συνάρτηση με το ύψος και το χρόνο C<sub>i</sub>(z, t) και η περιοχή μελέτης διαχωρίζεται σε ομογενή οριζόντια επίπεδα. Στα δισδιάστατα μοντέλα (2-D) οι συγκεντρώσεις θεωρούνται σταθερές κατά μήκος μιας διάστασης και μεταβάλλονται ως συνάρτηση των άλλων δύο διαστάσεων και του χρόνου C<sub>i</sub>(y,z,t). Τέτοια χημικά μοντέλα έχουν εφαρμοστεί στο παρελθόν, θεωρώντας τις συγκεντρώσεις ως συνάρτηση του γεωγραφικού πλάτους και υψομέτρου. Τέλος, τα τρισδιάστατα μοντέλα (3-D) προσομοιώνουν τις TOU συγκεντρώσεις των αέριων σε πλήρες πεδίο C<sub>i</sub>(x,y,z,t). Είναι προφανές ότι τόσο η πολυπλοκότητα όσο και η ακρίβεια ενός μοντέλου αυξάνονται αυξανομένων των διαστάσεων του.



Σχήμα 1.15 Σχηματική αναπαράσταση μοντέλων με 0, 1, 2 και 3 διαστάσεις.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

# 1.8.2 Βασικές συνιστώσες των μοντέλων ποιότητας αέρα

Στην ατμόσφαιρα οι συγκεντρώσεις των χημικών ενώσεων καθορίζονται από τη σχετική συνεισφορά τεσσάρων διαφορετικών διαδικασιών, οι οποίες και αποτελούν τις βασικές συνιστώσες ενός φωτοχημικού μοντέλου ποιότητας αέρα. Οι διαδικασίες αυτές είναι:

- Οι εκπομπές.
- Η μεταφορά.
- Οι φυσικοί και χημικοί μετασχηματισμοί.
- Οι διεργασίες εναπόθεσης.

# Εκπομπές

Μια αστική περιοχή συνήθως περιέχει χιλιάδες ή ακόμα και εκατομμύρια πηγές εκπομπών, καθιστώντας αδύνατη την εφαρμογή ενός μοντέλου διασποράς για κάθε μια από αυτές. Κατά συνέπεια, οι εκπομπές από όλες τις μικρές πηγές σε κάθε περιοχή πλέγματος συχνά συνδυάζονται μαζί σε μια μεγαλύτερης περιοχής πηγή, αν υποτεθεί ότι οι εκπομπές είναι ομοιόμορφα κατανεμημένες στη συγκεκριμένη περιοχή. Οι εκπομπές των οχημάτων αποτελούν σημαντικό μέρος των αστικών εκπομπών και το ύψος απελευθέρωσής τους συμπίπτει με την επιφάνεια του εδάφους. Οι εκπομπές των μεγάλου ύψους καμινάδων αντιμετωπίζονται συνήθως ως σημειακές πηγές και το ύψος απελευθέρωσής τους συμπίπτει από τις παραμέτρους των πηγών και της μετεωρολογίας. Ο αριθμός των σημειακών πηγών εξαρτάται από το μέγεθος και το χαρακτήρα της εκάστοτε αστικής-βιομηχανικής περιοχής. Η ακριβής απογραφή των εκπομπών, διακυμάνσεων των εκπομπών, είναι επίσης σημαντική για την επιτυχή μοντελοποίηση της ποιότητας αέρα των αστικών περιοχών.

# Μεταφορά, διάχυση και παραμετροποίηση

Υπάρχουν δύο μηχανισμοί μεταφοράς που παίζουν σημαντικό ρόλο στη διεξαγωγή προσομοιώσεων ποιότητας του αέρα.

• Η μεταφορά από τον άνεμο στην οποία οι ρύποι μεταφέρονται από το μέσο άνεμο.

 Η τυρβώδης διάχυση ή διασπορά που αντιπροσωπεύει τη μεταφορά των χημικών ενώσεων λόγω των τυχαίων κινήσεών τους στην ατμόσφαιρα.

Η οριζόντια μεταφορά (advection) είναι η πιο εύκολα παραμετροποιήσιμη διαδικασία. Το τρισδιάστατο πεδίο του ανέμου (u, v και w) υπολογίζεται από τα μετεωρολογικά ή κλιματικά μοντέλα σε χρονική κλίμακα μερικών λεπτών μέχρι μερικών ημερών και σε χωρική κλίμακα μερικών χιλιομέτρων έως και παγκόσμια. Η τυρβώδης διάχυση είναι δύσκολο να μετρηθεί και επομένως είναι αναπόφευκτο να μην υπάρχουν αβεβαιότητες στις διάφορες μεθόδους που έχουν αναπτυχθεί για την περιγραφή της.

#### Χημικοί μετασχηματισμοί

Μια από τις πλέον σημαντικές συνιστώσες των φωτοχημικών μοντέλων είναι η περιγραφή της ατμοσφαιρικής χημείας. Στη βιβλιογραφία αναφέρονται χιλιάδες χημικές ενώσεις που λαμβάνουν χώρα σε ακόμη περισσότερες σε αριθμό αντιδράσεις. Οι χημικοί μηχανισμοί χρησιμοποιούνται στα μοντέλα με σκοπό τη ρεαλιστική υπολογιστικά περιγραφή των χημικών μετασχηματισμών των χημικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα. Η σημασία της ρίζας του υδροξυλίου (OH), καθώς και η ανάπτυξη πολλών τεχνικών για τη μελέτη της κινητικής των αντιδράσεων και των μηχανισμών συνέβαλλε στο να γίνει πιο ρεαλιστική η απεικόνιση των ατμοσφαιρικών χημικών μετασχηματισμών στα μοντέλα ποιότητας αέρα. Αρκετά εξελιγμένοι χημικοί μηχανισμοί που χρησιμοποιούνται από τρισδιάστατα αριθμητικά μοντέλα είναι ο μηχανισμός CBM-V (Yarwood et al., 2005) και ο SAPRC (Carter, 2000), με τις διαφορές τους να εντοπίζονται κυρίως στον αριθμό των χημικών ενώσεων και αντιδράσεων.

#### Διεργασίες εναπόθεσης

Η υγρή εναπόθεση (wet deposition) αναφέρεται στη μεταφορά αέριων και σωματιδιακών ρύπων στο έδαφος ή στους ωκεανούς, μέσω κάθε μορφής υετού. Η ξηρή εναπόθεση αναφέρεται στην απευθείας μεταφορά αέριων και σωματιδιακών ρύπων στην επιφάνεια του εδάφους ή τους ωκεανούς, ακολουθώντας τις κινήσεις του αέρα. Οι παράγοντες που διέπουν την ξηρή εναπόθεση ενός αέριου ή σωματιδίου είναι η ένταση της ατμοσφαιρικής διαταραχής, οι χημικές ιδιότητες του αερίου που εναποτίθεται και η φύση της επιφάνειας στην οποία εναποτίθεται.

# 1.8.3 Βασικές εξισώσεις ενός ατμοσφαιρικού μοντέλου

Ένα πλήρες ατμοσφαιρικό μοντέλο αποτελείται στην πραγματικότητα από ένα μετεωρολογικό ή κλιματικό μοντέλο και ένα μοντέλο διασποράς. Η δυναμική της ροής οποιουδήποτε ρευστού, όπως για παράδειγμα ο ατμοσφαιρικός αέρας, διέπεται από τους θεμελιώδης νόμους (ή αρχές) διατήρησης της μάζας, της ενέργειας και της ορμής. Αυτοί σχηματίζουν ένα συζευγμένο σύνολο διαφορικών εξισώσεων που θα πρέπει να ικανοποιούνται ταυτόχρονα. Στην περίπτωση της ατμόσφαιρας ένα ολοκληρωμένο μοντέλο μέσης κλίμακας θα περιλαμβάνει τις παρακάτω βασικές εξισώσεις:

- α. την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων
- β. την αρχή διατήρησης της ενέργειας (της θερμότητας)
- γ. την αρχή διατήρησης της ορμής (εξισώσεις κίνησης)
- δ. την αρχή διατήρησης της μάζας της ατμόσφαιρας συνολικά
- ε. την αρχή διατήρησης της μάζας της υγρασίας της ατμόσφαιρας
- στ. την αρχή διατήρησης της μάζας των χημικών ενώσεων και των σωματιδίων της ατμόσφαιρας

Η πιο συνηθισμένη διαδικασία που ακολουθείται περιλαμβάνει αρχικά την διεξαγωγή των μετεωρολογικών/κλιματικών προσομοιώσεων (επίλυση των εξισώσεων α-ε) με σκοπό τον υπολογισμό των μετεωρολογικών παραμέτρων που επηρεάζουν τη διασπορά των ρύπων στην ατμόσφαιρα και στη συνέχεια τη διεξαγωγή των προσομοιώσεων διασποράς (επίλυση της εξίσωσης στ) με σκοπό τον προσδιορισμό της χωρικής και χρονικής κατανομής των συγκεντρώσεων των ατμοσφαιρικών γυπων ατμοσφαιρικών του επηρεάζουν τη της χωρικής και χρονικής κατανομής των συγκεντρώσεων των ατμοσφαιρικών ρύπων οίαστιορά των ρύπων διαδικασία, που εφαρμόζεται και στην παρούσα διατριβή, θεωρούμε ότι η εξίσωση ισοζυγίου της μάζας των χημικών ενώσεων που επηρεάζουν την ποιότητα του αέρα μιας περιοχής βρίσκονται σε μικρή σύζευξη με τις υπόλοιπες εξισώσεις (α-ε) και μπορούν να επιλυθούν χωριστά από αυτές χωρίς επιπτώσεις στον υπολογισμό των μετεωρολογικών παραμέτρων. Η παραπάνω υπόθεση πιθανόν να οδηγεί σε σημαντικά σφάλματα όταν οι μεταβολές των συγκεντρώσεων των ρύπων σε μια περιοχή είναι τέτοια που να επηρεάζει την μετεωρολογία της περιοχής (π.χ σκέδαση ή/και απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας). Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί ατμοσφαιρικά μοντέλα που περιλαμβάνουν

μετεωρολογικά/κλιματικά μοντέλα και μοντέλα χημείας σε άμεση σύζευξη (on-line coupling) όπως το RegCM4 (Giorgi et al., 2012) και το WRF-CHEM (Grell et al., 2005).

# Καταστατική εξίσωση

Η καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων περιγράφει την κατάσταση των αερίων στην ατμόσφαιρα και έχει την μορφή:

$$P = \rho_{\rm air} \cdot R \cdot T \qquad (E1.1)$$

όπου Ρ η ατμοσφαιρική πίεση, ρ<sub>air</sub> η πυκνότητα του αέρα, Τ η απόλυτη θερμοκρασία και R η παγκόσμια σταθερά των αερίων.

# Αρχή διατήρησης της ενέργειας

Εκφράζεται μέσω του πρώτου θερμοδυναμικού νόμου, σύμφωνα με τον οποίο οι διαφορικές μεταβολές στο περιεχόμενο της θερμότητας της ατμόσφαιρας dQ, είναι ίσες με το άθροισμα του διαφορικού παραγόμενου ή καταναλισκόμενου έργου dW και της διαφορικής μεταβολής της εσωτερικής ενέργειας dl. Μετά από τις απαραίτητες απλοποιήσεις η εξίσωση της αρχής διατήρησης της ενέργειας καταλήγει στην παρακάτω μορφή (Seinfeld and Pandis, 1998):

$$\rho_0 \cdot \mathbf{c}_{\mathbf{p}} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial \mathbf{t}} + \sum_{i=1}^3 u_i \cdot \frac{\partial \theta}{\partial \mathbf{x}_i} = \sum_{i=1}^3 k \cdot \frac{\partial^2 \theta}{\partial \mathbf{x}_i^2} + Q \quad (E1.2)$$

όπου  $\rho_0$  η μέση τιμή της πυκνότητας του αέρα σε συνοπτική κλίμακα,  $c_p$  η ειδική θερμότητα του αέρα υπό σταθερή πίεση, k ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας και θ η δυναμική θερμοκρασία του αέρα. Ο πρώτος όρος αντιστοιχεί στη συσσώρευση ή απώλεια της θερμότητας, ο δεύτερος στην μεταφορά της από τον άνεμο (advection), ο τρίτος στη μοριακή διάχυση και ο τελευταίος σε κάθε είδους πηγές θερμότητας.

# Εξισώσεις της κίνησης

Θεωρώντας ότι η ατμόσφαιρα συμπεριφέρεται σαν ένα Νευτόνιο ρευστό που βρίσκεται μέσα σε ένα πεδίο βαρύτητας, η εξίσωση διατήρησης της ορμής (δεύτερος νόμος του Νεύτωνα) θα έχει τη μορφή (Seinfeld and Pandis, 1998):

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} + \sum_{j=1}^3 u_j \cdot \frac{\partial u_i}{\partial x_j} = -\delta_{i3} \cdot g - \sum_{j=1}^3 \varepsilon_{ij3} \cdot f_c \cdot u_j - \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial P}{\partial x_i} + \frac{\mu}{\rho} \cdot \sum_{j=1}^3 \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_j^2}$$
(E.1.3)

όπου u<sub>i</sub>(x<sub>1</sub>, x<sub>2</sub>, x<sub>3</sub>, t) είναι η συνιστώσα της ταχύτητας του ανέμου στην i (i= 1, 2, 3) διεύθυνση, x<sub>1</sub>, x<sub>2</sub>, x<sub>3</sub> οι τρεις διευθύνσεις στο χώρο με τη διεύθυνση x<sub>3</sub> να είναι η κατακόρυφη (x<sub>1</sub>=x, x<sub>2</sub>=y, x<sub>3</sub>=z), μ ο συντελεστής ιξώδους της ατμόσφαιρας, δ<sub>ij</sub> το δέλτα του Kronecker, ε<sub>ijk</sub> τελεστής, P η ατμοσφαιρική πίεση, ρ η πυκνότητα του αέρα, g η επιτάχυνση της βαρύτητας και f<sub>c</sub> η παράμετρος Coriolis. Ο πρώτος όρος αντιστοιχεί στη διατήρηση της ορμής (αδράνεια), ο δεύτερος στη μεταφορά (advection), ο τρίτος στην επίδραση της βαρύτητας κατά την κατακόρυφη διεύθυνση, ο τέταρτος στην επίδραση της περιστροφής της γης (επίδραση Coriolis), ο πέμπτος στην επίδραση της βαροβαθμίδας και ο έκτος στην επίδραση της τριβής στην επιφάνεια του εδάφους (ιξώδες).

# Αρχή διατήρησης της μάζας του ατμοσφαιρικού αέρα

Εφαρμόζοντας την αρχή διατήρησης της μάζας του ατμοσφαιρικού αέρα, για ένα στοιχειώδη όγκο και θεωρώντας ότι η ατμόσφαιρα συμπεριφέρεται σαν ασυμπίεστο ρευστό η εξίσωση που προκύπτει έχει τη μορφή:

$$\sum_{i=1}^{3} \frac{\partial u_i}{\partial x_i} = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad (E.1.4)$$

όπου u, v, w οι διευθύνσεις του ανέμου στις τρεις διευθύνσεις x, y και z.

#### Αρχή διατήρησης της μάζας της υγρασίας

Η εξίσωση που περιγράφει την αρχή διατήρησης της μάζας, για την υγρασία που περιέχεται σε ένα στοιχειώδη όγκο ατμοσφαιρικού αέρα έχει τη μορφή (Stull, 1998):

$$\frac{\partial q_T}{\partial t} + \sum_{j=1}^3 u_i \cdot \frac{\partial q_T}{\partial x_i} = v_q \cdot \sum_{i=1}^3 \frac{\partial^2 q_T}{\partial x_i^2} + \frac{S_{q_T}}{\rho_{\text{air}}} \quad (E1.5)$$

όπου q<sub>T</sub> η ολική ειδική υγρασία του αέρα, v<sub>q</sub> είναι ο συντελεστής μοριακής διάχυσης των υδρατμών στον αέρα και S<sub>qT</sub> είναι οι πηγές και οι καταβόθρες της υγρασίας.

# Αρχή διατήρησης της μάζας των χημικών ενώσεων (εξίσωση συνέχειας)

Η συγκέντρωση κάθε χημικής ένωσης για κάθε χρονική στιγμή θα πρέπει να ικανοποιεί την εξίσωση ισοζυγίου της μάζας για ένα στοιχειώδη όγκο. Έτσι, κάθε μεταβολή της μάζας τους με το χρόνο μέσα σε αυτόν τον όγκο θα πρέπει να είναι το συνολικό αποτέλεσμα της μεταφοράς μάζας από τον άνεμο, της μοριακής διάχυσης, των εκπομπών από διάφορες πηγές, της απομάκρυνσης της λόγω υγρής ή ξηρής εναπόθεσης και της (φωτο)χημικής παραγωγής και καταστροφής της. Η μαθηματική έκφραση της παραπάνω αρχής διατήρησης της μάζας γίνεται με την εξίσωση:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\sum_{j=1}^3 \frac{\partial u_j \cdot c_i}{\partial x_j} + D_i \cdot \sum_{j=1}^3 \frac{\partial^2 c_i}{\partial x_j^2} + S_i + Dep_i + R_i \quad (E.1.6)$$

όπου u<sub>j</sub> είναι η j(1, 2,3) συνιστώσα του ανέμου (u<sub>1</sub>=u, u<sub>2</sub>=v, u<sub>3</sub>=w, x<sub>1</sub>=x, x<sub>2</sub>=y, x<sub>3</sub>=z), D<sub>i</sub> ο συντελεστή μοριακής διάχυσης της i χημικής ένωσης, c<sub>i</sub> η συγκέντρωση της, S<sub>i</sub> ο ρυθμός των εκπομπών της, Dep<sub>i</sub> ο ρυθμός μεταβολής λόγω υγρής ή/και ξηρής εναπόθεσης και R<sub>i</sub> ο συνολικός ρυθμός (φωτο)χημικής παραγωγής και καταστροφής της.

# 1.9 Στόχοι διατριβής

Ο γενικότερος στόχος της παρούσας διατριβής εστιάζεται στη μελέτη των επιπέδων του όζοντος και των διαχρονικών μεταβολών τους στην ευρύτερη περιοχή της Ευρώπης, μέσω της ανάλυσης αριθμητικών προσομοιώσεων με το σύστημα RegCM3/CAMx καθώς και επίγειων παρατηρήσεων. Πιο αναλυτικά, οι επιμέρους στόχοι της διατριβής συνοψίζονται ως εξής:

- Η αξιολόγηση του συστήματος RegCM3/CAMx για τη χρονική περίοδο 1996-2000, μέσω της σύγκρισης των αποτελεσμάτων του μοντέλου με επίγειες παρατηρήσεις, που θα συντελέσει στην αξιολόγηση της ικανότητας του συστήματος να προσομοιώσει τη μεταβλητότητα των παρατηρούμενων συγκεντρώσεων του επιφανειακού όζοντος στην ευρύτερη περιοχή της Ευρώπης.
- Η αξιολόγηση της επίδρασης των πλευρικών χημικών οριακών συνθηκών στα επίπεδα και τη μεταβλητότητα του επιφανειακού όζοντος.
- Η διερεύνηση πιθανής βελτίωσης μεταξύ των προσομοιώσεων παγκόσμιας (ECHAM5/MOZ) και περιοχικής (RegCM3/CAMx) κλίμακας.
- Η ανάλυση του μέσου εποχιακού και ημερήσιου κύκλου του όζοντος.
- Η εκτίμηση των χρονικών τάσεων του παρατηρούμενου και προσομοιωμένου επιφανειακού όζοντος για την ενδεκαετία 1996-2006, τόσο σε ετήσια όσο και σε εποχιακή βάση.

- Η ποσοτικοποίηση της επίδρασης των μεταβαλλόμενων ανά έτος εκπομπών και της μετεωρολογίας στις διαχρονικές τάσεις του επιφανειακού όζοντος.
- Η ανάδειξη πιθανών αδυναμιών των μοντέλων που εφαρμόζονται, μέσω της κριτικής ανάλυσης των αποτελεσμάτων του συστήματος RegCM3/CAMx, που δύναται να συμβάλλει στην ανάπτυξη νέων μεθοδολογιών προς την κατεύθυνση της μελλοντικής αντιμετώπισής τους.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ

# ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ RegCM3/CAMx

# 2.1 Μεθοδολογία

Η μεθοδολογία που εφαρμόζεται στην παρούσα διατριβή βασίζεται σε τέσσερις προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση του μοντέλου ποιότητας αέρα CAMx έκδοση 5.2 (ENVIRON, 2010), του οποίου τα μετεωρολογικά δεδομένα εισόδου προέρχονται από προσομοιώσεις με το περιοχικό κλιματικό μοντέλο RegCM έκδοση 3 (Giorgi et al. 2004a, 2004b). Η χρονική περίοδος των προσομοιώσεων αφορά στην



Σχήμα 2.1 Περιοχή μελέτης για τις αριθμητικές προσομοιώσεις.

ενδεκαετία 1996-2006 και η περιοχή μελέτης καλύπτει την ευρύτερη περιοχή της Ευρώπη (Σχήμα 2.1). Τα χαρακτηριστικά των προσομοιώσεων που πραγματοποιήθηκαν με το μοντέλο CAMx παρουσιάζονται εποπτικά στον πίνακα 2.1.

Προσομοίωση	CONST	RUN1	RUN2	RUN3
Χωρική ανάλυση μοντέλου	50 x 50 χλμ			
Χρονικό βήμα		15 λ	επτά	
Ανθρωπογενείς εκπομπές	Υπολογισμέν	ες από το ΕΜΕΡ γι	α το έτος 1996	Υπολογισμένες από το ΕΜΕΡ για το κάθε έτος της περιόδου 1996-2006
Βιογενείς εκπομπές	Υπολογίζονται με τη χρήση του κώδικα διασύνδεσης RegCM3-CAMx			RegCM3-CAMx
Μετεωρολογικά δεδομένα	Περιοχικό κλιματικό μοντέλο RegCM3			5
Πλευρικές χημικές οριακές συνθήκες	Σταθερές χρονικά και χωρικά	Μέσες μηνιαίες συγκεντρώσεις από το παγκόσμιο μοντέλο ECHAM5-MOZ για το έτος 1996	Μέσες μηνιαίες συγκεντρώσεις από το παγκόσμιο μοντέλο ECHAM5-MOZ για το κάθε έτος της περιόδου 1996-2006	Μέσες μηνιαίες συγκεντρώσεις από το παγκόσμιο μοντέλο ECHAM5-MOZ για το έτος 1996

Πίνακας 2.1	Πεοινοαφή των	προσομοιώσεων με	το σύστημα	ReaCM3/CAMx.
111000052.1	ιτεριγραφή των	προσομοιωσεων με	10 000 11 μα	regonio, or any.

- Στην πρώτη προσομοίωση (CONST) εφαρμόζονται σταθερές χωρικά και χρονικά πλευρικές χημικές οριακές συνθήκες και σταθερές ανά έτος ανθρωπογενείς εκπομπές του EMEP για το έτος 1996.
- Στη δεύτερη προσομοίωση (RUN1) εφαρμόζονται πλευρικές χημικές οριακές συνθήκες με εποχιακή μεταβλητότητα που προέρχονται από τα αποτελέσματα του παγκόσμιου μοντέλου χημείας-κλίματος ECHAM5-MOZ για το έτος 1996, καθώς και σταθερές ανά έτος ανθρωπογενείς εκπομπές του EMEP για το έτος 1996.
- Στην τρίτη προσομοίωση (RUN2) εφαρμόζονται πλευρικές χημικές οριακές συνθήκες τόσο με εποχιακή όσο και με ετήσια μεταβλητότητα που προέρχονται από

τα αποτελέσματα του παγκόσμιου μοντέλου χημείας-κλίματος ECHAM5-MOZ, καθώς και σταθερές ανά έτος ανθρωπογενείς εκπομπές του EMEP για το έτος 1996.

 Στην τέταρτη προσομοίωση (RUN3) εφαρμόζονται πλευρικές χημικές οριακές συνθήκες με εποχιακή μεταβλητότητα που προέρχονται από τα αποτελέσματα του παγκόσμιου μοντέλου χημείας-κλίματος ECHAM5-MOZ για το έτος 1996 και μεταβλητές ανά έτος ανθρωπογενείς εκπομπές του EMEP για την περίοδο 1996-2006.

Η συνδυαστική χρήση των αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων προσφέρει τη δυνατότητα να μελετηθεί η συνεισφορά των επιμέρους συνιστωσών στα επίπεδα και τις μεταβολές του επιφανειακού όζοντος (Πίνακας 2.2). Περισσότερες λεπτομέρειες αναφορικά με τα αριθμητικά μοντέλα RegCM3, CAMx και τα δεδομένα εισόδου τους παρουσιάζονται παρακάτω.

CONST-RUN1	RUN1-RUN2	RUN1	RUN1-RUN3
Μελέτη της επίδρασης της χωρικής και εποχιακής μεταβλητότητας των πλευρικών χημικών οριακών συνθηκών	Μελέτη της επίδρασης της από έτος σε έτος μεταβλητότητας των πλευρικών χημικών οριακών συνθηκών	Μελέτη της επίδρασης της μετεωρολογίας στις τάσεις του όζοντος	Μελέτη της επίδρασης των από έτος σε έτος μεταβολών των ανθρωπογενών εκπομπών στις τάσεις του όζοντος

Πίνακας 2.2 Συνδυαστική χρήση προσομοιώσεων.

# 2.2 Περιοχικό κλιματικό μοντέλο RegCM3

# 2.2.1 Γενικά

Οι κλιματικές προσομοιώσεις για την περιοχή της Ευρώπης πραγματοποιήθηκαν με το περιοχικό κλιματικό μοντέλο RegCM3 το οποίο αποτελεί την τρίτη έκδοση του

περιοχικού κλιματικού μοντέλου RegCM που αναπτύχθηκε στα τέλη της δεκαετίας του 1980 (Dickinson et al., 1989; Giorgi and Bates, 1989). Ως βάση του RegCM χρησιμοποιήθηκε η τέταρτη έκδοση του μετεωρολογικού μοντέλου μέσης κλίμακας (Mesoscale Model version 4, MM4) που αναπτύχθηκε από το Εθνικό Κέντρο Ατμοσφαιρικής Έρευνας των ΗΠΑ (National Centre of Atmospheric Research, NCAR) και το Πανεπιστήμιο της Πενσυλβάνιας (Pennsylvania State University, PSU). Πρόκειται για πλεγματικό ατμοσφαιρικό μοντέλο το οποίο χρησιμοποιεί τις κατακόρυφες συντεταγμένες σ, ενώ ο ορισμός του οριζόντιου πλέγματος έχει πραγματοποιηθεί με την Lambert Conformal προβολή. Ο δυναμικός πυρήνας του RegCM3 βασίζεται στην 5<sup>η</sup> έκδοση του μετεωρολογικού μοντέλου μέσης κλίμακας MM5 (Grell et a al., 1994).

Σήμερα κυκλοφορεί μία νέα έκδοση του μοντέλου, RegCM4 (Giorgi et al., 2012), η οποία δεν ήταν διαθέσιμη την περίοδο που πραγματοποιήθηκαν οι προσομοιώσεις. Το RegCM, το οποίο περιγράφεται αναλυτικά από τους Giorgi et. al (2004a, 2004b), έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως τα τελευταία χρόνια σε εφαρμογές που σχετίζονται με προσομοιώσεις του κλίματος στο παρόν, παρελθόν και μέλλον (Hostetler et al., 1994; Giorgi et al., 1992; Pal et al., 2007), καθώς και σε περιοχικής κλίμακας αλληλεπιδράσεις μεταξύ αιωρούμενων σωματιδίων και κλίματος (Giorgi et al., 2002, 2003; Zanis et al., 2012). Επίσης το RegCM έχει χρησιμοποιηθεί σε αρκετές μελέτες για την παροχή των μετεωρολογικών δεδομένων εισόδου σε μοντέλα ποιότητας αέρα (Meleux et al., 2007; Krueger et al., 2008; Katragkou et al., 2010; 2011; Huszar et al., 2011; Zanis et al., 2011; Juda-Rezler, 2012), ενώ πρόσφατα έχει εφαρμοστεί και σε διαδραστικές προσομοιώσεις χημείας-κλίματος (Shalaby et al., 2012; Huszar et al., 2012).

# 2.2.2 Φυσική του μοντέλου

Το σχήμα διάδοσης της ακτινοβολίας στο RegCM3 έχει προέλθει από το Community Climate Model version 3 (CCM3) του NCAR και περιγράφεται από τους Kielh et al. (1996). Αναφορικά με το σχήμα της φυσικής του εδάφους, εφαρμόζεται το σχήμα Biosphere-Atmosphere Transfer Scheme version 1e (BATS1e) το οποίο περιγράφεται αναλυτικά από τους Dickinson et al. (1993). Το σχήμα του Ατμοσφαιρικού Οριακού Στρώματος (ΑΟΣ) περιγράφεται από τους Holtslag et al. (1990) και βασίζεται

στην έννοια της μη τοπικής διάχυσης, περιλαμβάνοντας την επίδραση των μεγάλης κλίμακας στροβίλων που δημιουργούνται σε συνθήκες αστάθειας της ατμόσφαιρας. Η προσομοίωση των κατακόρυφων κινήσεων λόγω αστάθειας και η επαγόμενη νέφωση και βροχόπτωση περιγράφονται από το σχήμα του Grell (1993) με την υπόθεση των Fritsch και Chappell (1980). Η μεγάλης κλίμακας βροχόπτωση και νέφωση περιγράφονται από το σχήμα SUBEX (Pal et al., 2000), ενώ η παραμετροποίηση των διεργασιών ανταλλαγής υγρασίας στην επιφάνεια της θάλασσας περιγράφεται από τους Zeng et al. (1998)

# 2.2.3 Περιοχικές κλιματικές προσομοιώσεις

Στην παρούσα διατριβή εφαρμόστηκε το περιοχικό κλιματικό μοντέλο RegCM3 για να προσομοιώσει την ενδεκαετία 1996-2006 για την ευρύτερη περιοχή της Ευρώπης (Σχήμα 2.1). Η χωρική ανάλυση του μοντέλου είναι 50 x 50 χλμ και περιλαμβάνει 18 κατακόρυφα επίπεδα που εκτείνονται μέχρι τα 50 hPa. Οι αρχικές συνθήκες (IC) και οι οριακές συνθήκες του μοντέλου (BC) προέρχονται από μετεωρολογικά δεδομένα επανανάλυσης του NCEP-DOE AMIP-II (Kanamitsu et al., 2002). Τα δεδομένα εξόδου του μοντέλου είναι μηνιαία αρχεία ATM (11 μεταβλητές ατιμοσφαιρικές), SRF (27 μεταβλητές επιφάνειας του εδάφους) και RAD (13 μεταβλητές ακτινοβολίας) με χρονική ανάλυση 6 ωρών. Ενδεικτικά αποτελέσματα των προσομοιώσεων με το μοντέλο RegCM3 παρουσιάζονται στα Σχήματα 2.2 και 2.3 όπου φαίνονται τα μέσα εποχιακά πεδία της θερμοκρασίας (2 m) και της βροχόπτωσης αντίστοιχα, καθώς και τα αντίστοιχα πεδία από την ευρωπαϊκή βάση δεδομένων πλέγματος υψηλής ανάλυσης από παρατηρήσεις Ε-OBS 10.0 (Haylock et al., 2008), για τη χρονική περίοδο 1996-2006, φανερώνοντας μια ικανοποιητική επίδοση του μοντέλου.

# 2.3 Μοντέλο ποιότητας αέρα CAMx

# 2.3.1 Γενικά

To CAMx (Comprehensive Air Quality Model with Extensions) είναι ένα Οϋλεριανό φωτοχημικό μοντέλο διασποράς, σχεδιασμένο για τον υπολογισμό της χωρικής και χρονικής κατανομής των συγκεντρώσεων αέριων και σωματιδιακών ρύπων



**Σχήμα 2.2** Μέσα εποχιακά (χειμώνας, άνοιξη, καλοκαίρι και φθινόπωρο) πεδία της θερμοκρασίας (° C) στα 2 m για τη χρονική περίοδο 1996-2006 όπως υπολογίστηκαν από τις κλιματικές προσομοιώσεις με το μοντέλο RegCM3 (αριστερά) και από τη βάση δεδομένων πλέγματος από παρατηρήσεις E-OBS 10.0 (δεξιά).

PRECIPITATION (MM/DAY) [WINTER] 1996-2006 EOBS

PRECIPITATION (MM/DAY) [WINTER] 1996-2006 RegCM3



**Σχήμα 2.3** Μέσα εποχιακά (χειμώνας, άνοιξη, καλοκαίρι και φθινόπωρο) πεδία της βροχόπτωσης (mm/day) για τη χρονική περίοδο 1996-2006 όπως υπολογίστηκαν από τις κλιματικές προσομοιώσεις με το μοντέλο RegCM3 (αριστερά) και από τη βάση δεδομένων πλέγματος από παρατηρήσεις E-OBS 10.0 (δεξιά).

από περιαστική μέχρι και ηπειρωτική κλίμακα (ENVIRON, 2010). Προσομοιώνει τις διαδικασίες εκπομπών, μεταφοράς, χημικών μετασχηματισμών και απομάκρυνσης των ατμοσφαιρικών ρύπων στην τροπόσφαιρα, επιλύοντας την εξίσωση συνέχειας για κάθε ρύπο σε κάθε τρισδιάστατο πλέγμα.

Την τελευταία δεκαετία το CAMx έχει ευρέως εφαρμοστεί τόσο σε μελέτες ποιότητας αέρα (Lei et al., 2007; Andreani-Aksoyoglu et al., 2008; Zyrichidou et al., 2009; Borrego et al., 2010; Rodriguez et al., 2011; Zanis et al., 2011), όσο και σε μελέτες αναφορικά με τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ κλίματος και χημείας της ατμόσφαιρας (Dawsona et al., 2007, 2009; Kruger et al., 2008; Katragkou et al., 2010, 2011). Οι προσομοιώσεις ποιότητας αέρα στην παρούσα διατριβή έχουν διεξαχθεί με την έκδοση 5.2 του μοντέλου CAMx, ενώ η τελευταία έκδοση που είναι σήμερα διαθέσιμη είναι η 6.10.

#### 2.3.2 Εξίσωση συνέχειας κατά Euler

Η χρονική εξάρτηση της μέσης συγκέντρωσης C<sub>i</sub> για κάθε χημικό στοιχείο (i) στον όγκο της κάθε κυψελίδας του πλέγματος, περιγράφεται από την εξίσωση συνέχειας κατά Euler ως το άθροισμα όλων των φυσικών και χημικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στην κάθε κυψελίδα. Η μορφή της εξίσωσης έχει ως εξής:

$$\frac{\partial c_{i}}{\partial t} = -\nabla_{H}V_{H}c_{i} + \left[\frac{\partial(c_{i}n)}{\partial z} - c_{i}\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial h}{\partial t}\right)\right] + \nabla \cdot \rho k \nabla(c_{i} / \rho)$$

$$+ \left(\frac{\partial c_{i}}{\partial t}\right)_{E\kappa\pi\omega\mu\pi\epsilon\varsigma} + \left(\frac{\partial c_{i}}{\partial t}\right)_{X\eta\mu\epsilon\alpha} + \left(\frac{\partial c_{i}}{\partial t}\right)_{A\pi\omega\mu\epsilon\kappa\rho\nu\nu\sigma\eta}$$
(E2.1)

όπου V<sub>H</sub> η οριζόντια συνιστώσα του ανέμου, n ο καθαρός ρυθμός κατακόρυφης εισόδου, h το ύψος του κατακόρυφου επιπέδου, ρ η ατμοσφαιρική πυκνότητα και k ο συντελεστής τυρβώδους διάχυσης. Ο πρώτος όρος του δεύτερου μέλους της παραπάνω εξίσωσης παριστάνει την οριζόντια μεταφορά, ο δεύτερος όρος την καθαρή

κατακόρυφη μεταφορά και ο τρίτος την τυρβώδη διάχυση. Οι χημικές διεργασίες των στοιχείων απεικονίζονται με την ταυτόχρονη επίλυση εξισώσεων χημικών αντιδράσεων που καθορίζονται από τον εκάστοτε χημικό μηχανισμό. Όσον αφορά στην απομάκρυνση των ρύπων, αυτή συνίσταται στην ξηρή και υγρή εναπόθεση.

Το χρονικό βήμα επίλυσης της παραπάνω εξίσωσης καθορίζεται από το ίδιο το μοντέλο κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης, με τυπικό εύρος 5-15 λεπτά για πλέγματα μεγέθους 10-50 χλμ. Η πρώτη διαδικασία σε κάθε χρονικό βήμα είναι η είσοδος των εκπομπών από όλες τις πηγές. Ακολουθεί η οριζόντια μεταφορά, στη συνέχεια η κατακόρυφη μεταφορά, η κατακόρυφη διάχυση, η οριζόντια διάχυση, η χημεία και τέλος η υγρή εναπόθεση. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η ξηρή εναπόθεση, που αποτελεί σημαντική διαδικασία απομάκρυνσης των ρύπων, δεν επιλύεται αναλυτικά όπως οι παραπάνω διαδικασίες αλλά καθορίζεται από τις ταχύτητες εναπόθεσης που υπολογίζονται με βάση τα χημικά χαρακτηριστικά του κάθε στοιχείου και τις τοπικές μετεωρολογικές συνθήκες.

# 2.3.3 Περιγραφή τρισδιάστατου πλέγματος

Το μοντέλο μεταφέρει τις συγκεντρώσεις του κάθε ρύπου στο κέντρο της κάθε κυψελίδας του πλέγματος. Στη συνέχεια εφαρμόζονται οι μετεωρολογικές συνθήκες ώστε να περιγραφεί η κατάσταση της ατμόσφαιρας σε κάθε κυψελίδα και να ακολουθήσουν οι υπολογισμοί της μεταφοράς και των χημικών μετασχηματισμών. Το CAMx θέτει τις μετεωρολογικές μεταβλητές στο κάθε κελί εφαρμόζοντας μια διάταξη γνωστή ως "ρύθμιση μεταβλητών Arakawa C" (Σχήμα 2.4). Βασικές μετεωρολογικές μεταβλητές όπως η θερμοκρασία, η πίεση, η συγκέντρωση υδρατμών και η περιεκτικότητα των νεφών σε νερό τίθενται στο κέντρο της κάθε κυψελίδας μαζί με τις συγκεντρώσεις των ρύπων, αναπαριστώντας τη μέση κατάσταση της κυψελίδας. Οι συνιστώσες του ανέμου και οι συντελεστές διάχυσης τοποθετούνται στα όρια των κυψελίδων ώστε να περιγραφεί η είσοδος και έξοδος μάζας σε κάθε κελί.

Οι δείκτες i και j στο Σχήμα 2.4 περιγράφουν την αρίθμηση των κελιών του οριζόντιου πλέγματος, με i=1, nx για την x διεύθυνση και j=1, ny για την y διεύθυνση. Το οριζόντιο πλέγμα που χρησιμοποιήθηκε στις προσομοιώσεις με το CAMx

αποτελείται από 94 σημεία στη διεύθυνση δύση-ανατολή και 102 στη διεύθυνση βορράς-νότος, δηλαδή 9.588 σημεία πλέγματος συνολικά. Η κατακόρυφη δομή του πλέγματος αποτελείται από 12 επίπεδα μεταβλητού πάχους (κατακόρυφες συντεταγμένες σίγμα) που εκτείνονται περίπου μέχρι τα 440 hPa.



Σχήμα 2.4 Οριζόντια αναπαράσταση της ρύθμισης μεταβλητών Arakawa C (ENVIRON, 2010).

# 2.3.4 Μετεωρολογικά δεδομένα εισόδου

Τα μετεωρολογικά δεδομένα εισόδου που είναι απαραίτητα για τη διεξαγωγή προσομοιώσεων με το μοντέλο ποιότητας αέρα CAMx περιλαμβάνουν την κλασματική κατανομή χρήσης γης στο πλέγμα και βασικές τρισδιάστατες μετεωρολογικές μεταβλητές όπως η θερμοκρασία, η ταχύτητα ανέμου, η υγρασία, οι συντελεστές διάχυσης, ύψος/ατμοσφαιρική πίεση, παράμετροι υετού/νεφών.

Κατηγορία	Είδος χρήσης γης
1	Αστική
2	Αγροτική
3	Ορεινή
4	Δάσος με φυλλοβόλα δέντρα
5	Κωνοφόρα δάση, υγρότοποι
6	Μικτά δάση
7	Νερό
8	Έρημη γη
9	Υγρότοποι χωρίς δάση
10	Μικτή αγροτική και ορεινή περιοχή
11	Βραχώδης (με χαμηλούς θάμνους)

Πίνακας 2.3 Κατηγορίες χρήσης γης για το μοντέλο CAMx.

Για την περιοχή μελέτης χρησιμοποιείται ένα δισδιάστατο πλεγματικό πεδίο της κατανομής χρήσης γης με 11 κατηγορίες (ΕΡΑ, 1990) που παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.3. Η κλασματική κατανομή της χρήσης γης περιγράφει την κάθε κυψελίδα του οριζόντιου πλέγματος και είναι πεδίο χρονικά αμετάβλητο. Τα τρισδιάστατα πεδία των μετεωρολογικών παραμέτρων (Πίνακας 2.4) προκύπτουν από την εφαρμογή του κώδικα διασύνδεσης RegCM-CAMx, ο οποίος διαβάζει τις βασικές μετεωρολογικές παραμέτρους από το κλιματικό μοντέλο RegCM3 και τις εξάγει σε μορφή αποδεκτή από το μοντέλο CAMx. Επιπρόσθετα, υπολογίζει τα πεδία ορισμένων μεταβλητών που δεν παρέχονται από το κλιματικό μοντέλο RegCM3, όπως το οπτικό βάθος των νεφών, οι συντελεστές διάχυσης και η περιεκτικότητα βροχής και χιονιού σε νερό. Τα μεταφορά, η υγρή και ξηρή εναπόθεση, ο υπολογισμός των ρυθμών φωτόλυσης και οι χημικοί υπολογισμοί.

ΜΕΤΕΩΡΟΛΟΓΙΚΕΣ ΜΕΤΑΒΛΗΤΕΣ
γεωδυναμικό ύψος σε όλα τα επίπεδα του μοντέλου (m)
ατμοσφαιρική πίεση – 3D (mb)
u συνιστώσα του ανέμου – 3D (m/s)
ν συνιστώσα του ανέμου – 3D (m/s)
θερμοκρασία επιφανείας – 2D (K)
θερμοκρασία – 3D (K)
συγκέντρωση υδρατμών – 3D (ppm)
περιεκτικότητα νέφους σε νερό – 3D (gm <sup>-3</sup> )
περιεκτικότητα βροχής σε νερό – 3D (gm <sup>-3</sup> )
περιεκτικότητα χιονιού σε νερό – 3D (gm <sup>-3</sup> )
περιεκτικότητα graupel σε νερό – 3D (gm <sup>-3</sup> )
οπτικό βάθος νεφών – 3D (αδιάστατο)
συντελεστές διάχυσης – 3D (m³s⁻¹)

Πίνακας 2.4 Μετεωρολογικές μεταβλητές που απαιτούνται από το μοντέλο CAMx.

# 2.3.5 Χημικοί μηχανισμοί

Το φωτοχημικό μοντέλο CAMx έκδοση 5.2 περιλαμβάνει πέντε βασικούς χημικούς μηχανισμούς, οι οποίοι βασίζονται στον CB4 (Gery et al., 1989), στον CB05 (Yarwood et al., 2005) και στον SAPRC99 (Carter, 2000). Για κάθε χημικό μηχανισμό είναι διαθέσιμο το αντίστοιχο αρχείο με τις παραμέτρους που είναι απαραίτητες για τις χημικές αντιδράσεις. Οι μηχανισμοί 3 και 4 αναφέρονται στον CB4, με το μηχανισμό 4 να παρέχει τη δυνατότητα προσομοίωσης χημείας αερολυμάτων και υδραργύρου. Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιείται ο μηχανισμός CB4 χωρίς τη χημεία αερολυμάτων, ο οποίος περιλαμβάνει 113 αντιδράσεις και 28 βασικές αέριες χημικές ενώσεις (Πίνακας 2.5).

Το CAMx περιλαμβάνει τρεις μεθόδους επίλυσης των χρονικών εξισώσεων που περιγράφουν τη χημεία αέριας φάσης. Την LSODE (Hindmarsh, 1983), την IEH (Sun et al., 1994) και την EBI (Hertel et al., 1993). Η μέθοδος EBI (Euler Backward Iterative) του Hertel είναι η πιο ακριβής και αποτελεσματική και χρησιμοποιείται στη διεξαγωγή των προσομοιώσεων της παρούσας διατριβής.

ΣΥΜΒΟΛΙΣΜΟΣ ΡΥΠΟΥ	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ
NO	Μονοξείδιο του αζώτου
NO2	Διοξείδιο του αζώτου
O3	Οζον
PAN	Υπερόξυ-ακετυλο-νιτρίλιο
NO3	Νιτρώδης ρίζα
N2O5	Πεντοξείδιο του αζώτου
OLE	Ολεφίνη δεσμού άνθρακα (C=C)
PAR	Παραφίνη δεσμού άνθρακα (C-C)
TOL	Τολουένιο και άλλες μονοαλκυλικές αρωματικές ενώσεις
XYL	Ξυλένιο και άλλες πολυαλκιλικές αρωματικές ενώσεις
FORM	Φορμαλδεΰδη
ALD2	Ανώτερη αλδεΰδη (βασισμένη στην ακεταλδεΰδη)
ETH	Αιθένιο
CRES	Κρεσόλη και φαινόλες ανώτερου μοριακού βάρους
MGLY	Μεθυλογλυοξάλη και άλλα αρωματικά παράγωγα
OPEN	Αρωματικοί υδρογονάνθρακες ανοικτού δακτυλίου
PNA	Περοξυνιτρικό οξύ (ΗΝΟ4)
CO	Μονοξείδιο του άνθρακα
HONO	Νιτρώδες οξύ
H2O2	Υπεροξείδιο του υδρογόνου
HNO3	Νιτρικό οξύ
ISOP	Ισοπρένιο
MEOH	Μεθανόλη
ETOH	Εθανόλη
ISPD	Παράγωγο ισοπρενίου
NTR	Οργανικό νιτρικό άλας
SO2	Διοξείδιο του θείου
SULF	Θειικό οξύ

Πίνακας 2.5 Ονομασίες βασικών αέριων ενώσεων του μηχανισμού CB4.

# 2.3.6 Ρυθμοί φωτόλυσης

Οι ρυθμοί των αντιδράσεων φωτόλυσης εξαρτώνται άμεσα από την ηλιακή ακτινοβολία και επομένως ο υπολογισμός τους είναι ευαίσθητος στην εισερχόμενη και ανακλώμενη από το έδαφος ακτινοβολία (λευκαύγεια). Ο υπολογισμός των ρυθμών φωτόλυσης πραγματοποιείται σε κάθε κυψέλη του πλέγματος θεωρώντας καταστάσεις καθαρού ουρανού και εξαρτάται από την ηλιακή ζενίθια γωνία, την επιφανειακή λευκαύγεια, το ύψος, την ολική στήλη όζοντος και την ατμοσφαιρική θόλωση.

Το πρόγραμμα ΑΗΟΜΑΡ εφαρμόζεται με σκοπό την παραγωγή των αρχείων εισόδου (λευκαύγεια, ατμοσφαιρική θόλωση, ολική στήλη όζοντος) για το μετέπειτα υπολογισμό των ρυθμών φωτόλυσης. Τα μηνιαία δεδομένα ολικής στήλης όζοντος προέρχονται από δορυφορικές μετρήσεις με το Φασματόμετρο Χαρτογράφησης Ολικού Όζοντος (Total Ozone Mapping Spectrophotometer-TOMS) (http://toms.gsfc.nasa.gov/ozone/ozoneother.html).

Το υπομοντέλο TUV (Tropospheric Ultraviolet-Visible model) (Madronich 1993, 2002) εφαρμόζεται στη συνέχεια για τον υπολογισμό των ρυθμών φωτόλυσης των παρακάτω χημικών αντιδράσεων:

1.  $NO_2 \rightarrow NO + O(3P)$  (A2.1) 2.  $O_3 \rightarrow O_2 + O(1D)$  (A2.2) 3.  $CH_2O \rightarrow H + HCO$  (A2.3) 4.  $CH_2O \rightarrow H_2 + CO$  (A2.4) 5.  $CH_3CHO \rightarrow CH_3 + HCO$  (A2.5) 6.  $ISPD + hv \rightarrow \pi\rho o i 0 v \tau \alpha$  (A2.6)

Οι ρυθμοί των υπόλοιπων φωτολυτικών αντιδράσεων προκύπτουν εσωτερικά από το μοντέλο από τους ρυθμούς των παραπάνω χημικών αντιδράσεων.

Το TUV προσφέρει τη δυνατότητα επιλογής δύο σχημάτων επίλυσης της εξίσωσης διάδοσης ακτινοβολίας. Στην παρούσα διατριβή εφαρμόζεται η μέθοδος "discrete ordinates" η οποία είναι πιο ακριβής από την "ps2str (pseudo-spherical twostream)". Ανάλογα με τον επιλεγμένο μηχανισμό το υπομοντέλο TUV δημιουργεί ένα μεγάλο πίνακα αναζήτησης στον οποίο ανατρέχει το μοντέλο κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης.

Βασική παράμετρος που ρυθμίζει τους ρυθμούς φωτόλυσης είναι η παρουσία νεφών. Οι αρχικοί ρυθμοί φωτόλυσης που υπολογίζονται θεωρώντας καταστάσεις καθαρού ουρανού (J<sub>clear</sub>), υφίστανται διορθώσεις σε περίπτωση παρουσίας νεφών στην κυψέλη του πλέγματος σύμφωνα με την προσέγγιση Chang et al. (1987). Το οπτικό βάθος των νεφών (μετεωρολογικό δεδομένο εισόδου) χρησιμοποιείται για να περιορίσει τους ρυθμούς φωτόλυσης σε στρώματα μέσα και κάτω από το νέφος (UV εξασθένιση) ή να αυξήσει τους ρυθμούς φωτόλυσης πάνω από το νέφος (UV ανάκλαση). Συγκεκριμένα υπολογίζεται ως:

 $J=[1+F_{c} (A_{c} -1)] J_{clear}$  (E2.2)

όπου F<sub>c</sub> το κλάσμα κάλυψης των νεφών και A<sub>c</sub> ο παράγοντας κατακόρυφης εξασθένισης νεφών ο οποίος υπολογίζεται ως

 $A_c = 1 + (1-t_r) cos φ$  πάνω από στρώμα νέφους (E2.3)

A<sub>c</sub> = 1.6 t<sub>r</sub> cosφ μέσα και κάτω από στρώμα νέφους (E2.4)

όπου φ η ηλιακή ζενίθια γωνία (φ<60°) και t<sub>r</sub> ο συντελεστής διάδοσης ενέργειας ο οποίος υπολογίζεται από τη θεωρία delta-Eddington ως εξής:

$$t_r = \frac{5 - e^{-\tau}}{4 + 3\tau (1 - f)}$$
(E2.5)

όπου f=0.86 ο παράγοντας σκέδασης κατά Chang et al. (1987) και τ το συνολικό οπτικό βάθος νεφών πάνω από τη συγκεκριμένη κυψέλη του πλέγματος και μέχρι την κορυφή της τροπόσφαιρας.

# 2.3.7 Αρχικές και οριακές χημικές συνθήκες

Απαιτούμενα δεδομένα εισόδου του μοντέλου CAMx είναι επίσης οι αρχικές χημικές συνθήκες και οι πλευρικές χημικές οριακές συνθήκες.

#### ΑΡΧΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

Το αρχείο των αρχικών χημικών συνθηκών περιλαμβάνει τα τρισδιάστατα πεδία των συγκεντρώσεων των αέριων ενώσεων για την εκκίνηση των προσομοιώσεων. Οι τιμές αντιπροσωπεύουν συγκεντρώσεις υποβάθρου των ενώσεων και το μοντέλο θέτει προεπιλεγμένες τιμές για τις συγκεντρώσεις των ενώσεων για τις οποίες δεν παρέχονται πληροφορίες. Στις τέσσερις προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν με το μοντέλο CAMx εφαρμόζονται οι ίδιες αρχικές χημικές συνθήκες.

# ΠΛΕΥΡΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΟΡΙΑΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

Πρόκειται για τις πλευρικές (δύση, ανατολή, βορράς, νότος) συγκεντρώσεις των βασικών αέριων χημικών ενώσεων σε κάθε κατακόρυφο επίπεδο του μοντέλου. Οι αέριες ενώσεις που περιλαμβάνονται στα αρχεία των πλευρικών χημικών οριακών συνθηκών είναι το μονοξείδιο του αζώτου, το διοξείδιο του αζώτου, το όζον, το μονοξείδιο του άνθρακα, η παραφίνη, η φορμαλδεΰδη, το υπεροξυ-ακετυλο-νιτρίλιο, το υπεροξείδιο του υδρογόνου, το νιτρικό οξύ και το ισοπρένιο. Στην παρούσα διατριβή εφαρμόζονται τρία διαφορετικά σενάρια χημικών οριακών συνθηκών, με σκοπό να μελετηθεί η επίδραση τους στο επιφανειακό όζον. Πιο αναλυτικά χρησιμοποιούνται:

α. Σταθερές χρονικά και χωρικά πλευρικές χημικές οριακές συνθήκες. Ενδεικτικά, οι συγκεντρώσεις για το O<sub>3</sub> είναι 42 ppb, για το NO<sub>2</sub> 1 ppb και για το CO 200 ppb όπως εφαρμόστηκε και στις μελέτες των Katragkou et al. (2010) και Zanis et al. (2011).

β. Μέσες μηνιαίες συγκεντρώσεις που προέρχονται από προσομοιώσεις με το παγκόσμιο μοντέλο χημείας-κλίματος ECHAM5-MOZ για το έτος 1996. Πρόκειται για χημικές οριακές συνθήκες με εποχιακή αλλά όχι ετήσια μεταβλητότητα.

γ. Μέσες μηνιαίες συγκεντρώσεις που προέρχονται από προσομοιώσεις με το παγκόσμιο μοντέλο χημείας-κλίματος ECHAM5-MOZ για την περίοδο 1996-2006. Πρόκειται για χημικές οριακές συνθήκες τόσο με εποχιακή όσο και με ετήσια μεταβλητότητα.





Το παγκόσμιο μοντέλο χημείας κλίματος ECHAM5-MOZ αναπτύχθηκε στο Max Planck Institute for Meteorology (MPG-IMET) και αποτελείται από το Μοντέλο Γενικής Κυκλοφορίας (General Circulation Model, GCM) ECHAM5 και το Μοντέλο Χημείας και Μεταφοράς (Chemical Transport Model, CTM) MOZAPT έκδοση 2.4 (Aghedo et al., 2007; Pozzoli et al., 2008). Η χωρική ανάλυση του μοντέλου είναι 2.8° x 2.8° και αποτελείται από 31 κατακόρυφα επίπεδα που εκτείνονται μέχρι τα 10 hPa. Τα δεδομένα

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

52

των πλευρικών χημικών οριακών συνθηκών προέρχονται από τα αποτελέσματα του μοντέλου ECHAM5-MOZ, που εφαρμόστηκε στο πλαίσιο του προγράμματος RETRO (REanalysis of the TROpospheric chemical composition over the past 40 years) (Schultz et al., 2007). Ενδεικτικά παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.5 οι καθ'ύψος μηνιαίες συγκεντρώσεις των O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub> και CO στα τέσσερα πλευρικά όρια της περιοχής μελέτης για τον Ιούλιο του 1996.

# **2.3.8 Εκπομπές**

Τα αρχεία των εκπομπών περιλαμβάνουν τα δισδιάστατα πεδία των συγκεντρώσεων των αέριων ενώσεων που προέρχονται τόσο από ανθρωπογενείς όσο και βιογενείς πηγές. Τα πεδία των εκπεμπόμενων ενώσεων είναι χρονικά μεταβλητά και χρησιμοποιούνται από το μοντέλο σε κάθε χρονικό βήμα των προσομοιώσεων. Η προετοιμασία των ανθρωπογενών και βιογενών εκπομπών πραγματοποιείται ξεχωριστά και η σύνθεση τους οδηγεί στο τελικό αρχείο εκπομπών που αποτελεί δεδομένο εισόδου για το CAMx.

# ΒΙΟΓΕΝΕΙΣ ΕΚΠΟΜΠΕΣ

Οι βιογενείς εκπομπές οργανικών πτητικών ενώσεων υπολογίστηκαν με τη χρήση του κώδικα διασύνδεσης RegCM-CAMx, ο οποίος χρησιμοποιώντας μετεωρολογικά δεδομένα θερμοκρασίας και ακτινοβολίας από το περιοχικό κλιματικό μοντέλο RegCM3 καθώς και τις κατηγορίες χρήσης γης για το κάθε σημείο πλέγματος υπολογίζει τις βιογενείς εκπομπές των ισοπρενίων και μονοτερπενίων (Guenther et al., 1993). Οι εκπομπές υπολογίζονται με χρονικό βήμα 6 ωρών (ίδιο με τα μετεωρολογικά δεδομένα) για κάθε έτος της περιόδου μελέτης (1996-2006). Η παραπάνω προσέγγιση έχει εφαρμοστεί σε αρκετές μελέτες με το σύστημα RegCM3/CAMx (Krüger et al., 2008; Katragkou et al., 2010; 2011; Huszar et al., 2011; Zanis et al., 2011; Juda-Rezler et al., 2012).

Πιο συγκεκριμένα οι εκπομπές των ισοπρενίων υπολογίστηκαν σύμφωνα με τη σχέση (E2.6)

$$E_{isop} = M_{isop} \cdot f_{LU} \cdot c_{isop} \quad (E2.6)$$

όπου  $M_{isop}$  είναι ο ρυθμός εκπομπής των ισοπρενίων για μια συγκεκριμένη κατηγορία χρήσης γης σε θερμοκρασία αναφοράς 30 °C και σε φωτοσυνθετικά ενεργή ακτινοβολία (PAR) 1000 μmol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> (Simpson et al., 1999), f<sub>LU</sub> είναι το ποσοστό της χρήσης γης στο πλέγμα του μοντέλου και c<sub>isop</sub> είναι ο συντελεστής που περιγράφει την εξάρτηση των εκπομπών των ισοπρενίων από τη θερμοκρασία και την ακτινοβολία. Ο συντελεστής c<sub>isop</sub> υπολογίζεται από τη σχέση (E3.7)

$$c_{isop} = \frac{2.8782 \cdot 10^{-3} \cdot PAR \cdot e^{\frac{9500(T-T_r)}{RTT_r}}}{(1+e^{\frac{2.3 \cdot 10^5 \cdot (T-314)}{RTT_r}}) \cdot \sqrt{1+7.29 \cdot 10^{-6} \cdot PAR^2}}$$
(E2.7)

όπου Τ η θερμοκρασία (K), Τ<sub>r</sub> η θερμοκρασία αναφοράς (313 K) και R η παγκόσμια σταθερά των ιδανικών αερίων.

Οι εκπομπές των μονοτερπενίων υπολογίζονται σύμφωνα με τη σχέση (Ε3.6) όπου ο αντίστοιχος ρυθμός εκπομπής των μονοτερπενίων Μ<sub>terp</sub> προέρχεται επίσης από τους Simpson et al. (1999). Ο συντελεστής διόρθωσης για τα μονοτερπένια εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία σύμφωνα με τη σχέση (Ε2.8)

 $c_{terp} = e^{0.9(T-Tr)}$  (E2.8)

# ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΕΙΣ ΕΚΠΟΜΠΕΣ

Η προετοιμασία των ανθρωπογενών εκπομπών (χωρικός, χρονικός και χημικός διαχωρισμός) πραγματοποιήθηκε με την εφαρμογή του μοντέλου εκπομπών MOSESS (Markakis et al., 2013) που αναπτύχθηκε στο Εργαστήριο Φυσικής της Ατμόσφαιρας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης. Οι εκπομπές των CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, NMVOC και NH3 που χρησιμοποιούνται στις προσομοιώσεις προέρχονται από την ηλεκτρονική βάση δεδομένων του EMEP (Vestreng et al., 2006). Τα δεδομένα εκπομπών παρήχθησαν σε ετήσια βάση και η χρονική τους ανάλυση (μηνιαία, εβδομαδιαία, ημερήσια) διαμορφώθηκε σύμφωνα με τα προφίλ του Friedrich (1997) για όλες τις χώρες της περιοχής μελέτης. Οι εκπομπές των μη μεθανικών πτητικών οργανικών ενώσεων (NMVOC) διαχωρίστηκαν σε 23 χημικές ομάδες χρησιμοποιώντας τα προφίλ των Visschedijk et al. (2007).

Στην παρούσα διατριβή εφαρμόζονται δύο σενάρια εκπομπών (Πίνακας 2.6) με σκοπό να μελετηθεί η επίδραση της από έτος σε έτος μεταβλητότητας των ανθρωπογενών εκπομπών στις τάσεις και τις διαχρονικές μεταβολές του επιφανειακού όζοντος. Πιο συγκεκριμένα το πρώτο σενάριο περιλαμβάνει σταθερές ανά έτος ανθρωπογενείς εκπομπές οι οποίες υπολογίστηκαν από τη βάση δεδομένων του ΕΜΕΡ για το έτος 1996, ενώ το δεύτερο σενάριο περιλαμβάνει μεταβλητές ανά έτος ανθρωπογενείς εκπομπές οι οποίες υπολογίστηκαν από τη βάση δεδομένων του ΕΜΕΡ για το έτος 1996, ενώ το δεύτερο σενάριο περιλαμβάνει μεταβλητές ανά έτος ανθρωπογενείς εκπομπές οι οποίες υπολογίστηκαν από τη βάση δεδομένων του ΕΜΕΡ για την περίοδο 1996-2006. Οι βιογενείς εκπομπές είναι ίδιες και στα δύο σενάρια και μεταβάλλονται από έτος σε έτος.

ΣΕΝΑΡΙΑ ΕΚΠΟΜΠΩΝ	ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΕΙΣ	ΒΙΟΓΕΝΕΙΣ
Σταθερές	Σταθερές ανά έτος (ΕΜΕΡ 1996)	Μεταβλητές ανά έτος
Μεταβλητές	Μεταβλητές ανά έτος (EMEP 1996-2006)	Μεταβλητές ανά έτος

Πίνακας 2.6 Σενάρια εκπομπών που εφαρμόζονται στις προσομοιώσεις με το μοντέλο CAMx.

# 2.4 Δοκιμαστικές προσομοιώσεις με το μοντέλο CAMx

Με σκοπό την αρχική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων του μοντέλου CAMx και τη διερεύνηση της βέλτιστης αξιοποίησης του διαθέσιμου υπολογιστικού δυναμικού, πραγματοποιήθηκαν δοκιμαστικές προσομοιώσεις με το μοντέλο CAMx. Οι αρχικές δοκιμαστικές προσομοιώσεις διεξήχθησαν με την έκδοση 4.51 του CAMx, καθώς όμως έγινε διαθέσιμη η έκδοση 5.20 επιλέχθηκε η τελευταία. Βασική διαφοροποίηση ανάμεσα στις παραπάνω δύο εκδόσεις του CAMx αποτελεί η απουσία των άνω χημικών οριακών συνθηκών καθώς αυτές υπολογίζονται εσωτερικά από το ίδιο το μοντέλο.

Μηνιαίες προσομοιώσεις για την ευρύτερη περιοχή της Ευρώπης πραγματοποιήθηκαν με τις εκδόσεις 4.51 και 5.20 του μοντέλου CAMx για τον Ιούλιο του έτους 1997 εφαρμόζοντας πλευρικές χημικές οριακές συνθήκες από το παγκόσμιο



**Σχήμα 2.6** Μέσες μηνιαίες συγκεντρώσεις του επιφανειακού όζοντος (ppb) πάνω από την Ευρώπη για το μήνα Ιούλιο του έτους 1997 όπως υπολογίστηκαν από το μοντέλο CAMx έκδοση 5.20.



**Σχήμα 2.7** Διαφορές μέσων μηνιαίων συγκεντρώσεων του επιφανειακού όζοντος (ppb) μεταξύ CAMx\_5.20 και CAMx\_4.51 για τον Ιούλιο του έτους 1997.

56

μοντέλο χημείας-κλίματος ECHAM5-MOZ. Η κατανομή του επιφανειακού όζοντος στην περιοχή της Ευρώπης όπως υπολογίστηκε από το μοντέλο CAMx έκδοση 5.20 παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.6. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις επιφανειακού όζοντος εντοπίζονται πάνω από την περιοχή της Μεσογείου με τιμές που φτάνουν περίπου τα 60 ppb, ενώ πάνω από την ηπειρωτική Ευρώπη οι συγκεντρώσεις κυμαίνονται μεταξύ 30 και 45 ppb. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις όζοντος πάνω από τη θάλασσα είναι αναμενόμενες και οφείλονται κυρίως στη μικρότερη εναπόθεσή του στη θάλασσα σε σχέση με την ξηρά. Στο Σχήμα 2.7 απεικονίζονται οι διαφορές του προσομοιωμένου επιφανειακού όζοντος στην Ευρώπη για τον Ιούλιο του 1997 μεταξύ των εκδόσεων του μοντέλου 5.20 και 4.51.

Χρονικό βήμα δεδομένων εξόδου	Χωρητικότητα δεδομένων εξόδου
2 ώρες	2.6 GB
1 ώρα	4.8 GB

Πίνακας 2.7 Χωρητικότητα δεδομένων εξόδου για μηνιαία προσομοίωση με το μοντέλο CAMx.

Με στόχο τη βέλτιστη αξιοποίηση του διαθέσιμου αποθηκευτικού δυναμικού πραγματοποιήθηκαν δοκιμαστικές μηνιαίες προσομοιώσεις με χρονικά βήματα εξόδου μίας και δύο ωρών (Πίνακας 2.7), επιλέγοντας τελικά ως βήμα εξόδου για τις βασικές προσομοιώσεις тη μία ώρα. Παράλληλα, πραγματοποιήθηκαν δοκιμαστικές προσομοιώσεις εβδομαδιαίες χρησιμοποιώντας διάφορους συνδυασμούς επεξεργαστών και πυρήνων. Στον Πίνακα 2.8 παρουσιάζονται οι χρόνοι διεξαγωγής των εβδομαδιαίων προσομοιώσεων για κάθε συνδυασμό επαλληλίας υπολογιστών. Με βάση τους διαθέσιμους υπολογιστές κατά την περίοδο διεξαγωγής των προσομοιώσεων της ενδεκαετίας 1996-2006, επιλέχθηκε ο τελευταίος συνδυασμός.

**Πίνακας 2.8** Χρόνοι διεξαγωγής εβδομαδιαίων προσομοιώσεων (node1, node2, node3: 2 επεξεργαστές με 2 πυρήνες ανά επεξεργαστή, 4 GB RAM, 3.2 GHz; node4: 2 επεξεργαστές με 1 πυρήνα ανά επεξεργαστή, 2 GB RAM, 3 GHz).

Επαλληλία υπολογιστών	Χρόνος διεξαγωγής
node1: 4 πυρήνες	
node2: 3 πυρήνες	16 λεπτά
node3: 4 πυρήνες	
node4: 2 πυρήνες	
node1: 4 πυρήνες	
node2: 4 πυρήνες	19.)
node3: 4 πυρήνες	ιο λειτια
node4: 2 πυρήνες	
node1: 4 πυρήνες	
node2: 4 πυρήνες	20 λεπτά
node3: 4 πυρήνες	
node1: 4 πυρήνες	24 λεπτά
node2: 4 πυρήνες	217,0110
node3: 4 πυρήνες	27 λεπτά
node4: 2 πυρήνες	

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ RegCM3/CAMx

# 3.1 Εισαγωγή

Οι μετρήσεις των αέριων ρύπων παρέχουν σημαντικές ποσοτικές πληροφορίες σχετικά με τις συγκεντρώσεις και την εναπόθεσή τους, που περιγράφουν όμως την ποιότητα του αέρα σε συγκεκριμένες περιοχές και χρονικές περιόδους χωρίς να παρέχουν σαφείς κατευθύνσεις σχετικά με τον προσδιορισμό και τις αιτίες των προβλημάτων της αέριας ρύπανσης (Daly and Zannetti, 2007). Εξαιτίας των σύνθετων διεργασιών που διέπουν τα επίπεδα του τροποσφαιρικού όζοντος και τις διαχρονικές μεταβολές του, οι μετρήσεις από μόνες τους είναι ανεπαρκείς να εξηγήσουν τα ζητήματα της αέριας ρύπανσης καθιστώντας την εφαρμογή των μοντέλων ποιότητας αέρα απαραίτητη. Τα τελευταία χρόνια αρκετές μελέτες βασιζόμενες στην εφαρμογή μοντέλων ποιότητας αέρα σε σύζευξη με περιοχικά κλιματικά μοντέλα, διερεύνησαν τις επιδράσεις της κλιματικής αλλαγής στο τροποσφαιρικό όζον για την περιοχή της Eυρώπης (Langner et al., 2005; Forkel and Knoche, 2006; Szopa et al., 2006; Meleux et al., 2007; Krüger et al., 2008; Andersson and Engardt, 2010; Katragkou et al., 2011), ενώ άλλες μελέτες επικεντρώθηκαν στην επίδραση των χημικών και μετεωρολογικών πλευρικών οριακών συνθηκών στις προσομοιώσεις της ποιότητας του αέρα (Szopa et al., 2009; Katragkou et al., 2010; Herron-Thorpe et al., 2012).

Πριν κάποιος εμπιστευτεί και υιοθετήσει τα αποτελέσματα ενός μοντέλου, είναι απαραίτητη η αξιολόγησή του, με σκοπό να αναδειχθούν τόσο οι δυνατότητες όσο και οι περιορισμοί του. Η διαδικασία αξιολόγησης του μοντέλου είναι αρκετές φορές δύσκολη καθώς τα δεδομένα των παρατηρήσεων είναι άλλες φορές ανεπαρκή σε χωρική κατανομή και άλλες φορές μη διαθέσιμα για μεγάλες χρονικές περιόδους, ενώ η σύγκριση των δεδομένων από τους σταθμούς μέτρησης με τα αποτελέσματα του μοντέλου που περιγράφουν τις συγκεντρώσεις σε ολόκληρη την έκταση μιας κυψελίδας του πλέγματος του αποτελεί διαδικασία που εμπεριέχει ανακρίβειες (Tilmes et al., 2002). Παρά τις δυσκολίες αυτές, η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων ενός μοντέλου κρίνεται αναγκαία, ώστε να διασφαλιστεί η ποιότητα και η αξιοπιστία τους. Αρκετά παραδείγματα από μελέτες αξιολόγησης περιοχικών μοντέλων ποιότητας αέρα συναντώνται στη βιβλιογραφία τόσο για περιπτώσεις επεισοδίων λίγων ημερών (Delle Monache and Stull, 2003) ή μεγαλύτερης χρονικής διάρκειας από λίγους μήνες μέχρι ένα έτος (π.χ, Tilmes et al., 2002; van Loon et al., 2007; Vautard et al., 2009; Shalaby et al., 2012), όσο και για μακροχρόνιες προσομοιώσεις δεκαετίας (Zanis et al., 2011).

Οι Katragkou et al. (2010) και Zanis et al. (2011) πραγματοποίησαν αξιολογήσεις του συστήματος RegCM3/CAMx, εφαρμόζοντας σταθερές χωρικά και χρονικά πλευρικές χημικές οριακές συνθήκες. Το παρόν κεφάλαιο αποτελεί συνέχεια των παραπάνω μελετών, έχοντας ως στόχο αφενός να αξιολογήσει την ικανότητα του συστήματος RegCM3/CAMx και αφετέρου να αξιολογήσει την επίδραση των πλευρικών χημικών οριακών συνθηκών στα επίπεδα και τη μεταβλητότητα του επιφανειακού όζοντος στην ευρύτερη περιοχή της Ευρώπης για τη χρονική περίοδο 1996-2000. Η επιλογή της χρονικής περιόδου 1996-2000 βασίζεται στο γεγονός ότι στις προσομοιώσεις του παγκόσμιου μοντέλου ΕCHAM5/MOZ υπάρχουν αλλαγές σε ορισμένες ρυθμίσεις μετά το έτος 2000. Προς την επίτευξη των παραπάνω στόχων αξιολογούνται τρεις προσομοιώσεις του συστήματος RegCM3/CAMx, συγκρίνοντας τις προσομοιωμένες συγκεντρώσεις όζοντος με δεδομένα παρατηρήσεων επιφανειακού όζοντος που προέρχονται από το δίκτυο των σταθμών μέτρησης του Ευρωπαϊκού Προγράμματος Παρακολούθησης και Αξιολόγησης (ΕΜΕΡ). Στην πρώτη προσομοίωση (CONST) εφαρμόστηκαν σταθερές χωρικά και χρονικά πλευρικές χημικές οριακές συνθήκες, όπως και στις μελέτες των Katragkou et al. (2010) και Zanis et al. (2011), καθώς και σταθερές ανθρωπογενείς εκπομπές βασισμένες στις εκπομπές του ΕΜΕΡ για το έτος 1996. Στη δεύτερη (RUN1) και τρίτη (RUN2) προσομοίωση εφαρμόστηκαν πλευρικές χημικές οριακές συνθήκες που προέρχονται από τα αποτελέσματα του παγκόσμιου μοντέλου χημείας-κλίματος ΕCHAM5/MOZ χωρίς και με από έτος σε έτος
μεταβλητότητα αντίστοιχα, και σταθερές ανθρωπογενείς εκπομπές του έτους 1996 (Πίνακας 2.1). Ένα ζήτημα που επίσης εξετάζεται στο συγκεκριμένο κεφάλαιο είναι το κατά πόσο υπάρχει βελτίωση ανάμεσα στις προσομοιώσεις περιοχικής (RegCM3/CAMx) και παγκόσμιας (ECHAM5/MOZ) κλίμακας.

# 3.2 Δεδομένα παρατηρήσεων και σταθμοί μέτρησης

αρχικά δεδομένα παρατηρήσεων αφορούν ωριαίες συγκεντρώσεις Тα επιφανειακού όζοντος (μg/m<sup>3</sup>) που προέρχονται από επίγειους σταθμούς μέτρησης του Ευρωπαϊκού Προγράμματος Παρακολούθησης και Αξιολόγησης (EMEP, http://www.nilu.no/projects/ccc/emepdata.html). μετρήσεις αναφέρονται Oı σε παγκόσμιο χρόνο (UTC) και πραγματοποιήθηκε αναγωγή τους σε κατ' όγκον αναλογία μίγματος (ppb).



Σχήμα 3.1 Χωρική κατανομή των 80 σταθμών από το δίκτυο του ΕΜΕΡ.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Κωδικός	Ονομασία	Χώρα	Γεωγ.Μήκος	Γεωγ. Πλάτος	Υψόμετρο (m)
AT02	IIImitz	Αυστρία	16.77	47.77	117
AT04	St. Koloman	Αυστρία	13.2	47.65	851
AT05	Vorhegg	Αυστρία	12.97	46.67	1020
AT30	Pillersdorf	Αυστρία	15.94	48.72	315
AT32	Sulzberg	Αυστρία	9.93	47.53	1020
AT33	Stolzalpe bei	Αυστρία	14.2	47.13	1302
AT40	Masenberg	Αυστρία	15.88	47.35	1170
AT41	Haunsberg	Αυστρία	13.02	47.97	730
AT42	Heidenreichstein	Αυστρία	15.05	48.88	570
AT43	Forsthof	Αυστρία	15.92	48.11	581
AT44	Graz Platte	Αυστρία	15.47	47.11	651
AT45	Dunkelsteinerwald	Αυστρία	15.55	48.37	320
AT46	Gänserndorf	Αυστρία	16.73	48.33	161
AT47	Stixneusiedl	Αυστρία	16.68	48.05	240
BE01	Offaqne	Βέλγιο	5.2	49.87	430
BE32	Eupen	Βέλγιο	6	50.63	295
BE35	Vezin	Βέλγιο	4.99	50.5	160
CH02	Paverne	Ελβετία	6.94	46.81	489
CH03	Tänikon	Ελβετία	8.9	47.48	539
CH04	Chaumont	Ελβετία	6.98	47.05	1137
CH05	Riai	Ελβετία	8.46	47.07	1031
CY02*	Avia Marina	Κύπρος	33.06	35.04	532
C701	Svratouch	Τσεχία	16.05	49 73	737
CZ03	Kosetice	Τσεχία	15.08	49.58	534
DE01	Westerland	Γερμανία	8.31	54 93	12
DE02	Langenbrügge	Γερμανία	10.76	52.8	74
DE05	BrotiackIriegel	Γερμανία	13.22	48.82	1016
	Zinget	Γερμανία	12 73	54.43	1
DE12	Bassum	Γερμανία	87	52.85	52
DE26	Lleckermünde	Γερμανία	14.07	53 75	1
DE35	Lückendorf	Γερμανία	14.07	50.83	490
	Lilborg	Δανία	8 4 3	56.28	10
	Lille Valby	Δανία	12 13	55.60	10
	Vilsandi	Εσθονία	21.91	58.38	6
ES07	Visariu	Ισπανία	21.01	37.33	1265
E100	Litä	Φιλανδία	-0.00	50.78	7
E117	Virolahti II	Φιλανδία	21.50	60.53	1
E122	Qulanka	Φιλανδία	21.09	66.33	4
FIZZ	Dallaa	Φιλανδία	29.4	69	310
FIGO	Pallas	Γαλλία	24.15	00	775
FRUO	Donin	Γαλλία	7.13	40.0	200
CR09	Fekdelomuir	Μ Βοετανία	4.03	49.9	390
GDUZ		Μ. Βρετανία	-3.2	50.01	240
	Lough Navar	Μ. Βρετανία	-1.8/	50.0	120
GD 13		Μ. Βρετανία	-3.71	0U.0 54.00	119
GB 14		Μ. Βρετανία	-0.81	54.33	207
GB15	Strath vaich Dam	M. Dperuviu	-4.77	57.73	270

**Πίνακας 3.1** Περιγραφή των επίγειων σταθμών μέτρησης από το δίκτυο του ΕΜΕΡ που χρησιμοποιούνται στη διαδικασία αξιολόγησης.

63

GB31	Aston Hill	Μ. Βρετανία	-3.03	52.5	370
GB33	Bush	Μ. Βρετανία	-3.21	55.86	180
GB36	Harwell	Μ. Βρετανία	-1.32	51.57	137
GB37	Ladybower Res.	Μ. Βρετανία	-1.75	53.4	420
GB38	Lullington Heath	Μ. Βρετανία	0.18	50.79	120
GB39	Sibton	Μ. Βρετανία	1.46	52.29	46
GB44	Somerton	Μ. Βρετανία	-3.05	51.23	55
IE31	Mace Head	Ιρλανδία	-9.5	53.17	15
IT01	Montelibretti	Ιταλία	12.63	42.1	48
IT04	Ispra	Ιταλία	8.63	45.8	209
LT15	Preila	Λιθουανία	21.06	55.35	5
LV10	Rucava	Λετονία	21.17	56.16	18
NL09	Kollumerwaard	Ολλανδία	6.28	53.33	1
NL10	Vredepeel	Ολλανδία	5.85	51.54	28
NO01	Birkenes	Νορβηγία	8.25	58.38	190
NO15	Tustervatn	Νορβηγία	13.92	65.83	439
NO39	Kårvatn	Νορβηγία	8.88	62.78	210
NO41	Osen	Νορβηγία	11.78	61.25	440
NO43	Prestebakke	Νορβηγία	11.53	59	160
NO52	Sandve	Νορβηγία	5.2	59.2	15
NO56	Hurdal	Νορβηγία	11.08	60.37	300
PL02	Jarczew	Πολωνία	21.98	51.82	180
PL04	Leba	Πολωνία	17.53	54.75	2
PL05	Diabla Gora	Πολωνία	22.06	54.15	157
PT04*	Monte Velho	Πορτογαλία	-8.8	38.08	43
SE11	Vavihill	Σουηδία	13.15	56.02	175
SE12	Aspvreten	Σουηδία	17.38	58.8	20
SE13	Esrange	Σουηδία	21.07	67.88	475
SE32	Norra-Kvill	Σουηδία	15.57	57.82	261
SE35	Vindeln	Σουηδία	19.77	64.25	225
SI31	Zarodnje	Σλοβενία	15	46.43	770
SI33	Kovk	Σλοβενία	15.11	46.13	600
SK04	Stara Lesna	Σλοβακία	20.28	49.15	808
SK06	Starina	Σλοβακία	22.27	49.05	345

\* Οι σταθμοί CY02 και PT04 επιλέχθηκαν πέρα από το κριτήριο πληρότητας του 75% ώστε να υπάρχει μια εποπτική εικόνα για την περιοχή της νότιας Ευρώπης.

Εφόσον ορισμένοι από τους σταθμούς μέτρησης από το δίκτυο του ΕΜΕΡ δεν είχαν συνεχείς καταγραφές (είτε γιατί δεν διεξήχθησαν μετρήσεις είτε γιατί παρουσιάστηκε δυσλειτουργία στην συσκευή μέτρησης) για την περίοδο μελέτης (1996-2000), επιλέχθηκαν για τη διαδικασία αξιολόγησης σταθμοί οι οποίοι ικανοποιούν το κριτήριο πληρότητας δεδομένων κατά 75%. Πιο συγκεκριμένα, οι ημερήσιες τιμές υπολογίζονται αν είναι διαθέσιμο μεγαλύτερο από το 75% των ωριαίων τιμών και στη συνέχεια οι μηνιαίες τιμές υπολογίζονται αν πάνω από το 75% των ημερήσιων τιμών είναι διαθέσιμο. Επιπρόσθετα, θα πρέπει για κάθε μήνα να υπάρχει πληρότητα

μηνιαίων τιμών μεγαλύτερη από 75% για την πενταετία 1996-2000, εξασφαλίζοντας συνολική πληρότητα της χρονοσειράς μεγαλύτερη του 75%. Τα δεδομένα των παρατηρήσεων συγκρίνονται με δεδομένα του μοντέλου που προέρχονται από το πρώτο κατακόρυφο επίπεδο (40 m από την επιφάνεια του εδάφους). Επίσης, αποκλείονται από τη διαδικασία επιλογής σταθμοί με υψόμετρο μεγαλύτερο από 1500 m, καθώς σε περιοχές με περίπλοκη τοπογραφία τα ύψη του μοντέλου και των σταθμών μπορεί να διαφέρουν αρκετά. Σύμφωνα με τα παραπάνω κριτήρια επιλέχθηκαν 80 σταθμοί μέτρησης από το δίκτυο του ΕΜΕΡ από 23 ευρωπαϊκές χώρες (Πίνακας 3.1). Η γεωγραφική κατανομή των σταθμών είναι ανομοιογενής παρουσιάζοντας μεγάλη πυκνότητα στην κεντρική και βορειοδυτική Ευρώπη και αρκετά μικρή πυκνότητα πάνω από την περιοχή της Μεσογείου (Σχήμα 3.1).

# 3.3 Μεθοδολογία και στατιστικοί δείκτες

Τα δεδομένα των συγκεντρώσεων του επιφανειακού όζοντος που προέρχονται από τους σταθμούς μέτρησης του ΕΜΕΡ συγκρίνονται με τις προσομοιωμένες συγκεντρώσεις όζοντος που προέρχονται από το πλησιέστερο στους σταθμούς σημείο πλέγματος. Πιο αναλυτικά, με τη βοήθεια της εξίσωσης (σφαιρικής τριγωνομετρίας) Haversine υπολογίζονται οι αποστάσεις του κάθε σταθμού μέτρησης από τα κέντρα όλων των κυψελίδων του πλέγματος και αυτόματα επιλέγεται το πλησιέστερο στο σταθμό σημείο πλέγματος. Στη συνέχεια, για κάθε σημείο πλέγματος (που αντιστοιχεί στον εκάστοτε σταθμό) εξάγονται οι ωριαίες συγκεντρώσεις όζοντος και υπολογίζονται οι μέσες ημερήσιες και αντίστοιχα οι μέσες μηνιαίες. Η παραπάνω μεθοδολογία έχεις επίσης εφαρμοστεί από τους Katragkou et al. (2010) και Zanis et al. (2011).

Η διαδικασία αξιολόγησης των αποτελεσμάτων του μοντέλου που ακολουθείται, βασίζεται στη μεθοδολογία που εφαρμόστηκε από τους Zanis et al. (2011). Πιο συγκεκριμένα, η μεθοδολογία που ακολουθείται βασίζεται στον υπολογισμό τριών στατιστικών δεικτών:

- Συντελεστής Συσχέτισης (r)
- Δείκτης NSD (Normalized Standard Deviation)
- Δείκτης MNMB (Modified Normalized Mean Bias)

#### Συντελεστής Συσχέτισης (r)

Ο συντελεστής συσχέτισης αποτελεί έναν αριθμητικό συντελεστή που εκφράζει το μέγεθος της γραμμικής σχέσης μεταξύ των μετρήσεων και των δεδομένων του μοντέλου και υπολογίζεται σύμφωνα με τη σχέση (Ε4.1),

$$r = \frac{\sum_{i=1}^{N} (o_i - \overline{o})(m_i - \overline{m})}{\sqrt{\sum_{i=1}^{N} (o_i - \overline{o})^2 \sum_{i=1}^{N} (m_i - \overline{m})^2}}$$
(E3.1)

όπου ο<sub>i</sub> και m<sub>i</sub> οι μέσες μηνιαίες συγκεντρώσεις όζοντος από τις παρατηρήσεις και το μοντέλο αντίστοιχα και N το πλήθος της χρονοσειράς. Οι τιμές του συντελεστή συσχέτισης κυμαίνονται μεταξύ του -1 και 1, με την τιμή +1 να εκφράζει τέλεια θετική συσχέτιση μεταξύ παρατηρήσεων και μοντέλου, την τιμή -1 να εκφράζει τέλεια αρνητική συσχέτιση και την τιμή μηδέν να υποδηλώνει ότι δεν υπάρχει γραμμική σχέση μεταξύ τους.

#### Δείκτης NSD

Ο δείκτης NSD (Normalized Standard Deviation) ορίζεται ως ο λόγος της τυπικής απόκλισης των δεδομένων του μοντέλου (σ<sub>m</sub>) προς την τυπική απόκλιση των δεδομένων των παρατηρήσεων (σ<sub>o</sub>) (E4.2) και εκφράζει το εύρος της διακύμανσης των

$$NSD = \frac{\sigma_{\rm m}}{\sigma_{\rm o}}$$
 (E3.2)

δεδομένων του μοντέλου σε σχέση με τις παρατηρήσεις. Τιμές του δείκτη NSD που προσεγγίζουν τη μονάδα εκφράζουν παρόμοιο εύρος διακύμανσης για τα δεδομένα του μοντέλου και των παρατηρήσεων. Αν οι τιμές αποκλίνουν από τη μονάδα τότε το μοντέλο είτε υποεκτιμά τη μεταβλητότητα (NSD<1) των παρατηρήσεων, είτε την υπερεκτιμά (NSD>1).

#### Δείκτης ΜΝΜΒ

Ο δείκτης MNMB (Modified Normalized Mean Bias) αποτελεί μέτρο του σφάλματος (bias) των δεδομένων του μοντέλου σε σχέση με τα δεδομένα των παρατηρήσεων και υπολογίζεται σύμφωνα με τη σχέση (E3.3),

$$MNMB = \frac{2}{N} \sum_{i=1}^{N} \frac{m_i - o_i}{m_i + o_i}$$
 (E3.3)

όπου ο<sub>i</sub> και m<sub>i</sub> οι μέσες μηνιαίες συγκεντρώσεις όζοντος από τις παρατηρήσεις και το μοντέλο αντίστοιχα και N το πλήθος της χρονοσειράς. Οι τιμές του δείκτη MNMB κυμαίνονται μεταξύ του -2 και 2 (-200% και 200%) με τις θετικές τιμές να εκφράζουν υπερεκτίμηση και τις αρνητικές υποεκτίμηση.

## 3.4 Αποτελέσματα

#### 3.4.1 Πεδία συγκεντρώσεων

Στο Σχήμα 3.2 παρουσιάζονται οι μέσες εποχιακές συγκεντρώσεις του επιφανειακού όζοντος στην Ευρώπη όπως υπολογίστηκαν από το σύστημα RegCM3/CAMx στην προσομοίωση RUN2. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις όζοντος για κάθε εποχή παρατηρούνται πάνω από την περιοχή της Μεσογείου, γεγονός που οφείλεται τόσο στη μικρότερη ξηρή εναπόθεση του όζοντος πάνω από τη θάλασσα σε σχέση με την ξηρά, όσο και στην εντονότερη φωτοχημεία που λαμβάνει χώρα στην περιοχή. Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις όζοντος εντοπίζονται σε μεγαλύτερα γεωγραφικά πλάτη, στην κεντρική και δυτική ηπειρωτική Ευρώπη, εξαιτίας των χαμηλότερων θερμοκρασιών και των μικρότερων ποσών ηλιακής ακτινοβολίας. Επίσης, οι μεγαλύτερες ανθρωπογενείς εκπομπές των ΝΟχ στις παραπάνω περιοχές οδηγούν σε μεγαλύτερη καταστροφή του όζοντος σε σχέση με την νότια Ευρώπη. Σε εποχιακή βάση τα υψηλότερα επίπεδα όζοντος παρατηρούνται κατά τη διάρκεια της άνοιξης και καλοκαιριού. Πιο συγκεκριμένα, οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις όζοντος TOU παρατηρούνται την άνοιξη κοντά στα όρια της υπό μελέτη περιοχής και σχετίζονται με τα υψηλότερα ποσά όζοντος που εισάγονται μέσω των πλευρικών χημικών οριακών συνθηκών κυρίως στα δυτικά και βόρεια όρια. Το χειμώνα παρατηρούνται οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις όζοντος, κυρίως πάνω από την κεντρική και δυτική Ευρώπη όπου και οι ανθρωπογενείς εκπομπές των ΝΟχ είναι μεγαλύτερες.

Οι μέσες εποχιακές συγκεντρώσεις των οξειδίων του αζώτου (NOx) πάνω από την Ευρώπη παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.3 για την προσομοίωση RUN2. Είναι



**Σχήμα 3.2** Μέσα εποχιακά (χειμώνας, άνοιξη, καλοκαίρι, φθινόπωρο) πεδία του επιφανειακού όζοντος πάνω από την Ευρώπη για τη χρονική περίοδο 1996-2000 για την προσομοίωση RUN2.

εμφανείς οι περιοχές μεγάλων ανθρωπογενών εκπομπών NOx στη M. Βρετανία, στις χώρες της Μπενελούξ, στη Γερμανία, στην Πολωνία και στην κοιλάδα του Πο καθώς το σύστημα προσομοιώνει μεγάλες συγκεντρώσεις NOx για όλες τις εποχές. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των οξειδίων του αζώτου εντοπίζονται κατά τη διάρκεια της χειμερινής περιόδου, όπου και παρατηρείται η μεγαλύτερη ενεργειακή και βιομηχανική δραστηριότητα, ενώ οι μικρότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται το καλοκαίρι.



**Σχήμα 3.3** Μέσα εποχιακά (χειμώνας, άνοιξη, καλοκαίρι, φθινόπωρο) πεδία των οξειδίων του αζώτου (NOx) πάνω από την Ευρώπη για τη χρονική περίοδο 1996-2000 για την προσομοίωση RUN2.

## 3.4.2 Ετήσια βάση

Στο Σχήμα 3.4 παρουσιάζονται οι χρονοσειρές των μηνιαίων συγκεντρώσεων του όζοντος για τις παρατηρήσεις και τις προσομοιώσεις (CONST, RUN1, RUN2) για 8 σταθμούς του EMEP που ο καθένας βρίσκεται σε διαφορετική χώρα (Γερμανία, Μ. Βρετανία, Ιρλανδία, Αυστρία, Ολλανδία, Πολωνία, Σουηδία και Σλοβενία). Η σύγκριση μεταξύ παρατηρήσεων και προσομοιώσεων στο Σχήμα 3.4 υποδεικνύει μια ικανοποιητική απόδοση του μοντέλου, ειδικά για τις προσομοιώσεις RUN1 και RUN2. Πιο συγκεκριμένα, για σταθμούς που βρίσκονται κοντά στα βόρεια (SE11) και βορειοδυτικά (IE31, GB33) όρια της περιοχής μελέτης οι προσομοιώσεις RUN1 και RUN2 φαίνεται να αναπαράγουν τα μέγιστα του όζοντος κατά την περίοδο της άνοιξης,



**Σχήμα 3.4** Χρονοσειρές μηνιαίων συγκεντρώσεων όζοντος για τις παρατηρήσεις (μαύρο) και τις προσομοιώσεις CONST (γκρι), RUN1 (μπλε) και RUN2 (κόκκινο) για τους εξής σταθμούς του EMEP: Westerland (DE01, Γερμανία), Bush (GB33, M. Βρετανία), Mace Head (IE31, Ιρλανδία), Heidenreichstein (AT42, Αυστρία), Vredepeel (NL10, Ολλανδία), Jarczew (PL02, Πολωνία), Vavihill (SE11, Σουηδία) and Kovk (SI33, Σλοβενία).

σε αντίθεση με την προσομοίωση CONST, αναδεικνύοντας τον κρίσιμο ρόλο των πλευρικών χημικών οριακών συνθηκών στην εποχιακή μεταβλητότητα του όζοντος πάνω από αυτές τις περιοχές. Όσον αφορά στους σταθμούς που βρίσκονται στην κεντρική Ευρώπη (π.χ AT42, DE01, NL10, SI33) παρατηρείται μια λογική επίδοση του μοντέλου για την προσομοίωση CONST, όμως και πάλι είναι εμφανής μια μικρή βελτίωση στην απεικόνιση του εποχιακού κύκλου για τις προσομοιώσεις RUN1 και RUN2. Γενικά, το Σχήμα 3.4 δείχνει ότι για τους συγκεκριμένους σταθμούς που απεικονίζονται, οι προσομοιώσεις RUN1 και RUN2 προσεγγίζουν καλύτερα την εποχιακή διακύμανση του όζοντος σε σχέση με την προσομοίωση CONST, γεγονός που ξεκάθαρα αποδίδεται στην εφαρμογή των χωρικά και χρονικά μεταβλητών πλευρικών χημικών οριακών συνθηκών από το παγκόσμιο μοντέλο ECHAM5/MOZ.

Για να έχουμε μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα για την επίδοση του μοντέλου, υπολογίστηκαν οι στατιστικοί δείκτες r, NSD και MNMB για κάθε ένα από τους 80 σταθμούς για προσομοιώσεις, χρησιμοποιώντας μέσες και τρεις μηνιαίες συγκεντρώσεις όζοντος. Στον Πίνακα 3.2 παρουσιάζεται μια συνοπτική εικόνα των παραπάνω η οποία φανερώνει μια καλή ταύτιση μεταξύ μοντέλου και παρατηρήσεων. Πιο συγκεκριμένα, παρουσιάζονται τα εκατοστημόρια των 10%, 25%, 75%, 90%, η ελάχιστη, η μέγιστη και η διάμεσος τιμή των παραπάνω στατιστικών δεικτών για το σύνολο των 80 σταθμών του ΕΜΕΡ. Στατιστικά σημαντικοί (σε επίπεδο σημαντικότητας 95%) συντελεστές συσχέτισης βρέθηκαν για την προσομοίωση CONST στο 88% των

	r			_	NSD			MNMB (%)		
	CONST	RUN1	RUN2	CONST	RUN1	RUN2	CONST	RUN1	RUN2	
10%	0.23	0.66	0.66	0.79	0.58	0.55	-16.15	-15.35	-17.49	
25%	0.49	0.76	0.77	1.03	0.70	0.67	-4.92	-4.05	-5.57	
75%	0.80	0.86	0.86	1.28	0.91	0.87	18.73	20.16	18.09	
90%	0.83	0.88	0.88	1.43	1.01	0.97	28.49	30.02	28.25	
min	-0.13	0.14	0.17	0.63	0.35	0.34	-43.64	-42.20	-44.15	
max	0.87	0.91	0.92	1.59	1.10	1.06	66.85	65.02	64.04	
median	0.73	0.82	0.81	1.14	0.82	0.79	6.76	7.39	5.16	

**Πίνακας 3.2** Στατιστικοί δείκτες (r, NSD, MNMB) βασισμένοι στη σύγκριση μεταξύ μοντέλου (CONST, RUN1, RUN2) και παρατηρήσεων για την περίοδο 1996-2000.

σταθμών, ενώ το αντίστοιχο ποσοστό για τις προσομοιώσεις RUN1 και RUN2 είναι 98%. Για την προσομοίωση RUN1 το 75% των σταθμών παρουσιάζει συσχέτιση r > 0.76 (r > 0.49 για την προσομοίωση CONST), ενώ το 50% των σταθμών παρουσιάζει συσχέτιση r > 0.82 (r > 0.73 για την προσομοίωση CONST), προσομοιώνοντας αρκετά καλά την μηνιαία μεταβλητότητα των συγκεντρώσεων του επιφανειακού όζοντος. Συνολικά, η συσχέτιση μεταξύ των προσομοιωμένων και παρατηρούμενων δεδομένων είναι μεγαλύτερη στις περιπτώσεις των προσομοιώσεων RUN1 και RUN2 για την πλειοψηφία των σταθμών. Οι τιμές των στατιστικών δεικτών r, NSD και MNMB για κάθε σταθμό ξεχωριστά παρατίθενται στον Πίνακα Π.1 του Παραρτήματος.

Προκειμένου να εξεταστεί η επίδραση των πλευρικών χημικών οριακών συνθηκών (σταθερών έναντι μεταβλητών) στη χρονική μεταβλητότητα του όζοντος, συγκρίνονται οι συντελεστές συσχέτισης των προσομοιωμένων και παρατηρούμενων συγκεντρώσεων του όζοντος μεταξύ των προσομοιώσεων CONST και RUN1 (Σχήμα 3.5, πάνω). Από το Σχήμα 3.5 διαφαίνεται ότι υπάρχει σημαντική βελτίωση στις τιμές των συντελεστών συσχέτισης μεταξύ μοντέλου και παρατηρήσεων ως αποτέλεσμα της εφαρμογής των χωρικά και χρονικά (εποχιακά) μεταβλητών πλευρικών χημικών οριακών συνθηκών. Η επίδραση της από έτος σε έτος μεταβλητότητας των πλευρικών χημικών απεικονίζεται στο Σχήμα 3.5 (κάτω), το οποίο αποτελεί το διάγραμμα διασποράς των συντελεστών συσχέτισης των παραχέτισης των προσομοιώσεων RUN1 και RUN2 με τις παρατηρήσεις. Το σχήμα δείχνει ότι δεν υπάρχει ουσιαστική βελτίωση της συσχέτισης μεταξύ μοντέλου και παρατηρήσεων εξαιτίας της από έτος σε έτος μεταβλητότητας των πλευρικών χημικών οριακών συνθηκών και παρατηρήσεων εξαιτίας της από έτος σε έτος μεταβλητότητας των RUN1 και RUN2 με τις παρατηρήσεις. Το σχήμα δείχνει ότι δεν υπάρχει ουσιαστική βελτίωση της συσχέτισης μεταξύ μοντέλου και παρατηρήσεων εξαιτίας της από έτος σε έτος μεταβλητότητας των πλευρικών χημικών οριακών συνθηκών και παρατηρήσεων εξαιτίας της από έτος σε έτος μεταβλητότητας των πλευρικών χημικών οριακών συνθηκών.

Οι Katragkou et al. (2010) και Zanis et al. (2011) πραγματοποιώντας προσομοιώσεις πάνω από την Ευρώπη με το σύστημα RegCM3/CAMx και εφαρμόζοντας σταθερές χωρικά και χρονικά πλευρικές χημικές οριακές συνθήκες, βρήκαν αποκλίσεις για τη φάση της μεταβλητότητας του όζοντος σε σταθμούς που βρίσκονται κοντά στα όρια (βόρεια και δυτικά) της περιοχής μελέτης, αποδίδοντας τις στο γεγονός ότι οι προσομοιωμένες συγκεντρώσεις του όζοντος σε αυτούς τους σταθμούς επηρεάζονται περισσότερο από τη δυτική και βορειοδυτική μεταφορά του. Η χωρική κατανομή των συντελεστών συσχέτισης (r) μεταξύ παρατηρήσεων και μοντέλου



**Σχήμα 3.5** Σύγκριση μεταξύ των συντελεστών συσχέτισης RUN1-παρατηρήσεις και CONSTπαρατηρήσεις (πάνω) και RUN2-παρατηρήσεις και RUN1-παρατηρήσεις (κάτω).

όταν εφαρμόζονται σταθερές χωρικά και χρονικά πλευρικές χημικές οριακές συνθήκες (Σχήμα 3.6, πάνω) επιβεβαιώνουν τα παραπάνω ευρήματα. Πιο αναλυτικά, για σταθμούς οι οποίοι βρίσκονται κοντά στα βόρεια και δυτικά όρια της περιοχής μελέτης (Πορτογαλία, Ιρλανδία, Μ. Βρετανία, Σκανδιναβία) οι τιμές των συντελεστών συσχέτισης





**Σχήμα 3.6** Χωρική κατανομή των συντελεστών συσχέτισης (r) μεταξύ μηνιαίων συγκεντρώσεων όζοντος της προσομοίωσης CONST και των παρατηρήσεων (πάνω) και μηνιαίων συγκεντρώσεων όζοντος της προσομοίωσης RUN1 και των παρατηρήσεων (κάτω).

είναι αρκετά χαμηλές, σε αντίθεση με τους σταθμούς της κεντρικής Ευρώπης (Αυστρία, Γερμανία, Ελβετία) όπου οι τιμές των συντελεστών συσχέτισης είναι αρκετά μεγαλύτερες. Στο Σχήμα 3.6 (κάτω) φαίνεται η χωρική κατανομή των συντελεστών συσχέτισης των 80 σταθμών του ΕΜΕΡ για την προσομοίωση RUN1 όπου εφαρμόζονται πλευρικές χημικές οριακές συνθήκες προερχόμενες από το παγκόσμιο μοντέλο ECHAM5/MOZ. Αυτό που παρατηρείται είναι μιας σαφής βελτίωση της συσχέτισης μεταξύ των δεδομένων του μοντέλου και των παρατηρήσεων στους σταθμούς που βρίσκονται κοντά στα όρια της περιοχής μελέτης, ως αποτέλεσμα των μεταβλητών πλευρικών χημικών οριακών συνθηκών. Πιο συγκεκριμένα, για τους σταθμούς NO15 (Tustervatn) και NO39 (Karvatn) που βρίσκονται στη Νορβηγία, οι τιμές του συντελεστή συσχέτισης για την προσομοίωση CONST είναι -0.01 και -0.13, ενώ οι αντίστοιχες τιμές για την προσομοίωση RUN1 είναι 0.73 και 0.67. Όσον αφορά στα δυτικά όρια της περιοχής μελέτης, οι τιμές των συντελεστών συσχέτισης στους σταθμούς IE31 (Mace Head) της Ιρλανδίας και GB33 (Bush) της Μ. Βρετανίας για την προσομοίωση CONST είναι 0.22 και 0.33 αντίστοιχα, ενώ για την προσομοίωση RUN1 οι αντίστοιχες τιμές είναι 0.86 και 0.74. Τα παραπάνω συνηγορούν στο γεγονός ότι οι πλευρικές χημικές οριακές συνθήκες και οι εποχιακές μεταβολές τους επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τις μεταβολές του όζοντος σε περιοχές που βρίσκονται κοντά στα όρια της περιοχής μελέτης. Αξιοσημείωτο είναι ότι μικρή βελτίωση της συσχέτισης παρατηρείται και σε ορισμένους σταθμούς της κεντρικής Ευρώπης (Αυστρία, Γερμανία, Βέλγιο, Ελβετία).

Ωστόσο, κοντά στα νοτιοδυτικά και νοτιοανατολικά όρια της περιοχής μελέτης (ΡΤ04 Πορτογαλία, CY02 Κύπρος) η συσχέτιση ανάμεσα σε μοντέλο και παρατηρήσεις είναι σχεδόν η ίδια ή και ακόμα μικρότερη στις προσομοιώσεις RUN1 και RUN2. Οι συγκεντρώσεις του όζοντος που προέρχονται από το μοντέλο στο σταθμό ΡΤ04 διέπονται σε μεγάλο βαθμό από τις νοτιοδυτικές χημικές οριακές συνθήκες εξαιτίας της τοποθεσίας του. Το παγκόσμιο μοντέλο ECHAM5/MOZ αδυνατεί να αναπαράγει τον εποχιακό κύκλο του όζοντος (r<sub>MOZ</sub>=0.07) στον σταθμό ΡΤ04, με αποτέλεσμα οι τιμές του συντελεστή συσχέτισης στις προσομοιώσεις RUN1 και RUN2 (πλευρικές χημικές οριακές συνθήκες από το ECHAM5/MOZ) να παραμένουν χαμηλές. Όσον αφορά στο

σταθμό CY02, ο παρατηρούμενος εποχιακός κύκλος του όζοντος χαρακτηρίζεται από μέγιστο κατά την περίοδο του καλοκαιριού, που δεν αναπαράγεται από την προσομοίωση RUN1 εξαιτίας των μικρότερων συγκεντρώσεων κατά την καλοκαιρινή περίοδο σε σχέση με την προσομοίωση CONST. Επιπρόσθετα, οι συγκεντρώσεις του επιφανειακού όζοντος στην περιοχή της νοτιοανατολικής Μεσογείου το καλοκαίρι επηρεάζονται από την κατακόρυφη καθοδική μεταφορά όζοντος από την ανώτερη τροπόσφαιρα και την στρατόσφαιρα, καθώς η κυκλοφορία στην ανατολική Μεσόγειο κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού χαρακτηρίζεται από μεγάλης κλίμακας καθίζηση (Tyrlis et al., 2013; Zanis et al., 2014). Το σύστημα RegCM3/CAMx αδυνατεί να αναπαράγει την παραπάνω διαδικασία κατακόρυφης μεταφοράς όζοντος εξαιτίας της περιορισμένης κατακόρυφης δομής του (440 hPa) και ως εκ τούτου της έλλειψης ρεαλιστικών άνω χημικών οριακών συνθηκών, που συμβάλλουν στην υποεκτίμηση του επιφανειακού όζοντος κατά την καλοκαιρινή περίοδο. Μελέτες με το μοντέλο CAMx αναφορικά με την ευαισθησία του επιφανειακού όζοντος από τις άνω οριακές συνθήκες, έδειξαν ότι η περιοχή της ανατολικής Μεσογείου είναι η πλέον ευαίσθητη λόγω των χαρακτηριστικών κυκλοφορίας που επικρατούν πάνω από αυτήν (Katragkou et al. 2010). Αντίθετα, το παγκόσμιο μοντέλο ECHAM5/MOZ, του οποίου η κατακόρυφη δομή εκτείνεται μέχρι τα 10 hPa, φαίνεται να αναπαράγει καλύτερα τη μεταβλητότητα του όζοντος πάνω από τη νοτιοανατολική Μεσόγειο κατά την καλοκαιρινή περίοδο. Παρόμοια συμπεράσματα προκύπτουν και για το σταθμό της Φινοκαλιάς στην Κρήτη (GR02), ο οποίος δεν συμπεριλαμβάνεται στη μελέτη λόγω έλλειψης παρατηρησιακών δεδομένων για την περίοδο 1996-2000.

Και στις τρεις προσομοιώσεις το μοντέλο παρουσιάζει θετικό σφάλμα (MNMNB>0) για το 60-65% των σταθμών. Η διάμεσος (median) τιμή του δείκτη MNMB για το σύνολο των σταθμών στην προσομοίωση CONST είναι 6.76%, στην προσομοίωση RUN1 είναι 7.39% και στην προσομοίωση RUN2 είναι 5.16% (Πίνακας 3.2). Στην προσομοίωση CONST το 50% των σταθμών για το δείκτη MNMB παρουσιάζει τιμές που κυμαίνονται από -4.92% ως +18.73%, στην προσομοίωση RUN1 από -4.05% ως +20.16% και στην προσομοίωση RUN2 από -5.57% ως 18.09%.

Στο Σχήμα 3.7 απεικονίζεται η χωρική κατανομή των τιμών του δείκτη MNMB για κάθε σταθμό του EMEP. Το σύστημα RegCM3/CAMx (RUN2) φαίνεται να υποεκτιμά τις συγκεντρώσεις του όζοντος σε αρκετούς σταθμούς της κεντρικής Ευρώπης, ενώ σε σταθμούς της βόρειας Ευρώπης κυρίως τις υπερεκτιμά. Αναφορικά με την επίδραση των πλευρικών χημικών οριακών συνθηκών στις τιμές του δείκτη MNMB, δεν παρατηρείται κάποια σημαντική βελτίωση μεταξύ των προσομοιώσεων CONST και RUN1 σε ετήσια βάση. Μεταξύ των προσομοιώσεων RUN1 και RUN2, διαπιστώνεται



**Σχήμα 3.7** Χάρτης των τιμών του δείκτη MNMB (Modified Normalized Mean Bias) που υπολογίστηκαν μεταξύ των προσομοιωμένων (RUN2) μηνιαίων συγκεντρώσεων του όζοντος και των παρατηρούμενων μηνιαίων συγκεντρώσεων του όζοντος στους 80 σταθμούς του EMEP για την περίοδο 1996-2000.

μικρή μείωση (0-2.5%) των τιμών του δείκτη MNMB για το 64% των σταθμών, που οφείλεται στην από έτος σε έτος μεταβλητότητα των πλευρικών χημικών οριακών συνθηκών. Πιο αναλυτικά, μικρή βελτίωση παρατηρείται στους 15 από τους 16

σταθμούς του ΕΜΕΡ στην Σκανδιναβία, καθώς και σε σταθμούς που βρίσκονται κοντά στα βορειοδυτικά όρια της περιοχής μελέτης (IE31, GB06, GB15, GB33, GB02). Οι διαφορές των απόλυτων τιμών του δείκτη MNMB μεταξύ των προσομοιώσεων RUN1 και RUN2 παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.8 με τις θετικές τιμές της διαφοράς να υποδηλώνουν βελτίωση του σφάλματος εξαιτίας της από έτος σε έτος μεταβλητότητας των οριακών συνθηκών.



**Σχήμα 3.8** Διαφορά των απόλυτων τιμών του δείκτη MNMB μεταξύ των προσομοιώσεων RUN1 και RUN2 για κάθε σταθμό του EMEP για την περίοδο 1996-2000.

Όσον αφορά στο δείκτη NSD, στην προσομοίωση CONST το μοντέλο φαίνεται να υπερεκτιμά το εύρος της διακύμανσης του παρατηρούμενου όζοντος (NSD>1 για το 80% των σταθμών), σε αντίθεση με τις προσομοιώσεις RUN1 και RUN2 όπου το μοντέλο υποεκτιμά το εύρος διακύμανσης του παρατηρούμενου όζοντος (NSD<1 για το 89% και 92% των σταθμών αντίστοιχα). Το μεγαλύτερο εύρος μεταβλητότητας του όζοντος στην προσομοίωση CONST, οφείλεται αφενός στην υπερεκτίμηση του κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού και αφετέρου στην υποεκτίμηση του κατά τη διάρκεια του χειμώνα (περισσότερες λεπτομέρειες στην παράγραφο 3.4.3) που διευρύνουν το εποχιακό εύρος. Για το 65% των σταθμών οι τιμές του δείκτη NSD κυμαίνονται μεταξύ του ~0.7 και ~1.0 για τις προσομοιώσεις RUN1 και RUN2 και μεταξύ του ~1 και ~1.4 για την προσομοίωση CONST (Πίνακας 3.2), που σημαίνει ότι οι παρατηρούμενες και οι προσομοιωμένες συγκεντρώσεις του όζοντος έχουν συγκρίσιμα εύρη μεταβλητότητας.

#### 3.4.3 Εποχιακή βάση

Οι δείκτες NSD και MNMB υπολογίστηκαν για κάθε σταθμό του EMEP σε εποχιακή βάση (χειμώνας: ΔΙΦ, άνοιξη: MAM, καλοκαίρι: ΙΙΑ, φθινόπωρο: ΣΟΝ)

	WINTER						SPRING					
		NSD			MNMB			NSD			MNMB	
	CONST	RUN1	RUN2	CONST	RUN1	RUN2	CONST	RUN1	RUN2	CONST	RUN1	RUN2
10%	0.30	0.39	0.36	-42.04	-24.23	-26.28	0.99	0.72	0.66	-24.70	-19.62	-22.41
25%	0.39	0.50	0.47	-23.20	-7.22	-8.59	1.23	0.82	0.81	-17.85	-11.30	-14.08
75%	0.68	0.92	0.85	5.22	19.05	16.97	1.67	1.19	1.16	1.06	8.59	5.54
90%	0.86	1.10	1.05	14.32	29.40	28.11	1.97	1.39	1.31	9.76	17.88	14.45
median	0.55	0.73	0.67	-11.26	0.79	-0.73	1.37	0.98	0.97	-8.63	-0.68	-3.74
min	0.17	0.23	0.21	-82.44	-61.38	-62.43	0.25	0.14	0.16	-43.06	-32.82	-35.57
max	0.99	1.24	1.18	97.49	109.00	108.14	3.65	2.18	2.20	57.58	58.54	56.79
			SUN	IMER			AUTUMN					
		NSD			MNMB			NSD			MNMB	
	CONST	RUN1	RUN2	CONST	RUN1	RUN2	CONST	RUN1	RUN2	CONST	RUN1	RUN2
10%	0.32	0.49	0.56	-0.03	-16.87	-17.85	1.02	0.64	0.65	-3.01	-1.11	-3.13
25%	0.48	0.61	0.61	8.88	-9.90	-10.89	1.18	0.85	0.79	9.21	8.05	7.09
75%	0.71	0.91	0.90	34.67	17.21	16.04	1.56	1.13	1.04	32.84	31.98	30.95
90%	0.78	1.02	1.01	44.63	28.12	26.74	1.92	1.38	1.24	51.05	49.47	48.68
median	0.55	0.74	0.75	23.84	6.39	5.33	1.34	0.99	0.92	21.61	20.53	19.17
min	0.12	0.13	0.15	-8.08	-32.61	-34.21	0.43	0.28	0.21	-43.71	-42.00	-44.38
max	0.99	1.19	1.22	65.36	45.12	44.19	4.45	3.20	2.99	85.94	84.77	84.14

Πίνακας 3.3 Στατιστικοί δείκτες NSD και MNMB βασισμένοι στη σύγκριση μεταξύ μοντέλου (CONST, RUN1, RUN2) και παρατηρήσεων σε εποχιακή βάση.

χρησιμοποιώντας μέσες μηνιαίες συγκεντρώσεις όζοντος από παρατηρήσεις και από το μοντέλο. Στον Πίνακα 3.3 παρουσιάζονται τα εκατοστημόρια των 10%, 25%, 75%, 90%, η ελάχιστη, η μέγιστη και η διάμεσος τιμή των δύο δεικτών για το σύνολο των 80 σταθμών του ΕΜΕΡ, για τις προσομοιώσεις CONST, RUN1 και RUN2.



**Σχήμα 3.9** Διάμεσες τιμές των δεικτών MNMB (πάνω) και β) NSD (κάτω) για το σύνολο των 80 σταθμών του EMEP για χειμώνα (ΔΙΦ), άνοιξη (MAM), καλοκαίρι (IIA) και φθινόπωρο (ΣΟΝ). Απεικονίζονται οι τιμές για τις προσομοιώσεις CONST (μπλε) και RUN1 (κόκκινο).

Μια σύγκριση των τιμών του δείκτη MNMB ανάμεσα στις προσομοιώσεις CONST και RUN1 για κάθε εποχή απεικονίζεται στο Σχήμα 3.9 (πάνω). Για κάθε εποχή παρατηρείται βελτίωση του δείκτη MNMB όταν εφαρμόζονται μεταβλητές οριακές συνθήκες, καθώς για την προσομοίωση RUN1 οι τιμές του είναι μικρότερες σε σύγκριση με τις αντίστοιχες για την προσομοίωση CONST. Πιο συγκεκριμένα, η προσομοίωση CONST φαίνεται να υποεκτιμά τις συγκεντρώσεις του όζοντος το χειμώνα, καθώς η διάμεσος τιμή του MNMB είναι -11,26%, ενώ αντίθετα κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού φαίνεται να τις υπερεκτιμά με την τιμή του MNMB να είναι +23,84%. Οι αντίστοιχες τιμές του MNMB για την προσομοίωση RUN1 είναι +0.79% το χειμώνα και +6.39% το καλοκαίρι. Κατά τη φθινοπωρινή περίοδο το μοντέλο (RUN1 και CONST) φαίνεται να υπερεκτιμά τις συγκεντρώσεις του όζοντος, με τη διάμεσο τιμή του MNMB να είναι +20,53% για την προσομοίωση RUN1 και +21.6% για την προσομοίωση CONST αντίστοιχα.

Αναφορικά με το δείκτη NSD, η προσομοίωση RUN1 αναπαράγει το εύρος διακύμανσης του όζοντος καλύτερα από την προσομοίωση CONST για κάθε εποχή (Σχήμα 3.9, κάτω). Το χειμώνα οι διάμεσες τιμές του NSD για τις προσομοιώσεις CONST και RUN1 είναι 0.55 και 0.73, την άνοιξη 1.37 και 0.98, το καλοκαίρι 0.55 και 0.74 και το φθινόπωρο 1.34 και 0.99. Τέλος, δε διαπιστώνεται σημαντική επίδραση της από έτος σε έτος μεταβλητότητας των οριακών συνθηκών σε εποχιακή βάση, καθώς οι τιμές των δεικτών για την προσομοίωση RUN2 είναι παραπλήσιες με τις αντίστοιχες της προσομοίωσης RUN1. Οι τιμές των δεικτών NSD και MNMB για το χειμώνα, την άνοιξη, το καλοκαίρι και το φθινόπωρο για κάθε σταθμό ξεχωριστά παρατίθενται στους Πίνακες Π.2, Π.3, Π.4 και Π.5 αντίστοιχα στο Παράρτημα.

#### 3.4.4 Σύγκριση προσομοιώσεων περιοχικής και παγκόσμιας κλίμακας

Προκειμένου να διερευνηθεί αν το σύστημα μοντέλων περιοχικής κλίμακας RegCM3/CAMx αποδίδει καλύτερα από το σύστημα μοντέλων παγκόσμιας κλίμακας ECHAM5/MOZ, πραγματοποιείται σύγκριση των αποτελεσμάτων των δύο συστημάτων για τη χρονική περίοδο 1996-2000. Οι μέσες μηνιαίες συγκεντρώσεις επιφανειακού



**Σχήμα 3.10** Χωρική κατανομή των συντελεστών συσχέτισης (r) μεταξύ των μηνιαίων συγκεντρώσεων όζοντος της προσομοίωσης RUN2 και των παρατηρήσεων (πάνω) και των μηνιαίων συγκεντρώσεων όζοντος του παγκόσμιου μοντέλου ECHAM5/MOZ και των παρατηρήσεων (κάτω).

όζοντος από τα αποτελέσματα του παγκόσμιου μοντέλου στους 80 σταθμούς του ΕΜΕΡ χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των στατιστικών δεικτών r, NSD και MNMB. Στο Σχήμα 3.10 παρουσιάζεται η χωρική κατανομή των συντελεστών συσχέτισης (r) για RUN2-παρατηρήσεις (Σχήμα 3.10, πάνω) και MOZ-παρατηρήσεις (Σχήμα 3.10, κάτω), από όπου προκύπτει ότι συνολικά δεν υπάρχει κάποια βελτίωση της συσχέτισης στις προσομοιώσεις περιοχικής κλίμακας. Το παραπάνω ενισχύεται και από το γεγονός ότι οι διάμεσες τιμές των συντελεστών συσχέτισης είναι 0.81 και 0.82 για την προσομοίωση RUN2 και το παγκόσμιο μοντέλο MOZ αντίστοιχα (Πίνακας 3.4). Το παγκόσμιο μοντέλο παρουσιάζει υψηλότερο συντελεστή συσχέτισης πάνω από την ανατολική Μεσόγειο καθώς αναπαράγει καλύτερα τα επίπεδα του όζοντος σε αυτή την περιοχή κατά την καλοκαιρινή περίοδο, πιθανώς γιατί η κατακόρυφη δομή του, που εκτείνεται μέχρι τα 10 hPa, του επιτρέπει να προσομοιώνει την επίδραση της μεγάλης κλίμακας καθίζηση που χαρακτηρίζει την κυκλοφορία πάνω από την ανατολική Μεσόγειο το καλοκαίρι.

	r		N	SD	MNMB	MNMB (%)		
	MOZ	RUN2	MOZ	RUN2	MOZ	RUN2		
10%	0.66	0.66	0.79	0.55	-16.68	-17.49		
25%	0.75	0.77	0.88	0.67	-2.67	-5.57		
75%	0.86	0.86	1.19	0.87	23.60	18.09		
90%	0.89	0.88	1.42	0.97	41.62	28.25		
min	0.07	0.17	0.64	0.34	-40.73	-44.15		
max	0.92	0.92	1.84	1.06	72.82	64.04		
median	0.82	0.81	0.98	0.79	10.51	5.16		

Πίνακας 3.4 Στατιστικοί δείκτες (r, NSD, MNMB) βασισμένοι στη σύγκριση μεταξύ RUN2-παρατηρήσεων και MOZ-παρατηρήσεων για την περίοδο 1996-2000.

Σχετικά με το εύρος διακύμανσης του όζοντος, αυτό φαίνεται να αναπαράγεται καλύτερα από την προσομοίωση παγκόσμιας κλίμακας με διάμεσο τιμή του δείκτη NSD 0.98 έναντι της τιμής 0.79 για την προσομοίωση RUN2. Αναφορικά με το δείκτη MNMB, η διάμεσος τιμή για την προσομοίωση RUN2 είναι 5.16%, ενώ η αντίστοιχη για το MOZ είναι 10.51% φανερώνοντας μεγαλύτερη υπερεκτίμηση των συγκεντρώσεων του επιφανειακού όζοντος στις προσομοιώσεις παγκόσμιας κλίμακας. Στο Σχήμα 3.11

απεικονίζονται οι τιμές του δείκτη MNMB για τις προσομοιώσεις περιοχικής και παγκόσμιας κλίμακας για το σύνολο των 80 σταθμών του EMEP, με την προσομοίωση RUN2 να εμφανίζει χαμηλότερες τιμές για το 62% των σταθμών. Σε εποχιακή βάση, το εύρος της διακύμανσης του όζοντος φαίνεται να αναπαράγεται καλύτερα από το μοντέλο ECHAM5/MOZART το καλοκαίρι και το χειμώνα, ενώ την άνοιξη και το φθινόπωρο το σύστημα RegCM3/CAMx προσεγγίζει καλύτερα το παρατηρούμενο εύρος της μεταβλητότητας του όζοντος (Σχήμα 3.12, κάτω). Τέλος, αναφορικά με το σφάλμα των μοντέλων ανά εποχή, η προσομοίωση περιοχικής κλίμακας παρουσιάζει χαμηλότερες τιμές για το δείκτη MNMB σε σύγκριση με την προσομοίωση παγκόσμιας κλίμακας σε όλες τις εποχές (Σχήμα 3.12, πάνω).



**Σχήμα 3.11** Τιμές του δείκτη MNMB για τις προσομοιώσεις περιοχικής (RUN2) και παγκόσμιας (MOZ) κλίμακας για τους 80 σταθμούς του EMEP.

Λαμβάνοντας υπόψη την παραπάνω στατιστική ανάλυση, εντοπίζεται μια μικρή βελτίωση του σφάλματος στο σύστημα RegCM3/CAMx σε σχέση με το σύστημα ECHAM5/MOZART. Ωστόσο, τα παραπάνω ευρήματα θα πρέπει να αντιμετωπιστούν με επιφύλαξη, καθώς στις προσομοιώσεις περιοχικής και παγκόσμιας κλίμακας εφαρμόζονται διαφορετικά μετεωρολογικά δεδομένα. Οι τιμές των στατιστικών δεικτών για το σύστημα ECHAM5/MOZ για κάθε σταθμό ξεχωριστά παρατίθενται στον Πίνακα Π.6 του Παραρτήματος.



**Σχήμα 3.12** Διάμεσες τιμές των δεικτών MNMB (πάνω) και NSD (κάτω) για το σύνολο των 80 σταθμών του EMEP για χειμώνα (ΔΙΦ), άνοιξη (MAM), καλοκαίρι (IIA) και φθινόπωρο (ΣΟΝ). Απεικονίζονται οι τιμές για τις προσομοιώσεις RegCM3/CAMx (RUN2) (μπλε) και ECHAM5/MOZART (MOZ) (κόκκινο).

# 3.5 Συμπεράσματα

Οι βασικοί στόχοι αυτού του κεφαλαίου ήταν η αξιολόγηση τόσο του συστήματος RegCM3/CAMx όσο και της επίδρασης των πλευρικών χημικών οριακών συνθηκών στις μεταβολές του επιφανειακού όζοντος στην Ευρώπη. Ένας επιπρόσθετος στόχος ήταν να διερευνηθεί το κατά πόσο το περιοχικής κλίμακας σύστημα RegCM3/CAMx αποδίδει καλύτερα από το παγκόσμιας κλίμακας σύστημα ECHAM5/MOZ, όσον αφορά στην αναπαραγωγή των συγκεντρώσεων του επιφανειακού όζοντος και των μεταβολών τους σε 80 σταθμούς του EMEP. Για τους σκοπούς αυτούς πραγματοποιήθηκαν τρεις προσομοιώσεις πάνω από την ευρύτερη περιοχή της Ευρώπης χρησιμοποιώντας τρία διαφορετικά σενάρια πλευρικών χημικών οριακών συνθηκών: α) χωρικά και χρονικά αμετάβλητες (CONST) β) εποχιακά μεταβαλλόμενες και σταθερές ανά έτος (1996) από το ECHAM5/MOZ (RUN1) γ) εποχιακά και από έτος σε έτος (1996-2000) μεταβαλλόμενες από το ECHAM5/MOZ (RUN2).

Για τις προσομοιώσεις RUN1 και RUN2 ο συντελεστής συσχέτισης μεταξύ παρατηρούμενων και προσομοιωμένων μηνιαίων συγκεντρώσεων όζοντος κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0.7 και 0.9 για την πλειονότητα των σταθμών, φανερώνοντας ότι η μεταβλητότητα του προσομοιωμένου όζοντος είναι σε συμφωνία με τις παρατηρήσεις. Αναφορικά με το σφάλμα του μοντέλου, οι τιμές του δείκτη MNMB κυμαίνονται μεταξύ των τιμών -15% και 30% με τη διάμεσο τιμή από όλους τους σταθμούς να είναι κοντά στο 5%. Αυτή η συμφωνία μεταξύ μοντέλου και παρατηρήσεων είναι παρόμοια με τα αποτελέσματα άλλων μελετών (van Loon et al., 2007; Zanis et al., 2011) αποδεικνύοντας ότι το σύστημα RegCM3/CAMx είναι ικανό να προσομοιώσει τις χρονικές και χωρικές διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων του επιφανειακού όζοντος με επαρκή ακρίβεια.

Η εφαρμογή διαφορετικών πλευρικών χημικών οριακών συνθηκών οδήγησε σε μεταβολές των συγκεντρώσεων και της μεταβλητότητας του επιφανειακού όζοντος. Η προσομοίωση RUN1 εμφανίζει μεγαλύτερο συντελεστή συσχέτισης σε σύγκριση με την προσομοίωση CONST για το 96% των σταθμών, φανερώνοντας μια σαφή βελτίωση στην αναπαραγωγή της μεταβλητότητας του όζοντος ως αποτέλεσμα της εφαρμογής μεταβλητών χρονικά και χωρικά πλευρικών χημικών οριακών συνθηκών από ένα παγκόσμιο μοντέλο χημείας-κλίματος. Η από έτος σε έτος μεταβλητότητα των οριακών συνθηκών δε φαίνεται να βελτιώνει τη συσχέτιση μεταξύ μοντέλου και παρατηρήσεων, ενώ φαίνεται να μειώνει σε μικρό βαθμό το σφάλμα του μοντέλου. Οι τιμές του δείκτη NSD δείχνουν ότι οι προσομοιώσεις RUN1 και RUN2 φαίνεται να υποεκτιμούν το εύρος της διακύμανσης του όζοντος, σε αντίθεση με την προσομοίωση CONST όπου φαίνεται να το υπερεκτιμά. Σε εποχιακή βάση, η χρήση των μεταβλητών οριακών συνθηκών βελτιώνει τις τιμές των δεικτών NSD και MNMB σε όλες τις εποχές.

Τέλος, λαμβάνοντας υπόψη τον περιορισμό των διαφορετικών μετεωρολογικών δεδομένων εισόδου για τα συστήματα RegCM3/CAMx και ECHAM5/MOZ, τα αποτελέσματα φανερώνουν μια καλύτερη ποσοτική προσέγγιση των παρατηρήσεων από την προσομοίωση περιοχικής κλίμακας σε σύγκριση με την προσομοίωση παγκόσμιας κλίμακας τόσο σε ετήσια όσο και σε εποχιακή βάση. Το συμπέρασμα αυτό θα πρέπει να αντιμετωπιστεί με προσοχή, καθώς απαιτείται περισσότερη έρευνα για την εξαγωγή αξιόπιστων συμπερασμάτων αναφορικά με την σύγκριση ανάμεσα σε μοντέλα περιοχικής και παγκόσμιας κλίμακας.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

# ΜΕΣΟΣ ΕΠΟΧΙΑΚΟΣ ΚΑΙ ΗΜΕΡΗΣΙΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ

# 4.1 Εισαγωγή

Οι μετρήσεις του όζοντος στην τροπόσφαιρα παρουσιάζουν μια σαφή ετήσια διακύμανση. Ο εποχιακός κύκλος του όζοντος στην τροπόσφαιρα διέπεται από τη συνεισφορά μιας σειράς διεργασιών οι οποίες λαμβάνουν χώρα σε διαφορετικές χωρικές και χρονικές κλίμακες. Σε κάθε χωρική κλίμακα, θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η συνεισφορά της χημείας, της εναπόθεσης (στην επιφάνεια του εδάφους) και της μεταφοράς (οριζόντιας και κατακόρυφης), ώστε να γίνει κατανοητή η βαρύτητα τους στον παρατηρούμενο εποχιακό κύκλο του όζοντος.

Η ετήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων του επιφανειακού όζοντος προφανώς εξαρτάται από μια πληθώρα παραγόντων, όπως η εγγύτητα σε περιοχές εκπομπών πρόδρομων ενώσεων του όζοντος, η γεωγραφική θέση και η μετεωρολογία (Logan, 1985). Για αρκετό καιρό ως βασική πηγή του όζοντος στην τροπόσφαιρα θεωρείτο η μεταφορά από την στρατόσφαιρα (Danielsen, 1968), ως τις αρχές του 1970 όταν οι Chameides και Walker (1973) και Crutzen (1974) πρότειναν ότι τι τροποσφαιρικό όζον προέρχεται κυρίως από την χημική παραγωγή του στην τροπόσφαιρα μέσω της οξείδωσης του μονοξειδίου του άνθρακα και των υδρογονανθράκων. Πιο συγκεκριμένα, η ικανότητα της ατμόσφαιρας να παράγει ή να καταστρέφει το όζον είναι μια μη γραμμική συνάρτηση που εξαρτάται από τη διαθεσιμότητα της ηλιακής ακτινοβολίας, των NOx και των VOCs.

Για παράδειγμα, σε απομακρυσμένες τοποθεσίες όπως στο θαλάσσιο οριακό στρώμα του νοτίου ημισφαιρίου αποδεικνύεται πειραματικά ότι οι μεταβολές του όζοντος διέπονται κυρίως από την φωτοχημεία (Ayers et al., 1992). Σε τέτοιες συνθήκες που χαρακτηρίζονται από αρκετά χαμηλές συγκεντρώσεις NOx η επικρατούσα φωτοχημεία οδηγεί σε καθαρή καταστροφή όζοντος. Ο εποχιακός κύκλος του όζοντος σε τέτοιες απομακρυσμένες τοποθεσίες χαρακτηρίζεται από ελάχιστο το καλοκαίρι και μέγιστο το χειμώνα. Σε εποχιακή βάση, αυτό ερμηνεύεται από τον καθορισμό των χαμηλότερων επιπέδων του όζοντος από τη φωτοχημεία και των ανώτερων επιπέδων από τη μεταφορά του από την ελεύθερη τροπόσφαιρα (Monks et al., 2000). Αυτό το πρότυπο του καλοκαιρινού ελάχιστου και χειμερινού μέγιστου παρατηρείται σε αρκετές απομακρυσμένες και αρρύπαντες περιοχές τόσο του βόρειου όσο και του νότιου ημισφαιρίου όπως στο Barbados (13° B) (Oltmans and Levy III, 1994), Cape Grim (41° N) (Ayers et al., 1997).

Σε αντίθεση με τις απομακρυσμένες τοποθεσίες, υπάρχουν σταθμοί επιφανείας που παρουσιάζουν ευρύ μέγιστο των συγκεντρώσεων του όζοντος το καλοκαίρι, που συχνά συνδέεται με τη φωτοχημική παραγωγή του (Logan, 1985), μέσω χημικών αντιδράσεων των NOx και VOCs υπό την επίδραση της ηλιακή ακτινοβολίας που είναι εντονότερη κατά την καλοκαιρινή περίοδο. Πολλοί από τους σταθμούς αυτούς είναι ηπειρωτικοί και υφίστανται την επίδραση της ρύπανσης (Scheel et al., 1997).

Αξιοσημείωτο είναι το μέγιστο στο μέσο εποχιακό κύκλο του επιφανειακού όζοντος την άνοιξη, το οποίο δεν συμπίπτει με το μέγιστο της ηλιακής δραστηριότητας όπου και παρατηρείται η μέγιστη φωτοχημική παραγωγή του, αλλά ούτε και με το ελάχιστο της ηλιακής δραστηριότητας όπου οι χημικοί χρόνοι ζωής των αέριων ενώσεων αναμένεται να είναι οι μεγαλύτεροι και αυτό συνήθως συμβαίνει το χειμώνα. Το φαινόμενο δεν μπορεί να αποδοθεί σε συγκεκριμένη αιτία, αλλά αποτελεί μεγάλης κλίμακας φαινόμενο σε όλη την έκταση του βορείου ημισφαιρίου (Monks, 2000). Οι μηχανισμοί που πιθανολογούνται ως οι κυριότερες αιτίες εμφάνισης του μέγιστου του όζοντος την άνοιξη είναι η φωτοχημική παραγωγή του από συσσωρευμένα οξείδια του αζώτου και υδρογονάνθρακες που σχηματίστηκαν κατά τη διάρκεια του χειμώνα, ο μεγάλος χρόνος ζωής του το χειμώνα που επιτρέπει την συσσώρευση του και η διηπειρωτική μεταφορά του.

Ο ημερήσιος κύκλος του επιφανειακού όζοντος παρέχει πληροφορίες για τις τοπικές συνθήκες ρύπανσης καθώς και για τη δυναμική του οριακού στρώματος. Πιο

συγκεκριμένα, ο ρυθμός ανάπτυξης του μεταμεσημβρινού όζοντος καθορίζεται από τα τοπικά επίπεδα συγκεντρώσεων των πρόδρομων ενώσεων του, ενώ η εμφάνιση πρωινού ελαχίστου διαμορφώνεται από τις ιδιότητες του υποκείμενου επιφανειακού στρώματος και την ένταση της θερμοκρασιακής αναστροφής.

# 4.2 Μεθοδολογία

Για την περαιτέρω εξέταση των τριών προσομοιώσεων, συγκρίνονται οι μέσοι εποχιακοί και ημερήσιοι κύκλοι του παρατηρούμενου επιφανειακού όζοντος με τους αντίστοιχους του μοντέλου για τη χρονική περίοδο 1996-2000. Η ευρύτερη περιοχή της Ευρώπης διαχωρίζεται με γεωγραφικά κριτήρια σε εφτά υποπεριοχές (Σχήμα 4.1), καθεμία από τις οποίες περιλαμβάνει έναν αριθμό σταθμών από το δίκτυο του ΕΜΕΡ (Πίνακας 4.1). Για τις παραπάνω περιοχές όπως και για το σταθμό Mace Head της Ιρλανδίας υπολογίστηκε ο μέσος εποχιακός κύκλος του όζοντος καθώς και ο μέσος ημερήσιος κύκλος του όζοντος και το εύρος μεταβολής του τόσο σε ετήσια όσο και σε



Σχήμα 4.1 Γεωγραφική απεικόνιση των εφτά ευρωπαϊκών περιοχών.

02/19/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

εποχιακή βάση. Ο σταθμός Mace Head (IE31) βρίσκεται στα δυτικά παράλια της Ιρλανδίας και αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους επιφανειακούς σταθμούς μέτρησης υποβάθρου εξαιτίας της ιδανικής του τοποθεσίας, που δίνει τη δυνατότητα να μελετηθούν τόσο η ατμοσφαιρική σύσταση κάτω από συνθήκες υποβάθρου του βόρειου ημισφαιρίου, όσο και οι εκπομπές από την ηπειρωτική Ευρώπη όταν οι άνεμοι ευνοούν τη μεταφορά τους από αυτές τις περιοχές. Επίσης για κάθε έναν από τους 80 σταθμούς του ΕΜΕΡ υπολογίζεται το εύρος μεταβολής του εποχιακού κύκλου καθώς και ο μήνας εμφάνισης του μέγιστου τόσο για τις παρατηρήσεις όσο και για το μοντέλο.

-		
	ΠΕΡΙΟΧΗ	ΣΤΑΘΜΟΙ
А	Μεγάλη Βρετανία	GB02, GB13, GB14, GB15, GB31, GB33, GB36, GB37, GB38, GB39, GB44
В	Βόρεια Γαλλία, Βέλγιο, Ολλανδία, Γερμανία, Δανία και νότια Σουηδία	BE01, BE32, BE35, FR09, NL09, NL10, DE01, DE02, DE09, DE12, DE26, DK31, DK41, SE11
С	Κεντρική Ευρώπη	FR08, CH02, CH03, CH04, CH05, AT02, AT04, AT05, AT30, AT32, AT33, AT40, AT41, AT42, AT43, AT44, AT45, AT46, AT47, DE05, DE35, CZ01, CZ03, SI31, SI33
D	Νοτιοδυτική Σκανδιναβία	NO01, NO39, NO41, NO43, NO52, NO56, SE12, SE32
Е	Βόρεια Σκανδιναβία	NO15, SE35, SE13, FI22, FI96
F	Ανατολική Ευρώπη	SK04, SK06, PL02, PL04, PL05, LT15, LV10, EE11, FI09, FI17
G	Ιβηρική Χερσόνησος	ES07, PT04

Πίνακας 4.1 Περιγραφή των εφτά ευρωπαϊκών περιοχών.

# 4.3 Αποτελέσματα

#### 4.3.1 Μέσος εποχιακός κύκλος επιφανειακού όζοντος

Ο μέσος εποχιακός κύκλος των προσομοιωμένων (CONST, RUN1, RUN2) και παρατηρούμενων (OBS) συγκεντρώσεων του επιφανειακού όζοντος για τις εφτά ευρωπαϊκές περιοχές και το σταθμό Mace Head παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.2. Σε ότι αφορά στις παρατηρήσεις, ο μέσος εποχιακός κύκλος του όζοντος χαρακτηρίζεται από

















**Σχήμα 4.2** Μέσος εποχιακός κύκλος (1996-2000) επιφανειακού όζοντος (ppb) για τις προσομοιώσεις CONST (γκρι), RUN1 (μπλε), RUN2 (κόκκινο) και τις παρατηρήσεις (μαύρο), στις εφτά Ευρωπαϊκές περιοχές και το σταθμό Mace Head (IE31).

μέγιστο την άνοιξη στις περιοχές της Μ. Βρετανίας (Α), της Σκανδιναβίας (D και E), της ανατολικής Ευρώπης (F) καθώς και στο σταθμό Mace Head της Ιρλανδίας. Εκτεταμένο μέγιστο άνοιξης-καλοκαιριού παρατηρείται στην περιοχή της Ιβηρικής Χερσονήσου (G), ενώ οι περιοχές του Βελγίου και Ολλανδίας (B) χαρακτηρίζονται από μέγιστο τους μήνες Mάιο και Ιούνιο.

Το σύστημα RegCM3/CAMx φαίνεται να αναπαράγει τα γενικά χαρακτηριστικά του εποχιακού κύκλου του όζοντος, ειδικά στην περίπτωση των προσομοιώσεων RUN1 και RUN2. Είναι ξεκάθαρο ότι για την προσομοίωση CONST το μοντέλο αποτυγχάνει να προσομοιώσει τα μέγιστα του όζοντος την άνοιξη στις περιοχές A, D, E και F, ως αποτέλεσμα της χρήσης σταθερών πλευρικών χημικών οριακών συνθηκών. Χαρακτηριστικό για την προσομοίωση CONST, είναι το γεγονός ότι σε όλες τις περιοχές και στο σταθμό Mace Head ο εποχιακός κύκλος του όζοντος χαρακτηρίζεται από μέγιστο το καλοκαίρι. Αντίθετα, όταν εφαρμόζονται μεταβλητές χωρικά και χρονικά οριακές συνθήκες (RUN1 και RUN2), το μοντέλο αναπαράγει ικανοποιητικά την εποχιακή μεταβλητότητα του όζοντος και πιο συγκεκριμένα τα μέγιστα των συγκεντρώσεων του κατά τη διάρκεια της άνοιξης. Αναφορικά με το σταθμό Mace Head, το σύστημα RegCM3/CAMx φαίνεται να αναπαράγει αρκετά καλά τον εποχιακό κύκλο του όζοντος στις προσομοιώσεις RUN1 και RUN2, σε αντίθεση με την προσομοίωση CONST, αναδεικνύοντας τον κρίσιμο ρόλο των οριακών συνθηκών στην εποχιακή μεταβλητότητα του όζοντος.

Τα παραπάνω επιβεβαιώνονται από τα πεδία των διαφορών των μέσων εποχιακών συγκεντρώσεων του επιφανειακού όζοντος μεταξύ καλοκαιριού και άνοιξης για την περίοδο 1996-2000 (Σχήμα 4.3). Για την προσομοίωση CONST (Σχήμα 4.3, δεξιά) παρατηρούνται μεγαλύτερες συγκεντρώσεις όζοντος το καλοκαίρι σχεδόν σε όλη



**Σχήμα 4.3** Μέσες εποχιακές διαφορές (καλοκαίρι-άνοιξη) των συγκεντρώσεων του επιφανειακού όζοντος (ppb) για την προσομοίωση CONST (αριστερά) και για την προσομοίωση RUN1 (δεξιά) για τη χρονική περίοδο 1996-2000.

την περιοχή μελέτης. Λαμβάνοντας υπόψη τις σταθερές εποχιακά πλευρικές χημικές οριακές συνθήκες που εφαρμόζονται στην προσομοίωση CONST, οι θετικές διαφορές όζοντος αποδίδονται στην εντονότερη φωτοχημική παραγωγή του το καλοκαίρι σε σχέση με την άνοιξη. Αναφορικά με την προσομοίωση RUN1, παρατηρούνται μεγαλύτερες συγκεντρώσεις όζοντος την άνοιξη κοντά στα πλευρικά όρια (κυρίως βόρεια και δυτικά) της περιοχής μελέτης, ενώ σε κεντρικότερες περιοχές της Ευρώπης οι συγκεντρώσεις του όζοντος είναι μεγαλύτερες το καλοκαίρι. Οι παραπάνω αρνητικές διαφορές σχετίζονται με τις αντίστοιχες διαφορές των συγκεντρώσεων του όζοντος στις πλευρικές χημικές οριακές συνθήκες (Σχήμα 4.4), όπου είναι ξεκάθαρο ότι την άνοιξη τα εισαγόμενα ποσά όζοντος, κυρίως από τα δυτικά πλευρικά όρια που επηρεάζουν και περισσότερο τα επίπεδα του όζοντος εξαιτίας της γενικότερης δυτικής ροής, είναι



**Σχήμα 4.4** Μέσες εποχιακές διαφορές όζοντος (ppb) μεταξύ καλοκαιριού και άνοιξης στα τέσσερα πλευρικά όρια (βόρρεια, δυτικά, νότια, ανατολικά) της περιοχής μελέτης.

μεγαλύτερα σε σχέση με τα αντίστοιχα το καλοκαίρι. Αξιοσημείωτες είναι οι μηδενικές και αρνητικές διαφορές των συγκεντρώσεων του όζοντος μεταξύ καλοκαιριού και άνοιξης στην περιοχή της νοτιοανατολικής Μεσογείου για τις προσομοιώσεις CONST και RUN1 αντίστοιχα (Σχήμα 4.3), που πιθανόν σχετίζονται με το γεγονός ότι το μοντέλο υποεκτιμά την επικρατούσα κατακόρυφη καθοδική μεταφορά όζοντος από τη στρατόσφαιρα και την ανώτερη τροπόσφαιρα στην περιοχή κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού (Zanis et al., 2014), εξαιτίας της περιορισμένης κατακόρυφης δομής του (~440 hPa) που οδηγεί στην έλλειψη ρεαλιστικών άνω χημικών οριακών συνθηκών.

Το εύρος μεταβολής του εποχιακού κύκλου του όζοντος για τις παρατηρήσεις και το μοντέλο είναι:

- περιοχή A 13.8 ppb (OBS), 20.2 ppb (CONST) και 13.9 ppb (RUN1)
- περιοχή B 19.5 ppb (OBS), 25.7 ppb (CONST) και 18 ppb (RUN1)
- περιοχή C 23.5 ppb (OBS), 27.6 ppb (CONST) και 19.3 ppb (RUN1)
- περιοχή D 17 ppb (OBS), 18.2 ppb (CONST) και 14.2 ppb (RUN1)
- περιοχή Ε 18.3 ppb (OBS), 11.6 ppb (CONST) και 10.8 ppb (RUN1)
- περιοχή F 19.5 ppb (OBS), 25 ppb (CONST) και 17.9 ppb (RUN1)
- περιοχή G 15.3 ppb (OBS), 20.8 ppb (CONST) και 11 ppb (RUN1)
- σταθμός Mace Head 12.9 ppb (OBS), 15.1 ppb (CONST) και 12.1 ppb (RUN1)

Στο Σχήμα 4.5 απεικονίζεται η χωρική κατανομή του εύρους μεταβολής του μέσου εποχιακού κύκλου του όζοντος για το σύνολο των 80 σταθμών του EMEP τόσο για τις παρατηρήσεις όσο και για το μοντέλο (RUN1). Αναφορικά με τις παρατηρήσεις οι μεγαλύτερες τιμές εντοπίζονται στην περιοχή Graz Platte της ανατολικής Αυστρίας (~35 ppb) ενώ οι μικρότερες στην περιοχή Lough Navar της Μ. Βρετανίας (~11 ppb). Αυτό που προκύπτει από το Σχήμα 4.5 (πάνω) είναι μια βαθμίδα αύξησης του εποχιακού εύρους μεταβολής του επιφανειακού όζοντος από τα βορειοδυτικά προς τα νοτιοανατολικά, γεγονός που φαίνεται να αναπαράγεται και από το μοντέλο (Σχήμα 4.5, κάτω). Η επίδραση των οριακών συνθηκών στο εύρος της εποχιακής μεταβολής του έύρους μεταβολής του εχήμα 4.6, το οποίο απεικονίζει τη διασπορά του εύρους μεταβολής μεταξύ προσομοιώσεων και μοντέλου. Το Σχήμα 4.6 (αριστερά) φανερώνει μια υπερεκτίμηση του εύρους εποχιακής μεταβολής του όζοντος από την προσομοίωση


**Σχήμα 4.5** Χωρική κατανομή του εύρους μεταβολής του μέσου εποχιακού κύκλου του όζοντος στους 80 σταθμούς του ΕΜΕΡ για τις παρατηρήσεις (πάνω) και την προσομοίωση RUN1 (κάτω) για την περίοδο 1996-2000.

CONST, ενώ αντίθετα μια υποεκτίμηση από την προσομοίωση RUN1, κάτι που πιθανώς οφείλεται στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις της προσομοίωσης RUN1 το χειμώνα σε σχέση με την προσομοίωση CONST και τις αντίστοιχα μικρότερες το καλοκαίρι που οδηγούν σε συρρίκνωση του εύρους του εποχιακού κύκλου. Σχετικά με την επίδραση της από έτος σε έτος μεταβλητότητας των χημικών οριακών συνθηκών φαίνεται ότι διαφορές στα εύρη της εποχιακής μεταβολής του όζοντος ανάμεσα στις προσομοιώσεις RUN1 και RUN2 είναι αρκετά μικρές (Σχήμα 4.6, δεξιά).



**Σχήμα 4.6** Σύγκριση των ευρών μεταβολής ανάμεσα σε CONST-RUN1(αριστερά) και RUN1-RUN2 (δεξιά) για το σύνολο των 80 σταθμών του ΕΜΕΡ.

Η γεωγραφική κατανομή του μέγιστου του εποχιακού κύκλου του όζοντος στην Ευρώπη για τις παρατηρήσεις παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.7 (πάνω). Οι μεγαλύτερες τιμές του μέγιστου (τιμές μεγαλύτερες από 50 ppb) εντοπίζονται στους σταθμούς St. Koloman, Graz Platte (Αυστρία), Chaumont (Ελβετία), Ayia Marina (Κύπρος) και Viznar (Ισπανία), ενώ το εύρος των τιμών κυμαίνεται από 27 ως 57 ppb. Αναφορικά με το μοντέλο (RUN1), οι μεγαλύτερες τιμές του μέγιστου εντοπίζονται στην Αυστρία και την περιοχή της Μεσογείου (Σχήμα 4.7, κάτω), ενώ το εύρος των τιμών κυμαίνεται από 27 ως 51 ppb. Η σύγκριση ανάμεσα στις προσομοιώσεις CONST και RUN1 (Σχήμα 4.8, αριστερά) φανερώνει καλύτερη προσέγγιση των παρατηρούμενων μέγιστων του εποχιακού κύκλου για το 64% των σταθμών όταν εφαρμόζονται μεταβλητές χωρικά και χρονικά οριακές συνθήκες έναντι των σταθερών, ενώ η από έτος σε έτος μεταβλητότητα των οριακών συνθηκών δε φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά (Σχήμα 4.8, δεξιά).

Τέλος, όσον αφορά στο μήνα εμφάνισης του μέγιστου του εποχιακού κύκλου, στο Σχήμα 4.9 απεικονίζεται η κατανομή των συχνοτήτων του μήνα εμφάνισης του μέγιστου τόσο για τις παρατηρήσεις όσο και για τις τρεις προσομοιώσεις του μοντέλου. Φαίνεται ξεκάθαρα ότι το σύστημα RegCM3/CAMx αναπαράγει ικανοποιητικά το μήνα εμφάνισης

98



Σχήμα 4.7 Γεωγραφική κατανομή των μέγιστων τιμών του εποχιακού κύκλου του όζοντος για α) τις παρατηρήσεις και β) την προσομοίωση RUN1 για την περίοδο 1996-2000.

του μέγιστου του εποχιακού κύκλου όταν εφαρμόζονται οριακές συνθήκες από το παγκόσμιο μοντέλο ECHAM5/MOZART (RUN1, RUN2), σε αντίθεση με την περίπτωση που εφαρμόζονται σταθερές χωρικά και χρονικά οριακές συνθήκες. Αναφορικά με τις παρατηρήσεις το 69% των σταθμών εμφανίζει μέγιστο τους μήνες της άνοιξης και το υπόλοιπο 31% τους μήνες του καλοκαιριού. Τα αντίστοιχα ποσοστά εμφάνισης του μέγιστου τους μήνες της άνοιξης και του καλοκαιριού για το μοντέλο είναι 5% και 95% για την προσομοίωση CONST, 65% και 35% για την προσομοίωση RUN1 και 63% και

99

37% για την προσομοίωση RUN2. Το εύρος της εποχιακής μεταβολής του όζοντος, το μέγιστο του εποχιακού κύκλου και ο μήνας εμφάνισης του παρατίθενται αναλυτικά στον Πίνακα Π.7 του Παραρτήματος τόσο για τις παρατηρήσεις όσο και για τις προσομοιώσεις για κάθε σταθμό ξεχωριστά.



**Σχήμα 4.8** Σύγκριση των μέγιστων του εποχιακού κύκλου ανάμεσα σε CONST-RUN1 (αριστερά) και RUN1-RUN2 (δεξιά) για το σύνολο των 80 σταθμών του EMEP.



**Σχήμα 4.9** Κατανομή συχνοτήτων του μήνα εμφάνισης του μέγιστου του εποχιακού κύκλου για τις παρατηρήσεις (μαύρο) και τις προσομοιώσεις CONST (γκρι), RUN1 (μπλε) και RUN2 (κόκκινο).

#### 4.3.2 Μέσος ημερήσιος κύκλος επιφανειακού όζοντος

Στα Σχήματα 4.10 και 4.11 απεικονίζονται οι μέσοι ημερήσιοι κύκλοι του παρατηρούμενου και προσομοιωμένου επιφανειακού όζοντος στις εφτά υπό μελέτη ευρωπαϊκές περιοχές και το σταθμό Mace Head (IE31) για το χειμώνα και το καλοκαίρι αντίστοιχα, για την χρονική περίοδο 1996-2000. Κατά τη χειμερινή περίοδο το μοντέλο φαίνεται να αναπαράγει την παρατηρούμενη ημερήσια μεταβολή των συγκεντρώσεων του επιφανειακού όζοντος, ενώ κατά την καλοκαιρινή περίοδο κυρίως υποεκτιμά το εύρος της ημερήσιας μεταβολής του όζοντος.

Το εύρος της μέσης ημερήσιας μεταβολής των συγκεντρώσεων του όζοντος στις εφτά ευρωπαϊκές περιοχές και το σταθμό Mace Head για τις παρατηρήσεις και το μοντέλο (RUN2), παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2 τόσο σε ετήσια όσο και εποχιακή βάση. Σε περιοχές της βόρειας και ανατολικής Ευρώπης (D, E, F), το μοντέλο ξεκάθαρα υποεκτιμά την τοπική φωτοχημική παραγωγή του όζοντος για όλες τις εποχές. Αυτό πιθανώς οφείλεται σε υποεκτίμηση τόσο των συγκεντρώσεων των NOx (βρέθηκε υποεκτίμηση της τάξης του 50% σε σταθμούς της Σκανδιναβίας για τους καλοκαιρινούς μήνες) όσο και της ημερήσιας μεταβολής των ρυθμών φωτόλυσης του NO<sub>2</sub> σε αυτές τις περιοχές. Το καλοκαίρι, στις περιοχές D, E και F το εύρος της ημερήσιας μεταβολής του





**Σχήμα 4.10** Μέσος ημερήσιος κύκλος του επιφανειακού όζοντος το χειμώνα, στις εφτά ευρωπαικές περιοχές και το σταθμό Mace Head (IE31) για τις παρατηρήσεις (μαύρο) και τις προσομοιώσεις CONST (γκρι), RUN1 (μπλε) και RUN2 (κόκκινο) για την περίοδο 1996-2000.

όζοντος για παρατηρήσεις/μοντέλο (RUN2) είναι 15.9/3 ppb, 8.9/2 ppb και 16.7/6.1 ppb αντίστοιχα. Στις υπόλοιπες περιοχές μελέτης και στο σταθμό Mace Head το σύστημα RegCM3/CAMx προσομοιώνει ικανοποιητικά το εύρος της ημερήσιας μεταβολής του όζοντος τόσο σε ετήσια όσο και εποχιακή βάση. Στις περιοχές A, B, C, G και στο σταθμό Mace Head το εύρος της ημερήσιας μεταβολής του όζοντος για παρατηρήσεις/μοντέλο (RUN2) είναι 8.8/9 ppb, 12.5/7.1 ppb, 11.7/10.9 ppb, 10.9/13.2 ppb και 3.1/4.2 ppb σε ετήσια βάση; 3.4/5.3 ppb, 4.3/4 ppb, 4.5/3.8 ppb, 8.5/10.3 ppb και 1.2/2.4 ppb το χειμώνα; 10.9/12.1 ppb, 15.3/9.4 ppb, 13.9/10 ppb, 11.2/13.8 ppb και 5/6.6 ppb την άνοιξη; 15.1/11.5 ppb, 21.6/10.1 ppb, 17.3/11.4, 15.4/16.2 ppb και 4.4/4.6 ppb το καλοκαίρι; 7.5/7.8 ppb, 10.7/5.7 ppb, 8.9/6.6 ppb, 10.8/12.3 ppb και 2/3.3 ppb το φθινόπωρο.



**Σχήμα 4.11** Μέσος ημερήσιος κύκλος του επιφανειακού όζοντος το καλοκαίρι, στις εφτά ευρωπαικές περιοχές και το σταθμό Mace Head (IE31) για τις παρατηρήσεις (μαύρο) και τις προσομοιώσεις CONST (γκρι), RUN1 (μπλε) και RUN2 (κόκκινο) για την περίοδο 1996-2000.

	Annual		Winter		Spring		Summer		Autumn	
	OBS	RUN2								
Region A	8.8	9.0	3.4	5.3	10.9	12.1	15.1	11.5	7.5	7.8
Region B	12.5	7.1	4.3	4.0	15.3	9.4	21.6	10.1	10.7	5.7
Region C	11.0	7.7	4.5	3.8	13.9	10.0	17.3	11.4	8.9	6.6
Region D	8.9	1.7	1.7	0.6	11.6	2.7	15.9	3.0	7.0	1.1
Region E	3.9	1.1	0.3	0.3	3.8	2.4	8.9	2.0	2.9	0.5
Region F	10.4	3.6	3.5	1.5	13.5	5.4	16.7	6.1	8.6	2.1
Region G	10.9	13.2	8.5	10.3	11.2	13.8	15.4	16.2	10.8	12.3
Mace Head	3.1	4.2	1.2	2.4	5.0	6.6	4.4	4.6	2.0	3.3

Πίνακας 4.2 Εύρος μέσης ημερήσιας μεταβολής των παρατηρούμενων (OBS) και προσομοιωμένων συγκεντρώσεων του όζοντος (ppb) στις εφτά ευρωπαικές περιοχές και το σταθμό Mace Head (IE31) σε ετήσια και εποχιακή βάη, για την περίοδο 1996-2000.

#### 4.4 Συμπεράσματα

Η ανάλυση του μέσου εποχιακού κύκλου του όζοντος για τις παρατηρήσεις και τις προσομοιώσεις, φανερώνει ότι η εφαρμογή πλευρικών χημικών οριακών συνθηκών από το παγκόσμιο μοντέλο χημείας-κλίματος ECHAM5/MOZART (RUN1 και RUN2) συνέβαλε στην απεικόνιση των μέγιστων του όζοντος την άνοιξη από το μοντέλο. Αντίθετα, στην προσομοίωση CONST το μοντέλο υποεκτιμά τις συγκεντρώσεις του όζοντος την περίοδο της άνοιξης ενώ παράλληλα τις υπερεκτιμά κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, γεγονός που συμφωνεί με τα αποτελέσματα των Katragkou et al. (2010) και Zanis et al. (2011), οι οποίοι στα πλαίσια του Ευρωπαικού Προγράμματος CECILIA πραγματοποίησαν προσομοιώσεις με το σύστημα RegCM3/CAMx για την περιοχή της Ευρώπης χρησιμοποιώντας σταθερές χωρικά και χρονικά οριακές συνθήκες.

Το παρατηρούμενο εύρος της εποχιακής μεταβολής του όζοντος στην Ευρώπη παρουσιάζει μια βαθμίδα αύξησης από τα βορειοδυτικά προς τα νοτιοανατολικά, αποτέλεσμα που βρίσκεται σε συμφωνία με τα ευρύματα των Aggelis et al. (2013). Το μοντέλο φαίνεται να προσομοιώνει ικανοποιητικά το εύρος της εποχιακής μεταβολής του όζοντος, καθώς για το σύνολο των 80 ευρωπαϊκών σταθμών, η διάμεσος τιμή του εύρους της εποχιακής μεταβολής είναι ~20 ppb για τις παρατηρήσεις, 25 ppb για την προσομοίωση CONST και 17 ppb για τις προσομοιώσεις RUN1 και RUN2. Η εφαρμογή των μεταβλητών πλευρικών χημικών οριακών συνθηκών (RUN1 και RUN2) συντελεί στην καλύτερη προσέγγιση του παρατηρούμενου μέγιστου του εποχιακού κύκλου του όζοντος καθώς και του μήνα εμφάνισης του από το μοντέλο.

Τέλος, αναφορικά με το μέσο ημερήσιο κύκλο του όζοντος, το σύστημα RegCM3/CAMx αναπαράγει το εύρος της ημερήσιας μεταβολής του όζοντος το χειμώνα, αλλά το υποεκτιμά το καλοκαίρι κυρίως σε περιοχές της βόρειας Ευρώπης. Μια πιθανή αιτία που συμβάλει σε αυτή την περιορισμένη φωτοχημική παραγωγή του όζοντος είναι η υποεκτίμηση των επιπέδων των NOx σε αυτές τις περιοχές. Η μελέτη αξιολόγησης από τους Solazzo et al. (2012), στα πλαίσια του προγράμματος AQMEII, επίσης έδειξε ότι το εύρος της ημερήσιας μεταβολής του όζοντος κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού τείνει να υποεκτιμάται από την πλειονότητα των μοντέλων που χρησιμοποιήθηκαν.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΤΑΣΕΙΣ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ ΣΤΗΝ ΕΥΡΩΠΗ

#### 5.1 Εισαγωγή

Ο προσδιορισμός των τάσεων του επιφανειακού όζοντος και των διαχρονικών μεταβολών του είναι εξαιρετικής σημασίας στην κατεύθυνση της κατανόησης και ανάλυσης των διαδικασιών που διέπουν τη διαμόρφωση των επιπέδων του σε κάθε περιοχή. Τόσο οι μετρήσεις (Vingarzan, 2004; Oltmans et al., 2006) όσο και τα μοντέλα (Lelieveld and Dentener, 2000; Hauglustaine and Brasseur, 2003) συνηγορούν στο γεγονός ότι τα επίπεδα του όζοντος έχουν αυξηθεί σημαντικά στα μεσαία γεωγραφικά πλάτη του βόρειου ημισφαιρίου κατά τη διάρκεια του δεύτερου μισού του 20<sup>ου</sup> αιώνα, κυρίως εξαιτίας της αύξησης των ανθρωπογενών εκπομπών μετά την έναρξη της βιομηχανοποίησης. Η Vingarzan (2004) έδειξε ότι τα επίπεδα του υπόβαθρου του όζοντος στο βόρειο ημισφαίριο φαίνεται να αυξάνονται με ρυθμό 0.5-2 ppb/yr. Επιπρόσθετα, οι Oltmans et al. (1998) ανέφεραν μακροχρόνιες τάσεις του υπόβαθρου του όζοντος 0.5%/yr στο όρος Whiteface (1974-1995), 0.35 %/yr στο Mauna Loa (1974-1995) και 1.48 %/yr στο Zugspitze (1978-1995). Εστιάζοντας στην Ευρώπη θετικές τάσεις του όζοντος 0.31 ppb/yr παρατηρήθηκαν στο σταθμό υποβάθρου του Mace Head (1987-2007) (Derwent et al., 2007b), ενώ παράλληλα αύξηση των μέσων τιμών του όζοντος κατά τη διάρκεια του πρώτου μισού της δεκαετίας του 1990 βρέθηκε σε ευρωπαϊκές περιοχές μεγάλου υψομέτρου (Zanis et al., 1999b). Πιο πρόσφατα, οι Logan et al. (2012), χρησιμοποιώντας δεδομένα όζοντος από ραδιοβολίσεις, αεροπλάνα (MOZAIC) και αλπικές περιοχές της κεντρικής Ευρώπης, ανέφεραν ότι τα επίπεδα του όζοντος μειώθηκαν με μικρούς ρυθμούς από το 1998 με μία μέση ετήσια τάση -0.15 ppb/yr στα ~3 χλμ, με τη μεγαλύτερη μείωση να παρουσιάζεται κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού. Το κρίσιμο ζήτημα της αύξησης του τροποσφαιρικού όζοντος έχει αναχθεί από πρόβλημα τοπικής κλίμακας σε πρόβλημα ημισφαιρικής κλίμακας καθώς προηγούμενες μελέτες έχουν επισημάνει ότι το όζον και οι πρόδρομες ενώσεις του μπορούν να μεταφερθούν μεταξύ των ηπείρων (Parrish et al., 1993; Stohl and Trickl, 1999; Fiore et al., 2002).

Από τα τέλη της δεκαετίας του 1980 εφαρμόστηκαν διάφορες στρατηγικές ελέγχου σε συγκεκριμένες ευρωπαϊκές περιοχές με στόχο την μείωση των εκπομπών των πρόδρομων ενώσεων του όζοντος. Οι απογραφές εκπομπών (Vestreng et al., 2009) παρουσιάζουν μια πτωτική τάση στην Ευρώπη, η οποία φαίνεται να συμφωνεί σε γενικές γραμμές με τις μετρήσεις των πρόδρομών ενώσεων (Derwent et al., 2003). Η προαναφερθείσα δραστική μείωση των εκπομπών στην Ευρώπη δεν αντανακλάται άμεσα στις παρατηρούμενες τάσεις του όζοντος (Wilson et al., 2012). Προηγούμενες μελέτες βασιζόμενες σε παρατηρήσεις δείχνουν ότι οι συγκεντρώσεις του υπόβαθρου όζοντος στην Ευρώπη αυξάνονται (Simmonds et al., 2004; Derwent et al., 2006; Jenkin, 2008; Parrish et al., 2009; Wilson et al., 2012). Άλλες μελέτες βασιζόμενες στην εφαρμογή μοντέλων (Szopa et al., 2006; Derwent et al., 2010) έχουν δείξει ότι η παραπάνω αύξηση των επιπέδων του υπόβαθρου όζοντος μπορεί να αντισταθμίσει σημαντικά το όφελος που προκύπτει από τη μείωση των εκπομπών στην Ευρώπη. Παράγοντες που ίσως συμβάλουν στην αύξηση του υπόβαθρου όζοντος είναι η μεταβλητότητα στη μεταφορά όζοντος από τη στρατόσφαιρα (Ordóñez et al., 2007; Hess and Zbinden, 2011) καθώς και μεταβολές στις διαδικασίες μεταφοράς του όζοντος και των πρόδρομων ενώσεων του (Pausata et al., 2012). Οι Aggelis et al. (2013) έδειξαν ότι κατά τη διάρκεια του χειμώνα περίπου το 40% της μεταβλητότητας του επιφανειακού όζοντος στο δυτικό άκρο της Ευρώπης μπορεί να αποδοθεί σε μεταβολές της κυκλοφορίας και μεταφορά των πρόδρομων ενώσεων του όζοντος που σχετίζονται με την Κύμανση του Βορείου Ατλαντικού (ΝΑΟ). Ακραία φαινόμενα όπως ο καύσωνας του 2003 και το ENSO (El-Nino Southern Oscillation) του 1997/1998 θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη καθώς επηρεάζουν τα επίπεδα του όζοντος. Μεγάλες συγκεντρώσεις όζοντος παρατηρήθηκαν σε αρκετές περιοχές της Ευρώπης το καλοκαίρι του 2003 που συνδέονται με τον καύσωνα που εκδηλώθηκε στην Ευρώπη το

ίδιο έτος (Ordóñez et al., 2005; Solberg et al., 2008). Οι Simmonds et al. (2004) συνέδεσαν τα ασυνήθιστα υψηλά επίπεδα όζοντος την περίοδο 1998-1999 στο Mace Head με τη μεγάλης κλίμακας καύση βιομάζας που συνδυάστηκε με το έντονο επεισόδιο El-Nino του 1997/1998, ενώ οι Zeng και Pyle (2005) και οι Koumoutsaris et al. (2008) μελέτησαν την επίδραση του ENSO στη διανταλλαγή στρατόσφαιρας-τροπόσφαιρας και στη μεταβλητότητα του τροποσφαιρικού όζοντος αντίστοιχα. Οι Wilson et al. (2012) βρήκαν ότι η μέση τάση του όζοντος για το σύνολο των ευρωπαικών σταθμών την περίοδο 1996-2005 επηρεάστηκε σημαντικά από τον καύσωνα του 2003 και το ENSO του 1997/1998.

Εξαιτίας των παραπάνω πολύπλοκων διεργασιών που διέπουν τη μεταβλητότητα και τις τάσεις του όζοντος, είναι δύσκολο να εκτιμηθεί η συμβολή των στρατηγικών ελέγχου των εκπομπών στις τάσεις του όζοντος χρησιμοποιώντας μόνο τις παρατηρήσεις και κρίνεται απαραίτητη η εφαρμογή μοντέλων ώστε να διευκρινιστεί η συμβολή των επιμέρους μηχανισμών. Οι Roemer et al. (2003), στα πλαίσια του προγράμματος EUROTRAC-2, διαπίστωσαν μια σημαντική μείωση των μέγιστων τιμών του όζοντος ως αποτέλεσμα της μείωσης των εκπομπών κατά τη διάρκεια του 1990 συγκρίνοντας αποτελέσματα από δέκα μοντέλα διασποράς, ενώ παράλληλα παρατηρήθηκε μια θετική τάση του όζοντος στην Ευρώπη κατά τη διάρκεια του χειμώνα. Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρθηκαν επίσης από τους Monks et al. (2003) στα πλαίσια του προγράμματος TROTREP, Jonson et al. (2005), Solberg et al. (2005) και Vautard et al. (2006) που χρησιμοποιώντας μοντέλα χημείας και μεταφοράς (CTM) εκτίμησαν την απόκριση του όζοντος στη μείωση των εκπομπών των πρόδρομων ενώσεων του. Σε πιο πρόσφατες μελέτες οι Colette et al. (2011) χρησιμοποιώντας αποτελέσματα από έξι περιοχικά και παγκόσμια μοντέλα χημείας και μεταφοράς βρήκαν καλή συμφωνία μεταξύ των παρατηρούμενων και προσομοιωμένων τάσεων του NO<sub>2</sub>, ενώ αναφορικά με τις τάσεις του όζοντος ανέφεραν ότι είναι πιο δύσκολο να αναπαραχθούν από τα μοντέλα. Επιπρόσθετα οι Wilson et al. (2012) χρησιμοποιώντας το μοντέλο CHIMERE βρήκαν καλύτερη προσέγγιση στις παρατηρούμενες θετικές τάσεις του όζοντος στο 5° εκατοστημόριο, σε σχέση με τη μέσες τιμές και το 95° εκατοστημόριο.

Ο στόχος του παρόντος κεφαλαίου είναι τόσο η εκτίμηση των τάσεων του επιφανειακού όζοντος στην Ευρώπη για την περίοδο 1996-2006 με τη χρήση του συστήματος RegCM3/CAMx όσο και η αξιολόγηση του χρησιμοποιώντας δεδομένα μετρήσεων από το δίκτυο του EMEP. Επιπλέον διερευνάται η σχετική συνεισφορά της μετεωρολογίας και των μεταβολών των ανθρωπογενών εκπομπών στις τάσεις του όζοντος, αναλύοντας τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων RUN1 και RUN3.

#### 5.2 Δεδομένα και μεθοδολογία

Με στόχο την εκτίμηση της συνεισφοράς της μετεωρολογίας και της μείωσης των ανθρωπογενών εκπομπών στις τάσεις του επιφανειακού όζοντος στην Ευρώπη για την περίοδο 1996-2006, αναλύονται τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων RUN1 και RUN3. Στην προσομοίωση RUN1 εφαρμόζονται σταθερές από έτος σε έτος ανθρωπογενείς εκπομπές βασισμένες στις εκπομπές του EMEP για το έτος 1996, ενώ στην προσομοίωση RUN3 εφαρμόζονται μεταβλητές από έτος σε έτος εκπομπές βασισμένες στις εκπομπές του EMEP για την περίοδο 1996-2006. Και στις δύο προσομοιώσεις χρησιμοποιούνται μεταβλητές από έτος σε έτος βιογενείς εκπομπές και πλευρικές χημικές οριακές συνθήκες που προέρχονται από τα αποτελέσματα του παγκόσμιου μοντέλου ECHAM5-MOZ για το έτος 1996 με εποχιακή μεταβλητότητα. Έτσι η προσομοίωση RUN1 λαμβάνει υπόψη της μόνο τη μεταβλητότητα τόσο της μετεωρολογίας ένώ η προσομοίωση RUN3 λαμβάνει υπόψη της τη μεταβλητότητα τόσο

Προκειμένου να αξιολογηθεί η ικανότητα του μοντέλου να αναπαράγει τις παρατηρούμενες τάσεις του όζοντος κρίνεται απαραίτητη η σύγκριση των προσομοιωμένων τάσεων με τις παρατηρούμενες. Καθώς αρκετοί από τους σταθμούς που ανήκουν στο δίκτυο του ΕΜΕΡ δε λειτουργούσαν συνεχόμενα κατά τη διάρκεια της περιόδου 1996-2006, υπολογίζονται οι τάσεις μόνο για τους σταθμούς που πληρούν το κριτήριο πληρότητας δεδομένων κατά 75%. Επιπρόσθετα, η συνολική πληρότητα της χρονοσειράς θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 75% για τον υπολογισμό τόσο των ετήσιων όσο και των εποχιακών τάσεων, ενώ σταθμοί που βρίσκονται σε υψόμετρο μεγαλύτερο από 1.500 m εξαιρούνται από την επιλογή. Τα παραπάνω κριτήρια

οδήγησαν στην επιλογή 74 σταθμών οι οποίοι βρίσκονται ανομοιογενώς κατανεμημένοι κυρίως στην κεντρική και βορειοδυτική Ευρώπη.

Οι ετήσιες τάσεις του όζοντος υπολογίστηκαν εφαρμόζοντας τη μέθοδο της γραμμικής παλινδρόμησης σε αποεποχικοποιημένες μηνιαίες χρονοσειρές συγκεντρώσεων όζοντος που προκύπτουν αφαιρώντας τη μέση μηνιαία τιμή για την περίοδο 1996-2006 από τις μέσες μηνιαίες συγκεντρώσεις όζοντος. Οι εποχιακές τάσεις του όζοντος υπολογίστηκαν εφαρμόζοντας τη μέθοδο της γραμμικής παλινδρόμησης σε μέσες εποχιακές χρονοσειρές συγκεντρώσεων όζοντος. Τόσο οι ετήσιες όσο και οι εποχιακές τάσεις αναφέρονται με τα αντίστοιχα διαστήματα εμπιστοσύνης 95%, ενώ η στατιστική σημαντικότητα των τάσεων υπολογίζεται με το τεστ του Mann Kendall (Press et al., 1992) σε επίπεδο εμπιστοσύνης 90%.

#### 5.3 Αποτελέσματα

#### 5.3.1 Ετήσιες τάσεις του όζοντος

Υπολογίστηκαν οι μέσες ετήσιες παρατηρούμενες τάσεις του όζοντος για την περίοδο 1996-2006 για τους 74 σταθμούς του EMEP. Οι τιμές των τάσεων κυμαίνονται από -0.44 ppb/yr ως 1.02 ppb/yr, εύρος που είναι συγκρίσιμο με αυτό που βρέθηκε από τους Aggelis et al. (2013) (-1.24 ppb/yr ως 1.13 ppb/yr) εξετάζοντας 89 σταθμούς του EMEP για μια παρόμοια χρονική περίοδο (1997-2006). Στατιστικά σημαντικές (p<0.1) θετικές τάσεις βρέθηκαν σε 43 σταθμούς οι οποίοι βρίσκονται κυρίως στην κεντρική και βορειοδυτική Ευρώπη, με εύρος 0.13 ppb/yr ως 1.02 ppb/yr που βρίσκεται σε συμφωνία με το αντίστοιχο εύρος 0.11 ppb/yr ως 1.05 ppb/yr το οποίο βρέθηκε από τους Wilson et al. (2012) για την περίοδο 1996-2005 για ένα σύνολο 158 ευρωπαϊκών σταθμών (GEOMON). Οι μεγαλύτερες στατιστικά σημαντικές θετικές τάσεις εντοπίζονται στο Stara Lesna (Σλοβακία) (1.01±0.34 ppb/yr) και διάφορους σταθμούς της Αυστρίας όπως στο Forsthof (0.59±0.24 ppb/yr) και Gänserndorf (0.57±0.2 ppb/yr). Στατιστικά σημαντικές αρνητικές τάσεις βρέθηκαν σε 4 σταθμούς με εύρος -0.25 ως -0.44 ppb/yr, με τη μικρότερη τιμή να παρατηρείται στο Vilsandi (Εσθονία) ) -0.44±0.21 ppb/yr και στο Rucava (Λετονία) -0.43±0.22 ppb/yr. Η χωρική κατανομή των παραπάνω



**Σχήμα 5.1** Χωρική κατανομή των ετήσιων τάσεων του όζοντος στην Ευρώπη για τις παρατηρήσεις (πάνω) την προσομοίωση RUN1 (μέση) και την προσομοίωση RUN3 (κάτω) για τη χρονική περίοδο 1996-2006. Σταθμοί όπου βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές τάσεις (p<0.1) συμβολίζονται με γεμισμένα τρίγωνα.

παρατηρούμενων τάσεων του όζοντος στην Ευρώπη παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.1 (πάνω).

Αναφορικά με το σύστημα RegCM3/CAMx, υπολογίστηκαν οι μέσες ετήσιες τάσεις του όζοντος για το πλησιέστερο στους σταθμούς του ΕΜΕΡ σημείο πλέγματος τόσο για την προσομοίωση RUN1 όσο και για την προσομοίωση RUN3. Σχετικά με την προσομοίωση RUN1 οι τάσεις του όζοντος δεν είναι στατιστικά σημαντικές στο σύνολο των 74 σταθμών, ενώ η τιμές τους είναι κοντά στο μηδέν (Σχήμα 5.1, μέση), φανερώνοντας ότι δεν υπάρχει κάποια σημαντική συνεισφορά της μετεωρολογίας στις προσομοιωμένες ετήσιες τάσεις του όζοντος. Όσον αφορά την προσομοίωση RUN3, παρά το γεγονός ότι ο αριθμός των σταθμών με στατιστικά σημαντικές τάσεις είναι μικρός (16 σταθμοί), οι ετήσιες τάσεις του όζοντος τείνουν να είναι θετικές με εύρος 0.13 ως 0.31 ppb/yr κυρίως στη Μ. Βρετανία, τις χώρες της Μπενελούξ, τη Γερμανία και την Τσεχία (Σχήμα 5.1, κάτω). Μόλις 3 σταθμοί (Graz Platte-Αυστρία, Viznar-Ισπανία, Zarodnje-Σλοβενία) παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές αρνητικές τάσεις με εύρος -0.08 ως -0.15 ppb/yr. Ανάλογα αποτελέσματα έχουν αναφερθεί από τους Wilson et al. (2012) χρησιμοποιώντας το περιοχικό μοντέλο χημείας και μεταφοράς CHIMERE για παρόμοια χρονική περίοδο (1996-2005). Λαμβάνοντας υπόψη μόνο τη μεταβλητότητα της μετεωρολογίας και εκπομπών οι Wilson et al. (2012) βρήκαν στατιστικά σημαντικές θετικές και αρνητικές τάσεις του όζοντος με εύρη 0.09 ως 0.32 ppb/yr και -0.08 ως -0.14 ppb/yr αντίστοιχα.

Προκειμένου να συγκριθούν οι παρατηρούμενες με τις προσομοιωμένες τάσεις του όζοντος και να διερευνηθεί η απόκριση των τάσεων του όζοντος στη μείωση των εκπομπών, το διάγραμμα διασποράς μεταξύ των τάσεων του όζοντος από τις παρατηρήσεις και το μοντέλο (RUN1 και RUN3) απεικονίζεται στο Σχήμα 5.2. Παρά το γεγονός ότι οι προσομοιωμένες τάσεις του όζοντος εμφανίζουν μικρότερες τιμές, το μοντέλο φαίνεται να αναπαράγει το παρατηρούμενο πρόσημο των τάσεων καθώς η πλειοψηφία των συμβόλων (που αναπαριστούν τους σταθμούς) βρίσκεται στο 1° και 3° τεταρτημόριο του διαγράμματος. Η σύγκριση ανάμεσα στις προσομοιώσεις RUN1 και



**Σχήμα 5.2** Διάγραμμα διασποράς των παρατηρούμενων (OBS) και προσομοιωμένων (RUN1 και RUN3) ετήσιων τάσεων του όζοντος για την περίοδο 1996-2006. Οι στατιστικά σημαντικές (p<0.1) τάσεις του μοντέλου απεικονίζονται με γεμισμένα σύμβολα.

RUN3 φανερώνει ότι οι από έτος σε έτος μεταβλητές ανθρωπογενείς εκπομπές βελτιώνουν την σύγκριση με τις παρατηρήσεις για ορισμένους σταθμούς στη Μ. Βρετανία, στις χώρες της Μπενελούξ, στη Γερμανία και στην Πολωνία, αναδεικνύοντας τον κρίσιμο ρόλο της μείωσης των εκπομπών στις τάσεις του όζοντος σε αυτές τις ρυπασμένες περιοχές. Πιο συγκεκριμένα, οι χρονοσειρές των παρατηρούμενων και προσομοιωμένων (RUN1 και RUN3) μέσων μηνιαίων συγκεντρώσεων του όζοντος μαζί με τις αντίστοιχες ετήσιες τάσεις για 8 σταθμούς του ΕΜΕΡ, όπου βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές τάσεις τόσο για τις παρατηρήσεις όσο και για το μοντέλο (RUN3), παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.3. Αυτό που προκύπτει είναι μια λογική συμφωνία όσον αφορά την σύγκριση των χρονοσειρών μεταξύ μοντέλου και παρατηρήσεων. Όσον



**Σχήμα 5.3** Χρονοσειρές των παρατηρούμενων (OBS) και προσομοιωμένων (RUN1 και RUN3) μέσων μηνιαίων συγκεντρώσεων του όζοντος (ppb) μαζί με τις αντίστοιχες ετήσιες τάσεις (ppb/yr) για τους παρακάτω 8 σταθμούς του EMEP όπου βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές τάσεις τόσο για τις παρατηρήσεις όσο και για την προσομοίωση RUN3: Graz Platte (AT44, Aυστρία), Eupen (BE32, Bέλγιο), Svratouch (CZ01, Τσεχία), Langenbrügge (DE02, Γερμανία), Harwell (GB36, M. Βρετανία), Vredepeel (NL10, Ολλανδία), Jarczew (PL02, Πολωνία), Zarodnje (SI31, Σλοβενία).

παρατηρήσεις στους σταθμούς που βρίσκονται στο Βέλγιο (BE32), στη Μ. Βρετανία (GB36), στη Γερμανία (DE02), στην Ολλανδία (NL10) και την Πολωνία (PL02). Αυτές οι στατιστικά σημαντικές θετικές τάσεις του όζοντος που βρέθηκαν για τους παραπάνω σταθμούς, σχετίζονται με τη μείωση της καταστροφής του όζοντος από τα ΝΟχ διαδικασία που φαίνεται να αναπαράγεται ικανοποιητικά από το μοντέλο. Οι μεγαλύτερες αποκλίσεις μεταξύ μοντέλου και παρατηρήσεων εντοπίζονται στην Αυστρία, πιθανώς τόσο λόγω της υποεκτίμησης των τάσεων των ΝΟχ όσο και λόγω ορισμένων περιορισμών του μοντέλου που το αποτρέπουν να αναπαράγει την αύξηση του υπόβαθρου όζοντος σε αυτή την περιοχή (Wilson et al., 2012). Οι παραπάνω διαφορές μεταξύ μοντέλου και παρατηρήσεων συνάδουν με τα ευρήματα των Vautard et al. (2006) και Solberg et al. (2009), που ανέφεραν παρόμοιες συστηματικές διαφορές ανάμεσα στην κεντρική και βορειοδυτική Ευρώπη. Αναφορικά με την προσομοίωση RUN1 οι τάσεις του όζοντος είναι σχεδόν μηδενικές και όχι στατιστικά σημαντικές.

Οι προσομοιωμένες ετήσιες τάσεις του όζοντος για όλη την περιοχή της Ευρώπης απεικονίζονται στο Σχήμα 5.4 τόσο για την προσομοίωση RUN1 (πάνω αριστερά) όσο και για την προσομοίωση RUN3 (κάτω αριστερά). Οι μεταβλητές μετεωρολογικές συνθήκες φαίνεται να μην έχουν σημαντική επίδραση στις ετήσιες τάσεις του όζοντος, καθώς οι τάσεις για την προσομοίωση RUN1 δεν είναι στατιστικά σημαντικές. Επιπλέον, δεν υπάρχει κάποια αξιοσημείωτη επίδραση της μετεωρολογίας στις ετήσιες τάσεις των ΝΟχ (Σχήμα 5.4, πάνω δεξιά). Για να εξεταστεί η απόκριση των τάσεων του όζοντος στις από έτος σε έτος μεταβλητές ανθρωπογενείς εκπομπές, παρατίθενται τα πεδία των τάσεων των NOx για την προσομοίωση RUN3 (Σχήμα 5.4, κάτω δεξιά). Αυτό που προκύπτει είναι μια σαφής μείωση στη Μ. Βρετανία, στις χώρες της Μπενελούξ, στη Γερμανία, στην Τσεχία και στην Ιταλία ως αποτέλεσμα της μείωσης των ανθρωπογενών εκπομπών στις απογραφές του ΕΜΕΡ. Στατιστικά σημαντικές τάσεις των ΝΟχ εντοπίζονται σε τμήματα της Ιβηρικής Χερσονήσου, της Ρωσίας και στις κύριες διαδρομές των πλοίων. Οι αντίστοιχες ετήσιες τάσεις του όζοντος είναι θετικές και στατιστικά σημαντικές στα νότια τμήματα της Μ. Βρετανίας, στις χώρες της Μπενελούξ και στη Γερμανία, κάτι που επιβεβαιώνεται και από τις παρατηρήσεις. Η προαναφερθείσα αύξηση του όζοντος σχετίζεται με το γεγονός ότι η τοπικής κλίμακας

απομάκρυνση του όζοντος από την απευθείας αντίδραση του με το εκπεμπόμενο NO έχει σταδιακά μειωθεί ως αποτέλεσμα της μείωσης των ανθρωπογενών εκπομπών των NOx. Στατιστικά σημαντικές μικρές αρνητικές τάσεις του όζοντος παρατηρούνται στην ευρύτερη περιοχή της Μεσογείου. Λαμβάνοντας υπόψη ότι δεν βρέθηκαν αρνητικές τάσεις στην παραπάνω περιοχή εξαιτίας της μετεωρολογίας (RUN1), αυτές αποδίδονται στην ηπιότερη φωτοχημική παραγωγή του όζοντος που σχετίζεται με τη μείωση των εκπομπών στην ηπειρωτική Ευρώπη. Τα παραπάνω πεδία των προσομοιωμένων ετήσιων τάσεων του όζοντος και των NOx βρίσκονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα



**Σχήμα 5.4** Προσομοιωμένες ετήσιες τάσεις όζοντος (πάνω αριστερά) και NOx (πάνω δεξιά) για την προσομοίωση RUN1 για την περίοδο 1996-2006. Ομοίως για την προσομοίωση RUN3 (κάτω).



**Σχήμα 5.5** Διάγραμμα διασποράς μεταξύ των ετήσιων τάσεων του όζοντος που υπολογίστηκαν: περιλαμβάνοντας όλα τα έτη και εξαιρώντας το έτος 2003 (πάνω) και περιλαμβάνοντας όλα τα έτη και εξαιρώντας το έτος 1998 (κάτω) για τις παρατηρήσεις (αριστερά) και την προσομοίωση RUN1 (δεξιά).

των Colette et al. (2011), οι οποίοι πραγματοποίησαν δύο προσομοιώσεις εφαρμόζοντας σταθερές και μεταβλητές ανά έτος ανθρωπογενείς εκπομπές για την περίοδο 1998-2007 με έξι περιοχικά και παγκόσμια μοντέλα χημείας και μεταφοράς.

Σε προηγούμενες μελέτες έχει εξεταστεί η επίδραση τόσο του καύσωνα του 2003 (Solberg et al., 2008) όσο και του ENSO (Koumoutsaris et al., 2008) στα επίπεδα του επιφανειακού όζοντος στην Ευρώπη. Προκειμένου να εκτιμηθεί η επίδραση των ετών 2003 και 1998 στις παρατηρούμενες και προσομοιωμένες (RUN1) ετήσιες τάσεις του όζοντος, υπολογίστηκαν οι ετήσιες τάσεις για την περίοδο 1996-2006 εξαιρώντας τα έτη 2003 και 1998. Για να αποφευχθεί η επίδραση των από έτος σε έτος μεταβλητών εκπομπών στα αποτελέσματα, επιλέγεται η προσομοίωση RUN1 που λαμβάνει υπόψη της μόνο τη μεταβλητότητα της μετεωρολογίας. Θα πρέπει να διευκρινιστεί, ότι η προσομοίωση RUN1 αντικατοπτρίζει μόνο την απόκριση της μετεωρολογίας στο ENSO,

καθώς οι πλευρικές χημικές οριακές συνθήκες είναι σταθερές ανά έτος και η επίδραση του 1997/1998 ENSO στις διαδικασίες διανταλλαγής στρατόσφαιρας-τροπόσφαιρας (Zeng and Pyle, 2005; Koumoutsaris et al., 2008) πιθανότατα δεν αναπαράγεται ικανοποιητικά από το μοντέλο εξαιτίας της περιορισμένης κατακόρυφης δομής του. Η ανάλυση της ευαισθησίας των τάσεων του όζοντος σε αυτά τα έτη (Σχήμα 5.5) φανερώνει παρόμοια αποτελέσματα με αυτά των Wilson et al. (2012) με μια θετική επίδραση του καύσωνα του 2003 και μια αρνητική επίδραση του 1997/1998 ENSO κυρίως στις παρατηρούμενες ετήσιες τάσεις του όζοντος.

#### 5.3.2 Εποχιακές τάσεις του όζοντος

Προκειμένου να υπάρχει μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα των τάσεων του όζοντος στην Ευρώπη υπολογίστηκαν οι εποχιακές τάσεις του όζοντος τόσο για τις παρατηρήσεις όσο και για τις προσομοιώσεις, λαμβάνοντας υπόψη το κριτήριο διαθεσιμότητας δεδομένων του 75%. Συνοπτικά στατιστικά στοιχεία (ελάχιστο, μέγιστο, εκατοστημόρια, διάμεσος) των εποχιακών τάσεων του όζοντος παρατίθενται στον Πίνακα 5.1. Αναφορικά με τις παρατηρήσεις, παρά τον μικρό αριθμό των σταθμών που παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές τάσεις η πλειοψηφία (~75%) των σταθμών εμφανίζει θετικές τάσεις σε όλες τις εποχές (Πίνακας 5.1).

Πίνακας 5.1 Συνοπτικά στατιστικά (ελάχιστο, μέγιστο, εκατοστημόρια, διάμεσος) των εποχιακών τάσεων του όζοντος στην Ευρώπη για τη χρονική περίοδο 1996-2006 για τις παρατηρήσεις και τις προσομοιώσεις RUN1 και RUN3. Nst είναι ο αριθμός των σταθμών του ΕΜΕΡ που εξετάζονται σε κάθε εποχή.

	WINTER (Nst=67)		SI	SPRING (Nst=66)			SUMMER (Nst=70)			AUTUMN (Nst=65)		
	OBS	RUN1	RUN3									
min	-0.59	-0.31	-0.29	-0.96	-0.25	-0.27	-0.48	-0.09	-0.21	-0.52	-0.08	-0.10
max	0.95	0.44	0.44	0.90	0.12	0.34	1.42	0.46	0.38	0.57	0.21	0.46
$25^{th}$	-0.01	-0.15	-0.05	0.03	-0.12	-0.11	-0.03	0.03	-0.10	0.04	0.04	0.04
$75^{\text{th}}$	0.44	0.04	0.17	0.39	-0.01	0.03	0.40	0.15	0.08	0.27	0.14	0.23
median	0.26	-0.02	0.07	0.24	-0.06	-0.05	0.12	0.09	-0.01	0.12	0.09	0.12

Μικρός αριθμός σταθμών παρουσιάζει στατιστικά σημαντικές τάσεις για τις προσομοιώσεις RUN1 και RUN3. Κατά τη διάρκεια της χειμερινής περιόδου παρόλο που οι τάσεις του όζοντος για την προσομοίωση RUN3 δεν είναι στατιστικά σημαντικές προσεγγίζουν καλύτερα τις παρατηρούμενες τάσεις του όζοντος σε σύγκριση με την προσομοίωση RUN1, υποδεικνύοντας μια βελτίωση στα αποτελέσματα όταν εφαρμόζονται μεταβλητές ανά έτος εκπομπές. Αντίθετα το καλοκαίρι, η μείωση των εκπομπών φαίνεται να οδηγεί σε μείωση των τάσεων του όζοντος σε σχέση με την προσομοίωση RUN1, γεγονός που δεν επιβεβαιώνεται από τις παρατηρήσεις πιθανώς λόγω συγκάλυψης από μεταβλητότητες στη μετεωρολογία και το υπόβαθρο όζον (Johnson et al., 2005).



**Σχήμα 5.6** Καλοκαιρινές ανωμαλίες των συγκεντρώσεων του όζοντος (1996-2006) για την προσομοίωση RUN1 για έξι σταθμούς του EMEP: Vezin (BE35, Βέλγιο), Payerne (CH02, Ελβετία), Taenikon (CH03, Ελβετία), Rigi (CH05, Ελβετία), Donon (FR08, Γαλλία), Revin (FR09, Γαλλία). Για κάθε σταθμό παρατίθενται οι τάσεις του όζοντος το καλοκαίρι με το έτος 2003 τόσο να περιλαμβάνεται στους υπολογισμού όσο και να εξαιρείται από αυτούς.

Αξίζει να σημειωθεί, ότι κατά τη διάρκεια της καλοκαιρινής περιόδου παρατηρούνται στατιστικά σημαντικές θετικές τάσεις σε σταθμούς της Γαλλίας, της Ελβετίας και του Βελγίου, περιοχές που κυρίως επλήγησαν από τον καύσωνα του 2003. Για να διερευνηθεί η συμβολή του καύσωνα του 2003 στις προσομοιωμένες τάσεις του όζοντος το καλοκαίρι, υπολογίστηκαν οι ανωμαλίες των συγκεντρώσεων του όζοντος το καλοκαίρι, υπολογίστηκαν οι ανωμαλίες των συγκεντρώσεων του όζοντος το καλοκαίρι η πομβολή του καύσωνα που παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές θετικές τάσεις (ΕΕ35, CH02, CH03, CH05, FR08, FR09) των παραπάνω περιοχών που παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές θετικές τάσεις (Σχήμα 5.6). Η ανάλυση επιβεβαιώνει την προαναφερθείσα σύνδεση, καθώς είναι ξεκάθαρο πως και στους 6 σταθμούς η μέγιστη ανωμαλία των συγκεντρώσεων του όζοντος εμφανίζεται το έτος 2003. Εξαιρώντας το έτος 2003 από τους υπολογισμούς των τάσεων παρατηρούνται μικρότερες τιμές τάσεων και για τους 6 σταθμούς (Σχήμα 5.6). Οι ετήσιες και εποχιακές τάσεις του όζοντος για κάθε σταθμό ξεχωριστά παρατίθενται στον Πίνακα Π.8 του Παραρτήματος.

Στο Σχήμα 5.7 (πάνω αριστερά και πάνω δεξιά αντίστοιχα) παρουσιάζονται οι τάσεις του όζοντος το χειμώνα και το καλοκαίρι για την προσομοίωση RUN1 σε κάθε σημείο πλέγματος της περιοχής μελέτης. Στατιστικά σημαντικές αρνητικές τάσεις παρατηρούνται κατά τη διάρκεια του χειμώνα σε τμήματα της Αυστρίας που πιθανώς σχετίζονται με θετικές τάσεις των ΝΟχ εξαιτίας της μετεωρολογίας και επαγόμενη αύξηση της καταστροφής του όζοντος. Κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού εντοπίζονται στατιστικά σημαντικές θετικές τάσεις του όζοντος σε Γαλλία, Ελβετία, Γερμανία, Βέλγιο και τμήματα της Ισπανίας που συνδέονται με τον καύσωνα του 2003 που συζητήθηκε παραπάνω. Αναφορικά με την προσομοίωση RUN3 και την επίδραση των μεταβλητών εκπομπών στις εποχιακές τάσεις του όζοντος, παρουσιάζονται τα πεδία των τάσεων του όζοντος (Σχήμα 5.7, μέση) και των ΝΟχ (Σχήμα 5.7, κάτω) κατά τη διάρκεια της χειμερινής και καλοκαιρινής περιόδου. Το κύριο χαρακτηριστικό το χειμώνα είναι η μείωση των ΝΟχ στην κεντρική και δυτική Ευρώπη, αντικατοπτρίζοντας τις πολιτικές μείωσης των ανθρωπογενών εκπομπών, ενώ το καλοκαίρι η εικόνα είναι η ίδια αλλά πιο ήπια. Οι επαγόμενες τάσεις του όζοντος το χειμώνα χαρακτηρίζονται από θετικές τιμές στη Μ. Βρετανία, στις χώρες της Μπενελούξ και σε τμήματα της Γερμανίας, της



**Σχήμα 5.7** Πεδία των τάσεων του όζοντος (ppb/yr) το χειμώνα και το καλοκαίρι για τις προσομοιώσεις RUN1 (πάνω) και RUN3 (μέση). Τάσεις των NOx (ppb/yr) το χειμώνα και το καλοκαίρι για την προσομοίωση RUN3 (κάτω).

Πολωνίας, της Τσεχίας και της Ιταλίας που οφείλονται στη μείωση της καταστροφής του όζοντος από τη μείωση του εκπεμπόμενου ΝΟ.

Το καλοκαίρι τα κύρια χαρακτηριστικά είναι η αύξηση του όζοντος στη νότια Μ. Βρετανία, στις χώρες της Μπενελούξ και στη Γερμανία και η μείωση του στις περιοχές της Μεσογείου και των Βαλκανίων αντίστοιχα. Λαμβάνοντας υπόψη ότι στην περιοχή της Μεσογείου δεν παρατηρούνται αρνητικές τάσεις στην προσομοίωση RUN1 το καλοκαίρι, η παραπάνω μείωση που παρατηρείται στην προσομοίωση RUN3 αποδίδεται στη μικρότερη φωτοχημική παραγωγή του όζοντος το καλοκαίρι ως αποτέλεσμα της μείωσης των εκπομπών στην ηπειρωτική Ευρώπη. Η έλλειψη δεδομένων παρατήρησης στη Μεσόγειο, σύμφωνα με τα κριτήρια επιλογής σταθμών για την περίοδο 1996-2006, δεν επιτρέπει τη σύγκριση με παρατηρούμενες τάσεις για αυτή την περιοχή. Ωστόσο, υπάρχουν μελέτες για την περιοχή της Μεσογείου που αναφέρουν αρνητικές τάσεις του όζοντος κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού. Για παράδειγμα, οι Gerasopoulos et al. (2005) βρήκαν αρνητικές τάσεις του όζοντος το καλοκαίρι για το σταθμό της Φινοκαλιάς στην Κρήτη για την περίοδο 1997-2004 που αποδόθηκε στη μείωση των εκπομπών των πρόδρομων ενώσεων του όζοντος στην Ευρώπη. Επιπλέον, οι Sicard et al. (2013) παρατήρησαν μια μείωση του όζοντος σε υπαίθριους σταθμούς της δυτικής Μεσογείου και μια αύξηση του όζοντος σε αστικούς σταθμούς.

Η παραπάνω απόκριση των τάσεων του όζοντος στη μείωση των ανθρωπογενών εκπομπών κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού επιβεβαιώνεται και από την ανάλυση του χημικού καθεστώτος που επικρατεί στην περιοχή της Ευρώπης το καλοκαίρι. Ο λόγος των συγκεντρώσεων H2O2/NOy αποτελεί ενδεικτική παράμετρο για το κατά πόσο σε μια περιοχή η παραγωγή του όζοντος είναι ευαίσθητη στις μεταβολές των συγκεντρώσεων των VOCs (τιμές του λόγου μικρότερες από 0.15-0.45) ή κατά πόσο είναι ευαίσθητη στις μεταβολές των NOx (τιμές του λόγου μεγαλύτερες από 0.15-0.45) (Sillman and Samson, 1995; Prévôt et al., 1997). Οι τιμές του λόγου Η2O2/NOy υποδεικνύουν την κατεύθυνση σε ένα περισσότερο VOC-limited καθεστώς στη βορειοδυτική και τμήματα της κεντρικής Ευρώπης και σε ένα περισσότερο NOx-limited καθεστώς στην υπόλοιπη ηπειρωτική Ευρώπη (Σχήμα 5.8). Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρονται από τους Beekmann και Vautard (2010) και Katragkou et al. (2011), που χρησιμοποίησαν παρόμοιους ή τον ίδιο δείκτη αντίστοιχα για την μελέτη του χημικού καθεστώτος που διέπει την παραγωγή του όζοντος το καλοκαίρι στην Ευρώπη.



**Σχήμα 5.8** Μέσος λόγος των συγκεντρώσεων H2O2/NOy για το καλοκαίρι της χρονικής περιόδου 1996-2006 για την προσομοίωση RUN3.

Προκειμένου να εκτιμηθεί η επίδραση της μείωσης των εκπομπών στις συγκεντρώσεις του επιφανειακού όζοντος κατά τη διάρκεια της περιόδου 2004-2006, όπου οι διαφορές των εκπομπών μεταξύ των προσομοιώσεων RUN1 και RUN3 είναι μεγαλύτερες, υπολογίστηκαν οι μέσες διαφορές των συγκεντρώσεων του επιφανειακού όζοντος μεταξύ των δύο προσομοιώσεων κατά τη διάρκεια της χειμερινής και καλοκαιρινής περιόδου (Σχήμα 5.9), απεικονίζοντας μόνο τις διαφορές που είναι στατιστικά σημαντικές σε επίπεδο 95%. Το Σχήμα 5.9 υποδεικνύει μια αύξηση των επιπέδων του όζοντος το χειμώνα πάνω από τις ρυπασμένες περιοχές της Ευρώπης και μια μείωση το καλοκαίρι στην περιοχή της Μεσογείου και των Βαλκανίων ως αποτέλεσμα της μείωσης των ανθρωπογενών εκπομπών. Οι Szopa et al. (2006) ανέφεραν αντίστοιχες διαφορές του όζοντος ως αποτέλεσμα της μείωσης των εκπομπών, με αύξηση στη βορειοδυτική και μείωση στη νότια Ευρώπη αντίστοιχα της τάξεως των 4 ppb.



**Σχήμα 5.9** Μέσες εποχιακές διαφορές των συγκεντρώσεων του επιφανειακού όζοντος (ppb) μεταξύ των προσομοιώσεων RUN3 και RUN1 για το χειμώνα (αριστερά) και το καλοκαίρι (δεξιά) της περιόδου 2004-2006. Το γκρι χρώμα αντιστοιχεί σε διαφορές που δεν είναι στατιστικά σημαντικές σε επίπεδο 95%.

#### 5.3.3 Μέσες ευρωπαϊκές και περιοχικές τάσεις του όζοντος

Στον Πίνακα 5.2 συγκρίνονται οι ετήσιες και εποχιακές τάσεις του όζοντος μεταξύ παρατηρήσεων και μοντέλου για μια μέση ευρωπαϊκή χρονοσειρά που αποτελείται από το σύνολο των 74 σταθμών (EUAV) και τέσσερις ευρωπαϊκές περιοχές: Μ. Βρετανία (12 σταθμοί; GB02, GB06, GB13, GB14, GB15, GB31, GB33, GB36, GB37, GB38, GB39, GB44), Μπενελούξ (5 σταθμοί; BE01, BE32, BE35, NL09, NL10), Αυστρία (13 σταθμοί; AT02, AT05, AT30, AT32, AT33, AT40, AT41, AT42, AT43, AT44, AT45, AT46, AT47), Σκανδιναβία (15 σταθμοί; Fl09, Fl17, Fl22, Fl96, NO01, NO15, NO39, NO43, NO52, ΝΟ56, SE11, SE12, SE13, SE32, SE35). Λαμβάνοντας υπόψη το σύνολο των 74 ευρωπαϊκών σταθμών η μέση παρατηρούμενη ετήσια τάση του όζοντος για την περίοδο 1996-2006 είναι 0.20±0.10 ppb/yr, ενώ οι αντίστοιχες εποχιακές τάσεις είναι: 0.21±0.14 ppb/yr το χειμώνα, 0.21±0.18 ppb/yr την άνοιξη, 0.15±0.40 ppb/yr το καλοκαίρι και 0.19±0.15 ppb/yr το φθινόπωρο. Οι Aggelis et al. (2013) βρήκαν παρόμοια αποτελέσματα για μια μέση ευρωπαϊκή χρονοσειρά 89 σταθμών του ΕΜΕΡ για την περίοδο 1997-2006, με μέση ετήσια τάση 0.17 ppb/yr και μέσες εποχιακές τάσεις 0.17 ppb/yr το χειμώνα, 0.25 ppb/yr την άνοιξη, 0.17 ppb/yr το καλοκαίρι και 0.14 ppb/yr το φθινόπωρο. Όσον αφορά στα αποτελέσματα του μοντέλου η προσέγγιση στις παρατηρήσεις δεν είναι τόσο ικανοποιητική, καθώς η μέση ετήσια τάση για τη

προσομοίωση RUN3 στην Ευρώπη είναι 0.06±0.09 ppb/yr επίσης θετική αλλά μικρότερη, που πάραυτα συμπίπτει με τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων των Wilson et al. (2012).

Στις αρκετά ρυπασμένες περιοχές της Μ. Βρετανίας και των χωρών της Μπενελούξ, είναι ξεκάθαρο ότι η εφαρμογή των μεταβλητών ανά έτος ανθρωπογενών εκπομπών βελτιώνει την απόδοση του μοντέλου, καθώς τα αποτελέσματα της προσομοίωσης RUN3 προσεγγίζουν καλύτερα τις παρατηρήσεις σε σύγκριση με τα αντίστοιχα αποτελέσματα της προσομοίωσης RUN1, εκτός από την καλοκαιρινή περίοδο. Στατιστικά σημαντικές θετικές ετήσιες τάσεις παρατηρούνται τόσο για τις παρατηρήσεις (Μ. Βρετανία, 0.23±0.13 ppb/yr; Μπενελούξ, 0.29±0.16 ppb/yr) όσο και για την προσομοίωση RUN3 (Μ. Βρετανία, 0.17±0.12 ppb/yr; Μπενελούξ, 0.22±0.13

Πίνακας 5.2 Μέσες ετήσιες και εποχιακές τάσεις του όζοντος βασισμένες στις παρατηρήσεις (OBS) και τις προσομοιώσεις (RUN1 και RUN3) για μια μέση ευρωπαϊκή χρονοσειρά (EUAV), τη Μ. Βρετανία, τις χώρες της Μπενελούξ, την Αυστρία και τη Σκανδιναβία. Με έντονο χρώμα απεικονίζονται οι στατιστικά σημαντικές τάσεις και Nst είναι ο αριθμός των σταθμών που περιλαμβάνει η κάθε περιοχή.

		EUAV (Nst=74)	UK (Nst=12)	BENELUX (Nst=5)	AUSTRIA (Nst=13)	SCANDINAVIA (Nst=15)
ANNUAL	OBS	0.2	0.23	0.29	0.29	0.02
	RUN1	0.02	0.04	0.09	0.01	0.01
	RUN3	0.06	0.17	0.22	0.0	-0.01
WINTER	OBS	0.21	0.32	0.24	0.28	-0.03
	RUN1	-0.04	0.0	-0.01	-0.1	-0.01
	RUN3	0.06	0.14	0.18	0.01	0.01
SPRING	OBS	0.21	0.28	0.33	0.34	0.09
	RUN1	-0.06	0.01	-0.02	-0.15	-0.05
	RUN3	-0.02	0.15	0.14	-0.15	-0.07
SUMMER	OBS	0.15	0.03	0.36	0.27	-0.04
	RUN1	0.09	0.06	0.27	0.13	0.01
	RUN3	0.01	0.15	0.25	-0.05	-0.07
Z	OBS	0.19	0.29	0.25	0.2	0.01
AUTUM	RUN1	0.09	0.09	0.09	0.11	0.07
	RUN3	0.15	0.25	0.28	0.11	0.08

ppb/yr), ενώ για την προσομοίωση RUN1 οι αντίστοιχες τάσεις είναι σχεδόν μηδενικές. Όπως έχει προαναφερθεί και στην παράγραφο 5.3.1, είναι ξεκάθαρο ότι το μοντέλο αδυνατεί να προσομοιώσει τις παρατηρούμενες τάσεις του όζοντος στην Αυστρία, ενώ στην περιοχή της Σκανδιναβίας τόσο οι παρατηρήσεις όσο και το μοντέλο φανερώνουν σχεδόν μηδενικές τάσεις.

#### 5.3.4 Κατανομή συχνοτήτων των τάσεων του όζοντος

Στο Σχήμα 5.10 παρουσιάζονται οι κατανομές συχνοτήτων των ετήσιων και εποχιακών τάσεων του όζοντος ανάμεσα στις παρατηρήσεις και το μοντέλο (RUN1 και RUN3) για την περίοδο 1996-2006. Σε ετήσια βάση οι συχνότητες για τις παρατηρούμενες τάσεις παρουσιάζουν μέγιστο στα 0.2 με 0.4 ppb/yr (35% των σταθμών). Για την προσομοίωση RUN3 το μέγιστο των συχνοτήτων εντοπίζεται στα 0 με 0.2 ppb/yr (70% των σταθμών) με ένα δευτερεύον μέγιστο στα 0.2 με 0.4 ppb/yr (24% των σταθμών), προσεγγίζοντας καλύτερα την κατανομή των παρατηρούμενων τάσεων σε σχέση με την προσομοίωση RUN1 όπου το μέγιστό των συχνοτήτων παρατηρείται στα 0.2 με 0.4 ppb/yr (97% των σταθμών). Κατά τη χειμερινή περίοδο η κατανομή για την προσομοίωση RUN3 είναι μετατοπισμένη προς μεγαλύτερες τιμές σε σχέση με την αντίστοιχη της προσομοίωσης RUN1, προσεγγίζοντας καλύτερα τις μέγιστες συχνότητες της κατανομής των παρατηρούμενων τάσεων. Οι κατανομές και των δύο προσομοιώσεων είναι μετατοπισμένες προς μικρότερες τιμές την άνοιξη, με μέγιστα συχνοτήτων στα 0 με 0.2 ppb/yr (42% των σταθμών για την προσομοίωση RUN1 και 31% των σταθμών για την προσομοίωση RUN3), ενώ τα αντίστοιχα μέγιστα της κατανομής των παρατηρούμενων τάσεων παρατηρούνται στα 0.2 με 0.4 ppb/yr (31% των σταθμών). Ωστόσο, για την προσομοίωση RUN3 το 11% των σταθμών βρίσκεται να παρουσιάζει τάσεις στα 0.2 με 0.4 ppb/yr, σε αντίθεση με την προσομοίωση RUN1 όπου το αντίστοιχο ποσοστό είναι μηδέν. Η καλύτερη προσαρμογή μεταξύ μοντέλου και παρατηρήσεων εντοπίζεται το φθινόπωρο, με την προσομοίωση RUN3 να προσεγγίζει καλύτερα τη δεξιά ουρά της κατανομής των παρατηρούμενων τάσεων σε σύγκριση με την προσομοίωση RUN1. Τέλος, κατά την καλοκαιρινή περίοδο η κατανομή της προσομοίωσης RUN3 φαίνεται να είναι

μετατοπισμένη προς χαμηλότερες τιμές σε σχέση με την προσομοίωση RUN1 και τις παρατηρήσεις, καθώς η μείωση των εκπομπών έχει μεγαλύτερη επίδραση στο όζον το καλοκαίρι εξαιτίας της πιο έντονης φωτοχημικής δραστηριότητας.



**Σχήμα 5.10** Κατανομή συχνοτήτων των ετήσιων και εποχιακών τάσεων του όζοντος (ppb/yr) για τις παρατηρήσεις (μαύρο), την προσομοίωση RUN1 (μπλε) και την προσομοίωση RUN3 (κόκκινο) για τη χρονική περίοδο 1996-2006.

#### 5.3.5 Τάσεις του όζοντος κατά τη διάρκεια της ημέρας και της νύχτας

Προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση τόσο της φωτοχημικής παραγωγής του όζοντος όσο και της καταστροφής του από το NO στις τάσεις του όζοντος κατά τη



**Σχήμα 5.11** Ετήσιες (πάνω), χειμερινές (μέση) και καλοκαιρινές (κάτω) τάσεις του όζοντος (ppb/yr) για την προσομοίωση RUN3 κατά τη διάρκεια της ημέρας (αριστερά) και της νύχτας (δεξιά).

διάρκεια της ημέρας και της νύχτας, πραγματοποιείται μια ανάλυση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης RUN3 διαχωρίζοντας τις συγκεντρώσεις του όζοντος ως ημερήσιες και νυχτερινές, όπου ως ημερήσιες θεωρούνται από τις 8:00 UTC έως τις 15:00 UTC ενώ ως νυχτερινές από τις 20:00 UTC έως τις 3:00 UTC. Τα πεδία των τάσεων του όζοντος κατά τη διάρκεια της ημέρας και της νύχτας στην περιοχή της Ευρώπης για την προσομοίωση RUN3 απεικονίζονται στο Σχήμα 5.11 τόσο σε ετήσια όσο και εποχιακή βάση. Το βασικό χαρακτηριστικό που εμφανίζεται τόσο σε ετήσια όσο και εποχιακή βάση είναι η μεγαλύτερη αύξηση του όζοντος κατά τη διάρκεια της νύχτας στις ρυπασμένες περιοχές, που σχετίζεται με την μεγαλύτερη μείωση της καταστροφής του όζοντος στην περιοχή της Μεσογείου και των Βαλκανίων κατά τη διάρκεια της ημέρας, που συνδέονται με τη μεγαλύτερη μείωση της φωτοχημικής παραγωγής του επιβεβαιώνοντας τον κρίσιμο ρόλο της μείωσης των ανθρωπογενών εκπομπών στην ηπειρωτική Ευρώπη στις τάσεις του όζοντος το καλοκαίρι σε αυτές τις περιοχές.

#### 5.4 Συμπεράσματα

Ο κύριος στόχος αυτού του κεφαλαίου ήταν η εκτίμηση των τάσεων του επιφανειακού όζοντος στην Ευρώπη με τη χρήση του συστήματος RegCM3/CAMx και η αξιολόγηση της ικανότητα του να τις αναπαραγάγει. Ένας δευτερεύων στόχος ήταν η εκτίμηση της συνεισφοράς της μετεωρολογίας και των μεταβαλλόμενων ανθρωπογενών εκπομπών στις προσομοιωμένες τάσεις του όζοντος. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν δύο προσομοιώσεις για την περιοχή της Ευρώπης εφαρμόζοντας δύο διαφορετικά σενάρια εκπομπών: α) σταθερές ανά έτος ανθρωπογενείς εκπομπές του ΕΜΕΡ για το έτος 1996; β) μεταβλητές ανά έτος ανθρωπογενείς εκπομπές βασισμένες στις εκπομπές του ΕΜΕΡ για την περίοδο 1996-2006.

Όσον αφορά τις παρατηρήσεις, θετικές ετήσιες τάσεις του όζοντος βρέθηκαν κυρίως στη βορειοδυτική και κεντρική Ευρώπη με μέση ετήσια τάση για το σύνολο των ευρωπαϊκών σταθμών 0.2±0.1 ppb/yr, που συνάδει με τα αποτελέσματα των Wilson et al. (2012). Από τους σταθμούς που παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές ετήσιες τάσεις,

το 91% είναι θετικές. Σε εποχιακή βάση οι παρατηρούμενες τάσεις του όζοντος είναι κατά κύριο λόγο θετικές αλλά όχι στατιστικά σημαντικές. Οι μέσες τάσεις για το σύνολο των ευρωπαϊκών σταθμών είναι θετικές για όλες τις εποχές με τις τιμές τους να είναι συγκρίσιμες με τα αποτελέσματα των Aggelis et al. (2013) για μια παρόμοια χρονική περίοδο.

Αναφορικά με τα αποτελέσματα του μοντέλου, παρά τις μικρές τιμές των τάσεων το σύστημα φαίνεται να αναπαράγει ικανοποιητικά το πρόσημο των παρατηρούμενων τάσεων. Στατιστικά σημαντικές θετικές τάσεις για την προσομοίωση RUN3 βρέθηκαν στη Μ. Βρετανία, στις χώρες της Μπενελούξ, στη Γερμανία και στην Τσεχία, ενώ αντίθετα για την προσομοίωση RUN1 οι τάσεις είναι όλες μη στατιστικά σημαντικές. Στις αρκετά ρυπασμένες περιοχές (Μ. Βρετανία, Μπενελούξ) η προσομοίωση RUN3 προσεγγίζει καλύτερα τις παρατηρούμενες τάσεις σε σύγκριση με την προσομοίωση RUN1 τόσο σε ετήσια όσο και εποχιακή βάση, τονίζοντας τον κρίσιμο ρόλο των μεταβλητών ανθρωπογενών εκπομπών στις τάσεις του όζοντος σε αυτές τις περιοχές.

Το σύστημα RegCM3/CAMx (RUN3) αναπαράγει τις αρνητικές τάσεις των NOx πάνω από την Ευρώπη ειδικότερα στις ρυπασμένες περιοχές τόσο σε ετήσια όσο και εποχιακή βάση. Συζητώντας την εξέλιξη των συγκεντρώσεων του όζοντος με όρους φωτοχημικού καθεστώτος, βρέθηκε ότι η μείωση των ΝΟχ οδηγεί σε αύξηση του όζοντος στη νότια Μ. Βρετανία, στις χώρες της Μπενελούξ, στη Γερμανία και στην Τσεχία, ως αποτέλεσμα της μείωσης της καταστροφής του όζοντος από το μειωμένα εκπεμπόμενο NO (Beekmann and Vautard, 2010; Colette et al., 2011). Επιπρόσθετα, αρνητικές ετήσιες και καλοκαιρινές τάσεις του όζοντος βρέθηκαν στην περιοχή της Μεσογείου ως αποτέλεσμα της μείωσης των ανθρωπογενών εκπομπών, καθώς δεν βρέθηκαν αξιοσημείωτες τάσεις στην περιοχή εξαιτίας της μετεωρολογίας (RUN1). Η ανάλυση των τάσεων του όζοντος κατά τη διάρκεια της ημέρας και της νύχτας τονίζει το ρόλο τόσο της μειωμένης καταστροφής του όζοντος τη νύχτα από το ΝΟ στις ετήσιες και χειμερινές τάσεις του όζοντος, όσο και της μειωμένης φωτοχημικής παραγωγής του την ημέρα στις καλοκαιρινές τάσεις του. Σχετικά με το ρόλο της μετεωρολογίας στις ετήσιες τάσεις του όζοντος δεν βρέθηκε κάποια αξιοσημείωτη συνεισφορά. Κατά τη διάρκεια της καλοκαιρινής περιόδου, στατιστικά σημαντικές θετικές τάσεις του όζοντος

βρέθηκαν για την προσομοίωση RUN1 σε τμήματα της Ελβετίας, της Γαλλίας, του Βελγίου και της Ισπανίας που συνδέονται με τον καύσωνα του 2003.

Συνολικά, το σύστημα φαίνεται να υποεκτιμά τις παρατηρούμενες τάσεις του όζοντος. Πιθανά αίτια είναι η εφαρμογή των σταθερών από έτος σε έτος πλευρικών χημικών οριακών συνθηκών και η περιορισμένη κατακόρυφη δομή του CAMx (~440 hPa), που το αποτρέπουν από το να απεικονίσει ικανοποιητικά διεργασίες όπως η διηπειρωτική μεταφορά και οι διανταλλαγές στρατόσφαιρας-τροπόσφαιρας που παίζουν σημαντικό ρόλο στην από έτος σε έτος μεταβλητότητα του υπόβαθρου όζοντος, μέσω της εξάρτησης του από τις άνω και πλευρικές χημικές οριακές συνθήκες. Οι μεγαλύτερες αποκλίσεις μεταξύ μοντέλου και παρατηρήσεων βρέθηκαν στην Αυστρία και πιθανώς να οφείλονται σε αβεβαιότητες των εκπομπών και περιορισμούς του συστήματος RegCM3 να αναπαράγει αυξήσεις στα επίπεδα του υπόβαθρου όζοντος.

Ένα ζήτημα που θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη είναι πως για τόσο μικρές χρονοσειρές κάθε κέρδος που οφείλεται στη μείωση των εκπομπών μπορεί να συγκαλυφθεί από μεταβλητότητες της μετεωρολογίας και του υπόβαθρου όζοντος. Αυτό συνεπάγεται ότι για να εκτιμηθεί καλύτερα η συνεισφορά των πολιτικών μείωσης των εκπομπών στις τάσεις του όζοντος απαιτούνται μεγαλύτερες χρονοσειρές παρατηρήσεων. Εκτιμάται ότι άλλα 5-10 χρόνια παρατηρήσεων είναι απαραίτητα για τη διεξαγωγή μιας ασφαλέστερης ανάλυσης (Solberg et al., 2009).

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής μελετήθηκαν τα επίπεδα του επιφανειακού όζοντος και οι διαχρονικές μεταβολές τους στην ευρύτερη περιοχή της Ευρώπης, μέσω της ανάλυσης μακροχρόνιων προσομοιώσεων με το σύστημα μοντέλων RegCM3/CAMx καθώς και επίγειων παρατηρήσεων που προέρχονται από το δίκτυο σταθμών του EMEP.

Έμφαση δόθηκε στην αξιολόγηση της ικανότητας TOU συστήματος RegCM3/CAMx να αναπαραγάγει τις μεταβολές των συγκεντρώσεων του όζοντος, καθώς και στην εκτίμηση της επίδρασης των πλευρικών χημικών οριακών συνθηκών σε αυτές. Επιπρόσθετα, υπολογίστηκαν οι διαχρονικές τάσεις του όζοντος (για πρώτη φορά με τη χρήση του συστήματος RegCM3/CAMx) και εκτιμήθηκε η σχετική συνεισφορά της μετεωρολογίας και των μεταβλητών ανά έτος ανθρωπογενών εκπομπών σε αυτές. Για την υλοποίηση των παραπάνω εργασιών, διεξήχθησαν τέσσερις προσομοιώσεις με το μοντέλο ποιότητας αέρα CAMx εφαρμόζοντας διαφορετικά σενάρια πλευρικών χημικών οριακών συνθηκών και εκπομπών. Με βάση την ανάλυση των αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων προέκυψαν τα παρακάτω βασικά συμπεράσματα:

Η αξιολόγηση του συστήματος RegCM3/CAMx για τη χρονική περίοδο 1996-2000 αποδεικνύει ότι αυτό είναι ικανό να προσομοιώσει τις χρονικές και χωρικές μεταβολές των συγκεντρώσεων του όζοντος στην Ευρώπη με επαρκή ακρίβεια. Πιο συγκεκριμένα, η μεταβλητότητα των προσομοιωμένων συγκεντρώσεων του όζοντος βρίσκεται σε συμφωνία με τις παρατηρήσεις, με τη διάμεσο τιμή του συντελεστή συσχέτισης μεταξύ των παρατηρήσεων και της προσομοίωσης RUN2 για το σύνολο των 80 σταθμών να είναι 0.81. Όσον αφορά στο σφάλμα του μοντέλου, η διάμεσος τιμή του δείκτη MNMB για την προσομοίωση RUN2 είναι 5.16%. Παρόμοια
αποτελέσματα από μελέτες αξιολόγησης μοντέλων ποιότητας αέρα για την περιοχή της Ευρώπης έχουν αναφερθεί από τους van Loon et al. (2007) και Zanis et al. (2011).

- Η εφαρμογή πλευρικών χημικών οριακών συνθηκών με χωρική και χρονική μεταβλητότητα έναντι της εφαρμογής των σταθερών πλευρικών χημικών οριακών συνθηκών είχε ως αποτέλεσμα την καλύτερη προσέγγιση του μοντέλου στις παρατηρήσεις. Η εποχιακή μεταβλητότητα των πλευρικών χημικών οριακών συνθηκών βελτίωσε τη συσχέτιση μεταξύ μοντέλου και παρατηρήσεων για το 96% των σταθμών, με τη σημαντικότερη βελτίωση να παρατηρείται σε περιοχές που βρίσκονται κοντά στα βόρεια και βορειοδυτικά όρια της περιοχή μελέτης, επιβεβαιώνοντας την υπόθεση των Zanis et al. (2011), οι οποίοι χρησιμοποιώντας το ίδιο σύστημα μοντέλων είχαν αποδώσει τη χαμηλή συσχέτιση ανάμεσα σε μοντέλο και παρατηρήσεις στην περιοχή της Σκανδιναβίας και της Μ. Βρετανίας στη χρήση των σταθερών χωρικά και χρονικά πλευρικών χημικών οριακών συνθηκών. Η από έτος σε έτος μεταβλητότητα των οριακών συνθηκών δεν φαίνεται να βελτιώνει τη συσχέτιση ανάμεσα σε μοντέλο και παρατηρήσεις, ενώ οδήγησε σε μικρή μείωση του σφάλματος του μοντέλου. Σε εποχιακή βάση, αποδεικνύεται ότι η χρήση μεταβλητών οριακών συνθηκών από ένα παγκόσμιο μοντέλο χημείαςκλίματος βελτιώνει τις τιμές των δεικτών NSD και MNMB σε όλες τις εποχές.
- Το σύστημα RegCM3/CAMx παρουσιάζει περιορισμούς σε περιοχές που είναι ιδιαίτερα ευαίσθητες στην κατακόρυφη μεταφορά όζοντος, όπως η νοτιοανατολική Μεσόγειος το καλοκαίρι, όπου και κρίνεται απαραίτητη η εφαρμογή ρεαλιστικότερων συνθηκών στα άνω όρια του μοντέλου.
- Η σύγκριση ανάμεσα στις προσομοιώσεις περιοχικής (RegCM3/CAMx) και παγκόσμιας (ECHAM5/MOZ) κλίμακας φανερώνει μια καλύτερη ποσοτική προσέγγιση των παρατηρήσεων από το περιοχικό σύστημα, με τις διάμεσες τιμές του δείκτη MNMB να είναι 5.16% και 10.51% αντίστοιχα. Το παραπάνω συμπέρασμα θα πρέπει να αντιμετωπιστεί με προσοχή καθώς απαιτείται μεγαλύτερη διερεύνηση για την εξαγωγή ασφαλέστερων συμπερασμάτων σχετικά με τη σύγκριση μεταξύ περιοχικών και παγκόσμιων μοντέλων.

- Η ανάλυση του μέσου εποχιακού κύκλου του όζοντος υποδεικνύει τον καταλυτικό ρόλο των μεταβλητών οριακών συνθηκών στην απεικόνιση των μέγιστων του όζοντος την άνοιξη, που αναπαράγονται αρκετά ικανοποιητικά από τις προσομοιώσεις RUN1 και RUN2. Το εύρος της εποχιακής μεταβολής του όζοντος εμφανίζει μια βαθμίδα αύξησης από τα βορειοδυτικά προς τα νοτιοανατολικά (Aggelis et al, 2013) που φαίνεται να προσομοιώνεται λογικά από το μοντέλο. Το μέγιστο του εποχιακού κύκλου του όζοντος καθώς και ο μήνας εμφάνισης του αναπαράγονται καλύτερα από το σύστημα όταν εφαρμόζονται οριακές συνθήκες από το παγκόσμιο μοντέλο ECHAM5/MOZ.
- Το μοντέλο αναπαράγει την ημερήσια μεταβολή του όζοντος και το αντίστοιχο εύρος της με εξαίρεση την περιοχή της βόρειας Ευρώπης όπου το υποεκτιμά, πιθανώς λόγω υποεκτίμησης τόσο των επιπέδων των NOx όσο και της ημερήσιας μεταβολής των ρυθμών φωτόλυσης του NO<sub>2</sub>.
- Οι παρατηρούμενες ετήσιες τάσεις του επιφανειακού όζοντος στην Ευρώπη για την περίοδο 1996-2006 για ένα σύνολο 74 σταθμών του ΕΜΕΡ βρέθηκαν σε ποσοστό 58% θετικές και στατιστικά σημαντικές. Η μέση ετήσια τάση για το σύνολο των ευρωπαϊκών σταθμών βρέθηκε 0.2±0.1 ppb/yr και βρίσκεται σε συμφωνία με τους υπολογισμούς των Wilson et al. (2012). Σε εποχιακή βάση οι τάσεις του όζοντος είναι στην πλειοψηφία τους θετικές για όλες τις εποχές αλλά κυρίως όχι στατιστικά σημαντικές.
- Δεν βρέθηκε σημαντική συνεισφορά της μετεωρολογίας στις ετήσιες τάσεις του όζοντος, καθώς για την προσομοίωση RUN1 που λαμβάνει υπόψη της μόνο τη μεταβλητότητα της μετεωρολογίας οι τάσεις του όζοντος είναι σχεδόν μηδενικές και όχι στατιστικά σημαντικές. Κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού εντοπίστηκαν στατιστικά σημαντικές θετικές τάσεις του όζοντος σε περιοχές της Γαλλίας, της Ελβετίας και του Βελγίου που συνδέονται με τον καύσωνα του 2003.
- Η εφαρμογή μεταβλητών ανά έτος ανθρωπογενών εκπομπών βελτιώνει την προσέγγιση του μοντέλου στις παρατηρούμενες τάσεις κυρίως στις αρκετά ρυπασμένες περιοχές της Ευρώπης (Μ. Βρετανία, Μπενελούξ). Στατιστικά σημαντικές θετικές ετήσιες τάσεις του όζοντος βρέθηκαν για την προσομοίωση

RUN3 σε Μ. Βρετανία, Μπενελούξ, Γερμανία και Τσεχία ως αποτέλεσμα της μείωσης της καταστροφής του όζοντος από το NO (Beekmann and Vautard, 2010; Colette et al., 2011). Αντίθετα, αρνητικές τάσεις του όζοντος εντοπίστηκαν στην περιοχή της Μεσογείου για την προσομοίωση RUN3 που αποδίδονται στη μείωση της φωτοχημικής παραγωγής του εξαιτίας της μείωσης των ανθρωπογενών εκπομπών, καθώς δε βρέθηκαν αξιοσημείωτες τάσεις του όζοντος στην περιοχή εξαιτίας της μετεωρολογίας RUN1. Η παραπάνω απόκριση του όζοντος στη μείωση των ανθρωπογενών εκπομπών συνάδει με τα αποτελέσματα ερευνών που επίσης βασίστηκαν στην εφαρμογή μοντέλων χημείας και μεταφοράς για την περιοχή της Ευρώπης (Szopa et al., 2006; Colette et al., 2011).

- Κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, η μείωση του προσομοιωμένου (RUN3) όζοντος ως αποτέλεσμα της μείωσης των εκπομπών είναι πιο προφανής, χωρίς ωστόσο αυτό να επιβεβαιώνεται από τις παρατηρήσεις, καθώς η αύξηση των επιπέδων του υπόβαθρου όζοντος μπορεί να αντισταθμίσει το όφελος που προκύπτει από τη μείωση των εκπομπών (Szopa et al., 2006; Derwent et al., 2010).
- Σε γενικές γραμμές τα αποτελέσματα αναφορικά με τις τάσεις του όζοντος που προέκυψαν με το σύστημα RegCM3/CAMx συνάδουν με τα αποτελέσματα άλλων μελετών (Colette et al., 2011; Wilson et al., 2012) που χρησιμοποίησαν διαφορετικά περιοχικά συστήματα μοντέλων για παρόμοιες χρονικές περιόδους, γεγονός που αυξάνει την εμπιστοσύνη στο σύστημα RegCM3/CAMx.
- Συνολικά, σύστημα RegCM3/CAMx πρόσημο то αναπαράγει то των παρατηρούμενων τάσεων στην Ευρώπη για την περίοδο 1996-2006, υποεκτιμώντας όμως το μέτρο τους. Αυτό κυρίως οφείλεται στην αδυναμία απεικόνισης διεργασιών όπως η διηπειρωτική μεταφορά και οι διανταλλαγές μεταξύ στρατόσφαιρας και τροπόσφαιρας, που κατά κύριο λόγο διέπουν τη μεταβλητότητα του υπόβαθρου όζοντος, εξαιτίας της εφαρμογής σταθερών ανά έτος πλευρικών χημικών οριακών συνθηκών και της έλλειψης ρεαλιστικών συνθηκών στα άνω όρια του μοντέλου.

Συνοψίζοντας, η ανάλυση των προσομοιώσεων του συστήματος RegCM3/CAMx κατέδειξε τον κρίσιμο ρόλο τόσο των πλευρικών οριακών χημικών συνθηκών στην

κατεύθυνση της καλύτερης αναπαραγωγής των χρονικών και χωρικών μεταβολών του επιφανειακού όζοντος στην Ευρώπη, όσο και της μείωσης των ανθρωπογενών εκπομπών στις τάσεις του όζοντος σε συγκεκριμένες ευρωπαϊκές περιοχές. Παράλληλα αναδείχθηκαν περιορισμοί του συστήματος RegCM3/CAMx που μπορούν να αποτελέσουν οδηγό για τη χάραξη μελλοντικών μεθοδολογιών. Εκτιμάται ότι η χρήση πλευρικών οριακών χημικών/μετεωρολογικών συνθηκών με μεγαλύτερη χρονική και χωρική ανάλυση, σε συνδυασμό με την καλύτερη απεικόνιση των διεργασιών κατακόρυφης μεταφοράς του όζοντος μέσω ρεαλιστικότερων συνθηκών στα άνω όρια του μοντέλου (π.χ δεδομένα από παγκόσμια μοντέλα χημείας) μπορούν να λειτουργήσουν καταλυτικά προς την κατεύθυνση της καλύτερης απόδοσης του συστήματος των μοντέλων.

## ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ-ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΕΙΣ

#### ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΔΙΕΘΝΗ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ

- Akritidis, D., Zanis, P., Pytharoulis, I., Mavrakis, A., and Karacostas, Th., 2010. A deep stratospheric intrusion event down to the earth's surface of the megacity of Athens, Meteorology and Atmospheric Physics, 109 (1-2), 9-18, DOI: 10.1007/s00703-010-0096-6.
- Akritidis, D., Zanis, P., Katragkou, E., Schultz, M., Tegoulias, I., Poupkou, A., Markakis, K., Pytharoulis, I., Karacostas, Th., 2013. Evaluating the impact of chemical boundary conditions on near surface ozone in regional climate–air quality simulations over Europe, Atmospheric Research, 134, 116-130.
- Akritidis, D., Zanis, P., Pytharoulis, I., Karacostas, Th., 2014. Near-surface ozone trends over Europe in RegCM3/CAMx simulations for the time period 1996-2006, Atmospheric Environment, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2014.08.002.

#### <u>ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΕΙΣ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ</u>

- Akritidis D., P. Zanis, I. Pytharoulis, A. Mavrakis and Th. Karacostas, An intense stratospheric intrusion event down to the ground surface in the Athens area, 9<sup>th</sup> Conference of Meteorology, Climatology and Atmospheric Physics, Thessaloniki, 28-31 May 2008.
- Akritidis D., P. Zanis, E. Katragkou, I. Tegoulias, A. Poupkou, K. Markakis, Th. Karacostas, and I. Pytharoulis, Evaluation of regional climate - air quality simulations over Europe for the period 1996-2006 with emphasis on tropospheric ozone: The impact of chemical boundary conditions, Geophysical Research Abstracts, Vol. 14, EGU2012-4647, 2012, EGU General Assembly 2012.

- Zanis P., Katragkou E., Tegoulias I., Akritidis D., Melas D. Regional climate-air quality simulations for past and future climate with RegCM/CAMx, Sixth ICTP Workshop on the Theory and Use of Regional Climate Models, Trieste, Italy, 2012.
- Akritidis D., P. Zanis, E. Katragkou, I. Tegoulias, A, Poupkou, K. Markakis, Th. Karacostas, I. Pytharoulis, Air quality simulations over Europe for the period 1996-2006 with emphasis on tropospheric ozone, Advances in Meteorology, Climatology and Atmospheric Physics, Ed. C.G. Helmis and P. Nastos, Springer, Vol. 2, 849-855, ISBN 978-3-642-29171-5, 2012.
- Koukouli M. E., Akritidis D., Katragkou E., Zanis P., Zyrichidou I. and D. S. Balis, Assesment of nitrogen dioxide simulations over Europe using satellite total column observations, Munich, IGARSS 2012.
- Akritidis D., Zanis P., Pytharoulis I., Karacostas Th., Assessment of near-surface ozone trends in regional climate-air quality simulations: The impact of emissions, Geophysical Research Abstracts Vol. 16, EGU2014-8323, 2014 EGU General Assembly 2014.
- Akritidis D., Zanis P., Pytharoulis I., Karacostas Th., Estimating near surface ozone trends over Europe for the time period 1996-2006 using the RegCM3/CAMx modeling system, 12<sup>th</sup> INTERNATIONAL CONFERENCE of Meteorology, Climatology and Physics of the Atmosphere Heraklion 28 – 31 May 2014.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Καραθανάσης, Στ., 2007. Ατμοσφαιρική Ρύπανση Φωτοχημικά Μοντέλα Ποιότητας Αέρα, Εκδόσεις Τζιόλα.

Καρακώστας, Θ., 2012. Σημειώσεις Γενικής και Δυναμικής Μετεωρολογίας, Τομέας Μετεωρολογίας και Κλιματολογίας, Α.Π.Θ.

Πυθαρούλης, Ι., 2009. Σημειώσεις Συνοπτικής Μετεωρολογίας, Π.Μ.Σ, Τομέας Μετεωρολογίας και Κλιματολογίας, Α.Π.Θ.

Aggelis, D., Zanis, P., Zerefos, C., Bais, A., Nastos, P., 2013. Mapping of surface ozone seasonality and trends across Europe during 1997- 2006 through kriging interpolation to observational data, Water, Air, & Soil Pollution, 224:1501, doi:10.1007/s11270-013-1501-9.

Aghedo, A.M., Schultz, M.G., Rast, S., 2007. The influence of African air pollution on the regional and global tropospheric chemistry. Atmos. Chem. Phys. 7, 1193–1212.

Akimoto, H. and Narita, H., 1994. Distribution of SO2, NOx, and CO2 emissions from fuel combustion and industrial activities in Asia with 1° x 1° resolution, Atmospheric Environment, 28, 213-225.

Akimoto, H., 2003. Global air quality and pollution, Science, 302, 1716-1719.

Akritidis, D., Zanis, P., Pytharoulis, I., Mavrakis, A., and Karacostas, Th., 2010. A deep stratospheric intrusion event down to the earth's surface of the megacity of Athens, Meteorol. Atmos. Phys., 109, 9–18, doi:10.1007/s00703-010-0096-6.

Andersson, C., Engardt, M., 2010. European ozone in a future climate: Important changes in dry deposition and isoprene emissions. J. Geophys. Res. 115, doi: 10.1029/2008JD011690.

Andreani-Aksoyoglu, S., Keller, A.S., Prévôt, H., Baltensperger, U., and Flemming, J., 2008. Secondary aerosols in Switzerland and northern Italy: Modeling and sensitivity studies for summer 2003, J. Geophys. Res., 113, D06303, doi:10.1029/2007JD009053.

Auvray, M. and Bey, I., 2005. Long-range transport to Europe: seasonal variations and implications for the European ozone budget, J. Geophys. Res., 110, D11 303, doi:10.1029/2004JD005503.

Ayers, G.P., Granek, H., Boers, R., 1997. Ozone in the marine boundary layer at Cape Grim: model simulation. Journal of Atmospheric Chemistry 27, 179-195.

Balzani, J., Brankov, E., Rao, S., and Porter, P., 2008. A trajectory-clustering-correlation methodology for examining the long-range transport of air pollutants, Atmos. Environ., 32, 1525-1534.

Beekmann, M., and R. Vautard, 2010. A modeling study of photochemical regimes over Europe: Robustness and variability, Atmos. Chem. Phys., 10, 10, 067–10, 084, doi:10.5194/acp-10-10067-2010.

Berntsen, T., Karlsdottir, S., and Jaffe, D., 1999. Asian emissions on the composition of air reaching the North Western United States, Geophys. Res. Lett., 26, 2171-2174.

Borrego, C., Monteiro, A., Ferreira, J., Moraes, M.R., Carvalho, A., Ribeiro, I., Miranda, A.I., and Moreira, D. M., 2010. Modeling the photochemical pollution over the metropolitan area of Porto Alegre, Brazil, Atmos. Environ., 44(3), 370–380, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.10.027.

Carter, W.P.L. 2000. Programs and Files Implementing the SAPRC-99 Mechanism and its Associates Emissions Processing Procedures for Models-3 and Other Regional Models. January 31, 2000. http://pah.cert.ucr.edu/~carter/SAPRC99.htm.

Chameides, W. and Walker, J., 1973 A photochemical theory of tropospheric ozone, J. Geophys. Res., 78, 8751-8760.

Chang, J.S., Brost, R.A., Isaksen, I.S.A., Madronich, S., Middleton, P., Stockwell, W.R., and Walcek, C.J., 1987. A Three-dimensional Eulerian Acid Deposition Model: Physical Concepts and Formulation. J. Geophys. Res., 92, 14,681-14,700.

Colette, A., Granier, C., Hodnebrog, Ø., Jakobs, H., Maurizi, A., Nyiri, A., Bessagnet, B., D'Angiola, A., D'Isidoro, M., Gauss, M., Meleux, F., Memmesheimer, M., Mieville, A., Rouil, L., Russo, F., Solberg, S., Stordal, F., and Tampieri, F., 2011. Air quality trends in Europe over the past decade: a first multi-model assessment, Atmos. Chem. Phys., 11, 11657–11678, doi:10.5194/acp-11-11657-2011.

Crutzen, P., 1974 Photochemical reactions initiated by and inuencing ozone in the unpolluted troposphere, Tellus, 26, 47-57, 1974.

Crutzen, P.J., 1988. Tropospheric ozone: An overview, in Tropospheric ozone, edited by I.S.A. Isaksen, D. Reidel Publ. Co., 3-32.

Daly, A., Zannetti, P., 2007. Air Pollution Modeling-An Overview, chapter 2. The Arab School for Science and Technology and The EnviroComp Institute.

Danielsen, E., 1968. Stratospheric-tropospheric exchange based on radioactivity, ozone and potential vorticity, J. Atmos. Sci., 25, 502-518.

Danielsen, E. and Mohnen, V., 1997. Project Dustorm Report: Ozone transport, in situ measurements and meteorological analyses of tropopause folding, J. Geophys. Res., 82, 5867-5877.

Dawson, J.P., Adams, P.J., and Pandis, S.N., 2007. Sensitivity of ozone to summertime climate in the eastern USA: A modeling case study, Atmos. Environ., 41, 1494–1511, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.10.033.

Delle Monache, L., Stull, R.B., 2003. An ensemble air-quality forecast over Western Europe during an Ozone episode. Atmospheric Environment. 37, 3469-3474.

De More, W.B., Sander, S.P., Howard, C.J., Ravishankara, A.R., Golden, D.M., Kolb, C.E., Hampson, R.F., Kurylo, M.J., and Molina, M.J., 1997: Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, evaluation number 12, National Aeronautics and Space Administration, Jet Propulsion Laboratory, JPL Publication 97-4.

Derwent, R., Simmonds, P., Seuring, S., and Dimmer, C., 1998. Observation and interpretation of the seasonal cycles in the surface concentrations of ozone and carbon monoxide at Mace Head, Ireland from 1990 to 1994, Atmos. Environ., 32, 145-157.

Derwent, R.G., Jenkin, M., Saunders, S., Pilling, M., Simmonds, P., Passant, N., Dollard, G., Dumitrean, P., and Kent, A., 2003. Photochemical ozone formation in north west Europe and its control, Atmos. Environ., 37, 1983–1991.

Derwent, R., Simmonds, P., O'Doherty, S., Stevenson, D., Collins, W., Sanderson, M., Johnson, C., Dentener, F., Cofala, J., Mechler, R., Amann, M., 2006. External influences on Europe's air quality: baseline methane, carbon monoxide and ozone from 1990 to 2030 at Mace Head, Ireland. Atmospheric Environment 40 (5), 844e855.

Derwent, R.G., Simmonds, P., Manning, A., and Spain, T., 2007b. Trends over a 20-year period from 1987 to 2007 in surface ozone at the atmospheric research station, Mace Head, Ireland, Atmos. Environ., 41, 9091–9098.

Derwent, R. G., Witham, C. S., Utembe, S. R., Jenkin, M. E., Passant, N. R., 2010. Ozone in Central England: the impact of 20 years of precursor emission controls in Europe, Environ. Sci. Pol., 13, 195–204.

Dickinson R.E., Errico R.M., Giorgi F., Bates G.T., 1989. A regional climate model for the Western United States. Clim Change 15: 383–422.

Dickinson, R., Henderson-Sellers, A., Kennedy, P.J., 1993. Biosphere-Atmosphere Transfer Scheme, BATS: Version1e as Coupled to the NCAR Community Climate Model, NCAR Technical Note No NCAR/TN-387+STR, Boulder, CO, 72 pp [Available from the National Center for Atmospheric Research, P.O. Box 3000, Boulder, CO 80307].

EPA. 1990. User's Guide for the Urban Airshed Model-Volume I; User's Manual for UAM(CB-IV). U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, EPA-450/4-90-007a.

EPA, U., 2007 Latest Findings on National Air Quality - Status and Trends through 2006.

EEA, 2008. Annual European Community LRTAP Convention emission inventory report 1990-2006, doi:10.2800/45511.

ENVIRON, 2010. User's guide: comprehensive air quality model with extensions (CAMx), Version 5.2. Prepared by ENVIRON International Corporation, Novato, CA. Available at: www.camx.com.

Ferretti, M., Fagnano, M., Amoriello, T., Badiani, M., Ballarin-Denti, A., Buffoni, A., Bussotti, F., Castagna, A., Cieslik, S., Costantini, A., De Marco, A., Gerosa, G., Lorenzini, G., Manes, F., Merola, G., Nali, C., Paoletti, E., Petriccione, B., Racalbuto, S., Rana,G., Ranieri, A., Tagliaferri, A., Vialetto, G., Vitale, M., 2007. Measuring, modelling and testing ozone exposure, flux and effects on vegetation in southern European conditions - What does not work? A review from Italy. Environmental Pollution, 146, 648-658.

Fiore, A.M., Jacob, D.J., Ey, I., Yantosca, R.M., Field, B.D., Wilkinson, J.G., 2002. Background ozone over the United States in summer. Origin, trend and contribution to pollution episodes. Journal of Geophysical Research 107, 4279 doi:10.1029/2001JD000982.

Forkel, R., Knoche, R., 2006. Regional climate changes and its impacts on photooxidant concentrations in southern Germany: Simulations with a coupled regional climate–chemistry model. J. Geophys. Res. 111. http://dx.doi.org/10.1029/2005JD006748.

Friedrich, R., 1997. GENEMIS: Assessment, improvement, temporal and spatial disaggregation of European emission data. In: Ebel, A., Friedrich, R., Rhode, H. (Eds.), Tropospheric Modeling and Emission Estimation, (PART 2). Springer, New York.

Fritsch, J. M., Chappell, C. F., 1980. Numerical prediction of convectively driven mesoscale pressure systems. Part I: Convective parameterization. J. Atmos. Sci. 37, 1722–1733.

Fuhrer, J., Skärby, L., Ashmore, M.R., 1997. Critical levels for ozone effects on vegetation in Europe. Environmental Pollution 97, 91-106.

Gerasopoulos, E., Zanis, P., Papastefanou, C., Zerefos, C. S., Ioannidou, A., and Wernli, H., 2006a. A complex case study of down to the surface intrusions of persistent stratospheric air over the Eastern Mediterranean, Atmos. Environ., 40, 4113–4125.

Gerasopoulos, E., Kouvarakis, G., Vrekoussis, M., Kanakidou, M., Mihalopoulos, N., 2005. Ozone variability in the marine boundary layer of the Eastern Mediterranean based on 7-year observations. Journal of Geophysical Research 110, D15309.

Gery, M.W., G.Z. Whitten, J.P. Killus, and M.C. Dodge. 1989. A Photochemical Kinetics Mechanism for Urban and Regional Scale Computer Modeling. J. Geophys. Res., 94, 925-956.

Giorgi F., Bates G.T., 1989. The climatological skill of a regional model over complex terrain. Mon Weather Rev 117: 2325–2347.

Giorgi, F., Marinucci, M. R., Visconti, G., 1992. A 2XCO2 climate change scenario over Europe generated using a limited area model nested in a general circulation model, II: climate change scenario, J. Geophys. Res. 97, 10028–19911.

Giorgi, F., Bi, X., Qian, Y., 2002. Direct radiative forcing and regional climatic effects of anthropogenic aerosols over East Asia: A regional coupled climate-chemistry/aerosol model study. J. Geophys. Res. 107, 4439, doi:10.1029/2001JD001066.

Giorgi, F., Bi, X., Qian Y., 2003. Indirect vs. direct effects of anthropogenic sulfate on the climate of East Asia as simulated with a regional coupled climate-chemistry/aerosol model. Clim. Change, 58, 345–376.

Giorgi, F., Bi, X., Pal, J., 2004a. Mean, interannual variability and trends in a regional climate change experiment over Europe. I: present day climate (1960–1990). Clim. Dynam. 22, 733–756.

Giorgi, F., Bi, X., Pal, J., 2004b. Mean, interannual variability and trends in a regional climate change experiment over Europe. II: climate change scenarios (2071–2100). Clim. Dynam. 23, 839–858.

Giorgi, F., Coppola, E., Solmon, F., Marioitti, L., Sylla, M. B., Bi, X., Elguindi, N., Diro, G. T., Nair, V., Giuliani, G., Cozzini, S., Guettler, I., O'Brien, T. A., Tawfik, A. B., Shalapy, A., Zakey, A. S., Steiner, A. L., Stordal, F., Sloan, L. C., and Brankovic, C., 2012. RegCM4: Model description and preliminary tests over multiple CORDEX domains, Clim. Res., 52, 7–29, doi:10.3354/cr01018.

Grell, G. A., 1993. Prognostic evaluation of assumptions used by cumulus parameterizations, Mon. Wea. Rev., 121, 764-787.

Grell G., Dudhia J., Stauffer D.R., 1994. A description of the fifth generation Penn State/NCAR Mesoscale Model (MM5). NCAR Tech Note NCAR/TN-398 + STR, NCAR, Boulder, CO.

Grell, G.A., Peckham, S.E., Schmitz, R., McKeen, S.A., Wilczak, J., Eder, B., 2005. Fully coupled "online" chemistry within the WRF model. Atmospheric Environment 39, 6957-6975.

Guenther, A. B., Zimmermann, P. C., Harley, R., Monson, R. K., and Fall, R.: Isoprene and monoterpene emission rate variability: model evaluations and sensitivity analyses, J. Geophys. Res., 98, 12609–12617, 1993.

Hauglustaine, D. A. and Brasseur, G., 2003. Evolution of tropospheric ozone under anthropogenic activities and associated radiative forcing of climate, J. Geophys. Res., 106, 32 337–32 360.

Haylock, M.R., N. Hofstra, A.M.G. Klein Tank, E.J. Klok, P.D. Jones and M. New. 2008: A European daily high-resolution gridded dataset of surface temperature and precipitation. J. Geophys. Res (Atmospheres), 113, D20119, doi:10.1029/2008JD10201.

Herron-Thorpe, F.L., Mount, G.H., Emmons, L., Lamb, B.K., Chung, S.H., Vaughan, J.K., 2012. Regional air-quality forecasting for the Pacific Northwest using MOPITT/TERRA assimilated carbon monoxide MOZART-4 forecasts as a near real-time boundary condition. *Atmospheric Chemistry and Physics*. **12**, 5603-5615.

Hertel O., Berkowics, R., Christensen, J., and Hov, O., 1993. Test of two numerical schemes for use in atmospheric transport-chemistry models. Atmos. Env., 27, 2591-2611.

Hess, P. G. and Zbinden, R., 2011. Stratospheric impact on tropospheric ozone variability and trends: 1990–2009, Atmos. Chem. Phys. Discuss., 11, 22719-22770, doi:10.5194/acpd-11-22719-2011.

Hindmarsh, A.C., 1983. ODEPACK, a Systematized Collection of ODE Solvers. In Numerical Methods for Scientific Computation, 55, R.S. Stepleman, Ed., North Holland, New York.

Holtslag, A.A.M., de Bruijn, E.I.F., and Pan, H.L., 1990. A high resolution air mass transformation model for short-range weather forecasting, Mon. Wea. Rev., 118, 1561-1575.

Hostetler, S. W., Giorgi, F., Bates, G. T., Bartlein, P. J., 1994. The role of lake-atmosphere feedbacks in sustaining paleolakes Bonneville and Lahontan 18.000 years ago. Science, 263, 665–668.

Huszar, P., Juda-Rezler, K., Halenka, T., Chervenkov, H., Syrakov, D., Krueger, B. C., Zanis, P., Melas, D., Katragkou, E., Reizer, M., Trapp, W., Belda, M., 2011. Potential climate change impacts on ozone and PM levels over Central and Eastern Europe from high resolution simulations. Climate Research, 50, 51–68.

Huszar, P, Miksovsky, J., Pisoft, P., Belda, M., Halenka, T., 2012. Interactive coupling of a regional climate model and a chemical transport model: evaluation and preliminary results on ozone and aerosol feedback. Clim Res. 51: 59–88.

IPCC, 2007. Climate change 2007: the physical science basis. In: Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K.B., Tignor, M., Miller, H.L. (Eds.), Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, p. 996.

Jacob, D., Logan, J., and Murti, P., 1999. Effect of rising Asian emissions on surface ozone in the United States, Geophys. Res. Lett., 26, 2175-2178.

Jacob, D. e. a., 2003. Transport and Chemical Evolution over the Pacific (TRACE-P) aircraft mission: Design, execution, and first results, J. Geophys. Res., 108, 9000, doi:10.1029/2002JD003276.

Jacobson, M., 2002. Atmospheric Pollution: History, Science and Regulation. Cambridge University press.

Jaffe, D.A., Anderson, T., Covert, D., Kotchenruther, R., Trost, B., Danielson, J., Simpson, W., Berntsen, T., Karlsdottir, S., Blake, D., Harris, J., Carmichael, G., Uno, I., 1999. Transport of Asian air pollution to North America. Geophysical Research Letters 26, 711–714.

Jaffe, D., Bertschi, I., Jaegl\_e, L., Novelli, P., Reid, J., Tanimoto, H., Vingarzan, R., and Westphal, D., 2004. Long-range transport of Siberian biomass burning emissions and impact on surface ozone in western North America, Geophys. Res. Lett., 31.

Jenkin, M. E., 2008. Trends in ozone concentration distributions in the UK since 1990: Local, regional and global influences, Atmos. Environ., 42, 5434–5445.

Jonson, J.E., Simpson D., Fagerli H., Solberg S., 2005. Can we explain the trends in European ozone levels, Atmos. Chem. Phys., 6, 51–66.

Juda-Rezler, K., Reizer, M., Huszar, P., Krüger, B.C, Zanis, P., Syrakov, D., Katragkou, E., Trapp, W., Melas, D., Chervenkov, H., Tegoulias, I., Halenka, T., 2012. On the effect of climate change on regional air quality over central-eastern Europe: concept, evaluation and future projections. Climate Research. 53, 179–203.

Kanamitsu, M., Ebisuzaki, W., Woollen, J., Yang, SK., Hnilo, JJ., Fiorino, M., Potter, GL., 2002. NCEP-DOE AMIP-II reanalysis (R-2). Bull Am Meteorol Soc 83:1631–1643.

Katragkou, E., Zanis, P., Tegoulias, I., Melas, D., Kioutsioukis, I., Krüger, B.C., Huszar, P., Halenka, T., Rauscher, S., 2010. Decadal regional air quality simulations over Europe in present climate: near surface ozone sensitivity to external meteorological forcing. Atmos. Chem. Phys. 10, 11805-11821.

Katragkou, E., Zanis, P., Kioutsioukis, I., Tegoulias, I., Melas, D., Krüger, B.C., Coppola, E., 2011. Future climate change impacts on surface ozone from regional climate-air quality simulations over Europe, Journal of Geophysical Research. 116, D22307, doi:10.1029/2011JD015899.

Kiehl, J. T., J. J. Hack, G. B. Bonan, B. A. Boville, B. P. Breigleb, D.Williamson, and P. Rasch, 1996: Description of the ncar community climate model (ccm3), Tech. Rep. NCAR/TN-420+STR, National Center for Atmospheric Research.

Krüger, B.C., Katragkou, E., Tegoulias, I., Zanis, P., Melas, D., Coppola, E., Rauscher, S., Huszar, P., Halenka, T., 2008. Regional decadal photochemical model calculations for Europe concerning ozone levels in a changing climate. Q. J. Hung. Meteorol. Serv. 112, 285-300.

Langner, J., Bergstrom, R., Foltescu, V., 2005. Impact of climate change on surface ozone and deposition of sulphur and nitrogen in Europe. Atmos. Environ. 39, 1129–1141. http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.09.082.

Lei, W., De Foy, B., Zavala, M., Volkamer, R., and Molina, L.T., 2007. Characterizing ozone production in the Mexico City metropolitan area: A case study using a chemical transport model, Atmos. Chem. Phys., 7(5), 1347–1366, doi:10.5194/acp-7-1347-2007.

Lelieveld, J. and Dentener, F., 2000. What controls tropospheric ozone?, J. Geophys. Res., 105, 3531-3551.

Lightfoot, P.D., Cox, R.A., Crowley, J.N., Destriau, M., Hayman, G.D., Jenkin, M.E., Moortgat, G.K., and Zabel, F., 1992. Organic peroxy radicals: Kinetics, spectroscopy and tropospheric Chemistry, Atmos. Environm., 26A (10), 1,805-1,961.

Lippmann, M., 1991. Health effects of tropospheric ozone, Environ. Sci. Technol., 25, 1954-1962.

Liu, S., Trainer, M., Fehsenfeld, F., Parrish, D., Williams, E., Fahey, D., Hübler, G., and Murphy, P., 1987. Ozone production in the rural troposphere and the implications for regional and global ozone distributions, J. Geophys. Res., 92, 4191-4207.

Logan, J.A., 1985. Tropospheric ozone: seasonal behavior, trends, and anthropogenic influence. Journal of Geophysical Research 90 (D6) 10463-10482.

Logan, J. A., Staehelin, J., Megretskaia, I. A., Cammas, J.-P., Thouret, V., Claude, H., De Backer, H., Steinbacher, M., Scheel, H. E., Stübi, R., Fröhlich, M., and Derwent, R., 2012. Changes in ozone over Europe: analysis of ozone measurements from sondes, regular aircraft (MOZAIC) and alpine surface sites, J. Geophys. Res., 117, D09301, doi:10.1029/2011JD016952.

Madronich, S., 1993. UV radiation in the natural and perturbed atmosphere, in Environmental Effects of UV (Ultraviolet) Radiation (M. Tevini, ed.), Lewis Publisher, Boca Raton, pp. 17-69.

Madronich, S., 2002. The Tropospheric Visible Ultra-violet (TUV) model web page. National Center for Atmospheric Research, Boulder, CO. http://www.acd.ucar.edu/TUV/.

Markakis, K., Katragkou, E., Poupkou, A., Melas, D., 2013. MOSESS: A new emission model for the compilation of model-ready emission inventories. Application in a coal mining area in Northern Greece. Journal of Environmental Modeling and Assessment. DOI: 10.1007/s10666-013-9360-8.

Meleux, F., Solmon, F., Giorgi, F., 2007. Increase in summer European ozone amounts due to climate change. Atmos. Environ. 41, 7577-7587.

Monks, P.S., Holland, G., Salisbury, G., Penkett, S.A., Ayers, G.P., 2000. A seasonal comparison of ozone photochemistry in the remote marine boundary layer. Atmospheric Environment 34, 2547-2561.

Monks, P., Richard, A., Dentener, F., Jonson, J., Lindskog, A., Roemer, M., Schuepbach, E., Friedli, T., and Solberg, S., 2003 Tropospheric ozone and precursors, trends budgets and policy, TROTREP synthesis and integration report, http://atmos.chem.le.ac.uk/trotrep.

Oltmans, S.J., Levy III, H., 1994. Surface ozone measurements from a global network. Atmospheric Environment 28, 9-24.

Oltmans, S.J., Galbally, I.E., Brunke, E.G., Meyer, C.P., Lathrop, J.A., Johnson, B.J., Shadwick, D.S., Cuevas, E., Schmidlin, F.J., Tarasick, D.W., Claude, H., Kerr, J.B., Uchino, O., Mohnen, V., 1998. Trends of ozone in the troposphere, Geophys. Res. Lett., 25, 139-142.

Oltmans, S., Lefohn, A.S., Harris, J.M., Galbally, I., Scheel, H.E., Bodeker, G., Brunke, E., Claude, H., Tarasick, D., Johnson, B. J., Simmonds, P., Shadwick, D., Anlauf, K., Hayden, K., Schmidlin, F., Fujimoto,

T., Akagi, K., Meyer, C., Nichol, S., Davies, J., Redondas, A., and Cuevaso, E., 2006. Long-term changes in tropospheric ozone, Atmos. Environ., 40, 3156-3173.

Ordóñez, C., Brunner, D., Staehelin, J., Hadjinicolaou, P., Pyle, J.A., Jonas, M., Wernli, H., Prevot, A.S.H., 2007. Strong influence of lowermost stratospheric ozone on lower tropospheric background ozone changes over Europe. Geophysical Research Letters 34, L07805. http://dx.doi.org/10.1029/2006GL029113.

Ordóñez, C., Mathis, H., Furger, M., Henne, S., Hglin, C., Staehelin, J., and Prevot, A. S. H., 2005. Changes of daily surface ozone maxima in Switzerland in all seasons from 1992 to 2002 and discussion of summer 2003, Atmos. Chem. Phys., 5, 1187–1203, doi:10.5194/acp-5-1187-2005.

Pal, J.S., Small, E.E., Eltahir, E.A.B., 2000. Simulation of regional-scale water and energy budgets: Representation of subgrid cloud and precipitation processes within RegCM. J. Geophys. Res., 105 (D24), 29579–29594.

Pal, J.S., Giorgi, F., Bi, X., Elguindi, N., Solmon, F., Gao, X.J., Francisco, R., Zakey, A., Winter, J., Ashfaq, M., Syed, F., Bell, J., Diffenbaugh, N., Karmacharya, J., Konare, A., Martinez-Castro, D., Porfirio da Rocha, R., Sloan, L., Steiner, A., 2007. Regional climate modeling for the developing world: The ICTP RegCM3 and RegCNET. Bulletin of the American Meteorological Society. 88, 1395-1409.

Parrish, D., Holloway, J., Trainer, M., Murphy, P., Fehsenfeld, F., and Forbes, G., 1993. Export of North American ozone pollution to the North Atlantic Ocean, Science, 259, 1436-1439.

Parrish, D.D., Millet, D., Goldstein, A., 2009. Increasing ozone in marine boundary layer inflow at the west coasts of North America and Europe, Atmos. Chem. Phys., 9, 1303–1323, doi:10.5194/acp-9-1303-2009.

Parodi, S., Vercelli, M., Garrone, E., Fontana, V., Izzotti, A.,2005. Ozone air pollution and daily mortality in Genoa, Italy between 1993 and 1996. Public Health:119 (9): 844–850.

Pausata, F. S. R., Pozzoli L., Vignati E., and Dentener F. J., 2012. North Atlantic Oscillation and tropospheric ozone variability in Europe: Model analysis and measurements intercomparison, Atmos. Chem. Phys., 12, 6357–6376.

Penkett, S. A., 1988. Indications and causes of ozone increase in the troposphere. In: Rowland, F.S. and Isaksen, I.S.A. (Eds.). The changing atmosphere. J. Wiley & Sons, pp. 91.

Pozzoli, L., Bey, I., Rast, J.S., Schultz, M.G., Stier, P., Feichter, J., 2008. Trace gas and aerosol interactions in the fully coupled model of aerosol–chemistry– climate ECHAM5-HAMMOZ, PART I: Model description and insights from the spring 2001 TRACE-P experiment. J. Geophys. Res. 113, D07308. http://dx.doi.org/10.1029/2007JD009007.

Press, W.H., Flannery, B.P., Teukolsky, S.A., Vetterling, W.T., 1992. Numerical Recipes in FORTRAN: the Art of Scientific Computing, second ed. Cambridge University Press.

Prévôt, A. S. H., J. Staehelin, G. L. Kok, R. D. Schillawski, B. Neininger, T. Staffelbach, A. Neftel, H. Wernli, and J. Dommen, 1997. The Milan photooxidant plume, J. Geophys. Res., 102(D19), 23,375–23,388, doi:10.1029/97JD01562.

Price, H., Jaffe, D., Cooper, O., and Doskey, P., 2004. Photochemistry, ozone production, and dilution during long-range transport episodes from Eurasia to the northwest United States, J. Geophys. Res., 109, doi:10.1029/2003JD004400.

Pulles, T., Kok, H., and Quass, U., 2005. Application of the emission inventory model TEAM: Uncertainties in dioxin emission estimates for central Europe, Atmos. Environ., 40, 2321-2332.

Reed, R., 1950. A study of a characteristic type of upper-level frontogenesis, J. Meteor., 12, 226-237.

Reich, P. and Amundson, R., 1985. Ambient levels of ozone reduce net photosynthesis in tree and crop species, Science, 230, 566-570, doi: 10.1126/science.230.4725.566.1985.

Rodriguez, M.A., Barna, M.G., Gebhart, K.A., Hand, J.L., Adelman, Z.E., Schichtel, B.A., Collett, J.L., and Malm, W.C., 2011. Modeling the fate of atmospheric reduced nitrogen during the Rocky Mountain Atmospheric Nitrogen and Sulfur Study (RoMANS): Performance evaluation and diagnosis using integrated processes rate analysis, Atmos. Environ., 45(1), 223–234, doi:10.1016/j.atmosenv.2010.09.011.

Roemer, M., Beekmann, M., Bergström, R., Boersen, G., Feldmann, H., Flatøy, F., Honore, C., Langner, J., Jonson, J-E., Matthijsen, J., Memmesheimer, M., Simpson, D., Smeets, P., Solberg, S., Stern, R., Stevenson, D., Zandveld, P. and Zlatev, Z., 2003. Ozone trends according to ten dispersion models, Special Report EUROTRAC-2 ISS, Munchen.

Scheel, H.E., Areskoug, H., Geiss, H., Gomiscel, B., Granby, K., Haszpra, L., Klasinc, L., Kley, D., Laurila, T., Lindskog, T., Roemer, M., Schmitt, R., Simmonds, P., Solberg, S., Toupance, G., 1997. On the spatial distribution and seasonal variation of lower-troposphere ozone over Europe. Journal of Atmospheric Chemistry 28, 11-28.

Schultz, M.G., Backman, L., Balkanski, Y., Bjoerndalsaeter, S., Brand, R., Burrows, J.P., Dalsoeren, S., de Vasconcelos, M., Grodtmann, B., Hauglustaine, D.A., Heil, A., Hoelzemann, J.J., Isaksen, I.S.A., Kaurola, J., Knorr, W., Ladstaetter-Weißenmayer, A., Mota, B., Oom, D., Pacyna, J., Panasiuk, D., Pereira, J.M.C., Pulles, T., Pyle, J., Rast, S., Richter, A., Savage, N., Schnadt, C., Schulz, M., Spessa, A., Staehelin, J., Sundet, J.K., Szopa, S., Thonicke, K., van het Bolscher, M., van Noije, T., van Velthoven, P., Vik, A.F., Wittrock, F., 2007. REanalysis of the TROpospheric chemical composition over the past 40 years (RETRO) - a long-term global modeling study of tropospheric chemistry. Final Report Jülich/Hamburg, Germany, August 2007 (published as report no. 48/2007 in the series "Reports on Earth System Science" of the Max Planck Institute for Meteorology, Hamburg, ISSN 1614-1199).

Seinfeld, J.H., and Pandis, N.S., 1998. Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution, from Pollution to Climate Change, John Wiley & Sons, Inc. USA.

Seinfeld John. H. and Spyros N. Pandis. 1998. Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution, from Pollution to Climate Change, John Wiley & Sons, Inc. USA.

Shalaby, A., Zakey, A.S., Tawfik, A.B., Solmon, F., Giorgi, F., Stordal, F., Sillman, S., Zaveri, R.A., Steiner, A.L., 2012. Implementation and evaluation of online gas-phase chemistry within a regional climate model (RegCM-CHEM4). Geosci. Model Dev. 5, 741–760.

Sicard P., De Marco A., Troussier F., Renou C., Vas N., Paoletti E., 2013. Decrease in surface ozone concentrations at Mediterranean remote sites and increase in the cities, Atmospheric Environment 79, 705-715.

Sillman, S., Logan, J.A., and S.C. Wofsy, S.C., 1990. The sensitivity of ozone to nitrogen oxides and hydrocarbons in regional ozone episodes, J. Geophys. Res., 95, (D2), 1837-1851.

Sillman, S., 1995. The use of NOy, H2O2, and HNO3 as indicators for ozone-NOx-hydrocarbon sensitivity in urban locations, J. Geophys. Res., 100, (D7), 14,175-14,188.

Sillman, S., and Samson P.J.,1995. Impact of temperature on oxidant photochemistry in urban, polluted rural and remote environments, J. Geophys. Res., 100, 11,497–11,508, doi:10.1029/94JD02146.

Sillman, S., 2003. Tropospheric ozone and photochemical smog. in B. Sherwood Lollar, ed., Treatise on Geochemistry, Vol. 9: Environmental Geochemistry, Ch. 11, Elsevier.

Simmonds, P., Manning, A., Derwent, R., Ciais, P., Ramonet, M., Kazan, V., and Ryall, D., 2005. A burning question: Can recent growth rate anomalies in the greenhouse gases be attributed to large-scale biomass burning events?, Atmos. Environ., 39, 2513-2517.

Simmonds, P. G., Derwent, R. G., Manning, A. L., Spain, G., 2004. Significant growth in surface ozone at Mace Head, Ireland, 1987–2003, Atmos. Environ., 38, 4769–4778.

Simpson, D., et al., 1999, Inventorying emissions from nature in Europe, J. Geophys. Res., 104(D7), 8113–8152, doi:10.1029/98JD02747.

Solazzo, E., et al., 2012. Model evaluation and ensemble modelling of surface-level ozone in Europe and North America in the context of the AQMEII. Atmos. Environ. 53, 60–74.

Solberg, S., Bergstrom, R., Langner, J., Laurila, T., and Lindskog, A., 2005. Changes in Nordic surface ozone episodes due to European emission reductions in the 1990s, Atmos. Environ., 39, 179–192.

Solberg, S., Hov, Ø., Søvde, A., Isaksen, I. S. A., Coddeville, P., De Backer, H., Forster, C., Orsolini, Y., and Uhse, K., 2008. European surface ozone in the extreme summer 2003, J. Geophys. Res., 113, D07307, doi:10.1029/2007JD009098.

Solberg, S., Jonson, J. E., Horalek, J., Larssen, S., and de Leeuw, F., 2009. Assessment of ground-level ozone in EEA member countries, with a focus on long-term trends, EEA Report No7/2009, European Environment Agency, Copenhagen.

Sprenger, M. and Wernli, H., 2003. A northern hemispheric climatology of cross-tropopause exchange for the ERA15 time period (1979-1993), J. Geophys. Res., 108, 8521, doi:10.1029/2002JD002636.

Stedman, J., 2004. The predicted number of air pollution related deaths in the UK during the August 2003 heat wave. Atmos Environ.: 38 (8): 1087–1090.

Stevenson, D., Denterner, F., and et al., 2006. Multimodel ensemble simulations of present-day and near-future tropospheric ozone, J. Geophys. Res., 111, doi:10.1029/2005JD006338.

Stohl, A., and Trickl, T., 1999b. A textbook example of long-range transport: Simultaneous observation of ozone maxima of stratospheric and North American origin in the free troposphere over Europe, J. Geophys. Res., 104, 30,445-30,462.

Stohl, A., 2001. A 1-year Lagrangian "climatology" of airstreams in the Northern Hemisphere troposphere and lowermost stratosphere, J. Geophys. Res., 106, 7263-7279.

Stohl, A., Huntrieser, H., Richter, A., Beirle, S., Cooper, O., Eckhardt, S., Forster, C., James, P., Spichtinger, N., Wenig, M., Wagner, T., Burrows, J., and Platt, U., 2003c. Rapid intercontinental air pollution transport associated with a meteorological bomb, Atmos. Chem. Phys., 3, 969-985.

Stohl, A. and Eckhardt, S., 2004. Intercontinental Transport of Air Pollution: An Introduction, pp. 1-11, Springer Berlin/Heidelberg, doi:10.1007/b94521.

Streets, D., Tsai, N., Akimoto, H., and Oka, K., 2001. Trends in emissions of acidifying species in Asia, 1985-1997, Water, Air and Soil Pollution, 130, 187-192.

Stull Roland B., 1988. An Introduction to Boundary Layer Meteorology (Atmospheric Chemistry Library), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherland.

Sun, P., Chock, D.P., and Winkler, S.L., 1994. An Implicit-Explicit Hybrid Solver for a System of Stiff Kinetic Equations. J. Comp. Phys., 115.

Szopa, S., Foret, G., Menut, L., Cozic A., 2009. Impact of large scale circulation on European summer surface ozone and consequences for modelling forecast. Atmospheric Environment. Vol.43, pp. 1189-1195.

Tilmes, S., Brandt, J., Flatøy, F., Langner, J., Flemming, J., Bergström, R., Christensen, J.H., Frohn, L.M., Hov, Ø., Jacobsen, I., Reimer, E., Zimmermann, J., 2002. Comparison of five eulerian air pollution forecasting systems for the summer 1999 using the German ozone monitoring data. J. Atmos. Chem. 42, 91-121.

Trickl, T., Cooper, O., Eisele, H., James, P., Mucke, R., and Stohl, A., 2003. Intercontinental transport and its inuence on the ozone concentrations over central Europe: Three case studies, J. Geophys. Res., 108, 8530, doi:10.1029/2002JD002735.

Tyrlis, E., Lelieveld, J., Steil, B., 2013. The summer circulation over the eastern Mediterranean and the Middle East: influence of the South Asian monsoon. Clim. Dyn. 40, 1103–1123.

van Loon, M., Vautard, R., Schaap, M., Bergström, R., Bessagnet, B., Brandt, J., Builtjes, P.J.H., Christensen, J.H., Cuvelier, K., Graf, A., Jonson, J.E., Krol, M., Langner, J., Roberts, P., Rouil, L., Stern, R., Tarrasón, L., Thunis, P., Vignati, E., White, L., Wind, P., 2007. Evaluation of long-term ozone simulations from seven regional air quality models and their ensemble average. Atmos. Environ. 41, 2083-2097.

Vautard, R., Szopa, S., Beekmann, M., Menut, L., Hauglustaine, D. A., Rouil, L., Roemer, M., 2006. Are decadal anthropogenic emission reductions in Europe consistent with surface ozone observations?, Geophys. Res. Lett., 33, L13810, doi:10.1029/2006GL026080.

Vautard, R., Schaap, M., Bergström, R., Bessagnet, B., Brandt, J., Builtjes, P.J.H., Christensen, J.H., Cuvelier, C., Foltescu, V., Graff, A., Kerschbaumer, A., Krol, M., Roberts, P., Rouïl, L., Stern, R.,

Tarrason, L., Thunis, P., Vignati, E., Wind, P., 2009. Skill and uncertainty of a regional air quality model ensemble. Atmos. Environ. 43, 4822-4832.

Vestreng, V., Rigler, E., Adams, M., Kindbom, K., Pacyna, J., Denier van der Gon, H., Reis, S., 2006. Directive, Stage 1, 2 and 3 review and Evaluation of inventories of HM and POPs, Tech. Rep. 1/2006, EMEP/MSC-W Technical Report.

Vestreng, V., Ntziachristos, L., Semb, A., Reis, S., Isaksen, I. S. A., and Tarrasn, L., 2009. Evolution of NOx emissions in Europe with focus on road transport control measures, Atmos. Chem. Phys., 9, 1503–1520, doi:10.5194/acp-9-1503-2009.

Vingarzan, R., 2004. A review of surface ozone background levels and trends, Atmos. Environ., 38, 3431–3442.

Visschedijk, A.J.H., Zandveld, P.Y.J., Denier van der Gon, H., 2007. High Resolution Gridded European Emission Database for the EU Integrate Project GEMS. TNO-report 2007-A771 R0233/B.

Wild, O. and Akimoto, H., 2001. Intercontinental transport of ozone and its precursors in a threedimensional global CTM, J. Geophys. Res., 106, 27,729-27,744.

Wild, O., Pochanart, P., and Akimoto, H., 2004. Trans-Eurasian transport of ozone and its precursors, J. Geophys. Res., 109, doi:10.1029/2003JD004501.

Wilson, R.C., Fleming, Z.L., Monks, P.S., Clain, G., Henne, S., Konovalov, I.B., Szopa, S., Menut, L., 2012. Have primary emission reduction measures reduced ozone across Europe? An analysis of European rural background ozone trends 1996–2005, Atmos. Chem. Phys., 12, 437-454, doi:10.5194/acp-12-437-2012.

Yarwood. G., Rao, S., Yocke, M., and Whitten. G.Z., 2005. Updates to the Carbon Bond chemical mechanism: CB05. Final Report prepared for US EPA. Available at http://www.camx.com/publ/pdfs/CB05\_Final\_Report\_120805.pdf.

Zanis, P., 1999a. In-situ photochemical control of ozone at the Jungfraujoch in the Swiss Alps. PhD thesis, School of Sciences, University of Bern, editor: Geographica Bernensia, G59, ISBN 3-906151-34-4, pp. 126.

Zanis, P., Schuepbach, E., Scheel, H., Baudenbacher, M., and Buchmann, B., 1999b. Inhomogeneity and trends in the surface ozone record (1988-1996) at Jungfraujoch in the Swiss Alps, Atmos. Environ., 33, 3777-3786.

Zanis, P., Katragkou, E., Tegoulias, I., Poupkou, A., Melas, D., 2011. Evaluation of near surface ozone in air quality simulations forced by a regional climate model over Europe for the period 1991-2000. Atmospheric Environment. 45, 6489-6500.

Zanis, P., Ntogras, C., Zakey, A., Pytharoulis, I., Karacostas, Th., 2012. Regional climate feedback of anthropogenic aerosols over Europe with RegCM3. Climate Research. 52, 267-278.

Zanis, P., Hadjinicolaou, P., Pozzer, A., Tyrlis, E., Dafka, S., Mihalopoulos, N., and Lelieveld, J.: Summertime free-tropospheric ozone pool over the eastern Mediterranean/Middle East, Atmos. Chem. Phys., 14, 115-132, doi:10.5194/acp-14-115-2014, 2014

Zeng X., Zhao M., Dickinson R.E., 1998. Intercomparison of bulk aerodynamic algorithms for the computation of sea surface fluxes using TOGA COARE and TAO data. J Climate 11:2628–2644.

Zeng, G., and J. A. Pyle, 2005. Influence of *El Niño* Southern Oscillation on stratosphere/troposphere exchange and the global tropospheric ozone budget, Res. Lett., 32, L01814, doi:10.1029/2004GL021353.

Zyrichidou, I., Koukouli, M.E., Balis, D.S., Katragkou, E., Melas, D., Poupkou, A., Kioutsioukis, I., van der, A.,R., Boersma, R.K., van Roozendael, M., Richter, A., 2009. Satellite observations and model simulations of tropospheric NO2 columns over south-eastern Europe. Atmos. Chem. Phys. 9, 6119e6134. http://dx.doi.org/10.5194/acp-9-6119-2009.

# ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

OTATIONO		r			NSD			MNMB	
STATIONS	CONST	RUN1	RUN2	CONST	RUN1	RUN2	CONST	RUN1	RUN2
AT02	0.82	0.86	0.86	1.14	0.87	0.85	-6.62	-5.84	-7.45
AT04	0.70	0.78	0.78	1.13	0.71	0.69	-5.29	-4.34	-5.58
AT05	0.54	0.66	0.66	1.04	0.64	0.62	9.21	10.10	8.94
AT30	0.86	0.89	0.89	1.03	0.77	0.75	-3.81	-3.05	-4.62
AT32	0.74	0.79	0.79	1.17	0.74	0.71	-8.86	-7.79	-8.94
AT33	0.32	0.50	0.50	1.36	0.86	0.83	3.87	5.55	4.44
AT40	0.81	0.83	0.84	1.24	0.89	0.87	-22.61	-22.30	-23.69
AT41	0.75	0.81	0.81	1.03	0.69	0.67	-2.79	-1.75	-3.04
AT42	0.77	0.83	0.83	1.21	0.87	0.86	5.19	6.16	4.68
AT43	0.83	0.85	0.86	1.01	0.75	0.74	-1.79	-1.08	-2.57
AT44	0.87	0.91	0.92	0.79	0.56	0.54	3.64	3.18	1.87
AT45	0.76	0.81	0.82	1.07	0.77	0.76	22.28	23.01	21.61
AT46	0.84	0.87	0.88	1.15	0.88	0.86	10.27	11.07	9.45
AT47	0.83	0.87	0.87	1.14	0.87	0.85	-4.73	-3.95	-5.56
BE01	0.79	0.85	0.85	1.21	0.83	0.80	-1.29	-0.50	-2.02
BE32	0.70	0.73	0.73	1.29	0.91	0.88	-22.75	-21.49	-23.17
BE35	0.72	0.77	0.77	1.47	1.01	0.98	2.17	3.64	1.99
CH02	0.77	0.78	0.80	0.87	0.53	0.50	44.89	45.29	44.28
CH03	0.75	0.78	0.79	1.01	0.65	0.63	34.28	35.25	34.12
CH04	0.81	0.84	0.84	1.08	0.66	0.63	-11.42	-10.61	-11.67
CH05	0.75	0.79	0.79	1.08	0.67	0.64	-6.21	-5.06	-6.17
CY02	0.83	0.53	0.50	1.05	0.58	0.56	5.14	0.40	-0.67
CZ01	0.81	0.86	0.86	1.17	0.87	0.85	-26.40	-25.67	-27.36
CZ03	0.75	0.82	0.81	1.26	0.93	0.92	-20.30	-19.32	-20.99
DE01	0.86	0.90	0.89	1.22	0.85	0.81	4.27	5.32	3.73
DE02	0.79	0.86	0.86	1.14	0.82	0.79	5.78	6.80	4.95
DE05	0.83	0.86	0.85	1.19	0.85	0.83	-24.62	-23.62	-25.04
DE09	0.82	0.88	0.87	1.18	0.81	0.78	11.33	12.28	10.45
DE12	0.81	0.87	0.88	1.29	0.94	0.91	8.24	9.93	7.99
DE26	0.72	0.78	0.79	1.05	0.73	0.70	15.69	16.42	14.62
DE35	0.83	0.88	0.88	1.08	0.81	0.80	-14.12	-12.77	-14.57

**Πίνακας Π.1** Στατιστικοί δείκτες r, NSD και MNMB για τις προσομοιώσεις CONST, RUN1 και RUN2 για την περίοδο 1996-2000 για το σύνολο των 80 σταθμών του EMEP.

ΠΑΡΑΡΤΗΛ

<i>MA</i> 153
---------------

DK31	0.80	0.87	0.87	1.34	0.95	0.91	11.11	13.03	11.34
DK41	0.78	0.86	0.86	1.44	1.04	1.00	19.32	20.91	18.95
EE11	0.71	0.79	0.77	1.11	0.77	0.73	-4.98	-4.08	-6.59
ES07	0.62	0.60	0.64	0.80	0.45	0.44	-5.34	-6.09	-7.11
FI09	0.77	0.80	0.79	1.32	0.86	0.83	8.18	8.02	5.87
FI17	0.36	0.60	0.58	0.92	0.60	0.58	13.91	13.79	11.49
FI22	0.17	0.83	0.83	0.63	0.53	0.49	9.80	8.61	6.28
FI96	0.15	0.81	0.82	0.75	0.65	0.59	-2.39	-2.95	-4.00
FR08	0.87	0.89	0.89	1.11	0.75	0.73	-21.49	-20.64	-21.92
FR09	0.78	0.84	0.83	1.12	0.75	0.72	-3.78	-3.89	-5.33
GB02	0.39	0.77	0.78	1.38	0.98	0.92	19.05	20.69	19.17
GB06	0.29	0.76	0.77	1.13	1.06	1.02	46.16	46.93	45.61
GB13	0.45	0.74	0.78	1.18	0.80	0.76	25.24	25.54	24.34
GB14	0.66	0.76	0.76	1.06	0.75	0.73	-6.63	-5.17	-6.97
GB15	0.25	0.83	0.84	1.06	0.93	0.87	7.82	9.37	7.83
GB31	0.64	0.88	0.90	1.29	1.00	0.96	-10.61	-8.60	-10.08
GB33	0.33	0.74	0.76	1.59	1.10	1.05	-0.04	2.27	0.48
GB36	0.78	0.87	0.88	1.35	0.95	0.91	-2.77	-1.23	-2.86
GB37	0.64	0.80	0.80	1.36	1.01	0.97	-43.64	-42.20	-44.15
GB38	0.74	0.84	0.84	1.14	0.74	0.70	-10.10	-8.68	-10.21
GB39	0.80	0.89	0.89	1.33	0.87	0.83	12.82	14.41	12.91
GB44	0.62	0.80	0.81	1.34	0.91	0.87	7.92	8.91	7.48
IE31	0.22	0.86	0.88	1.00	0.93	0.90	5.01	6.12	4.88
IT01	0.86	0.86	0.85	1.21	0.82	0.81	66.85	65.02	64.04
IT04	0.84	0.85	0.86	0.92	0.59	0.58	61.35	61.73	60.70
LT15	0.78	0.88	0.88	1.43	1.01	0.97	21.35	20.65	18.56
LV10	0.60	0.69	0.70	1.45	1.03	1.01	27.20	27.74	26.04
NL09	0.72	0.82	0.81	1.38	0.91	0.88	30.41	31.81	30.14
NL10	0.80	0.86	0.86	1.49	1.08	1.06	8.44	10.69	8.81
NO01	0.39	0.74	0.72	1.19	0.83	0.76	28.59	30.21	28.45
NO15	-0.01	0.73	0.73	0.76	0.67	0.60	8.12	8.89	6.79
NO39	-0.13	0.67	0.66	0.66	0.56	0.50	20.52	22.21	20.26
NO41	0.39	0.83	0.81	0.90	0.70	0.64	25.44	27.02	25.11
NO43	0.59	0.83	0.81	1.23	0.87	0.81	26.95	28.32	26.41
NO52	0.47	0.76	0.72	1.44	0.96	0.85	21.90	22.74	20.79
NO56	0.63	0.86	0.82	0.99	0.78	0.70	25.07	27.05	24.67
PL02	0.64	0.73	0.73	1.23	0.97	0.96	-16.38	-15.64	-17.81
PL04	0.59	0.73	0.72	1.03	0.69	0.67	8.47	9.01	7.16
PL05	0.53	0.68	0.67	1.05	0.79	0.77	-5.68	-5.46	-7.40
PT04	0.08	0.14	0.17	0.64	0.35	0.34	34.95	34.56	33.72
SE11	0.73	0.85	0.85	1.19	0.86	0.82	7.99	9.07	7.20
SE12	0.57	0.82	0.80	1.16	0.75	0.70	17.79	18.69	16.68
	1			1					

ПАРАРТНМА 154

SE13	0.16	0.83	0.84	0.69	0.61	0.55	7.52	7.30	5.07
SE32	0.64	0.84	0.83	1.10	0.77	0.72	14.06	15.04	13.13
SE35	0.23	0.81	0.79	0.72	0.58	0.53	27.57	28.27	26.11
SI31	0.75	0.82	0.81	1.00	0.67	0.66	14.30	14.61	13.24
SI33	0.79	0.83	0.82	1.18	0.87	0.86	0.72	1.06	-0.30
SK04	0.42	0.58	0.55	1.23	0.88	0.86	6.01	7.49	5.26
SK06	0.48	0.62	0.60	1.45	1.02	1.01	2.05	2.12	0.37

			WINT	ER		
0717010		NSD			MNMB	
STATIONS -	CONST	RUN1	RUN2	CONST	RUN1	RUN2
AT02	0.39	0.51	0.48	-31.86	-14.88	-16.85
AT04	0.39	0.49	0.44	-19.57	-4.46	-5.69
AT05	0.24	0.31	0.29	-3.52	10.94	9.70
AT30	0.35	0.47	0.43	-22.84	-6.80	-8.62
AT32	0.63	0.72	0.66	-22.47	-7.36	-8.48
AT33	0.35	0.48	0.43	-20.08	-5.62	-6.89
AT40	0.76	1.00	0.92	-49.18	-34.84	-36.36
AT41	0.30	0.39	0.34	-16.17	-0.43	-1.78
AT42	0.38	0.52	0.47	-17.37	-1.33	-3.00
AT43	0.45	0.59	0.55	-15.88	-0.04	-1.75
AT44	0.34	0.46	0.42	8.11	22.43	21.19
AT45	0.40	0.53	0.49	10.16	25.33	23.83
AT46	0.38	0.49	0.46	-6.65	10.11	8.10
AT47	0.39	0.50	0.47	-28.09	-11.07	-13.05
BE01	0.53	0.70	0.67	-17.87	-0.45	-2.14
BE32	0.46	0.62	0.59	-58.27	-38.11	-39.52
BE35	0.64	0.85	0.81	-29.57	-9.23	-10.49
CH02	0.36	0.46	0.42	64.63	76.78	75.92
CH03	0.33	0.39	0.36	42.86	57.28	56.25
CH04	0.63	0.80	0.73	-22.21	-8.25	-9.28
CH05	0.49	0.60	0.55	-16.95	-2.09	-3.15
CY02	0.65	0.78	0.66	1.80	7.58	6.63
CZ01	0.30	0.42	0.37	-58.04	-41.79	-43.77
CZ03	0.34	0.45	0.42	-55.49	-38.40	-40.35
DE01	0.80	1.01	0.97	-7.33	8.83	7.36
DE02	0.49	0.71	0.65	-16.20	0.90	-1.04
DE05	0.63	0.84	0.75	-51.33	-35.33	-36.95
DE09	0.56	0.74	0.69	-1.71	13.73	11.84
DE12	0.71	0.95	0.90	-19.25	-0.09	-2.00
DE26	0.46	0.58	0.54	5.40	20.14	18.22
DE35	0.34	0.46	0.43	-42.37	-24.35	-26.48
DK31	0.99	1.24	1.18	-3.22	12.91	11.45
DK41	0.51	0.66	0.63	1.46	18.71	16.72
EE11	0.61	0.76	0.72	-16.92	-2.93	-5.59
ES07	0.38	0.39	0.41	-13.80	-4.02	-4.52
FI09	0.94	1.18	1.10	-2.54	10.82	8.22

Πίνακας Π.2 Στατιστικοί δείκτες NSD και MNMB για τις προσομοιώσεις CONST, RUN1 και RUN2 για το χειμώνα της περιόδου 1996-2000 για το σύνολο των 80 σταθμών του EMEP.

FI17	0.47	0.57	0.54	-0.72	11.01	8.14
FI22	0.45	0.66	0.59	-8.28	0.50	-2.24
FI96	0.53	0.71	0.67	-20.49	-11.59	-12.22
FR08	0.58	0.75	0.71	-39.13	-23.14	-24.46
FR09	0.51	0.66	0.63	-17.24	0.67	-0.43
GB02	0.82	1.09	1.04	-3.77	13.11	12.04
GB06	0.89	1.22	1.17	27.56	42.49	41.73
GB13	0.81	1.00	0.99	13.62	28.56	28.17
GB14	0.86	1.05	1.03	-20.80	-1.82	-3.28
GB15	0.82	1.10	1.05	-9.82	5.50	4.17
GB31	0.96	1.18	1.16	-33.70	-15.82	-16.56
GB33	0.61	0.86	0.82	-32.23	-12.04	-13.44
GB36	0.73	0.95	0.92	-24.06	-3.80	-4.51
GB37	0.66	0.90	0.87	-82.44	-61.38	-62.43
GB38	0.67	0.83	0.81	-26.50	-6.80	-7.42
GB39	0.50	0.69	0.66	-1.14	18.06	16.85
GB44	0.81	1.01	0.99	-8.30	9.84	9.26
IE31	0.87	1.14	1.12	-13.49	1.72	1.45
IT01	0.69	0.88	0.79	77.54	86.30	85.34
IT04	0.74	0.96	0.93	97.49	109.00	108.14
LT15	0.63	0.77	0.75	8.01	21.79	19.84
LV10	0.56	0.70	0.67	10.10	23.62	21.75
NL09	0.97	1.19	1.15	15.60	32.25	30.65
NL10	0.54	0.76	0.72	-28.32	-5.31	-7.13
NO01	0.68	0.93	0.85	12.27	27.47	25.86
NO15	0.90	1.24	1.13	-12.71	-0.27	-2.60
NO39	0.59	0.84	0.76	-8.36	6.26	4.26
NO41	0.66	0.93	0.85	10.57	25.11	23.09
NO43	0.63	0.90	0.82	14.40	29.50	27.60
NO52	0.63	0.88	0.80	10.90	26.66	24.78
NO56	0.77	1.05	0.98	16.87	32.26	29.93
PL02	0.17	0.23	0.21	-65.36	-48.63	-51.55
PL04	0.41	0.50	0.48	-5.23	8.71	6.82
PL05	0.28	0.35	0.33	-32.16	-18.77	-20.93
PT04	0.26	0.32	0.33	13.06	23.83	23.43
SE11	0.48	0.68	0.63	-9.44	6.07	4.23
SE12	0.59	0.78	0.71	4.67	19.10	17.01
SE13	0.63	0.84	0.78	-9.64	0.13	-2.51
SE32	0.54	0.79	0.72	-1.35	13.10	11.15
SE35	0.57	0.75	0.70	6.91	18.89	16.37
SI31	0.31	0.42	0.39	9.22	23.66	21.87
SI33	0.39	0.51	0.47	-22.07	-6.49	-8.22

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	157
-----------	-----

SK04	0.25	0.34	0.28	-23.32	-7.62	-10.22
SK06	0.25	0.29	0.26	-29.03	-15.97	-18.06

			SPRIN	NG		
		NSD			MNMB	
STATIONS -	CONST	RUN1	RUN2	CONST	RUN1	RUN2
AT02	1.59	1.15	1.18	-17.93	-13.74	-16.47
AT04	1.32	0.82	0.85	-18.75	-14.03	-16.16
AT05	1.52	0.92	0.93	-9.72	-5.36	-7.35
AT30	1.36	0.95	0.97	-14.79	-10.07	-12.71
AT32	1.41	0.88	0.91	-20.95	-15.85	-17.81
AT33	1.76	1.13	1.16	-10.81	-5.84	-7.96
AT40	1.15	0.81	0.83	-24.26	-20.39	-22.84
AT41	1.34	0.89	0.92	-18.76	-13.90	-16.12
AT42	1.64	1.16	1.19	-9.31	-4.24	-6.74
AT43	1.01	0.72	0.73	-12.18	-7.76	-10.29
AT44	0.95	0.55	0.60	-14.80	-11.17	-13.68
AT45	1.42	0.99	1.01	1.10	5.76	3.32
AT46	1.30	0.93	0.95	-2.63	1.74	-0.98
AT47	1.42	1.03	1.05	-16.10	-11.90	-14.63
BE01	1.17	0.81	0.83	-11.32	-4.67	-6.95
BE32	1.08	0.77	0.78	-25.26	-17.40	-20.16
BE35	1.69	1.22	1.22	-8.86	-0.13	-3.19
CH02	1.23	0.77	0.76	15.79	20.72	19.00
CH03	1.45	0.95	0.97	8.06	13.41	11.43
CH04	1.28	0.80	0.79	-21.44	-16.54	-18.28
CH05	1.29	0.78	0.78	-19.47	-14.25	-16.11
CY02	1.14	0.60	0.66	5.44	1.55	-0.34
CZ01	1.50	1.06	1.08	-32.58	-27.46	-30.38
CZ03	1.75	1.27	1.29	-29.11	-23.53	-26.29
DE01	1.86	1.38	1.30	-6.93	-0.33	-2.89
DE02	1.37	0.96	0.93	-12.33	-4.69	-8.11
DE05	1.23	0.87	0.88	-29.56	-24.38	-26.77
DE09	1.84	1.38	1.31	-4.55	2.08	-1.08
DE12	1.68	1.16	1.15	-2.72	4.92	1.96
DE26	1.12	0.83	0.80	-4.12	2.02	-1.09
DE35	1.35	0.96	0.98	-24.55	-18.72	-21.58
DK31	1.48	1.10	1.02	0.92	9.01	5.89
DK41	1.98	1.41	1.36	8.43	16.07	12.65
EE11	1.72	1.29	1.24	-14.85	-8.48	-12.58
ES07	0.48	0.33	0.31	-7.19	-5.35	-6.40
FI09	1.59	1.11	1.10	2.46	8.49	4.88

Πίνακας Π.3 Στατιστικοί δείκτες NSD και MNMB για τις προσομοιώσεις CONST, RUN1 και RUN2 για την άνοιξη της περιόδου 1996-2000 για το σύνολο των 80 σταθμών του EMEP.

FI17	1.12	0.86	0.83	-10.90	-4.43	-7.82
FI22	0.96	0.46	0.51	-12.91	-4.65	-8.28
FI96	1.23	0.77	0.65	-17.63	-8.50	-11.26
FR08	0.99	0.67	0.68	-26.78	-20.41	-22.50
FR09	1.35	0.94	0.95	-18.06	-11.34	-13.62
GB02	2.25	1.39	1.33	6.00	14.76	12.49
GB06	1.67	1.23	1.11	31.53	39.89	38.17
GB13	1.18	1.02	0.94	5.67	12.28	10.77
GB14	1.59	1.10	1.13	-22.94	-14.19	-16.72
GB15	2.83	1.71	1.44	-1.69	7.15	4.69
GB31	1.32	1.17	1.10	-18.39	-9.70	-11.66
GB33	3.65	2.18	2.20	-8.40	1.48	-1.14
GB36	1.18	0.92	0.87	-9.06	-0.10	-2.37
GB37	1.58	1.15	1.13	-43.06	-32.82	-35.57
GB38	1.27	0.97	0.93	-22.93	-14.63	-16.81
GB39	1.62	1.08	1.08	0.09	8.04	5.72
GB44	1.41	1.23	1.17	-5.47	2.71	0.91
IE31	1.25	0.97	0.89	-4.53	4.25	2.72
IT01	1.34	0.77	0.80	57.58	58.54	56.79
IT04	1.21	0.77	0.72	23.29	28.31	26.54
LT15	2.24	1.59	1.56	7.39	13.36	9.38
LV10	1.50	1.07	1.07	15.53	20.16	17.83
NL09	1.84	1.31	1.26	7.74	15.30	12.65
NL10	1.55	1.08	1.12	0.03	8.99	5.95
NO01	2.12	1.39	1.29	9.32	17.63	14.36
NO15	0.96	0.72	0.54	-10.08	-0.68	-4.30
NO39	0.99	0.78	0.57	-3.16	5.99	2.54
NO41	1.79	1.39	1.07	2.29	11.17	7.67
NO43	1.75	1.19	1.11	9.81	17.91	14.45
NO52	2.56	1.71	1.47	10.13	18.76	14.80
NO56	1.31	1.04	0.86	5.43	14.37	9.97
PL02	1.60	1.19	1.23	-24.86	-20.07	-23.35
PL04	1.33	1.01	0.95	-14.07	-8.37	-11.58
PL05	0.88	0.63	0.64	-24.71	-19.72	-22.84
PT04	0.25	0.14	0.16	25.34	27.97	27.30
SE11	1.24	0.85	0.82	-6.67	0.39	-2.97
SE12	2.00	1.43	1.28	-1.47	5.69	2.15
SE13	1.29	0.87	0.74	-12.33	-3.02	-6.62
SE32	1.61	1.09	1.01	-2.58	4.57	1.17
SE35	1.67	1.23	1.13	0.10	8.62	5.00
SI31	1.15	0.76	0.78	-4.47	-0.67	-2.90
SI33	1.38	0.95	0.99	-7.42	-4.66	-7.06

SK04	1.28	0.86	0.91	-15.92	-10.15	-14.21
SK06	1.86	1.27	1.36	-12.93	-7.74	-10.85

			SUMM	ER		
		NSD			MNMB	
STATIONS	CONST	RUN1	RUN2	CONST	RUN1	RUN2
AT02	0.62	0.73	0.76	7.81	-7.46	-8.40
AT04	0.78	1.06	1.06	5.25	-9.29	-10.18
AT05	0.42	0.56	0.56	20.08	6.45	5.60
AT30	0.69	0.86	0.87	3.90	-11.59	-12.54
AT32	0.77	1.04	1.01	1.62	-13.23	-14.10
AT33	0.41	0.64	0.59	25.82	11.91	11.60
AT40	0.60	0.77	0.79	-7.44	-21.85	-22.72
AT41	0.75	0.98	0.99	4.60	-10.30	-11.17
AT42	0.72	0.92	0.93	18.54	3.26	2.32
AT43	0.56	0.71	0.71	4.53	-10.54	-11.45
AT44	0.44	0.58	0.59	-0.14	-14.28	-15.14
AT45	0.54	0.70	0.70	25.93	11.10	10.21
AT46	0.54	0.66	0.67	19.23	3.88	2.93
AT47	0.63	0.74	0.76	9.57	-5.71	-6.66
BE01	0.56	0.82	0.81	12.51	-6.65	-7.65
BE32	0.72	0.98	0.96	3.51	-18.59	-19.77
BE35	0.62	0.91	0.90	23.45	1.68	0.51
CH02	0.55	0.81	0.77	31.35	16.69	15.86
CH03	0.76	1.02	0.99	27.72	12.74	11.87
CH04	0.53	0.78	0.75	-3.79	-18.62	-19.45
CH05	0.77	1.02	1.00	1.45	-13.20	-14.07
CY02	0.51	0.62	0.55	0.98	-13.78	-14.68
CZ01	0.76	0.91	0.93	-4.71	-20.83	-21.83
CZ03	0.99	1.19	1.22	3.98	-12.76	-13.81
DE01	0.78	1.03	1.06	15.68	-2.63	-3.80
DE02	0.52	0.69	0.69	17.58	-0.43	-1.56
DE05	0.76	0.95	0.95	-7.76	-23.22	-24.11
DE09	0.58	0.63	0.60	21.48	4.10	2.95
DE12	0.61	0.78	0.78	25.75	6.32	5.14
DE26	0.43	0.48	0.46	24.81	7.94	6.84
DE35	0.76	0.89	0.89	2.20	-14.72	-15.75
DK31	0.54	0.76	0.77	24.85	6.82	5.88
DK41	0.80	0.99	1.00	35.54	17.38	16.10
EE11	0.50	0.63	0.67	8.65	-8.50	-9.99
ES07	0.16	0.15	0.18	-3.23	-17.10	-18.09
F109	0.52	0.66	0.69	20.05	3.28	2.06

Πίνακας Π.4 Στατιστικοί δείκτες NSD και MNMB για τις προσομοιώσεις CONST, RUN1 και RUN2 για το καλοκαίρι της περιόδου 1996-2000 για το σύνολο των 80 σταθμών του EMEP.

FI17	0.27	0.36	0.40	32.29	15.47	14.05
FI22	0.29	0.44	0.57	32.66	13.98	12.08
FI96	0.44	0.46	0.65	21.13	2.53	0.25
FR08	0.47	0.66	0.65	-8.08	-25.08	-25.95
FR09	0.52	0.74	0.74	9.61	-10.10	-11.13
GB02	0.49	0.89	0.83	44.24	23.66	22.58
GB06	0.41	0.94	0.87	65.36	45.12	44.19
GB13	0.60	0.86	0.84	43.49	22.83	21.93
GB14	0.67	0.92	0.86	10.51	-12.63	-13.97
GB15	0.34	0.73	0.68	29.92	9.36	8.54
GB31	0.55	0.64	0.68	16.32	-7.12	-8.45
GB33	0.53	0.94	0.88	34.25	11.67	10.48
GB36	0.86	1.07	1.09	17.77	-7.06	-8.41
GB37	0.56	0.74	0.73	-5.35	-32.61	-34.21
GB38	0.74	1.03	1.02	12.76	-11.56	-12.88
GB39	0.52	0.74	0.71	28.31	6.68	5.52
GB44	0.83	1.03	1.05	26.82	3.58	2.45
IE31	0.30	0.82	0.71	29.22	7.07	6.17
IT01	0.60	0.52	0.55	51.20	38.00	37.29
IT04	0.54	0.63	0.66	38.70	24.83	23.98
LT15	0.84	1.05	1.14	35.66	19.39	18.40
LV10	0.57	0.69	0.75	44.67	29.25	28.03
NL09	0.85	0.86	0.86	41.41	22.69	21.62
NL10	0.76	0.98	0.97	30.90	7.79	6.49
NO01	0.65	0.90	0.93	46.97	29.86	28.64
NO15	0.37	0.52	0.58	37.57	19.42	17.78
NO39	0.31	0.51	0.57	55.56	38.03	36.55
NO41	0.32	0.49	0.53	45.33	28.36	26.97
NO43	0.53	0.71	0.74	43.14	25.95	24.69
NO52	0.61	0.81	0.82	38.06	19.18	17.85
NO56	0.47	0.60	0.63	38.26	20.79	19.08
PL02	0.82	0.90	0.95	19.35	2.76	1.59
PL04	0.50	0.57	0.58	24.23	7.90	6.78
PL05	0.65	0.74	0.79	22.91	7.31	6.20
PT04	0.12	0.13	0.15	57.15	42.62	41.84
SE11	0.55	0.70	0.69	25.89	8.33	7.15
SE12	0.50	0.61	0.60	34.81	17.61	16.39
SE13	0.32	0.36	0.46	31.91	14.20	12.19
SE32	0.51	0.62	0.62	29.60	12.66	11.49
SE35	0.29	0.52	0.56	51.69	34.83	33.39
SI31	0.58	0.73	0.76	17.80	4.07	3.24
SI33	0.47	0.56	0.58	12.38	-1.32	-2.12

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	163
-----------	-----

SK04	0.54	0.58	0.60	41.28	25.92	24.61
SK06	0.56	0.58	0.62	28.70	13.62	12.49

	AUTUMN								
		NSD			MNMB	MNMB			
STATIONS	CONST	RUN1	RUN2	CONST	RUN1	RUN2			
AT02	1.41	1.12	1.04	15.51	12.71	11.92			
AT04	1.77	1.29	1.15	11.92	10.40	9.72			
AT05	1.81	1.28	1.12	30.00	28.37	27.79			
AT30	0.97	0.75	0.69	18.50	16.25	15.40			
AT32	1.65	1.22	1.09	6.35	5.29	4.65			
AT33	3.26	2.34	2.06	23.98	22.25	21.61			
AT40	1.29	0.98	0.89	-9.58	-12.13	-12.85			
AT41	1.45	1.09	0.98	19.19	17.61	16.92			
AT42	1.42	1.09	0.99	28.89	26.97	26.15			
AT43	1.18	0.92	0.85	16.36	14.04	13.22			
AT44	0.86	0.63	0.57	21.04	18.63	17.95			
AT45	1.25	0.95	0.87	51.94	49.86	49.09			
AT46	1.24	0.99	0.92	31.14	28.55	27.75			
AT47	1.35	1.07	0.99	15.70	12.90	12.10			
BE01	1.45	1.06	0.93	11.23	10.49	9.43			
BE32	1.15	0.86	0.77	-10.14	-11.17	-12.52			
BE35	1.50	1.11	0.97	23.61	23.04	21.75			
CH02	1.36	0.98	0.87	67.78	66.97	66.35			
CH03	1.69	1.27	1.14	58.48	57.55	56.95			
CH04	1.37	0.98	0.87	1.78	0.96	0.32			
CH05	1.41	1.03	0.92	10.12	9.31	8.67			
CY02	1.23	0.57	0.65	12.01	5.18	4.59			
CZ01	1.09	0.85	0.78	-10.67	-12.70	-13.67			
CZ03	1.45	1.13	1.04	-0.56	-2.56	-3.53			
DE01	1.17	0.89	0.80	0.80 14.91		13.80			
DE02	1.31	1.02	0.93	30.19	29.51	28.38			
DE05	1.17	0.90	0.82	-9.82	-11.56	-12.32			
DE09	1.14	0.85	0.78	30.11	29.21	28.10			
DE12	1.32	1.05	0.97	30.68	29.91	28.20			
DE26	1.19	0.90	0.83	36.67	35.58	34.52			
DE35	1.02	0.80	0.73	9.83	8.10	6.95			
DK31	1.46	1.13	1.05	22.80	22.97	21.79			
DK41	1.42	1.08	0.99	31.85	31.48	30.34			
EE11	1.18	0.88	0.80	4.33	3.23	1.52			
ES07	0.76	0.44	0.33	5.25	2.45	0.80			
F109	1.00	0.70	0.65	10.95	9.87	8.56			

Πίνακας Π.5 Στατιστικοί δείκτες NSD και MNMB για τις προσομοιώσεις CONST, RUN1 και RUN2 για το φθινόπωρο της περιόδου 1996-2000 για το σύνολο των 80 σταθμών του EMEP.

FI17	1.36	0.89	0.85	34.95	33.09	31.56
FI22	1.24	0.54	0.55	27.74	24.62	23.55
FI96	1.02	0.60	0.55	9.00	6.11	7.50
FR08	1.22	0.94	0.84	-11.66	-13.43	-14.30
FR09	1.33	0.97	0.84	8.64	8.04	6.80
GB02	1.54	1.05	0.95	30.48	31.98	30.32
GB06	1.16	0.80	0.93	57.71	59.64	57.85
GB13	1.55	0.98	0.72	36.34	37.54	35.42
GB14	1.21	0.95	0.93	6.71	7.98	6.10
GB15	1.06	0.70	0.81	14.33	15.49	13.97
GB31	1.21	0.90	0.72	-3.44	0.06	-1.92
GB33	2.04	1.39	1.24	6.21	7.96	6.04
GB36	1.57	1.16	0.96	3.86	6.12	3.88
GB37	1.47	1.13	1.03	-43.71	-42.00	-44.38
GB38	0.84	0.61	0.49	-3.28	-1.24	-3.26
GB39	1.52	1.09	0.96	24.82	25.61	24.34
GB44	1.54	1.07	0.86	17.54	19.58	17.42
IE31	0.78	0.52	0.60	8.83	11.44	9.19
IT01	1.10	0.76	0.70	81.09	77.24	76.75
IT04	1.57	1.11	1.00	85.94	84.77	84.14
LT15	1.33	1.05	0.96	29.73	28.48	26.87
LV10	1.93	1.50	1.37	37.72	37.01	35.63
NL09	1.58	1.20	1.12	56.88	56.99	55.63
NL10	2.06	1.62	1.48	31.13	31.31	29.92
NO01	2.30	1.57	1.42	45.80	45.90	44.96
NO15	1.63	1.16	1.06	17.69	17.11	16.28
NO39	1.19	0.84	0.81	38.05	38.54	37.70
NO41	4.45	3.20	2.99	43.55	43.43	42.71
NO43	2.10	1.50	1.37	42.53	41.72	40.79
NO52	1.82	1.19	1.14	25.75	25.85	24.86
NO56	2.08	1.52	1.38	40.42	40.34	39.24
PL02	1.49	1.17	1.11	6.90	4.75	3.49
PL04	1.10	0.85	0.78	28.96	27.81	26.61
PL05	1.24	0.96	0.89	11.26	9.34	7.96
PT04	0.43	0.28	0.21	46.10	45.96	44.23
SE11	1.26	0.94	0.85	22.17	21.47	20.39
SE12	1.68	1.18	1.08	33.17	32.36	31.16
SE13	1.23	0.79	0.69	20.12	17.87	17.20
SE32	1.51	1.06	0.95	30.58	29.85	28.74
SE35	1.61	1.00	0.91	51.60	50.74	49.68
SI31	1.24	0.91	0.81	34.30	31.97	31.34
SI33	1.05	0.81	0.74	19.43	16.33	15.73

SK04	1.19	0.92	0.85	24.21	21.96	20.85	
SK06	1.82	1.34	1.24	20.26	17.37	16.45	

GTATIONS		ANNUA	\L	WI	NTER	SP	RING	SUN	MER	AU'	TUMN
STATIONS	r	NSD	MNMB	NSD	MNMB	NSD	MNMB	NSD	MNMB	NSD	MNMB
AT02	0.89	0.91	-11.78	0.70	-27.63	0.68	-14.63	0.82	-10.06	1.31	5.19
AT04	0.84	1.23	-27.10	0.94	-60.91	0.78	-20.26	1.08	-12.47	1.81	-14.73
AT05	0.59	1.37	3.08	0.45	-36.34	1.01	2.64	0.79	17.03	2.41	29.00
AT30	0.89	0.89	-11.89	0.69	-30.06	0.63	-12.49	0.84	-12.13	0.99	7.11
AT32	0.88	1.14	-40.73	1.43	-70.73	0.81	-30.27	0.90	-27.30	1.27	-34.60
AT33	0.39	1.84	-0.06	0.67	-49.28	1.18	4.66	1.15	24.61	4.45	25.01
AT40	0.71	1.23	-19.26	0.99	-51.66	0.42	-11.69	1.22	-12.83	1.57	-0.86
AT41	0.85	1.04	-16.81	0.80	-44.11	0.73	-14.14	0.93	-9.65	1.46	0.68
AT42	0.83	1.18	2.23	0.86	-25.53	0.89	1.16	0.90	9.88	1.59	23.40
AT43	0.87	0.87	-14.26	0.74	-29.50	0.45	-12.98	0.75	-14.28	1.16	-0.28
AT44	0.80	0.77	1.26	0.37	-0.30	0.34	-8.77	0.94	-9.70	1.03	22.84
AT45	0.84	0.97	5.03	0.73	-14.43	0.65	-1.97	0.70	6.15	1.29	30.38
AT46	0.88	0.93	5.85	0.71	-3.53	0.58	0.95	0.72	2.74	1.17	23.24
AT47	0.89	0.91	-9.90	0.69	-23.86	0.60	-12.79	0.82	-8.31	1.26	5.37
BE01	0.82	0.93	13.16	1.35	13.37	0.66	9.95	0.80	5.57	1.15	24.88
BE32	0.74	0.79	-24.47	1.11	-29.59	0.53	-27.80	0.55	-20.74	0.71	-19.41
BE35	0.83	0.92	-5.24	1.44	-11.27	0.79	-12.81	0.53	-3.23	0.95	6.12
CH02	0.77	0.80	46.56	0.82	65.63	0.59	27.48	1.13	23.43	1.32	69.69
CH03	0.92	0.81	0.46	1.00	-0.27	0.81	-7.76	0.66	-8.82	1.03	18.71
CH04	0.75	1.00	-9.65	1.43	-21.09	0.62	-9.68	1.09	-11.77	1.33	3.93
CH05	0.81	1.19	-13.19	0.89	-37.19	1.04	-11.57	1.05	-5.56	1.41	1.57
CY02	0.81	1.66	33.54	1.06	29.65	1.41	30.61	2.49	36.47	1.63	37.42
CZ01	0.85	0.99	-28.57	0.86	-55.26	0.62	-26.06	0.86	-17.78	1.17	-15.02
CZ03	0.81	1.19	-7.79	0.85	-38.37	0.93	-7.43	1.14	3.36	1.65	11.29
DE01	0.89	0.76	-2.95	1.09	5.51	0.97	-9.88	0.81	-12.25	0.97	4.35
DE02	0.87	0.92	2.23	1.42	-4.85	1.00	-7.36	0.59	0.84	1.19	18.55
DE05	0.84	1.15	-25.72	1.79	-56.54	0.66	-16.62	0.82	-15.33	1.21	-14.39
DE09	0.92	1.49	29.02	1.40	18.30	1.87	23.27	1.34	36.48	1.63	37.81
DE12	0.89	0.86	-0.51	1.38	-8.07	0.99	-8.41	0.57	-0.44	0.88	16.00
DE26	0.85	1.32	33.79	1.03	26.08	1.18	23.50	0.97	39.97	1.67	45.62
DE35	0.90	0.91	-15.51	0.98	-26.80	0.84	-19.51	0.53	-10.04	1.15	-4.98
DK31	0.89	1.46	36.87	1.06	34.01	1.45	30.51	2.45	39.52	1.47	43.61
DK41	0.88	0.98	19.45	0.94	25.54	1.14	11.06	1.22	13.15	1.40	28.06
EE11	0.85	0.76	-9.58	1.05	-8.66	0.67	-12.56	0.51	-13.54	0.93	-3.90

**Πίνακας Π.6** Στατιστικοί δείκτες για το παγκόσμιο μοντέλο ECHAM5/MOZ για την περίοδο 1996-2000 σε ετήσια (r, NSD, MNMB) και εποχιακή (NSD, MNMB) βάση για το σύνολο των 80 σταθμών του EMEP.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

4	1	6	8
_			_

ES07	0.68	1.05	11.93	0.67	2.66	0.70	11.40	0.46	15.61	0.83	19.80
FI09	0.84	1.42	10.43	1.45	1.57	1.16	12.27	1.05	20.44	0.90	6.37
FI17	0.83	0.71	14.34	0.90	13.29	0.45	3.71	0.58	11.55	1.07	28.82
FI22	0.90	0.89	3.85	1.00	4.00	1.18	-0.65	0.75	-1.10	1.13	13.15
FI96	0.73	1.26	-4.59	1.04	-1.70	1.21	-1.10	1.30	-23.12	2.41	6.33
FR08	0.87	0.92	-36.97	1.42	-56.38	0.65	-27.56	0.48	-30.17	0.76	-32.88
FR09	0.79	0.83	12.52	1.18	17.12	0.77	4.94	0.72	4.87	1.11	26.19
GB02	0.76	0.93	28.70	1.28	28.03	1.26	18.49	0.85	29.19	1.23	39.84
GB06	0.73	1.05	49.49	0.96	54.79	1.35	39.03	1.05	43.84	1.11	61.02
GB13	0.66	0.94	16.82	1.25	15.97	1.13	1.83	0.87	19.15	1.39	29.14
GB14	0.80	1.22	38.62	1.26	38.32	1.56	22.90	1.79	45.11	1.28	48.15
GB15	0.90	0.94	14.08	0.99	16.18	1.48	10.44	0.78	11.30	0.82	18.21
GB31	0.73	0.98	12.24	1.22	9.64	1.10	4.21	0.66	13.29	1.38	24.28
GB33	0.56	1.25	47.87	0.84	43.46	2.37	37.49	1.74	58.82	1.54	51.70
GB36	0.78	1.03	12.05	1.09	11.87	0.82	5.92	1.56	10.43	1.28	19.58
GB37	0.81	0.84	25.31	1.14	32.75	0.81	17.30	0.78	15.37	1.19	35.81
GB38	0.77	0.81	-1.84	1.23	3.40	0.78	-9.85	1.31	-1.90	0.62	1.21
GB39	0.78	1.56	30.75	1.52	22.84	1.27	15.35	1.12	47.64	1.45	37.63
GB44	0.72	1.01	19.89	1.33	23.00	1.16	9.24	0.98	16.03	1.27	31.49
IE31	0.83	0.92	7.71	0.86	13.46	1.05	2.45	0.91	4.74	0.76	10.21
IT01	0.83	1.64	72.82	1.00	73.84	0.78	60.79	2.13	62.62	1.70	94.05
IT04	0.86	0.90	57.02	1.00	85.16	0.97	31.77	0.70	28.20	1.62	82.96
LT15	0.88	1.13	5.46	1.05	-0.63	1.23	6.00	1.11	10.80	1.38	21.05
LV10	0.80	0.86	24.27	0.84	26.30	0.56	18.71	0.58	16.77	1.38	34.11
NL09	0.87	1.40	55.51	1.47	56.09	1.36	37.70	1.60	57.67	1.75	70.56
NL10	0.83	0.89	17.58	1.42	19.61	0.72	1.85	0.53	12.07	1.16	36.78
NO01	0.51	1.66	41.95	1.05	26.35	2.45	28.26	2.63	60.07	2.91	53.12
NO15	0.86	0.82	4.50	1.19	1.48	0.61	-1.20	1.02	7.47	1.01	10.23
NO39	0.77	0.64	20.63	0.97	6.07	0.59	6.64	0.90	33.87	0.84	35.94
NO41	0.65	0.96	21.60	1.26	13.75	1.44	6.22	1.43	28.20	4.92	38.23
NO43	0.77	1.02	25.33	1.11	26.85	0.99	14.42	1.74	21.63	2.04	40.44
NO52	0.85	1.15	17.66	1.16	20.10	1.15	15.34	1.44	13.78	1.71	21.01
NO56	0.74	0.99	24.39	1.37	24.07	0.83	11.89	1.48	22.00	2.27	39.63
PL02	0.87	0.87	11.71	0.77	6.67	0.64	1.49	0.75	11.26	1.31	28.56
PL04	0.76	0.95	5.53	0.87	-6.21	0.76	-4.74	0.74	10.46	1.32	22.63
PL05	0.81	0.72	6.94	0.83	6.78	0.52	-7.16	0.72	4.92	1.18	23.21
PT04	0.07	0.74	57.14	0.44	40.54	0.33	49.49	0.59	71.36	0.50	69.42
SE11	0.73	0.86	18.10	1.15	23.72	0.47	1.64	1.50	14.48	1.26	32.54
SE12	0.76	0.97	12.68	1.10	8.36	0.89	1.10	1.33	14.48	1.64	26.78
------	------	------	-------	------	--------	------	-------	------	-------	------	-------
SE13	0.86	1.00	5.99	1.34	6.47	1.04	3.29	1.09	-0.85	0.98	15.06
SE32	0.80	1.19	24.46	1.15	13.09	1.24	14.75	1.10	33.47	1.78	38.94
SE35	0.86	0.82	20.55	1.00	21.59	1.62	7.12	0.74	15.17	1.37	38.32
SI31	0.74	1.21	14.62	0.53	-9.23	0.69	10.25	1.15	17.86	1.69	38.03
SI33	0.77	1.22	10.60	0.52	-14.38	0.78	10.58	0.93	14.17	1.34	32.01
SK04	0.62	1.11	2.36	0.94	-24.08	0.57	-7.59	0.60	30.55	1.30	13.61
SK06	0.74	1.16	3.19	0.92	-16.03	0.88	0.98	0.55	14.22	1.83	13.88

Πίνακας Π.7 Εύρος μεταβολής του εποχιακού κύκλου (ppb), μέγιστο εποχιακού κύκλου (ppb) και μήνας εμφάνισης του μέγιστου για τις παρατηρήσεις και τις προσομοιώσεις CONST, RUN1 και RUN2 για την περίοδο 1996-2000 για το σύνολο των 80 σταθμών του EMEP.

		OBS			CONST			RUN1			RUN2			
Station	Range	Maximum	Month of maximum											
AT02	28.40	43.74	6	32.28	45.47	6	24.70	40.57	5	24.57	39.93	5		
AT04	21.26	49.70	4	24.73	50.60	8	16.50	45.32	6	15.64	44.72	6		
AT05	22.12	46.90	4	26.25	53.22	8	16.32	46.94	6	15.75	46.31	6		
AT30	28.14	43.68	5	30.62	45.84	6	22.72	40.72	6	22.77	40.23	6		
AT32	19.82	49.58	6	24.92	50.55	8	16.73	44.44	6	15.72	43.74	6		
AT33	19.56	46.46	4	25.36	51.88	8	16.27	46.27	6	15.87	45.85	6		
AT40	22.06	52.22	6	28.70	47.76	6	20.71	42.93	5	20.61	42.29	5		
AT41	26.28	48.68	6	26.56	49.10	6	18.24	43.92	6	17.58	43.35	6		
AT42	24.54	41.08	5	29.60	47.10	6	21.34	41.95	6	21.39	41.44	6		
AT43	27.76	44.88	6	30.48	46.57	6	22.47	41.46	6	22.51	40.97	6		
AT44	35.13	51.58	6	28.93	49.74	6	20.33	44.51	6	20.23	43.98	6		
AT45	25.34	37.80	5	29.03	47.36	6	20.79	42.24	6	20.83	41.74	6		
AT46	25.72	38.36	5	31.78	45.22	6	24.13	40.23	5	24.07	39.65	6		
AT47	27.66	42.92	6	32.28	45.47	6	24.70	40.57	5	24.57	39.93	5		
BE01	18.20	37.24	6	25.10	40.81	6	17.22	35.89	5	16.99	35.23	5		
BE32	17.42	34.88	5	26.04	35.93	6	18.79	30.79	5	18.23	30.19	5		
BE35	14.94	29.40	5	25.59	30.58	0	18.45	31.99	5	13.00	31.19	5		
CH02	20.20	37.30	0	22.22	48.97	0 0	13.95	43.00	6	12.89	42.88	6		
CH03	20.04	51.00	0 0	20.50	49.90	0 0	12.05	43.76	6	12.09	43.07	6		
CH04	20.00	50.10	6	22.22	51 /1	0 0	15.95	43.00	6	12.05	42.00	0		
CHUS	15.68	52.48	6	15 52	53 77	5	10.80	51 28	1	10.06	50.43	3		
CT02	24 94	46 78	5	30.20	44 48	6	22 54	39 35	-	22 42	38.88	-		
CZ01	24.34	43 72	5	30.38	43 74	6	22.34	38 56	6	22.42	38.08	6		
	22 32	42 00	6	27 70	48.60	6	17 95	42 79	6	17 92	42 17	6		
DE01	25.55	37.73	5	26.18	40.82	6	20.12	36.90	5	19.34	36.09	5		
DE05	23.98	50.58	8	28.91	46.48	6	20.61	41.34	6	20.65	40.81	6		
DE00	23.52	39.48	5	25.20	45.26	7	17.11	40.60	5	16.99	39.90	5		
DE12	20.25	32.30	5	27.25	39.41	6	20.13	34.27	6	19.40	33.74	6		
DE26	25.22	39.62	6	24.74	44.79	7	16.56	40.08	5	16.61	39.41	5		
DE35	27.50	42.74	5	30.17	43.00	6	22.68	37.84	6	22.40	37.37	6		
DK31	19.02	38.46	6	24.54	46.89	6	16.81	42.15	5	16.06	41.34	5		
DK41	18.48	32.88	5	27.96	45.26	6	20.28	41.08	5	20.12	40.30	5		
EE11	19.20	45.85	5	22.89	48.79	6	16.09	43.81	5	15.40	43.08	5		
ES07	21.93	56.77	7	20.25	52.31	7	10.64	46.19	4	10.83	46.02	4		
FI09	15.06	41.90	6	21.72	50.63	6	13.99	44.90	5	13.43	44.36	6		
FI17	19.58	40.64	4	18.85	44.20	6	12.56	40.01	5	12.19	39.58	5		
FI22	20.48	44.32	4	11.46	40.98	6	10.25	40.68	4	9.21	39.81	4		
F196	16.50	45.24	4	11.75	40.50	7	10.54	40.40	4	9.00	39.65	4		
FR08	23.68	48.84	8	25.91	43.04	8	17.37	37.54	6	17.25	36.94	6		
FR09	19.55	37.68	4	25.32	39.85	6	17.53	35.16	5	17.29	34.50	5		
GB02	13.12	33.50	5	19.14	41.40	6	14.49	39.79	5	13.58	39.00	5		
GB06	10.58	29.38	5	16.36	43.63	5	12.26	43.54	5	11.45	42.71	5		
GB13	14.28	38.00	4	18.93	46.04	6	9.67	41.52	4	9.94	41.37	4		
GB14	18.42	38.64	5	18.66	35.66	6	14.14	34.96	5	13.96	34.27	5		
GB15	12.12	40.90	4	14.92	44.19	5	11.80	44.06	5	10.59	43.11	5		
GB31	12.06	37.16	4	20.51	37.47	7	13.13	33.77	5	12.80	33.06	5		
GB33	10.92	34.00	5	21.86	39.05	6	16.65	37.29	5	15.76	36.47	5		
GB36	15.52	32.80	5	21.42	35.06	6	15.24	32.26	5	14.85	31.56	5		
GB37	13.70	35.18	5	21.77	29.32	6	17.54	27.48	5	17.12	26.82	5		
GB38	19.36	38.68	5	22.27	37.72	6	14.39	33.39	5	13.99	32.64	5		
GB39	17.62	34.46	5	23.25	39.61	6	18.04	38.13	5	17.75	37.37	5		
GB44	13.16	35.78	5	19.68	40.49	6	10.80	35.59	5	10.05	34.99	4		
IE31	12.92	42.32	4	15.11	43.42	5	12.11	43.58	5	10.70	42.91	4		
IT01	24.24	34.24	8	29.77	56.64	7	20.14	49.54	5	19.56	48.93	5		

## ПАРАРТНМА 171

			_			_			_			_
IT04	30.74	37.54	7	29.77	53.74	8	19.22	46.84	8	18.87	46.45	8
LT15	20.33	37.95	5	27.81	50.85	6	20.37	44.93	6	20.14	44.69	6
LV10	17.21	33.86	5	26.94	50.04	6	18.48	44.29	6	18.03	43.83	6
NL09	19.80	32.92	5	25.52	43.71	7	17.03	38.89	5	16.89	38.14	5
NL10	17.04	27.32	5	26.38	34.17	6	19.98	29.94	5	19.68	29.30	5
NO01	16.16	37.06	3	19.59	47.93	6	14.46	45.55	5	13.00	44.69	5
NO15	19.08	46.04	4	12.85	43.30	7	12.48	44.23	3	10.18	42.55	4
NO39	22.86	44.00	3	14.17	44.57	6	13.17	45.48	3	10.31	43.34	5
NO41	18.44	39.58	4	16.46	44.18	6	14.24	43.50	3	12.30	42.12	5
NO43	17.10	36.22	4	21.21	46.52	6	16.14	44.20	5	15.28	43.41	5
NO52	12.15	39.63	4	17.14	49.09	7	12.58	47.34	5	10.58	46.12	5
NO56	18.75	37.40	5	18.24	43.17	6	15.67	42.28	3	13.87	41.16	5
PL02	23.70	38.26	5	30.76	39.97	6	25.65	36.85	3	25.56	36.26	5
PL04	25.24	43.72	4	23.94	46.99	6	16.21	41.67	6	15.61	41.20	6
PL05	24.46	42.46	4	27.04	42.63	6	20.01	38.06	5	19.97	37.46	5
PT04	13.99	38.33	4	21.33	53.10	7	11.80	47.62	5	11.78	47.36	4
SE11	22.06	39.76	4	25.47	44.72	6	19.13	41.08	5	18.43	40.34	5
SE12	18.84	39.86	4	20.58	46.92	6	13.42	42.17	5	12.51	41.48	5
SE13	16.82	42.98	4	11.12	40.84	7	10.55	41.18	3	9.08	40.17	4
SE32	20.68	40.72	4	21.57	46.73	6	15.81	43.13	5	14.78	42.40	5
SE35	21.04	40.58	4	13.83	43.20	6	11.59	42.53	4	10.44	41.59	4
SI31	26.27	44.62	6	27.59	51.23	6	19.15	45.89	6	18.96	45.34	6
SI33	26.24	44.76	6	32.85	50.18	6	24.60	44.80	6	24.43	44.30	6
SK04	23.51	41.93	4	27.45	44.64	8	21.49	41.53	5	21.08	40.70	5
SK06	17.17	38.23	4	26.01	44.03	6	20.06	40.79	5	20.10	40.29	5

Πίνακας Π.8 Ετήσιες και εποχιακές τάσεις του επιφανειακού όζοντος (ppb/yr) για τις παρατηρήσεις και τις προσομοιώσεις RUN1 και RUN3 για την περίοδο 1996-2006 για το σύνολο των 74 σταθμών του EMEP. Με έντονο χρώμα απεικονίζονται οι στατιστικά σημαντικές τάσεις σε επίπεδο εμπιστοσύνης 90% και με κενά οι περιπτώσεις που δεν ικανοποιούν το κριτήριο πληρότητας δεδομένων 75%.

	ANNUAL			WINTER			SPRING			SUMMER			AUTUMN		
Stations	OBS	RUN1	RUN3												
AT02	0.14	0.03	0.05	0.00	0.00	0.14	0.24	-0.19	-0.16	0.13	0.11	-0.03	0.12	0.20	0.22
AT05	0.26	0.02	-0.02	0.52	-0.15	-0.07	0.12	-0.06	-0.08	0.00	0.13	-0.10	0.23	0.06	0.06
AT30	0.40	0.00	0.08	0.34	-0.01	0.19	0.53	-0.25	-0.16	0.30	0.12	0.03	0.31	0.11	0.21
AT32	0.25	0.01	0.00	0.28	-0.31	-0.19	0.19	-0.05	-0.01	0.39	0.27	0.05	0.08	-0.02	0.03
AT33	0.01	0.00	-0.06	0.28	-0.19	-0.15	-0.09	-0.02	-0.06	-0.18	0.10	-0.11	-0.30	0.04	0.01
AT40	0.26	0.00	-0.07	0.29	-0.04	-0.02	0.26	-0.16	-0.23	0.17	0.10	-0.10	0.18	0.10	0.04
AT41	0.06	0.00	-0.03	0.12	-0.29	-0.19	-0.01	-0.11	-0.13	0.07	0.20	0.00	-0.03	0.10	0.09
AT42	0.35	-0.01	0.05	0.29	-0.14	0.06	0.29	-0.17	-0.09	0.31	0.10	-0.03	0.35	0.12	0.20
AT43	0.59	0.01	-0.03	0.41	0.01	0.08	0.70	-0.21	-0.22	0.51	0.12	-0.07	0.37	0.09	0.04
AT44	0.32	0.00	-0.12	0.43	-0.05	-0.07		-0.13	-0.24	0.09	0.08	-0.16		0.06	-0.05
AT45	0.40	0.01	-0.01	0.26	-0.09	0.02	0.42	-0.17	-0.17	0.66	0.13	-0.04	0.28	0.12	0.09
AT46	0.57	0.02	0.08	0.54	0.02	0.19	0.78	-0.24	-0.16	0.49	0.10	0.00	0.51	0.19	0.25
AT47	0.15	0.03	0.05	-0.02	0.00	0.14	0.19	-0.19	-0.16	0.18	0.11	-0.03	0.10	0.20	0.22
BE01	0.43	0.04	0.13	0.40	-0.22	-0.03		-0.08	0.04	0.64	0.28	0.20	0.02	0.12	0.23
BE32	0.34	0.08	0.31		-0.13	0.15		0.01	0.28	0.45	0.25	0.31		0.12	0.42
BE35	0.15	0.06	0.27	0.01	-0.16	0.13		-0.05	0.19	0.24	0.27	0.31	-0.09	0.13	0.40
CH02	0.38	0.02	0.01	0.60	-0.23	-0.11	0.28	0.02	0.03	0.57	0.28	0.07	0.11	-0.08	-0.03
CH03	0.31	0.03	0.08	0.56	-0.29	-0.11	0.28	-0.01	0.08	0.42	0.29	0.10	0.03	0.00	0.12
CH04	0.15	0.02	0.01	0.07	-0.23	-0.11	0.04	0.02	0.03	0.37	0.28	0.07	0.10	-0.08	-0.03
CH05	0.35	0.05	0.05	0.30	-0.17	-0.04	0.21	-0.01	0.03	0.53	0.30	0.08	0.34	-0.05	0.01
CZ01	-0.25	0.04	0.15	-0.19	-0.01	0.21	-0.42	-0.14	-0.03	-0.48	0.08	0.01	-0.03	0.20	0.34
CZ03	0.09	0.03	0.23	-0.10	-0.10	0.22	0.12	-0.12	0.09	-0.06	0.13	0.14	0.17	0.20	0.44
DE01	0.34	0.12	0.05	0.45	0.23	0.24	0.40	0.04	-0.01	0.13	0.04	-0.14	0.27	0.21	0.18
DE02	0.28	0.08	0.16	0.29	0.05	0.18	0.42	-0.08	0.02	0.23	0.14	0.08	0.42	0.21	0.35
DE09	0.21	0.03	0.00	0.36	0.13	0.15	0.45	-0.16	-0.21	-0.14	0.15	-0.04	0.15	0.10	0.14
DE26	-0.02	0.02	0.04	-0.01	0.14	0.23	-0.11	-0.17	-0.16	-0.06	0.15	-0.01		0.09	0.18
DE35	0.38	0.05	0.16	0.02	-0.07	0.14	0.41	-0.09	0.02	0.28	0.17	0.07		0.18	0.34
DK31	0.03	0.08	-0.01		0.23	0.19	0.39	-0.03	-0.10	-0.32	0.05	-0.13	0.06	0.13	0.06
DK41	0.50	0.03	0.06	0.51	0.20	0.23	0.65	-0.14	-0.09	0.46	0.09	-0.01	0.26	0.07	0.13
EE11	-0.44	0.00	-0.10		-0.08	-0.15	-0.42	-0.02	-0.11	0.10	-0.06	-0.17		0.15	0.04
ES07	-0.39	-0.02	-0.08	-0.59	-0.21	-0.29	-0.95	-0.07	-0.13	-0.40	0.19	0.13	0.49	-0.01	-0.07
F109	-0.12	-0.01	-0.05	-0.03	-0.10	-0.08	0.16	-0.03	-0.06	-0.30	-0.09	-0.19	-0.26	0.14	0.12
FI17	-0.02	0.00	-0.02	-0.13	-0.12	-0.12	0.55	0.00	-0.01	-0.11	0.04	-0.03	-0.09	0.02	0.02
FI22	-0.01	-0.04	-0.03	-0.28	-0.17	-0.14	0.02	-0.02	-0.02	0.03	-0.04	-0.07	0.14	0.04	0.06
FI96	-0.01	0.00	-0.01	-0.11	-0.05	-0.05	0.11	-0.03	-0.04		0.01	-0.03	0.10	0.03	0.04
FR08	0.23	0.04	0.04	0.67	-0.20	-0.11	0.26	-0.11	-0.07	-0.03	0.46	0.26	0.57	-0.02	0.02
FR09	0.12	0.05	0.23	-0.47	-0.19	0.10	0.04	-0.07	0.14	0.41	0.30	0.32	0.08	0.11	0.33
GB02	0.07	0.01	0.10	-0.14	0.00	0.10	0.15	-0.07	0.00	-0.04	0.01	0.06	0.11	0.09	0.21
GB06	0.21	0.05	0.06		0.10	0.10		-0.05	-0.05	0.05	0.06	0.09	0.16	0.05	0.08
GB13	0.29	0.08	0.05	0.44	-0.06	-0.05	0.44	0.12	0.12	0.27	0.09	0.01	0.40	0.12	0.09
GB14	0.18	0.07	0.24	0.49	0.15	0.27	-0.12	0.02	0.21	-0.08	0.10	0.24	0.16	0.10	0.31

ПАРАРТНМА 173

GB15	0.16	0.01	0.02	0.11	0.12	0.13		-0.08	-0.09	-0.05	-0.04	-0.03		0.08	0.11
GB31	0.56	0.09	0.29	0.54	0.02	0.19	0.68	0.05	0.28	0.85	0.11	0.27		0.14	0.38
GB33	0.14	-0.01	0.15	0.21	-0.02	0.17	0.06	-0.04	0.08	-0.04	-0.06	0.05	0.28	0.09	0.29
GB36	0.33	0.05	0.31	0.47	-0.10	0.17	0.47	0.03	0.31	0.11	0.05	0.28	0.11	0.15	0.46
GB37	0.03	0.04	0.28	0.29	-0.03	0.16	0.28	0.01	0.23		0.08	0.31	-0.10	0.08	0.36
GB38	0.27	-0.02	0.22	0.50	-0.23	0.06	0.17	0.07	0.34	0.20	0.04	0.18	0.44	0.01	0.30
GB39	0.28	0.04	0.13	0.44	0.07	0.23	0.30	-0.06	0.02	-0.02	0.20	0.19		0.00	0.14
GB44	0.04	0.07	0.21		-0.05	0.11	0.13	0.11	0.28	-0.27	0.04	0.16	0.14	0.14	0.31
IE31	0.19	0.01	0.02	0.08	0.05	0.05	0.30	-0.12	-0.12	0.00	0.05	0.08	0.25	0.03	0.04
IT01	0.40	0.01	-0.02	0.25	0.00	0.15	0.37	-0.13	-0.15	0.89	0.10	-0.21	0.17	0.02	0.05
IT04	0.02	0.06	0.06	0.44	0.13	0.23	-0.01	0.06	0.10	0.11	0.14	-0.12	-0.26	-0.08	0.02
LT15	0.45	0.05	0.02	0.57	0.04	0.06	0.90	0.03	0.00	0.40	-0.03	-0.14	0.11	0.20	0.20
LV10	-0.43	0.03	-0.01		-0.02	-0.01		0.03	-0.02		-0.06	-0.17	-0.49	0.21	0.19
NL09	0.21	0.14	0.11	0.22	0.44	0.44	0.30	0.07	0.05	-0.02	0.22	0.06	0.08	0.03	0.06
NL10	0.26	0.09	0.27	0.27	0.00	0.21	0.28	-0.03	0.14	0.26	0.33	0.38	0.11	0.06	0.32
NO01	0.00	0.02	-0.05	-0.07	0.10	0.09	-0.15	-0.03	-0.09	0.17	0.02	-0.13	0.10	0.06	-0.01
NO15	0.14	0.01	0.00	0.17	0.01	0.02	0.24	-0.10	-0.11	0.02	0.03	0.00	0.10	0.06	0.06
NO39	-0.39	0.01	-0.02	-0.44	0.04	0.03	-0.23	-0.09	-0.11	-0.43	0.01	-0.06	-0.52	0.08	0.05
NO43	0.40	0.00	-0.03	0.54	-0.01	0.01	0.38	-0.08	-0.10	0.19	0.01	-0.11	0.46	0.06	0.05
NO52	0.11	0.05	-0.01	0.07	0.19	0.19	0.31	-0.06	-0.10	0.03	0.09	-0.03	0.11	0.09	0.03
NO56	0.07	0.02	0.05	0.46	0.05	0.13	0.14	-0.10	-0.05	0.01	0.00	-0.07	-0.10	0.15	0.23
PL02	0.13	0.04	0.14	-0.01	0.02	0.21	-0.11	-0.06	0.03	0.29	0.04	0.00	0.16	0.14	0.29
PL04	-0.04	0.01	-0.02	-0.09	0.07	0.11	-0.26	-0.08	-0.12	-0.14	0.03	-0.11	0.12	0.09	0.10
PL05	-0.03	0.02	0.02	0.20	0.01	0.07	-0.96	-0.02	-0.02	0.09	-0.06	-0.14	-0.24	0.16	0.19
SE11	0.21	0.02	0.03	0.07	0.09	0.14	0.36	-0.10	-0.10	0.06	0.05	-0.06	0.27	0.10	0.15
SE12	0.16	-0.03	-0.01	0.12	-0.11	-0.04	0.41	-0.02	-0.01	0.05	-0.05	-0.11	0.09	0.08	0.11
SE13	-0.02	0.03	0.02	-0.04	-0.01	-0.01	0.00	-0.01	-0.03	-0.04	0.05	0.02	-0.04	0.05	0.05
SE32	0.31	-0.01	-0.02	0.16	-0.08	-0.05	0.32	-0.04	-0.05	0.42	-0.06	-0.15	0.46	0.11	0.14
SE35	-0.03	-0.01	-0.02	-0.15	-0.03	-0.03	0.14	-0.05	-0.07	0.19	-0.02	-0.08	-0.10	0.04	0.04
SI31	0.32	-0.01	-0.16	0.43	-0.07	-0.13	0.23	-0.13	-0.27	0.43	0.07	-0.20	0.31	0.03	-0.10
SI33	0.41	-0.02	0.01		-0.01	0.17		-0.17	-0.16		0.02	-0.19	0.28	0.06	0.14
SK04	1.02	-0.04	0.02	0.95	-0.26	-0.07	0.50	-0.13	-0.08	1.42	-0.01	-0.11		0.21	0.27

SK06

0.45

-0.03

0.01

0.29

-0.24

-0.08

-0.03

-0.09

-0.06

0.67

0.03

-0.09

0.24

0.17

0.24

## ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1 Δραστικότητα πτητικών οργανικών ενώσεων σε σχέση με την παραγωγή όζοντος9
Πίνακας 1.2 Παγκόσμιο ισοζύγιο τροποσφαιρικού όζοντος (Tg yr <sup>-1</sup> ) όπως υπολογίστηκε από διάφορα μοντέλα (IPCC, 2007)21
Πίνακας 1.3 Ταξινόμηση των αριθμητικών μοντέλων ποιότητας του αέρα με βάση τη χωρική τους κλίμακα και παραδείγματα των διαστάσεων της περιοχής προσομοίωσης (Καραθανάσης, 2007)27
Πίνακας 2.1 Περιγραφή των προσομοιώσεων με το σύστημα RegCM3/CAMx37
<b>Πίνακας 2.2</b> Συνδυαστική χρήση προσομοιώσεων38
<b>Πίνακας 2.3</b> Κατηγορίες χρήσης γης για το μοντέλο CAMx46
Πίνακας 2.4 Μετεωρολογικές μεταβλητές που απαιτούνται από το μοντέλο CAMx47
Πίνακας 2.5 Ονομασίες βασικών αέριων ενώσεων του μηχανισμού CB448
Πίνακας 2.6 Σενάρια εκπομπών που εφαρμόζονται στις προσομοιώσεις με το μοντέλο CAMx55
<b>Πίνακας 2.7</b> Χωρητικότητα δεδομένων εξόδου για μηνιαία προσομοίωση με το μοντέλο CAMx57
Πίνακας 2.8 Χρόνοι διεξαγωγής εβδομαδιαίων προσομοιώσεων (node1, node2, node3: 2
επεξεργαστές με 2 πυρήνες ανά επεξεργαστή, 4 GB RAM, 3.2 GHz; node4: 2 επεξεργαστές με
1 πυρήνα ανά επεξεργαστή, 2 GB RAM, 3 GHz)58
Πίνακας 3.1 Περιγραφή των επίγειων σταθμών μέτρησης από το δίκτυο του ΕΜΕΡ που χρησιμοποιούνται στη διαδικασία αξιολόγησης62
Πίνακας 3.2 Στατιστικοί δείκτες (r, NSD, MNMB) βασισμένοι στη σύγκριση μεταξύ μοντέλου (CONST, RUN1, RUN2) και παρατηρήσεων για την περίοδο 1996-2000
Πίνακας 3.3 Στατιστικοί δείκτες NSD και MNMB βασισμένοι στη σύγκριση μεταξύ μοντέλου (CONST, RUN1, RUN2) και παρατηρήσεων σε εποχιακή βάση
Πίνακας 3.4 Στατιστικοί δείκτες (r, NSD, MNMB) βασισμένοι στη σύγκριση μεταξύ RUN2- παρατηρήσεων και MOZ-παρατηρήσεων για την περίοδο 1996-200082
<b>Πίνακας 4.1</b> Περιγραφή των εφτά ευρωπαϊκών περιοχών90
Πίνακας 4.2 Εύρος μέσης ημερήσιας μεταβολής των παρατηρούμενων (OBS) και προσομοιωμένων συγκεντρώσεων του όζοντος (ppb) στις εφτά ευρωπαικές περιοχές και το σταθμό Mace Head (IE31) σε ετήσια και εποχιακή βάη, για την περίοδο 1996-2000104
Πίνακας 5.1 Συνοπτικά στατιστικά (ελάχιστο, μέγιστο, εκατοστημόρια, διάμεσος) των εποχιακών τάσεων του όζοντος στην Ευρώπη για τη χρονική περίοδο 1996-2006 για τις

παρατηρήσεις και τις προσομοιώσεις RUN1 και RUN3. Nst είναι ο αριθμός των σταθμών του ΕΜΕΡ που εξετάζονται σε κάθε εποχή......118

## <u>ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ</u>

**Σχήμα 1.1** Τυπική κατακόρυφη κατανομή του όζοντος στην ατμόσφαιρα (Πηγή: http://faculty.uca.edu/johnc/life1440.htm).....4

**Σχήμα 1.2** Σχηματική αναπαράσταση του μηδενικού κύκλου του όζοντος από τις αντιδράσεις A1.4, A1.5 και A1.6 (Zanis, 1999a)......6

**Σχήμα 1.3** Σχηματική αναπαράσταση της διατάραξης της φωτοσταθερής κατάστασης του κύκλου O<sub>3</sub>-NO-NO<sub>2</sub> από τις αλκύλο-υπερόξυ (RO<sub>2</sub>) και ύδρο-υπερόξυ (HO<sub>2</sub>) ρίζες που οδηγούν σε παραγωγή όζοντος (Zanis, 1999a)......8

**Σχήμα 1.4** Σχηματική αναπαράσταση του θεμελιώδους μηχανισμού της χημείας του όζοντος στην τροπόσφαιρα (Zanis, 1999a).....11

**Σχήμα 1.5** Ευαισθησία των συγκεντρώσεων όζοντος ως συνάρτηση του μέσου ρυθμού εκπομπών NOx και VOC (10<sup>12</sup> molecules cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>) (Sillman, 2003)......13

**Σχήμα 1.6** Αναπαράσταση της χημείας της νιτρικής ρίζας (NO<sub>3</sub>) κατά τη διάρκεια της νύχτας (Zanis, 1999a)......14

**Σχήμα 1.7** Σχηματική αναπαράσταση των τροχιών διηπειρωτικής μεταφοράς ρύπανσης (CO) όπως υπολογίστηκαν από ένα τρισδιάστατο Λαγκρανζιανό μοντέλο διασποράς σωματιδίων για το βόρειο ημισφαίριο. Τα μαύρα βέλη περιγράφουν την μεταφορά πάνω από τα 3 χλμ και τα γκρι βέλη τη μεταφορά κάτω από τα 3 χλμ (Stohl και Eckhardt, 2004)......17

**Σχήμα 1.10** Μηχανισμοί μεταφοράς, παραγωγής και καταστροφής του όζοντος στην τροπόσφαιρα (Wild, 2007)......20

ΛΙΣΤΕΣ ΠΙΝΑΚΩΝ ΚΑΙ ΣΧΗΜΑΤΩΝ 177

<b>Σχήμα 1.14</b> Σύστημα αναφοράς α) Οϋλεριανών και β) Λαγκρανζιανών μοντέλων27
<b>Σχήμα 1.15</b> Σχηματική αναπαράσταση μοντέλων με 0, 1, 2 και 3 διαστάσεις
<b>Σχήμα 2.1</b> Περιοχή μελέτης για τις αριθμητικές προσομοιώσεις
Σχήμα 2.2 Μέσα εποχιακά (χειμώνας, άνοιξη, καλοκαίρι και φθινόπωρο) πεδία της θερμοκρασίας (° C) στα 2 m για τη χρονική περίοδο 1996-2006 όπως υπολογίστηκαν από τις κλιματικές προσομοιώσεις με το μοντέλο RegCM3 (αριστερά) και από τη βάση δεδομένων πλέγματος από παρατηρήσεις E-OBS 10.0 (δεξιά)
<b>Σχήμα 2.3</b> Μέσα εποχιακά (χειμώνας, άνοιξη, καλοκαίρι και φθινόπωρο) πεδία της βροχόπτωσης (mm/day) για τη χρονική περίοδο 1996-2006 όπως υπολογίστηκαν από τις κλιματικές προσομοιώσεις με το μοντέλο RegCM3 (αριστερά) και από τη βάση δεδομένων πλέγματος από παρατηρήσεις E-OBS 10.0 (δεξιά)
<b>Σχήμα 2.4</b> Οριζόντια αναπαράσταση της ρύθμισης μεταβλητών Arakawa C (ENVIRON, 2010)45
<b>Σχήμα 2.5</b> Πλευρικές χημικές οριακές συνθήκες που προέρχονται από το παγκόσμιο μοντέλο ECHAM5-MOZ για τον Ιούλιο του 1996. Συγκεντρώσεις Ο <sub>3</sub> , NOx, και CO καθ'ύψος (μέτρα) στα τέσσερα πλευρικά όρια της περιοχής μελέτης (ανατολή, δύση, βορράς και νότος)
<b>Σχήμα 2.6</b> Μέσες μηνιαίες συγκεντρώσεις του επιφανειακού όζοντος (ppb) πάνω από την Ευρώπη για τον μήνα Ιούλιο του έτους 1997 όπως υπολογίστηκαν από το μοντέλο CAMx έκδοση 5.20
<b>Σχήμα 2.7</b> Διαφορές μέσων μηνιαίων συγκεντρώσεων του επιφανειακού όζοντος (ppb) μεταξύ CAMx_5.20 και CAMx_4.51 για τον Ιούλιο του έτους 1997
<b>Σχήμα 3.1</b> Χωρική κατανομή των 80 σταθμών από το δίκτυο του ΕΜΕΡ61
<b>Σχήμα 3.2</b> Μέσα εποχιακά (χειμώνας, άνοιξη, καλοκαίρι, φθινόπωρο) πεδία του επιφανειακού όζοντος πάνω από την Ευρώπη για τη χρονική περίοδο 1996-2000 για την προσομοίωση RUN267
<b>Σχήμα 3.3</b> Μέσα εποχιακά (χειμώνας, άνοιξη, καλοκαίρι, φθινόπωρο) πεδία των οξειδίων του αζώτου (NOx) πάνω από την Ευρώπη για τη χρονική περίοδο 1996-2000 για την προσομοίωση RUN2
<b>Σχήμα 3.4</b> Χρονοσειρές μηνιαίων συγκεντρώσεων όζοντος για τις παρατηρήσεις (μαύρο) και τις προσομοιώσεις CONST (γκρι), RUN1 (μπλε) και RUN2 (κόκκινο) για τους εξής σταθμούς του EMEP: Westerland (DE01, Γερμανία), Bush (GB33, M. Βρετανία), Mace Head (IE31, Ιρλανδία), Heidenreichstein (AT42, Αυστρία), Vredepeel (NL10, Ολλανδία), Jarczew (PL02, Πολωνία), Vavihill (SE11, Σουηδία) and Kovk (SI33, Σλοβενία)
Σχήμα 3.5 Σύγκριση μεταξύ των συντελεστών συσχέτισης RUN1-παρατηρήσεις και CONST- παρατηρήσεις (πάνω) και RUN2-παρατηρήσεις και RUN1-παρατηρήσεις (κάτω)72

**Σχήμα 3.6** Χωρική κατανομή των συντελεστών συσχέτισης (r) μεταξύ μηνιαίων συγκεντρώσεων όζοντος της προσομοίωσης CONST και των παρατηρήσεων (πάνω) και μηνιαίων συγκεντρώσεων όζοντος της προσομοίωσης RUN1 και των παρατηρήσεων (κάτω)..73

**Σχήμα 3.11** Τιμές του δείκτη MNMB για τις προσομοιώσεις περιοχικής (RUN2) και παγκόσμιας (MOZ) κλίμακας για τους 80 σταθμούς του EMEP......83

**Σχήμα 4.2** Μέσος εποχιακός κύκλος (1996-2000) επιφανειακού όζοντος (ppb) για τις προσομοιώσεις CONST (γκρι), RUN1 (μπλε), RUN2 (κόκκινο) και τις παρατηρήσεις (μαύρο), στις εφτά Ευρωπαϊκές περιοχές και το σταθμό Mace Head (IE31).......93

**Σχήμα 4.6** Σύγκριση των ευρών μεταβολής ανάμεσα σε CONST-RUN1(αριστερά) και RUN1-RUN2 (δεξιά) για το σύνολο των 80 σταθμών του EMEP......98

**Σχήμα 4.7** Γεωγραφική κατανομή των μέγιστων τιμών του εποχιακού κύκλου του όζοντος για α) τις παρατηρήσεις και β) την προσομοίωση RUN1 για την περίοδο 1996-2000.......99